



Universidad de Valladolid

PROGRAMA DE DOCTORADO EN FÍSICA

TESIS DOCTORAL:

**EXPLORING THE LIMITS OF THE GAS
DISSOLUTION FOAMING TOWARDS NEW
APPLICATIONS FOR POROUS POLYMERS**

Presentada por Daniel Cuadra Rodríguez para optar al
grado de
Doctor/a por la Universidad de Valladolid

Dirigida por:
Prof. Dr. Javier Pinto Sanz
Prof. Dr. Miguel Ángel Rodríguez Pérez

Agradecimientos

Normalmente cuando vemos una película, admiramos una obra de arte, o recibimos un regalo no nos paramos a reflexionar todo el trabajo que hay detrás. Es un poco como la metáfora del *Iceberg*, que solo se ve la puntita. Al leer una tesis puede ocurrir algo similar y por eso me gustaría dedicar unos párrafos a recordar y agradecer a todas las personas que me han ayudado personal, profesional y/o emocionalmente durante el apasionante camino de esta tesis.

Todo comenzó con la elección del Trabajo de Fin de Grado, donde creo que he tomado una de las mejores decisiones de mi vida. Aunque en aquel momento no tenía ni la más remota idea de lo que trataría el TFG titulado '*Fabricación de polímeros nanocelulares en base poliestireno*', Miguel Ángel fue capaz de convencerme rápidamente de que era la mejor opción. Tras unos meses investigando en el laboratorio me di cuenta, y en esto Judith tiene mucha culpa, de lo que quería ser de mayor. Gracias a ambos tuve la oportunidad de comenzar la aventura de la tesis en el laboratorio CellMat.

Me gustaría comenzar los agradecimientos con mis dos directores de tesis, los profesores Miguel Ángel Rodríguez y Javier Pinto. Durante estos años me he sentido muy privilegiado de esta cotutela que me ha permitido aprender lo mejor de cada uno. Gracias Miguel Ángel, no solo me diste la oportunidad de formar parte de esta familia que es CellMat como doctorando, durante este tiempo te has preocupado por mi formación y mi aprendizaje con el objetivo de sacar lo mejor de mí como científico. De ti he aprendido que la constancia y el esfuerzo tienen su recompensa. Como no agradecerte también el tiempo que sacrificas para hacer que CellMat siga creciendo año a año. Gracias Pinto, has sido mi recurso más directo cuando las cosas no iban bien y por eso te ha tocado la parte dura de esta tesis: los primeros pasos en el laboratorio, las primeras correcciones, las dudas infinitas, los ensayos de presentaciones... Gracias por tu tiempo y paciencia infinitos, por tus ánimos y por mantenerme motivado. De ti he aprendido tu metodología de trabajo, redacción de textos, tener una visión más amplia de la investigación, y quizás a 'vender la moto' un poco para poner en valor cada trabajo. En definitiva, gracias por guiarme en esta etapa.

No me quiero olvidar del profesor José Antonio de Saja. No tuve la oportunidad de conocerte en persona, pero gracias por el legado que dejaste a tus nietos investigadores y por la fundación del laboratorio junto a Miguel Ángel. Sin ese comienzo esta tesis no se habría escrito.

Comienzo con la familia CellMat por la parte de la empresa. Gracias a los doctores Cristina, Ester, Alberto I y Leandra. Ha sido un placer trabajar en varios proyectos con vosotros y aprender de vuestra dilatada experiencia en este campo. De Cris y Ester me llevo los buenos ratos de las comidas de antaño y nuevos conocimientos de proyectos colaborando juntos. De Alberto I me

Agradecimientos

quedo con nuestros piques futbolísticos y el buen sabor de los snacks. De Leandra me quedo con nuestro aprendizaje simultaneo en tomo y las esperas amenas hasta que el equipo funcionase.

Continúo con las numerosas incorporaciones que han permitido que CellMat Technologies esté creciendo a un ritmo de locos. Aunque con vosotros no he trabajado directamente también habéis aportado cositas a esta tesis. Gracias Álvaro, se ve que eres un chico trabajador y metódico, las risas por los pasillos que nos echamos me hacen pensar que se me resultaría sencillo trabajar contigo. Gracias María, poco a poco nos hemos ido conociendo más y eres una de esas personas que a todo el mundo le gusta tener en su vida, alegría y optimismo te definen bien, no cambies. Gracias Mónica, no sé cómo lo haces, pero cada día consigues hacernos reír a todos y crear un gran ambiente. Tus frases 'out of context' son ya historia de CellMat. Gracias al Mr., Edu II, siempre correcto y ordenado, no pierdas la esperanza de un laboratorio 100% limpio. Gracias por quitarme la presión de venir siempre en camisa. Gracias también a Lucía, Marta y Gema, recientes incorporaciones, seguro que en un futuro podemos compartir risas y proyectos.

Turno de la planta de arriba de CellMat. Gracias Suset, hemos colaborado juntos desde el principio y has sido una parte muy importante en esta tesis. El espumado de fibras no solo ha permitido su propio crecimiento, sino también mi conocimiento gracias a una experta en esa materia. Gracias por los momentos que hemos compartido. Gracias Ana, qué poquito tiempo llevas y qué importante te has hecho. Tu bondad, desparpajo y simpatía me ganaron desde el primer momento, no cambies nunca amiga. Burdeos bien, pero el siguiente post-doc en Punta Cana. Gracias Vanesa, por tu simpatía y los momentos compartidos. Gracias también a Karina, Manu y Luis, experiencia y conocimiento en otros ámbitos siempre ayudan a que CellMat siga creciendo.

Sigo ahora con CellMat Laboratorio, vamos por cuartos. Gracias Alberto III, por las risas y mantener controlado a autoclave explosivo. Gracias Edu I, por tu dedicación y ejemplo en el trabajo, siempre dispuesto a ayudar al compañero. Gracias Merce, por ser una científica excelente y tu paciencia instruyendo conocimiento a los nuevos. Gracias Paula, he tenido la suerte de compartir contigo los años de carrera y de doctorado. Eres muy buena trabadora y muy buena persona. Me quedo con fiestas varias durante la carrera y tu paciencia enseñándome tomografía. Gracias Santi, por los ratos compartidos y tu legado artístico en los calendarios navideños. Gracias, Alberto IV, pasaste poco tiempo entre nosotros, me quedo con las risas y lo buen chaval que eres. Gracias también a Saúl y Josías por haber formado parte de esta aventura como compañeros.

Vamos ahora con el cuarto guay. Gracias Vicky, no es que me olvidase de ti en la parte de la empresa, solo que para mí siempre serás cuarto guay. Eres una gran investigadora y es un

Agradecimientos

privilegio haber trabajado contigo y haber aprendido de ti. También me quedo con los buenos ratos que hemos pasado en el cuarto y con tu don para contar chistes de mierda. Gracias Judith, no solo fuiste mi tutora del TFG, has sido esa hermana mayor ayudándome en cada pasito científico. He disfrutado mucho trabajando juntos, gracias por allanar el camino de los que venimos aprendiendo de ti. Gracias Mikel, veterano, compañero y amigo. Te fuiste antes de lo que nos hubiera gustado a todos. Siempre llenando el laboratorio de alegría y perlitas. Me quedo con las tardes desatascando el autoclave y con las excursiones a Vigo. Gracias Bea, 10 años de amistad, miles de risas y momentos compartidos... y los que nos quedan!! Ha sido una suerte que la vida nos haya juntado en caminos paralelos y haber disfrutado de ti como científica y como persona. Sigamos cuidándonos como hasta ahora. Gracias Isma, siempre con una sonrisa en la cara y el Pucela en el corazón. No pierdas esa felicidad que te caracteriza. Gracias Patricia, auditora, técnico, doctoranda, mujer casada y mamá. Ha sido un placer estar cerquita de todos los pasitos que has hecho durante tu etapa en CellMat. Gracias a todos por crear un ambiente tan fantástico para trabajar en el mejor cuarto que se podía tener.

Me gustaría agradecer a la nueva hornada de doctorandos el buen ambiente que creáis. Gracias Mario y Félix, por las risas y los proyectos compartidos. Gracias Jorge, por los buenos ratos en el cuarto y en la campaña de BESSY. Gracias por tus aportaciones con las IAs, espero que no te conviertas en una de ellas. Gracias Clara, Violeta, Marcos y Jaime, por traer nuevas vibras e ilusión a CellMat.

No me quiero olvidar de una parte importante de CellMat, técnicos y administrativos. ¡Qué duros son los trámites administrativos y que fáciles los hacéis, Emi y Rosa! Muchas gracias por agilizar los procesos y subsanar nuestros descuidos. Gracias Blanca y Laura, habéis extrapolado vuestro gen de mamás con cada uno de nosotros, siempre cuidándonos y preocupadas por que todo vaya bien. Gracias por estar siempre que os he necesitado. Gracias Puri, siempre dispuesta a echar una mano y a contarte alguna historia de tiempos remotos de CellMat. Gracias Pablo, el señor del SEM. Gracias por las magnificas fotos siempre y cuando no se rompe el F_____. Gracias Javi, por tu ayuda siempre que la he necesitado y por contar el mejor chiste de todos los tiempos. Gracias Sergio, Lidia y Alba, por hacernos la vida más fácil en el laboratorio día tras día con vuestro trabajo.

Además de CellMat, me gustaría agradecer las colaboraciones realizadas con otros grupos de investigación durante la tesis. Gracias Dra. Xiao Lin Qi por los fantásticos MOF. Gracias SMAP (Alberto, Mónica, Cenit, Alba, Bibiana, Laura, Javier, Pedro y Antonio) por el resultado de la colaboración, que a su vez dio lugar a mi estancia en Hereon, gracias, Sergey y Volkan.

Agradecimientos

Ahora toca la parte mas sencilla, la de los que siempre están, familia y amigos. Muchas gracias a todos los que habéis contribuido en mi felicidad, estabilidad emocional y reducción de estrés. Gracias, amigos de Laguna y de Piñel por ayudarme a desconectar y no permitir que los agobios de la tesis me vencieran en ningún momento. Muchas gracias a mi familia, mi refugio y mi paz. Gracias Isi y Domi, por trabajar para que vuestras hijas y nietos tuvieran una vida mejor. Gracias por haber hecho de padres y por los valores que me habéis transmitido. Gracias Mamá, por estar incondicionalmente en cada paso que doy, por ayudarme y por preocuparte de mí. Creo que haga lo que haga en la vida nunca será suficiente para agradecerte todo lo que haces por mi día a día. Gracias Papa, por aportarme una visión diferente de las cosas. Gracias Ara y José, me gusta ser poquitos y estar tan unidos, siempre me habéis tratado como un hijo y es algo que no olvidaré nunca. Gracias David, siempre has sido mi referencia más directa en la vida. Como hermano mayor has sabido cuidarme en las adversidades y darme alas en los momentos divertidos. Gracias Laura, por tu amor, por creer en mí, por recorrer este camino a mi lado apoyándome en todo momento, pero sobre todo por lo que nos queda por vivir juntos.

MUCHAS GRACIAS A TODOS.

Financiación

Se agradece al Ministerio de Ciencia e Innovación el apoyo económico aportado para la realización de esta tesis doctoral a través de un contrato de Formación del Personal Investigador (PRE2019-088820). Además, quiero agradecer la financiación recibida por el grupo CellMat, procedente de los siguientes proyectos de investigación:

- POLÍMEROS NANOCELULARES TRANSPARENTES Y AISLANTES TÉRMICOS: FABRICACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y RELACIÓN PROCESO-ESTRUCTURA-PROPIEDADES. Financiado por: Agencia Estatal De Investigación; Fondos Feder.
 - ESPUMAS POLIMÉRICAS FUNCIONALES PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS. Financiado por: Agencia Estatal De Investigación; Fondos Feder.
 - MATERIALES AVANZADOS CON FUNCIONALIDADES AVANZADAS PARA LA NUEVA TRANSFORMACIÓN TECNOLÓGICA. Financiado por: Unión Europea-Next Generation Ue; Plan De Recuperación, Transformación Y Resiliencia; Micinn. Ministerio De Ciencia E Innovación; Junta De Castilla Y León -Consejería De Educación.
 - DESARROLLO DE SUPER AISLANTES TÉRMICOS BASADOS EN POLÍMEROS NANOCELULARES Y BLOQUEADORES DE LA RADACIÓN INFRAROJA. Financiado por: Agencia Estatal De Investigación; Fondos Feder; Union Europea; Micinn. Ministerio De Ciencia E Innovación.
 - HACIA LA PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE POLÍMEROS NANOCELULARES TRANSPARENTES. Financiado por: Agencia Estatal De Investigación; Unión Europea-Next Generation Ue; Plan De Recuperación, Transformación Y Resiliencia; Micinn. Ministerio De Ciencia E Innovación; 10.13039/501100011033.
 - PRODUCCIÓN SOSTENIBLE DE SUPER AISLANTES TÉRMICOS BASADOS EN POLÍMEROS NANOCELULARES CON CONDUCTIVIDAD TÉRMICA REDUCIDA A TRAVÉS DEL INCREMENTO DE LA DISPERSIÓN DE FONONES. Financiado por: Agencia Estatal De Investigación; Unión Europea-Next Generation Ue; Plan De Recuperación, Transformación Y Resiliencia; Micinn. Ministerio De Ciencia E Innovación.
-



CONTENTS

Contents

Chapter 0. Resumen en Castellano

0.1	Descripción general.....	5
0.2	Marco de la tesis	7
0.3	Resumen del estado del arte	9
0.4	Objetivos de la tesis	16
0.5	Novedades y ventajas de la tesis	19
0.6	Estructura de la tesis.....	21
0.7	Actividades de la tesis	22
0.8	Resultados principales.....	29
0.9	Trabajo futuro	39
0.10	Referencias.....	42

Chapter I. Introduction

1.1	General overview	53
1.2	Framework of the thesis	55
1.3	Summary of the state of art	57
1.4	Aim of the thesis	63
1.5	Innovation and advantages.....	66
1.6	Thesis structure	67
1.7	Thesis activities	69
1.8	References.....	76

Chapter II. State of Art

2.1	Introduction	87
2.2	Cellular polymers	87
2.3	Gas dissolution foaming.....	92
2.3.1	Polymer-CO ₂ mixture	93
2.3.2	Homogeneous nucleation.....	95
2.3.3	Heterogeneous nucleation	97
2.3.4	Perspectives and challenges in nanocellular polymers	100
	Review paper: Advanced Nanocellular Foams: Perspectives on the Current Knowledge and Challenges.....	101
2.3.5	Non-foamed solid skins.....	112
2.3.6	Foaming in thin films, micrometric, and submicrometric systems.....	115
2.4	References.....	117

Chapter III. Experimental Section

3.1	Introduction	
3.2	Materials	
3.3	Production of the solid materials	1
3.4	Gas diffusion barrier incorporation	140
3.5	Production of the foamed materials	142
3.6	Characterization techniques	143
3.7	References	153

Chapter IV. Gas Concentration as a Key Parameter

4.1	Introduction	159
4.2	References	162
4.3	Analysis of the retrograde behavior in PMMA-CO ₂ systems by measuring the (effective) glass transition temperature using refractive index variations.....	163
4.4	Microcellular foams production from nanocomposites based on PS using MOF nanoparticles with enhanced CO ₂ properties as nucleating agent	189

Chapter V. Gas Diffusion Barrier Approach

5.1	Introduction	223
5.2	References	226
5.3	Production of cellular polymers without solid outer skins by gas dissolution foaming: a long-sought step towards new applications.....	227
5.4	A new generation of hollow polymeric microfibers produced by gas dissolution foaming	253

Chapter VI. Open-Cell Structures

6.1	Introduction	289
6.2	References	291
6.3	Nanostructure of PMMA/MAM blends prepared by out of equilibrium (extrusion) and near-equilibrium (casting) self-assembly and their nanocellular or microcellular structure obtained from CO ₂ foaming	293
6.4	Opening pores and extending the application window: Open-cell nanocellular	333

Chapter VII. Applications

7.1	Introduction	363
7.2	References.....	366
7.3	Tuning the electrochemical response of PCL-PEDOT:PSS fibers-based sensors by gas dissolution foaming.....	367
7.4	Solvent-free methodology to produce open-cell porous membranes with control on the dense layer thickness	395

Chapter VIII. Conclusions and Future Work

8.1	Conclusions	425
8.2	Future work.....	435
8.3	References.....	437

Contents



CHAPTER 0

Resumen en Castellano

Índice

0.1	Descripción general.....	5
0.2	Marco de la tesis	7
0.3	Resumen del estado del arte	9
0.3.1	Polímeros celulares.....	9
0.3.2	Espumado por disolución de gas (GDF)	10
0.3.3	Límites y retos del GDF	14
0.4	Objetivos de la tesis	16
a)	Explorar los límites del GDF	17
b)	Incorporar la aproximación de la barrera de difusión de gas al GDF	18
c)	Producir estructuras de celda abierta en films delgados	19
0.5	Novedades y ventajas de la tesis	19
0.6	Estructura de la tesis	21
0.7	Actividades de la tesis	22
0.7.1	Publicaciones	22
0.7.2	Patentes	24
0.7.3	Conferencias y cursos	24
0.7.4	Estancias y colaboraciones	26
0.7.5	Proyectos de investigación	27
0.8	Resultados principales	29
0.8.1	Capítulo IV. La concentración de gas como parámetro clave.....	29
0.8.2	Capítulo V. Aproximación de la barrera de difusión de gas.....	31
0.8.3	Capítulo VI. Estructuras de celda abierta.....	33
0.8.4	Capítulo VII. Aplicaciones.....	35
0.9	Trabajo futuro	39
0.10	Referencias.....	42

0.1 Descripción general

Los libros siempre han dividido la historia en periodos o etapas en función de los hábitos humanos, la tecnología, la sociedad, el tipo de gobierno o las edades geológicas. La historia también puede ser dividida en etapas en función de los materiales más utilizados, siendo la piedra, la madera y el metal, entre otros, las materias primas más relevantes en cada una de ellas. Sin duda, se podría decir que desde hace 100 años la sociedad y la tecnología están inmersas en "La Era del Plástico", ya que los plásticos y los derivados del petróleo están copando gran parte del mercado de los materiales. A pesar de la gran variedad de materiales que se utilizan actualmente, los plásticos dominan el mercado gracias a sus propiedades y, sobre todo, a su bajo coste. Según el Plastics Europe Market Research Group [1,2], la cantidad de plástico producida por la industria ha crecido significativamente de 1.5 millones de toneladas en 1950 a 391 millones de toneladas en 2021. Aunque el mercado del plástico este al alza, la tendencia general en la sociedad y la industria se inclina hacia la reducción del consumo de plástico.

En las últimas décadas, el movimiento hacia el reciclaje y la sostenibilidad de los residuos plásticos, así como la reducción del uso de productos basados en plástico, ha calado profundamente en la sociedad y la industria. Sin embargo, parece que es un reto bastante difícil de asumir el hecho de vivir sin plástico, al menos de momento. Como alternativa, la tendencia actual es fabricar productos más sostenibles y reducir la cantidad de materia prima empleada. Una de las vías para reducir la cantidad de plástico utilizado es introducir una fase gaseosa, creando así poros de gas dentro de la matriz plástica, y por tanto disminuyendo la densidad del material. De este modo, los materiales de baja densidad como las espumas, también conocidas como polímeros celulares, pueden ser una solución eficaz en este ámbito. Los polímeros celulares fueron descubiertos por primera vez en 1849 por Wurtz y Hoffman [3], produciendo espumas de PU¹. Sin embargo, los polímeros celulares no fueron realmente desarrollados y comercializados hasta los años 30. En ese momento se caracterizaban por presentar una fase gaseosa distribuida en celdas con tamaños superiores a 100 μm [4]. Sin embargo, las estructuras celulares siempre han estado presentes en diversos materiales y tejidos naturales como los huesos, la madera o los panales de abeja, entre otros (**Figura 0.1**) [5]. La introducción de la fase gaseosa, además de la reducción de la densidad, proporciona nuevas e interesantes propiedades a estos materiales como la baja conductividad térmica [6,7], lo que permite que los polímeros celulares se empleen como aislantes térmicos en automoción, aeronáutica y construcción [8].

¹ PU: poli(uretano)

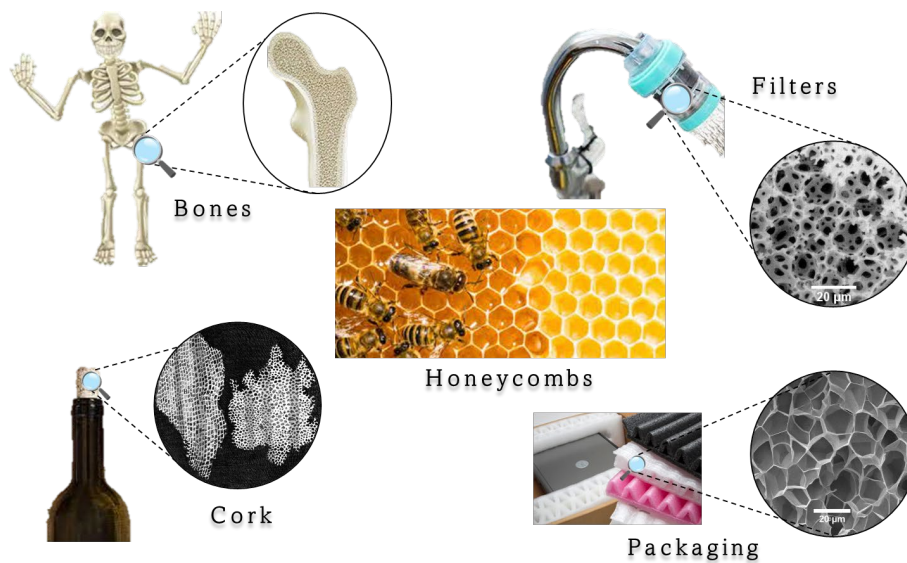


Figura 0.1. Ejemplos de estructuras celulares naturales y artificiales.

Los primeros polímeros celulares despertaron un gran interés y su desarrollo continuo permitió disminuir su tamaño de celda de los polímeros celulares convencionales a los microcelulares (por debajo de $10\ \mu\text{m}$), y posteriormente, de los polímeros microcelulares a los nanocelulares (tamaño de celda inferior a $1\ \mu\text{m}$) [9]. Se ha demostrado ampliamente que la ventaja principal de reducir el tamaño de celda es una mejora de las propiedades físicas [10–12]. Por ejemplo, propiedades mecánicas como el módulo de Young, la fractura por tracción, la deformación hasta el fallo o la resistencia al impacto muestran valores más altos al disminuir el tamaño de celda [13–15]. Por otro lado, la reducción del tamaño de celda por debajo de la micra, no sólo conduce a una mejora de las propiedades mecánicas, sino que la conductividad térmica en polímeros nanocelulares se reduce significativamente por la aparición del efecto Knudsen [16,17]. Además, la disminución del tamaño de celda hasta decenas de nanómetros permite alcanzar materiales con propiedades ópticas inesperadas, como los polímeros nanocelulares semitransparentes [18]. Por ejemplo, se ha investigado la dispersión de la luz en estructuras nanocelulares como aerogeles o polímeros nanocelulares, alcanzando altos valores de transmitancia cuando el tamaño de celda se encuentra en la nanoescala [19–21]. Por lo tanto, todas las propiedades físicas de los polímeros nanocelulares en combinación con su ligereza y bajo coste, los convierten en materiales prometedores para muchas aplicaciones en diversos sectores de la industria.

Uno de los retos más difíciles para obtener polímeros nanocelulares es controlar la estructura celular mediante el proceso de fabricación. Existen varios métodos basados en técnicas *bottom-top*, como la inversión de fases, el sol-gel, la eliminación de un bloque en copolímeros de

bloque o la síntesis por plantilla [22–26]. Por otro lado, los polímeros nanocelulares pueden obtenerse a partir del espumado por disolución de gas (GDF²) utilizando CO₂ supercrítico como agente espumante [7,11,27]. Entre todos los métodos para fabricar polímeros nanocelulares, el GDF destaca por tres principales razones: a) permite controlar el tamaño de poro a partir de los parámetros de saturación y espumado, b) es respetuoso con el medio ambiente ya que a diferencia de otros, no utiliza disolventes orgánicos, y c) permite producir piezas a gran escala para aplicaciones industriales a partir de la espumado común o incluso por extrusión o inyección [28–32].

Este capítulo se divide en varias secciones. En primer lugar, se explica el marco de esta tesis para detallar el contexto de la misma. A continuación, se proporciona un resumen del estado del arte continuando con los objetivos de la tesis. Después, se enumeran las principales novedades e investigaciones innovadoras realizadas en esta tesis. Posteriormente, se incluye un esquema detallado de esta tesis para ofrecer una visión global de toda investigación realizada. En el apartado *Actividades de la tesis* se presentan las publicaciones, cursos, conferencias y estancias realizadas durante este periodo. Finalmente, se comentan los principales resultados conseguidos en esta tesis. Las referencias correspondientes a este capítulo aparecen enumeradas al final del mismo.

0.2 Marco de la tesis

El resultado de esta tesis forma parte de la investigación del Laboratorio CellMat perteneciente al Departamento de Física Condensada, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Valladolid (España). La tesis ha sido dirigida por el Prof. Dr. Javier Pinto y el Prof. Dr. Miguel Ángel Rodríguez-Pérez. El apoyo financiero corresponde al Ministerio de Ciencia e Innovación de España que financió el proyecto titulado Polímeros Nanocelulares Transparentes y Aislantes Térmicos: Fabricación, Caracterización y Relación Proceso-Estructura-Propiedades (contrato predoctoral FPI, PRE2019-088820).

El Laboratorio CellMat fue fundado en 1999 por el Prof. José Antonio de Saja y el Prof. Miguel Ángel Rodríguez-Pérez. Al principio, la mayoría de las actividades se centraban en la caracterización de materiales celulares comerciales. Los principales temas de investigación eran la evaluación de la relación estructura-propiedades en espumas poliméricas (principalmente a base de poliolefinas) y la modelización analítica de espumas de poliolefinas [33–35]. Al cabo de unos años, los temas de investigación se ampliaron a la producción de espumas poliméricas

² GDF: por sus siglas en inglés, Gas Dissolution Foaming

mediante agentes espumantes químicos y físicos [36–38]. A medida que aumentaban los conocimientos en el campo de los materiales celulares, se fueron abriendo nuevas líneas de investigación, como las espumas metálicas [39,40], los polímeros microcelulares [41,42], las espumas basadas en bioplásticos [43,44], las espumas nanocompuestas [45,46] y las espumas de poliuretano [47–50]. La actividad del laboratorio CellMat puede resumirse en su característico esquema tetraédrico que tiene en cuenta la relación entre producción-estructura-propiedades-aplicaciones (**Figura 0.2**).

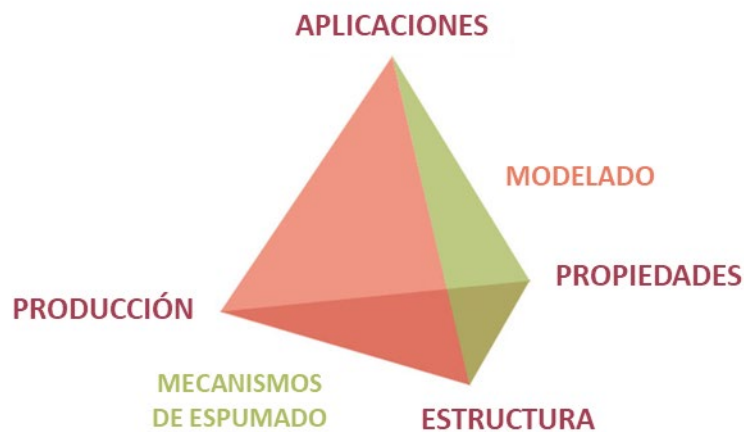


Figura 0.2. Tetraedro de la ciencia de materiales en el cual el Laboratorio CellMat basa su actividad de investigación.

A partir de todo ese conocimiento previo, se creó en 2012 una empresa spin-off llamada CellMat Technologies SL con el objetivo de transferir toda la experiencia en el campo de los materiales celulares a la industria. La creación de la spin-off ha permitido potenciar el impacto y la proyección internacional de la investigación llevada a cabo en el Laboratorio CellMat.

Una de las aportaciones más importantes del Laboratorio CellMat en este campo es el desarrollo de polímeros nanocelulares [10,29,51,52]. Esta investigación comenzó con la tesis del Prof. Dr. Javier Pinto y sigue siendo un tema de gran impacto en la actualidad, produciendo una importante cantidad de publicaciones y proyectos gracias a la proyección de este campo en la industria y la sociedad. Además, a partir de la investigación en polímeros nanocelulares surgieron otras nuevas líneas de investigación en CellMat en los últimos años, como la producción y caracterización de aerogeles [21,53] y la investigación de la conductividad térmica en polímeros nanocelulares [54,55].

A partir de estos precedentes, la investigación sobre polímeros nanocelulares y su proceso de fabricación mediante espumado por disolución de gas se ha extendido y profundizado en la presente tesis. Por un lado, se ha estudiado el proceso de fabricación con el fin de resolver algunas

limitaciones identificadas en el pasado sobre la producción de polímeros celulares mediante este método. El estudio se ha centrado en la comprensión de los mecanismos de difusión de gas y la mejora de la solubilidad con el objetivo de obtener estructuras celulares homogéneas sin pieles sólidas en los bordes. En esa misma línea, se han investigado nuevas aproximaciones para superar las limitaciones actuales relativas al espumado de los sistemas de tamaño reducido (films y microfibras). Por otra parte, se ha explorado la producción de estructuras de celda abierta mediante el uso de copolímeros de bloque. Al mismo tiempo, se ha desarrollado la fabricación de polímeros celulares sin pieles sólidas en combinación con el estudio de estructuras de celda abierta en busca de nuevas aplicaciones para los polímeros nanocelulares.

0.3 Resumen del estado del arte

0.3.1 Polímeros celulares

Los polímeros celulares son materiales bifásicos compuestos por una fase sólida que incluye una matriz polimérica y una fase gaseosa distribuida en celdas. Se pueden realizar distintas clasificaciones de los polímeros celulares en función de su estructura celular. Dependiendo de la morfología celular, la fase gaseosa puede ser continua (estructura de celda abierta), en la que las celdas están interconectadas entre sí, o discontinua (estructura de celda cerrada), en la que la fase gaseosa está encapsulada en celdas individuales. Atendiendo a su tamaño de celda (**Figura 0.3**), los polímeros celulares pueden clasificarse en polímeros celulares convencionales (tamaño de celda $> 100 \mu\text{m}$, y densidades de celda $< 10^6$ celdas/cm³), polímeros celulares ‘fine-celled’ ($10 \mu\text{m} < \text{tamaño de celda} < 100 \mu\text{m}$, y 10^6 celdas/cm³ $< \text{densidades de celda} < 10^9$ celdas/cm³), polímeros microcelulares ($1 \mu\text{m} < \text{tamaño de celda} < 10 \mu\text{m}$, y 10^9 celdas/cm³ $< \text{densidades de celda} < 10^{12}$ celdas/cm³) y polímeros nanocelulares (tamaño de celda $< 1 \mu\text{m}$, y densidades de celda $> 10^{12}$ celdas/cm³) [56].

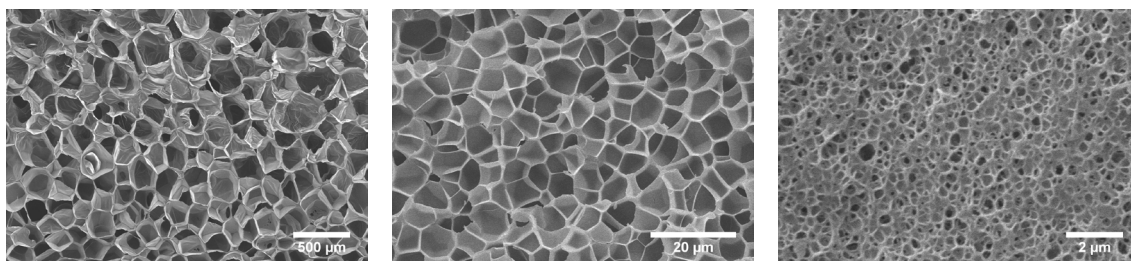


Figura 0.3. Micrografías de SEM como ejemplos de polímeros celulares convencionales (izquierda), microcelulares (centro) y nanocelulares (derecha).

0.3.2 Espumado por disolución de gas (GDF)

El espumado por disolución de gas se ha presentado desde su creación como uno de los métodos más interesantes para fabricar polímeros celulares [7]. El proceso se basa en la disolución de un gas dentro del polímero con el objetivo de crear celdas que puedan crecer y estabilizarse, formando una estructura celular. Esta técnica se ha identificado como un proceso eficaz y sostenible en comparación con otros que emplean agentes de espumado originados a partir de una reacción química. Se ha demostrado que los procesos basados en agentes de espumado químicos incluyen sustancias nocivas que dejan algunos contaminantes tras el proceso [22,57,58]. Además, el uso de agentes de espumado químicos no ha logrado aún la fabricación de polímeros nanocelulares, siendo la mayoría de ellos logrados mediante el empleo de agentes de espumado físicos [11,56].

Entre todos los agentes espumantes físicos utilizados en el GDF, el CO₂ ha sido seleccionado como el gas más adecuado para sustituir a los gases convencionales como los CFC³ y los HCFC⁴, prohibidos debido a su contribución al deterioro de la capa de ozono y al calentamiento global [28,59]. El CO₂, que es un gas inocuo, presenta unas condiciones supercríticas fácilmente accesibles (31 °C, 7.3 MPa) que permiten trabajar con las ventajas de los fluidos supercríticos (mayor difusividad en estado supercrítico) en el espumado del estado sólido [60]. Por lo tanto, el GDF se presenta como la mejor opción de producir polímeros nanocelulares mediante un método respetuoso con el medio ambiente.

El GDF se compone de tres etapas. La **Figura 0.4** muestra el esquema del proceso destacando los principales parámetros en cada etapa.

- Etapa de saturación: se coloca un polímero en un autoclave y se aplica una presión elevada mientras se controlan los parámetros de presión y temperatura durante el proceso de saturación. Durante esta etapa, cabe destacar el descenso de la temperatura de transición vítrea del polímero (T_g) [61–63] (en polímeros amorfos), mostrando un efecto de plastificación cuando el gas se solubiliza en el polímero. Este efecto se explicará en detalle en el capítulo II. Se considera que la etapa de saturación concluye cuando el polímero alcanza la máxima solubilidad en las condiciones mencionadas (presión y temperatura).
- Etapa de desorción: la presión dentro del autoclave se libera rápidamente y el polímero entra en un estado de sobresaturación debido a la diferencia de presión (dentro y fuera del polímero) [64,65]. En este momento tienen lugar dos mecanismos diferentes. En

³ CFC: clorofluorocarbonos

⁴ HCFC: hidroclofluorocarbonos

primer lugar, el estado de sobresaturación promueve inestabilidades termodinámicas en el polímero que crean algunos sitios preferentes para las moléculas de gas (puntos de nucleación). En segundo lugar, el gas comienza a difundirse fuera del polímero y la concentración de gas disminuye, especialmente en los bordes [66,67]. En esas regiones, se puede considerar que el tiempo de nucleación (tiempo que necesita el gas para formar un núcleo), es mayor que el tiempo necesario para que las moléculas de gas difundan fuera del polímero. Así pues, no se obtienen núcleos y, por tanto, tampoco estructura celular en los bordes de la muestra polimérica.

- Etapa de espumado: los puntos de nucleación creados en la etapa anterior pueden crecer hasta convertirse en celdas si superan una energía mínima (barrera de energía libre de Gibbs) [68]. El crecimiento de las celdas a nivel nano o micrométrico también provoca una expansión macroscópica del polímero con una reducción significativa de la densidad. De nuevo, en este paso pueden darse dos posibilidades. Si la temperatura de transición vítrea de la mezcla polímero-gas (es decir, la temperatura de transición vítrea efectiva ($T_{g \text{ eff}}$)) es inferior a la temperatura de saturación (T_{sat}), las celdas pueden crecer casi simultáneamente con la formación de núcleos y este proceso se denomina espumado en un solo paso (*one-step foaming*)[69]. Por otro lado, si la temperatura de transición vítrea efectiva es superior a la temperatura de saturación, el crecimiento de las celdas se lleva a cabo aumentando la temperatura del polímero (espumado en dos pasos, *two-steps foaming*) [7]. Este paso puede llevarse a cabo en un baño externo, en un molde a temperatura o incluso en un microondas. En este caso, la temperatura y el tiempo de espumado son parámetros críticos para la estructura celular final [29,61].

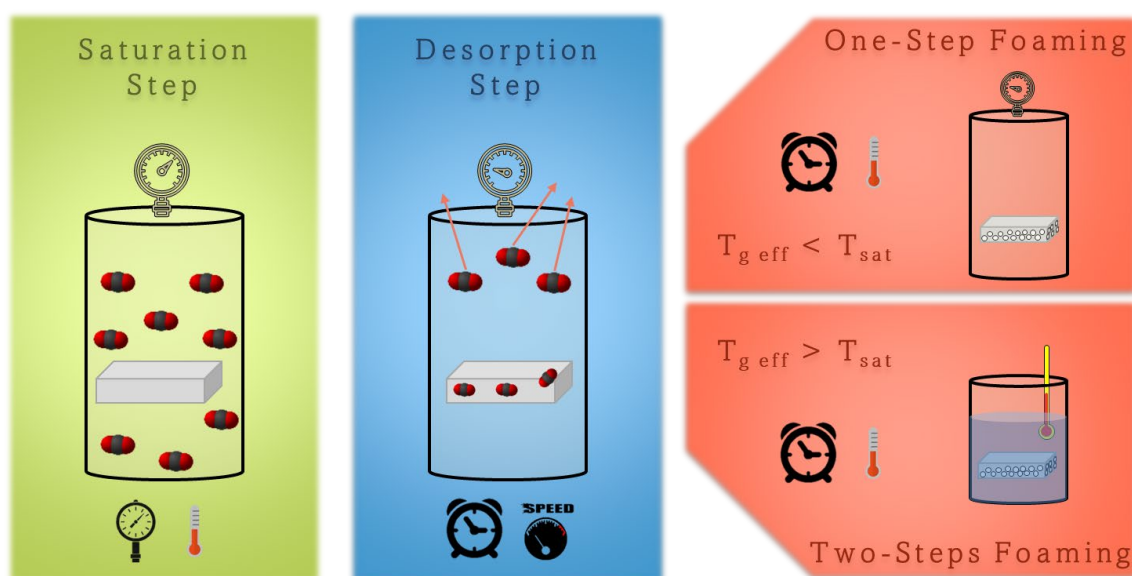


Figura 0.4. esquema del proceso de espumado por disolución de gas destacando los parámetros de cada etapa. Abreviaciones: temperatura de transición vítrea efectiva ($T_{g \text{ eff}}$), temperatura de saturación (T_{sat}).

Finalmente, mediante el proceso de espumado por GDF, se obtiene un material polimérico formado por un núcleo de estructura celular homogénea en el centro, pieles sólidas no espumadas en los bordes, y una región con gradiente en el tamaño de celda entre ambas (**Figura 0.5**) [70–72]. Esta morfología simétrica proviene del proceso de difusión del gas que tiene lugar en la etapa de desorción. La aparición de las pieles sólidas en los bordes de los polímeros celulares se ha identificado como un problema importante para utilizar estos materiales en algunas aplicaciones que exigen exponer las estructuras celulares a un medio externo, como en procesos de filtración, sensores, el almacenamiento de gases, el aislamiento acústico o el tratamiento de aguas [73–77]. El aspecto de las pieles sólidas y sus inconvenientes se tratarán en detalle en la siguiente sección *Límites y retos del GDF*.

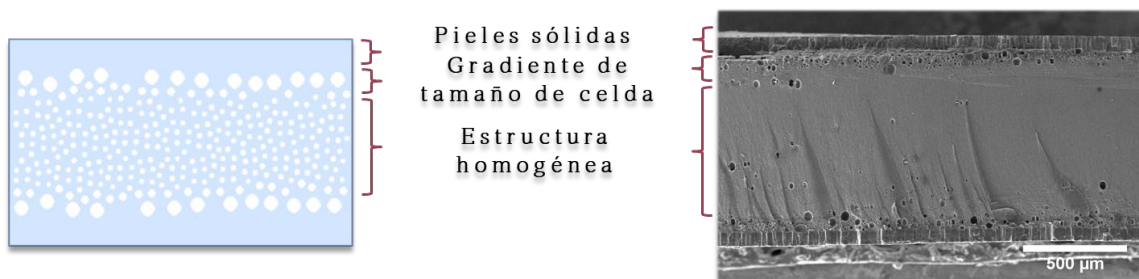


Figura 0.5. Esquema (izquierda) y apariencia real (derecha) de la morfología celular de un polímero producido por GDF.

Desde su descubrimiento, el GDF ha sido explorado ampliamente utilizando diferentes matrices poliméricas e incluso mezclas de polímeros o compuestos de polímeros cargados con partículas. Atendiendo al precursor sólido utilizado en el GDF, pueden describirse dos estrategias diferentes para fabricar polímeros celulares: la nucleación homogénea y la nucleación heterogénea.

La *nucleación homogénea* comprende los polímeros celulares fabricados por GDF a partir de polímeros puros de una sola fase. En este caso, la morfología de la estructura celular es bastante dependiente de los parámetros de saturación y espumado [11,29,68,78]. La estructura celular final depende de la densidad de nucleación creada en la etapa de desorción, siendo la velocidad de despresurización y la concentración de gas en el polímero, las principales características responsables de la estructura celular. En primer lugar, velocidades de despresurización más elevadas promueven una mayor inestabilidad fomentando mayores ratios de nucleación en la mezcla polímero-gas. Y, en segundo lugar, aunque la solubilidad del gas es una propiedad intrínseca de cada polímero, se ha demostrado que mayores solubilidades de gas están relacionadas con mayores densidades celulares y menores tamaños de celda, pudiendo obtener así estructuras nanocelulares. En general, la solubilidad del gas en el marco de la nucleación

homogénea se incrementa utilizando condiciones de saturación extremas, es decir, mediante un incremento de la presión o un descenso de la temperatura. Por otro lado, los parámetros de espumado también deben controlarse para obtener las estructuras celulares deseadas. La temperatura y el tiempo de espumado deben ajustarse con el fin de alcanzar bajas densidades de la espuma, permitiendo el máximo crecimiento celular y evitando al mismo tiempo la rotura de las celdas. Además, los parámetros de espumado deben definirse adecuadamente para cada matriz polimérica y cada par de condiciones de saturación para evitar los conocidos mecanismos de degeneración, ya que la solubilidad del gas juega un papel importante en el crecimiento celular durante el tiempo de espumado [79,80]. Por lo tanto, los parámetros de saturación, desorción y espumado, así como las propiedades del polímero (por ejemplo, temperatura de transición vítrea, viscosidad, solubilidad del gas...), deben tenerse en cuenta para conseguir estructuras celulares homogéneas y controladas.

Por otro lado, la *nucleación heterogénea* consiste en crear una estructura celular por GDF a partir de sistemas con al menos dos fases. Esta aproximación aprovecha la idea de la reducción de la energía libre de Gibbs en las superficies interfaciales entre dos fases, donde se favorece la nucleación [11,56,68,81]. La estrategia de nucleación heterogénea consiste en introducir partículas en una matriz polimérica [45,82–84], mezclando mezclas de polímeros [85–87] o añadiendo copolímeros de bloque [88–90]. En el primer caso, la densidad de partículas debe ser del mismo orden de magnitud o superior a la densidad de nucleación deseada. Asimismo, la dispersión de las partículas un parámetro crítico que determinará la nucleación alcanzable [91]. En el caso ideal, cada partícula contribuirá a un sitio de nucleación, pero normalmente la eficiencia en la nucleación (es decir, la densidad de nucleación dividida por la densidad de partículas) es mucho menor que uno. Por lo tanto, el tamaño de celda viene determinado por el tamaño del agente nucleante, estableciendo así un mínimo para el tamaño de celda. Por otro lado, el tamaño de partícula debe ser del orden de magnitud o superior respecto al radio crítico para favorecer la estabilidad del núcleo y que llegue a formar una celda. El radio crítico se define como el tamaño mínimo que necesita un núcleo para convertirse en célula (es decir, por debajo de este tamaño el núcleo será inestable y desaparecerá). Es un parámetro intrínseco de cada sistema gas-polímero que se determina a partir de la diferencia de presión (dentro y fuera de la burbuja) y de sus tensiones interfaciales [11,92]. En una segunda aproximación, las mezclas de polímeros se utilizan para aumentar la nucleación en las interfases de ambos por la acumulación de más moléculas de gas en estas regiones, reduciendo así la energía necesaria para formar una celda. La misma idea se emplea añadiendo copolímeros en bloque. En este caso, la nucleación se induce a partir de las fases nanoestructuradas cuya presencia reduce la energía necesaria para formar núcleos. En

general, las micelas u otras nanoestructuras formadas por copolímeros de bloque son capaces de producir estructuras nanocelulares por GDF. Además, los agentes nucleantes que presentan afinidad por el CO₂, tanto nanopartículas como copolímeros de bloque, también refuerzan la capacidad de nucleación siendo agentes nucleantes más efectivos [51,93]. Como resumen, en la nucleación heterogénea la nucleación es más independiente de los parámetros del proceso en contraste con la nucleación homogénea, donde las condiciones de saturación y espumado son decisivas para la estructura celular. Por lo tanto, el tipo de mezcla (polímero/partícula, polímero/polímero, o polímero/copolímero de bloque), el tamaño de partícula o nanodominio, la cantidad de agente nucleante y su dispersión, y la afinidad por el CO₂ son parámetros decisivos en la nucleación, y consecuentemente, en la estructura celular.

0.3.3 Límites y retos del GDF

Las principales ventajas del GDF descritas anteriormente han permitido alcanzar muchos retos en el campo de los polímeros celulares durante más de 40 años. Sin embargo, a medida que aumenta el conocimiento surgen nuevos objetivos que hacen que el campo de los polímeros celulares siga en continuo crecimiento. Entre los principales retos propuestos en los últimos años, destaca la obtención de polímeros nanocelulares de baja densidad para reducir la conductividad térmica. Al mismo tiempo, la contribución de la radiación en la conductividad térmica debe ser minimizada en polímeros nanocelulares [94,95]. La consecución conjunta de ambos retos daría lugar a materiales super-aislantes para los sectores de la construcción o la automoción, entre otros. De acuerdo a la reducción de la conductividad térmica, se han producido polímeros nanocelulares transparentes con excelentes propiedades para el aislamiento térmico [18]. En este caso, su aplicación podría extenderse al aislamiento de ventanas, contribuyendo a la reducción de los costes en climatización de edificios. Sin embargo, la aparición de las pieles sólidas no espumadas en los bordes de los polímeros celulares está limitando actualmente las aplicaciones mencionadas, así como sus propiedades físicas.

Por otro lado, el desarrollo de polímeros nanocelulares no sólo se centra en reducir el tamaño de celda para mejorar las propiedades físicas. El estudio para producir estructuras de celda abierta (OC) es otra de las ramas de investigación en los polímeros nanocelulares, ya que esta característica permitiría ampliar el rango de aplicaciones de estos materiales. De hecho, se han producido con éxito estructuras OC empleando la nucleación heterogénea utilizando mezclas de copolímeros de bloque [51,96]. Sin embargo, estos materiales no pueden utilizarse en aplicaciones como la filtración, la detección en sensores o el almacenamiento de gases debido a la gran limitación que presentan los polímeros celulares producidos por GDF, de nuevo, la presencia de pieles sólidas no espumadas en sus bordes (véase la *Sección 0.3.2 Espumado por*

disolución de gas (GDF) [72]. Este inconveniente también afecta a los retos mencionados anteriormente porque las pieles sólidas provocan un impacto negativo en las propiedades físicas (por ejemplo, la conductividad térmica y la densidad aumentan con la presencia de fase sólida en los bordes). Además, las pieles sólidas evitan el transporte de masa a través de la estructura celular dificultando su aplicación como filtros, sensores, o en procesos catalíticos, entre otros. Por ello, algunas investigaciones en polímeros celulares se han centrado en solventar esta limitación, sin embargo, no se han obtenido resultados exitosos hasta el momento. Dichos intentos serán discutidos en el *Capítulo II. Estado del Arte*.

Con el objetivo de superar este reto, es necesario profundizar en cómo se originan estas pieles sólidas en los bordes de los polímeros celulares. Las pieles sólidas aparecen debido al proceso de difusión que tiene lugar durante la etapa de desorción. La rápida difusividad del gas, debida a la diferencia de presión dentro y fuera de polímero, provoca un gradiente en la concentración de gas a lo largo del espesor del polímero, alcanzando la concentración máxima en el centro y con niveles de gas despreciables en los bordes (**Figura 0.6**). Por lo tanto, se obtiene un gradiente similar en la estructura celular en función del tamaño de celda: estructura celular homogénea en el centro, pieles sólidas en los bordes, y un gradiente en tamaño de celda entre ambas. En consecuencia, trabajos previos han intentado eliminar las pieles sólidas tras el proceso de espumado para aprovechar las propiedades físicas de la estructura celular y permitir el uso de estos materiales en nuevas aplicaciones. Sin embargo, pulir, cortar o perforar las pieles sólidas con el objetivo de exponer la estructura celular al medio exterior provoca también daños severos en dicha estructura [77,97]. Por lo tanto, el desarrollo de un proceso que elimine las pieles sólidas en los polímeros celulares durante la GDF es uno de los retos del campo de los polímeros celulares.

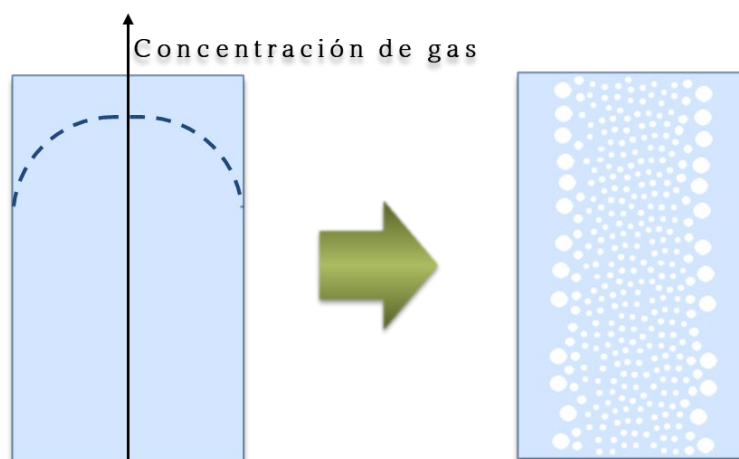


Figura 0.6. Perfil de concentración de gas (etapa de desorción) evolucionando a la morfología de gradiente en tamaño de celda (etapa de espumado).

Otra limitación provocada por la rápida difusión del gas tras la etapa de saturación se pone de manifiesto cuando las dimensiones de la muestra de polímero se reducen al mismo orden de magnitud de las pieles sólidas (decenas o centenares de micras), tratando de espumar films delgados por GDF. Actualmente, no ha sido posible producir estructuras celulares en films delgados por GDF sin comprometer la densidad de la espuma o la propia estructura celular. Una vez más, la difusión del gas fuera de la muestra es más rápida que el tiempo de nucleación, lo que dificulta la formación de celdas. En consecuencia, los sistemas micrométricos y submicrométricos tampoco pueden espumarse mediante el proceso clásico de GDF. Por estas razones, el control sobre la rápida difusividad del gas para mantener una alta concentración de gas en el interior de la muestra parece ser un aspecto clave a estudiar para superar la aparición de las pieles sólidas no espumadas y lograr el espumado de sistemas de espesor reducido. En este sentido, Orsi et al. [98] fueron capaces de producir micro y nanopartículas huecas en GDF utilizando una barrera de difusión de gas alrededor de las partículas. No obstante, el enfoque de la barrera de gas no se ha probado en muestras de grandes dimensiones ni en el espumado de films delgados poliméricos.

0.4 Objetivos de la tesis

El trabajo de esta tesis se centra en seguir desarrollando las rutas de producción de polímeros nanocelulares y sus potenciales aplicaciones, basándose en los conocimientos previos generados en el Laboratorio CellMat. El objetivo principal de esta tesis es explorar los límites del proceso más común de fabricación de polímeros nanocelulares, el espumado por disolución de gas. A su vez, este objetivo general se divide en tres objetivos específicos. En primer lugar, el estudio del GDF para identificar sus limitaciones con el fin de entender los mecanismos físicos que intervienen en el proceso, para posteriormente ofrecer una solución a las limitaciones actuales, como la aparición de las pieles sólidas. En segundo lugar, una vez identificados los principales problemas relacionados con la concentración de gas en los bordes, explorar el uso de las barreras de difusión de gas en GDF para evitar la aparición de las pieles sólidas en muestras con espesores de varios milímetros. A continuación, probar la misma técnica con muestras de espesor reducido, como films delgados y microfibras, e intentar espumar estos sistemas sin restricciones por primera vez mediante GDF. Y, en tercer lugar, la producción de estructuras de celda abierta mediante la optimización del uso de copolímeros de bloque en films delgados, tratando de interconectar la estructura celular interna con el medio externo, y así, permitir el uso de estos materiales en nuevas aplicaciones nunca vistas previamente para polímeros celulares.

a) Explorar los límites del GDF

El principal inconveniente relacionado con la fabricación de polímeros celulares por GDF fue descrito en la última sección (0.3.3 *Límites y retos del GDF*), es decir, la formación de las pieles sólidas en los bordes de los polímeros celulares. Las principales desventajas de las pieles sólidas no espumadas son la pérdida de propiedades físicas, el encapsulamiento de la estructura celular sin exposición al medio exterior y la limitación para determinadas su uso en determinadas aplicaciones. Por ello, se sugieren los siguientes procedimientos para explorar los límites del GDF:

- *Identificar las limitaciones del GDF y revisar los precedentes en la literatura.* Es importante conocer los principales inconvenientes de los polímeros celulares resultantes con pieles sólidas en los bordes y qué aproximaciones se han intentado en el pasado para evitar su formación.
- *Estudiar los mecanismos involucrados en el GDF.* Dado que la formación de pieles sólidas está relacionada con la difusividad del gas y también con una disminución de la concentración de gas en los bordes durante la etapa de espumado, ambos parámetros se estudiarán utilizando PMMA⁵ como base polimérica, uno de los polímeros más utilizados en GDF debido a su afinidad con el CO₂. Para ello, el estudio del comportamiento de la mezcla polímero-gas (las transiciones estado gomoso-vítreo que se producen en los bordes cuando el gas está escapando del polímero) proporciona detalles interesantes relacionados con los parámetros de difusividad y solubilidad.

Una vez comprendidos los mecanismos de espumado y las interacciones polímero-CO₂, se explorarán nuevas soluciones con el objetivo de mantener una concentración adecuada de gas en la matriz polimérica en el momento del espumado, especialmente en los bordes. Para ello, la incorporación de agentes nucleantes que presentan afinidad por el CO₂ se ha llevado a cabo en investigaciones previas mediante el uso de copolímeros de bloque con nanocompuestos de alta afinidad al CO₂. En este trabajo se han incorporado a los composites de PS⁶ nanopartículas de MOF que actúan como depósito de CO₂ acumulando gas adicional para aumentar la solubilidad total de los nanocompuestos. Sin embargo, esta solución sólo sería válida

⁵ PMMA: poli(metil metacrilato)

⁶ PS: poli(estireno)

en nucleación heterogénea, sin resolver el problema de la rápida difusividad del gas en homopolímeros.

b) Incorporar la aproximación de la barrera de difusión de gas al GDF

Otra aproximación para mejorar la solubilidad consiste en retrasar la difusividad en la etapa de desorción con el fin de mantener la concentración de gas lo más alta posible a lo largo de todo el espesor de la muestra polimérica. En este caso, la propuesta se basa en la incorporación de una barrera de difusión de gas en las superficies externas del polímero. Así, la difusividad a través de esas superficies debería reducirse y la concentración de gas en la región próxima a los bordes debería ser superior a las alcanzadas en polímeros espumados sin la barrera de difusión de gas. Para ello, es necesario el uso de un polímero que presente una difusividad de CO₂ muy baja para ser usado como barrera de difusión de gas. De acuerdo con esto, se proponen los siguientes objetivos:

- *Evitar la formación de las pieles sólidas no espumadas.* La posibilidad de espumar los bordes del polímero puede ser beneficiosa en la estructura celular presentando mayor homogeneidad, reducción de la densidad, mejora de las propiedades físicas, o incluso la formación de superficies porosas que permitan exponer la estructura celular al medio exterior.
- *Espumado de films delgados con un espesor similar al de las pieles sólidas mediante GDF.* Al incorporar la aproximación de la barrera de difusión de gas, el reto en este caso es obtener films delgados espumados sin comprometer su geometría ni su expansión, independientemente de la base polimérica o de las condiciones de espumado. Es importante señalar que este reto aún no se ha conseguido hasta la fecha.
- *Espumado de microfibras poliméricas.* Reduciendo aún más las dimensiones de la muestra de polímero, el objetivo es inducir la formación de porosidad en las fibras micrométricas para modificar su morfología y aumentar su área específica. A continuación, evaluar su rendimiento en aplicaciones que demandan fibras porosas con una elevada área superficial, por ejemplo, en aplicaciones biomédicas como sistemas de administración de fármacos, y en aplicaciones de detección como sensores electroquímicos. Para ello se ha empleado un polímero biodegradable (PCL⁷) con el objetivo de producir microfibras porosas fabricadas mediante procesos respetuosos con el medio ambiente (GDF).

⁷ PCL: poli(caprolactona)

c) Producir estructuras de celda abierta en films delgados

El uso de mezclas de PMMA con el copolímero tribloque MAM⁸ ha dado lugar a polímeros nanocelulares de celda abierta. Partiendo de esta base, otro de los retos de esta tesis se compone de:

- *Estudiar la extrapolación de estructuras de celda abierta desde muestras de mayor espesor (bulk) a muestras delgadas (film).* Empleando la nucleación heterogénea, se pueden producir estructuras de celda abierta a partir de copolímeros de bloque. El objetivo es conseguir y optimizar las estructuras interconectadas de celda abierta en muestras más finas, como films delgados.
- *Producir de films delgados con estructuras nanocelulares de celda abierta sin pieles sólidas.* Empleando los conocimientos aprendidos sobre la barrera de difusión de gases, el objetivo es combinar la nucleación heterogénea mediante copolímeros de bloque con la técnica de la barrera de difusión de gases. La finalidad es la producción de films delgados con estructuras nanocelulares de celda abierta y sin pieles sólidas en los bordes.
- *Búsqueda de nuevas aplicaciones.* Como conclusión, la fabricación de membranas sin pieles sólidas y con estructuras interconectadas permite su uso en un nuevo rango de aplicaciones para los polímeros celulares, como la filtración, la separación de gases o la detección (sensores), entre otras. A continuación, el objetivo final de esta tesis es evaluar el rendimiento de los polímeros celulares fabricados como membranas de separación de gases mediante medidas de permeabilidad de gases.

0.5 Novedades y ventajas de la tesis

A partir de los objetivos de esta tesis se han logrado varios avances y novedades respecto a la literatura previa. En esta sección se enumeran los principales logros de esta tesis y la contribución aportada a la bibliografía.

- Se han explorado las limitaciones del GDF para optimizar la metodología de espumado y los resultados en cuanto a estructuras celulares.
- La solubilidad y la difusividad se han identificado como parámetros clave para resolver las limitaciones del GDF.
- Los mecanismos que provocan el cambio del estado vítreo al gomoso en el PMMA se han estudiado in situ mediante variaciones de las propiedades ópticas.

⁸ MAM: metil acrilato-b-butil acrilato-b-metil acrilato

- El comportamiento retrógrado del PMMA-CO₂ se ha investigado mediante propiedades ópticas, validando esta metodología para la transición vítrea-gomosa.
- Mediante la misma técnica se determinó por primera vez la transición al estado gomoso en PMMA a presiones muy bajas disminuyendo la temperatura.
- Se han explorado nuevas vías de nucleación heterogénea introduciendo nanopartículas con afinidad al CO₂ en una matriz polimérica para aumentar la eficiencia de nucleación.
- La eficiencia de nucleación se incrementó significativamente mediante la adición de nanopartículas con afinidad al CO₂ respecto a la literatura sobre nucleación heterogénea sin afinidad por el CO₂.
- El inconveniente relacionado con la rápida difusividad en la etapa de desorción por GDF se mitigó introduciendo una barrera flexible de difusión de gas en las caras externas del polímero.
- Se han fabricado polímeros celulares sin piel con propiedades mejoradas empleando por primera vez la técnica de barrera de difusión de gas en GDF.
- Los polímeros celulares fabricados mediante la técnica de barrera de difusión de gas presentan una porosidad inesperada en la superficie, que puede estar interconectada con la estructura celular interna.
- La misma técnica se ha empleado para superar la limitación en el espumado de films delgados mediante GDF, obteniéndose un espumado completo de los films.
- Además, por primera vez se ha modificado la morfología de las microfibras poliméricas creando huecos axiales a lo largo de las fibras y porosidad en su superficie mediante GDF.
- Las fibras huecas han sido evaluadas en dos aplicaciones diferentes: sistemas de liberación de fármacos para aplicaciones biomédicas y como sensores electroquímicos.
- El método de la barrera de difusión de gas se ha extrapolado a membranas para conseguir films delgados con estructuras nanocelulares de celda abierta sin pieles sólidas. De esta manera, toda la estructura celular está interconectada y expuesta al medio exterior.
- Se ha validado el funcionamiento de las membranas de celda abierta como membranas de separación de gases gracias al uso de la técnica de barrera de difusión de gas.

Por último, cabe señalar que la técnica de barrera de difusión de gases desarrollada y ampliamente empleada en este trabajo para fabricar espumas poliméricas sin piel, films completamente espumados, microfibras porosas y films nanocelulares de celda abierta ha sido protegida por una patente como procedimiento novedoso en GDF.

0.6 Estructura de la tesis

Esta tesis se ha realizado por compendio de publicaciones. Nueve publicaciones científicas la conforman, de las cuales 2 de ellas se encuentran pendientes de aceptación. Además, esta tesis cumple los requisitos para ser acreditada con la *Mención Internacional*. El trabajo presentado en esta tesis se divide en ocho *Capítulos* y dos *Apéndices*, que contienen la siguiente información:

Capítulo I. Introducción: se describe a una breve visión general de los materiales celulares. Se explica el marco de esta tesis, seguido de un resumen del estado del arte, y los objetivos a perseguir. Como aportación, se ha incluido una lista de las principales novedades y ventajas extraídas de esta tesis. También se presenta un resumen de las publicaciones científicas, conferencias y actividades relacionadas con este trabajo.

Capítulo II. Estado del arte: incluye una amplia revisión bibliográfica sobre los polímeros nanocelulares, sus métodos de producción basados en GDF (nucleación homogénea y heterogénea), los mecanismos implicados en dicho proceso, y las limitaciones actuales que presenta el proceso de GDF. Además, se discuten en una publicación las perspectivas y los retos en ese campo en la última década. Por último, se analiza la principal limitación del GDF (es decir, la formación de pieles sólidas en los bordes) en la literatura precedente, teniendo en cuenta los intentos previos para solucionar este problema.

Capítulo III. Sección experimental: se describen los materiales, los métodos de producción (sólidos y espumas) y las técnicas de caracterización empleadas en esta tesis.

Capítulo IV. La concentración de gas como parámetro clave: dos publicaciones componen este capítulo. Una de ellas analiza los mecanismos implicados en la etapa de saturación durante el GDF. Se centra en cómo afecta la concentración de gas a la mezcla polímero-gas (PMMA-CO₂) determinando la temperatura de transición vítrea en función de los parámetros de saturación (presión y temperatura). El segundo trabajo tiene como objetivo evaluar el comportamiento de la concentración de gas y el espumado en polímeros celulares mediante la introducción de nanopartículas con afinidad por el CO₂ como agentes nucleantes.

Capítulo V. Aproximación de la barrera de difusión de gas: en este capítulo se presenta la técnica propuesta para evitar la formación de pieles sólidas, espumar films delgados e inducir porosidad en sistemas poliméricos micrométricos. La eficacia de la aproximación de la barrera de difusión de gas en GDF se evalúa en dos publicaciones. En primer lugar, se prueba la metodología de la incorporación de la barrera de gas al GDF en muestras con diferentes espesores, incluso en films delgados. En segundo lugar, esta técnica se extrapola a fibras micrométricas para inducir

porosidad. Finalmente, se evalúa la posible aplicación de las microfibras porosas y sólidas como sistemas de administración de fármacos.

Capítulo VI. Estructuras de celda abierta: este capítulo incluye dos publicaciones adicionales. En primer lugar, se estudian las interesantes estructuras de celda abierta obtenidas a partir de mezclas de PMMA/MAM, analizando las diferencias entre la nanoestructuración mediante la producción de las muestras fuera del equilibrio (extrusión) y cerca del equilibrio (evaporación del solvente). En la segunda publicación, se analiza la nanoestructuración de varias mezclas de PMMA/MAM con el objetivo de optimizar la estructura celular en este tipo de compuestos. Además, se incorpora la aproximación de barrera de difusión de gas para mejorar aún más la estructura celular, con el objetivo de producir espumas de celda abierta sin pieles sólidas en los bordes.

Capítulo VII. Aplicaciones: uno de los objetivos de este trabajo es posibilitar el uso de polímeros celulares en algunas aplicaciones en las cuales actualmente están limitados. En este capítulo, se prueban dos aplicaciones diferentes en polímeros celulares fabricados a partir del uso de la técnica de barrera de gas en GDF. En primer lugar, se han evaluado microfibras porosas como sensores electroquímicos mediante la introducción de un polímero conductor en las fibras. En segundo lugar, se han probado espumas de celda abierta y de celda cerrada con y sin pieles sólidas como membranas de separación de gases empleando diversos gases.

Capítulo VIII. Conclusiones: en este último capítulo se presentan las principales conclusiones de esta tesis. Se destacan los resultados más novedosos y se relacionan con los objetivos propuestos. Finalmente, se sugieren ideas y nuevos temas de investigación para el futuro.

Apéndice A: incluye la patente que describe la técnica de barrera de difusión de gases empleada en el proceso GDF para evitar la formación de pieles sólidas en polímeros celulares.

0.7 Actividades de la tesis

0.7.1 Publicaciones

Esta sección incluye todas las publicaciones, patentes, cursos, contribuciones en congresos y estancias realizadas a lo largo de la tesis. En primer lugar, esta tesis está escrita por compendio de publicaciones. Las nueve publicaciones que componen esta tesis se muestran en la **Tabla 0.1**. Siete de ellas están ya publicadas en revistas internacionales y las otras dos están pendientes de publicación. También se indica en la tabla el cuartil (Q) y el factor de impacto (FI)

de cada publicación. Otras publicaciones como coautor no incluidas en esta tesis se presentan en la **Tabla 0.2**.

Tabla 0.1

Publicaciones incluidas en esta tesis.

Referencia del artículo	Capítulo	Q/FI
Cuadra-Rodríguez, D.; Barroso-Solares, S.; Pinto, J. Advanced Nanocellular Foams: Perspectives on the Current Knowledge and Challenges. <i>Nanomaterials</i> 2021, 11, 621, doi:10.3390/nano11030621.	2	Q1/5.72
Cuadra-Rodríguez, D.; Carrascal, D.; Solórzano, E.; Pérez, M.A.R.; Pinto, J. Analysis of the Retrograde Behavior in PMMA-CO₂ Systems by Measuring the (Effective) Glass Transition Temperature Using Refractive Index Variations. <i>J. Supercrit. Fluids</i> 2021, 170, 105159, doi:10.1016/j.supflu.2020.105159.	4	Q1/4.51
Cuadra-Rodríguez, D.; Qi, X.-L.; Barroso-Solares, S.; Pérez, M.Á.R.; Pinto, J. Microcellular Foams Production from Nanocomposites Based on PS Using MOF Nanoparticles with Enhanced CO₂ Properties as Nucleating Agent. <i>J. Cell. Plast.</i> 2022, 58, doi:https://doi.org/10.1177/0021955X221087599.	4	Q2/3.07
Cuadra-Rodríguez, D.; Barroso-Solares, S.; Rodríguez Pérez, M.A.; Pinto, J. Production of Cellular Polymers without Solid Outer Skins by Gas Dissolution Foaming: A Long-Sought Step towards New Applications. <i>Mater. Des.</i> 2022, 217, 110648, doi:10.1016/j.matdes.2022.110648.	5	Q1/9.42
Barroso-Solares, S.; Cuadra-Rodríguez, D.; Rodríguez-Mendez, M.L.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Pinto, J. A New Generation of Hollow Polymeric Microfibers Produced by Gas Dissolution Foaming. <i>J. Mater. Chem. B</i> 2020, 8, 8820–8829, doi:10.1039/d0tb01560a.	5	Q1/6.33
Barroso-Solares, S.; Bernardo, V.; Cuadra-Rodríguez, D.; Pinto, J. Nanostructure of PMMA/MAM Blends Prepared by Out-of-Equilibrium (Extrusion) and Near-Equilibrium (Casting) Self-Assembly and Their Nanocellular or Microcellular Structure Obtained from CO₂ Foaming. <i>Nanomaterials</i> 2021, 11, doi:https://doi.org/10.3390/nano11112834.	6	Q1/5.72
Cuadra-Rodríguez, D.; Barroso-Solares, S.; Laguna-Gutiérrez, E.; Rodríguez-Pérez, M.Á.; Pinto, J. Opening Pores and Extending the Application Window: Open-Cell Nanocellular Foams. <i>Macromol. Mater. Eng.</i> 2023, doi:10.1002/MAME.202300087.	6	Q1/4.40
Barroso-Solares, S.; Pinto, J.; Salvo-Comino C.; Cuadra-Rodríguez, D.; García-Cabezón C.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Rodríguez-Mendez, M.L. Tuning the electrochemical response of PCL/PEDOT:PSS fibres-based sensors by gas dissolution foaming	7	En revisión
Cuadra-Rodríguez, D.; Soto, C.; Carmona, J.; Tena, A.; Palacio, L.; Rodríguez Pérez, M.A.; Pinto, J. A solvent-free methodology to produce open-cell porous membranes with control on the dense layer thickness	7	En revisión

Tabla 0.2

Publicaciones como coautor no incluidas en esta tesis.

Referencia del artículo
S. Barroso-Solares, D. Cuadra, M.A. Rodríguez-Perez, J. Pinto (2020) Crystallographic and Spectroscopic Approaches to Improve the Solid-State Physics Laboratory Practices Program , <i>EDULEARN20 Proceedings</i> , pp. 7793-7801.
Sanchez-Calderon, I.; Bernardo, V.; Cuadra-Rodríguez, D.; Martín-de León, J.; Rodríguez-Pérez, M.Á. Micronization as a Solution for Enhancing the Thermal Insulation of Nanocellular Poly (Methyl-Methacrylate) (PMMA) . <i>Polymer (Guildf)</i> . 2022, 261, doi:10.1016/j.polymer.2022.125397

0.7.2 Patentes

La producción investigadora de esta tesis ha permitido desarrollar una nueva metodología para evitar la formación de las pieles sólidas no espumadas en los bordes de los polímeros celulares producidos por GDF. Los derechos intelectuales de esta metodología han sido protegidos por una patente (**Tabla 0.3**). La descripción de la patente se adjunta en el *Apéndice A*.

Tabla 0.3

Patentes relacionadas con esta tesis.

Título de la patente
Cuadra-Rodríguez, D.; Barroso-Solares, S.; Rodríguez Pérez, M.A.; Pinto, J. PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE UNA LÁMINA DE ESPUMA POLIMÉRICA SIN PIELES SÓLIDAS NO ESPUMADAS Y LÁMINA OBTENIDA

0.7.3 Conferencias y cursos

La contribución investigadora a congresos nacionales e internacionales realizada durante esta tesis como primer autor y como coautor se muestra en la **Tabla 0.4** y **Tabla 0.5**, respectivamente. Además, otros cursos realizados durante la tesis para la formación del doctorando se muestran en la **Tabla 0.6**.

Tabla 0.4

Contribuciones como primer autor en congresos nacionales e internacionales.

Título de la contribución	Oral/Poster	Año
Enhancement of nucleation and CO₂ absorption in Polystyrene-Metal Organic Frameworks (MOF) composites. XI European school on molecular nanoscience. Tenerife, Spain.	Oral	2018
Polymeric hollow fibers in the micrometric range by gas dissolution foaming process. X Congreso de jóvenes investigadores en polímeros (JIP 2019). Burgos, Spain.	Oral	2019

Chapter 0. Resumen en Castellano

Determination of the effective glass transition temperature of PMMA by optical observation method. FOAMS 2019. Valladolid, Spain.	Poster	2019
Study and characterization of open-cell nanocellular thin films. CellMat 2020. Virtual conference.	Oral	2020
A novel approach to avoid non-foamed skins in cellular polymers by gas dissolution foaming. 17th International Conference in Diffusion on Solids and Liquids 2021. Virtual conference.	Oral	2021
A flexible barrier to avoid solid skin appearance in cellular polymers produced by gas dissolution foaming. FOAMS 2021. Virtual conference.	Oral	2021
Well-controlled drug delivery systems based on Poly-Caprolactone hollow fibers. POLYMERS 2022: New trends in polymers science. Torino, Italy.	Oral	2022
A flexible barrier to avoid solid skin appearance in cellular polymers produced by gas dissolution foaming. CELLMAT 2022: 7th International Conference on Cellular Materials. Virtual conference.	Oral	2022
Reducing thickness or inducing porous structure? A methodology to increase the permeance in gas separation membranes. 2 nd International conference Greening 2023. Valladolid, Spain	Oral	2023

Tabla 0.5

Contribuciones como coautor en congresos nacionales e internacionales.

Título de la contribución	Oral/Poster	Año
Development of hollow polymeric fibers for biomedical applications by gas dissolution foaming. CellMAT 2018. Bad Staffelstein, Germany.	Oral	2018
Delivery rate control of Ibuprofen impregnated into hollow fiber mats obtained by foaming procedures. FOAMS 2019. Valladolid, Spain.	Oral	2019
Challenges and perspectives in the nanocellular polymers field. CellMat 2020. Virtual conference.	Oral	2020
Water pollutants removal by nanocomposite foamed polymers. FOAMS 2021. Virtual conference.	Oral	2021

Tabla 0.6

Otros cursos realizados durante la tesis.

Título del curso	Año
Plastic packaging, fundamentals, regulations and trends Jornadas Prof. José Antonio de Saja. Valladolid, Spain.	2018
3 minutes thesis contest (3MT) University of Valladolid, Spain.	2019
International Mentor Program IMFAHE.	2019/2020
VI International Conference IMFAHE-University of Aveiro. Building the first online european innovation hub through european alliances. Virtual conference.	2020
International conference on education and new learning technologies EDULEARN 2020. Virtual conference	2020
International Mentor Program IMFAHE.	2020/2021
VII International Conference IMFAHE-University of Aveiro. Building the first online european innovation hub through european alliances. Virtual conference.	2021
3 minutes thesis contest (3MT) University of Valladolid, Spain.	2021
Polymers for Environmental Preservation and Remediation BioEcoUVA Research Institute on Bioeconomy. Valladolid, Spain.	2022

0.7.4 Estancias y colaboraciones

La **Tabla 0.7** muestra las estancias y colaboraciones realizadas durante la tesis y su duración. En primer lugar, la colaboración con IMDEA Materiales permitió el estudio de partículas con afinidad al CO₂ como agentes de nucleación para producir espumas poliméricas, dando lugar a una publicación. En segundo lugar, la colaboración con el grupo SMAP surgió de la posibilidad de proveer de una aplicación real a las membranas porosas fabricadas en esta tesis, dando lugar también a otra publicación. Además, esta colaboración permitió la realización de la estancia de doctorado en un centro de investigación de primer nivel internacional, el Helmholtz-Zentrum Hereon, permitiendo la posibilidad de obtener la *Mención Internacional* en el programa de doctorado. El tema principal de esta estancia fue adquirir conocimiento sobre la permeabilidad a los gases en membranas poliméricas realizando medidas sobre las muestras fabricadas en el laboratorio CellMat.

Por otro lado, se llevó a cabo una campaña de medidas sincrotrón en BESSY II Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB) titulada *Measurement of the efficiency of IR-opacifiers and validation of the Glicksman model on nanocellular polymers using micro-IR spectroscopy*.

Tabla 0.7

Estancias y colaboraciones realizadas en otros centros de investigación.

Titulo	Comienzo	Fin
Colaboración: Dr. Xiao-Lin Qi de IMDEA Materiales IMDEA Materiales (Getafe, Madrid, España)	Enero 2018	Marzo 2020
Colaboracion: Surfaces and porous materials group (SMAP). Universidad de Valladolid, España.	Enero 2022	Aún continúa
Estancia de doctorado: Helmholtz-Zentrum Hereon. Geesthacht, Alemania.	10 de septiembre de 2022	15 de diciembre de 2022
Campaña de sincrotrón: BESSY II Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB). Berlin, Alemania.	28 de noviembre de 2022	4 de diciembre de 2022

0.7.5 Proyectos de investigación

Además de la investigación académica, el doctorando ha participado en varios proyectos de investigación durante la tesis (**Tabla 0.8**).

Tabla 0.8

Proyectos de investigación.

Título del proyecto	POLÍMEROS NANOCELULARES TRANSPARENTES Y AISLANTES TÉRMICOS: FABRICACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y RELACIÓN PROCESO-ESTRUCTURA-PROPIEDADES
Investigador principal	RODRIGUEZ PEREZ, MIGUEL ANGEL
Financiación	AGENCIA ESTATAL DE INVESTIGACIÓN; FONDOS FEDER
Duración	01/01/2019 – 30/09/2022
Presupuesto	157.300 €

Título del proyecto	ESPUMAS POLIMÉRICAS FUNCIONALES PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS
Investigador principal	PINTO SANZ, JAVIER
Financiación	AGENCIA ESTATAL DE INVESTIGACIÓN; FONDOS FEDER

Chapter 0. Resumen en Castellano

Duración	01/01/2019 – 30/06/2022
Presupuesto	72.600 €

Título del proyecto	MATERIALES AVANZADOS CON FUNCIONALIDADES AVANZADAS PARA LA NUEVA TRANSFORMACIÓN TECNOLÓGICA
Investigador principal	RODRIGUEZ PEREZ, MIGUEL ANGEL
Financiación	UNIÓN EUROPEA-NEXT GENERATION UE; PLAN DE RECUPERACIÓN, TRANSFORMACIÓN Y RESILIENCIA; MICINN. MINISTERIO DE CIENCIA E INNOVACIÓN; JUNTA DE CASTILLA Y LEÓN -CONSEJERÍA DE EDUCACIÓN
Duración	01/01/2021 – 31/08/2025
Presupuesto	1.110.000 €

Título del proyecto	DESARROLLO DE SUPER AISLANTES TÉRMICOS BASADOS EN POLÍMEROS NANOCELULARES Y BLOQUEDAORES DE LA RADACIÓN INFRAROJA
Investigador principal	RODRIGUEZ PEREZ, MIGUEL ANGEL
Financiación	AGENCIA ESTATAL DE INVESTIGACIÓN; FONDOS FEDER; UNION EUROPEA; MICINN. MINISTERIO DE CIENCIA E INNOVACIÓN
Duración	01/09/2022 – 31/08/2025
Presupuesto	205.700 €

Título del proyecto	HACIA LA PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE POLÍMEROS NANOCELULARES TRANSPARENTES
Investigador principal	RODRIGUEZ PEREZ, MIGUEL ANGEL
Financiación	AGENCIA ESTATAL DE INVESTIGACIÓN; UNIÓN EUROPEA-NEXT GENERATION UE; PLAN DE RECUPERACIÓN, TRANSFORMACIÓN Y RESILIENCIA; MICINN. MINISTERIO DE CIENCIA E INNOVACIÓN; 10.13039/501100011033
Duración	01/12/2022 – 30/11/2024
Presupuesto	141.500 €

Título del proyecto	PRODUCCIÓN SOSTENIBLE DE SUPER AISLANTES TÉRMICOS BASADOS EN POLÍMEROS NANOCELULARES CON CONDUCTIVIDAD TÉRMICA REDUCIDA A TRAVÉS DEL INCREMENTO DE LA DISPERSIÓN DE FONONES
Investigador principal	RODRIGUEZ PEREZ, MIGUEL ANGEL
Financiación	AGENCIA ESTATAL DE INVESTIGACIÓN; UNIÓN EUROPEA-NEXT GENERATION UE; PLAN DE RECUPERACIÓN, TRANSFORMACIÓN Y RESILIENCIA; MICINN. MINISTERIO DE CIENCIA E INNOVACIÓN
Duración	01/12/2022 – 30/11/2024
Presupuesto	168.820 €

0.8 Resultados principales

0.8.1 Capítulo IV. La concentración de gas como parámetro clave

En este capítulo, la concentración de gas en la matriz polimérica se ha identificado como el parámetro más importante en la formación de espuma por disolución de gas y, en particular, para explorar los límites de este proceso. En primer lugar, se ha estudiado el comportamiento retrógrado del sistema PMMA-CO₂ mediante el cambio en las propiedades. De este capítulo cabe destacar los siguientes logros:

- Se ha estudiado in-situ el sistema PMMA-CO₂ mediante un nuevo método de observación óptica durante el proceso de saturación del gas. Así, se ha analizado por primera vez el comportamiento retrógrado mediante el cambio significativo de las propiedades ópticas entre el estado gomoso y el vítreo (**Figura 0.7**).
- El primer resultado clave es que el PMMA permanece en estado gomoso por encima de cierta presión, independientemente de la temperatura. Esto aclara algunas discrepancias en la literatura previa sobre la imposibilidad de obtener el estado gomoso disminuyendo la temperatura hasta unos pocos grados Celsius. De hecho, el sistema PMMA-CO₂ aumentó su solubilidad gaseosa al disminuir la temperatura, siendo favorable la transición al estado gomoso.
- El estudio comparativo entre varios grados de PMMA determinó que sus diferencias para alcanzar el estado gomoso podrían estar relacionadas con las propiedades físicas o incluso con la estructura química, siendo los polímeros comerciales susceptibles de presentar algunos aditivos.

- A pesar de estas diferencias, se obtuvieron tendencias similares al disminuir tanto la presión como la temperatura. Se descubrió un comportamiento asintótico con el eje de ordenadas en esta región de baja presión y baja temperatura. Por lo tanto, bajas concentraciones de gas pueden promover la transición del estado vítreo al gomoso.

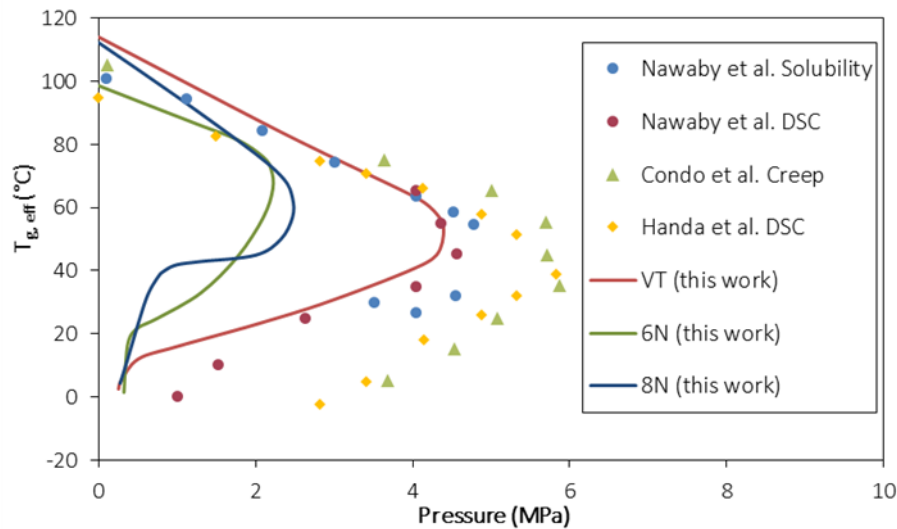


Figura 0.7. Resultados del comportamiento retrograde estudiado en esta tesis en comparación con la literatura previa [99–101].

En este capítulo se realizó otro estudio sobre la importancia de la concentración de gas en el polímero. En este caso, con el objetivo de aumentar la concentración de gas en el polímero (localmente y en general), se ha incorporado a la matriz polimérica un agente nucleante con notable afinidad por el CO₂ obteniendo los siguientes resultados:

- La matriz polimérica empleada en este trabajo fue el PS, un polímero con baja solubilidad de CO₂ (en comparación con el PMMA), con el fin de resaltar la ventaja de usar nanopartículas con afinidad al CO₂ como agente nucleante.
- Como era de esperar, tal y como ocurre con los copolímeros de bloque, la adición de agentes nucleantes CO₂-fílicos permite un aumento significativo en la eficiencia de nucleación. Esto se asocia a dos mecanismos. En primer lugar, el efecto nucleante que ocurre comúnmente en la nucleación heterogénea mediante la incorporación de nanopartículas. Y, en segundo lugar, el aumento local de la concentración de gas en cualquier lugar donde se ubiquen las nanopartículas.
- En cuanto al uso de nanopartículas CO₂-fílicas, el control del tamaño de partícula, la dispersión de la partícula y el número de nanopartículas son parámetros decisivos para obtener estructuras celulares homogéneas siguiendo de acuerdo con la ruta de nucleación heterogénea. Además, la característica especial de las nanopartículas

MOF que actúan como depósitos de CO₂ provoca un aumento en la eficiencia de nucleación, alcanzando estructuras celulares más estables en comparación con nanopartículas similares sin la propiedad de CO₂-filiidad.

A pesar de todas las ventajas de introducir nanopartículas CO₂-fílicas para potenciar el efecto de nucleación, uno de los principales objetivos de esta tesis, es decir, aumentar la concentración de gas en los bordes para evitar la formación de las pieles sólidas, no se ha logrado en este capítulo. No obstante, los conocimientos adquiridos sobre el sistema polímero-gas y cómo afectan los mecanismos de concentración y difusividad del gas a la formación de las pieles sólidas han sido útiles para comprender el problema y desarrollar nuevas soluciones.

0.8.2 Capítulo V. Aproximación de la barrera de difusión de gas

El *Capítulo V* puede considerarse el punto de inflexión de esta tesis, donde cambia el paradigma, y los conocimientos desarrollados suponen un gran paso en la fabricación de polímeros celulares mediante el espumado por disolución de gas. De este capítulo cabe destacar los siguientes logros:

- Se ha desarrollado una nueva técnica basada en una barrera de difusión de gas para mantener una concentración de gas lo más alta posible en la matriz polimérica en el momento del espumado.
- El incremento de la concentración de gas en los bordes ha permitido obtener una estructura celular en los bordes del polímero (**Figura 0.8**). Por lo tanto, el espesor de las pieles sólidas se ha reducido extremadamente obteniendo polímeros completamente espumados (**Figura 0.9**).
- El método de la barrera de difusión de gas se ha probado principalmente en PMMA. Sin embargo, también se han obtenido resultados exitosos en otras matrices poliméricas (PS, PC y PCL).

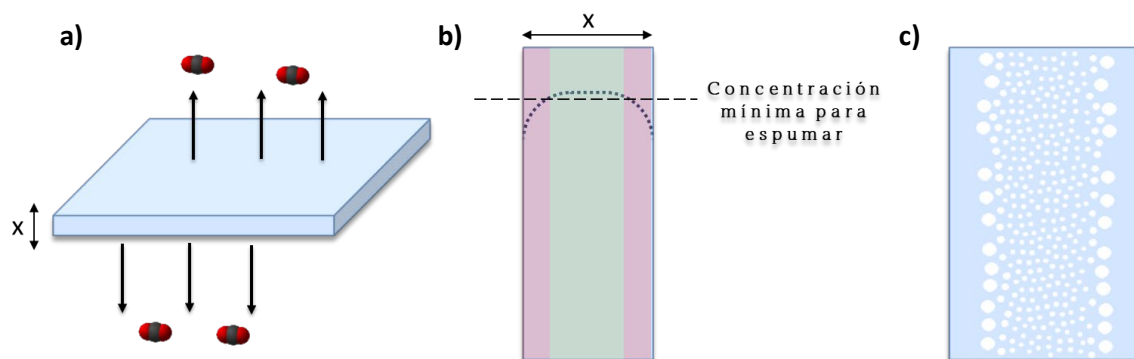


Figura 0.8. Esquemas de a) la difusividad del gas a través de una lámina polimérica, b) la concentración de gas mínima para alcanzar el espumado, y c) la estructura celular con pieles sólidas en los bordes.

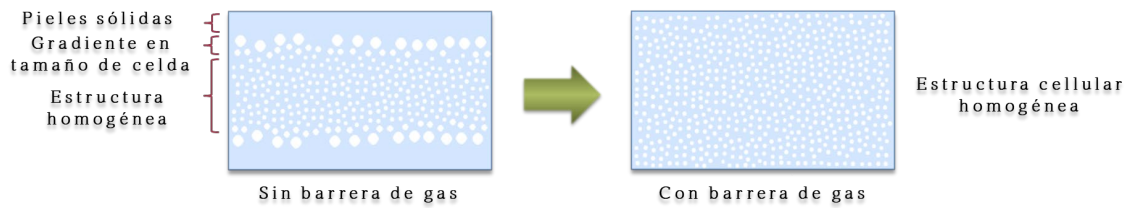


Figura 0.9. Esquema de la estructura celular empleando o no la técnica de la barrera de difusión de gas.

- Además de la eliminación de las pieles sólidas durante el proceso de espumado, la incorporación de la barrera de difusión de gas a las superficies poliméricas ha permitido generar porosidad en dichas superficies por nucleación heterogénea.
- Por otro lado, el espumado en muestras más finas (films), las cuales no podían espumarse por el proceso de GDF, se ha alcanzado con la incorporación de esta técnica. De nuevo, se produjeron films completamente espumados sin pieles sólidas y sin limitar su expansión, siendo posible la obtención de espumas de baja densidad a partir de films delgados.
- Junto a todos los beneficios mencionados del método de barrera de difusión de gas, cabe destacar que esta técnica, y el espumado por disolución de gas, cumplen los requisitos para ser escalables a nivel industrial, siendo posible producir este tipo de materiales en mayores dimensiones.

Por lo tanto, se ha evitado la formación de las pieles sólidas comunes en los bordes de los polímeros celulares durante el proceso de espumado, independientemente del grosor de la muestra, mientras que se ha formado una estructura celular adicional en las superficies externas. De este modo, se ha cumplido claramente uno de los principales objetivos de esta tesis.

El siguiente paso en la lista ha sido evaluar esta aproximación con el reto de espumar fibras poliméricas con diámetros en el rango micrométrico. A continuación, se resumen los principales logros:

- El uso de la barrera de difusión de gas ha permitido obtener fibras huecas. En este caso, el PVOH como barrera de difusión de gas es capaz de mantener una concentración de gas suficiente en el interior de una fibra (diámetro en torno a 5 μm), siendo eficaz en términos de espumado independientemente de la geometría de la muestra.
- Además, el espumado por disolución de gas, como proceso bastante versátil, ha permitido modificar la morfología de las fibras mediante los parámetros de espumado. Las fibras huecas con alta porosidad en su superficie se produjeron

mediante espumado en un solo paso (*one-step foaming*), mientras que las fibras huecas con superficie lisa se obtuvieron empleando un proceso de espumado en dos pasos (*two-steps foaming*). En ambos casos, el área superficial de cada fibra individual se ha incrementado significativamente, una propiedad interesante para los sistemas de administración de fármacos.

Por lo tanto, el método de barrera de difusión de gas empleado en esta tesis ha permitido alcanzar los siguientes objetivos: evitar la formación de pieles sólidas, obtener polímeros completamente espumados (incluidos films delgados) independientemente del espesor de la muestra, espumar microfibras poliméricas y permitir nuevas aplicaciones para polímeros porosos.

0.8.3 Capítulo VI. Estructuras de celda abierta

De acuerdo con la estructura de esta tesis, en este capítulo se han llevado a cabo el estudio y la producción de estructuras de celda abierta en films delgados. De este capítulo se han obtenido los siguientes puntos:

- Se ha realizado un amplio estudio sobre la formación de estructuras de celda abierta empleando mezclas de PMMA/MAM. Se han utilizado bajos y altos contenidos de MAM en dos tecnologías de producción diferentes (fuera del equilibrio, es decir, extrusión; y cerca del equilibrio, es decir, evaporación del solvente), y se han comparado los materiales obtenidos para comprender los parámetros clave en la obtención de estructuras interconectadas.
- La ruta de producción resultó ser más decisiva de lo esperado. A bajos contenidos de MAM, el tamaño de las micelas esféricas formadas por el copolímero presentaba diferencias significativas entre la extrusión y la evaporación del solvente (de decenas a cientos de nanómetros, respectivamente). Según la nucleación heterogénea, el tamaño de las micelas determinará el tamaño de celda de la estructura celular, siendo más adecuadas las micelas más pequeñas para producir polímeros nanocelulares.
- Por otro lado, una nanoestructuración co-continua promovida por altos contenidos de MAM deriva en espumas nanocelulares de celda abierta independientemente de la ruta de producción, siendo el MAM la fase que controla la nanoestructuración.
- Además, en este trabajo se proporciona la primera confirmación experimental directa de que la nucleación se produce en la fase PBA del copolímero MAM. Se ha demostrado que se forma un núcleo de PMMA dentro de cada celda (con paredes

celulares de PMMA también), afirmando que la nucleación y luego, la expansión del polímero se ha localizado entre ellas, es decir, en la fase de PBA.

- En cuanto a las pieles sólidas, las estructuras celulares fabricadas a partir de mezclas de PMMA/MAM presentaron espesores de piel sólida menores que las de PMMA homopolímero debido al efecto de la nucleación heterogénea. No obstante, estas muestras siguen siendo inadecuadas para aplicaciones de filtración sin una mayor reducción de la piel sólida.

Por lo tanto, la ruta más apropiada para producir estructuras de celda abierta en films delgados (la ruta cercana al equilibrio mediante evaporación del solvente) ha resultado el uso de mezclas de PMMA/MAM a altos contenidos de MAM. Aunque estos resultados se lograron espumando los films en un molde metálico limitando su expansión, los conocimientos desarrollados en esta tesis se han extrapolado al segundo trabajo de este capítulo para producir films nanocelulares de celda abierta sin pieles sólidas en los bordes. Los principales logros son:

- Se ha combinado una amplia selección de tres PMMA y cuatro MAM para estudiar la producción de nanoestructuras de celda abierta en función de sus propiedades físicas y su nanoestructuración.
- Tres aspectos clave han sido decisivos para conseguir estructuras de celda abierta: el contenido en MAM, la fase PBA que controla la nucleación y el endurecimiento por deformación que determina el crecimiento celular.
- En primer lugar, un alto contenido en MAM favorece una nanoestructuración co-continua que, en algunos casos, evoluciona hacia una estructura de celda abierta. Sin embargo, este trabajo evidenció que deben tenerse en cuenta más aspectos en función del grado de MAM.
- En segundo lugar, la presencia de PBA (es decir, el bloque blando del copolímero MAM) proporciona suficientes puntos de nucleación a lo largo de sus dominios, lo que permite conseguir estructuras totalmente interconectadas.
- Y, en tercer lugar, la viscosidad de la matriz polimérica jugó un papel crítico para conseguir estructuras nanocelulares siendo posible en aquellos MAM que presentan un alto coeficiente de endurecimiento por deformación. Por el contrario, las mezclas a partir de MAM con propiedades viscoelásticas "blandas" (es decir, sin presentar endurecimiento por deformación) permiten alcanzar mayores expansiones celulares

obteniendo estructuras microcelulares debido a la degeneración celular durante la expansión.

- Como colofón, la principal novedad de este trabajo fue conseguir estructuras de celda abierta en films delgados sin pieles sólidas incorporando la aproximación de la barrera de difusión de gas. Ambos objetivos (espumar films y evitar la formación de las pieles sólidas en los bordes) se han superado con éxito para proporcionar características adecuadas para el uso de estas estructuras interconectadas en nuevas aplicaciones.

Así, en este capítulo se ha optimizado la producción de las estructuras de celda abierta, estudiando e identificando los parámetros clave para ello. Además, se ha desarrollado una nueva generación de materiales porosos producidos por espumado por disolución de gas mediante la fabricación de estructuras de celda abierta sin pieles sólidas, permitiendo su uso en aplicaciones como filtración, sensores, separación de gases y aislamiento acústico.

0.8.4 Capítulo VII. Aplicaciones

Algunas de las preguntas que la gente se hace con más frecuencia sobre la investigación son "*¿para qué sirve la investigación?*" y "*¿cómo podría influir la investigación en su vida cotidiana?*". En esta tesis se han empleado los avances obtenidos en el campo de los polímeros celulares para dar esas respuestas, buscando nuevas aplicaciones para estos materiales. Incluso quizás algún día, puedan convertirse en productos comerciales capaces de ayudar a la sociedad y la tecnología, recompensando todos los esfuerzos realizados en esta tesis.

En este capítulo, se han evaluado diversas aplicaciones en polímeros celulares producidos gracias a las ventajas estudiadas en esta tesis mediante la técnica de la barrera de difusión de gas.

En primer lugar, las fibras huecas con área superficial mejorada producidas en el *Capítulo V* se han probado como dispositivos de administración local de fármacos:

- Aprovechando la morfología única de las fibras y las propiedades del PCL (mecánicamente estable, biocompatible y biodegradable), las fibras se han probado como sistemas de administración de fármacos.
- La carga de fármaco se ha realizado mediante impregnación supercrítica de CO₂ alcanzando entre un 10-15 % en peso de carga de ibuprofeno dependiendo de la morfología porosa.
- La liberación de fármaco en agua mostró que las fibras huecas con porosidad superficial mostraron una liberación constante durante un largo periodo de tiempo

(un día y medio), siendo adecuadas para aplicaciones de liberación local de fármacos colocados quirúrgicamente en el cuerpo o de aplicación cutánea como apósitos para heridas. Por el contrario, las fibras sólidas mostraron una rápida liberación del fármaco que puede ser perjudicial para la salud en este tipo de aplicaciones (**Figura 0.10**).

- Por lo tanto, la mejora del área superficial debida a la utilización de la barrera de difusión de gas durante el proceso de espumado ha dado lugar a fibras huecas con propiedades adecuadas en aplicaciones biomédicas.

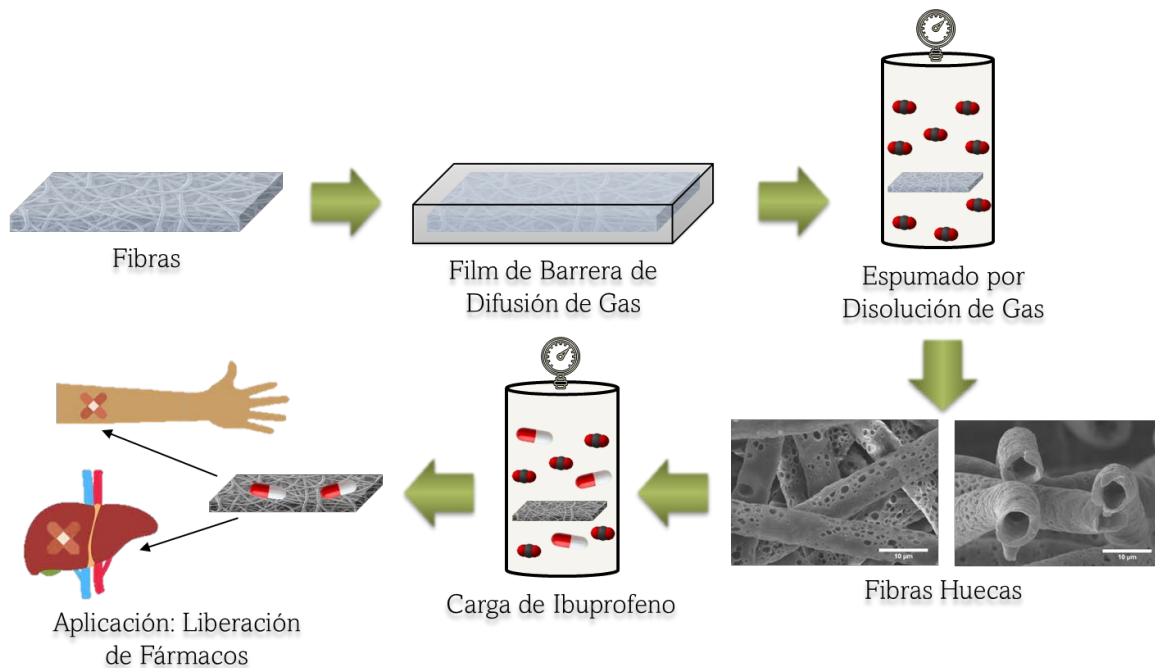


Figura 0.10. Esquema de la fabricación de fibras huecas, carga de ibuprofeno, y aplicación en liberación de fármacos.

Además, en esta tesis se ha probado como novedad otra aplicación interesante de estas fibras huecas, evaluándolas como sensores electroquímicos. De este trabajo se pueden destacar las siguientes cuestiones:

- Se han fabricado microfibras huecas con porosidad en su superficie mediante espumado por disolución de gas empleando la técnica de barrera de difusión de gas.
- Se ha incorporado a las fibras un polímero conductor (PEDOT:PSS) como requisito básico para que funcionaran como dispositivos electroquímicos antes y después del espumado con fines comparativos. Se demostró que las fibras de PCL puro no pueden funcionar para esa aplicación debido a su comportamiento de aislante eléctrico.

- La incorporación del polímero conductor se llevó a cabo de diferentes maneras: añadido a las fibras sólidas sin espumar, añadido a las fibras sólidas antes de espumar y añadido a las fibras espumadas. Todas ellas, junto con las fibras de PCL puro, se caracterizaron mediante voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica.
- Como era de esperar, la cantidad de PEDOT:PSS transferida a las fibras aumentó en función del área superficial de las fibras, siendo posible alcanzar mayores cargas incorporándolo tras el espumado. Una fina capa (cientos de nanómetros) de PEDOT:PSS recubre cada fibra individualmente, obteniéndose la funcionalización deseada.
- Aunque la incorporación del PEDOT:PSS antes del espumado resulta en una cantidad transferida menor, el espumado permitió mejorar la adhesión entre ambos polímeros, así como mejorar su dispersión. De hecho, tras el espumado, el polímero conductor se situó tanto por fuera como por dentro de cada fibra, aumentando la respuesta electroquímica.
- Aunque todas las fibras con recubrimiento de PEDOT:PSS presentaron buenas respuestas electroquímicas, las fibras espumadas proporcionaron el mejor rendimiento. Ciertamente, la mayor cantidad de polímero conductor transferido a las fibras ya espumadas permite mayores respuestas electroquímicas. Por otra parte, la respuesta electroquímica, la sensibilidad y la reproducibilidad de los sensores mejoraron sustancialmente en las fibras huecas obtenidas por espumado tras el procedimiento de recubrimiento sin perder eficacia hasta 50 ciclos de medidas.

En cuanto a las aplicaciones sugeridas para las fibras huecas, el rendimiento tanto en la liberación de fármacos como en sensores se incrementó mediante los procedimientos de espumado que emplean la aproximación de la barrera de difusión de gas. Por un lado, se obtuvo una liberación controlada del fármaco y, por otro, el espumado permitió aumentar la respuesta de los sensores independientemente de la incorporación del polímero conductor (es decir, antes o después del espumado). Las propiedades mejoradas dadas por su alta superficie han permitido nuevas aplicaciones para los polímeros celulares, que es uno de los objetivos de esta tesis, ampliando así el rango de aplicación de estos materiales porosos.

Buscando nuevas aplicaciones adicionales para los polímeros celulares, se han evaluado films con nanoestructuras de celda abierta y sin pieles sólidas en los bordes en aplicaciones de separación de gases. Los logros más destacables de este trabajo son los siguientes:

- Por primera vez se han producido membranas porosas con láminas densas de espesor controlado en los bordes mediante el espumado por disolución de gas. De nuevo, la aproximación de la barrera de difusión de gas ha permitido alcanzar este objetivo.
- El rendimiento de estas membranas en aplicaciones de separación de gases se ha llevado a cabo en un dispositivo basado en la diferencia de presión a ambos lados de la membrana (*time-lag*), estudiando la permeabilidad, selectividad y permeancia de varios gases.
- Se han creado estructuras totalmente interconectadas gracias a partir de la nanoestructuración del copolímero MAM, actuando como soporte mecánico de la membrana sin resistencia al flujo de gas. Además, la interconexión de la estructura celular se ha demostrado mediante cálculos teóricos de la lámina sólida efectiva a lo largo de la membrana, obteniéndose espesores inferiores a las bordes sólidos medidos.
- El espesor de las capas densas en los bordes ha sido controlado por la barrera de difusión de gas, aumentando la permeancia al reducirlas. Las capas densas actuaron como capa selectiva, siendo el par de gases CO₂/N₂ el que mostró mejor comportamiento para los procesos de separación de gases.
- Se ha desarrollado una nueva metodología basada en técnicas respetuosas con el medio ambiente (sin utilizar disolventes peligrosos ni generar residuos), para producir membranas porosas que pueden emplearse en aplicaciones de separación de gases. Por lo tanto, estas membranas podrían ser utilizadas en un ciclo de CO₂, donde la recuperación de CO₂ se utilizaría para fabricar nuevas membranas, siendo un proceso circular y sostenible (**Figura 0.11**).

Como conclusión de este capítulo, cabe destacar que la nueva generación de polímeros celulares producidos a partir del uso de la barrera de difusión de gas ha demostrado ser válida en aplicaciones como el suministro de fármacos, sensores y la separación de gases. Por lo tanto, el objetivo de ampliar la gama de aplicaciones de los polímeros celulares se ha cumplido plenamente.

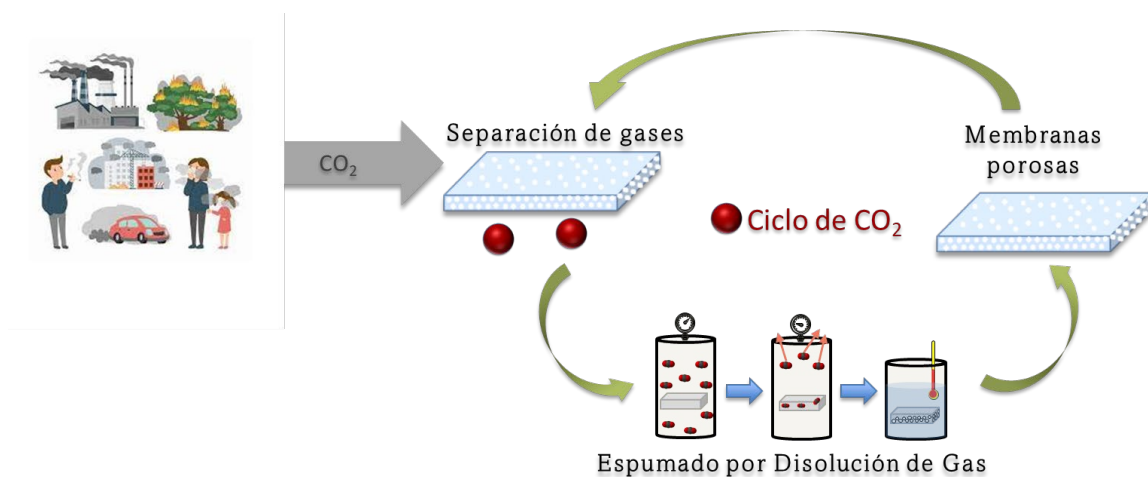


Figura 0.11. Esquema del ciclo sostenible de CO₂ para la separación de gases y producción de nuevas membranas.

0.9 Trabajo futuro

Esta tesis es la primera investigación centrada en el estudio de los mecanismos del GDF con el objetivo de evitar la formación de las pieles sólidas en los bordes de los polímeros celulares. Aunque en esta investigación se han realizado avances científicos significativos, en esta sección se resumen algunas ideas para futuros trabajos:

- De acuerdo con el proceso de saturación, no se ha explorado suficientemente la influencia del peso molecular en la mezcla polímero-gas. Sería interesante analizar el comportamiento retrógrado en sistemas PMMA-CO₂ con pesos moleculares elevados (> 500 000 g/mol).
- El enfoque de barrera de difusión de gas presentado en esta tesis puede emplearse en cualquier matriz polimérica con el mismo propósito. Además, la técnica de incorporación, así como el GDF, son técnicas fácilmente escalables para producir piezas de mayores dimensiones. Por lo tanto, se pueden producir prototipos a gran escala para seguir probando las nuevas aplicaciones mostradas en esta tesis.
- Otra ventaja del enfoque de la barrera de difusión de gas es la posibilidad de espumar piezas extremadamente finas. Una cuestión interesante sería intentar espumar fibras poliméricas (o cualquier pieza basada en polímeros) con dimensiones nanométricas. Generalmente, la obtención de materiales porosos con áreas superficiales elevadas en el rango nanométrico presenta tantas dificultades como interés. Este problema puede resolverse mediante el uso de la aproximación de la barrera de difusión de gas.

- Las mezclas de PMMA/MAM ofrecen una variedad de nanoestructuras interesantes modificando el contenido de MAM, las propiedades físicas del MAM o la fase PBA, entre otras. Por lo tanto, existe un amplio abanico de posibilidades relacionadas con la estructura celular final con el objetivo de diseñarlas en función de los requerimientos de cada aplicación.
- En cuanto a las espumas de celda abierta producidas a partir de mezclas de PMMA/MAM, la densidad relativa en polímeros nanocelulares puede optimizarse a partir del control de los parámetros de espumado, por ejemplo, añadiendo un proceso de espumado en dos pasos.
- La obtención de polímeros celulares sin pieles sólidas en los bordes supone un logro muy destacable en este campo. Por ello, es interesante el estudio de las propiedades físicas de estos materiales mejorados. Por ejemplo, se podrían conseguir densidades relativas más bajas, conductividades térmicas más bajas reduciendo la contribución de la fase sólida en los bordes, aumentar su área superficial para que actúen como adhesivos, o incluso obtener estructuras celulares homogéneas que mejoren la transmisión de la luz en polímeros nanocelulares semitransparentes.
- En esta tesis se han presentado algunas aplicaciones nuevas de los polímeros celulares, como la administración de fármacos, la detección en sensores y la separación de gases. Sin embargo, es necesario seguir investigando sobre estas aplicaciones para que se conviertan en un producto comercial.

Por ejemplo, puede llevarse a cabo un control más preciso de la carga de fármaco modificando las condiciones de saturación durante la impregnación. Además, pueden realizarse ensayos in vivo en contacto con células vivas con el fin de validar la biocompatibilidad y la no toxicidad de estas fibras para aplicaciones biomédicas.

De cara al desarrollo de mejores dispositivos sensores, tanto los procedimientos de funcionalización como los parámetros de espumado pueden optimizarse aún más para combinar y maximizar las ventajas de las mayores cargas de polímero conductor y la interacción/dispersión dentro de las fibras porosas poliméricas.

En la aplicación de separación de gases, la metodología para crear membranas porosas con morfología asimétrica es muy adecuada en esa aplicación. Así, esta técnica puede extrapolarse a otros polímeros con mejores propiedades selectivas, eligiendo la matriz polimérica para obtener el mejor rendimiento en función del par de gases que se desee separar.

Como conclusión, las limitaciones superadas en el proceso de GDF han permitido nuevas aplicaciones para los polímeros celulares, pero este camino no ha hecho más que comenzar con esta tesis. Ciertamente, la aproximación de la barrera de difusión de gas se ha desarrollado de la manera más adecuada para ser incorporada directamente a los procesos de GDF de una forma sencilla. El estudio de las propiedades físicas de estos materiales porosos mejorados y su rango de aplicaciones debe ser investigado en profundidad con el objetivo de ofrecer soluciones a muchos sectores industriales, a la sociedad y a la tecnología. Esta humilde contribución al campo de los polímeros celulares está llamada a situar a estos materiales porosos en la vanguardia de los materiales avanzados del futuro.

0.10 Referencias

1. Chalmin; Philippe The History of Plastics: From the Capitol to the Tarpeian Rock. *Open Ed. Journals. Fact Reports* **2019**, 6–11.
2. Janssens, V. Plastics – the Facts 2022. **2022**, 81.
3. Rusu, L.C.; Ardelean, L.C.; Jitariu, A.A.; Miu, C.A.; Streian, C.G. An Insight into the Structural Diversity and Clinical Applicability of Polyurethanes in Biomedicine. *Polym.* **2020**, Vol. 12, Page 1197 **2020**, 12, 1197, doi:10.3390/POLYM12051197.
4. Eaves, D. *Handbook of Polymer Foams*; Eaves, D., Ed.; Rapra Technology Limited, 1993; Vol. 31; ISBN 1859573886.
5. Hooke, R. *Micrographia, or, Some Physiological Descriptions of Minute Bodies Made by Magnifying Glasses, with Observations and Inquiries Thereupon*; Dover Publications, 2003; ISBN 9780486495644.
6. D. Klemptner, Vahid Sendijarević, R.A. Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology. *Choice Rev. Online* **2004**, 42, 42-1564-42-1564, doi:10.5860/choice.42-1564.
7. Kumar, V.; Suh, N.P. A Process for Making Microcellular Thermoplastic Parts. *Polym. Eng. Sci.* **1990**, 30, 1323–1329, doi:10.1002/pen.760302010.
8. Sorrentino, L.; Aurilia, M.; Iannace, S. Polymeric Foams from High-Performance Thermoplastics. *Adv. Polym. Technol.* **2011**, 30, 234–243, doi:10.1002/ADV.20219.
9. Okolieocha, C.; Raps, D.; Subramaniam, K.; Altstädt, V. Microcellular to Nanocellular Polymer Foams: Progress (2004-2015) and Future Directions - A Review. *Eur. Polym. J.* **2015**, 73, 500–519.
10. Notario, B.; Pinto, J.; Rodríguez-Pérez, M.A. Nanoporous Polymeric Materials: A New Class of Materials with Enhanced Properties. *Prog. Mater. Sci.* **2016**, 78–79, 93–139, doi:10.1016/j.pmatsci.2016.02.002.
11. Costeux, S. CO₂-Blown Nanocellular Foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 41293, doi:10.1002/app.41293.
12. Notario, B.; Pinto, J.; Rodríguez-Pérez, M.A. Towards a New Generation of Polymeric Foams: PMMA Nanocellular Foams with Enhanced Physical Properties. *Polymer (Guildf)*. **2015**, 63, 116–126, doi:10.1016/j.polymer.2015.03.003.
13. Reglero Ruiz, J.A.; Dumon, M.; Pinto, J.; Rodríguez-Pérez, M.A. Low-Density Nanocellular Foams Produced by High-Pressure Carbon Dioxide. *Macromol. Mater. Eng.* **2011**, 296, 752–759, doi:10.1002/mame.201000346.
14. Shimbo, M.; Higashitani, I.; Miyano, Y. Mechanism of Strength Improvement of Foamed Plastics Having Fine Cell. *J. Cell. Plast.* **2007**, 43, 157–167, doi:10.1177/0021955X06075585.
15. Miller, D.; Kumar, V. Microcellular and Nanocellular Solid-State Polyetherimide (PEI) Foams Using Sub-Critical Carbon Dioxide II. Tensile and Impact Properties. *Polymer (Guildf)*. **2011**, 52, 2910–2919, doi:10.1016/J.POLYMER.2011.04.049.
16. Schmidt, D.; Raman, V.I.; Egger, C.; du Fresne, C.; Schädler, V. Templated Cross-Linking Reactions for Designing Nanoporous Materials. *Mater. Sci. Eng. C* **2007**, 27, 1487–1490, doi:10.1016/J.MSEC.2006.06.028.
17. Notario, B.; Pinto, J.; Solorzano, E.; de Saja, J.A.; Dumon, M.; Rodríguez-Pérez, M.A. Experimental Validation of the Knudsen Effect in Nanocellular Polymeric Foams. *Polymer (Guildf)*. **2015**, 56, 57–67, doi:10.1016/J.POLYMER.2014.10.006.
18. Martín-de León, J.; Bernardo, V.; Ángel Rodríguez-Pérez Martín-de León, M.J.; Bernardo, V.; Á Rodríguez-Pérez, M. Key Production Parameters to Obtain Transparent Nanocellular PMMA. *Macromol. Mater. Eng.* **2017**, 302, 1700343, doi:10.1002/MAME.201700343.
19. Pisal, A.A.; Venkateswara Rao, A. Development of Hydrophobic and Optically Transparent

- Monolithic Silica Aerogels for Window Panel Applications. *J. Porous Mater.* **2017**, *24*, 685–695, doi:10.1007/S10934-016-0305-X/FIGURES/11.
20. Soleimani Dorcheh, A.; Abbasi, M.H. Silica Aerogel; Synthesis, Properties and Characterization. *J. Mater. Process. Technol.* **2008**, *199*, 10–26, doi:10.1016/J.JMATPROTEC.2007.10.060.
 21. Merillas, B.; Martín-De León, J.; Villafañe, F.; Rodríguez-Pérez, M.Á. Optical Properties of Polyisocyanurate–Polyurethane Aerogels: Study of the Scattering Mechanisms. *Nanomaterials* **2022**, *12*, 1522, doi:10.3390/NANO12091522/S1.
 22. Hentze, H.P.; Antonietti, M. Porous Polymers and Resins for Biotechnological and Biomedical Applications. *Rev. Mol. Biotechnol.* **2002**, *90*, 27–53, doi:10.1016/S1389-0352(01)00046-0.
 23. Qutaish, H.Q. Synthesis and Characterisation of Mesoporous Transition Metal Oxides Synthesis and Characterisation of Mesoporous Transition Metal Oxides Based on Soft-Templating Method Based on Soft-Templating Method.
 24. Zalusky, A.S.; Olayo-Valles, R.; Wolf, J.H.; Hillmyer, M.A. Ordered Nanoporous Polymers from Polystyrene-Polylactide Block Copolymers. **2002**, doi:10.1021/ja0278584.
 25. Dipietro, R.; Charlier, Y. The Use of Styrenic Copolymer Polyimide Nanofoams. *Polymer (Guildf)*. **1995**, *36*, 4855–4866.
 26. Hrubesh, L.W.; Pekala, R.W. Thermal Properties of Organic and Inorganic Aerogels. *J. Mater. Res.* **1994**, *9*, 731–738, doi:10.1557/jmr.1994.0731.
 27. Guo, H.; Kumar, V. Solid-State Poly(Methyl Methacrylate) (PMMA) Nanofoams. Part I: Low-Temperature CO₂ Sorption, Diffusion, and the Depression in PMMA Glass Transition. *Polymer (Guildf)*. **2015**, *57*, 157–163, doi:10.1016/J.POLYMER.2014.12.029.
 28. Mittal, V. *Polymer Nanocomposite Foams*; 2014; ISBN 9781466558137.
 29. Martín-de León, J.; Bernardo, V.; Rodríguez-Pérez, M. Low Density Nanocellular Polymers Based on PMMA Produced by Gas Dissolution Foaming: Fabrication and Cellular Structure Characterization. *Polymers (Basel)*. **2016**, *8*, 265, doi:10.3390/polym8070265.
 30. Wells, S.L.; Desimone, J. Co₂ Technology Platform: An Important Tool for Environmental Problem Solving. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2001**, *40*, 518–527, doi:10.1002/1521-3773(20010202)40:3<518::AID-ANIE518>3.0.CO;2-4.
 31. Jacobs, L.J.M.; Kemmere, M.F.; Keurentjes, J.T.F. Sustainable Polymer Foaming Using High Pressure Carbon Dioxide: A Review on Fundamentals, Processes and Applications. *Green Chem.* **2008**, *10*, 731–773, doi:10.1039/b801895b.
 32. Lee, S.-T. (Shau-T. *Foam Extrusion: Principles and Practice*; Technomic Pub. Co, 2000; ISBN 9781420014129.
 33. Rodríguez-Pérez, M.A.; Duijsens, A.; De Saja, J.A. Effect of Addition of EVA on the Technical Properties of Extruded Foam Profiles of Low-Density Polyethylene/EVA Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *68*, 1237–1244, doi:10.1002/(sici)1097-4628(19980523)68:8<1237::aid-app5>3.3.co;2-b.
 34. Rodríguez-Pérez, M.A.; Díez-Gutiérrez, S.; De Saja, J.A. The Recovery Behavior of Crosslinked Closed Cell Polyolefin Foams. *Polym. Eng. Sci.* **1998**, *38*, 831–837, doi:10.1002/pen.10248.
 35. Rodriguez-Perez, M.Á.; Almanza, O.; De Saja, J.A. Anomalous Thickness Increase in Crosslinked Closed Cell Polyolefin Foams During Heat Treatments. *J Appl Polym Sci* **1999**, *73*, 2825–2835, doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19990929)73:14<2825::AID-APP5>3.0.CO;2-C.
 36. Rodriguez-Perez, M.A.; Ruiz-Herrero, J.L.; Solorzano, E.; De Saja, J.A. Gas Diffusion in Polyolefin Foams during Creep Tests. Effect on Impact Behaviour and Recovery after Creep. <https://doi.org/10.1177/026248930602500402> **2006**, *25*, 221–236, doi:10.1177/026248930602500402.
 37. Almanza, O.; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A. The Microstructure of Polyethylene Foams Produced by a Nitrogen Solution Process. *Polymer (Guildf)*. **2001**, *42*, 7117–7126, doi:10.1016/S0032-3861(01)00107-0.
-

38. Rodríguez-Pérez, M.A.; Almanza, O.; Ruiz-Herrero, J.L.; De Saja, J.A. The Effect of Processing on the Structure and Properties of Crosslinked Closed Cell Polyethylene Foams. <https://doi.org/10.1177/026248930802700303> **2008**, *27*, 179–200, doi:10.1177/026248930802700303.
39. Solórzano, E.; Reglero, J.A.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Lehmus, D.; Wichmann, M.; de Saja, J.A. An Experimental Study on the Thermal Conductivity of Aluminium Foams by Using the Transient Plane Source Method. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2008**, *51*, 6259–6267, doi:10.1016/J.IJHEATMASSTRANSFER.2007.11.062.
40. Reglero, J.A.; Rodríguez-Peárez, M.A.; Solórzano, E.; de Saja, J.A. Aluminium Foams as a Filler for Leading Edges: Improvements in the Mechanical Behaviour under Bird Strike Impact Tests. *Mater. Des.* **2011**, *32*, 907–910, doi:10.1016/J.MATDES.2010.08.035.
41. Reglero Ruiz, J.A.; Dumon, M.; Pinto, J.; Rodríguez-Pérez, M.A. Low-Density Nanocellular Foams Produced by High-Pressure Carbon Dioxide. *Macromol. Mater. Eng.* **2011**, *296*, 752–759, doi:10.1002/MAME.201000346.
42. Reglero Ruiz, J.A.; Saiz-Arroyo, C.; Dumon, M.; Rodríguez-Perez, M.A.; Gonzalez, L. Production, Cellular Structure and Thermal Conductivity of Microcellular (Methyl Methacrylate)-(Butyl Acrylate)-(Methyl Methacrylate) Triblock Copolymers. *Polym. Int.* **2011**, *60*, 146–152, doi:10.1002/PI.2931.
43. Wang, Y.; Rodriguez-Perez, M.A.; Reis, R.L.; Mano, J.F. Thermal and Thermomechanical Behaviour of Polycaprolactone and Starch/Polycaprolactone Blends for Biomedical Applications. *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, *290*, 792–801, doi:10.1002/mame.200500003.
44. Rodriguez-Perez, M.A.; Simoes, R.D.; Roman-Lorza, S.; Alvarez-Lainez, M.; Montoya-Mesa, C.; Constantino, C.J.L.; Saja, J.A. de Foaming of EVA/Starch Blends: Characterization of the Structure, Physical Properties, and Biodegradability. *Polym. Eng. Sci.* **2012**, doi:DOI 10.1002/pen.22046.
45. Bernardo, V.; Martín-de León, J.; Laguna-Gutiérrez, E.; Rodríguez-Pérez, M.Á. PMMA-Sepiolite Nanocomposites as New Promising Materials for the Production of Nanocellular Polymers. *Eur. Polym. J.* **2017**, *96*, 10–26, doi:10.1016/J.EURPOLYMJ.2017.09.002.
46. Saiz-Arroyo, C.; Escudero, J.; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A. Improving the Structure and Physical Properties of LDPE Foams Using Silica Nanoparticles as an Additive. <https://doi.org/10.1177/026248931103000202> **2011**, *30*, 63–78, doi:10.1177/026248931103000202.
47. Santiago-Calvo, M.; Blasco, V.; Ruiz, C.; París, R.; Villafañe, F.; Rodríguez-Pérez, M.Á. Improvement of Thermal and Mechanical Properties by Control of Formulations in Rigid Polyurethane Foams from Polyols Functionalized with Graphene Oxide. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 1–10, doi:10.1002/app.47474.
48. Santiago-Calvo, M.; Blasco, V.; Ruiz, C.; París, R.; Villafañe, F.; Rodríguez-Pérez, M.Á. Synthesis, Characterization and Physical Properties of Rigid Polyurethane Foams Prepared with Poly(Propylene Oxide) Polyols Containing Graphene Oxide. *Eur. Polym. J.* **2017**, *97*, 230–240, doi:10.1016/J.EURPOLYMJ.2017.10.013.
49. Santiago-Calvo, M.; Tirado-Mediavilla, J.; Rauhe, J.C.; Jensen, L.R.; Ruiz-Herrero, J.L.; Villafañe, F.; Rodríguez-Pérez, M.Á. Evaluation of the Thermal Conductivity and Mechanical Properties of Water Blown Polyurethane Rigid Foams Reinforced with Carbon Nanofibers. *Eur. Polym. J.* **2018**, *108*, 98–106, doi:10.1016/J.EURPOLYMJ.2018.08.051.
50. Santiago-Calvo, M.; Tirado-Mediavilla, J.; Ruiz-Herrero, J.L.; Rodríguez-Pérez, M.Á.; Villafañe, F. The Effects of Functional Nanofillers on the Reaction Kinetics, Microstructure, Thermal and Mechanical Properties of Water Blown Rigid Polyurethane Foams. *Polymer (Guildf)*. **2018**, *150*, 138–149, doi:10.1016/J.POLYMER.2018.07.029.
51. Pinto, J.; Dumon, M.; Rodriguez-Perez, M.A.; Garcia, R.; Dietz, C. Block Copolymers Self-Assembly Allows Obtaining Tunable Micro or Nanoporous Membranes or Depth Filters Based on PMMA; Fabrication Method and Nanostructures. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 4656–4663,

- doi:10.1021/jp409803u.
52. Bernardo, V.; Martín-de León, J.; Pinto, J.; Catelani, T.; Athanassiou, A.; Rodríguez-Pérez, M.A. Low-Density PMMA/MAM Nanocellular Polymers Using Low MAM Contents: Production and Characterization. *Polymer (Guildf)*. **2019**, *163*, 115–124, doi:10.1016/j.polymer.2018.12.057.
 53. Merillas, B.; Martín-De León, J.; Villafañ, F.; Rodríguez-Pérez, M.A. Transparent Polyisocyanurate-Polyurethane-Based Aerogels: Key Aspects on the Synthesis and Their Porous Structures. *Cite This ACS Appl. Polym. Mater* **2021**, *2021*, 4607–4615, doi:10.1021/acsapm.1c00712.
 54. Sanchez-Calderon, I.; Bernardo, V.; Cuadra-Rodríguez, D.; Martín-de León, J.; Rodríguez-Pérez, M.Á. Micronization as a Solution for Enhancing the Thermal Insulation of Nanocellular Poly (Methyl-Methacrylate) (PMMA). *Polymer (Guildf)*. **2022**, *261*, doi:10.1016/j.polymer.2022.125397.
 55. Sánchez-Calderón, I.; Bernardo, V.; Martín-de-León, J.; Rodríguez-Pérez, M.Á. Thermal Conductivity of Low-Density Micro-and Nanocellular Poly(Methyl-Methacrylate) (PMMA): Experimental and Modeling. *Mater. Des.* **2022**, *221*, 110938, doi:10.1016/J.MATDES.2022.110938.
 56. Azdast, T.; Hasanzadeh, R. Increasing Cell Density/Decreasing Cell Size to Produce Microcellular and Nanocellular Thermoplastic Foams: A Review: *J. Cell. Plast.* **2020**, *57*, 769–797, doi:10.1177/0021955X20959301.
 57. Olson, D.A.; Chen, L.; Hillmyer, M.A. Templating Nanoporous Polymers with Ordered Block Copolymers †., doi:10.1021/cm702239k.
 58. Jackson, E.A.; Hillmyer, M.A. Nanoporous Membranes Derived from Block Copolymers: From Drug Delivery to Water Filtration. **2010**, doi:10.1021/nn1014006.
 59. Liu, S.; Duvigneau, J.; Vancso, G.J. Nanocellular Polymer Foams as Promising High Performance Thermal Insulation Materials. *Eur. Polym. J.* **2015**, *65*, 33–45, doi:10.1016/J.EURPOLYMJ.2015.01.039.
 60. Goel, S.K.; Beckman, E.J. Nucleation and Growth in Microcellular Materials: Supercritical CO₂ as Foaming Agent. *AIChE J.* **1995**, *41*, 357–367, doi:10.1002/aic.690410217.
 61. Guo, H.; Nicolae, A.; Kumar, V. Solid-State Poly(Methyl Methacrylate) (PMMA) Nanofoams. Part II: Low-Temperature Solid-State Process Space Using CO₂ and the Resulting Morphologies. *Polymer (Guildf)*. **2015**, *70*, 231–241, doi:10.1016/J.POLYMER.2015.06.031.
 62. Pantoula, M.; Panayiotou, C. Sorption and Swelling in Glassy Polymer/Carbon Dioxide Systems: Part I. Sorption. *J. Supercrit. Fluids* **2006**, *37*, 254–262, doi:10.1016/j.supflu.2005.11.001.
 63. Zhang, Z.; 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, doi:10.1002/(SICI)1099-0488(19980430)36:6<977::AID-POLB5>3.0.CO;2-D.
 64. Shafi, M.A.; Joshi, K.; Flumerfelt, R.W. Bubble Size Distributions in Freely Expanded Polymer Foams. *Chem. Eng. Sci.* **1997**, *52*, 635–644, doi:10.1016/S0009-2509(96)00433-2.
 65. Yang, J.; Jiang, T.; Liu, B.; Zhang, C.; Zeng, X.; He, L.; Gong, W. Experimental and Numerical Analysis of Bubble Nucleation in Foaming Polymer. *Mater. Des.* **2021**, *203*, 109577, doi:10.1016/j.matdes.2021.109577.
 66. Webb, K.F.; Teja, A.S. Solubility and Diffusion of Carbon Dioxide in Polymers. *Fluid Phase Equilib.* **1999**, *158–160*, 1029–1034, doi:10.1016/s0378-3812(99)00153-3.
 67. Crank, J. The Mathematics of Diffusion. **1979**, doi:10.1016/0306-4549(77)90072-X.
 68. Colton, J.S.; Suh, N.P. The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam with Additives: Part I: Theoretical Considerations. *Polym. Eng. Sci.* **1987**, *27*, 493–499, doi:10.1002/pen.760270703.
 69. Reglero Ruiz, J.A.; Viot, P.; Dumon, M. Microcellular Foaming of Polymethylmethacrylate in a Batch Supercritical CO₂ Process: Effect of Microstructure on Compression Behavior. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *118*, 320–331, doi:10.1002/app.32351.
 70. Satish, K.; Eric, J.; Goel, S.K.; Beckman, E.J. Generation of Microcellular Polymeric Foams Using

- Supercritical Carbon Dioxid ... *Polym. Eng. Sci.* **1994**, *34*, 1148–1156, doi:10.1002/pen.760341408.
71. Pinto, J.; Pardo, S.; Solorzano, E.; Rodriguez-Perez, M.A.; Dumon, M.; De Saja, J.A. Solid Skin Characterization of PMMA/MAM Foams Fabricated by Gas Dissolution Foaming over a Range of Pressures. *Defect Diffus. Forum* **2012**, *326–328*, 434–439, doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.326-328.434.
 72. Kumar, V.; Weller, J.E. A Model for the Unfoamed Skin on Microcellular Foams. *Polym. Eng. Sci.* **1994**, *34*, 169–173, doi:10.1002/pen.760340302.
 73. Kim, J.; Kim, S.S.; Park, M.; Jang, M. Effects of Precursor Properties on the Preparation of Polyethylene Hollow Fiber Membranes by Stretching. *J. Memb. Sci.* **2008**, *318*, 201–209, doi:10.1016/J.MEMSCI.2008.02.050.
 74. Qiu, R.; Zhang, X.L.; Qiao, R.; Li, Y.; Kim, Y. Il; Kang, Y.S. CuNi Dendritic Material: Synthesis, Mechanism Discussion, and Application as Glucose Sensor. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4174–4180, doi:10.1021/CM070638A/ASSET/IMAGES/LARGE/CM070638AF00015.JPEG.
 75. Germain, J.; Fréchet, J.M.J.; Svec, F. Nanoporous Polymers for Hydrogen Storage. *Small* **2009**, *5*, 1098–1111, doi:10.1002/smll.200801762.
 76. Visvanathan, C.; Ben Aim, R.; Parameshwaran, K. Membrane Separation Bioreactors for Wastewater Treatment. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2000**, *30*, 1–48.
 77. Park, C.P. Perforated Foams 1999.
 78. Pinto, J.; Reglero-Ruiz, J.A.; Dumon, M.; Rodriguez-Perez, M.A. Temperature Influence and CO₂ Transport in Foaming Processes of Poly(Methyl Methacrylate)-Block Copolymer Nanocellular and Microcellular Foams. *J. Supercrit. Fluids* **2014**, *94*, 198–205, doi:10.1016/j.supflu.2014.07.021.
 79. Colton, J.S.; Suh, N.P. The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam with Additives: Part II: Experimentl Results and Discussion. *Polym. Eng. Sci.* **1987**, *27*, 485–492, doi:10.1002/pen.760270702.
 80. Kumar, V.; Weller, J. Production of Microcellular Polycarbonate Using Carbon Dioxide for Bubble Nucleation. *J. Manuf. Sci. Eng. Trans. ASME* **1994**, *116*, 413–420, doi:10.1115/1.2902122.
 81. Ruckdäschel, H.; Gutmann, P.; Altstädt, V.; Schmalz, H.; Müller, A.H.E.; Ruckdäschel, H.; Gutmann, P.; Altstädt, V.; Schmalz, H.; Müller, A.H.E. Foaming of Microstructured and Nanostructured Polymer Blends. *Adv Polym Sci* **2009**, *227*, 199–252, doi:10.1007/12_2009_32.
 82. Aghvami-Panah, M.; Panahi-Sarmad, M.; Seraji, A.A.; Jamalpour, S.; Ghaffarian, S.R.; Park, C.B. LDPE/MWCNT and LDPE/MWCNT/UHMWPE Self-Reinforced Fiber-Composite Foams Prepared via Supercritical CO₂: A Microstructure-Engineering Property Perspective. *J. Supercrit. Fluids* **2021**, *174*, 105248, doi:10.1016/J.SUPFLU.2021.105248.
 83. Salehi, M.; Rezaei, M.; Salami Hosseini, M. Effect of Silica Nanoparticles on the Impregnation Process, Foaming Dynamics and Cell Microstructure of Styrene-Methyl Methacrylate Copolymer/n-Pentane Foams: *J. Cell. Plast.* **2020**, *57*, 75–100, doi:10.1177/0021955X20912205.
 84. Pinto, J.; Morselli, D.; Bernardo, V.; Notario, B.; Fragouli, D.; Rodriguez-Perez, M.A.; Athanassiou, A. Nanoporous PMMA Foams with Templated Pore Size Obtained by Localized in Situ Synthesis of Nanoparticles and CO₂ Foaming. *Polymer (Guildf)*. **2017**, *124*, 176–185, doi:10.1016/J.POLYMER.2017.07.067.
 85. Bernardo, V.; Martin-De Leon, J.; Sanchez-Calderon, I.; Laguna-Gutierrez, E.; Rodriguez-Perez, M.A.; Bernardo, V.; Martin-De Leon, J.; Sanchez-Calderon, I.; Rodriguez-Perez, M.A.; Laguna-Gutierrez, E. Nanocellular Polymers with a Gradient Cellular Structure Based on Poly(Methyl Methacrylate)/Thermoplastic Polyurethane Blends Produced by Gas Dissolution Foaming. *Macromol. Mater. Eng.* **2020**, *305*, 1900428, doi:10.1002/MAME.201900428.
 86. Reglero Ruiz, J.A.; Pedros, M.; Tallon, J.M.; Dumon, M. Micro and Nano Cellular Amorphous Polymers (PMMA, PS) in Supercritical CO₂ assisted by Nanostructured CO₂-Philic Block Copolymers - One Step Foaming Process. *J. Supercrit. Fluids* **2011**, *58*, 168–176, doi:10.1016/j.supflu.2011.04.022.

87. Otsuka, T.; Taki, K.; Ohshima, M. Nanocellular Foams of PS/PMMA Polymer Blends. *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, *293*, 78–82, doi:10.1002/mame.200700257.
88. Pinto, J.; Dumon, M.; Pedros, M.; Reglero, J.; Rodriguez-Perez, M.A. Nanocellular CO₂ Foaming of PMMA Assisted by Block Copolymer Nanostructuration. *Chem. Eng. J.* **2014**, *243*, 428–435, doi:10.1016/J.CEJ.2014.01.021.
89. Spitael, P.; Macosko, C.W.; Mcclurg, R.B. Block Copolymer Micelles for Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foams. **2004**, doi:10.1021/ma049712q.
90. Yokoyama, H.; Mates, T.E.; Kramer, E.J. Structure of Asymmetric Diblock Copolymers in Thin Films. **2000**, doi:10.1021/ma9912047.
91. Yeh, S.-K.; Huang, C.-H.; Su, C.-C.; Cheng, K.-C.; Chuang, T.-H.; Guo, W.-J.; Wang, S.-F. Effect of Dispersion Method and Process Variables on the Properties of Supercritical CO₂ Foamed Polystyrene/Graphite. *Polym. Eng. Sci.* **2013**, doi:DOI 10.1002/pen.23468.
92. Fletcher, N.H. Size Effect in Heterogeneous Nucleation. *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 9949, doi:10.1063/1.1744540.
93. Qiang, W.; Hu, D. dong; Liu, T.; Zhao, L. Strategy to Control CO₂ Diffusion in Polystyrene Microcellular Foaming via CO₂-Philic Additives. *J. Supercrit. Fluids* **2019**, *147*, 329–337, doi:10.1016/J.SUPFLU.2019.01.002.
94. Bernardo, V.; Martin-de Leon, J.; Pinto, J.; Schade, U.; Rodriguez-Perez, M.A. On the Interaction of Infrared Radiation and Nanocellular Polymers: First Experimental Determination of the Extinction Coefficient. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2020**, *600*, 124937, doi:10.1016/J.COLSURFA.2020.124937.
95. Buahom, P.; Wang, C.; Alshrah, M.; Wang, G.; Gong, P.; Tran, M.-P.; Park, C.B. Wrong Expectation of Superinsulation Behavior from Largely-Expanded Nanocellular Foams. **2020**, *12*, 13064, doi:10.1039/d0nr01927e.
96. Dutriez, C.; Satoh, K.; Kamigaito, M.; 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, doi:10.1039/c2ra01268e.
97. Lee, S.-T.; Brandolini, M. Partially Perforated Foam. **1999**.
98. Orsi, S.; Di Maio, E.; Iannace, S.; Netti, P.A. Hollow Micro- and Nano-Particles by Gas Foaming. *Nano Res.* **2014**, *7*, 1018–1026, doi:10.1007/s12274-014-0465-4.
99. Nawaby, A.V.; Handa, Y.P.; Liao, X.; Yoshitaka, Y.; Tomohiro, M. Polymer–CO₂ Systems Exhibiting Retrograde Behavior and Formation of Nanofoams. *Polym. Int.* **2007**, *56*, 67–73, doi:10.1002/pi.2112.
100. Condo, P.D.; Johnston, K.P. In Situ Measurement of the Glass Transition Temperature of Polymers with Compressed Fluid Diluents. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1994**, *32*, 523–533, doi:10.1002/polb.1994.090320313.
101. Handa, Y.P.; Zhang, Z. A New Technique for Measuring Retrograde Vitrification in Polymer-Gas Systems and for Making Ultramicrocellular Foams from the Retrograde Phase. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2000**, *38*, 716–725, doi:10.1002/(SICI)1099-0488(20000301)38:5<716::AID-POLB9>3.0.CO;2-N.



CHAPTER I

Introduction

Index

1.1	General overview	53
1.2	Framework of the thesis	55
1.3	Summary of the state of art	57
1.3.1	Cellular polymers	57
1.3.2	Gas Dissolution Foaming (GDF).....	57
1.3.3	Limits and challenges of GDF	61
1.4	Aim of the thesis	63
a)	Exploring the limits of the GDF	64
b)	Incorporating the gas diffusion barrier approach to GDF.....	65
c)	Producing open-cell structures in thin films.....	65
1.5	Innovation and advantages.....	66
1.6	Thesis structure.....	67
1.7	Thesis activities	69
1.7.1	Publications.....	69
1.7.2	Patents	70
1.7.3	Conferences and courses.....	71
1.7.4	Stays and collaborations.....	73
1.7.5	Research projects.....	74
1.8	References.....	76

1.1 General overview

The books have always divided the history in periods or stages depending on human habits, technology, society, the kind of government, or the geologic ages. The history may also be divided as a function of the most used materials in each period, being stone, wood, and metal among others the most relevant raw materials in their own age. Certainly, one might say that for last 100 years society and technology are immersed into *'The Plastics Age'* since plastics and the petroleum products fill a large part of the materials market. In despite of the large variety of materials currently used, plastics dominates the market thanks to their properties and, particularly, by their low cost. According to the Plastics Europe Market Research Group [1,2], the amount of plastic produced by the industry has grown significantly from 1.5 million of tons in 1950 to 391 million of tons in 2021. Furthermore, the global plastic market size is expected to grow from USD 593 to 812 billion between 2022 and 2030 [3]. Although the market is still rising, the general trends in society and industry move towards reducing the plastic consumption.

In the last decades, the movement towards recycling plastic waste and reducing the use of plastic-based products has permeated deeply in the society and the industry. However, it seems that it is a difficult challenge living without plastic, at least for the time being. As a suitable alternative, the current trend is to fabricate more sustainable products and reducing the amount of raw material employed. One of the paths for reducing the amount of plastic used is introducing a gaseous phase and creating gas pores inside the plastic matrix and thus decreasing the material density. In this way, an effective solution can be found in low density materials such as foams, also known as cellular polymers, which were firstly developed in 1849 by Wurtz and Hoffman producing PU¹ foams [4]. However, they were not exploited and commercialized till the 30s. At that time, cellular polymers were characterized by presenting a gas phase distributed in cells with sizes above 100 μm [5]. However, cellular structures had always been present in several natural materials and tissues such as bones, wood, or honeycombs, among others (**Figure 1.1**) [6]. The introduction of the gas phase, in addition to density reduction, provides new interesting properties to these materials such as low thermal conductivity [7,8], allowing cellular polymers being employed as thermal insulators in automotive, aeronautic, and building industries [9].

¹ PU: poly(urethane)

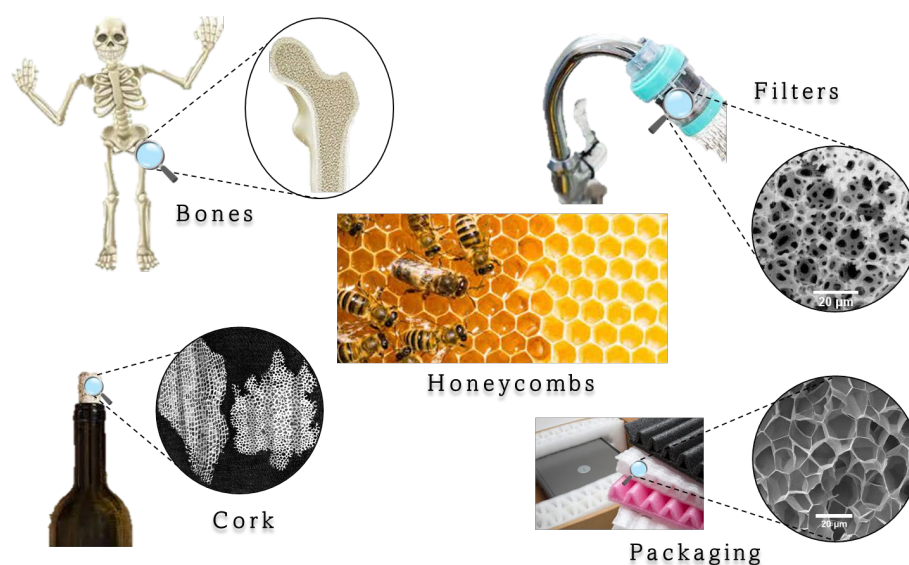


Figure 1.1. Examples of both natural and artificial cellular structures.

The pioneer cellular polymers aroused great interest and their continuous development allowed decreasing their cell size at 80s, first from conventional cellular polymers to microcellular ones (below $10\mu\text{m}$), and then, from microcellular to nanocellular polymers (cell size below $1\mu\text{m}$) [10]. It has been widely proved that reducing cell size offers an enhancement on the physical properties [11–13]. For instance, mechanical properties such Young's modulus, tensile fracture, strain to failure, or impact resistance show higher values by decreasing the cell size [14–16]. On the other hand, reducing the cell size below the micron not only leads to a mechanical properties enhancement, but the thermal conductivity in nanocellular polymers is extremely reduced by the appearance of the Knudsen effect [17,18]. Besides, decreasing the cell size until tens of nanometers allows reaching materials with unexpected optical properties such as semi-transparent nanocellular polymers [19]. For instance, Rayleigh scattering has been investigated in nanocellular structures such as aerogels or nanocellular polymers reaching high values of light transmittance when the cell size is in the nanoscale [20–22]. Therefore, an outstanding combination of physical properties together with their lightness and cheapness make nanocellular polymers promising materials for many applications in several sectors.

One of most difficult challenges for obtaining nanocellular polymers is controlling the cellular structure by tuning the fabrication process. There are several methods based on *bottom-up* techniques, such as phase inversion, sol-gel, removing one block in block copolymers, or template synthesis [23–27]. Moreover, nanocellular polymers can be obtained from gas dissolution foaming (GDF) using sCO_2 as a blowing agent [8,12,28]. Among all methods for fabricating nanocellular polymers, the GDF highlights due to three main reasons: a) it allows

controlling the pore size from the saturation and foaming parameters, b) it is less harmful for the environment than other approaches which use organic solvents, and c) it allows producing large scale pieces for industrial applications using a batch foaming approach or even by extrusion and by injection moulding [29–33]. This thesis will be focused on the use of this technology to produce cellular polymers with very specific characteristics.

The *Chapter I (Introduction)* is divided in several sections. First, the framework of this thesis is explained in order to detail the context of the thesis. Then, a summary of the state of art is provided continuing with the aim of the thesis where the objectives are discussed. Also, the main novelties and innovative research performed in this thesis are highlighted. After, a detailed scheme of this thesis is included in order to offer a global overview of the investigation. In the section *Thesis activities* the publications, courses, conferences, and stays carried out during this period are presented. Finally, references corresponding to this chapter are enumerated.

1.2 Framework of the thesis

The result of this thesis is part of the investigation of the *CellMat Laboratory* which belongs to the Condensed Matter Physics, Crystallography, and Mineralogy Department at the University of Valladolid (Spain). The thesis has been supervised by Prof. Dr. Javier Pinto and Prof. Dr. Miguel Ángel Rodríguez-Pérez. The financial support corresponds to the Ministry of Science and Innovation of Spain which funded the project entitled *Transparent Nanocellular Polymers and Thermal Insulators: Fabrication, Characterization, and Process-Structure-Properties Relationship* (FPI grant, PRE2019-088820).

CellMat Laboratory was founded in 1999 by Prof. José Antonio de Saja and Prof. Miguel Ángel Rodríguez-Pérez. At the beginning, most of the activities were focused on the characterization of (commercial) cellular materials. The main research topics were the evaluation of the structure-properties relationship in polymer (mainly polyolefin based) foams and the analytical modelling of the physical properties of polyolefin foams [34–36]. After a few years, the research topics were extended to the production of polymeric foams both by chemical and physical blowing agents [37–39]. As the knowledge of the laboratory in the cellular materials field increased, new research lines began to open over the time, such as metal foams [40,41], microcellular polymers [42,43], bioplastic foams [44,45], nanocomposite foams [46,47], polyurethane foams [48–51] and nanocellular polymers. The activity of CellMat Laboratory can be summarized in the materials tetrahedral scheme that takes into account the relationship between production-structure-properties-applications (**Figure 1.2**).

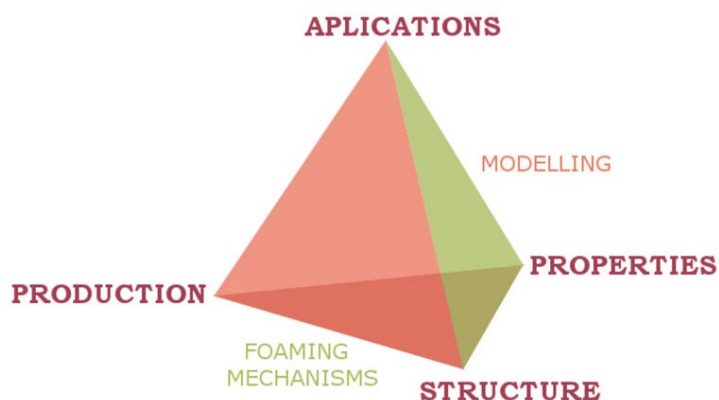


Figure 1.2. The tetrahedron of materials science in which CellMat bases its research activity.

From all that precedent knowledge, a spin-off company called CellMat Technologies SL was created in 2012 with the aim of transferring all the experience in the cellular materials field to the industry. The spin-off creation has allowed enhancing the impact and the international outreach of the investigation carried out in CellMat Laboratory.

One of the most important contributions from CellMat Laboratory to this field is the development of nanocellular polymers [11,30,52,53]. This research started with the thesis of Prof. Dr. Javier Pinto and is still a hot topic nowadays, producing a significant quantity of publications and projects thanks to the impact of this field on the industry and society. In addition, based on the investigation on these materials new research lines emerged in CellMat in recent years, such as the production and characterization of aerogels [22,54] and the investigation of the thermal conductivity in nanocellular polymers [55,56].

From these precedents, the investigation about nanocellular polymers and their fabrication process by gas dissolution foaming has been extended and deepened in the present thesis. On the one hand, the fabrication process has been studied in order to solve some limitations which have been identified in the past about the production of cellular polymers by this approach. The study was focused on understanding the diffusion mechanisms and the enhancement of solubility with the aim of obtaining homogeneous cellular structures without solid skins. Furthermore, novel approximations were investigated to overcome that current limitations concerning the foaming of the reduced size systems (films and microfibrils). On the other hand, open-cell structures were explored by using the block copolymer approach. Moreover, the development of cellular polymers with a fully interconnected structure and without solid skins has been explored in pursuit of new applications for these materials.

1.3 Summary of the state of art

1.3.1 Cellular polymers

Cellular polymers are biphasic materials composed of a solid phase which includes a polymer-based matrix and a gas phase distributed in cells. Different classifications of cellular polymers can be performed based on their cellular structure. Depending on the cell morphology the gas phase can be continuous (Open-cell structure) where cells are interconnected with each other or discontinuous (Close-cell structure) where gas phase is enclosed in individual cells. Attending to their cell size (**Figure 1.3**), cellular polymers can be classified in conventional cellular polymers (cell size $> 100 \mu\text{m}$, and cell densities $< 10^6 \text{ cells/cm}^3$), fine-celled cellular polymers ($10 \mu\text{m} < \text{cell size} < 100 \mu\text{m}$, and $10^6 \text{ cells/cm}^3 < \text{cell densities} < 10^9 \text{ cells/cm}^3$), microcellular polymers ($1 \mu\text{m} < \text{cell size} < 10 \mu\text{m}$, and $10^9 \text{ cells/cm}^3 < \text{cell densities} < 10^{12} \text{ cells/cm}^3$), and nanocellular polymers (cell size $< 1 \mu\text{m}$, and cell densities $> 10^{12} \text{ cells/cm}^3$) [57].

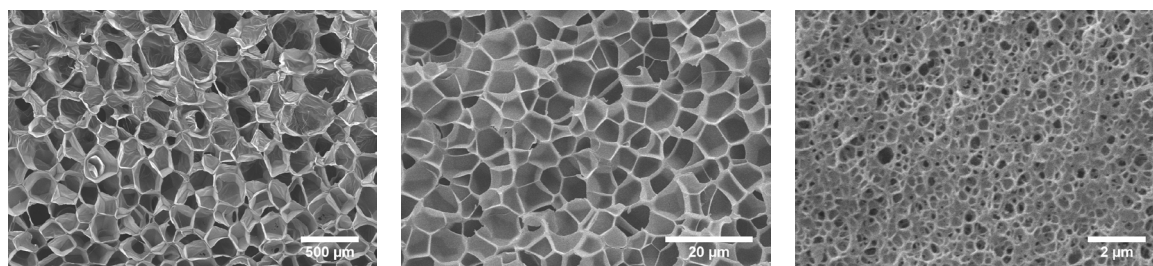


Figure 1.3. SEM micrographs as examples of conventional (left), micro (center), and nanocellular (right) polymers.

1.3.2 Gas Dissolution Foaming (GDF)

Gas dissolution foaming had revealed from its creation as one of the most interesting methods to fabricate cellular polymers [8]. The process is based on the dissolution of a gas into the polymer with the aim of create cells that can grow and stabilize, forming a cellular structure. This technique has been identified as an effective and sustainable process in comparison to others which employ blowing agents originated from a chemical reaction or the decomposition of a chemical product. It has been demonstrated that processes based on chemical blowing agents include harmful substances leaving some pollutants after the process [23,58,59]. In addition, the use of chemical blowing agents has not accomplished yet the fabrication of nanocellular polymers, being the majority of them achieved by employing physical blowing agents [12,57].

Among all blowing agents used in physical GDF, CO_2 was selected as the preferable gas in order to replace gases as CFCs^2 and HCFCs^3 , banned due to their contribution to the ozone

² CFCs: chlorofluorocarbons

³ HCFCs: hydrochlorofluorocarbons

depletion and global warming [29,60]. Moreover, CO₂, which is an innocuous gas, presents easily accessible supercritical conditions (31 °C, 7.3 MPa) which make possible working with the advantages of the supercritical fluids (higher diffusivity in the supercritical state) in the solid-state foaming [61]. GDF is, up to now, the best t for producing nanocellular polymers using environmentally friendly method.

GDF is composed of the three following stages. **Figure 1.4** shows the scheme of the process highlighting the main important parameters in each stage.

- Saturation stage: a polymer is placed into a pressure vessel and high pressure is applied while both pressure and temperature parameters are controlled during the saturation process. During this stage, it should be highlighted the depletion of the glass transition temperature (T_g) [62–64] (in amorphous polymers), showing a plasticization effect when the gas solubilizes into the polymer that will be explained in detail in the next chapter. It is considered that the saturation step is concluded when the polymer reaches the maximum solubility at the mentioned conditions (pressure and temperature).
- Desorption stage: the pressure inside the vessel is fast released and the polymer enters into a supersaturated state.[65,66]. At this moment two mechanisms are taking place. First, the supersaturated state promotes thermodynamical instabilities in the polymer creating some preferable locations for the gas molecules (nucleation sites). Second, the gas starts to diffuse out of the polymer and the gas concentration decreases, particularly in the edges [67,68]. In those regions, it can be considered that the nucleation time (time that the gas requires to form a nucleus) is higher than the time required for the gas molecules to diffuse out of the polymer sample. Thus, no nuclei and, therefore, no cells are obtained in the edges of the polymer sample.
- Foaming stage: the nucleation sites created in the previous stage can grow to become cells by overcoming a minimum level of energy (Gibbs free energy barrier) [69]. Cell growth also induces a macroscopic expansion of the polymer with a significant density reduction. Again, two possibilities may occur at this step. If the glass transition temperature of the polymer-gas mixture (i.e., the effective glass transition temperature ($T_{g\text{ eff}}$)) is lower than the saturation temperature (T_{sat}), the cells can grow almost simultaneously with the nuclei formation and this process is called *one-step foaming* [70]. On the other hand, if the effective glass transition temperature is higher than the saturation temperature, the foaming is carried out by increasing the polymer temperature (*two-steps foaming*) [8]. This step can be carried out in an external thermal bath, in hot

mould, in an oven or even into a microwave. In this case, the foaming temperature and time are critical parameters to the final cellular structure [30,62].

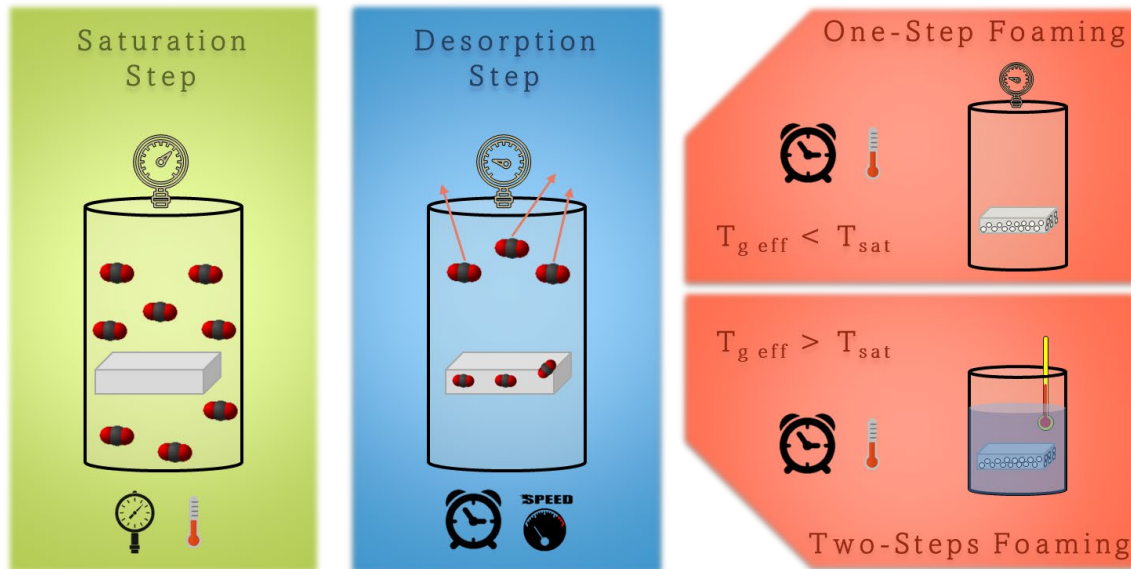


Figure 1.4. Scheme of the gas dissolution foaming process highlighting the important parameters in each stage. Abbreviations: effective glass transition temperature ($T_{g \text{ eff}}$), saturation temperature (T_{sat})

As a final result after the GDF, a piece of polymer which comprehends a homogeneous cellular core in the centre, non-foamed solid skins in the edges, and a cell size gradient between both is obtained (**Figure 1.5**) [71–73]. This symmetric morphology derives from the diffusion process which takes place in the desorption stage. The formation of the solid skins in the edges of the cellular polymers has been identified as a major trouble for using these materials in some applications which demand exposing the cellular structures to external mediums, such as water remediation, sensing, gas separation, as transparent thermal insulators, acoustic absorption, dampening vibrations, or in tissue engineering [52,74–87]. The formation of the solid skins and its drawback will be discussed in the next section *Limits and challenges of GDF*.

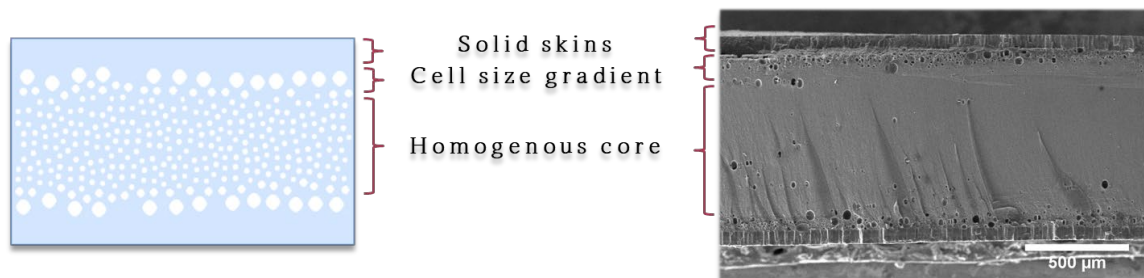


Figure 1.5. Scheme (left) and real appearance (right) of the morphology from a cellular polymer produced by GDF.

From its first development, GDF has been widely explored using different polymer matrices and even polymer mixtures or filled-polymer composites. Attending to the solid

precursor used in GDF, two different strategies for fabricating cellular polymers can be described: homogeneous nucleation and heterogeneous nucleation.

Homogeneous nucleation is referred to cellular polymers fabricated by GDF from pristine polymers. In this case, the morphology of the cellular structure is strongly affected by the saturation and the foaming parameters [12,30,69,88]. The final cellular structure depends on the nucleation density created in the desorption step, being the pressure drop ratio and the gas concentration the main responsible features of the cellular structure. First, higher pressure drop ratios promote more instability encouraging the nucleation in the polymer-gas mixture. And second, although the gas solubility is an intrinsic property of each polymer, it has been proved that higher gas solubilities are related to higher cell densities and lower cell sizes, enabling nanocellular structures. Generally, the gas solubility in homogeneous nucleation approach is increased by using extreme saturation conditions, i.e., by a pressure increment or by a temperature decrease. On the other hand, the foaming parameters should be also controlled in order to obtain the desired cellular structures. The foaming temperature and time should be adjusted with the aim of reducing the foam density, allowing the maximum cellular growth while avoiding cell walls break and/or cells coalescence. Besides, the foaming parameters should be fixed properly for each polymer matrix and each pair of saturation conditions for precluding degeneration mechanisms, since the gas solubility at the foaming time plays an important role in the cell growth [89,90]. Therefore, saturation, desorption, and foaming parameters, as well as polymer properties (e.g., glass transition temperature, viscosity, gas solubility...), have to be taken into account for achieving homogeneous and controlled cellular structures.

Furthermore, *heterogeneous nucleation* consists of creating a cellular structure by GDF from systems with at least two phases. This approach takes advantage from the idea of the Gibbs free energy reduction in the interfacial surfaces between two phases, where the nucleation is encouraged [12,57,69,91]. The heterogeneous nucleation strategy is accomplished by introducing particles into a polymer matrix [46,92–94], by mixing polymer blends [95–97], or by block copolymers addition [98–100]. In the first approach, the particle density should be in the same order of magnitude or higher than the desired nucleation density. Thus, the particle dispersion is a critical parameter which will determine the achievable nucleation [101]. In the best theoretical case, each particle will contribute to one nucleating site, but usually the efficiency on the nucleation (i.e., the nucleation density divided by the particle density) is much less than one. Moreover, the cell size is determined by the size of the nucleating agent. On the one hand, the size of the cell will be higher than the particle, being the particle size a minimum to the cell size

obtained. Thus, the use of nanoparticles as small as possible is pursued to reduce the cell size in the production of nanocellular polymers. On the other hand, the particle size should be in the order of magnitude or higher respect to the critical radius. The critical radius is defined as the minimum size which a nucleus needs to become into a cell (i.e., below this size the nucleus will be unstable and disappear). It is an intrinsic parameter of each gas-polymer system that is determined from the gas pressure difference (inside and outside the bubble) and their interfacial tensions [12,102]. In a second approximation, polymer blends are used in order to increase the nucleation in the interfaces of both by the accumulation of more gas molecules in these regions, reducing the energy needed to form a cell. Same approach is employed by adding block copolymers. In this case, the nucleation is induced from the nanostructured phases whose presence reduces the energy needed to form nuclei. Generally, micelles or other nanostructures formed by block or random copolymers are able to produce nanocellular structures by GDF. In addition, nucleating agents which presents CO₂-philicity, both nanoparticles or block copolymers, also reinforce the nucleation capacity becoming more effective nucleating agents [52,103]. In summary, in the heterogeneous nucleation approach, the nucleation is less affected from the process parameters in contrast to the homogeneous approach, where saturation and foaming conditions are decisive for the cellular structure. Therefore, the kind of blend (polymer/particle, polymer/polymer, or polymer/block copolymer), the particle or nanodomain size, the nucleating agent amount and its dispersion, and their CO₂-philicity are decisive parameters on the nucleation and thus on the cellular structure.

1.3.3 Limits and challenges of GDF

The advantages of the GDF, that have been described above, have allowed to attain many challenges in the cellular polymers field for more than 40 years. Nevertheless, as the knowledge increases new challenges emerge from the last research topics that make the field growing continuously. Among the main challenges proposed in the last years, it can be highlighted the achievement of low-density nanocellular polymers for reducing the thermal conductivity. At the same time, the radiation contribution on the thermal conductivity should be mitigated when cell size is decreased to the nano scale [104,105]. Solving both challenges together would result in super-insulating materials for building or automotive sectors, among others. According to the thermal conductivity, transparent nanocellular polymers with excellent properties for thermal insulation have been investigated [19]. In this case, their application could be extended to insulating windows, contributing to high reductions on the climatization costs in buildings. However, the formation of the non-foamed solid skins in the edges of the polymers is currently limiting the mentioned applications as well as their physical properties.

On the other hand, the development of nanocellular polymers is not only focused on reducing the cell size for enhancing the thermal properties. The advantages of obtaining open-cell (OC) structures in nanocellular polymers could extend the range of application of these materials. In fact, OC structures have been successfully produced by employing the heterogeneous nucleation using block copolymer blends [52,106]. However, these materials are not able to be used in applications such as filtration, sensing, or gas storage due to a great limitation which presents the cellular polymers produced by GDF, i.e., the presence of non-foamed solid skins in their edges (see *Section 1.3.2 Gas Dissolution Foaming (GDF)*) [73]. This drawback also affects to the challenges previously mentioned because the solid skins promote a negative impact to some physical properties (e.g., thermal conductivity and density increase with the solid phase presence). In addition, solid skins avoid the mass transport through the cellular structure hindering their application as filters, sensors, or in catalytic processes, among others. Therefore, several efforts have been carried out to solve this limitation, nevertheless the results obtained have not been very successful. This issue will be discussed in the *Chapter II State of Art*.

Looking forward to overcoming this challenge, it is necessary to deepen on its origin. The solid skins appear due to the diffusion process which takes place at the desorption step. The fast diffusivity of the gas, promotes a gradient in the gas concentration along the polymer thickness, being fully saturated in the centre and with negligible gas levels in the edges (**Figure 1.6**). Therefore, a similar gradient in the cellular structure is obtained as a function of the cell size: homogeneous cellular structure in the centre, solid skins in the edges, and a gradient region between them in which cell size and cell density are different. In consequence, some works tried to remove the solid skins after the process in order to take advantage of the physical properties of the foamed core and enabling some application for these materials. However, polishing, cutting, or drilling the solid skins with the aim of exposing the cellular structure to the external medium promotes also several damages in the cellular structure [79,107]. Therefore, the cellular polymers field requires the development of a process that removes the solid skins in cellular polymers during the GDF.

The limitations induced by the gas diffusion out of the polymer samples after the saturation step are even more dramatic when the polymer sample dimensions are reduced to the same order of magnitude of the solid skins (tens or hundreds of microns), trying to produce porous thin films by GDF. Currently, it has not been possible to produce cellular structures in thin films by GDF without compromising the foam density or the cellular structure itself and in most of the cases constrained systems have been used. Again, the gas diffusion out of the sample is faster than the nucleation time hindering the formation of cells. Accordingly, micro and sub-micro metric

systems cannot be foamed by the classical process of GDF. Therefore, controlling the rapid gas diffusivity and keeping high gas concentration inside the sample for some time seem to be key aspects to study for overcoming the formation of the non-foamed solid skins and achieving the foaming of reduced-thickness systems. In this way, Orsi et al. [108] produced hollow micro and nanoparticles in GDF by using a gas diffusion barrier around the particles that fulfils those requirements. Nonetheless, the gas barrier approach has not been tested in bulk samples or in the foaming of thin polymer films.

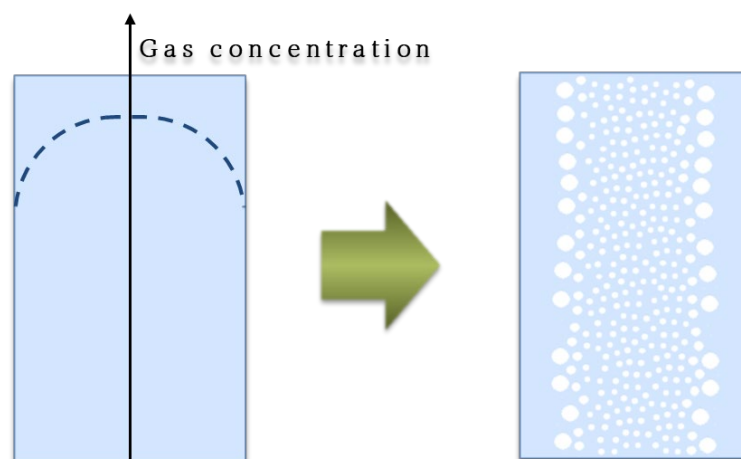


Figure 1.6. Gas concentration profile (desorption stage) evolving to cell gradient morphology (foaming stage).

1.4 Aim of the thesis

The work of this thesis is focused to further develop the nanocellular polymers production routes and their potential applications, based on the previous knowledge generated in CellMat Laboratory. The main objective of this thesis is exploring the limits of the most common fabrication process of nanocellular polymers, the gas dissolution foaming. This general objective is achieved by fulfilling three specific objectives. First, the study of the GDF in order to identify its limitations aiming to enhance the understanding of the physical mechanisms involved in the process, and then offer a proposal for solving the current constrains such as the formation of the solid skins. Second, once the main troubles related to the gas concentration in the edges are identified, exploring the use of the gas diffusion barriers in GDF to avoid the formation of the solid skins in bulk samples. Then, testing the same technique with reduced-thickness samples such as thin films and microfibres, pursuing the successful foaming of these systems without constrains for the first time. And third, producing open-cell structures by optimizing the block copolymers approach in thin films, trying to interconnect the inner cellular structure with the external

medium, pursuing the use of these open cell nanocellular polymers in new applications for nanocellular polymers never seen before.

a) Exploring the limits of the GDF

The main drawback related to the fabrication of cellular polymers by GDF was exposed in the last section (*1.3.3 Limits and challenges of GDF*), i.e., the formation of the non-foamed solid skins. The principal disadvantages of the non-foamed solid skins are the limits established in some physical properties, the encapsulation of the cellular structure without exposition to the external medium, or the limitation for certain applications. Therefore, the following procedures are suggested for exploring the limits of the GDF:

- *Identifying the limitations of the GDF and reviewing the precedent attempts to overcome these limitations in the literature.* It is important to know the main drawbacks of the resulted cellular polymers with non-foamed solid skins in the edges and what approximations has been tried for eliminating them in the previous literature.
- *Studying the mechanisms involved in the GDF.* As the formation of the solid skins is related to the gas diffusivity and also to a poor gas concentration in the edges at the foaming stage, both parameters will be investigated in PMMA⁴, one of the most used polymers in GDF due to its affinity to CO₂. In addition, the understanding of the behaviour of the polymer-gas mixture (rubbery-glass transitions occurred also in the edges when the gas is diffusing out) provides interesting details related to the diffusivity and solubility parameters.

After understanding the foaming mechanisms and polymer-CO₂ interactions, new solutions aiming for keeping a suitable gas concentration in the polymer matrix at the foaming time, and especially in the edges are explored. For this purpose, the incorporation of nucleating agents which present CO₂-philicity has been previously investigated in block copolymers with high CO₂-affinity nanocomposites. In this research, MOF nanoparticles acting as a CO₂ reservoir accumulating additional gas to increase the total solubility of the nanocomposites are incorporated to PS⁵ composites. This is an interesting approach in heterogeneous nucleation, but without solving the issue of the fast gas diffusivity in homopolymers.

⁴ PMMA: poly(methyl methacrylate)

⁵ PS: poly(styrene)

b) Incorporating the gas diffusion barrier approach to GDF

Another approximation for enhancing the solubility is delaying the diffusivity in the desorption stage in order to maintain the gas concentration as higher as possible along the entire polymer sample. In this case, the concept is based on the incorporation of a gas diffusion barrier on the external surfaces of the polymer. Thus, the diffusivity through those faces should be reduced and the gas concentration in the region close to the edges should be higher than those reached in polymers foamed without the gas diffusion barrier. The aim is to use a polymer which presents a very low CO₂ diffusivity as a gas diffusion barrier with the aim of reaching the following objectives:

- *Avoid the formation of the non-foamed solid skins in bulk samples.* The possibility of foaming the edges of the polymer may induce benefits in the cellular structure such as more homogeneity, density reduction, physical properties enhancement, or even porous surfaces which allow exposing the cellular structure to the external medium.
- *Foaming thin films with similar thickness as the solid skins by GDF.* By incorporating the gas diffusion barrier approach, the challenge in this case is to successfully obtain foamed thin films without compromising their geometry or their expansion, regardless the polymer basis or the foaming conditions. It is important to note that this challenge has not been accomplished yet.
- *Foaming polymer microfibres.* The aim is to induce the formation of porosity in micrometric fibres in order to modify their morphology and increase their surface area. Then, evaluate their performance in applications which demands porous fibres with high surface area, such as in biomedical applications as a drug delivery system, and in sensing applications as an electrochemical sensor. In this research, a biodegradable polymer (PCL⁶) has been employed with the aim of producing porous biodegradable microfibres fabricated by a green process.

c) Producing open-cell structures in thin films

The use of mixtures of PMMA with MAM⁷ triblock copolymer has led to open-cell nanocellular polymers fabricated in bulk samples. Starting from this previous knowledge the following objectives have been considered:

- *Studying the extrapolation of open-cell structures from bulk to film samples.* It is known that it is possible to produce open-cell structures in bulk samples from block

⁶ PCL: poly(caprolactone)

⁷ MAM: methyl methacrylate-b-butyl acrylate-b-methyl methacrylate

copolymers. The aim is to achieve and optimize the interconnected open-cell structures in thinner samples, such as thin films, using the block copolymers approach.

- *Producing open-cell nanocellular thin films without solid skins.* By employing the knowledge about the gas diffusion barrier, the aim is to merge the heterogeneous nucleation using block copolymers with the gas diffusion barrier technique to produce whole foamed open-cell nanocellular films without solid skins.
- *Pursuit of new applications.* As conclusion, the fabrication of membranes without non-foamed solid skin with interconnected structures enables their use in a new range of applications for nanocellular polymers, such as scaffolds, sensing, or gas separation, among others. Then, the final aim of this thesis is to test the performance of the produced porous polymers in one of these possible applications. The one selected has been gas separation membranes.

1.5 Innovation and advantages

Taking into account the objectives of this thesis, several novelties with the respect current state of the art has been reached. These novelties are listed in this section and will be discussed in detail along this manuscript.

- The limitations of the GDF have been explored in order to optimize the foaming methodology and results.
- Solubility and diffusivity have been pointed out as key parameters for solving the limitations of the GDF.
- The mechanisms which promote the change from glassy to rubbery state in PMMA were studied in-situ by optical properties variations.
- The retrograde behaviour of the PMMA-CO₂ was investigated by optical properties, validating this methodology for the rubbery-glassy transition.
- By the same technique, the transition to rubbery state in PMMA was determined at very low pressures for first time by decreasing the temperature.
- New routes on heterogeneous nucleation were explored by introducing CO₂-philic nanoparticles in a polymer matrix to increase the nucleation effect.
- The nucleation efficiency by adding CO₂-philic nanoparticles was significantly increased respect to previous results in the literature on heterogeneous nucleation without CO₂ affinity.

- The drawback related with the fast diffusivity in the desorption stage by GDF was mitigated by introducing a flexible gas diffusion barrier in the external faces of the polymer.
- Skinless cellular polymers with enhanced properties have been fabricated by employing the gas diffusion barrier technique in GDF.
- The cellular polymers fabricated employing the gas barrier technique present unexpected porosity on the surface, which may be interconnected to the inner cellular structure.
- The same approach was employed to overcome the limitation on the foaming of thin films by GDF, obtaining whole foamed thin films.
- Moreover, the morphology of polymeric microfibres has been modified by creating axial holes along the fibres and porosity on their surface by GDF for the first time.
- Hollow microfibres have been evaluated in two different applications such as drug delivery systems in biomedical applications and as electrochemical sensors.
- The gas barrier approach has been also extrapolated to membranes in order to achieve open-cell nanocellular thin films without solid skins. Thus, the whole cellular structure is interconnected and exposed to external mediums.
- Open-cell membranes have been validated for performing as gas separation membranes thanks to the use of the gas diffusion barrier approach.

Finally, it should be pointed out that the gas diffusion barrier technique developed and widely employed in this work for fabricating skinless polymer foams, whole foamed films, porous microfibres, and open-cell nanocellular films has been protected by a patent as a novel approach in GDF.

1.6 Thesis structure

This thesis is written as a compendium of publications. Nine scientific papers have been included into this thesis (two of them are pending of acceptance). Also, this thesis fulfils the requirements to be accredited with the *International Mention*. The work presented in this thesis is divided into eight *Chapters* and two *Appendixes*, containing the following information:

Chapter I. Introduction: a brief overview of cellular materials is given. The framework of this thesis is explained, followed by a summary of state of art the pursued objectives and the innovations. A summary of the scientific publications, conferences, and projects concerning to this work is also presented.

Chapter II. State of art: an extent review about nanocellular polymer, their production approaches based on GDF (homogeneous and heterogeneous nucleation), the mechanisms involved in that process, and the current limitations that present the GDF are described. Besides, the perspectives and the challenges on that field in the last decade are discussed in a review. Finally, the main limitation of the GDF (i.e., the solid skins formation in the edges) is analysed in the precedent literature, taking into account the previous attempts on removing them.

Chapter III. Experimental section: the materials, all production methods (solids and foams), and the characterization techniques employed in this thesis are explained.

Chapter IV. Gas concentration as a key parameter: two publications compose this chapter. One of them analyse the mechanisms involved in the saturation stage during GDF. It is focused on how the gas concentration affects to the polymer-gas mixture (PMMA-CO₂) by determining the effective glass transition temperature as a function of the saturation parameters (pressure and temperature). The second one aims to evaluate the effect of the gas concentration and the foamability on the cellular structure by introducing nanoparticles with CO₂-philicity as nucleating agents.

Chapter V. Gas diffusion barrier approach: the suggested approach to avoid the formation of the solid skins, foaming thin films, and inducing porosity in micrometric systems is presented in this chapter. The effectiveness of the gas diffusion barrier approach in GDF is evaluated in two publications. First, the methodology of the gas barrier incorporation to GDF is tested in bulk samples and thin films. Second, the technique is extrapolated to micrometric fibres in order to induce porosity in these systems. Moreover, porous and solid microfibres are tested as drug delivery systems.

Chapter VI. Open-cell structures: two additional publications comprise this chapter. First, interesting open-cell structures obtained in the past from PMMA/MAM blends are extrapolated from bulk to thin films, discussing the differences between the nanostructuration by producing the samples out of equilibrium (extrusion) and near-equilibrium (casting). In the second publication, the nanostructuration from several PMMA/MAM blends is analysed with the aim of optimizing the cellular structure in this kind of polymer blends. Moreover, the gas diffusion barrier approach was incorporated for further improvement of the cellular structure as well as the obtention of open-cell foams without solid skins in the edges.

Chapter VII. Applications: one of the aims of this thesis is enabling the use of cellular polymers in some applications that are currently limited. In this chapter, two different applications

such as sensing, and gas separation are tested in cellular polymers created from the gas barrier approach in GDF. First, porous microfibres have been evaluated as electrochemical sensors by introducing a conductive polymer in the fibres. Second, open-cell and close-cell foams with and without solid skins are proved as gas separation membranes by employing several gases.

Chapter VIII. Conclusions: main findings of this thesis are presented in this last chapter. The novel results are highlighted and related to the proposed objectives. Finally, future work and new research topics are suggested.

Appendix A: the document of the patent regarding the use of the gas diffusion barrier approach has been included.

1.7 Thesis activities

1.7.1 Publications

This section comprises all the publications, patents, courses, contributions in conferences, and stays performed along the thesis period. First, this thesis is written by a compendium of publications. The nine publications which compose this thesis are showed in **Table 1.1**. Seven of them are already published in international journals and the other two are pending of publication. Also, the quartile (Q) and the impact factor (IF) of each publication are indicated in the table. Other publications as co-author not included in this thesis are presented in **Table 1.2**.

Table 1.1

Publications contained in this thesis manuscript.

Article reference	Chapter	Q/IF
Cuadra-Rodríguez, D.; Barroso-Solares, S.; Pinto, J. Advanced Nanocellular Foams: Perspectives on the Current Knowledge and Challenges. <i>Nanomaterials</i> 2021, 11, 621, doi:10.3390/nano11030621.	2	Q1/5.72
Cuadra-Rodríguez, D.; Carrascal, D.; Solórzano, E.; Pérez, M.A.R.; Pinto, J. Analysis of the Retrograde Behavior in PMMA-CO₂ Systems by Measuring the (Effective) Glass Transition Temperature Using Refractive Index Variations. <i>J. Supercrit. Fluids</i> 2021, 170, 105159, doi:10.1016/j.supflu.2020.105159.	4	Q1/4.51
Cuadra-Rodríguez, D.; Qi, X.-L.; Barroso-Solares, S.; Pérez, M.Á.R.; Pinto, J. Microcellular Foams Production from Nanocomposites Based on PS Using MOF Nanoparticles with Enhanced CO₂ Properties as Nucleating Agent. <i>J. Cell. Plast.</i> 2022, 58, doi:https://doi.org/10.1177/0021955X2211087599.	4	Q2/3.07
Cuadra-Rodríguez, D.; Barroso-Solares, S.; Rodríguez Pérez, M.A.; Pinto, J. Production of Cellular Polymers without Solid Outer Skins by Gas Dissolution Foaming: A Long-Sought Step towards New Applications. <i>Mater. Des.</i> 2022, 217, 110648, doi:10.1016/j.matdes.2022.110648.	5	Q1/9.42

Chapter I. Introduction

Barroso-Solares, S.; Cuadra-Rodríguez, D.; Rodríguez-Mendez, M.L.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Pinto, J. A New Generation of Hollow Polymeric Microfibers Produced by Gas Dissolution Foaming. <i>J. Mater. Chem. B</i> 2020, 8, 8820–8829, doi:10.1039/d0tb01560a.	5	Q1/6.33
Barroso-Solares, S.; Bernardo, V.; Cuadra-Rodríguez, D.; Pinto, J. Nanostructure of PMMA/MAM Blends Prepared by Out-of-Equilibrium (Extrusion) and Near-Equilibrium (Casting) Self-Assembly and Their Nanocellular or Microcellular Structure Obtained from CO₂ Foaming. <i>Nanomaterials</i> 2021, 11, doi:https://doi.org/10.3390/nano11112834.	6	Q1/5.72
Cuadra-Rodríguez, D.; Barroso-Solares, S.; Laguna-Gutiérrez, E.; Rodríguez-Pérez, M.Á.; Pinto, J. Opening Pores and Extending the Application Window: Open-Cell Nanocellular Foams. <i>Macromol. Mater. Eng.</i> 2023, doi:10.1002/MAME.202300087.	6	Q1/4.40
Barroso-Solares, S.; Pinto, J.; Salvo-Comino C.; Cuadra-Rodríguez, D.; Garcia-Cabezon C.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Rodríguez-Mendez, M.L. Tuning the electrochemical response of PCL/PEDOT:PSS fibres-based sensors by gas dissolution foaming.	7	Under review
Cuadra-Rodríguez, D.; Soto, C.; Carmona, J.; Tena, A.; Palacio, L.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Pinto, J. A solvent-free methodology to produce open-cell porous membranes with control on the dense layer thickness.	7	Under review

Table 1.2

Publications as co-author which are not included in this thesis.

Article reference
S. Barroso-Solares, D. Cuadra, M.A. Rodríguez-Pérez, J. Pinto (2020) Crystallographic and Spectroscopic Approaches to Improve the Solid-State Physics Laboratory Practices Program, EDULEARN20 Proceedings , pp. 7793-7801.
Sanchez-Calderon, I.; Bernardo, V.; Cuadra-Rodríguez, D.; Martín-de León, J.; Rodríguez-Pérez, M.Á. Micronization as a Solution for Enhancing the Thermal Insulation of Nanocellular Poly (Methyl-Methacrylate) (PMMA). <i>Polymer (Guildf)</i> . 2022, 261, doi:10.1016/j.polymer.2022.125397

1.7.2 Patents

The research production of this thesis has allowed to develop a new methodology to avoid the formation of the non-foamed solid skins in the edges of cellular polymers produced by GDF. The intellectual rights from this methodology have been protected by a patent (**Table 1.3**). The document of the patent is attached in the *Appendix A*.

Table 1.3

Patents included in this thesis.

Title of the patent
Cuadra-Rodríguez, D.; Barroso-Solares, S.; Rodríguez Pérez, M.A.; Pinto, J. PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE UNA LÁMINA DE ESPUMA POLIMÉRICA SIN PIELES SÓLIDAS NO ESPUMADAS Y LÁMINA OBTENIDA

1.7.3 Conferences and courses

The research contribution to national and international conferences performed during this thesis as a first author and as a co-author are showed in **Table 1.4** and **Table 1.5**, respectively. In addition, other courses for the training of the PhD candidate are displayed in **Table 1.6**.

Table 1.4

Contributions in national and international conferences.

Title of contribution	Oral/Poster	Year
Enhancement of nucleation and CO₂ absorption in Polystyrene-Metal Organic Frameworks (MOF) composites. XI European school on molecular nanoscience. Tenerife, Spain.	Oral	2018
Polymeric hollow fibers in the micrometric range by gas dissolution foaming process. X Congreso de jóvenes investigadores en polímeros (JIP 2019). Burgos, Spain.	Oral	2019
Determination of the effective glass transition temperature of PMMA by optical observation method. FOAMS 2019. Valladolid, Spain.	Poster	2019
Study and characterization of open-cell nanocellular thin films. CellMat 2020. Virtual conference.	Oral	2020
A novel approach to avoid non-foamed skins in cellular polymers by gas dissolution foaming. 17th International Conference in Diffusion on Solids and Liquids 2021. Virtual conference.	Oral	2021
A flexible barrier to avoid solid skin appearance in cellular polymers produced by gas dissolution foaming. FOAMS 2021. Virtual conference.	Oral	2021
Well-controlled drug delivery systems based on Poly-Caprolactone hollow fibers. POLYMERS 2022: New trends in polymers science. Torino, Italy.	Oral	2022
A flexible barrier to avoid solid skin appearance in cellular polymers produced by gas dissolution foaming.	Oral	2022

Chapter I. Introduction

CELLMAT 2022: 7th International Conference on Cellular Materials. Virtual conference.

Reducing thickness or inducing porous structure? A methodology to increase the permeance in gas separation membranes.	Oral	2023
2 nd International conference Greening 2023. Valladolid, Spain		

Table 1.5

Contributions in national and international conferences as co-author.

Title of contribution	Oral/Poster	Year
Development of hollow polymeric fibers for biomedical applications by gas dissolution foaming.	Oral	2018
CellMAT 2018. Bad Staffelstein, Germany.		
Delivery rate control of Ibuprofen impregnated into hollow fiber mats obtained by foaming procedures.	Oral	2019
FOAMS 2019. Valladolid, Spain.		
Challenges and perspectives in the nanocellular polymers field.	Oral	2020
CellMat 2020. Virtual conference.		
Water pollutants removal by nanocomposite foamed polymers.	Oral	2021
FOAMS 2021. Virtual conference.		

Table 1.6

Other courses and training performed during the thesis.

Title of course	Year
Plastic packaging, fundamentals, regulations and trends	2018
Jornadas Prof. José Antonio de Saja. Valladolid, Spain.	
3 minutes thesis contest (3MT)	2019
University of Valladolid, Spain.	
International Mentor Program IMFAHE.	2019/2020
VI International Conference IMFAHE-University of Aveiro.	2020
Building the first online european innovation hub through european alliances. Virtual conference.	
International conference on education and new learning technologies	2020
EDULEARN 2020. Virtual conference	
International Mentor Program IMFAHE.	2020/2021
VII International Conference IMFAHE-University of Aveiro.	2021

Building the first online european innovation hub through european alliances. Virtual conference.

3 minutes thesis contest (3MT)

University of Valladolid, Spain.

2021

Polymers for Environmental Preservation and Remediation

BioEcoUVA Research Institute on Bioeconomy. Valladolid, Spain.

2022

1.7.4 Stays and collaborations

Table 1.7 shows the stays and collaborations performed during the thesis and their duration. First, the collaboration with IMDEA Materials allowed the study for first time of the CO₂-philic nanoparticles as nucleating agents to produce polymer foams, and thus, a publication included in this thesis. Second, the collaboration with SMAP group emerged from the possibility of giving a real application to the porous membranes fabricated in this thesis. In addition to a publication, this collaboration also led to a PhD stay in a top international research centre, the Helmholtz-Zentrum Hereon in Geesthacht, Germany, enabling the possibility of obtaining the *International Mention* in the PhD program. The main topic of this stay was to learn about gas permeability in polymer membranes by measuring porous membranes fabricated in CellMat Laboratory.

On the other hand, a synchrotron measurement campaign was carried out at BESSY II Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB) entitled *Measurement of the efficiency of IR-opacifiers and validation of the Glicksman model on nanocellular polymers using micro-IR spectroscopy*.

Table 1.7

Stays and collaborations performed in other research centers.

Title	Start	End
Collaboration: Dr. Xiao-Lin Qi from IMDEA Materials IMDEA Materials (Getafe, Madrid, Spain)	January 2018	March 2020
Collaboration: Surfaces and porous materials group (SMAP). University of Valladolid, Spain.	January 2022	Still continues
PhD stay: Helmholtz-Zentrum Hereon. Geesthacht, Germany.	10 th September 2022	15 th December 2022
Synchrotron Campaign: BESSY II Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB). Berlin, Germany.	28 th November 2022	4 th December 2022

1.7.5 Research projects

In addition to the academic research, the PhD candidate has been involved in several projects during the thesis (**Table 1.8**).

Table 1.8

Research projects.

Title of project	POLÍMEROS NANOCELULARES TRANSPARENTES Y AISLANTES TÉRMICOS: FABRICACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y RELACIÓN PROCESO-ESTRUCTURA-PROPIEDADES
Principal Researcher	RODRIGUEZ PEREZ, MIGUEL ANGEL
Funding Body	AGENCIA ESTATAL DE INVESTIGACIÓN; FONDOS FEDER
Duration	01/01/2019 – 30/09/2022
Budget	157.300 €

Title of project	ESPUMAS POLIMÉRICAS FUNCIONALES PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS
Principal Researcher	PINTO SANZ, JAVIER
Funding Body	AGENCIA ESTATAL DE INVESTIGACIÓN; FONDOS FEDER
Duration	01/01/2019 – 30/06/2022
Budget	72.600 €

Title of project	MATERIALES AVANZADOS CON FUNCIONALIDADES AVANZADAS PARA LA NUEVA TRANSFORMACIÓN TECNOLÓGICA
Principal Researcher	RODRIGUEZ PEREZ, MIGUEL ANGEL
Funding Body	UNIÓN EUROPEA-NEXT GENERATION UE; PLAN DE RECUPERACIÓN, TRANSFORMACIÓN Y RESILIENCIA; MICINN. MINISTERIO DE CIENCIA E INNOVACIÓN; JUNTA DE CASTILLA Y LEÓN -CONSEJERÍA DE EDUCACIÓN
Duration	01/01/2021 – 31/08/2025
Budget	1.110.000 €

Title of project	DESARROLLO DE SUPER AISLANTES TÉRMICOS BASADOS EN POLÍMEROS NANOCELULARES Y BLOQUEADORES DE LA RADACIÓN INFRAROJA
Principal Researcher	RODRIGUEZ PEREZ, MIGUEL ANGEL

Chapter I. Introduction

Funding Body	AGENCIA ESTATAL DE INVESTIGACIÓN; FONDOS FEDER; UNION EUROPEA; MICINN. MINISTERIO DE CIENCIA E INNOVACIÓN
Duration	01/09/2022 – 31/08/2025
Budget	205.700 €

Title of project	HACIA LA PRODUCCIÓN INDUSTRIAL DE POLÍMEROS NANOCELULARES TRANSPARENTES
Principal Researcher	RODRIGUEZ PEREZ, MIGUEL ANGEL
Funding Body	AGENCIA ESTATAL DE INVESTIGACIÓN; UNIÓN EUROPEA-NEXT GENERATION UE; PLAN DE RECUPERACIÓN, TRANSFORMACIÓN Y RESILIENCIA; MICINN. MINISTERIO DE CIENCIA E INNOVACIÓN; 10.13039/501100011033
Duration	01/12/2022 – 30/11/2024
Budget	141.500 €

Title of project	PRODUCCIÓN SOSTENIBLE DE SUPER AISLANTES TÉRMICOS BASADOS EN POLÍMEROS NANOCELULARES CON CONDUCTIVIDAD TÉRMICA REDUCIDA A TRAVÉS DEL INCREMENTO DE LA DISPERSIÓN DE FONONES
Principal Researcher	RODRIGUEZ PEREZ, MIGUEL ANGEL
Funding Body	AGENCIA ESTATAL DE INVESTIGACIÓN; UNIÓN EUROPEA-NEXT GENERATION UE; PLAN DE RECUPERACIÓN, TRANSFORMACIÓN Y RESILIENCIA; MICINN. MINISTERIO DE CIENCIA E INNOVACIÓN
Duration	01/12/2022 – 30/11/2024
Budget	168.820 €

1.8 References

1. Chalmin; Philippe The History of Plastics: From the Capitol to the Tarpeian Rock. *Open Ed. Journals. Fact Reports* **2019**, 6–11.
2. Janssens, V. Plastics – the Facts 2022. **2022**, 81.
3. Plastic Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (PE, PP, PU, PVC, PET, Polystyrene, ABS, PBT, PPO, Epoxy Polymers, LCP, PC, Polyamide), By Application, By End Use, And Segment Forecasts, 2022 - 2030 Available online: https://www.researchandmarkets.com/reports/4751797/plastic-market-size-share-and-trends-analysis?gclid=Cj0KCQjwslejBhDOARIsANYqkD2Jk9Tq6cheHEtPil0jmlAkZdPC5s4LD7nRDZAFnfx3nGzOl3OJ5UoaAiwUEALw_wcB (accessed on 24 May 2023).
4. Rusu, L.C.; Ardelean, L.C.; Jitariu, A.A.; Miu, C.A.; Streian, C.G. An Insight into the Structural Diversity and Clinical Applicability of Polyurethanes in Biomedicine. *Polym.* **2020**, *Vol. 12*, Page 1197 **2020**, *12*, 1197, doi:10.3390/POLYM12051197.
5. Eaves, D. *Handbook of Polymer Foams*; Eaves, D., Ed.; Rapra Technology Limited, 1993; Vol. 31; ISBN 1859573886.
6. Hooke, R. *Micrographia, or, Some Physiological Descriptions of Minute Bodies Made by Magnifying Glasses, with Observations and Inquiries Thereupon*; Dover Publications, 2003; ISBN 9780486495644.
7. D. Klemperer, Vahid Sendjarević, R.A. Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology. *Choice Rev. Online* **2004**, *42*, 42-1564-42-1564, doi:10.5860/choice.42-1564.
8. Kumar, V.; Suh, N.P. A Process for Making Microcellular Thermoplastic Parts. *Polym. Eng. Sci.* **1990**, *30*, 1323–1329, doi:10.1002/pen.760302010.
9. Sorrentino, L.; Aurilia, M.; Iannace, S. Polymeric Foams from High-Performance Thermoplastics. *Adv. Polym. Technol.* **2011**, *30*, 234–243, doi:10.1002/ADV.20219.
10. Okolieocha, C.; Raps, D.; Subramaniam, K.; Altstädt, V. Microcellular to Nanocellular Polymer Foams: Progress (2004-2015) and Future Directions - A Review. *Eur. Polym. J.* **2015**, *73*, 500–519.
11. Notario, B.; Pinto, J.; Rodriguez-Perez, M.A. Nanoporous Polymeric Materials: A New Class of Materials with Enhanced Properties. *Prog. Mater. Sci.* **2016**, *78–79*, 93–139, doi:10.1016/j.pmatsci.2016.02.002.
12. Costeux, S. CO₂-Blown Nanocellular Foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *41293*, doi:10.1002/app.41293.
13. Notario, B.; Pinto, J.; Rodríguez-Pérez, M.A. Towards a New Generation of Polymeric Foams: PMMA Nanocellular Foams with Enhanced Physical Properties. *Polymer (Guildf)*. **2015**, *63*, 116–126, doi:10.1016/j.polymer.2015.03.003.
14. Reglero Ruiz, J.A.; Dumon, M.; Pinto, J.; Rodríguez-Pérez, M.A. Low-Density Nanocellular Foams Produced by High-Pressure Carbon Dioxide. *Macromol. Mater. Eng.* **2011**, *296*, 752–759, doi:10.1002/mame.201000346.
15. Shimbo, M.; Higashitani, I.; Miyano, Y. Mechanism of Strength Improvement of Foamed Plastics Having Fine Cell. *J. Cell. Plast.* **2007**, *43*, 157–167, doi:10.1177/0021955X06075585.
16. Miller, D.; Kumar, V. Microcellular and Nanocellular Solid-State Polyetherimide (PEI) Foams Using Sub-Critical Carbon Dioxide II. Tensile and Impact Properties. *Polymer (Guildf)*. **2011**, *52*, 2910–2919, doi:10.1016/J.POLYMER.2011.04.049.
17. Schmidt, D.; Raman, V.I.; Egger, C.; du Fresne, C.; Schädler, V. Templated Cross-Linking Reactions for Designing Nanoporous Materials. *Mater. Sci. Eng. C* **2007**, *27*, 1487–1490, doi:10.1016/J.MSEC.2006.06.028.

Chapter I. Introduction

18. Notario, B.; Pinto, J.; Solorzano, E.; de Saja, J.A.; Dumon, M.; Rodríguez-Pérez, M.A. Experimental Validation of the Knudsen Effect in Nanocellular Polymeric Foams. *Polymer (Guildf)*. **2015**, *56*, 57–67, doi:10.1016/J.POLYMER.2014.10.006.
19. Martín-de León, J.; Bernardo, V.; Ángel Rodríguez-Pérez Martín-de León, M.J.; Bernardo, V.; Á Rodríguez-Pérez, M. Key Production Parameters to Obtain Transparent Nanocellular PMMA. *Macromol. Mater. Eng.* **2017**, *302*, 1700343, doi:10.1002/MAME.201700343.
20. Pisal, A.A.; Venkateswara Rao, A. Development of Hydrophobic and Optically Transparent Monolithic Silica Aerogels for Window Panel Applications. *J. Porous Mater.* **2017**, *24*, 685–695, doi:10.1007/S10934-016-0305-X/FIGURES/11.
21. Soleimani Dorcheh, A.; Abbasi, M.H. Silica Aerogel; Synthesis, Properties and Characterization. *J. Mater. Process. Technol.* **2008**, *199*, 10–26, doi:10.1016/J.JMATPROTEC.2007.10.060.
22. Merillas, B.; Martín-De León, J.; Villafañe, F.; Rodríguez-Pérez, M.Á. Optical Properties of Polyisocyanurate–Polyurethane Aerogels: Study of the Scattering Mechanisms. *Nanomaterials* **2022**, *12*, 1522, doi:10.3390/NANO12091522/S1.
23. Hentze, H.P.; Antonietti, M. Porous Polymers and Resins for Biotechnological and Biomedical Applications. *Rev. Mol. Biotechnol.* **2002**, *90*, 27–53, doi:10.1016/S1389-0352(01)00046-0.
24. Qutaish, H.Q. Synthesis and Characterisation of Mesoporous Transition Metal Oxides Synthesis and Characterisation of Mesoporous Transition Metal Oxides Based on Soft-Templating Method Based on Soft-Templating Method.
25. Zalusky, A.S.; Olayo-Valles, R.; Wolf, J.H.; Hillmyer, M.A. Ordered Nanoporous Polymers from Polystyrene-Polylactide Block Copolymers. **2002**, doi:10.1021/ja0278584.
26. Dipietro, R.; Charlier, Y. The Use of Styrenic Copolymer Polyimide Nanofoams. *Polymer (Guildf)*. **1995**, *36*, 4855–4866.
27. Hrubesh, L.W.; Pekala, R.W. Thermal Properties of Organic and Inorganic Aerogels. *J. Mater. Res.* **1994**, *9*, 731–738, doi:10.1557/jmr.1994.0731.
28. Guo, H.; Kumar, V. Solid-State Poly(Methyl Methacrylate) (PMMA) Nanofoams. Part I: Low-Temperature CO₂ Sorption, Diffusion, and the Depression in PMMA Glass Transition. *Polymer (Guildf)*. **2015**, *57*, 157–163, doi:10.1016/J.POLYMER.2014.12.029.
29. Mittal, V. *Polymer Nanocomposite Foams*; 2014; ISBN 9781466558137.
30. Martín-de León, J.; Bernardo, V.; Rodríguez-Pérez, M. Low Density Nanocellular Polymers Based on PMMA Produced by Gas Dissolution Foaming: Fabrication and Cellular Structure Characterization. *Polymers (Basel)*. **2016**, *8*, 265, doi:10.3390/polym8070265.
31. Wells, S.L.; Desimone, J. CO₂ Technology Platform: An Important Tool for Environmental Problem Solving. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2001**, *40*, 518–527, doi:10.1002/1521-3773(20010202)40:3<518::AID-ANIE518>3.0.CO;2-4.
32. Jacobs, L.J.M.; Kemmere, M.F.; Keurentjes, J.T.F. Sustainable Polymer Foaming Using High Pressure Carbon Dioxide: A Review on Fundamentals, Processes and Applications. *Green Chem.* **2008**, *10*, 731–773, doi:10.1039/b801895b.
33. Lee, S.-T. (Shau-T. *Foam Extrusion: Principles and Practice*; Technomic Pub. Co, 2000; ISBN 9781420014129.
34. Rodríguez-Pérez, M.A.; Duijsens, A.; De Saja, J.A. Effect of Addition of EVA on the Technical Properties of Extruded Foam Profiles of Low-Density Polyethylene/EVA Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *68*, 1237–1244, doi:10.1002/(sici)1097-4628(19980523)68:8<1237::aid-app5>3.3.co;2-b.
35. Rodríguez-Pérez, M.A.; Díez-Gutiérrez, S.; De Saja, J.A. The Recovery Behavior of Crosslinked Closed Cell Polyolefin Foams. *Polym. Eng. Sci.* **1998**, *38*, 831–837, doi:10.1002/pen.10248.
36. Rodriguez-Perez, M.Á.; Almanza, O.; De Saja, J.A. Anomalous Thickness Increase in Crosslinked Closed Cell Polyolefin Foams During Heat Treatments. *J Appl Polym Sci* **1999**, *73*, 2825–2835, doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19990929)73:14<2825::AID-APP5>3.0.CO;2-C.

37. Rodríguez-Pérez, M.A.; Ruiz-Herrero, J.L.; Solorzano, E.; De Saja, J.A. Gas Diffusion in Polyolefin Foams during Creep Tests. Effect on Impact Behaviour and Recovery after Creep. <https://doi.org/10.1177/026248930602500402> **2006**, *25*, 221–236, doi:10.1177/026248930602500402.
38. Almanza, O.; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A. The Microstructure of Polyethylene Foams Produced by a Nitrogen Solution Process. *Polymer (Guildf)*. **2001**, *42*, 7117–7126, doi:10.1016/S0032-3861(01)00107-0.
39. Rodríguez-Pérez, M.A.; Almanza, O.; Ruiz-Herrero, J.L.; De Saja, J.A. The Effect of Processing on the Structure and Properties of Crosslinked Closed Cell Polyethylene Foams. <https://doi.org/10.1177/026248930802700303> **2008**, *27*, 179–200, doi:10.1177/026248930802700303.
40. Solórzano, E.; Reglero, J.A.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Lehmhus, D.; Wichmann, M.; de Saja, J.A. An Experimental Study on the Thermal Conductivity of Aluminium Foams by Using the Transient Plane Source Method. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2008**, *51*, 6259–6267, doi:10.1016/J.IJHEATMASSTRANSFER.2007.11.062.
41. Reglero, J.A.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Solórzano, E.; de Saja, J.A. Aluminium Foams as a Filler for Leading Edges: Improvements in the Mechanical Behaviour under Bird Strike Impact Tests. *Mater. Des.* **2011**, *32*, 907–910, doi:10.1016/J.MATDES.2010.08.035.
42. Reglero Ruiz, J.A.; Dumon, M.; Pinto, J.; Rodríguez-Pérez, M.A. Low-Density Nanocellular Foams Produced by High-Pressure Carbon Dioxide. *Macromol. Mater. Eng.* **2011**, *296*, 752–759, doi:10.1002/MAME.201000346.
43. Reglero Ruiz, J.A.; Saiz-Arroyo, C.; Dumon, M.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Gonzalez, L. Production, Cellular Structure and Thermal Conductivity of Microcellular (Methyl Methacrylate)-(Butyl Acrylate)-(Methyl Methacrylate) Triblock Copolymers. *Polym. Int.* **2011**, *60*, 146–152, doi:10.1002/PI.2931.
44. Wang, Y.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Reis, R.L.; Mano, J.F. Thermal and Thermomechanical Behaviour of Polycaprolactone and Starch/Polycaprolactone Blends for Biomedical Applications. *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, *290*, 792–801, doi:10.1002/mame.200500003.
45. Rodríguez-Pérez, M.A.; Simoes, R.D.; Roman-Lorza, S.; Alvarez-Lainez, M.; Montoya-Mesa, C.; Constantino, C.J.L.; Saja, J.A. de Foaming of EVA/Starch Blends: Characterization of the Structure, Physical Properties, and Biodegradability. *Polym. Eng. Sci.* **2012**, doi:DOI 10.1002/pen.22046.
46. Bernardo, V.; Martín-de León, J.; Laguna-Gutiérrez, E.; Rodríguez-Pérez, M.Á. PMMA-Sepiolite Nanocomposites as New Promising Materials for the Production of Nanocellular Polymers. *Eur. Polym. J.* **2017**, *96*, 10–26, doi:10.1016/J.EURPOLYMJ.2017.09.002.
47. Saiz-Arroyo, C.; Escudero, J.; Rodríguez-Pérez, M.A.; De Saja, J.A. Improving the Structure and Physical Properties of LDPE Foams Using Silica Nanoparticles as an Additive. <https://doi.org/10.1177/026248931103000202> **2011**, *30*, 63–78, doi:10.1177/026248931103000202.
48. Santiago-Calvo, M.; Blasco, V.; Ruiz, C.; París, R.; Villafañe, F.; Rodríguez-Pérez, M.Á. Improvement of Thermal and Mechanical Properties by Control of Formulations in Rigid Polyurethane Foams from Polyols Functionalized with Graphene Oxide. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 1–10, doi:10.1002/app.47474.
49. Santiago-Calvo, M.; Blasco, V.; Ruiz, C.; París, R.; Villafañe, F.; Rodríguez-Pérez, M.Á. Synthesis, Characterization and Physical Properties of Rigid Polyurethane Foams Prepared with Poly(Propylene Oxide) Polyols Containing Graphene Oxide. *Eur. Polym. J.* **2017**, *97*, 230–240, doi:10.1016/J.EURPOLYMJ.2017.10.013.
50. Santiago-Calvo, M.; Tirado-Mediavilla, J.; Rauhe, J.C.; Jensen, L.R.; Ruiz-Herrero, J.L.; Villafañe, F.; Rodríguez-Pérez, M.Á. Evaluation of the Thermal Conductivity and Mechanical Properties of Water Blown Polyurethane Rigid Foams Reinforced with Carbon Nanofibers. *Eur. Polym. J.* **2018**, *108*, 98–

- 106, doi:10.1016/J.EURPOLYMJ.2018.08.051.
51. Santiago-Calvo, M.; Tirado-Mediavilla, J.; Ruiz-Herrero, J.L.; Rodríguez-Pérez, M.Á.; Villafañe, F. The Effects of Functional Nanofillers on the Reaction Kinetics, Microstructure, Thermal and Mechanical Properties of Water Blown Rigid Polyurethane Foams. *Polymer (Guildf)*. **2018**, *150*, 138–149, doi:10.1016/J.POLYMER.2018.07.029.
 52. Pinto, J.; Dumon, M.; Rodriguez-Perez, M.A.; Garcia, R.; Dietz, C. Block Copolymers Self-Assembly Allows Obtaining Tunable Micro or Nanoporous Membranes or Depth Filters Based on PMMA; Fabrication Method and Nanostructures. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 4656–4663, doi:10.1021/jp409803u.
 53. Bernardo, V.; Martin-de Leon, J.; Pinto, J.; Catelani, T.; Athanassiou, A.; Rodriguez-Perez, M.A. Low-Density PMMA/MAM Nanocellular Polymers Using Low MAM Contents: Production and Characterization. *Polymer (Guildf)*. **2019**, *163*, 115–124, doi:10.1016/j.polymer.2018.12.057.
 54. Merillas, B.; Martín-De León, J.; Villafañ, F.; Rodríguez-Pérez, M.A. Transparent Polyisocyanurate-Polyurethane-Based Aerogels: Key Aspects on the Synthesis and Their Porous Structures. *Cite This ACS Appl. Polym. Mater* **2021**, *2021*, 4607–4615, doi:10.1021/acsapm.1c00712.
 55. Sanchez-Calderon, I.; Bernardo, V.; Cuadra-Rodríguez, D.; Martín-de León, J.; Rodríguez-Pérez, M.Á. Micronization as a Solution for Enhancing the Thermal Insulation of Nanocellular Poly (Methyl-Methacrylate) (PMMA). *Polymer (Guildf)*. **2022**, *261*, doi:10.1016/j.polymer.2022.125397.
 56. Sánchez-Calderón, I.; Bernardo, V.; Martín-de-León, J.; Rodríguez-Pérez, M.Á. Thermal Conductivity of Low-Density Micro-and Nanocellular Poly(Methyl-Methacrylate) (PMMA): Experimental and Modeling. *Mater. Des.* **2022**, *221*, 110938, doi:10.1016/J.MATDES.2022.110938.
 57. Azdast, T.; Hasanzadeh, R. Increasing Cell Density/Decreasing Cell Size to Produce Microcellular and Nanocellular Thermoplastic Foams: A Review. *J. Cell. Plast.* **2020**, *57*, 769–797, doi:10.1177/0021955X20959301.
 58. Olson, D.A.; Chen, L.; Hillmyer, M.A. Templating Nanoporous Polymers with Ordered Block Copolymers †, doi:10.1021/cm702239k.
 59. Jackson, E.A.; Hillmyer, M.A. Nanoporous Membranes Derived from Block Copolymers: From Drug Delivery to Water Filtration. **2010**, doi:10.1021/nn1014006.
 60. Liu, S.; Duvigneau, J.; Vancso, G.J. Nanocellular Polymer Foams as Promising High Performance Thermal Insulation Materials. *Eur. Polym. J.* **2015**, *65*, 33–45, doi:10.1016/J.EURPOLYMJ.2015.01.039.
 61. Goel, S.K.; Beckman, E.J. Nucleation and Growth in Microcellular Materials: Supercritical CO₂ as Foaming Agent. *AIChE J.* **1995**, *41*, 357–367, doi:10.1002/aic.690410217.
 62. Guo, H.; Nicolae, A.; Kumar, V. Solid-State Poly(Methyl Methacrylate) (PMMA) Nanofoams. Part II: Low-Temperature Solid-State Process Space Using CO₂ and the Resulting Morphologies. *Polymer (Guildf)*. **2015**, *70*, 231–241, doi:10.1016/J.POLYMER.2015.06.031.
 63. Pantoula, M.; Panayiotou, C. Sorption and Swelling in Glassy Polymer/Carbon Dioxide Systems: Part I. Sorption. *J. Supercrit. Fluids* **2006**, *37*, 254–262, doi:10.1016/j.supflu.2005.11.001.
 64. Zhang, Z.; 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, doi:10.1002/(SICI)1099-0488(19980430)36:6<977::AID-POLB5>3.0.CO;2-D.
 65. Shafi, M.A.; Joshi, K.; Flumerfelt, R.W. Bubble Size Distributions in Freely Expanded Polymer Foams. *Chem. Eng. Sci.* **1997**, *52*, 635–644, doi:10.1016/S0009-2509(96)00433-2.
 66. Yang, J.; Jiang, T.; Liu, B.; Zhang, C.; Zeng, X.; He, L.; Gong, W. Experimental and Numerical Analysis of Bubble Nucleation in Foaming Polymer. *Mater. Des.* **2021**, *203*, 109577, doi:10.1016/j.matdes.2021.109577.
 67. Webb, K.F.; Teja, A.S. Solubility and Diffusion of Carbon Dioxide in Polymers. *Fluid Phase Equilib.* **1999**, *158–160*, 1029–1034, doi:10.1016/s0378-3812(99)00153-3.

68. Crank, J. The Mathematics of Diffusion. **1979**, doi:10.1016/0306-4549(77)90072-X.
69. Colton, J.S.; Suh, N.P. The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam with Additives: Part I: Theoretical Considerations. *Polym. Eng. Sci.* **1987**, *27*, 493–499, doi:10.1002/pen.760270703.
70. Reglero Ruiz, J.A.; Viot, P.; Dumon, M. Microcellular Foaming of Polymethylmethacrylate in a Batch Supercritical CO₂ Process: Effect of Microstructure on Compression Behavior. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *118*, 320–331, doi:10.1002/app.32351.
71. Satish, K.; Eric, J.; Goel, S.K.; Beckman, E.J. Generation of Microcellular Polymeric Foams Using Supercritical Carbon Dioxid ... *Polym. Eng. Sci.* **1994**, *34*, 1148–1156, doi:10.1002/pen.760341408.
72. Pinto, J.; Pardo, S.; Solorzano, E.; Rodriguez-Perez, M.A.; Dumon, M.; De Saja, J.A. Solid Skin Characterization of PMMA/MAM Foams Fabricated by Gas Dissolution Foaming over a Range of Pressures. *Defect Diffus. Forum* **2012**, *326–328*, 434–439, doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.326-328.434.
73. Kumar, V.; Weller, J.E. A Model for the Unfoamed Skin on Microcellular Foams. *Polym. Eng. Sci.* **1994**, *34*, 169–173, doi:10.1002/pen.760340302.
74. Ding, Y.; Chen, M.; Erlebacher, J. Metallic Mesoporous Nanocomposites for Electrocatalysis. *J. AM. CHEM. SOC* **2004**, *126*, 6876–6877, doi:10.1021/ja0320119.
75. Deshmukh, S.; Ronge, H.; Ramamoorthy, S. Design of Periodic Foam Structures for Acoustic Applications: Concept, Parametric Study and Experimental Validation. *Mater. Des.* **2019**, *175*, 107830, doi:10.1016/j.matdes.2019.107830.
76. Mcrae, J.D.; Naguib, H.E.; Atalla, N. Mechanical and Acoustic Performance of Compression-Molded Open-Cell Polypropylene Foams. *J Appl Polym Sci* **2009**, *116*, 1106–1115, doi:10.1002/app.31581.
77. Kim, J.; Kim, S.S.; Park, M.; Jang, M. Effects of Precursor Properties on the Preparation of Polyethylene Hollow Fiber Membranes by Stretching. *J. Memb. Sci.* **2008**, *318*, 201–209, doi:10.1016/J.MEMSCI.2008.02.050.
78. Visvanathan, C.; Ben Aim, R.; Parameshwaran, K. Membrane Separation Bioreactors for Wastewater Treatment. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2000**, *30*, 1–48.
79. Park, C.P. Perforated Foams 1999.
80. Song, Y.Y.; Zhang, D.; Gao, W. Nonenzymatic Glucose Detection by Using a Three-Dimensionally Ordered, Macroporous Platinum Template. *Chem. - A Eur. J.* **2005**, *11*, 2177–2182, doi:10.1002/CHEM.200400981.
81. Qiu, R.; Zhang, X.L.; Qiao, R.; Li, Y.; Kim, Y. Il; Kang, Y.S. CuNi Dendritic Material: Synthesis, Mechanism Discussion, and Application as Glucose Sensor. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4174–4180, doi:10.1021/CM070638A/ASSET/IMAGES/LARGE/CM070638AF00015.JPEG.
82. Germain, J.; Fréchet, J.M.J.; Svec, F. Nanoporous Polymers for Hydrogen Storage. *Small* **2009**, *5*, 1098–1111, doi:10.1002/smll.200801762.
83. Martín-de León, J.; Pura, J.L.; Bernardo, V.; Rodríguez-Pérez, M.Á. Transparent Nanocellular PMMA: Characterization and Modeling of the Optical Properties. *Polymer (Guildf)*. **2019**, *170*, 16–23, doi:10.1016/J.POLYMER.2019.03.010.
84. Nasir, A.M.; Awang, N.; Jaafar, J.; Ismail, A.F.; Othman, M.H.D.; A. Rahman, M.; Aziz, F.; Mat Yajid, M.A. Recent Progress on Fabrication and Application of Electrospun Nanofibrous Photocatalytic Membranes for Wastewater Treatment: A Review. *J. Water Process Eng.* **2021**, *40*, 101878, doi:10.1016/j.jwpe.2020.101878.
85. Barroso-Solares, S.; Zahedi, M.G.; Pinto, J.; Nanni, G.; Fragouli, D.; Athanassiou, A. Oil Removal from Water–Oil Emulsions Using Magnetic Nanocomposite Fibrous Mats. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 71100–71107, doi:10.1039/C6RA12246A.
86. Pham, Q.P.; Sharma, U.; Mikos, A.G. Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering

- Applications: A Review. *Tissue Eng.* **2006**, *12*, 1197–1211, doi:10.1089/ten.2006.12.1197.
87. Harris, L.D.; Kim, B.-S.; Mooney, D.J. Open Pore Biodegradable Matrices Formed with Gas Foaming. *J. Biomed. Mater. Res.* **1998**, doi:10.1002/(SICI)1097-4636(19981205)42:3<396::AID-JBM7>3.0.CO;2-E.
88. Pinto, J.; Reglero-Ruiz, J.A.; Dumon, M.; Rodriguez-Perez, M.A. Temperature Influence and CO₂ Transport in Foaming Processes of Poly(Methyl Methacrylate)-Block Copolymer Nanocellular and Microcellular Foams. *J. Supercrit. Fluids* **2014**, *94*, 198–205, doi:10.1016/j.supflu.2014.07.021.
89. Colton, J.S.; Suh, N.P. The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam with Additives: Part II: Experimental Results and Discussion. *Polym. Eng. Sci.* **1987**, *27*, 485–492, doi:10.1002/pen.760270702.
90. Kumar, V.; Weller, J. Production of Microcellular Polycarbonate Using Carbon Dioxide for Bubble Nucleation. *J. Manuf. Sci. Eng. Trans. ASME* **1994**, *116*, 413–420, doi:10.1115/1.2902122.
91. Ruckdäschel, H.; Gutmann, P.; Altstädt, V.; Schmalz, H.; Müller, A.H.E.; Ruckdäschel, H.; Gutmann, P.; Altstädt, V.; Schmalz, H.; Müller, A.H.E. Foaming of Microstructured and Nanostructured Polymer Blends. *Adv Polym Sci* **2009**, *227*, 199–252, doi:10.1007/12_2009_32.
92. Aghvami-Panah, M.; Panahi-Sarmad, M.; Seraji, A.A.; Jamalpour, S.; Ghaffarian, S.R.; Park, C.B. LDPE/MWCNT and LDPE/MWCNT/UHMWPE Self-Reinforced Fiber-Composite Foams Prepared via Supercritical CO₂: A Microstructure-Engineering Property Perspective. *J. Supercrit. Fluids* **2021**, *174*, 105248, doi:10.1016/J.SUPFLU.2021.105248.
93. Salehi, M.; Rezaei, M.; Salami Hosseini, M. Effect of Silica Nanoparticles on the Impregnation Process, Foaming Dynamics and Cell Microstructure of Styrene-Methyl Methacrylate Copolymer/n-Pentane Foams: *J. Cell. Plast.* **2020**, *57*, 75–100, doi:10.1177/0021955X20912205.
94. Pinto, J.; Morselli, D.; Bernardo, V.; Notario, B.; Fragouli, D.; Rodriguez-Perez, M.A.; Athanassiou, A. Nanoporous PMMA Foams with Templated Pore Size Obtained by Localized in Situ Synthesis of Nanoparticles and CO₂ Foaming. *Polymer (Guildf)*. **2017**, *124*, 176–185, doi:10.1016/J.POLYMER.2017.07.067.
95. Bernardo, V.; Martin-De Leon, J.; Sanchez-Calderon, I.; Laguna-Gutierrez, E.; Rodriguez-Perez, M.A.; Bernardo, V.; Martin-De Leon, J.; Sanchez-Calderon, I.; Rodriguez-Perez, M.A.; Laguna-Gutierrez, E. Nanocellular Polymers with a Gradient Cellular Structure Based on Poly(Methyl Methacrylate)/Thermoplastic Polyurethane Blends Produced by Gas Dissolution Foaming. *Macromol. Mater. Eng.* **2020**, *305*, 1900428, doi:10.1002/MAME.201900428.
96. Reglero Ruiz, J.A.; Pedros, M.; Tallon, J.M.; Dumon, M. Micro and Nano Cellular Amorphous Polymers (PMMA, PS) in Supercritical CO₂ assisted by Nanostructured CO₂-Philic Block Copolymers - One Step Foaming Process. *J. Supercrit. Fluids* **2011**, *58*, 168–176, doi:10.1016/j.supflu.2011.04.022.
97. Otsuka, T.; Taki, K.; Ohshima, M. Nanocellular Foams of PS/PMMA Polymer Blends. *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, *293*, 78–82, doi:10.1002/mame.200700257.
98. Pinto, J.; Dumon, M.; Pedros, M.; Reglero, J.; Rodriguez-Perez, M.A. Nanocellular CO₂ Foaming of PMMA Assisted by Block Copolymer Nanostructuring. *Chem. Eng. J.* **2014**, *243*, 428–435, doi:10.1016/J.CEJ.2014.01.021.
99. Spitael, P.; Macosko, C.W.; Mcclurg, R.B. Block Copolymer Micelles for Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foams. **2004**, doi:10.1021/ma049712q.
100. Yokoyama, H.; Mates, T.E.; Kramer, E.J. Structure of Asymmetric Diblock Copolymers in Thin Films. **2000**, doi:10.1021/ma9912047.
101. Yeh, S.-K.; Huang, C.-H.; Su, C.-C.; Cheng, K.-C.; Chuang, T.-H.; Guo, W.-J.; Wang, S.-F. Effect of Dispersion Method and Process Variables on the Properties of Supercritical CO₂ Foamed Polystyrene/Graphite. *Polym. Eng. Sci.* **2013**, doi:DOI 10.1002/pen.23468.
102. Fletcher, N.H. Size Effect in Heterogeneous Nucleation. *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 9949, doi:10.1063/1.1744540.

103. Qiang, W.; Hu, D. dong; Liu, T.; Zhao, L. Strategy to Control CO₂ Diffusion in Polystyrene Microcellular Foaming via CO₂-Philic Additives. *J. Supercrit. Fluids* **2019**, *147*, 329–337, doi:10.1016/J.SUPFLU.2019.01.002.
104. Bernardo, V.; Martin-de Leon, J.; Pinto, J.; Schade, U.; Rodriguez-Perez, M.A. On the Interaction of Infrared Radiation and Nanocellular Polymers: First Experimental Determination of the Extinction Coefficient. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2020**, *600*, 124937, doi:10.1016/J.COLSURFA.2020.124937.
105. Buahom, P.; Wang, C.; Alshrah, M.; Wang, G.; Gong, P.; Tran, M.-P.; Park, C.B. Wrong Expectation of Superinsulation Behavior from Largely-Expanded Nanocellular Foams. **2020**, *12*, 13064, doi:10.1039/d0nr01927e.
106. Dutriez, C.; Satoh, K.; Kamigaito, M.; 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, doi:10.1039/c2ra01268e.
107. Lee, S.-T.; Brandolini, M. Partially Perforated Foam. **1999**.
108. Orsi, S.; Di Maio, E.; Iannace, S.; Netti, P.A. Hollow Micro- and Nano-Particles by Gas Foaming. *Nano Res.* **2014**, *7*, 1018–1026, doi:10.1007/s12274-014-0465-4.

The page features a decorative background of abstract, overlapping lines. A thick olive green line starts at the top left, goes right, then down, then right again. A thinner grey line follows a similar path but is offset. At the bottom, there are more overlapping lines in olive green and grey, creating a layered, geometric effect.

CHAPTER III

State of Art

Index

2.1	Introduction	87
2.2	Cellular polymers	87
2.2.1	Characterization	87
2.2.2	Physical properties	89
2.3	Gas dissolution foaming.....	92
2.3.1	Polymer-CO ₂ mixture.....	93
2.3.2	Homogeneous nucleation	95
2.3.3	Heterogeneous nucleation.....	97
2.3.4	Perspectives and challenges in nanocellular polymers	100
	Review paper: <i>Advanced Nanocellular Foams: Perspectives on the Current Knowledge and Challenges</i>	101
2.3.5	Non-foamed solid skins	112
2.3.6	Foaming in thin films, micrometric, and submicrometric systems	115
2.4	References	117

2.1 Introduction

This chapter collects the information necessary to understand the motivation of this thesis as well as a review of the state of art about nanocellular polymers fabricated by gas dissolution foaming including the limitations of that process, and the new perspectives and challenges of this field.

First, some definitions about cellular polymers, their advantages, and their current and promising applications are described. Second, the gas dissolution foaming process is properly analysed deepening in the mechanisms involved during the different stages (saturation, desorption, and foaming) and the strategies used for nucleation (homogeneous and heterogeneous nucleation). Then, the main challenges in the nanocellular polymer field in the last decade are detailed including a review article entitled '*Advanced Nanocellular Foams: Perspectives on the Current Knowledge and Challenges*'. Finally, the main limitations of the GDF focusing on the solid skins formation are analysed. Furthermore, the precedent literature related to the production of nanocellular polymers without non-foamed solid skins is described.

2.2 Cellular polymers

2.2.1 Characterization

Cellular polymers can be characterized attending to several parameters. The most common characterization is performed from their *cell size* and their *cell density*. Cell size (Φ) is defined as the average diameter over a sufficient representative set of cells, while the cell density (N_v) is the number of cells per unit volume. Generally, both parameters are closely tied so that when the cell nucleation density increases, the cell size decreases. Thus, cellular polymers can be classified in conventional cellular polymers (cell size $> 100 \mu\text{m}$ and cell densities $< 10^6 \text{ cells/cm}^3$), fine-celled cellular polymers ($10 \mu\text{m} < \text{cell size} < 100 \mu\text{m}$ and $10^6 \text{ cells/cm}^3 < \text{cell densities} < 10^9 \text{ cells/cm}^3$), microcellular polymers ($1 \mu\text{m} < \text{cell size} < 10 \mu\text{m}$ and $10^9 \text{ cells/cm}^3 < \text{cell densities} < 10^{12} \text{ cells/cm}^3$), and nanocellular polymers (cell size $< 1 \mu\text{m}$ and cell densities $> 10^{12} \text{ cells/cm}^3$) (**Figure 2.1**)[1].

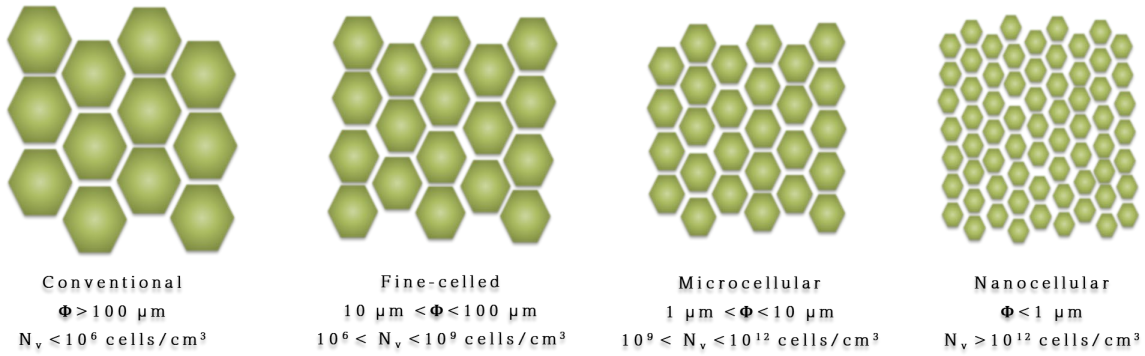


Figure 2.1. Characterization of the cellular polymers as a function of their cell size (Φ) and their cell density (N_v).

On the other hand, cellular polymers are recognized for presenting both solid and gas phases, being the *relative density* (ρ_r) the parameter which take into account the solid volume fraction of these materials. Relative density is defined by the relationship between the cellular polymer density (ρ_f) and the solid density (ρ_s) (**Equation 2.1**), while the void fraction (V_f), also known as porosity, is expressed in **Equation 2.2**.

$$\rho_r = \frac{\rho_f}{\rho_s} \quad \text{Equation 2.1}$$

$$V_f = 1 - \rho_r \quad \text{Equation 2.2}$$

From the parameters previously described, it may be possible to estimate the *cell nucleation density* (N_0), i.e., the number of nucleation points per unit volume of the solid precursor, from N_v and ρ_r (**Equation 2.3**). Cell nucleation density is calculated assuming that each nucleus becomes a cell without degeneration mechanisms such as coalescence (e.g., two or more cells become one during the cell growth). Besides, cell density, cell size, and porosity of a cellular polymer are theoretically correlated by **Equation 2.4** [2].

$$N_0 = \frac{N_v}{\rho_r} \quad \text{Equation 2.3}$$

$$N_v = \frac{6V_f}{\pi\Phi^3} \quad \text{Equation 2.4}$$

Attending to the morphology of the cellular structure these materials can be classified between *close-cell* and *open-cell structures* (**Figure 2.2**). First, close-cell structures are considered when the gas phase is distributed in a discontinuous way (i.e., the gas is constrained in each cell independently). On the contrary, when the gas phase is continuous (i.e., linking each cell with their surrounding cells) it is considered that the material presents an open-cell structure. In any case, cellular polymers usually present a combination of both open and close cell, being the open-cell

content the parameter which defines this ratio. It is calculated from the volumetric fraction of open cells (V_{OC}) divided by the porosity (**Equation 2.5**).

$$\text{OC content (\%)} = \frac{V_{OC}}{V_f} \cdot 100 \quad \text{Equation 2.5}$$

Usually, the cellular structure analysis is provided establishing a relationship with the physical properties since slight variations in the cellular structure lead a great impact on them. For instance, mechanical, thermal, or optical properties, among others, are strongly determined by some parameters such as cell density, cell size, relative density, or the morphology of the cellular structure.

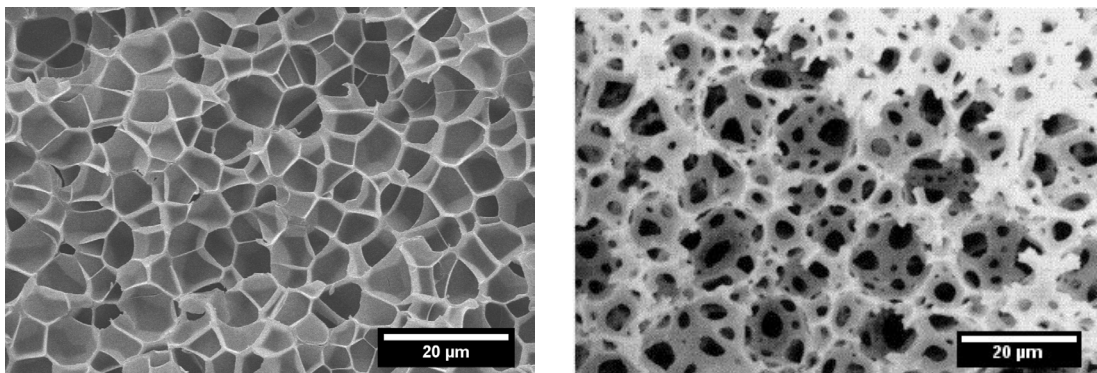


Figure 2.2. Examples of close-cell (left) and open-cell (right) cellular structures fabricated by gas dissolution foaming.

2.2.2 Physical properties

From their development, cellular polymers has been aroused a lot of interest due to their physical properties [3]. The introduction of a second phase allowed combining both solid and gas properties. First, most of polymers used for creating cellular polymers by gas dissolution foaming are thermoplastic polymers. This kind of polymers usually present physical properties such low dielectric and magnetic permeabilities and excellent stiffness, strength and toughness to weight ratio [4]. On the other hand, the main advantages of the gas as a second phase are its lightweight and its reduced thermal conductivity in comparison to the solid phase Thus, the combination of both makes cellular polymers lightweight and low-cost materials with tailored mechanical, acoustic, and thermal properties. In addition, the polymer expansion also involves the achievement of high surface area, an interesting feature in many applications such as catalysis, sensors, fuel cells, gas separation, gas storage, and so on [5–14].

Research about cellular polymers has allowed enhancing their physical properties over the years. For instance, many efforts have been made in the past for decreasing the cell size and increasing the cell density with that purpose. It is known that by further decreasing the pore size, below the micron, improved and unexpected properties can be achieved [15–17]. Consequently,

further research about the physical properties of the nanocellular polymers has been carried out in the last decade, being mechanical behaviour and thermal conductivity the most studied properties [18,19].

On the one hand, there are precedents on the study of the mechanical properties in nanofoams using other materials such as gold nanofoams, reaching similar or even higher yield strength in comparison to solid gold [20]. However, the extrapolation of the mechanical behaviour from metals to polymers is not simple. So, Chen et al. [21] demonstrated analytically that the Young's modulus and the plastic strength increase as a consequence of nanoporous structure. Later, successive experimental works confirmed the enhancement on the mechanical properties in nanocellular polymers based on PEI¹ [15,22,23], PP²/SEBS³ [24], TPU⁴ [25], PLA⁵ [26] or PMMA⁶ [27–29]. It is known that nanocellular polymers presents a molecular confinement in the solid phase (straight chains) while polymer chains are entangled in the microcellular walls [30]. Thus, reinforced structures which show a mechanical properties improvement are provided by nanocellular polymers.

Attending to the thermal conductivity, a similar effect occurs in the gas phase. The cell size reduction promotes a gas phase confinement into the nanocells, decreasing the mobility and also the interaction of the gas molecules that are contributing to the thermal conductivity. This phenomenon is known as Knudsen effect [31,32]. It has been proved that reducing the cell size till the mean free path (i.e., the distance which a molecule travels without colliding to another) lead to a drastically drop on the gas contribution to the thermal conductivity (**Figure 2.3**)[33,34]. Thermal conductivity (λ_t) is defined as a sum of several contributions: solid (λ_s), gas (λ_g), radiation (λ_r), and convection (λ_c), being last negligible when the cell size is under 2 mm (**Equation 2.6**). Theoretically, the gas contribution to the thermal conductivity (λ_g) is expressed by **Equation 2.7** [32], where $\lambda_{g,0}$ is the thermal conductivity of air (26 mW/m·K at room temperature), β is the factor of the energy transferred between gas molecules and the solid structure (1.64 [35]), and K_n is the Knudsen number (**Equation 2.8**), being l_g the mean free path of a molecule (70 nm for air at ambient conditions [33]).

$$\lambda_t = \lambda_s + \lambda_g + \lambda_r + \lambda_c \quad \text{Equation 2.6}$$

¹ PEI: poly(ether imide)

² PP: poly(propylene)

³ SEBS: styrene-b-ethylene/butene-b-styrene

⁴ TPU: thermoplastic poly(urethane)

⁵ PLA: poly(lactic acid)

⁶ PMMA: poly(methyl methacrylate)

$$\lambda_g = \frac{\lambda_{g,0}}{1 + \beta K_n} \quad \text{Equation 2.7}$$

$$K_n = \frac{l_g}{\Phi} \quad \text{Equation 2.8}$$

Knudsen effect was experimentally confirmed for first time in nanocellular foams by Notario et al. [36]. Subsequently, a lot of works took advantage from this interesting capacity provided by nanocellular polymers, reaching very low thermal conductivities of the gas phase [37–43]. From this point, nanocellular polymers are in the front line for becoming super-insulator materials. However, some issues need to be solved to reduce even more their thermal conductivity. First, the reduction of the relative density in order to decrease the solid contribution [39,44]. And second, a larger contribution of the radiation term on the thermal conductivity has been proved when the cell size is decreased till nanoscale [45]. The impact of these heat transfer mechanisms on the application of nanocellular polymers as thermal insulators will be analysed in detail in *Section 2.3.4 Perspectives and challenges in nanocellular polymers*.

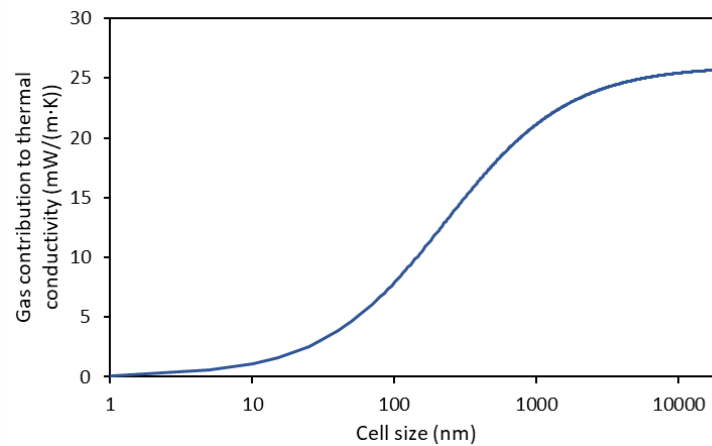


Figure 2.3. Theoretical prediction of the gas contribution of thermal conductivity as a function of the cell size (**Equation 2.7**).

Moreover, optical properties of the nanocellular polymers have been studied when the cell size is extremely reduced. Semi-transparent samples have been obtained when the cell size was reduced till tens of nanometers, a singular behaviour which was just observed in PMMA nanocellular foams [46]. This effect is produced because the main scattering mechanism is Rayleigh scattering when the cell size is around one tenth of the wavelength of the light.

Applications

Summing up all beneficial properties presented by nanocellular polymers, many applications have been suggested for these materials, such as thermal insulators, or structural elements in buildings, automotive, or aeronautic sectors [34,47,48]. However, the potential

applications for these materials largely exceed the real ones up to now. This is because their interesting properties (e.g., low thermal conductivity, semi-transparency, high surface area...) have not been sufficiently exploited and/or the remaining challenges have not been overcome. For instance, the combination of low thermal conductivity with semi-transparent optical properties could provide super-insulators for windows with the aim of reducing the energy consumption in buildings [49]. Moreover, high-surface area merged to the interconnection provided by open-cell structures are mandatory requirements for catalytic processes, water remediation, or even tissue engineering (scaffolds) [50–52]. Besides, a large list of applications has also been suggested such as sensing, gas separation, gas storage, osmosis, acoustic absorption, or dampening of vibrations [10–14,53–58].

Nevertheless, nanocellular polymers are currently restricted to be employed in any of those applications due to several limitations regarding their fabrication process, the gas dissolution foaming. Among these drawbacks, which will be commented in *Section 2.3.4 Perspectives and challenges in nanocellular polymers*, it can be highlighted the formation of the solid skins in the external surfaces of the polymer [59,60]. Cellular polymers show a sandwich-like structure, a homogeneous cellular structure in the centre, non-foamed regions in the edges, and transition between both regions with cell sizes larger than those of the core region. According to that, solid skins are covering the cellular structure in bulk samples, hindering its beneficial properties and avoiding the use of cellular polymers in the applications previously mentioned. Besides, the foaming of thinner samples with thicknesses similar to the solid skins has not been accomplished by gas dissolution foaming. More details about this issue and the previous attempts to remove the solid skins or foaming thin films will be analysed in *Section 2.3.5 Non-foamed solid skins*.

2.3 Gas dissolution foaming

Gas dissolution foaming process was explained in the *Chapter 1* being the use of carbon dioxide as a blowing agent one of the most preferable options in this process. Nevertheless, the key parameters and the mechanisms involved in the three stages (saturation, desorption, and foaming) should be analysed on deep aiming to achieve the objectives of this thesis. First, the evolution of the gas into the polymer and the physical properties of the polymer-CO₂ system are described, then homogeneous and heterogeneous strategies for nucleating are studied, and then the reason for the formation of the non-foamed solid skins is treated in detail. Afterwards, a review paper is included summarizing the main literature related to nanocellular polymers, the

current perspectives of their field, and the most interesting challenges for the future. Finally, all the previous attempts for removing the solid skins and the foaming of thin films are discussed.

2.3.1 Polymer-CO₂ mixture

Gas dissolution foaming is based on a pure physical solution between the polymer and the gas. During the saturation stage, the gas is introduced by pressure into the polymer modifying its physical properties. Prior to the gas dissolution, thermoplastic amorphous polymers commonly employed in this process (PMMA, PS⁷, PC⁸...) are in the *glassy state* at ambient conditions. Glassy state is characterized by a strong stability of the molecular chains presenting a very low molecular mobility, with a high stiffness in a solid-like state. Nevertheless, some gases, and specially CO₂, can be used to promote a plasticization effect in the polymer when the gas is solved into the matrix. In this case, the polymer chains present a significant increase of mobility and the physical properties of the polymer, for a given amount of CO₂ dissolved, evolve through a viscous material achieving the state known as *rubbery state*. The plasticization effect depends on the polymer-gas system being the CO₂ the most studied gas due to its high solubility in many polymers (PMMA, PS, PC, PVC⁹,) [61–63].

Focusing on the amorphous part of the polymers, the increase on the mobility of the polymer chains generally promotes a drop in the glass transition temperature (T_g), expecting the transition from glassy to rubbery at lower temperature (effective glass transition temperature, $T_{g, \text{eff}}$). Firstly, several models [64,65] predicted the mentioned T_g decrease, attributed to the gas concentration and the interaction between gas molecules and polymer chains [66]. Afterwards, the T_g depression was experimentally confirmed by increasing the gas pressure in several polymer gas-systems [63,67,68]. Nevertheless, further studies with PMMA-CO₂, PEMA¹⁰-CO₂, and ABS¹¹-CO₂ systems revealed that a double $T_{g, \text{eff}}$ was obtained when the temperature is decreased, obtaining a curve with a maximum in pressure (**Figure 2.4**) [69,70]. This particular trend is known as *retrograde behaviour*, and it is exhibited by polymers with large CO₂ solubilities such as PMMA, which shows high affinity to this gas due to its carboxyl group. It could be said that the retrograde behaviour curve is composed by the typical T_g drop when the solubility increases, a maximum in pressure above which the polymers keeps in the rubbery state regardless the temperature, and a second drop by decreasing the temperature (**Figure 2.4**).

⁷ PS: poly(styrene)

⁸ PC: poly(carbonate)

⁹ PVC: poly(vynil chloride)

¹⁰ PEMA: poly(ethyl methacrylate)

¹¹ ABS: acrylonitrile–butadiene–styrene copolymer

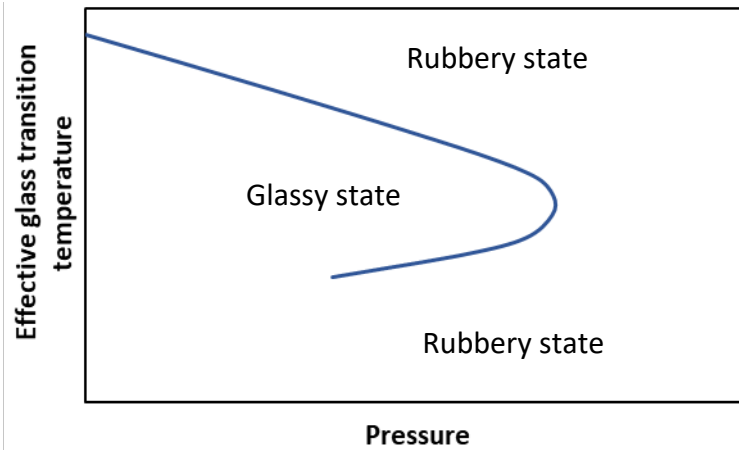


Figure 2.4. Scheme of the retrograde behaviour curve. Effective glass transition temperature plotted as a function of the gas pressure.

Reviewing the precedent literature about the retrograde behaviour in PMMA (**Figure 2.5**), all works agreed that a second transition from glassy to rubbery state is showed at lower temperature. This second transition has been detected even employing different techniques based on the variations of physical properties between the glassy and rubbery states. For instance, Condo et al. [71] confirmed the retrograde behaviour in PMMA and PEMA by creep compliance measurements, while Handa et al. [72,73] used specific heat measurements with a high-pressure DSC, and then by solubility and diffusivity measurements. Later, Nawaby et al. [69] also validated the retrograde behaviour in PMMA-CO₂ system associating the sorption kinetics with the formation of the cellular structure by CO₂ foaming. They pointed out that the cellular structure is related to the solubility of the system at each pair of conditions (pressure and temperature), finding the polymer in a rubbery state as a preferable state for a successful foaming in the next steps of the gas dissolution foaming.

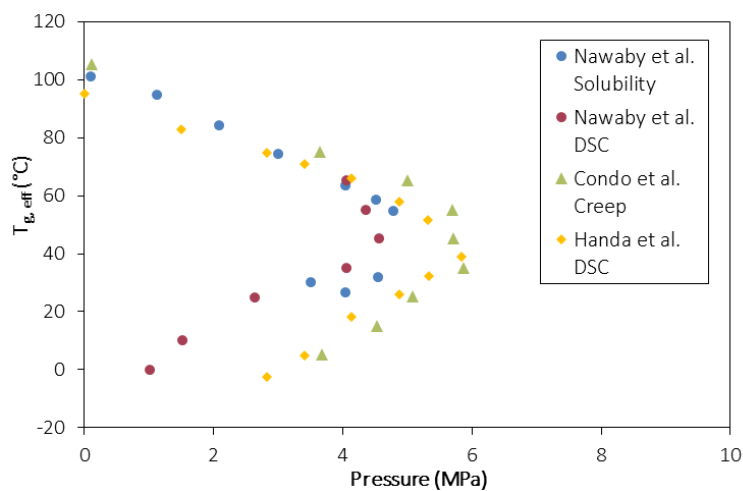


Figure 2.5. Summary of the literature about the experimental confirmation of the retrograde behaviour in PMMA-CO₂ system. Effective glass transition temperature ($T_{g,eff}$) is plotted as a function of the pressure.

Once the evolution of the polymer as a consequence of the incorporation of the CO₂ as a blowing agent during the saturation stage is understood, it is necessary to study how the rubbery state and the gas concentration affects to the nucleation and thus, the cellular structure in gas dissolution foaming. Following this approach, two different strategies for creating nuclei in the polymer-gas systems are recognized: *homogeneous and heterogeneous nucleation*.

2.3.2 Homogeneous nucleation

In this section the influence of the gas concentration in the polymer is described for homogeneous systems, i.e., raw polymer materials without additives or with additives that are not acting as nucleating agents.

First, the gas concentration in polymers can be evaluated as a function of the pressure, following some models such Henry, Langmuir, or a combination of both (dual) (**Figure 2.6**) [74,75].

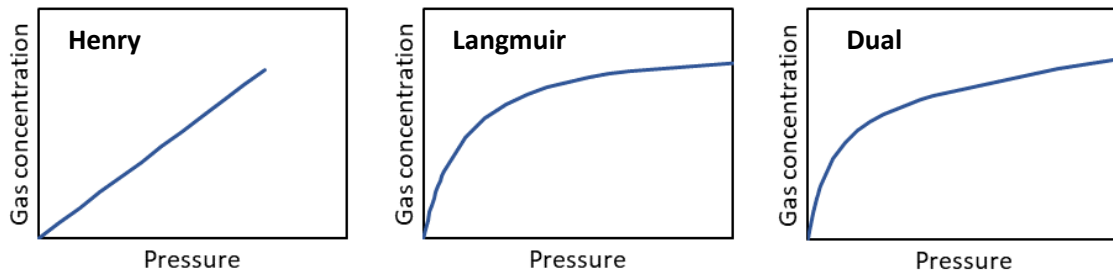


Figure 2.6. Henry (left), Langmuir (centre), and Dual (right) models for gas concentration versus pressure.

For all these models, the gas concentration increases at higher gas pressure following the expectations. On the other hand, gas solubility varies with temperature according to the Arrhenius equation (**Equation 2.9**), where ΔH_s is the solubility enthalpy [73,76]. According to that, for polymers (for instance PMMA), the gas concentration increases by decreasing the temperature [77]. As it was commented before about the retrograde behaviour, the non-standard transition from glassy to rubbery (**Figure 2.4** and **Figure 2.5**) is achieved by reducing the temperature, i.e., promoting the sorption of higher amount of gas by the polymer at lower temperature.

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_s}{RT}\right) \quad \text{Equation 2.9}$$

In such a way, the control of the parameters (pressure and temperature) in the saturation stage allows to manage the gas concentration in the polymer. In addition, the gas concentration is directly related to the nuclei density (N_0) formed during the desorption stage (see *Chapter 1, Section 1.3.2 Gas Dissolution Foaming*) following **Equation 2.10**. Where C_0 is the gas concentration, f_0 is a factor which takes into account the probability of the gas molecules joining into a nucleus, ΔG is the Gibbs free energy, and k is the Boltzmann constant. Also, *Gibbs free*

energy (ΔG) (**Equation 2.11**) is defined as the minimum energy barrier needed for a nucleus to be stable and depends on the superficial tension between the polymer and the gas (γ), and the pressure difference (Δp) between inside the nucleus and outside the polymer-gas system [78,79].

$$N_0 = C_0 f_0 \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right) \quad \text{Equation 2.10}$$

$$\Delta G = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta p^2} \quad \text{Equation 2.11}$$

$$r_c = \frac{2\gamma}{\Delta p} \quad \text{Equation 2.12}$$

It is important to point out that the prediction of the nucleation density (N_0) assumes an ideal case where each nucleus becomes into a bubble, neglecting degeneration mechanisms (coalescence or coarsening, among others). Nevertheless, the formation of a nucleus does not imply forming a cell, some nuclei formed in this stage (not included in N_0) are not able to become a cell. A *critical radius* (r_c) which depends on the surface tension and pressure difference should be exceeded to be stable and forming a cell (**Equation 2.12**) [19]. Therefore, although the nucleation rate is obviously depended on the polymer-gas system selected, the pressure and temperature in the saturation stage are decisive parameters in order to enhance the nucleation and controlling the cellular structure.

According to that, several works in the last three decades modified the saturation parameters in order to obtain a wide variety of microcellular polymers [15,80–83]. A deep study about PC-based microcellular foams were published by modifying the saturation parameters, achieving accurate control over the cell density, the cell size, and the relative density [84]. On the other hand, Goel et al. [79] explored the changes on the cellular structure in PMMA foams by modifying the pressure between 10 and 35 MPa and the temperature from 40 to 70 °C, establishing a direct relationship between parameters-gas concentration-cellular structure. Later, the aim of this field in the last decade was focused on the production and optimization of the nanocellular polymers, needing a significant increase in the nucleation ratio aiming to keep the cell size under one micron [19]. Again, the increment of pressure together to a temperature decrease were the key factors to reduce the cell size by employing several polymers such as PMMA, PSU¹², PPSU¹³, PC, PEI [77,85–88]. Guo et al. [66] investigated the solubility in PMMA depending on the saturation temperature, reaching the highest gas concentration (39.3%) at -30 °C. In the second part of the study [89], nanocellular polymers with nucleation densities over 10^{14}

¹² PSU: poly(sulfone)

¹³ PPSU: poly(phenyl sulfone)

cells/cm³ and 30-40 nm of cell size were produced taking advantage of the enhancement in solubility. The lowest bound in cell size was found in PMMA nanocellular foams by employing extreme saturation conditions (20 MPa and -32 °C) reaching cell sizes about at 14 nm [90].

Homogeneous nucleation is as an effective approach to reach high nucleation ratios combined with significant reductions on the cell size for polymers with enough solubility. However, the production parameters demand the use of high pressures together to extreme low temperatures, sometimes even below 0 °C, raising the saturation time owing to the reduction of the gas diffusivity through the polymer at low temperatures. Therefore, scientists have also been investigating other approaches for achieving high nucleation ratios and cells in the nanoscale.

2.3.3 Heterogeneous nucleation

Heterogeneous nucleation strategy is based on the introduction of a second phase into the polymer matrix pursuing the control of nucleation from the additive, also known as a nucleating agent [1,19]. Moreover, in many cases the nucleating agent is added with the aim of modifying the properties of the polymer matrix, giving functionality to the composite or the polymer blend. This heterogeneous strategy can be accomplished by adding particles, mixing polymer blends, or even introducing block copolymers for creating a polymer nanostructuring (**Figure 2.7**). Usually, the polymer nanostructuring depends on the copolymer structure (AB, ABA, ABC...), the copolymer amount distributed in the matrix, presenting lamellar, worm-like, core-shell domains or co-continuous nanostructurations, among others.

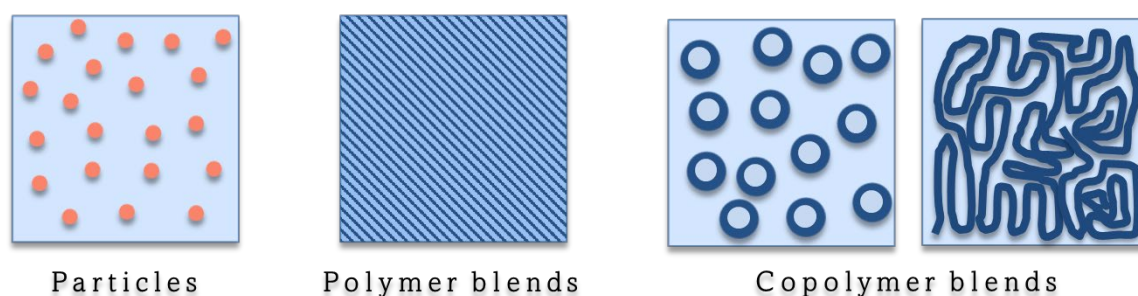


Figure 2.7. Scheme of the heterogeneous nucleation approaches based on introducing particles (left), mixing polymers (centre), or adding copolymer blends (right).

According to the nucleation theory, the nucleation ratio expected in the heterogeneous approach is defined similarly to homogeneous (**Equation 2.10**), pointing out the difference on the Gibbs free energy barrier by adding the function $S(\theta)$ which in any case is less than or equal to one (**Equation 2.13**) [91]. The function $S(\theta)$ can be written in terms of the contact angle (θ) of the polymer-additive-gas interface (**Equation 2.14**) [78]. In addition, when particles are added as nucleating agents, **Equation 2.15** is employed for estimating the potential number of nuclei per cubic centimetre, assuming that the highest efficiency of particle dispersion, without forming

aggregates. Where ω_p is the particle content, ρ_c and ρ_p are the densities of the composite and the particles respectively, and V_p is the volume of one individual particle [92].

$$\Delta G_{het} = \frac{16\pi\gamma^3}{3\Delta p^2} S(\theta) \quad \text{Equation 2.13}$$

$$S(\theta) = \frac{1}{4}(2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2 \quad \text{Equation 2.14}$$

$$N_{het} = \frac{\omega_p \rho_c}{\rho_p V_p} \quad \text{Equation 2.15}$$

Thus, the energy barrier to form a nucleus in the heterogeneous nucleation is reduced in comparison to the homogeneous approach, enhancing the probability to form a nucleus and controlling the nucleation rate from the amount of the nucleating agent. However, the nucleation efficiency in the heterogeneous approach is generally less than one, in other words, not all nucleating agents (particles, for instance) are able to form a cell and/or the degeneration mechanisms reduce the number of cells. Therefore, in many cases a higher number of nucleating agents than the expected cell density is required in order to obtain high nucleation ratios, such as those for producing nanocellular polymers.

In contrast to the homogeneous nucleation, where pressure and temperature are decisive, the basic parameters for obtaining high cell density ratios in heterogeneous nucleation can be summarized in four aspects: the number of nucleating agents, the size of nucleating agent, the dispersion of the nucleating agent, and the affinity of nucleating agent for the blowing agent. It is also true that other aspects such as geometry of the nucleating agent or the interfacial forces between both phases can also modify the nucleation efficiency. However, the size of the nucleating agent, which should be between the critical radius of the system under study and the expected cell size, is proved to be more decisive. As well as a proper nucleating agent dispersion avoiding agglomerates, that is a mandatory requirement to obtain homogeneity in the polymer composite, and thus in the cellular structure [93].

The production of nanocellular polymers by heterogenous nucleation has been achieved by introducing nanoparticles [81,94–98], mixing polymers [22,99–102], or introducing copolymer blends [14,103–105]. First, it has been demonstrated that using nanoparticles as nucleating agent provides nanocellular structures in a simple approach, being also used for modifying the physical properties of the matrix, enhancing its mechanical properties, or even increasing the electrical conductivity by adding carbon-based particles (e.g., nanotubes, graphene...). However, the cell size is limited by the nanoparticle size, being difficult obtaining cell sizes below 100 nm due to the challenge which supposes producing and dispersing nanoparticles with sizes in the range of the

tens of nanometers. Hence, polymer and copolymer blends aroused as an alternative for controlling the nucleation without that limitation. In this case, one the phases (polymer in lower amount) is distributed into the matrix (polymer in higher amount) generating favourable regions for locating the gas molecules and reducing the energy barrier for nucleating. By this heterogeneous route, nanocellular polymers has been produced employing PMMA/TPU¹⁴ [106,107] and PMMA/PS [100] blends. In addition, the use of block copolymers has been used to enhance the nucleation ratio by introducing CO₂-philic phases such as SBM¹⁵ in PS or MAM¹⁶ in PMMA [99,108,109]. In fact, MAM tri-block copolymer is one of the most used, showing high compatibility with PMMA matrices and the high CO₂-philicity presented by its PBA¹⁷ block. This last strategy allows producing a wide range of nanocellular structures from PMMA/MAM blends depending on the nanostructuring (**Figure 2.8**). For instance, PMMA/MAM blends at low MAM contents present core-shell nanostructurations (**Figure 2.8a**) which evolves in close-cell structures (**Figure 2.8c**), instead of co-continuous nanostructurations (**Figure 2.8b**) and open-cell structures provided by pristine MAM (**Figure 2.8d**) [14,110].

In summary, the heterogeneous nucleation offers a wide range of possibilities regarding the control of the cellular structures, different cell sizes and open cell contents are possible. In addition, the possibility of accumulating more gas molecules in the nucleation regions by introducing CO₂-philic nucleating agents allows controlling the nucleation with a negligible influence of the saturation parameters [110]. Nonetheless, this local increase in gas concentration is insufficient to avoid the formation of the solid skins in the edges of the polymer, as Pinto et al. tested in PMMA/MAM blends [60].

¹⁴ TPU: thermoplastic poly(urethane)

¹⁵ SBM: styrene-b-butadiene-b-methyl methacrylate

¹⁶ MAM: methyl methacrylate-b-butyl acrylate-b-methyl methacrylate

¹⁷ PBA: poly(butyl acrylate)

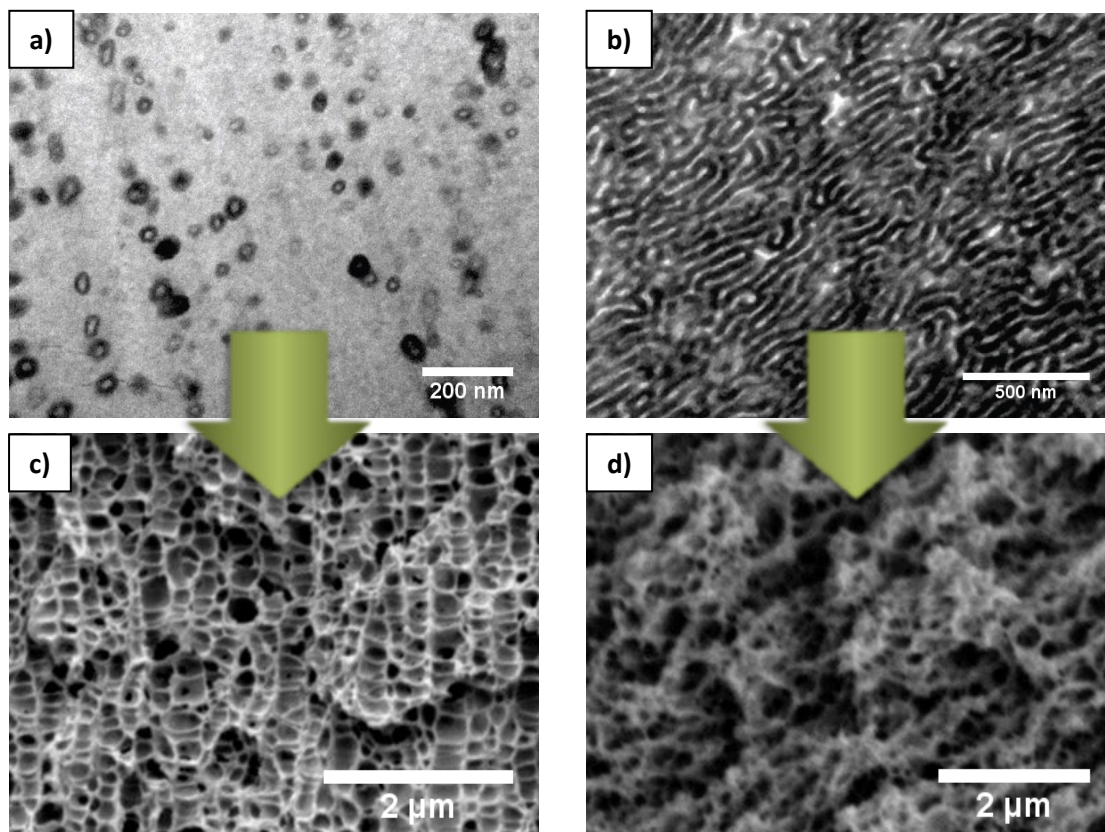


Figure 2.8. Polymer/copolymer nanostructuration: **a)** TEM micrograph from PMMA/MAM 90/10, **b)** TEM micrograph from MAM, **c)** SEM micrograph from PMMA/MAM 90/10, and **d)** SEM micrograph from MAM. These micrographs have been extracted from the thesis of Prof. Dr. Javier Pinto [111].

2.3.4 Perspectives and challenges in nanocellular polymers

Since their invention at the beginning of this century, the study of nanocellular polymers has been continuously growing due to their promising performance in multiple applications by the enhancement on the physical properties. Moreover, the development of nanocellular polymers still requires further advances till these materials could be a real solution in many applications. Therefore, this section addresses the main prior steps achieved in this field, the main challenges that should be further overcome, and the perspectives for keeping optimizing and understanding the nanocellular polymers, all of these topics are included in the review paper: *‘Advanced Nanocellular Foams: Perspectives on the Current Knowledge and Challenges’*.

Advanced Nanocellular Foams: Perspectives on the Current Knowledge and Challenges

D. Cuadra Rodríguez ^{a *}, S. Barroso-Solares ^{a,b}, J. Pinto ^{a,b *}

^a Cellular Materials Laboratory (CellMat), Condensed Matter Physics Department, University of Valladolid, Paseo Belén 7, 47011, Valladolid, Spain. Email: dcuadra@fmc.uva.es

^b BioEcoUVA Research Institute on Bioeconomy, University of Valladolid, 47011 Valladolid, Spain. Email: jpinto@fmc.uva.es

Paper review published in *Nanomaterials*. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano11030621>

Reference: Cuadra-Rodríguez, D.; Barroso-Solares, S.; Pinto, J. Advanced Nanocellular Foams: Perspectives on the Current Knowledge and Challenges. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 621, doi:10.3390/nano11030621.

2.3.5 Non-foamed solid skins

One of the challenges regarding the cellular polymers field, and nanocellular polymers in particular, is the formation of the solid skins in the edges of the polymers. As it was explained in the review *'Advanced Nanocellular Foams: Perspectives on the Current Knowledge and Challenges'*, the solid skins have a direct impact on the physical properties of nanocellular polymers, supposing a limitation for their use in multiple promising applications such as water remediation, sensing, catalysis, gas separation, as transparent thermal insulators, acoustic absorption, dampening vibrations, or in tissue engineering [6,7,11,13,14,46,50–53,56,58].

More than three decades ago, some investigations in this field explained the formation of the solid skins from the fast gas diffusivity which takes place during the desorption step [59]. Considering a flat polymer sheet with a low thickness to length ratio, a one-dimensional diffusion through the surfaces with largest area can be considered (**Figure 2.9a**). Assuming a constant diffusion coefficient (D), the gas concentration (C) as a function of the thickness axis (x) and time (t) can be expressed in terms of the Fick's second law (**Equation 2.16**) [76].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

Equation 2.16

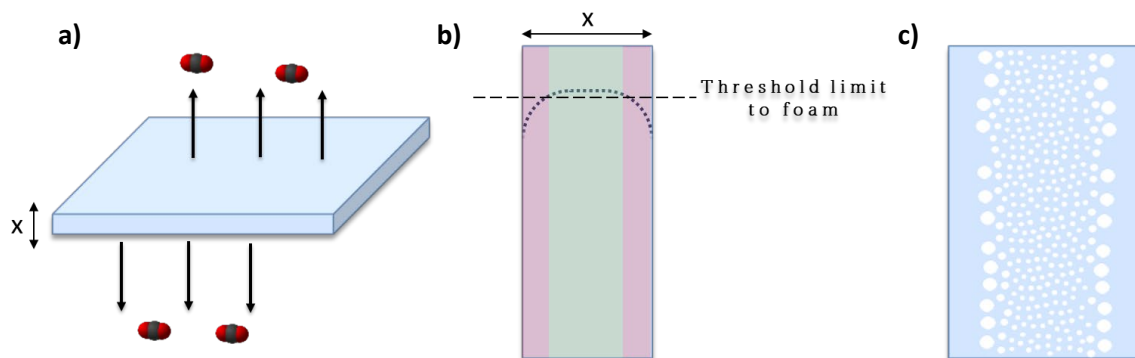


Figure 2.9. a) Scheme of gas diffusivity through a flat polymer sheet. b) Scheme of the gas concentration profile defining the regions with proper gas concentration to foam (in green) and not (in red). c) Cellular structure morphology according to the gas concentration profile.

Following this theory, the gas concentration sharply decreases at the beginning of the desorption step in the regions close to the borders (the sample is in many cases in the rubbery state or at least significantly plasticized), promoting a transition from rubbery to glassy state. At this moment, the gas diffusion from the centre to the edges is delayed since the gas diffusion through the solid polymer formed in the edges (glassy state) is lower than in the rubbery state. As a consequence, a gas concentration profile similar to **Figure 2.9b** is obtained along the polymer thickness. Finally, the cellular structure, which is strongly dependent on the gas concentration, is achieved in the regions with possess higher gas concentration than a threshold limit (green region),

i.e., the centre of the polymer sheet. As consequence non-foamed solid skins are formed in the regions close to the borders. Besides, a gas concentration gradient is also obtained between both regions (**Figure 2.9c**). The gas concentration decrease in that region with respect to the centre of the polymer and this promotes a cellular structure with lower cell density and higher cell size. Unfortunately, this trouble is not only affecting to the formation of solid skins in the outer surfaces of the polymer. The quick gas diffusivity shows a major impact when the thickness of the polymer is reduced till the order of the solid skin thickness formed. This feature depends on the polymer-gas system and the pressure and temperature conditions, but it is considered that films with thicknesses below 300 μm present severe difficulties to achieve a homogeneous cellular structure, or even to be foamed at all. Therefore, the impossibility of foaming thin films or other systems with low thickness such as fibers by gas dissolution foaming has been a major challenge during the last decades. This issue is treated in the next *Section 2.3.6 Foaming in thin films, micrometric, and submicrometric systems*.

According to the previous literature, several works attempted to remove the solid skin after the foaming process by polishing, cutting, or drilling the solid skins in order to expose the cellular structure [112–116]. For instance, Martin-de Leon et al. [90] removed the non-foamed surfaces and the region with cell size gradient by polishing in order to isolate the core of transparent nanocellular foams and determine their remarkable optical properties. However, the mechanical process used to remove the skin destroys or damages several layers of the cellular structure [117]. As an alternative, other works suggested removing the solid skins after foaming by Reactive Ion Etching [118] and laser ablation [119]. Both approaches offer poor results creating an uncontrolled porosity, just being suitable in small surfaces, and some of them employing pollutant solvents.

Regarding these precedents, the challenge of avoiding the formation of the non-foamed skin during the gas dissolution foaming seems more effective instead of removing the non-foamed skin after the foam production. As the solid skins are formed due to the quick gas diffusivity, Siripurapu et al. [120] restricted it by introducing thin films into a metallic mold which acts as gas barrier just allowing the gas diffusion through the smallest surfaces (**Figure 2.10**). Homogeneous cellular structures along the majority of the polymer were achieved but this approach presents some drawbacks. On the one hand, the saturation time is largely increased due to the limitation of the gas diffusion to the non-covered edges, being unworkable in samples with larger dimensions. On the other hand, a rigid mold hinders the foaming in one direction, limiting the polymer expansion making very difficult to reach low-density foams [95].

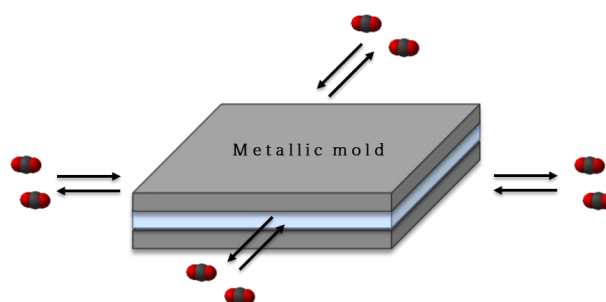


Figure 2.10. Scheme of a thin film constrained by metallic molds followed by Siripurapu et al. [120].

In another attempt [121], the thickness of the solid skins was reduced by employing ethanol as a co-solvent with the CO₂ during the foaming process. In this case, the ethanol allows keeping the polymer in a rubbery state at lower gas concentrations instead of forming glassy solid skins. Thus, some regions of the typical solid skins can be foamed more easily with respect to absence of ethanol. However, inhomogeneous cellular structures with large defects were obtained in addition to the severe difficulties which supposes introducing a co-solvent in the gas dissolution foaming.

On the other hand, following the idea of constraining the polymer, Ge et al. [122] produced ultrathin porous films encapsulating a TPU membrane between PI¹⁸ layers. A monolayer of pores interconnecting both top and bottom surfaces, creating cells with a diameter close to the film thickness (20 μm) were fabricated for their use as filters. In this case, the mechanism for inducing porosity is based on the heterogeneous nucleation promoted by the contact of PI layers with the TPU surface. This approach cannot be extended to thicker samples since the PI layer do not act as a gas diffusion barrier retaining a proper gas concentration in the TPU for obtaining whole interconnected porous polymers.

Recently, open-cell membranes without solid skins have been fabricated as ultrafiltration membranes [123]. This approach is based again in a sandwich-like film composed of PVP¹⁹/PESU²⁰/PVP. The function of the PVP layers in acting as external surfaces being reasonably larger in thickness, so a solid skin is formed in these layers. Thus, cellular structure is formed in the centre, i.e., PESU film and part of the PVP films, while the rest of the PVP film remains in the solid state without porosity. After the foaming process, PVP films are removed by using a solution which do not attack to PESU film. In despite of the interesting results about the open-cell structure from PESU film as a promising filter, the concern related to the formation of the solid skins as well as the gas concentration decrease in the edges have not been solved by this approach because

¹⁸ PI: poly(imide)

¹⁹ PVP: poly(N-vinylpyrrolidone)

²⁰ PESU: poly(ether sulfone)

dense layers are still formed in those regions and once again a solvent is needed to remove the solid skins.

In order to sum up this section about the reviewed literature, all commented attempts to reduce the non-foamed solid skins by gas dissolution foaming are illustrated in **Table 2.1**. None of them have been able to solve the current limitation concerning to the gas dissolution foaming, producing large-scale, absolutely foamed, and homogeneous cellular polymers without limitations regarding geometry, expansion, green raw materials, or complexity of the process.

Table 2.1

Summary of the previous attempts in literature trying to remove the solid skins by using the gas dissolution foaming.

Technique	Timing	Main drawback	Ref.
Mechanical removal (polishing, drilling...)	Post-process	Damages in the cellular structure. Additional steps	[90,112–116]
Reactive Ion Etching	Post-process	Uncontrolled porosity in small surfaces. Pollutant solvents.	[118]
Laser ablation	Post-process	Uncontrolled porosity. Just valid in small surfaces	[119]
Metallic mold	During foaming	Rise of saturation time. Limited to small dimensions	[120]
Co-solvents as a blowing agent	During foaming	Inhomogeneous structures. Complex process	[121]
PI/TPU/PI sandwich film	During foaming	Not valid for bulk samples, just for monoporos layer membranes	[122]
PVP/PESU/PVP sandwich film	Post-process	Not solving the solid skins concern and the quick gas diffusivity. It just eliminates the non-foamed regions	[123]

2.3.6 Foaming in thin films, micrometric, and submicrometric systems

Unfortunately, the formation of the solid skins in cellular polymers do not only present a drawback for bulk samples. This limitation of the gas dissolution foaming technique is particularly important for the foaming of thin films, or micrometric and nanometric systems. These systems show comparable or even lower thicknesses than the solid skins usually formed during the foaming of bulk samples. Thus, in this kind of samples the gas diffuses out not only from the external layers, but from the entire sample, hindering the formation of cells.

Regarding the foaming of micrometric and submicrometric systems, one previous work obtained hollow micrometric and nanometric polymeric systems by coating them with PVOH²¹ prior to the gas dissolution foaming process [124]. PVOH is a flexible and water-soluble polymer characterized by presenting a very low CO₂ diffusivity in comparison to the polymers commonly used in GDF such as PMMA, PS, PC, among others. Hence, PVOH was employed with the aim of delaying the gas diffusivity and keeping the higher gas concentration as possible inside the polymer before the foaming process. In despite of the results achieving hollow nanoparticles, this technique has not been extrapolated to other works in order to delay the gas concentration in systems such as thin films or bulk samples. According to that, PVOH is a promising candidate to be employed over the surfaces of whatever polymer as a gas diffusion barrier for avoiding the formation of the solid skins or attempting to foam thin films, micrometric and submicrometric systems.

²¹ PVOH: poly(vinyl alcohol)

2.4 References

1. Azdast, T.; Hasanzadeh, R. Increasing Cell Density/Decreasing Cell Size to Produce Microcellular and Nanocellular Thermoplastic Foams: A Review: *J. Cell. Plast.* **2020**, *57*, 769–797, doi:10.1177/0021955X20959301.
2. Kumar, V.; Suh, N.P. A Process for Making Microcellular Thermoplastic Parts. *Polym. Eng. Sci.* **1990**, *30*, 1323–1329, doi:10.1002/pen.760302010.
3. Eaves, D. *Handbook of Polymer Foams*; Eaves, D., Ed.; Rapra Technology Limited, 1993; Vol. 31; ISBN 1859573886.
4. Mark, J.; Ngai, K.; Graessley, W.; Mandelkern, L.; Samulski, E.; Koenig, J.; Wignall, G. *Physical Properties of Polymers - James Mark - Google Libros*; 1984;
5. Shi, Z.; Ma, X.; Zhao, G.; Wang, G.; Zhang, L.; Li, B. Fabrication of High Porosity Nanocellular Polymer Foams Based on PMMA/PVDF Blends. *Mater. Des.* **2020**, *195*, 109002, doi:10.1016/j.matdes.2020.109002.
6. Ding, Y.; Chen, M.; Erlebacher, J. Metallic Mesoporous Nanocomposites for Electrocatalysis. *J. AM. CHEM. SOC* **2004**, *126*, 6876–6877, doi:10.1021/ja0320119.
7. Song, Y.Y.; Zhang, D.; Gao, W. Nonenzymatic Glucose Detection by Using a Three-Dimensionally Ordered, Macroporous Platinum Template. *Chem. - A Eur. J.* **2005**, *11*, 2177–2182, doi:10.1002/CHEM.200400981.
8. Wang, Y.; Shah, N.; Huffman, G.P. Pure Hydrogen Production by Partial Dehydrogenation of Cyclohexane and Methylcyclohexane over Nanotube-Supported Pt and Pd Catalysts. **2004**, doi:10.1021/ef049959o.
9. Bernardes, J.C.; Müller, D.; Pinheiro, G.K.; Rambo, C.R. Enhancing the Optical Transparency of TiO₂ Aerogels with High Surface Area through Water-Based Synthesis. *Opt. Mater. (Amst).* **2020**, *109*, 110359, doi:10.1016/J.OPTMAT.2020.110359.
10. Jia, F.; Yu, C.; Deng, K.; Zhang, L. Nanoporous Metal (Cu, Ag, Au) Films with High Surface Area: General Fabrication and Preliminary Electrochemical Performance. *J. Phys. Chem. C* **2007**, doi:10.1021/jp071815y.
11. Qiu, R.; Zhang, X.L.; Qiao, R.; Li, Y.; Kim, Y. Il; Kang, Y.S. CuNi Dendritic Material: Synthesis, Mechanism Discussion, and Application as Glucose Sensor. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4174–4180, doi:10.1021/CM070638A/ASSET/IMAGES/LARGE/CM070638AF00015.JPEG.
12. Benedetti, T.M.; Gonçalves, V.R.; Petri, D.F.S.; De Torresi, S.I.C.; Torresi, R.M. Macroporous MnO₂ Electrodes Obtained by Template Assisted Electrodeposition for Electrochemical Capacitors. *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 1704–1709, doi:10.1590/S0103-50532010000900016.
13. Germain, J.; Fréchet, J.M.J.; Svec, F. Nanoporous Polymers for Hydrogen Storage. *Small* **2009**, *5*, 1098–1111, doi:10.1002/sml.200801762.
14. Pinto, J.; Dumon, M.; Rodriguez-Perez, M.A.; Garcia, R.; Dietz, C. Block Copolymers Self-Assembly Allows Obtaining Tunable Micro or Nanoporous Membranes or Depth Filters Based on PMMA; Fabrication Method and Nanostructures. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 4656–4663, doi:10.1021/jp409803u.
15. Miller, D.; Kumar, V. Microcellular and Nanocellular Solid-State Polyetherimide (PEI) Foams Using Sub-Critical Carbon Dioxide II. Tensile and Impact Properties. *Polymer (Guildf)*. **2011**, *52*, 2910–2919, doi:10.1016/J.POLYMER.2011.04.049.

16. Santaren, J.; Alvarez, A.; Esteban-Cubillo, A.; Notario, B.; Velasco, D.; Rodriguez-Perez, M.A. Improving the Cellular Structure and Thermal Conductivity of PS Foams by Using Sepiolites. *Foams2012* **2012**, 1–5.
17. Notario, B.; Pinto, J.; Rodríguez-Pérez, M.A. Towards a New Generation of Polymeric Foams: PMMA Nanocellular Foams with Enhanced Physical Properties. *Polymer (Guildf)*. **2015**, *63*, 116–126, doi:10.1016/j.polymer.2015.03.003.
18. Okolieocha, C.; Raps, D.; Subramaniam, K.; Altstädt, V. Microcellular to Nanocellular Polymer Foams: Progress (2004-2015) and Future Directions - A Review. *Eur. Polym. J.* **2015**, *73*, 500–519.
19. Costeux, S. CO₂-Blown Nanocellular Foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *41293*, doi:10.1002/app.41293.
20. Hodge, A.M.; Biener, J.; Hayes, J.R.; Bythrow, P.M.; Volkert, C.A.; Hamza, A. V. Scaling Equation for Yield Strength of Nanoporous Open-Cell Foams. *Acta Mater.* **2007**, *55*, 1343–1349, doi:10.1016/J.ACTAMAT.2006.09.038.
21. Chen, Q.; Pugno, N.M. Mechanics of Hierarchical 3-D Nanofoams. *Epl* **2012**, *97*, doi:10.1209/0295-5075/97/26002.
22. Nemoto, T.; Takagi, J.; Ohshima, M. Nanocellular Foams—Cell Structure Difference between Immiscible and Miscible PEEK/PEI Polymer Blends. *Polym. Eng. Sci.* **2010**, *50*, 2408–2416, doi:10.1002/PEN.21766.
23. Zhou, C.; Vaccaro, N.; Sundarram, S.S.; Li, W. Fabrication and Characterization of Polyetherimide Nanofoams Using Supercritical CO₂. *J. Cell. Plast.* **2012**, *48*, 239–255.
24. Sharudin, R.W.B.; Ohshima, M. CO₂-Induced Mechanical Reinforcement of Polyolefin-Based Nanocellular Foams. *Macromol. Mater. Eng.* **2011**, *296*, 1046–1054, doi:10.1002/MAME.201100085.
25. Yeh, S.K.; Liu, Y.C.; Chu, C.C.; Chang, K.C.; Wang, S.F. Mechanical Properties of Microcellular and Nanocellular Thermoplastic Polyurethane Nanocomposite Foams Created Using Supercritical Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 8499–8507, doi:10.1021/acs.iecr.7b00942.
26. Xiang, P.; Gou, L.; Zou, Y.; Chen, B.; Bi, S.; Chen, X.; Yu, P. A Facile Strategy for Preparation of Strong Tough Poly(Lactic Acid) Foam with a Unique Microfibrillated Bimodal Micro/Nano Cellular Structure. *Int. J. Biol. Macromol.* **2022**, *199*, 264–274, doi:10.1016/J.IJBIOMAC.2021.12.187.
27. Notario, B.; Pinto, J.; Rodriguez-Perez, M.A. Nanoporous Polymeric Materials: A New Class of Materials with Enhanced Properties. *Prog. Mater. Sci.* **2016**, *78–79*, 93–139, doi:10.1016/j.pmatsci.2016.02.002.
28. Martín-de León, J.; Van Loock, F.; Bernardo, V.; Fleck, N.A.; Rodríguez-Pérez, M.Á. The Influence of Cell Size on the Mechanical Properties of Nanocellular PMMA. *Polymer (Guildf)*. **2019**, *181*, doi:10.1016/J.POLYMER.2019.121805.
29. Bernardo, V.; Van Loock, F.; Martín-de León, J.; Fleck, N.A.; Ángel Rodríguez-Pérez Bernardo, M. V.; Martín-de León, J.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Van Loock, F.; Fleck, N.A. Mechanical Properties of PMMA-Sepiolite Nanocellular Materials with a Bimodal Cellular Structure. *Macromol. Mater. Eng.* **2019**, *304*, doi:10.1002/mame.201900041.
30. Pinto, J.; Notario, B.; Verdejo, R.; Dumon, M.; Costeux, S.; 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, doi:10.1016/J.POLYMER.2017.02.046.
31. Tufeu, R.; Le Naindre, B. KNUDSEN EFFECT IN DETERMINING THE THERMAL CONDUCTIVITY OF GASES BY THE COAXIAL- CYLINDER METHOD. *J. Eng. Phys.* **1979**, *36*, 318–323.
 32. Collishaw, P.G.; Evans, J.R.G. Review An Assessment of Expressions for the Apparent Thermal Conductivity of Cellular Materials. *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 2261–2273.
 33. Forest, C.; Chaumont, P.; Cassagnau, P.; Swoboda, B.; Sonntag, P. Polymer Nano-Foams for Insulating Applications Prepared from CO₂ Foaming. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *41*, 122–145, doi:10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2014.07.001.
 34. Liu, S.; Duvigneau, J.; Vancso, G.J. Nanocellular Polymer Foams as Promising High Performance Thermal Insulation Materials. *Eur. Polym. J.* **2015**, *65*, 33–45, doi:10.1016/J.EURPOLYMJ.2015.01.039.
 35. Song, S.; Yovanovich, M.M.; Goodman, F.O. Thermal Gap Conductance of Conforming Surfaces in Contact. *J. Heat Transfer* **1993**, *115*, 533–540, doi:10.1115/1.2910719.
 36. Notario, B.; Pinto, J.; Solorzano, E.; de Saja, J.A.; Dumon, M.; Rodríguez-Pérez, M.A. Experimental Validation of the Knudsen Effect in Nanocellular Polymeric Foams. *Polymer (Guildf)*. **2015**, *56*, 57–67, doi:10.1016/J.POLYMER.2014.10.006.
 37. Sundarram, S.S.; Li, W. On Thermal Conductivity of Micro- and Nanocellular Polymer Foams. *Polym. Eng. Sci.* **2013**, *53*, 1901–1909, doi:10.1002/PEN.23452.
 38. Ferkl, P.; Pokorný, R.; Bobák, M.; Kosek, J. Heat Transfer in One-Dimensional Micro- and Nano-Cellular Foams. *Chem. Eng. Sci.* **2013**, *97*, 50–58, doi:10.1016/J.CES.2013.04.018.
 39. Sánchez-Calderón, I.; Bernardo, V.; Martín-de-León, J.; Rodríguez-Pérez, M.Á. Thermal Conductivity of Low-Density Micro-and Nanocellular Poly(Methyl-Methacrylate) (PMMA): Experimental and Modeling. *Mater. Des.* **2022**, *221*, doi:10.1016/J.MATDES.2022.110938.
 40. Wang, G.; Wang, C.; Zhao, J.; Wang, G.; Park, C.B.; Zhao, G. Modelling of Thermal Transport through a Nanocellular Polymer Foam: Toward the Generation of a New Superinsulating Material. *Nanoscale* **2017**, *9*, 5996–6009, doi:10.1039/c7nr00327g.
 41. Sanchez-Calderon, I.; Bernardo, V.; Cuadra-Rodríguez, D.; Martín-de León, J.; Rodríguez-Pérez, M.Á. Micronization as a Solution for Enhancing the Thermal Insulation of Nanocellular Poly (Methyl-Methacrylate) (PMMA). *Polymer (Guildf)*. **2022**, *261*, doi:10.1016/j.polymer.2022.125397.
 42. Wang, G.; Zhao, J.; Wang, G.; Mark, L.H.; Park, C.B.; Zhao, G. Low-Density and Structure-Tunable Microcellular PMMA Foams with Improved Thermal-Insulation and Compressive Mechanical Properties. *Eur. Polym. J.* **2017**, *95*, 382–393, doi:10.1016/j.eurpolymj.2017.08.025.
 43. Bernardo, V.; Martin-de Leon, J.; Pinto, J.; Verdejo, R.; Rodriguez-Perez, M.A. Modeling the Heat Transfer by Conduction of Nanocellular Polymers with Bimodal Cellular Structures. *Polymer (Guildf)*. **2019**, *160*, 126–137, doi:10.1016/j.polymer.2018.11.047.
 44. Buahom, P.; Wang, C.; Alshrah, M.; Wang, G.; Gong, P.; Tran, M.-P.; Park, C.B. Wrong Expectation of Superinsulation Behavior from Largely-Expanded Nanocellular Foams. **2020**, *12*, 13064, doi:10.1039/d0nr01927e.
 45. Bernardo, V.; Martin-de Leon, J.; Pinto, J.; Schade, U.; Rodriguez-Perez, M.A. On the Interaction of Infrared Radiation and Nanocellular Polymers: First Experimental Determination of the Extinction Coefficient. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2020**, *600*, 124937, doi:10.1016/J.COLSURFA.2020.124937.

46. Martín-de León, J.; Pura, J.L.; Bernardo, V.; Rodríguez-Pérez, M.Á. Transparent Nanocellular PMMA: Characterization and Modeling of the Optical Properties. *Polymer (Guildf)*. **2019**, *170*, 16–23, doi:10.1016/J.POLYMER.2019.03.010.
47. Sorrentino, L.; Aurilia, M.; Iannace, S. Polymeric Foams from High-Performance Thermoplastics. *Adv. Polym. Technol.* **2011**, *30*, 234–243, doi:10.1002/ADV.20219.
48. Jelle, B.P. Traditional, State-of-the-Art and Future Thermal Building Insulation Materials and Solutions – Properties, Requirements and Possibilities. *Energy Build.* **2011**, *43*, 2549–2563, doi:10.1016/J.ENBUILD.2011.05.015.
49. Grynning, S.; Gustavsen, A.; Time, B.; Jelle, B.P. Windows in the Buildings of Tomorrow: Energy Losers or Energy Gainers? *Energy Build.* **2013**, *61*, 185–192, doi:10.1016/J.ENBUILD.2013.02.029.
50. Nasir, A.M.; Awang, N.; Jaafar, J.; Ismail, A.F.; Othman, M.H.D.; A. Rahman, M.; Aziz, F.; Mat Yajid, M.A. Recent Progress on Fabrication and Application of Electrospun Nanofibrous Photocatalytic Membranes for Wastewater Treatment: A Review. *J. Water Process Eng.* **2021**, *40*, 101878, doi:10.1016/j.jwpe.2020.101878.
51. Barroso-Solares, S.; Zahedi, M.G.; Pinto, J.; Nanni, G.; Fragouli, D.; Athanassiou, A. Oil Removal from Water–Oil Emulsions Using Magnetic Nanocomposite Fibrous Mats. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 71100–71107, doi:10.1039/C6RA12246A.
52. Pham, Q.P.; Sharma, U.; Mikos, A.G. Electrospinning of Polymeric Nanofibers for Tissue Engineering Applications: A Review. *Tissue Eng.* **2006**, *12*, 1197–1211, doi:10.1089/ten.2006.12.1197.
53. Deshmukh, S.; Ronge, H.; Ramamoorthy, S. Design of Periodic Foam Structures for Acoustic Applications: Concept, Parametric Study and Experimental Validation. *Mater. Des.* **2019**, *175*, 107830, doi:10.1016/j.matdes.2019.107830.
54. Zhang, R.; Chen, J.; Zhu, Y.; Zhang, J.; Luo, G.; Cao, P.; Shen, Q. Correlation Between the Structure and Compressive Property of PMMA Microcellular Foams Fabricated by Supercritical CO₂ Foaming Method. *Polymers (Basel)*. **2020**, 1–14, doi:10.3390/polym12020315.
55. Nahar, Y.; Wei, P.; Cipriani, C.; Khodabandeh, A.; Bissember, A.C.; Pentzer, E.B.; Thickett, S.C. Open-Cell PolyHIPES from Polymerizable Eutectics: Tunable Morphology, Surface Modification, and Thermo-responsive Swelling Behavior. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2022**, doi:10.1021/acsapm.2c01354.
56. Harris, L.D.; Kim, B.-S.; Mooney, D.J. Open Pore Biodegradable Matrices Formed with Gas Foaming. *J. Biomed. Mater. Res.* **1998**, doi:10.1002/(SICI)1097-4636(19981205)42:3<396::AID-JBM7>3.0.CO;2-E.
57. Miyamoto, R.; Yasuhara, S.; Shikuma, H.; Ohshima, M. Preparation of Micro/Nanocellular Polypropylene Foam with Crystal Nucleating Agents. *Polym. Eng. Sci.* **2014**, *54*, 2075–2085, doi:10.1002/PEN.23758.
58. Mcrae, J.D.; Naguib, H.E.; Atalla, N. Mechanical and Acoustic Performance of Compression-Molded Open-Cell Polypropylene Foams. *J Appl Polym Sci* **2009**, *116*, 1106–1115, doi:10.1002/app.31581.
59. Kumar, V.; Weller, J.E. A Model for the Unfoamed Skin on Microcellular Foams. *Polym. Eng. Sci.* **1994**, *34*, 169–173, doi:10.1002/pen.760340302.
60. Pinto, J.; Pardo, S.; Solorzano, E.; Rodriguez-Perez, M.A.; Dumon, M.; De Saja, J.A. Solid Skin Characterization of PMMA/MAM Foams Fabricated by Gas Dissolution Foaming over a

- Range of Pressures. *Defect Diffus. Forum* **2012**, 326–328, 434–439, doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.326-328.434.
61. Condo, P.D.; Johnston, K.P. Retrograde Vitrification of Polymers with Compressed Fluid Diluents: Experimental Confirmation. *Macromolecules* **1992**, 25, 6730–6732, doi:10.1021/ma00050a057.
 62. Zhang, Z.; Handa, Y.P. An In Situ Study of Plasticization of Polymers by High-Pressure Gases., doi:10.1002/(SICI)1099-0488(19980430)36:6<977::AID-POLB5>3.0.CO;2-D.
 63. Alessi, P.; Cortesi, A.; Kikic, I.; Vecchione, F. Plasticization of Polymers with Supercritical Carbon Dioxide: Experimental Determination of Glass-Transition Temperatures. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 88, 2189–2193, doi:10.1002/app.11881.
 64. Chow, T.S. Molecular Interpretation of the Glass Transition Temperature of Polymer-Diluent Systems. *Macromolecules* **1980**, 13, 362–364.
 65. Yoon, J.D.; Cha, S.W. Change of Glass Transition Temperature of Polymers Containing Gas. *Polym. Test.* **2001**, 20, 287–293.
 66. Guo, H.; Kumar, V. Solid-State Poly(Methyl Methacrylate) (PMMA) Nanofoams. Part I: Low-Temperature CO₂ Sorption, Diffusion, and the Depression in PMMA Glass Transition. *Polymer (Guildf)*. **2015**, 57, 157–163, doi:10.1016/J.POLYMER.2014.12.029.
 67. Dong Hwang, Y.; Woon Cha, S. The Relationship between Gas Absorption and the Glass Transition Temperature in a Batch Microcellular Foaming Process. *Polym. Test.* **2002**, 21, 269–275, doi:10.1016/S0142-9418(01)00081-2.
 68. Chiou, J.S.; Barlow, J.W.; Paul, D.R. Plasticization of Glassy Polymers by CO₂. *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, 30, 2633–2642, doi:10.1002/app.1985.070300626.
 69. Nawaby, A.V.; Handa, Y.P.; Liao, X.; Yoshitaka, Y.; Tomohiro, M. Polymer–CO₂ Systems Exhibiting Retrograde Behavior and Formation of Nanofoams. *Polym. Int.* **2007**, 56, 67–73, doi:10.1002/pi.2112.
 70. Condo, P.D.; Johnston, K.P. In Situ Measurement of the Glass Transition Temperature of Polymers with Compressed Fluid Diluents. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1994**, 32, 523–533, doi:10.1002/polb.1994.090320313.
 71. Condo, P.D.; Johnston, K.P. In Situ Measurement of the Glass Transition Temperature of Polymers with Compressed Fluid Diluents. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1994**, 32, 523–533, doi:10.1002/polb.1994.090320313.
 72. Handa, Y.P.; Zhang, Z. A New Technique for Measuring Retrograde Vitrification in Polymer-Gas Systems and for Making Ultramicrocellular Foams from the Retrograde Phase. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2000**, 38, 716–725, doi:10.1002/(SICI)1099-0488(20000301)38:5<716::AID-POLB9>3.0.CO;2-N.
 73. Handa, Y.P.; Zhang, Z.; Wong, B. Solubility, Diffusivity, and Retrograde Vitrification in PMMA–CO₂, and Development of Sub-Micron Cellular Structures. *Cell. Polym.* **2001**, 20, 1–16, doi:10.1177/026248930102000101.
 74. Koros, W.J.; Paul, D.R.; Engineering, C. CO₂ Sorption in Poly(Ethylene Terephthalate) above and below the Glass Transition. *J. Polym. Sci.* **1978**, 16, 1947–1963.
 75. Doroudiani, S.; Chaffey, C.E.; Kortschot, M.T. Sorption and Diffusion of Carbon Dioxide in Wood-Fiber/Polystyrene Composites. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2002**, 40, 723–735, doi:10.1002/POLB.10129.
 76. Crank, J. The Mathematics of Diffusion. **1979**, doi:10.1016/0306-4549(77)90072-X.

77. Guo, H.; Kumar, V. Some Thermodynamic and Kinetic Low-Temperature Properties of the PC-CO₂ System and Morphological Characteristics of Solid-State PC Nanofoams Produced with Liquid CO₂. *Polymer (Guildf)*. **2015**, *56*, 46–56, doi:10.1016/J.POLYMER.2014.09.061.
78. Colton, J.S.; Suh, N.P. Nucleation of Microcellular Foam: Theory and Practice. *Polym. Eng. Sci.* **1987**, *27*, 500–503, doi:10.1002/pen.760270704.
79. Goel, S.K.; 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, doi:10.1002/pen.760341407.
80. Cotugno, S.; Di Maio, E.; Mensitieri, G.; Iannace, S.; Roberts, G.W.; Carbonell, R.G.; Hopfenberg, H.B. Characterization of Microcellular Biodegradable Polymeric Foams Produced from Supercritical Carbon Dioxide Solutions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 1795–1803, doi:10.1021/ie049445c.
81. Fujimoto, Y.; Ray, S.S.; Okamoto, M.; Ogami, A.; Yamada, K.; Ueda, K. Well-Controlled Biodegradable Nanocomposite Foams: From Microcellular to Nanocellular. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 457–461, doi:10.1002/marc.200390068.
82. Janani, H.; Famili, M.H.N. Investigation of a Strategy for Well Controlled Inducement of Microcellular and Nanocellular Morphologies in Polymers. *Polym. Eng. Sci.* **2010**, 1558–1570, doi:10.1002/pen.21688.
83. Arora, K.A.; Lesser, A.J.; McCarthy, T.J. *Preparation and Characterization of Microcellular Polystyrene Foams Processed in Supercritical Carbon Dioxide*; 1998;
84. Weller, J.E.; Kumar, V. Solid-State Microcellular Polycarbonate Foams. I. The Steady-State Process Space Using Subcritical Carbon Dioxide. *Polym. Eng. Sci.* **2010**, *50*, 2160–2169, doi:10.1002/pen.21736.
85. Guo, H.; Nicolae, A.; Kumar, V. Solid-State Microcellular and Nanocellular Polysulfone Foams. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2015**, *53*, 975–985, doi:10.1002/polb.23719.
86. Martín-de León, J.; Bernardo, V.; Rodríguez-Pérez, M. Low Density Nanocellular Polymers Based on PMMA Produced by Gas Dissolution Foaming: Fabrication and Cellular Structure Characterization. *Polymers (Basel)*. **2016**, *8*, 265, doi:10.3390/polym8070265.
87. Bernardo, V.; Martín-De León, J.; Rodríguez-Pérez, M.A. Production and Characterization of Nanocellular Polyphenylsulfone Foams. *Mater. Lett.* **2016**, *178*, 155–158, doi:10.1016/j.matlet.2016.05.002.
88. Miller, D.; Chatchaisucha, P.; Kumar, V. Microcellular and Nanocellular Solid-State Polyetherimide (PEI) Foams Using Sub-Critical Carbon Dioxide I. Processing and Structure. *Polymer (Guildf)*. **2009**, *50*, 5576–5584, doi:10.1016/j.polymer.2009.09.020.
89. Guo, H.; Nicolae, A.; Kumar, V. Solid-State Poly(Methyl Methacrylate) (PMMA) Nanofoams. Part II: Low-Temperature Solid-State Process Space Using CO₂ and the Resulting Morphologies. *Polymer (Guildf)*. **2015**, *70*, 231–241, doi:10.1016/J.POLYMER.2015.06.031.
90. Martín-de León, J.; Bernardo, V.; Ángel Rodríguez-Pérez Martín-de León, M.J.; Bernardo, V.; Á Rodríguez-Pérez, M. Key Production Parameters to Obtain Transparent Nanocellular PMMA. *Macromol. Mater. Eng.* **2017**, *302*, 1700343, doi:10.1002/MAME.201700343.
91. Kalikmanov, V.I. Classical Nucleation Theory. **2013**, 17–41, doi:10.1007/978-90-481-3643-8_3.
92. Spitael, P.; Macosko, C.W.; McClurg, R.B. Block Copolymer Micelles for Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foams. **2004**, doi:10.1021/ma049712q.

93. Yeh, S.-K.; Huang, C.-H.; Su, C.-C.; Cheng, K.-C.; Chuang, T.-H.; Guo, W.-J.; Wang, S.-F. Effect of Dispersion Method and Process Variables on the Properties of Supercritical CO₂ Foamed Polystyrene/Graphite. *Polym. Eng. Sci.* **2013**, doi:DOI 10.1002/pen.23468.
94. Bernardo, V.; Martín-de León, J.; Laguna-Gutiérrez, E.; Rodríguez-Pérez, M.Á. PMMA-Sepiolite Nanocomposites as New Promising Materials for the Production of Nanocellular Polymers. *Eur. Polym. J.* **2017**, *96*, 10–26, doi:10.1016/J.EURPOLYMJ.2017.09.002.
95. Pinto, J.; Morselli, D.; Bernardo, V.; Notario, B.; Fragouli, D.; Rodriguez-Perez, M.A.; Athanassiou, A. Nanoporous PMMA Foams with Templated Pore Size Obtained by Localized in Situ Synthesis of Nanoparticles and CO₂ Foaming. *Polymer (Guildf)*. **2017**, *124*, 176–185, doi:10.1016/J.POLYMER.2017.07.067.
96. Siripurapu, S.; DeSimone, J.M.; Khan, S.A.; Spontak, R.J. Controlled Foaming of Polymer Films through Restricted Surface Diffusion and the Addition of Nanosilica Particles or CO₂-Philic Surfactants. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2271–2280, doi:10.1021/ma047991b.
97. Jiang, X.-L.; Bao, J.-B.; Liu, T.; Zhao, L.; Xu, Z.-M.; Yuan, W.-K. Microcellular Foaming of Polypropylene/Clay Nanocomposites with Supercritical Carbon Dioxide. *J. Cell. Plast.* **2009**, doi:10.1177/0021955X09339470.
98. Costeux, S.; Zhu, L. Low Density Thermoplastic Nanofoams Nucleated by Nanoparticles. *Polymer (Guildf)*. **2013**, *54*, 2785–2795, doi:10.1016/J.POLYMER.2013.03.052.
99. Reglero Ruiz, J.A.; Pedros, M.; Tallon, J.M.; Dumon, M. Micro and Nano Cellular Amorphous Polymers (PMMA, PS) in Supercritical CO₂ assisted by Nanostructured CO₂-Philic Block Copolymers - One Step Foaming Process. *J. Supercrit. Fluids* **2011**, *58*, 168–176, doi:10.1016/j.supflu.2011.04.022.
100. Otsuka, T.; Taki, K.; Ohshima, M. Nanocellular Foams of PS/PMMA Polymer Blends. *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, *293*, 78–82, doi:10.1002/mame.200700257.
101. Bao, D.; Liao, X.; He, T.; Yang, Q.; Li, G. Preparation of Nanocellular Foams from Polycarbonate/Poly(Lactic Acid) Blend by Using Supercritical Carbon Dioxide. *J. Polym. Res.* **2013**, *20*, doi:10.1007/s10965-013-0290-6.
102. Wang, G.; Zhao, J.; Mark, L.H.; Wang, G.; Yu, K.; Wang, C.; Park, C.B.; Zhao, G. Ultra-Tough and Super Thermal-Insulation Nanocellular PMMA/TPU. *Chem. Eng. J.* **2017**, *325*, 632–646, doi:10.1016/J.CEJ.2017.05.116.
103. Dutriez, C.; Satoh, K.; Kamigaito, M.; 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, doi:10.1039/c2ra01268e.
104. Forest, C.; Chaumont, P.; Cassagnau, P.; Swoboda, B.; Sonntag, P. Generation of Nanocellular Foams from ABS Terpolymers. *Eur. Polym. J.* **2015**, *65*, 209–220, doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.11.006.
105. Forest, C.; Chaumont, P.; Cassagnau, P.; Swoboda, B.; Sonntag, P. CO₂ Nano-Foaming of Nanostructured PMMA. *Polymer (Guildf)*. **2015**, *58*, 76–87, doi:10.1016/j.polymer.2014.12.048.
106. Bernardo, V.; Martín-De León, J.; Sánchez-Calderón, I.; Laguna-Gutiérrez, E.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Bernardo, V.; Martín-De León, J.; Sánchez-Calderón, I.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Laguna-Gutiérrez, E. Nanocellular Polymers with a Gradient Cellular Structure Based on Poly(Methyl Methacrylate)/Thermoplastic Polyurethane Blends Produced by Gas Dissolution Foaming. *Macromol. Mater. Eng.* **2020**, *305*, 1900428, doi:10.1002/MAME.201900428.

107. Demewoz, N.M.; Yeh, S.K. Fabrication and Characterization of Low-Density Nanocellular Foam Based on PMMA/TPU Blends. *Polymer (Guildf)*. **2022**, *240*, doi:10.1016/J.POLYMER.2021.124493.
108. Reglero Ruiz, J.A.; Marc-Tallon, J.; Pedros, M.; Dumon, M. Two-Step Micro Cellular Foaming of Amorphous Polymers in Supercritical CO₂. *J. Supercrit. Fluids* **2011**, *57*, 87–94, doi:10.1016/j.supflu.2011.01.011.
109. Dumon, M.; Ruiz, J.A.R.; Sanz, J.P.; Perez, M.A.R.; Tallon, J.M.; Pedros, M.; Cloutet, E.; Viot, P. Block Copolymer-Assisted Microcellular Supercritical CO₂ Foaming of Polymers and Blends. *Cell. Polym.* **2012**, *31*, 207–222, doi:10.1177/026248931203100402.
110. Pinto, J.; Reglero-Ruiz, J.A.; Dumon, M.; Rodriguez-Perez, M.A. Temperature Influence and CO₂ Transport in Foaming Processes of Poly(Methyl Methacrylate)-Block Copolymer Nanocellular and Microcellular Foams. *J. Supercrit. Fluids* **2014**, *94*, 198–205, doi:10.1016/j.supflu.2014.07.021.
111. Pinto, J. Fabrication et Caractérisation de Polymères Micro et Nano Cellulaires à Partir de Polymères Nanostructurés à Base PMMA, 2014.
112. Park, C.P. Perforated Foams 1999.
113. Park, C.P. Cellular Acoustic Absorption Polymer Foam Having Improved Thermal Insulating Performance 2001.
114. Nicolae, A.; Guo, H.M.; Kumar, V. Method of Calculating the Fluid Permeability of Machined Skin-Covered Porous Sheets from Experimental Flow Data. *Int. Polym. Process.* **2017**, *32*, 355–362, doi:10.3139/217.3352.
115. Kolosowski, P.A. Method for Providing Accelerated Release of a Blowing Agent from a Plastic Foam 1995.
116. Lee, S.-T.; Brandolini, M. Partially Perforated Foam. **1999**.
117. Yeh, S.K.; Liao, Z.E.; Wang, K.C.; Ho, Y.T.; Kurniawan, V.; Tseng, P.C.; Tseng, T.W. Effect of Molecular Weight to the Structure of Nanocellular Foams: Phase Separation Approach. *Polymer (Guildf)*. **2020**, *191*, 122275, doi:10.1016/j.polymer.2020.122275.
118. Yokoyama, H.; Mates, T.E.; Kramer, E.J. Structure of Asymmetric Diblock Copolymers in Thin Films. **2000**, doi:10.1021/ma9912047.
119. Jose, D.; Gutierrez, C. FABRICATION OF BULK SKINLESS POLYETHERIMIDE (PEI) NANOFOAMS.; Proceedings of the ASME 2016 International Mechanical Engineering Congress and Exposition IMECE2016, 2017; pp. 1–8.
120. Siripurapu, S.; Coughlan, J.A.; Spontak, R.J.; Khan, S.A. Surface-Constrained Foaming of Polymer Thin Films with Supercritical Carbon Dioxide. *Macromolecules* **2004**, *37*, 9872–9879, doi:10.1021/ma0484983.
121. Morisaki, M.; Ito, T.; Hayvali, M.; Tabata, I.; Hisada, K.; Hori, T. Preparation of Skinless Polymer Foam with Supercritical Carbon Dioxide and Its Application to a Photoinduced Hydrogen Evolution System. *Polymer (Guildf)*. **2008**, *49*, 1611–1619, doi:10.1016/J.POLYMER.2008.01.049.
122. Ge, C.; Zhai, W.; Park, C.B. Preparation of Thermoplastic Polyurethane (TPU) Perforated Membrane via CO₂ Foaming and Its Particle Separation Performance. *Polymers (Basel)*. **2019**, *11*, 847, doi:10.3390/polym11050847.
123. Raje, A.; Buhr, K.; Koll, J.; Lillepär, J.; Abetz, V.; Handge, U.A. Open-Celled Foams of Polyethersulfone/ Poly(N-Vinylpyrrolidone) Blends for Ultrafiltration Applications.

Polymers (Basel). **2022**, *14*, doi:10.3390/polym14061177.

124. Orsi, S.; Di Maio, E.; Iannace, S.; Netti, P.A. Hollow Micro- and Nano-Particles by Gas Foaming. *Nano Res.* **2014**, *7*, 1018–1026, doi:10.1007/s12274-014-0465-4.



CHAPTER III

Experimental Section

Index

3.1	Introduction	131
3.2	Materials	131
3.2.1	Poly(methyl methacrylate (PMMA)).....	131
3.2.2	Poly(styrene) (PS)	132
3.2.3	Poly(caprolactone) (PCL)	133
3.2.4	Metal Organic Framework particles (MOF).....	134
3.2.5	MAM copolymer.....	134
3.2.6	PEDOT:PSS polymer.....	135
3.2.7	Poly(vinyl alcohol) (PVOH).....	136
3.2.8	Gases	137
3.3	Production of the solid materials.....	137
3.3.1	Bulk Polymer sheets	138
3.3.2	Polymer films.....	138
3.3.3	Polymer microfibres	139
3.4	Gas diffusion barrier incorporation.....	140
3.4.1	Solvent casting	141
3.4.2	Thermoforming	141
3.5	Production of the foamed materials.....	142
3.6	Characterization techniques	143
3.6.1	Solid density	144
3.6.2	Glass transition temperature (T_g).....	144
3.6.3	Effective glass transition temperature ($T_{g,eff}$)	144
3.6.4	Rheology.....	146
3.6.5	Morphology of the solids	146
3.6.6	Thermogravimetric analysis (TGA)	147
3.6.7	Foam density.....	148

Chapter III. Experimental Section

3.6.8	Cellular structure	148
3.6.9	Drug loading and drug release.....	149
3.6.10	Sensing capacity.....	150
3.6.11	Gas permeability.....	151
3.7	References	153

3.1 Introduction

The third chapter is focused on describing the experimental procedures that have been carried out in this thesis.

First, all raw materials employed with their main properties are listed. Then, the production of the homogeneous solids and composites is described. Besides, the use of the gas diffusion barrier approach and its incorporation to the polymer precursors is detailed, followed by the description of the production route of the foamed polymers.

Finally, the characterization techniques employed for the solid precursors and the cellular polymers are indicated and briefly described. In addition, the methodologies for analysing their physical properties, their morphology, and their performance in some applications are also introduced.

3.2 Materials

3.2.1 Poly(methyl methacrylate (PMMA))

PMMA is an amorphous thermoplastic polymer with the following chemical structure $(C_5O_2H_8)_n$ (**Figure 3.1**).

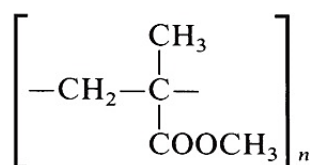


Figure 3.1. Chemical structure of PMMA.

PMMA is a transparent polymer which presents high impact strength and shatter resistance. Moreover, it is lightweight and shows favorable processing conditions. Therefore, it is widely employed in several industrial applications such as optical, pneumatic, sensing, conductive devices, biomedical applications, polymer electrolytes, nanotechnology [1]. However, as far as this thesis concerns, PMMA has been used as raw material for producing cellular polymers by gas dissolution foaming due to its remarkable CO_2 solubility [2].

In this thesis, three different PMMA grades were employed (**Table 3.1**). All the materials have been provided in the form of pellets. VT was kindly supplied by ALTUGLAS® International (Colombes, France) and 6N and 8N by PLEXIGLAS® Evonik Industries (Essen, Germany). PMMA has

been used in this thesis in several works with different purposes: retrograde behaviour analysis (*Chapter IV*), homopolymer foaming (*Chapter V*), or foaming of blending (*Chapters VI and VII*).

Table 3.1

Characteristics of the PMMA grades employed in this thesis: density (ρ), number average molecular weight (M_n), average molecular weight (M_w), glass transition temperature (T_g), melt flow index (MFI) (230 °C, 3.8 kg), and zero shear viscosity (η).

PMMA	ρ (g/cm ³)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	T_g (°C)	MFI (g/10min)	η (Pa · s)
VT	1.19	43 000	83 000	118	1.92	7095
6N	1.19	34 000	77 000	99	8.20	1587
8N	1.19	49 000	89 000	118	1.66	7650

Density is around 1.19 g/cm³ for the three PMMA grades. Molecular weights have been determined by gel permeation chromatography (GPC) at the “Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros” in Madrid. The physical properties (e.g., T_g , MFI, and η) clearly differ between the 6N grade and the VT and 8N, which are very close to each other (**Table 3.1**). For instance, 6N shows higher MFI and lower viscosity than the others and a lower glass transition temperature. That differences will have an influence on the gas solubility and this is investigated in *Chapter IV*, research article: *Analysis of the retrograde behavior in PMMA-CO₂ systems by measuring the (effective) glass transition temperature using refractive index variations* and the cellular structures in each case (*Chapter VI*, research article: *Opening pores and extending the application window: Open-cell nanocellular foams*).

3.2.2 Poly(styrene) (PS)

PS is also an amorphous thermoplastic polymer defined by the following chemical structure (C₈H₈)_n (**Figure 3.2**).

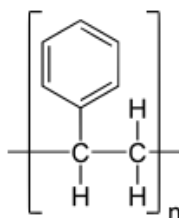


Figure 3.2. Chemical structure of PS.

PS has been widely used from their first production (early 30s) due to their properties (e.g., it is hard and brittle) in injection molding parts, being a low-cost material. Among several industrial sectors, PS has also aroused the interest of the foaming procedures, being expanded

poly(styrene) (EPS) and extruded poly(styrene) (XPS) some of the most employed materials in building, packaging, and automotive [3,4].

According to gas dissolution foaming, PS shows lower CO₂ solubilities than other polymers such as PMMA. In fact, this is one of the motivations for its use in this thesis in *Chapter IV* (research article: *Microcellular foams production from nanocomposites based on PS using MOF nanoparticles with enhanced CO₂ properties as nucleating agent*). PS is employed as polymer matrix for evaluating the capacity of nucleation provided from CO₂-philic nanoparticles. The PS grade used (Edistir® N2380) was kindly provided by Versalis (San Donato Milanese, Italy) in the form of pellets. The material presents a density of 1.05 g/cm³ and a glass transition temperature of 106.4 °C.

3.2.3 Poly(caprolactone) (PCL)

PCL is semicrystalline polyester with the following chemical structure (C₆O₂H₁₀)_n (**Figure 3.3**).

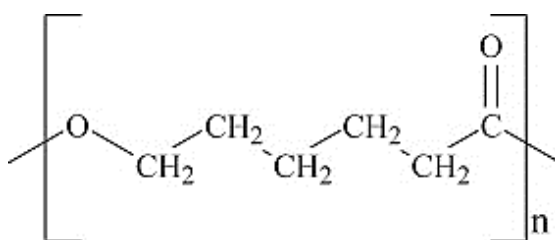


Figure 3.3. Chemical structure of PCL.

It presents a glass transition temperature around -60 °C and a melting point around 60 °C. Thus, it is considered a soft polymer which can be hand-moulded. However, the most interesting properties are related to its biocompatibility and its biodegradability. These skills together with an adequate mechanical behaviour make it a suitable polymer for biomedical applications, tissue engineering, or 3D printer filament [5–7].

In this thesis, PCL has been employed in this thesis for fabricating microfibres by electrospinning with the aim of testing the gas diffusion barrier approach in reduced-size systems (*Chapter V*, research article: *A new generation of hollow polymeric microfibers produced by gas dissolution foaming*; and *Chapter VII*, research article: *Tuning the electrochemical response of PCL-PEDOTPSS fibers-based sensors by gas dissolution foaming*). Moreover, this polymer matrix was selected due to their beneficial properties in biomedical applications such as biocompatibility for using the fibres mats as drug delivery devices. The PCL polymer was purchased from Sigma-Aldrich (USA) in the form of pellets with the following properties: $\rho = 1.15 \text{ g/cm}^3$, $M_n = 80\,000 \text{ g/mol}$, melting point $T_m = 61 \text{ °C}$.

3.2.4 Metal Organic Framework particles (MOF)

MOF are organic compounds linked to one or more metal ions which form crystalline and porous structures. Indeed, large surface areas with are above to 90% of free volume are typically shown by these arrangements. Consequently, the principal application of MOF systems is oriented to gas storage and gas selectivity due to its high CO₂ absorption capability, from 6 to 74 wt.% depending on MOF type and pressure conditions [8,9]. Taking into account their CO₂-philicity, MOF nanoparticles has been used in this thesis as a nucleating agent in cellular polymers produced by gas dissolution foaming employing CO₂ as a blowing agent. Notably, MOF nanoparticles employed in this thesis (*Chapter IV, research article: Microcellular foams production from nanocomposites based on PS using MOF nanoparticles with enhanced CO₂ properties as nucleating agent*) are known as *copper-benzene-1,3,5-tricarboxylate* [Cu₃(BTC)₂] (**Figure 3.4**). In this case, the MOF nanoparticles were synthesized by Dr. Xiao-Lin Qi at the IMDEA Materials Institute (Madrid, Spain).

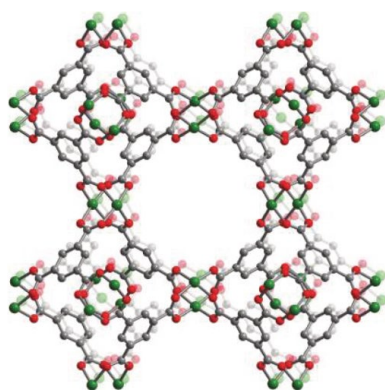


Figure 3.4. Chemical structure of Cu₃(BTC)₂.

3.2.5 MAM copolymer

MAM is a linear ABA tri-block copolymer composed by PMMA blocks in the ends and a PBA block in the middle: poly(methyl methacrylate)-b-poly(butyl acrylate)-b-poly(methyl methacrylate) (**Figure 3.5**) [10,11].



Figure 3.5. Scheme of the chemical structure of MAM triblock copolymer.

Regarding to the chemical configuration of the MAM copolymer, PBA is presented as the soft domain due to its low glass transition temperature (around -40 °C) with respect to the PMMA. Besides, PBA phase is characterized by presenting high CO₂ affinity, even more than PMMA. This

property, combined with the ability of forming micellar nanostructures, has promoted the use of MAM as a nucleating agent in gas dissolution foaming processes [12–14].

In this thesis four different MAM copolymers have been employed as nucleating agents in PMMA/MAM blends (*Chapter VI and Chapter VII*). MAM block copolymers M42, M51, M52, and M53 were kindly supplied by Arkema Company (France). The main characteristics of the MAM copolymers are displayed in **Table 3.2**. The selection of the MAM copolymers was carried out with the aim of comparing the nucleation activity of copolymers with different PBA contents and molecular weights.

Table 3.2

Characteristics of the MAM grades employed in this thesis: density (ρ), number average molecular weight (M_n), average molecular weight (M_w), PBA content (%), glass transition temperatures of both PMMA and MAM phases (T_g), melt flow index (MFI) (160 °C, 10 Kg).

MAM	ρ (g/cm ³)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PBA content (%)	T_g PMMA (°C)	T_g PBA (°C)	MFI (g/10min)
M42	1.08	85 000	165 000	36	108	-43	0.07
M51	1.15	25 000	46 000	48	104	-26	84.00
M52	1.15	44 000	75 000	52	116	-35	4.00
M53	1.15	82 000	128 000	54	119	-40	0.21

3.2.6 PEDOT:PSS polymer

PEDOT:PSS is a polymer blend which is composed of two ionomers (**Figure 3.6**): PEDOT¹ is a conjugated polymer which presents positive charges while PSS² carries the negative charges. Thanks to its high degree of conjugation, PEDOT:PSS polymer highlights by presenting high electrical conductivity. Among all conducting polymers, PEDOT:PSS is particularly attractive thanks to its advantages such as good processability, affordability, excellent thermal stability, high bendability, biocompatibility, and durability. Consequently, this polymer is widely employed in tissue engineering and sensing [15,16].

In this thesis, PEDOT:PSS polymer has been used with the aim of functionalizing polymer microfibres, enhancing their electrical conductivity for performing as electrochemical sensors (*Chapter VII, research article: Tuning the electrochemical response of PCL-PEDOT:PSS fibers-based sensors by gas dissolution foaming*).

¹ PEDOT: poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

² PSS: poly(styrene sulfonate)

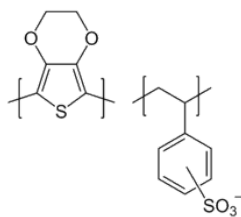


Figure 3.6. Chemical structure of PEDOT:PSS.

3.2.7 Poly(vinyl alcohol) (PVOH)

PVOH is a synthetic polymer derived from poly(vinyl acetate) which presents the following chemical structure $(C_2OH_4)_n$ (**Figure 3.7**).

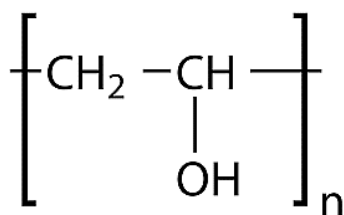


Figure 3.7. Chemical structure of PVOH.

Among its properties, PVOH highlights by presenting low protein adsorption characteristics, biocompatibility, flexibility, high water solubility, high optical quality, and chemical resistance [17]. Thus, PVOH is used in biomedical applications, optoelectronics, textile industry, adhesives, 3D printing, among others [18]. In addition, PVOH shows a low CO_2 diffusivity in comparison to polymers that are commonly used in gas dissolution foaming process such as PMMA or PS [19]. For that reason, PVOH is used in this thesis as a gas diffusion barrier by the development of a new approach for reducing the solid skins that typically appears in the edges of the cellular polymers. Similarly, that approach is also used with the aim of achieving the foaming in reduced-size systems such as thin films and microfibres (*Chapter V, Chapter VI, and Chapter VII*).

PVOH MOWIFLEX® C17 was purchased from Kuraray Europe (Hattersheim am Main, Deutschland). The main characteristics of the PVOH C17 are displayed in **Table 3.3**. Density was measured by a gas pycnometer and T_g and T_m by Differential Scanning Calorimetry.

Table 3.3

Characteristics of the PVOH employed in this thesis: density (ρ), glass transition temperature (T_g), melting temperature (T_m).

Material	ρ (g/cm ³)	T_g (°C)	T_m (°C)
PVOH C17	1.25	60	170

3.2.8 Gases

Several gases can be employed as a blowing agent in gas dissolution foaming. However, carbon dioxide (CO₂) has become the most interesting blowing agent since it is an environmentally friendly alternative instead of hazardous pollutants traditionally used such as pentane, hydrochlorofluorocarbons (HCFCs), or chemical foaming agents [20]. Moreover, the supercritical state of CO₂ is achieved at mild conditions (7.4 MPa, 31 °C) (**Figure 3.8**). The advantage of working with a supercritical fluid (a liquid with gas properties) promotes higher gas concentrations in the polymer and higher diffusivities, enhancing its performance in gas dissolution foaming processes in comparison, for instance, to nitrogen. Therefore, a medical grade of carbon dioxide has been employed in this thesis as a blowing agent for foaming experiments.

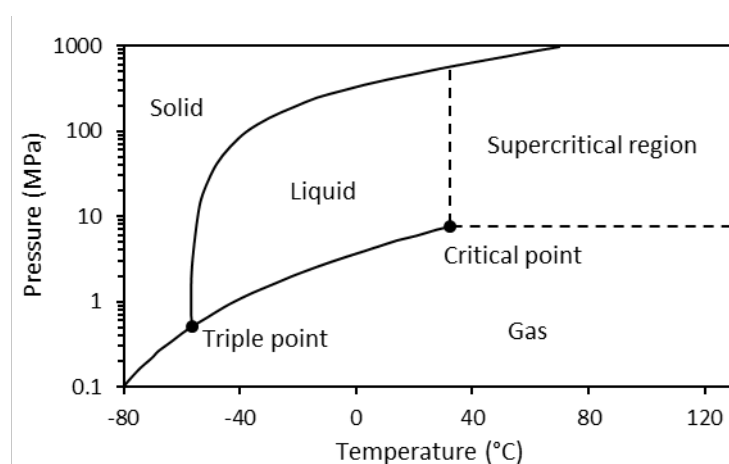


Figure 3.8. Phase diagram of carbon dioxide.

In addition, the performance of nanocellular polymers as gas separation membranes has been evaluated in *Chapter VII* (Research article: *A solvent-free methodology to produce open-cell porous membranes with control on the dense layer thickness*). For that purpose, several gases such as helium, nitrogen, oxygen, methane, and carbon dioxide have been employed in permeability measurements by a time-lag device (*Section 3.6.11 Gas permeability*).

3.3 Production of the solid materials

Since the geometry of the polymers, especially their thickness, has a direct impact to the cellular structure morphology, diverse polymer sample morphologies have been fabricated in this thesis. Therefore, three kind of polymer specimens have been produced: bulk polymer sheets with thickness from 0.5 to 2 mm, polymer films with thickness between 50-500 μm , and polymer microfibrils with diameters between 3-8 μm .

3.3.1 Bulk Polymer sheets

Polymer sheets from PMMA grades and PMMA/MAM blends have been fabricated by compression moulding in a hot and cold plates press from Remtex (Barcelona, Spain) (**Figure 3.9**). First, pellets were dried at 60 °C during several hours in order to remove the humidity. Then, pellets were placed into the mould and between steel plates. The compression moulding process was carried out in three stages: warming (250 °C, 10 minutes), compression (2.2 MPa, 250 °C, 1 minute), and cooling (2.2 MPa, RT, 3 minutes). Finally, the polymer sheet is obtained with the desired thickness between 0.5 to 2 mm (i.e., the thickness is controlled by the employed metallic frame/mould). This kind of samples are mainly used in *Chapter V* (Research article: *Production of cellular polymers without solid outer skins by gas dissolution foaming: a long-sought step towards new applications*).

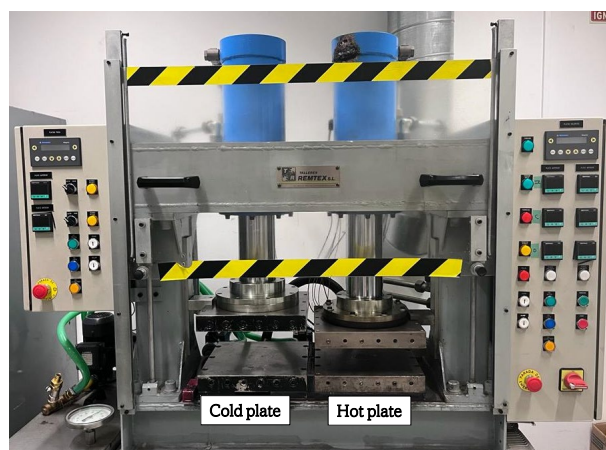


Figure 3.9. Hot and cold plates press.

On the other hand, bulk specimens comprising polymer blends have been produced by extrusion using a Scamex CE02 single screw extruder. The temperature profile was from 165-225 °C and the speed was 60 rpm. Finally, the resulted pellets from low (90/10) and high (25/75) MAM contents in PMMA/MAM blends were used in compression moulding for obtaining polymer sheets according to the previous procedure. These samples have been studied in the article *Nanostructure of PMMA/MAM Blends Prepared by Out-of-Equilibrium (Extrusion) and Near-Equilibrium (Casting) Self-Assembly and Their Nanocellular or Microcellular Structure Obtained from CO₂ Foaming* enclosed to *Chapter VI*.

3.3.2 Polymer films

Polymer films with thicknesses from 50-500 µm have been fabricated by solvent casting method [21]. This technique comprises several steps (**Figure 3.10**). First, the polymer is solved in a suitable solvent. Chloroform was used in all cases for dissolving PMMA, MAM, or PS in each case. Second, once the solution is homogeneously mixed, it is dropped into a petri dish. Then, the solvent

is removed by evaporation at ambient pressure and temperature, leaving a thin layer of the polymer on the bottom. Finally, the obtained film is dried in vacuum at 60 °C for ensuring the whole removal of the solvent.

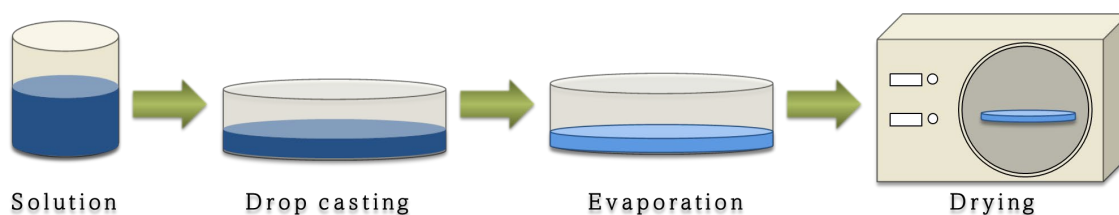


Figure 3.10. Scheme of solvent casting process.

This technique has been employed in several parts of this thesis for fabricating films from PMMA (*Chapter V*), PMMA/MAM blends (*Chapter VI* and *Chapter VII*), and PS/MOF composites (*Chapter IV*). In the last case, an ultrasonication process was performed before the drop casting for promoting a suitable dispersion of the MOF particles in the polymer. After solving the polymer, MOF particles were added to the solution and dispersed by an ultrasonic probe of 750 W of powder (VC 750, Sonic and Materials Inc.). The ultra-sonication process was carried out during periods of 10 minutes, at 40% of amplitude and using ON/OFF pulses of 10/5 seconds. Several cycles were applied to disperse the nanoparticle agglomerations.

Furthermore, solvent casting approach has been also employed for incorporating PEDOT:PSS polymer to PCL microfibres using a PEDOT:PSS/water solution (*Chapter VII*, research article: *Tuning the electrochemical response of PCL-PEDOT:PSS fibers-based sensors by gas dissolution foaming*).

3.3.3 Polymer microfibres

Polymer microfibres have been fabricated by the electrospinning process [22]. This technique uses an electric potential to overcome the surface tension of a polymer solution in order to produce an ultra-fine jet, which is elongated till a collector where the polymer solidifies (**Figure 3.11**). First, the polymer in solution is loaded into a syringe provided with a needle, that is located in a syringe pump. The needle is connected to a positive high voltage while the collector acts as negative electrode. Immediately, polymer solution starts to flow through the needle while the electric field is applied. In that moment, the extreme of the jet is polarized forming a Taylor's cone when the electric forces overcome the surface tension and an elongated thread completes the circuit travelling to the collector. The polymer thread is solidified forming a continuous fibre. The process concludes when the syringe is emptied or the electric field is suspended.

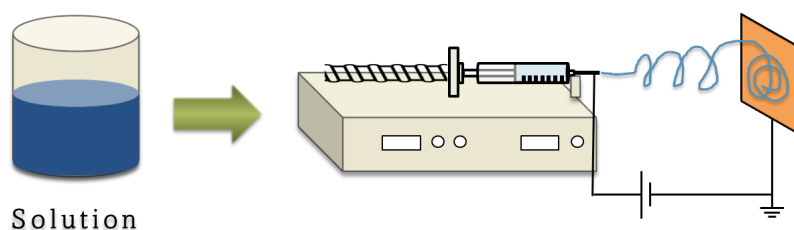


Figure 3.11. Scheme of the electrospinning process.

A wide range of parameters plays an important role in the electrospinning process, being critical an accurate control of them for achieving homogenous polymer fibres. Regarding to solution; solvent, concentration, viscosity, or conductivity should be controlled. On the other hand, process parameters such as flow rate, spinning distance, and electric field should be adjusted. In addition, ambient parameters such as humidity, temperature, atmospheric pressure or air movement should be monitored [23].

In this thesis PCL microfibres with diameters between 3-8 μm have been produced using the following parameters (**Table 3.4**). Besides, ambient parameters have kept constant (30% of humidity and 25 °C of temperature). These fibres have been employed in works included in *Chapter V* (research article: *A new generation of hollow polymeric microfibers produced by gas dissolution foaming*) and *Chapter VII* (research article: *Tuning the electrochemical response of PCL-PEDOTPSS fibers-based sensors by gas dissolution foaming*).

Table 3.4

Parameters of electrospinning process.

Polymer	Solvent	Concentration	Flow rate	Distance	Voltage
PCL	Chloroform	10 wt.%	0.7-1 mL/h	20 cm	15 kV

3.4 Gas diffusion barrier incorporation

The incorporation of the gas diffusion barrier approach to gas dissolution foaming is one of the most important innovations of this thesis. Therefore, the intellectual rights from this approach have been protected by a patent which is attached in the *Appendix A*, explaining in detail all procedures for obtaining cellular polymers without solid skins in the edges regardless the thickness of the polymer.

The gas diffusion barrier has been incorporated with the aim of delaying the gas diffusivity through the outer surfaces of the polymer. On the one hand, surfaces with the largest area are coated in bulk samples and thin films with rectangular geometries. On the other hand, microfibers

were encapsulated into a PVOH film in the sense that each fibre is coated individually (**Figure 3.12**).



Figure 3.12. Scheme of the incorporation of the gas diffusion barrier in bulk and film polymer sheets (left), and fibres mat (right).

The gas diffusion barrier incorporation has been carried out by two different approaches: solvent casting and thermoforming.

3.4.1 Solvent casting

Solvent casting method was previously explained in *Section 3.3.2 Polymer films*. In this case, distilled water was employed as a solvent in the PVOH incorporation.

Two different approaches can be distinguished depending on the sample geometry, i.e., incorporating the gas diffusion barrier to thin films or to bulk sheets. In a first approach, a concatenated process of solvent casting was carried out in a petri dish building films above others, waiting for the evaporation of each of them. Thus, a sandwich-like film (PVOH/polymer/PVOH) is produced for foaming experiments. In this case, a PVOH/water solution at 5 wt.% was used.

On the second approach, a drop of PVOH/water solution at 25 wt% was rested on the surface of the polymer sheet and left to evaporate at ambient conditions until achieving a thin film of PVOH adhered to the surface. The procedure was repeated on the other side of the polymer sheet in order to coat both major surfaces.

From both approaches based on solvent casting, the PVOH thickness was controlled by the amount and concentration of PVOH solution dropped. PVOH films with thicknesses between 50-200 μm were incorporated to several polymers along this thesis (*Chapters V, VI and VII*).

Moreover, a PVOH film around 200-300 μm was formed by incorporating the fibres mat to the solution (5 wt.%) prior to evaporation in order to coat the fibres for further foaming process (*Chapter V, research article: A new generation of hollow polymeric microfibers produced by gas dissolution foaming*).

3.4.2 Thermoforming

In another approximation, a sandwich-like sample (PVOH/polymer/PVOH) was produced joining the three layers by thermoforming procedure. All the films were previously fabricated by

the solvent casting method, and then they were compressed together by applying pressure and temperature. A three-stage thermoforming process was employed: 120 °C without pressure for 3 min, then 120 °C and 0.98 MPa during 1 min, and finally 0.98 MPa at room temperature. This approach was used in the research article *Production of cellular polymers without solid outer skins by gas dissolution foaming: a long-sought step towards new applications (Chapter IV)* aiming to compare the PVOH/polymer adhesion between different PVOH incorporation techniques.

3.5 Production of the foamed materials

Foamed materials have been fabricated by gas dissolution foaming by employing a pressure vessel according to the explanation provided in the *Chapter I, Section 1.3.2 Gas Dissolution Foaming (GDF)*. The setup comprises a pressure vessel (model PARR 4681) provided by Parr Instrument Company (Moline, IL, USA) with a capacity of 1 litre (**Figure 3.13**). This pressure vessel is provided with two metal clamps and twelve screws, ensuring the seal of the system. This model allows working at 41 MPa of maximum pressure combined with 350 °C of temperature. In order to provide the vessel with the required pressure, a pressure pump (model SFT-10) supplied by Supercritical Fluid Technologies Inc. (Newark, DE, USA) is used. It can work up to maximum pressures of 68.9 MPa at a maximum flow rate of 24 ml/min. On the other hand, the control of the temperature is accomplished through a thermal jacket of 1200 W connected to a temperature controller (CAL 3000). At the beginning of the desorption stage, the gas is sharply released through an electro-valve with a flow factor $K_v = 1.1$ L/min, reaching a depressurization rate of 100 MPa/s in the first instants.

The foaming step has been carried out by two different approximations: one-step and two-step foaming processes. One-step process takes advantage of the saturation temperature and allows the foaming of the polymer inside the pressure vessel just after the depressurization. In contrast, a thermal bath (J.P. Selecta Model 600685), provided by Grupo Selecta (Barcelona, Spain), was used in the two-steps process for expanding the polymer with a post-foaming treatment.

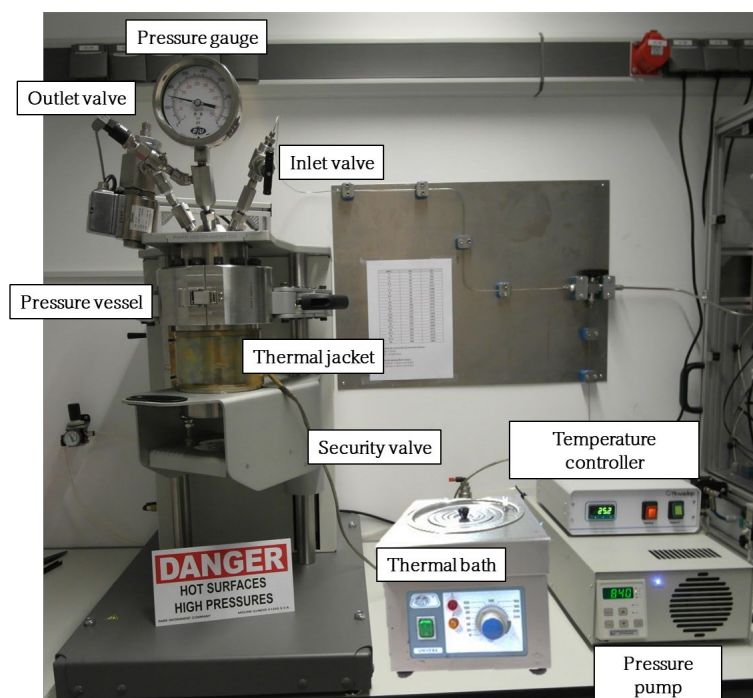


Figure 3.13. Setup for gas dissolution foaming including the pressure vessel, the pressure pump, the temperature controller, and the thermal bath.

The range of parameters employed during this thesis are summarized in **Table 3.5**. All parameters have been tuned regarding to the most optimized scenario for each polymer and the specific parameters used in each case can be found in each paper. Saturation time has been selected in each case in order to ensure the whole saturation of the polymers, particularly when the gas diffusion barrier has been applied. After the post-foaming bath, foamed polymers were introduced in warm water to stop the foaming and stabilize the cellular structure. In case of using the gas diffusion barrier, an oil bath was employed instead of water that would remove the PVOH during the foaming. Afterwards, the gas diffusion barrier has been removed in water using an ultrasonic bath.

Table 3.5
Parameters of gas dissolution foaming.

Saturation pressure (MPa)	Saturation temperature (°C)	Saturation time (h)	Post-Foaming temperature (°C)	Post-Foaming time (s)
8-30	25-60	5-72	40-100	15-60

3.6 Characterization techniques

Several characterization techniques have been performed to the solid precursors as well as cellular polymers, summarized in **Figure 3.14**.

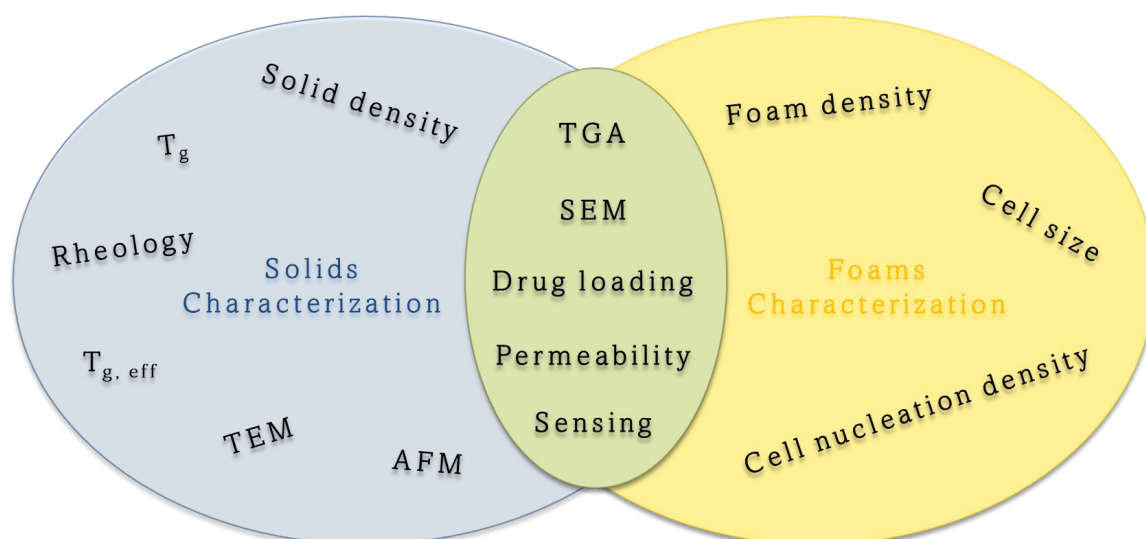


Figure 3.14. Characterization techniques employed to study the solid precursors and the obtained foams.

3.6.1 Solid density

Density of solid polymers was measured with a gas pycnometer (Mod. AccuPyc II 1340, Micromeritics, Norcross, GA, USA).

3.6.2 Glass transition temperature (T_g)

The glass transition temperature of the polymers was measured by differential scanning calorimetry (DSC) (Mettler-Toledo model DSC30). The program is divided in three steps (heating, isotherm, and cooling) and it depends on the polymer matrix, being shown the programs for PMMA and PMMA/MAM blend in **Table 3.6**.

Table 3.6

DSC programs employed in this thesis for PMMA and PMMA/MAM.

Polymer	Temperature cycle (°C)	Temperature rate (°C/min)	Atmosphere	Isotherm
PMMA	20 to 160	10	Nitrogen	160 °C, 3 min
PMMA/MAM	-80 to 160	20	Nitrogen	160 °C, 3 min

3.6.3 Effective glass transition temperature ($T_{g, eff}$)

The effective glass transition temperature of the PMMA/CO₂ system has been determined by optical observation method (*Chapter IV, research article: Analysis of the retrograde behavior in PMMA-CO₂ systems by measuring the (effective) glass transition temperature using refractive index variations*), employing a pressure vessel equipped with optical windows.

The setup employed in this work is a lab-constructed equipment composed of a pressure vessel and a depressurization tank, communicated by a solenoid valve (**Figure 3.15**). The pressure

vessel or autoclave (1) is a machined stainless-steel cube with a capacity of approximately 710 cm³. It is connected to the de-pressurization tank (3) by a stainless-steel tube with a solenoid valve (2). Pressure and temperature can be controlled by a pressure sensor (4) and several thermocouples (5) inside the autoclave, respectively. The current setup allows operating up to maximum pressures of 25 MPa and in a wide range of temperatures. The autoclave is equipped with two resistances (6) inside the cavity to increase the temperature from RT to 120 °C. Besides, an inner cooling circuit (7) connected to a refrigerant chiller (ThermoChill III LR 230 V/50 Hz PD2 RS232) allows decreasing the inner autoclave temperature down to 0 °C. Both parameters, pressure and temperature, are finely monitored by computer software. In addition, a camera able to capture an image sequence was used to record all the process that occurs inside the autoclave. In this way, the camera shoots the sample (8), which is placed and mechanically held from its basis between the temperature resistances (6) during the pressure tests. The clamping of the sample should not affect to the optical visualization since it was performed in a sample region far enough of the clamping area.

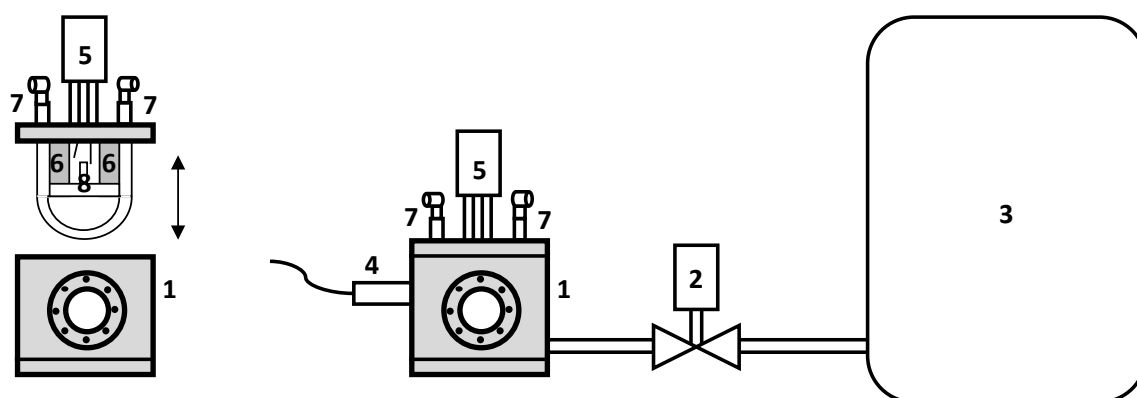


Figure 3.15. Scheme of the pressure vessel equipped with optical windows.

The methodology to determine the $T_{g, \text{eff}}$ is based on the significant change in optical properties, specially in the refraction index, between glassy and rubbery states. During the saturation stage, both states coexist (rubbery close to the edges and glassy in the centre) till the saturation is reached and whole polymer keeps in the rubbery state (**Figure 3.16**). According to the optical properties, parallel light rays, which go through the transition of both states, suffer a deviation in their direction as a consequence of the refraction index variation. Thus, due to the light refraction, a non-illuminated area in the frontier of two states is projected indicating the coexistence of both states. This shadow line also indicates the physical location of the boundary between the rubbery and glassy states (**Figure 3.16**). Accordingly, a shadow line appears on each side of the sample, moving from the edges to the centre according to the evolution of the CO₂ uptake profile of the PMMA sample.

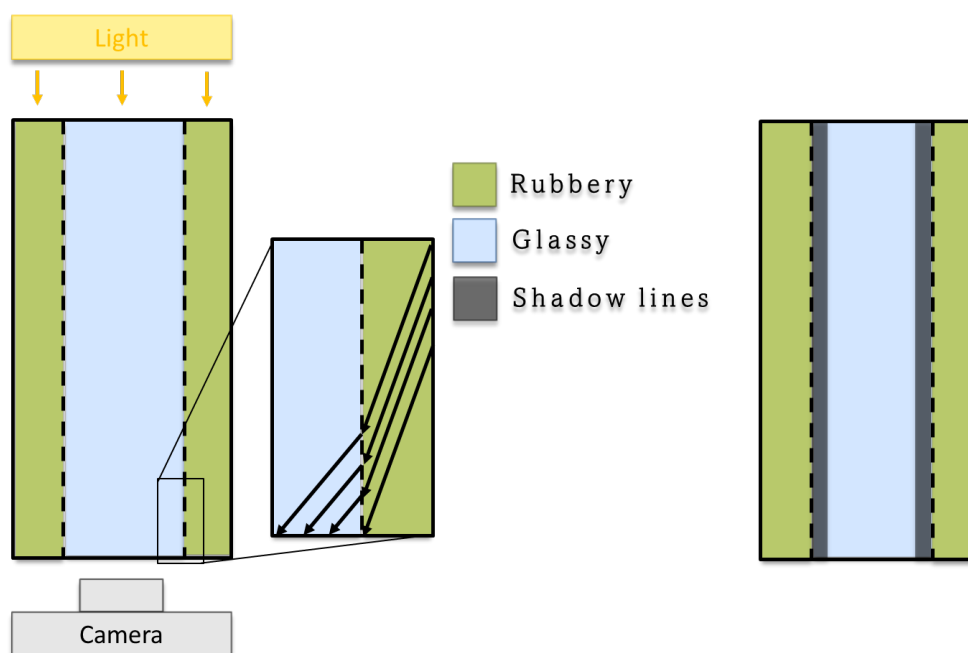


Figure 3.16. Schematic top view of the sample during the pressure test. The inset shows a schematic description of the refraction of the light rays at the rubbery-glassy interface (left). Schematic frontal view of the sample as shown by the camera, showing the presence of shadow-lines induced by the refraction of the light at the rubbery-glassy interface (right).

More details about the specific characteristics of the setup of the pressure vessel with windows are provided in the Supporting Information of the research article: *Analysis of the retrograde behavior in PMMA-CO₂ systems by measuring the (effective) glass transition temperature using refractive index variations.*

3.6.4 Rheology

Extensional viscosity of the solid PMMA/MAM blends were measured in order to establish a relationship between the rheology behaviour of the polymer and the growing mechanisms during foaming (*Chapter VI*, research article: *Opening pores and extending the application window: Open-cell nanocellular foams*). Extensional viscosity was measured by a stress control rheometer (Rheometer TA instruments AR-2000ex) at 130 °C with a constant Hencky strain rate of 2.5 s⁻¹.

3.6.5 Morphology of the solids

The morphology of the solid precursors has been characterized by studying several parameters in different works. First, the particle size and the particle dispersion in PS/MOF composites has been studied by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM), respectively (*Chapter IV*, research article: *Microcellular foams production from nanocomposites based on PS using MOF nanoparticles with enhanced CO₂ properties as nucleating agent*). Particle size was directly measured from SEM micrographs using a High Resolution

Scanning Electron Microscope (HRSEM) (QUANTA 200 FEG, Hillsboro, OR, USA), employing the software FIJI/ImageJ [24]. Conversely, MOF particle distribution in the solid was analysed by Cypher ES AFM from Asylum Research (Goleta, CA, USA) in tapping mode. The data were acquired using a standard AC160TS cantilever from Olympus with a spring constant k of approximately 26 N/m, a Q factor of 300 and a resonant frequency of 260 kHz. Finally, an estimation of the number of nanoparticles (n) per unit area (A) is provided by using Kumar's approximation (**Equation 3.1**) [25] with the aim of studying the particle dispersion in the PS matrix.

$$N = \left(\frac{n}{A}\right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{Equation 3.1}$$

On the other hand, the solid phase distribution in PMMA/MAM blends was characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM) and AFM in *Chapter VI* (research article: *Nanostructure of PMMA/MAM blends prepared by out-of-equilibrium (extrusion) and near-equilibrium (casting) self-assembly and their nanocellular or microcellular structure obtained from CO₂ foaming*) and research article: *Opening pores and extending the application window: Open-cell nanocellular foams*).

The TEM studies were performed in a Jeol JEM 1011 (Jeol, Tokyo, Japan) electron microscope (Electron Microscopy Lab.–Nanochemistry Dept., Instituto Italiano di Tecnologia). Each sample was cut under cryogenic conditions (–60 °C), in about 80–90 nm thin slices using a Leica EM UC6 Ultramicrotome equipped with a cryo-system Leica EM FC6 and a specific diamond knife for low temperature. The obtained slices were collected onto a 200 mesh formvar/carbon-coated copper TEM grid. Finally, the size of micelles or nanodomains was measured by FIJI/ImageJ and the number of micelles per cm³ has been calculated from TEM micrographs using the **Equation 3.1**.

In addition, PBA nanodomains from PMMA/MAM blends were analyzed Cypher ES AFM from Asylum Research (Goleta, CA, USA) after being prepared by cryomicrotome to obtain flat surfaces with differences in height lower than 100 nm. The phase images were binarized in order to identify easily the PBA domains and the PMMA matrix. Finally, the binarized images were analyzed using FIJI/ImageJ to determine the average local thickness of each phase.

3.6.6 Thermogravimetric analysis (TGA)

Thermogravimetric analysis is an accurate technique for determining the amount of one component in mixtures. The methodology consists of performing a pyrolysis cycle in which one of the components is degraded while the mass loss is recorded. In this thesis, a TGA device (SDTA851, Mettler Toledo) was used for analysing the amount of ibuprofen left in the fibres after the drug

loading (*Chapter V*, research article: *A new generation of hollow polymeric microfibers produced by gas dissolution foaming*) and PEDOT:PSS content in PCL microfibres (*Chapter VII*, research article: *Tuning the electrochemical response of PCL-PEDOT/PSS fibers-based sensors by gas dissolution foaming*). The conditions of the TGA experiments in each case are described in **Table 3.7**. The ibuprofen load was determined from the mass loss between 100-220 °C, while the PEDOT:PSS amount was calculated from the decomposition of PSS between 180-400 °C.

Table 3.7

TGA programs employed in this thesis for PCL/ibuprofen and PCL/PEDOT:PSS microfibres.

Polymer	Temperature cycle (°C)	Temperature rate (°C/min)	Atmosphere	Isotherm
PCL/ibuprofen	50 to 400	5	Nitrogen	220 °C, 2 h
PCL/PEDOT:PSS	50 to 800	10	Nitrogen	-

3.6.7 Foam density

The density of the cellular polymers has been measured using the water-displacement method based on Archimedes' principle. A density determination kit for an AT261 Mettler-Toledo (Columbus, OH, USA) balance was used for this purpose. Relative density (ρ_r) was calculated from the relationship between the foam density (ρ_f) and the solid density (ρ_s) as indicates **Equation 3.2**.

$$\rho_r = \frac{\rho_f}{\rho_s} \quad \text{Equation 3.2}$$

3.6.8 Cellular structure

The cellular structure has been characterized by several parameters: cell density, cell nucleation density, cell size, thickness of the solid skins, and surface porosity of the outer surfaces. All parameters have been analysed from SEM micrographs performed by three different devices as a function of the required magnifications in each work: SEM (HITACHI FlexSEM 1000), ESEM (QUANTA 200 FEG), and Merlin SEM (Zeiss, Germany).

The methodology for analysing the cellular structure has been carried out by FIJI/ImageJ software (**Figure 3.17**). First, cells are drawn on the SEM micrograph. Then, the image is binarized to identify the cell walls. Then, cell nucleation density is calculated from Kumar's approximation (**Equation 3.1**) [25,26]. On the other hand, cell size is determined using a specific software based on ImageJ/FIJI by measuring at least 50 cells [27].

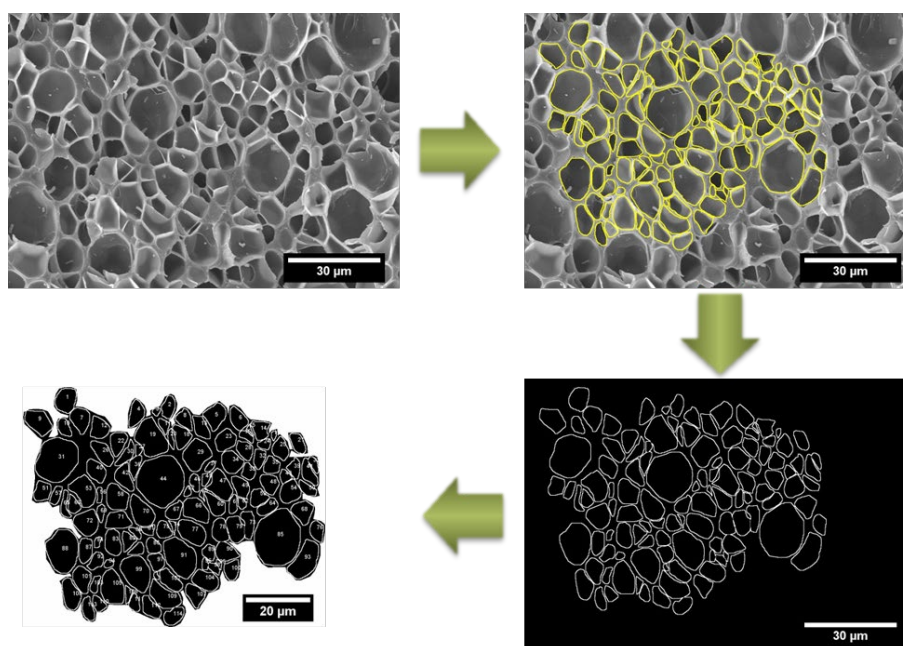


Figure 3.17. Methodology to analysis of the cellular structure: drawing, binarization, and counting.

Furthermore, the solid skin thickness has been measured from SEM micrographs taking into account several measurements on both top and bottom solid skins as indicated in **Figure 3.18**. On the other hand, the cellular structure created on the outer surfaces of the polymer when the gas diffusion barrier is applied on those surfaces has been measured by the same procedure explained above.

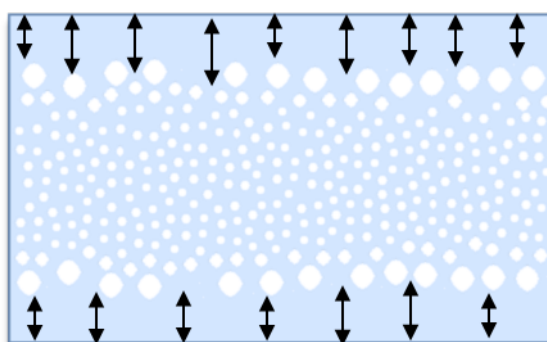


Figure 3.18. Methodology to analyse the solid skins thickness.

3.6.9 Drug loading and drug release

In order to evaluate the performance of the hollow microfibres as drug delivery devices, ibuprofen was incorporated into solid and foamed fibres for comparison (*Chapter V, research article: A new generation of hollow polymeric microfibers produced by gas dissolution foaming*).

Drug loading was performed by supercritical CO₂ impregnation by employing a lab-constructed pressure vessel with around 8 cm³ of volume (**Figure 3.19**). The pressure vessel was designed in order to minimize the amount of drug required. Besides, two valves were installed to

pressurize and depressurize. A sample of fibres mat of $4 \times 0.5 \text{ cm}^2$, and the ibuprofen encapsulated into a paper filter bag were located into the pressure vessel. The ibuprofen was put in exceed (0.2 g) taking into account its solubility in CO_2 [28] and the volume of the pressure vessel, aiming to achieve the maximum drug load in the fibres. These tests were performed at 15 MPa and RT for 3 hours. Besides, pressurization and depressurization were carried out at a slow pace to avoid damage of the fibres by plasticization.

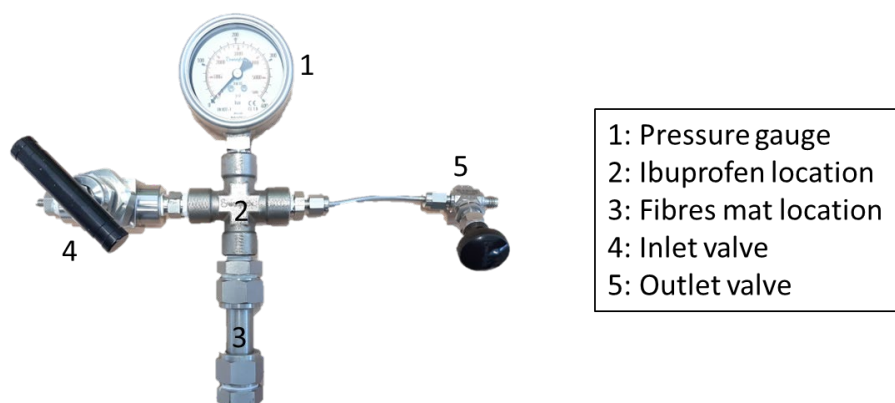


Figure 3.19. Setup pressure vessel for drug loading experiments.

Moreover, the drug load has been quantified by TGA measurements as it was explained in *Section 3.6.6 Thermogravimetric analysis (TGA)*. On the other hand, the drug release in water has been studied by using an UV-visible scanning spectrophotometer (UV-2101PC, Shimadzu). First, a piece of fibres mat (1 mg) was placed in a vial with 10 mL of distilled water and shaken at a constant rate of 200 rpm. Several UV spectra were performed from 5 to 2400 minutes to evaluate the ibuprofen concentration from the 190 nm peak of ibuprofen [29]. Also, a calibration line from stock solutions of a known concentration was employed to extrapolate the ibuprofen concentration of each spectrum.

3.6.10 Sensing capacity

Aiming to evaluate the potential capacity of the PCL/PEDOT:PSS microfibres as sensors, their electrochemical performance has been studied in *Chapter VII*, research article: *Tuning the electrochemical response of PCL-PEDOT:PSS fibers-based sensors by gas dissolution foaming*.

The electrochemical response has been assessed by cyclic voltammetry using a PGSTAT128 potentiostat/galvanostat (AutolabMetrohm, Utrecht, The Netherlands) controlled by the CView software at RT. The three-electrode cell of 40 mL is composed of a platinum plate as a counter electrode (CE) (2 cm^2 of active surface, which was flamed before to use), an Ag/AgCl as reference electrode (RE) and the developed polymeric sensors as working electrode (WE). The electrochemical response of the conductive polymer-based sensors was studied from -1 to +1.2 V

(vs Ag/AgCl (1 mol/L KCl)) at a scan rate 100 mV/s. 10 cycles for each sample deposited in ITO were carried out for this study in 0.1 mol/L of KCl. Also, calibration curves were obtained from catechol solutions with concentrations ranging from $1 \cdot 10^{-5}$ to $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L.

In addition, variations in conductivity resulted from the incorporation of PEDOT:PSS into PCL fibres have been studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). EIS was performed using a potentiostat/galvanostat (PARSTAT 273A, Princeton Applied Research, Princeton, NJ, USA) and an impedance analyser (Solartron SI 1260, Solartron Analytical, Farnborough, UK). The measurements were carried out in a 0.1 mol/L KCl solution, 10 mV amplitude, 0.1 V working potential, and frequency range from 0 to 100 kHz.

3.6.11 Gas permeability

In order to evaluate the performance of solid and foamed materials as gas separation devices, gas permeability measurements have been performed (*Chapter VII*, research article: *A solvent-free methodology to produce open-cell porous membranes with control on the dense layer thickness*).

Gas permeability of several gases were measured by a barometric gas permeator based on the time-lag methodology (**Figure 3.20**). Time-lag methodology is based on the transient flow gas through the membrane located into the permeation cell due to the pressure difference between both sides (upstream and downstream) [30]. In this thesis, solid and porous membranes were cut in circular samples (2.5 cm of diameter) for being coupled in the permeation cell. Then, gas permeability measurements were carried out at a constant pressure and temperature (3 bar and 35 °C) for helium, nitrogen, oxygen, methane, and carbon dioxide. Finally, permeability (P), selectivity between two gases ($\alpha_{a/b}$), and permeance (G) have been calculated from the pressure variation in the downstream side (dp/dt) (**Equation 3.3**, **Equation 3.4**, and **Equation 3.5**). Where V is the volume of the gas permeator, l is the membrane thickness, A is the effective area of transient flow, T is the temperature, p_0 is the constant pressure in the upstream side, and P_a , P_b are the permeabilities of a pair of gases.

$$P = \frac{273}{76} \cdot \frac{V l}{A T p_0} \cdot \frac{dp}{dt} \quad \text{Equation 3.3}$$

$$\alpha_{a/b} = \frac{P_a}{P_b} \quad \text{Equation 3.4}$$

$$G = \frac{P}{l} \quad \text{Equation 3.5}$$

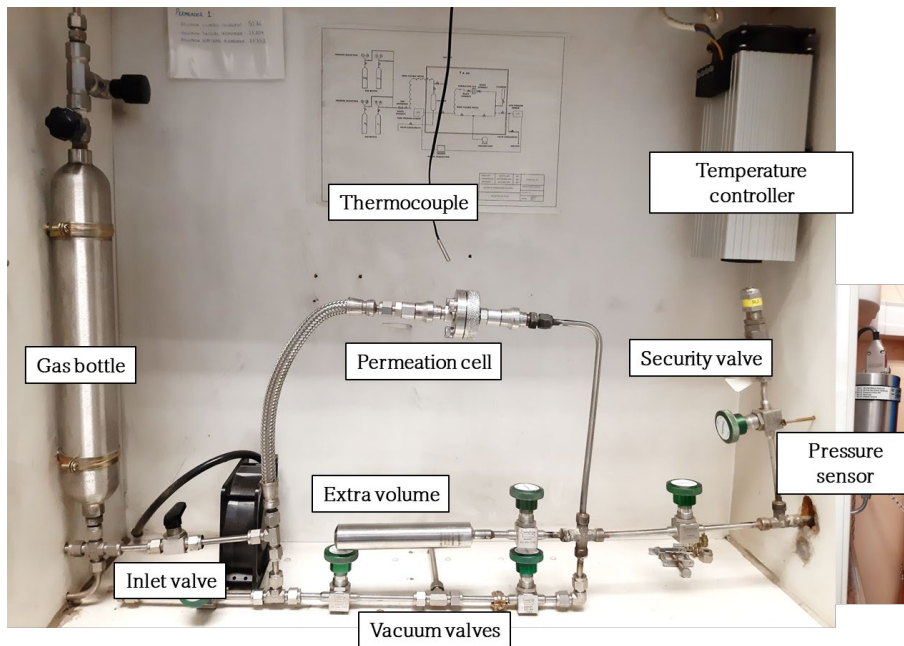


Figure 3.20. Gas permeator setup.

3.7 References

1. Ali, U.; Karim, K.J.B.A.; Buang, N.A. A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). *Polym. Rev.* **2015**, *55*, 678–705, doi:10.1080/15583724.2015.1031377.
2. Guo, H.; Kumar, V. Solid-State Poly(Methyl Methacrylate) (PMMA) Nanofoams. Part I: Low-Temperature CO₂ Sorption, Diffusion, and the Depression in PMMA Glass Transition. *Polymer (Guildf)*. **2015**, *57*, 157–163, doi:10.1016/J.POLYMER.2014.12.029.
3. Ramli Sulong, N.H.; Mustapa, S.A.S.; Abdul Rashid, M.K. Application of Expanded Polystyrene (EPS) in Buildings and Constructions: A Review. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *136*, 47529, doi:10.1002/APP.47529.
4. Gonzalez-Aguilar, A.M.; Cabrera-Madera, V.P.; Vera-Rozo, J.R.; Riesco-Ávila, J.M. Effects of Heating Rate and Temperature on the Thermal Pyrolysis of Expanded Polystyrene Post-Industrial Waste. *Polym. 2022*, Vol. 14, Page 4957 **2022**, *14*, 4957, doi:10.3390/POLYM14224957.
5. Mohamed, R.M.; Yusoh, K. A Review on the Recent Research of Polycaprolactone (PCL). *Adv. Mater. Res.* **2015**, *1134*, 249–255, doi:10.4028/www.scientific.net/amr.1134.249.
6. Vega-González, A.; Subra-Paternault, P.; López-Periago, A.M.; García-González, C.A.; Domingo, C. Supercritical CO₂ Antisolvent Precipitation of Polymer Networks of L-PLA, PMMA and PMMA/PCL Blends for Biomedical Applications. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 1081–1094, doi:10.1016/j.eurpolymj.2008.01.009.
7. Liu, D.; Nie, W.; Li, D.; Wang, W.; Zheng, L.; Zhang, J.; Zhang, J.; Peng, C.; Mo, X.; He, C. 3D Printed PCL/SrHA Scaffold for Enhanced Bone Regeneration. *Chem. Eng. J.* **2019**, *362*, 269–279, doi:10.1016/J.CEJ.2019.01.015.
8. Zhou, H.-C.; Long, J.R.; Yaghi, O.M. Introduction to Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 673–674, doi:10.1021/cr300014x.
9. Sumida, K.; Rogow, D.L.; Mason, J.A.; McDonald, T.M.; Bloch, E.D.; Herm, Z.R.; Bae, T.; Long, R. Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks. **2012**, 724–781, doi:10.1021/cr2003272.
10. Forest, C.; Chaumont, P.; Cassagnau, P.; Swoboda, B.; Sonntag, P. CO₂ Nano-Foaming of Nanostructured PMMA. *Polymer (Guildf)*. **2015**, *58*, 76–87, doi:10.1016/j.polymer.2014.12.048.
11. Pinto, J.; Dumon, M.; Rodriguez-Perez, M.A.; Garcia, R.; Dietz, C. Block Copolymers Self-Assembly Allows Obtaining Tunable Micro or Nanoporous Membranes or Depth Filters Based on PMMA; Fabrication Method and Nanostructures. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 4656–4663, doi:10.1021/jp409803u.
12. Dumon, M.; Ruiz, J.A.R.; Sanz, J.P.; Perez, M.A.R.; Tallon, J.M.; Pedros, M.; Cloutet, E.; Viot, P. Block Copolymer-Assisted Microcellular Supercritical CO₂ Foaming of Polymers and Blends. *Cell. Polym.* **2012**, *31*, 207–222, doi:10.1177/026248931203100402.
13. Bernardo, V.; Martin-de Leon, J.; Laguna-Gutierrez, E.; Catelani, T.; Pinto, J.; Athanassiou, A.; Rodriguez-Perez, M.A. Understanding the Role of MAM Molecular Weight in the Production of PMMA/MAM Nanocellular Polymers. *Polymer (Guildf)*. **2018**, *153*, 262–270, doi:10.1016/j.polymer.2018.08.022.
14. Reglero Ruiz, J.A.; Dumon, M.; Pinto, J.; Rodriguez-Pérez, M.A. Low-Density Nanocellular Foams Produced by High-Pressure Carbon Dioxide. *Macromol. Mater. Eng.* **2011**, *296*, 752–759, doi:10.1002/mame.201000346.
15. Al Naim, A.F.; El-Shamy, A.G. Review on Recent Development on Thermoelectric Functions of PEDOT:PSS Based Systems. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2022**, *152*, 107041, doi:10.1016/J.MSSP.2022.107041.
16. Abedi, A.; Hasanzadeh, M.; Tayebi, L. Conductive Nanofibrous Chitosan/PEDOT:PSS Tissue Engineering Scaffolds. *Mater. Chem. Phys.* **2019**, *237*, doi:10.1016/J.MATCHEMPHYS.2019.121882.
17. Baker, M.I.; Walsh, S.P.; Schwartz, Z.; Boyan, B.D. A Review of Polyvinyl Alcohol and Its Uses in

Chapter III. Experimental Section

- Cartilage and Orthopedic Applications. *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* **2012**, *100B*, 1451–1457, doi:10.1002/JBM.B.32694.
18. Aslam, M.; Kalyar, M.A.; Raza, Z.A. Polyvinyl Alcohol: A Review of Research Status and Use of Polyvinyl Alcohol Based Nanocomposites. *Polym. Eng. Sci.* **2018**, *58*, 2119–2132, doi:10.1002/PEN.24855.
 19. Azimi, H.; Jahani, D.; Aghamohammadi, S.; Nofar, M. Experimental and Numerical Investigation of Bubble Nucleation and Growth in Supercritical CO₂-Blown Poly(Vinyl Alcohol). *Korean J. Chem. Eng.* **2022**, *39*, 2252–2262, doi:10.1007/s11814-022-1078-3.
 20. Jacobs, L.J.M.; Kemmere, M.F.; Keurentjes, J.T.F. Sustainable Polymer Foaming Using High Pressure Carbon Dioxide: A Review on Fundamentals, Processes and Applications. *Green Chem.* **2008**, *10*, 731–773, doi:10.1039/b801895b.
 21. Knoop, H.E. Process for Solvent Casting a Film. **1986**.
 22. Doshi, J.; Reneker, D.H. Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. *J. Electrostat.* **1995**, *35*, 151–160, doi:10.1016/0304-3886(95)00041-8.
 23. Robb, B.; Lennox, B. The Electrospinning Process, Conditions and Control. *Electrospinning Tissue Regen.* **2011**, 51–66, doi:10.1533/9780857092915.1.51.
 24. Abràmoff, M.D.; Magalhães, P.J.; Ram, S.J. Image Processing with ImageJ. *Biophotonics Int.* **2004**, *11*, 36–41, doi:10.1201/9781420005615.ax4.
 25. Kumar, V.; Suh, N.P. Process Synthesis for Manufacturing Microcellular Thermoplastic Parts: A Case Study in Axiomatic Design. **1988**.
 26. Pinto, J.; Solórzano, E.; Rodríguez-Perez, M.A.; de Saja, J.A. Characterization of the Cellular Structure Based on User-Interactive Image Analysis Procedures. *J. Cell. Plast.* **2013**, *49*, 555–575, doi:10.1177/0021955X13503847.
 27. Pinto, J.; Solorzano, E.; Rodríguez-Perez, M. a.; de Saja, J. a. Characterization of the Cellular Structure Based on User-Interactive Image Analysis Procedures. *J. Cell. Plast.* **2013**, *49*, 555–575, doi:10.1177/0021955X13503847.
 28. Yoganathan, R.; Mammucari, R.; Foster, N.R. Impregnation of Ibuprofen into Polycaprolactone Using Supercritical Carbon Dioxide. *J. Phys. Conf. Ser.* **2010**, *215*, 6–11, doi:10.1088/1742-6596/215/1/012087.
 29. Zhou, Z.; Jiang, J.Q. DETECTION OF IBUPROFEN AND CIPROFLOXACIN BY SOLID-PHASE EXTRACTION AND UV/Vis SPECTROSCOPY.
 30. Daynes, H.A. The Process of Diffusion through a Rubber Membrane. *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character* **1920**, *97*, 286–307, doi:10.1098/rspa.1920.0034.



CHAPTER IV

Gas Concentration as a Key Parameter

Index

4.1	Introduction	159
4.2	References.....	162
4.3	Analysis of the retrograde behavior in PMMA-CO ₂ systems by measuring the (effective) glass transition temperature using refractive index variations	163
	Supporting Information	183
4.4	Microcellular foams production from nanocomposites based on PS using MOF nanoparticles with enhanced CO ₂ properties as nucleating agent	189
	Supporting Information	213

4.1 Introduction

According to the concepts explained in the *Chapter II. State of art* about the gas dissolution foaming, one of the key parameters for this process is the gas concentration in the polymer-CO₂ system. It has been demonstrated in previous literature that gas concentration plays an important role on the final cellular structure [1–4]. Therefore, many efforts have been carried out to increase this parameter, such as using extreme saturation conditions (e.g., high pressures combined to low temperatures [5]) or introducing nucleating agents with high affinity to CO₂ (e.g., the use of block copolymers with CO₂-philicity [6,7]). This chapter is composed of two publications related to the influence of the gas concentration and distribution in the polymer matrix during the saturation stage and how it affects to the final cellular structure obtained.

The first publication (***Analysis of the Retrograde Behaviour in PMMA-CO₂ Systems by Measuring the (Effective) Glass Transition Temperature Using Refractive Index Variations*** published in the *Journal of Supercritical Fluids*, 2021) analyses the influence of the CO₂ in several PMMA matrices as a function of the saturation parameters (pressure and temperature). It is well-known that some polymers with high affinity to CO₂ present interesting behaviours when high gas concentration are achieved. One of them is the retrograde behaviour showed by PMMA-CO₂ systems, that is characterized by presenting two different transitions from glassy to rubbery states for the same pressure (i.e., one of them by increasing the temperature, and another by decreasing it) [1,8–10]. Although the retrograde behaviour has been previously analysed by the properties change between glassy and rubbery states, there is still significant doubts about its existence at low temperatures and it has never been explored by analysing the optical properties, specially, using the changes in refraction index when CO₂ is dissolved in the polymer [11,12].

In this paper, the retrograde behaviour of several PMMA-CO₂ systems has been studied from in-situ optical observations during the saturation stage. A special pressure vessel provided with two windows has allowed to visualize the sample during the sorption step, determining the state of the polymer-gas mixture by the change in their optical properties. A wide range of pressures and temperatures have been employed to define the glassy or rubbery states by an iterative method, what has allowed to plot the retrograde behaviour line with high accuracy. Besides, the differences on the retrograde behaviour curves ($T_{g, \text{eff}}$ curve vs pressure) for three different PMMAs is also provided. Herein, the study of the low-pressure and low-temperature region, which was unexplored until this work, has been clarify by decreasing the temperature down to 0 °C and the pressure down to 0.1 MPa. As a conclusion, the rubbery state in the PMMA-CO₂ system is obtained generally above certain pressure regardless the temperature. Moreover,

an asymptotic trend was obtained in the $T_{g, \text{eff}}$ curve when both pressure and temperature decrease, achieving the rubbery state at mild conditions (0.5 MPa, 10 °C).

Once understood the importance of the gas concentration and the interesting changes that promotes in the polymer, those concepts can be applied to the creation of cellular structures. When employing the homogeneous nucleation approach, the gas concentration is intimately related to the cellular structure, determining both cell density and cell size. For instance, this concept (explained in *Chapter I. Introduction* and *Chapter II. State of art*) is extrapolated to the appearance of the solid skins in the edges, where the insufficiency of gas hinders the cells formation [13,14]. On the contrary, the heterogeneous nucleation approach can take advantage of CO₂-philic nucleating agents to enhance the gas concentration and control the nucleation process. This aim is developed in the second publication presented in this chapter (***Microcellular Foams Production from Nanocomposites Based on PS Using MOF Nanoparticles with Enhanced CO₂ Properties as Nucleating Agent***, published in the *Journal of Cellular Plastics*, 2022). This work analyses the influence on the cellular structure of introducing CO₂-philic nanoparticles as nucleating agents. Aiming to reproduce the high nucleating effect provided by block copolymers which presents high affinity to CO₂ such as MAM¹ or ABS² [6,7,15], MOF³ nanoparticles with CO₂-philicity has been introduced in a PS⁴ matrix pursuing an enhancement in the gas concentration and cell nucleation. It is well known that MOFs are able to locate huge amounts of CO₂ into their complex structures [16]. Thus, they can perform as CO₂ reservoirs accumulating gas while acting as nucleating agents. An enhancement of the nucleation efficiency and thus, in the cellular structure is expected by increasing the local gas concentration in the polymer.

Accordingly, MOF nanoparticles have been introduced in a PS matrix for testing that approach. On the one hand, the particle size and the particle dispersion have been studied in order to optimize the nucleation efficiency. On the other hand, the nucleation efficiency has been compared with other nanoparticles employed with similar purposes. Finally, a relationship between the nucleation efficiency and the cellular structure is provided.

In brief, the incorporation of CO₂-philic nanoparticles has allowed achieving higher nucleation efficiencies in comparison to the previous literature, leaving also more controlled and homogenous cellular structures than those obtained with pristine PS at the same foaming

¹ MAM: triblock copolymer methyl methacrylate-b-butyl acrylate-b-methyl methacrylate

² ABS: triblock copolymer acrylonitrile-butadiene-styrene

³ MOF: metal organic framework

⁴ PS: poly(styrene)

conditions. Hence, MOF nanoparticles have been aroused as a promising nucleating agent with high CO₂-affinity.

4.2 References

1. Guo, H.; Kumar, V. Solid-State Poly(Methyl Methacrylate) (PMMA) Nanofoams. Part I: Low-Temperature CO₂ Sorption, Diffusion, and the Depression in PMMA Glass Transition. *Polymer (Guildf)*. **2015**, *57*, 157–163, doi:10.1016/J.POLYMER.2014.12.029.
2. Colton, J.S.; Suh, N.P. The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam with Additives: Part II: Experimental Results and Discussion. *Polym. Eng. Sci.* **1987**, *27*, 485–492, doi:10.1002/pen.760270702.
3. Handa, Y.P.; Zhang, Z.; Wong, B. Solubility, Diffusivity, and Retrograde Vittrification in PMMA—CO₂, and Development of Sub-Micron Cellular Structures. *Cell. Polym.* **2001**, *20*, 1–16, doi:10.1177/026248930102000101.
4. Costeux, S. CO₂-Blown Nanocellular Foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *41293*, doi:10.1002/app.41293.
5. Martín-de León, J.; Bernardo, V.; Ángel Rodríguez-Pérez Martín-de León, M.J.; Bernardo, V.; Á Rodríguez-Pérez, M. Key Production Parameters to Obtain Transparent Nanocellular PMMA. *Macromol. Mater. Eng.* **2017**, *302*, 1700343, doi:10.1002/MAME.201700343.
6. Dumon, M.; Ruiz, J.A.R.; Sanz, J.P.; Perez, M.A.R.; Tallon, J.M.; Pedros, M.; Cloutet, E.; Viot, P. Block Copolymer-Assisted Microcellular Supercritical CO₂ Foaming of Polymers and Blends. *Cell. Polym.* **2012**, *31*, 207–222, doi:10.1177/026248931203100402.
7. Pinto, J.; Reglero-Ruiz, J.A.; Dumon, M.; Rodriguez-Perez, M.A. Temperature Influence and CO₂ Transport in Foaming Processes of Poly(Methyl Methacrylate)-Block Copolymer Nanocellular and Microcellular Foams. *J. Supercrit. Fluids* **2014**, *94*, 198–205, doi:10.1016/j.supflu.2014.07.021.
8. Condo, P.D.; Sanchez, I.C.; Panayiotou, C.G.; Johnston, K.P. *Glass Transition Behavior Including Retrograde Vittrification of Polymers with Compressed Fluid Diluents*; 1992; Vol. 25;
9. Condo, P.D.; Johnston, K.P. Retrograde Vittrification of Polymers with Compressed Fluid Diluents: Experimental Confirmation. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6730–6732, doi:10.1021/ma00050a057.
10. Nawaby, A.V.; Handa, Y.P.; Liao, X.; Yoshitaka, Y.; Tomohiro, M. Polymer–CO₂ Systems Exhibiting Retrograde Behavior and Formation of Nanofoams. *Polym. Int.* **2007**, *56*, 67–73, doi:10.1002/pi.2112.
11. Cariou, J.M.; Dugas, J.; Martin, L.; Michel, P. Refractive-Index Variations with Temperature of PMMA and Polycarbonate. *Appl. Opt.* **1986**, *25*, 334, doi:10.1364/ao.25.000334.
12. Fehrenbacher, U.; Jakob, T.; Berger, T.; Knoll, W.; Ballauff, M. Refractive Index and Swelling of Thin PMMA Films in CO₂/MMA Mixtures at Elevated Pressures. *Fluid Phase Equilib.* **2002**, *200*, 147–160, doi:10.1016/S0378-3812(02)00023-7.
13. Pinto, J.; Pardo, S.; Solorzano, E.; Rodriguez-Perez, M.A.; Dumon, M.; De Saja, J.A. Solid Skin Characterization of PMMA/MAM Foams Fabricated by Gas Dissolution Foaming over a Range of Pressures. *Defect Diffus. Forum* **2012**, *326–328*, 434–439, doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.326-328.434.
14. Kumar, V.; Weller, J.E. A Model for the Unfoamed Skin on Microcellular Foams. *Polym. Eng. Sci.* **1994**, *34*, 169–173, doi:10.1002/pen.760340302.
15. Reglero Ruiz, J.A.; Pedros, M.; Tallon, J.M.; Dumon, M. Micro and Nano Cellular Amorphous Polymers (PMMA, PS) in Supercritical CO₂ assisted by Nanostructured CO₂-Philic Block Copolymers - One Step Foaming Process. *J. Supercrit. Fluids* **2011**, *58*, 168–176, doi:10.1016/j.supflu.2011.04.022.
16. Sumida, K.; Rogow, D.L.; Mason, J.A.; Mcdonald, T.M.; Bloch, E.D.; Herm, Z.R.; Bae, T.; Long, R. Carbon Dioxide Capture in Metal À Organic Frameworks. **2012**, *724–781*, doi:10.1021/cr2003272.

Analysis of the Retrograde Behavior in PMMA-CO₂ Systems by Measuring the (Effective) Glass Transition Temperature Using Refractive Index Variations

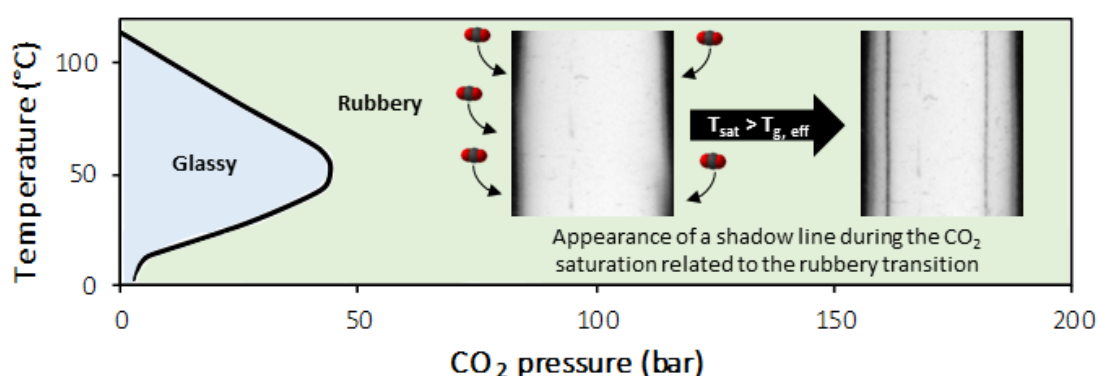
D. Cuadra Rodríguez ^{a,*}, D. Carrascal ^a, E. Solórzano ^b, M. A. Rodríguez Pérez ^a, J. Pinto^{a,*}

^a Cellular Materials Laboratory (CellMat), Condensed Matter Physics Department, University of Valladolid, Paseo Belén 7, 47011, Valladolid, Spain. Email: dcuadra@fmc.uva.es, jpinto@fmc.uva.es

^b Novadep Scientific SL, Calle Pino 2, 47193, Valladolid, Spain

Analysis of the Retrograde Behavior in PMMA-CO₂ Systems by Measuring the (Effective) Glass Transition Temperature Using Refractive Index Variations

In-situ optical determination of the retrograde behavior



Keywords

Glass transition temperature; retrograde behavior; optical observation method; refraction index.

Abstract

The physical behavior of polymethyl methacrylate-carbon dioxide (PMMA-CO₂) system was studied in a wide range of temperatures (0 to 100 °C) and pressures (0.1 to 10 MPa). The glass transition temperature of the systems was determined by a new optical observation methodology. The developed procedure is based on the refraction index variations between rubbery and glassy states, which allowed to differentiate both PMMA states for each pair of temperature and pressure conditions. Following this procedure, retrograde behavior was confirmed for three different grades of PMMA, finding significant differences in their behavior. In addition, the study of the glass transition temperature of the PMMA-CO₂ systems included the low-pressure and low-temperature region, scarcely studied before. The new results obtained in the low pressure-temperature region are critical to design advanced foaming approaches and manufacturing processes at low temperatures.

Chapter IV. Gas Concentration as a Key Parameter

Paper published in *Journal of Supercritical Fluids*. DOI:
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.105159>

Reference: Cuadra-Rodríguez, D.; Carrascal, D.; Solórzano, E.; Pérez, M.A.R.; Pinto, J. Analysis of the Retrograde Behavior in PMMA-CO₂ Systems by Measuring the (Effective) Glass Transition Temperature Using Refractive Index Variations. *J. Supercrit. Fluids* **2021**, *170*, 105159, doi:10.1016/j.supflu.2020.105159.

Microcellular Foams Production from Nanocomposites based on PS Using MOF Nanoparticles with Enhanced CO₂ Properties as Nucleating Agent

Daniel Cuadra Rodríguez ^{a *}, Xiao-Lin Qi ^b, Suset Barroso-Solares ^{a,c}, Miguel Ángel Rodríguez Pérez ^{a,c}, Javier Pinto ^{a,c *}

^a Cellular Materials Laboratory (CellMat), Condensed Matter Physics Department, University of Valladolid, Paseo Belén 7, 47011, Valladolid, Spain. email: dcuadra@fmc.uva.es

^b IMDEA Materials Institute, C/Eric Kandel, 2, Getafe, Madrid, 28906, Spain

^c BioEcoUVA Research Institute on Bioeconomy. Condensed Matter Physics Department, University of Valladolid, Spain. Email: jpinto@fmc.uva.es

Keywords

Metal-Organic Frameworks (MOF); nanocomposites; CO₂-philic particles; heterogeneous nucleation; gas dissolution foaming process.

Abstract

The use of Metal-Organic Frameworks (MOF) nanoparticles as nucleating agents in gas dissolution foaming processes is presented. In this work, MOF nanoparticles with three different particle sizes were synthesized and introduced in film composites based on polystyrene at 1 wt.%. The addition of nanoparticles with high affinity to CO₂, which is the gas used as a physical blowing agent, can contribute to increase the nucleation efficiency in comparison with the classical heterogeneous route using non CO₂-philic particles. Nanoparticles dispersion in solids and cellular structure in foams were studied as a function of the particle size and foaming parameters, studying for first time the impact of MOF nanoparticles on the nucleation by gas dissolution foaming. Nucleation efficiencies in the order of 10⁻² were achieved for PS/MOF composites. In addition, the thermal stability of the cellular structure in the composites was enhanced regarding to PS matrix, preserving the cellular structure regardless the foaming temperature. Therefore, MOF nanoparticles have emerged as promising nucleating agents in foaming procedures.

Paper published in *Journal of Cellular Plastics*. DOI: <https://doi.org/10.1177/0021955X221087599>

Reference: Cuadra-Rodríguez, D.; Qi, X.-L.; Barroso-Solares, S.; Pérez, M.Á.R.; Pinto, J. Microcellular Foams Production from Nanocomposites Based on PS Using MOF Nanoparticles with

Chapter IV. Gas Concentration as a Key Parameter

Enhanced CO₂ Properties as Nucleating Agent. *J. Cell. Plast.* **2022**, *58*,
doi:<https://doi.org/10.1177/0021955X221087599>.



CHAPTER V

Gas Diffusion Barrier Approach

Index

5.1	Introduction	223
5.2	References.....	226
5.3	Production of cellular polymers without solid outer skins by gas dissolution foaming: a long-sought step towards new applications	227
	Supporting Information	247
5.4	A new generation of hollow polymeric microfibers produced by gas dissolution foaming	253
	Supporting Information	275

5.1 Introduction

According to the precedent chapter, the gas concentration in the polymer is a key parameter in the GDF during the saturation step and also in the formation of the cellular structure. As it was listed in the *Chapter I*, one of the main objectives of this thesis is to avoid the formation of the solid skins that typically appears in the edges of the cellular polymers produced by GDF. For that aim, a suitable gas concentration in the edges is needed to achieve the foaming in those regions. Once the limitation is understood, which is due to the quick gas diffusivity during the desorption stage, new solutions should be suggested in order to overcome that limitation. This chapter is composed of two publications that offer a new solution to achieve whole foamed polymers regardless the sample thickness, including thin films and micrometric polymer systems.

The first publication (*'Production of Cellular Polymers without Solid Outer Skins by Gas Dissolution Foaming: A Long-Sought Step towards New Applications'* published in *Materials and Design*, 2022) presented for first time an effective solution to avoid the formation of the solid skins during the gas dissolution foaming (GDF) process.

Up to now, several attempts have tried to remove the solid skins after or during the process [1–3]. However, additional drawbacks are introduced by these techniques, such as mechanical deterioration of the cellular structures, the use of environmentally unfriendly procedures, or the limitation of the foaming mechanisms (i.e., hindering high expansions, obtaining uncontrolled cellular structures...) [4,5]. On the contrary, this work proposes a complementary and versatile technique capable of avoiding the formation of the solid skins in cellular polymers fabricated by GDF. The approximation is based on incorporating a flexible gas diffusion barrier, pursuing a lower gas diffusivity without constraining the polymer, and keeping as much gas concentration as possible near the skins. Thus, homogeneous cellular structures can be obtained till the edges of the polymer. Furthermore, this approach can be also employed to foam samples with lower thickness, such as thin films, that could not be foamed by GDF.

This work employs PVOH¹ as a gas diffusion barrier thanks to its properties. First, it is a polymer with very low CO₂ diffusivity, a mandatory requirement to delay the gas diffusion out of the samples. Second, PVOH is a thermoplastic polymer with a low T_g, presenting a flexible behaviour at mild conditions. Therefore, it will not hinder the polymer expansion. And third, it is a water-soluble polymer which allows it to be incorporated and removed from the polymer

¹ PVOH: poly(vinyl alcohol)

surface in an easy and safe way without altering the obtained cellular structure and without using organic solvents.

Among the main results of this work, it can be highlighted the reduction of the solid skins in the edges obtaining whole homogeneous cellular structures regardless the polymer basis (PMMA¹, PS², PC³, and PCL⁴). Besides, porous surfaces have been obtained by the contact of the gas diffusion barrier, that could be interconnecting both inner and superficial cellular structures. Moreover, the gas diffusion barrier has also allowed obtaining homogenous cellular structures and significant expansions in films with reduced thickness.

Then, looking forward pushing towards the limits of the proposed gas diffusion barrier, the thickness of the samples was reduced until the micrometric scale. Then, the foaming by GDF of polymer fibres with a diameter of a few microns by using the gas diffusion barrier approach was studied in the second publication included in this chapter (*'A New Generation of Hollow Polymeric Microfibers Produced by Gas Dissolution Foaming'* published in *Journal of Materials of Chemistry B*, 2020).

From the precedent knowledge, micrometric hollow polymeric fibres cannot be produced from GDF, as the gas diffusion out of the fibres is faster than the nucleation time. Thus, pursuing one of the objectives of this thesis, the gas diffusion barrier approach has been extrapolated to micrometric systems in order to foam these fibres and enhance their surface area. One of the advantages of employing the GDF is the accurate control of the cellular structure from the foaming parameters [6]. In this way, the foaming parameters have been optimized to produce hollow fibres with tuneable porosity on the surface.

Although developing a new methodology to produce hollow polymeric fibres by GDF supposes a huge advance in this field, this work has gone a step further. Hollow fibres with tuneable porosity on their surface have been evaluated as drug delivery systems. Taking advantage of their morphology and the biocompatibility presented by PCL, these fibres have been charged with ibuprofen for performing drug delivery tests. A constant and controlled drug release was obtained from the fine modification of the porous morphology of the fibres.

¹ PMMA: poly(methyl methacrylate)

² PS: poly(styrene)

³ PC: poly(carbonate)

⁴ PCL: poly(caprolactone)

Chapter V. Gas Diffusion Barrier Approach

Therefore, in this chapter a new methodology for removing the solid skin in polymeric samples with different geometries (bulk, films, and fibres) has been presented. This approach overcomes one of the main limitations of the GDF.

5.2 References

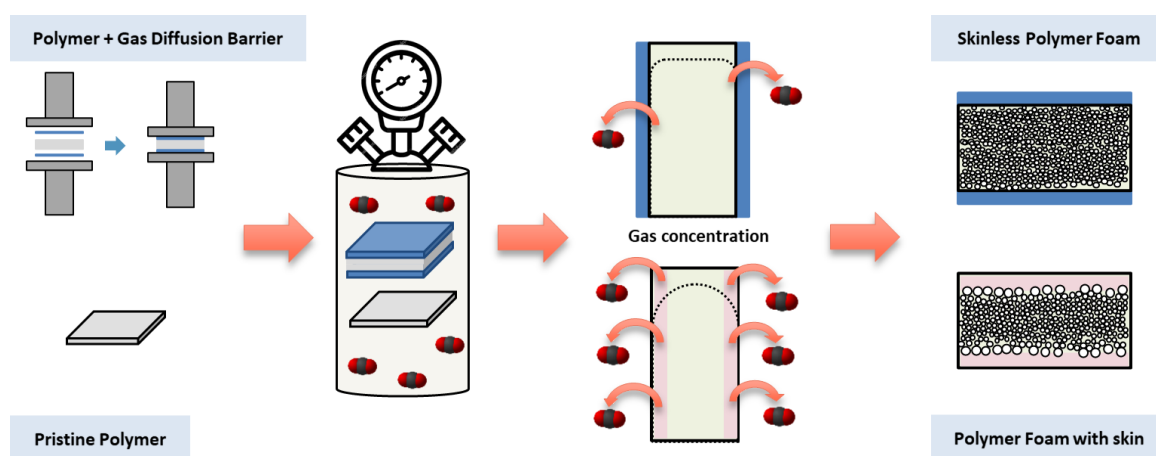
1. Park, C.P. Perforated Foams 1999.
2. Ge, C.; Zhai, W.; Park, C.B. Preparation of Thermoplastic Polyurethane (TPU) Perforated Membrane via CO₂ Foaming and Its Particle Separation Performance. *Polymers (Basel)*. **2019**, *11*, 847, doi:10.3390/polym11050847.
3. Raje, A.; Buhr, K.; Koll, J.; Lillepär, J.; Abetz, V.; Handge, U.A. Open-Celled Foams of Polyethersulfone/ Poly(N-Vinylpyrrolidone) Blends for Ultrafiltration Applications. *Polymers (Basel)*. **2022**, *14*, doi:10.3390/polym14061177.
4. Siripurapu, S.; DeSimone, J.M.; Khan, S.A.; Spontak, R.J. Controlled Foaming of Polymer Films through Restricted Surface Diffusion and the Addition of Nanosilica Particles or CO₂-Philic Surfactants. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2271–2280, doi:10.1021/ma047991b.
5. Morisaki, M.; Ito, T.; Hayvali, M.; Tabata, I.; Hisada, K.; Hori, T. Preparation of Skinless Polymer Foam with Supercritical Carbon Dioxide and Its Application to a Photoinduced Hydrogen Evolution System. *Polymer (Guildf)*. **2008**, *49*, 1611–1619, doi:10.1016/J.POLYMER.2008.01.049.
6. Pinto, J.; Reglero-Ruiz, J.A.; Dumon, M.; Rodriguez-Perez, M.A. Temperature Influence and CO₂ Transport in Foaming Processes of Poly(Methyl Methacrylate)-Block Copolymer Nanocellular and Microcellular Foams. *J. Supercrit. Fluids* **2014**, *94*, 198–205, doi:10.1016/j.supflu.2014.07.021.

Production of Cellular Polymers without Solid Outer Skins by Gas Dissolution Foaming: A Long-Sought Step towards New Applications

D. Cuadra Rodríguez ^{a *}, S. Barroso-Solares ^{a,b}, M. A. Rodríguez Pérez ^{a,b}, J. Pinto ^{a,b *}

^a Cellular Materials Laboratory (CellMat), Condensed Matter Physics Department, University of Valladolid, Paseo Belén 7, 47011, Valladolid, Spain. Email: dcuadra@fmc.uva.es

^b BioEcoUVA Research Institute on Bioeconomy, University of Valladolid, 47011 Valladolid, Spain. Email: jpinto@fmc.uva.es



Production of Cellular Polymers without Solid Outer Skins by Gas Dissolution Foaming: A Long-Sought Step towards New Applications

Keywords

Gas diffusion barrier; poly(vinyl alcohol) (PVOH); gas dissolution foaming; cellular polymers.

Abstract

An innovative approach to reduce and eliminate the non-foamed solid skins of the cellular polymers fabricated by gas dissolution foaming is presented in this work. The incorporation of a flexible gas diffusion barrier on the polymer surfaces during the saturation and foaming processes provided significant reduction or even hindered the appearance of the non-foamed solid skins while enabling appropriate expansions in several polymers (PMMA, PS, PC, and PCL). Besides, this approach has allowed to achieve significant expansions by foaming polymer samples with thicknesses in the order of magnitude of the non-foamed solid skins, i.e., thin films (< 100 μm). This paper discusses how the gas diffusion barrier allows reducing the solid skins, the mechanisms involved in the gas diffusion process, and the possibility of interconnecting the inner cellular structure with the external medium.

Chapter V. Gas Diffusion Barrier Approach

Paper published in *Materials and Design*. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110648>

Reference: Cuadra-Rodríguez, D.; Barroso-Solares, S.; Rodríguez Pérez, M.A.; Pinto, J. Production of Cellular Polymers without Solid Outer Skins by Gas Dissolution Foaming: A Long-Sought Step towards New Applications. *Mater. Des.* **2022**, *217*, 110648, doi:10.1016/j.matdes.2022.110648.

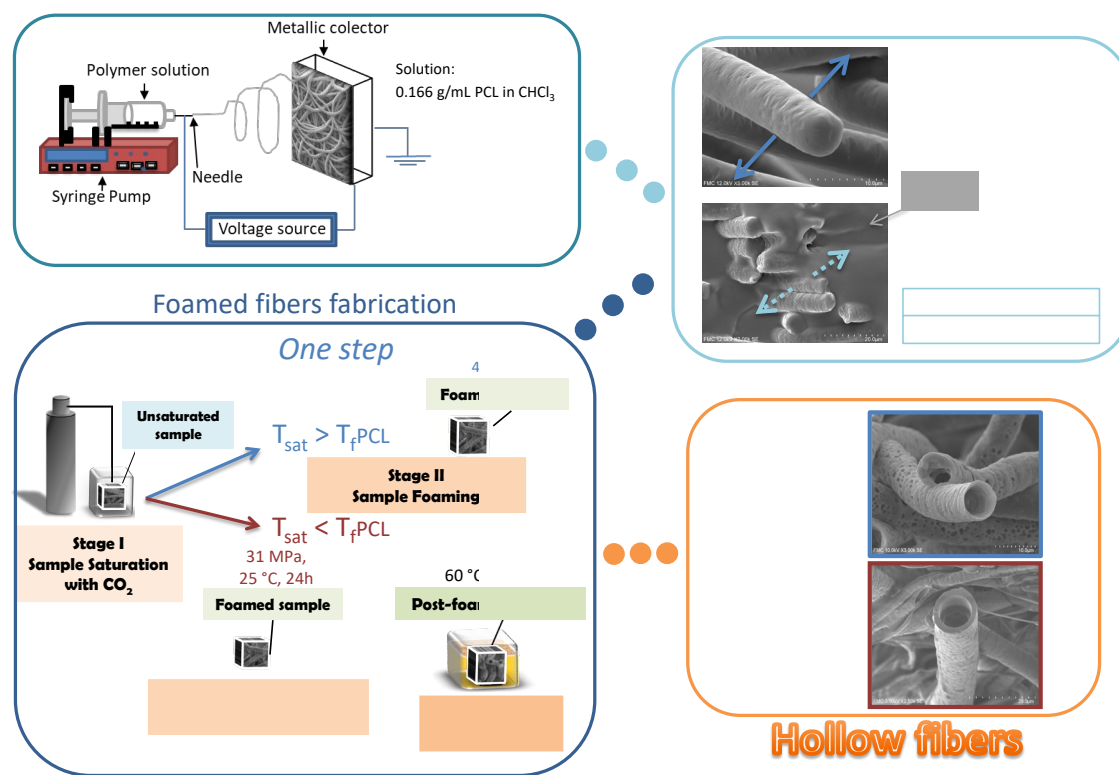
A New Generation of Hollow Polymeric Microfibres Produced by Gas Dissolution Foaming

Suset Barroso-Solares ^{a,b,c} *, Daniel Cuadra-Rodriguez ^a, Maria Luz Rodriguez-Mendez ^{b,c}, Miguel Angel Rodriguez-Perez ^{a,b}, and Javier Pinto ^{a,b} *

^a Cellular Materials Laboratory (CellMat), Condensed Matter Physics Department, University of Valladolid, Paseo Belén 7, 47011, Valladolid, Spain. Email: dcuadra@fmc.uva.es

^b BioEcoUVA Research Institute on Bioeconomy, University of Valladolid, 47011 Valladolid, Spain. Email: jpinto@fmc.uva.es

^c Group UVASENS, Escuela de Ingenierías Industriales, University of Valladolid, Paseo del Cauce, 59, Valladolid, 47011, Spain



A New Generation of Hollow Polymeric Microfibres Produced by Gas Dissolution Foaming

Abstract

A new and straightforward route to produce polymeric hollow microfibres is proposed. Polycaprolactone (PCL) hollow fibres are obtained for the first time by an environmentally friendly gas dissolution foaming approach, overcoming its limitations to induce porosity on samples on the micrometric range. Different porous morphologies are achieved from solid PCL microfibres with a well-controlled diameter obtained by conventional electrospinning. The optimization of the foaming parameters provides two sets of well-defined hollow fibres, one showing smooth surfaces and the other presenting an enhanced surface porosity. Accordingly, gas dissolution foaming

proves to be not only suitable for the production of hollow polymeric microfibres, but also capable to provide diverse porous morphologies from the same precursor, solid fibres. Moreover, a preliminary study about the suitability of this new generation of foamed hollow polymeric fibres for drug delivery is carried out, aiming to take advantage of the enhanced surface area and tunable morphology providing by the proposed new production method. It is found that the foamed microfibres can be loaded up to 15 wt.% of Ibuprofen while preserving the morphology of each kind of fibres. Then, foamed PCL fibres presenting a hollow structure and surface porosity shows a remarkable constant Ibuprofen release for almost one day and a half. In contrast, the original solid fibres do not present such behaviour, releasing all the Ibuprofen in about seven hours.

Paper published in *Journal of Materials Chemistry B*. DOI: <https://doi.org/10.1039/d0tb01560a>

Reference: Barroso-Solares, S.; Cuadra-Rodriguez, D.; Rodriguez-Mendez, M.L.; Rodriguez-Perez, M.A.; Pinto, J. A New Generation of Hollow Polymeric Microfibers Produced by Gas Dissolution Foaming. *J. Mater. Chem. B* **2020**, *8*, 8820–8829, doi:10.1039/d0tb01560a.



CHAPTER VI

Open-Cell Structures

Index

6.1	Introduction	289
6.2	References.....	291
6.3	Nanostructure of PMMA/MAM blends prepared by out of equilibrium (extrusion) and near-equilibrium (casting) self-assembly and their nanocellular or microcellular structure obtained from CO ₂ foaming	293
	Supporting Information	319
6.4	Opening pores and extending the application window: Open-cell nanocellular.....	333
	Supporting Information	355

6.1 Introduction

Regarding to the main objectives of this thesis, a deep study of the CO₂-polymer interactions for increasing the gas concentration and the elimination of the solid skins during the foaming process have been accomplished. However, it should be noted that all the cellular structures showed until now presented close-cell morphologies. This is due to the hard challenge which supposes producing open-cell structures for which very specific formulations and/or processing conditions are needed [1]. In this chapter, the issue of producing open-cell nanocellular structures in thin films is addressed, including two publications. First, investigating the best way to produce open-cell nanocellular structures in bulk samples and films. And second, combines the knowledge about producing open-cell cellular structures with removing the outer solid skin to produce films with the two characteristics simultaneously.

First, the research article '**Nanostructure of PMMA/MAM Blends Prepared by Out-of-Equilibrium (Extrusion) and Near-Equilibrium (Casting) Self-Assembly and Their Nanocellular or Microcellular Structure Obtained from CO₂ Foaming**', published in *Nanomaterials* (2021), compares the differences in the production of open-cell nanocellular foams between bulk samples and thin films.

One of the approaches to produce open-cell structures by GDF is using block copolymers or homopolymer/block copolymer blends as polymer matrices, being MAM a widely studied copolymer for that aim [2–4]. However, some issues related to the nanostructuring provided from PMMA/MAM blends still have to be clarified. First, the dependence on the MAM content to form different nanostructures such as micelles, lamellar, or co-continuous nanostructures. Second, the study of the nucleation mechanisms provided by the soft domains of MAM (i.e., the PBA phase) and its dispersion into nanodomains. And finally, the relationship between the '*Out of Equilibrium*' (extrusion) and the '*Near-Equilibrium*' (casting) fabrication processes. Similarly, it is necessary to study the extrapolation of the results achieved on production of open-cell nanostructures from bulk to films, depending on the production route: by extrusion in a large scale and by casting in reduced-size samples.

In this first work, PMMA/MAM blends at low and high MAM contents are produced from two different methods (extrusion and casting). First, the MAM nanostructuring presents some differences with the MAM content, being suitable for obtaining nanocellular foams in extruded samples regardless the MAM content. In contrast, such structures are only achieved at high MAM contents in thin films since low MAM contents in casting method leaves bigger micelles than in extrusion method, obtaining close-cell microcellular structures. In despite of this difference, the

first direct evidence that the nucleation is taking place in the PBA phase was found in those materials. Moreover, an additional study of the nanostructuration is also related with one of the main concerns of this thesis, the solid skins formed in the edges. Although the heterogenous nucleation provided by MAM copolymer allows to decrease the thickness of the solid skins in comparison to foamed PMMA samples, thick dense layers are still formed in the edges unless a metallic mould is employed.

Following the knowledge generated in that work, the extrapolation of open-cell structures from bulk samples to thin films seems to be more accessible. Nevertheless, although the heterogeneous nucleation helps to decrease the solid skins thickness in bulk samples, the foaming in thin films is still hindered by the classical gas dissolution foaming [5]. Thus, the gas diffusion barrier approach has been again employed in combination to the nanostructuration provided by PMMA/MAM blends in the article research entitled '***Opening pores and extending the application window: Open-cell nanocellular foams***' and published in *Macromolecular Materials and Engineering* (2023).

This work is focused on the production of open-cell nanocellular structures in films employing PMMA/MAM blends. First, several grades of PMMAs and MAMs with different properties are combined producing twelve blends. The differences between their nanostructuration and their viscoelastic behaviour were related to their cellular structure. In addition, the cellular structure of the foamed samples obtained with and without employing the gas diffusion barrier approach has been compared. Finally, a detailed study about the solid skins formation in both cases was performed.

The viscoelastic behaviour and the nanostructuration provided from MAM copolymers resulted to be decisive to the formation of open-cell structures. Firstly, MAM grades which showed strain hardening coefficient helped to keep the cell size in the nanometric range during the cell growth. Secondly, the co-continuous nanostructuration and the domains size determine the interconnection of the cellular structure. The most interesting results shows that open-cell nanocellular structures without solid skins were produced from polymer films. As it happened in *Chapter V* (Research article: *Production of cellular polymers without solid outer skins by gas dissolution foaming: a long-sought step towards new applications*), the use of the gas diffusion barrier promoted a porous structure on both surfaces, achieving a whole interconnected open-cell structure. Once this challenge was achieved, new promising applications are waiting for these porous materials.

6.2 References

1. Costeux, S. CO₂-Blown Nanocellular Foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *41293*, doi:10.1002/app.41293.
2. Pinto, J.; Dumon, M.; Rodriguez-Perez, M.A.; Garcia, R.; Dietz, C. Block Copolymers Self-Assembly Allows Obtaining Tunable Micro or Nanoporous Membranes or Depth Filters Based on PMMA; Fabrication Method and Nanostructures. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 4656–4663, doi:10.1021/jp409803u.
3. Dumon, M.; Ruiz, J.A.R.; Sanz, J.P.; Perez, M.A.R.; Tallon, J.M.; Pedros, M.; Cloutet, E.; Viot, P. Block Copolymer-Assisted Microcellular Supercritical CO₂ Foaming of Polymers and Blends. *Cell. Polym.* **2012**, *31*, 207–222, doi:10.1177/026248931203100402.
4. Bernardo, V.; Martin-de Leon, J.; Pinto, J.; Catelani, T.; Athanassiou, A.; Rodriguez-Perez, M.A. Low-Density PMMA/MAM Nanocellular Polymers Using Low MAM Contents: Production and Characterization. *Polymer (Guildf)*. **2019**, *163*, 115–124, doi:10.1016/j.polymer.2018.12.057.
5. Pinto, J.; Pardo, S.; Solorzano, E.; Rodriguez-Perez, M.A.; Dumon, M.; De Saja, J.A. Solid Skin Characterization of PMMA/MAM Foams Fabricated by Gas Dissolution Foaming over a Range of Pressures. *Defect Diffus. Forum* **2012**, *326–328*, 434–439, doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.326-328.434.

Nanostructure of PMMA/MAM Blends Prepared by Out-of-Equilibrium (Extrusion) and Near-Equilibrium (Casting) Self-Assembly and their Nanocellular or Microcellular Structure Obtained from CO₂ Foaming

Suset Barroso-Solares^{1,2*}, Victoria Bernardo³, Daniel Cuadra-Rodriguez² and Javier Pinto^{1,2*}

^a Cellular Materials Laboratory (CellMat), Condensed Matter Physics Department, University of Valladolid, Paseo Belén 7, 47011, Valladolid, Spain. Email: dcuadra@fmc.uva.es

^b BioEcoUVA Research Institute on Bioeconomy, University of Valladolid, 47011 Valladolid, Spain. Email: jpinto@fmc.uva.es

^c CellMat Technologies S.L., Paseo de Belen 9-A (CTTA Building), 47011 Valladolid, Spain. Email: v.bernardo@cellmattechnologies.com

Keywords

block copolymers; CO₂ gas dissolution foaming; heterogeneous nucleation; polymer foams

Abstract

Blends of poly(methyl methacrylate) (PMMA) and a triblock copolymer poly(methyl methacrylate)-*b*-poly(butyl acrylate)-*b*-poly(methyl methacrylate) (MAM) have been obtained following both out-of-equilibrium (extrusion) and near-equilibrium (solvent casting) production routes. The self-assembly capability and the achievable nanostructures of these blends are analysed by transmission electron microscopy (TEM) regarding their production route and potential for the achievement of nanocellular foams by CO₂ gas dissolution foaming. The influence of the initial nanostructure of the solids on the obtained cellular structure of bulk and film samples is determined by high-resolution scanning electron microscopy (HRSEM) for diverse foaming conditions (saturation pressure, saturation temperature, and post-foaming stage), taking into account the required use of a foaming mould to achieve foams from films. Moreover, the influence of the nanostructuration on the presence of solid outer layers, typical of the selected foaming process, is addressed. Finally, consideration of a qualitative model and the obtained results in terms of nanostructuration, cellular structure, and foaming behaviour, allow proposing a detailed cell nucleation, growth, and stabilization scheme for these materials, providing the first direct evidence of the cell nucleation happening inside the poly(butyl acrylate) phase in the PMMA/MAM blends.

Chapter VI. Open-Cell Structures

Paper published in *Nanomaterials*. DOI: <https://doi.org/10.3390/nano11112834>

Reference: Barroso-Solares, S.; Bernardo, V.; Cuadra-Rodriguez, D.; Pinto, J. Nanostructure of PMMA/MAM Blends Prepared by Out-of-Equilibrium (Extrusion) and Near-Equilibrium (Casting) Self-Assembly and Their Nanocellular or Microcellular Structure Obtained from CO₂ Foaming. *Nanomaterials* **2021**, *11*, doi:<https://doi.org/10.3390/nano11112834>.

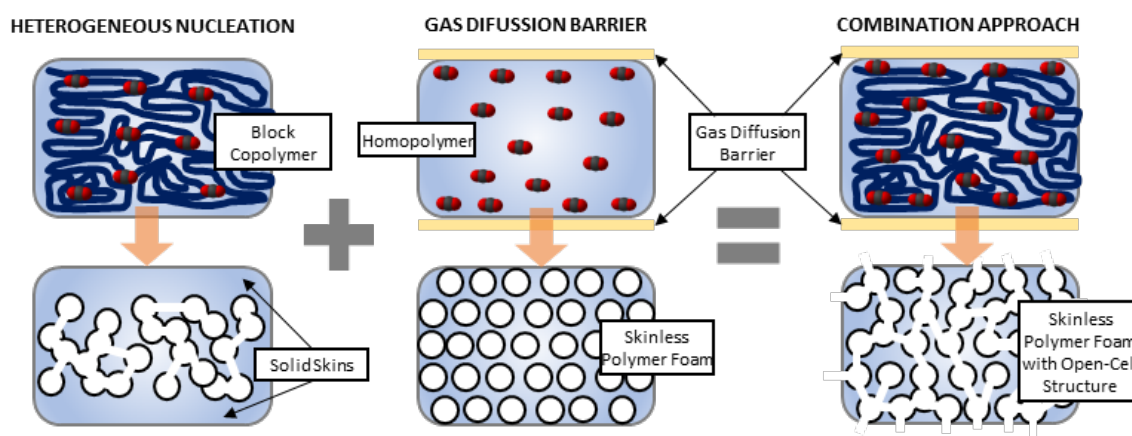
Opening Pores and Extending the Application Window: Open-Cell Nanocellular Foams

D. Cuadra-Rodríguez ^{a,*}, S. Barroso-Solares ^{a,b}, E. Laguna-Gutiérrez ^c, M. A. Rodríguez-Pérez ^{a,b,*}, J. Pinto ^{a,b,*}

^a Cellular Materials Laboratory (CellMat), Condensed Matter Physics Department, University of Valladolid, Paseo Belén 7, 47011, Valladolid, Spain. Email: dcuadra@fmc.uva.es

^b BioEcoUVA Research Institute on Bioeconomy, University of Valladolid, 47011 Valladolid, Spain. Email: jpinto@fmc.uva.es

^c CellMat Technologies S.L., Paseo de Belen 9-A, UVA Science Park Building, 47011 Valladolid, Spain



Keywords

Open-Cell nanostructures; Gas diffusion barrier approach; Skinless nanocellular foams; Gas dissolution foaming; Filtration.

Abstract

The production of open-cell (OC) nanostructures in polymer foams without non-foamed solid skins by gas dissolution foaming has been developed in this work. First, several grades of MAM block copolymer at high content were employed as heterogeneous phase in PMMA for producing open-cell structures. AFM and extensional rheology are used as methods to understand the main features to obtain OC nanocellular structures. Second, the gas diffusion barrier approach is employed for first time in polymer blends to avoid the appearance of the solid skins in the borders, which typically appears when the cellular polymer is produced by gas dissolution foaming. The influence of the PVOH gas diffusion barrier is analysed, together with the effect of

heterogeneous nucleation provided by MAM copolymer, on the solid skins formation. The synergy between both approaches allows obtaining porous nanocellular polymeric films with an OC structure non-constrained by the presence of outer solid skins.

Paper published in *Macromolecular Materials and Engineering*. DOI: <https://doi.org/10.1002/MAME.202300087>

Reference: Cuadra-Rodríguez, D.; Barroso-Solares, S.; Laguna-Gutiérrez, E.; Rodríguez-Pérez, M.Á.; Pinto, J. Opening Pores and Extending the Application Window: Open-Cell Nanocellular Foams. *Macromol. Mater. Eng.* **2023**, doi:10.1002/MAME.202300087.



CHAPTER VII

Applications

Index

7.1	Introduction	363
7.2	References.....	366
7.3	Tuning the electrochemical response of PCL-PEDOT:PSS fibers-based sensors by gas dissolution foaming.....	367
	Supporting Information	391
7.4	Solvent-free methodology to produce open-cell porous membranes with control on the dense layer thickness	395
	Supporting Information	419

7.1 Introduction

In the previous chapters, the gas concentration and gas diffusivity have been studied according to the gas saturation parameters and foaming mechanisms, the gas diffusion barrier approach has been employed in all kinds of samples, and open-cell structures have been produced overcoming several difficulties. At this point, most of the proposed targets of this thesis have been successfully accomplished. However, several times along this document it has been commented that the use of the gas diffusion barrier would allow to employ cellular polymers in some applications that are still limited for them due to the formation of the solid skins, and the impossibility of foaming reduced-size systems (e.g., thin films or microfibres). Hence, this chapter is focused on demonstrating the actual potential of the produced materials on diverse promising applications. In fact, the first prove was offered in the *Chapter V* (research article: *A new generation of hollow polymeric microfibers produced by gas dissolution foaming*), where the hollow fibres produced by employing the gas diffusion barrier approach were tested as a drug delivery device. As a reminder, the enhancement in the superficial area and roughness due to the induced porosity promoted a constant and slow drug release, as demanded in this application. In addition, two more publications (pending on acceptance) with the aim of evaluating these materials in new applications comprise this chapter.

First, the work entitled '***Tuning the electrochemical response of PCL-PEDOT:PSS fibres-based sensors by gas dissolution foaming***' is presented with the aim of giving functionality as sensors to the hollow fibres created by gas dissolution foaming employing the gas diffusion barrier approach.

An electrochemical sensor works as an electrode producing an electric signal based on oxidation/reduction reactions [1]. Electrochemical sensors requires some physical properties for obtaining adequate performances such as high surface area, good electrical conductivity, water stability, robustness and biocompatibility (in human body applications) [2]. Consequently, PCL¹ electrospun fibres meet all cited requirements except the electrical conductivity, being the foaming the key aspect to obtain high surface area (foamed PCL electrospun fibres). Therefore, a functionalization of these fibres for making them electrical conductors is needed to be employed as electrochemical devices.

¹ PCL: poly(caprolactone)

In this work, a conductive polymer (PEDOT¹:PSS²) has been incorporated to the PCL fibres in different manners: to the solid fibres without foaming, to the solid fibres prior to foaming, and to the foamed fibres. The electrochemical response from solid and foamed fibres has been evaluated by cyclic voltammetry, and by electrochemical impedance spectroscopy. The conductivity, the sensitivity, and their performance in sensing application were compared between different PCL/PEDOT:PSS fibres.

As expected, the conductivity and the electronic transfer were enhanced by the incorporation of the conductive polymer, being appropriate for the proposed application. In addition, the highest surface area provided by the hollow fibres with porous surfaces, which allows reaching a higher PEDOT:PSS load, showing the best performance in electrochemical response. However, a positive effect was also found by incorporating the conductive polymer prior to foaming. Although the PEDOT:PSS load was lower over the solid fibres, the foaming promoted a good mixture between both polymers (even into each hollow fibre), leading also to significantly improved electrochemical response. Moreover, the sensitivity of the sensors was measured up to 50 cycles in order to test the reproducibility over the time, obtaining negligible intensity losses. Finally, the electrochemical impedance spectroscopy evidenced the enhancement of effectiveness in sensing application presented by foamed fibres. Therefore, porous fibres fabricated thanks to the gas diffusion barrier approach have been successfully employed as electrochemical sensors.

Second, the gas diffusion barrier approach employed in the previous chapter to produce open-cell nanocellular structures without solid skins in the edges was further explored to optimize the obtained porous films. In fact, the optimization of those cellular structures has allowed to evaluate their performance as gas separation membranes in the work '***A solvent-free methodology to produce open-cell porous membranes with control on the dense layer thickness***'.

Gas separation membranes are considered useful devices in industry for gas recovery and gas storage in order to separate gas mixtures instead of releasing them to the environment. Generally, asymmetric membranes employed in those applications are composed of a porous structure, which is employed as a mechanical support, and a dense layer, which acts as a selective layer [3,4]. The most demanded requirement is that the porous structure shows a negligible resistance to gas flow while the dense layer would be able to separate one of the gases by

¹ PEDOT: poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

² PSS: poly(styrene sulfonate)

solubility difference or chemical affinity. Besides, the gas flow (i.e., the permeance) should be maximized by keeping suitable selective properties [5]. Therefore, open-cell structures and a thin dense layer are the basic requirements to perform in gas separation application.

According to the knowledge generated from the previous chapters, the thick solid skins formed in the edges were hindering the applicability of the nanocellular polymers in gas separation. Fortunately, this drawback has been overcome in this thesis producing open-cell structures without solid skins. Thus, the materials fabricated in the *Chapter VI* (research article: *Opening pores and extending the application window: Open-cell nanocellular foams*) have been evaluated as gas separation membranes by gas permeability measurements. From the optimization of open-cell and close-cell structures (as comparison) in PMMA/MAM-based membranes, the permeability, the permeance, and the selectivity have been studied. A deep analysis between the permeability properties and the cellular structure was performed, including the comparison between membranes with and without solid skins in one, two, or none of the edges.

The results obtained from the permeability measurements were better than expected, evidencing the potential of the proposed approach for the development of gas separation membranes. The permeance was significantly increased for all gases in membranes with open-cell structures. Also, further increase was obtained by decreasing the thickness of the solid skins in the edges. Moreover, theoretical calculations from permeability measurements demonstrated that the studied open-cell structures present a full interconnected structure, quite appropriate for this application, while the thickness of the dense layer is controlled by the gas diffusion barrier approach. Hence, a new methodology to produce asymmetric membranes for gas separation applications has been developed in this work.

7.2 References

1. Islam, M.N.; Channon, R.B. Electrochemical Sensors. *Bioeng. Innov. Solut. Cancer* **2020**, 47–71, doi:10.1016/B978-0-12-813886-1.00004-8.
2. Liu, C. Sen; Li, J.; Pang, H. Metal-Organic Framework-Based Materials as an Emerging Platform for Advanced Electrochemical Sensing. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, 410, 213222, doi:10.1016/J.CCR.2020.213222.
3. Liang, C.Z.; Chung, T.S.; Lai, J.Y. A Review of Polymeric Composite Membranes for Gas Separation and Energy Production. *Prog. Polym. Sci.* **2019**, 97, 101141, doi:10.1016/j.progpolymsci.2019.06.001.
4. Wang, M.; Zhao, J.; Wang, X.; Liu, A.; Gleason, K.K. Recent Progress on Submicron Gas-Selective Polymeric Membranes. **2017**, doi:10.1039/c7ta01862b.
5. Xie, K.; Fu, Q.; Qiao, G.G.; Webley, P.A. Recent Progress on Fabrication Methods of Polymeric Thin Film Gas Separation Membranes for CO₂ Capture. *J. Memb. Sci.* **2019**, 572, 38–60, doi:10.1016/J.MEMSCI.2018.10.049.

Tuning the Electrochemical Response of PCL-PEDOT:PSS Fibres-based Sensors by Gas Dissolution Foaming

Suset Barroso-Solares ^{a,b,c,*}, Javier Pinto ^{a,b,c}, Coral Salvo-Comino ^{b,d}, Daniel Cuadra-Rodríguez ^a, Cristina Garcia-Cabezon ^{b,d}, Miguel Angel Rodriguez-Perez ^{a,b}, and Maria Luz Rodriguez-Mendez ^{b,d}

^a Cellular Materials Laboratory (CellMat), Condensed Matter Physics, Crystallography, and Mineralogy Department, Faculty of Science, University of Valladolid (Spain)

^b BioEcoUVA Research Institute on Bioeconomy, University of Valladolid (Spain)

^c Archaeological and Historical Materials (AHMAT) Research Group, Condensed Matter Physics, Crystallography, and Mineralogy Department, Faculty of Science, University of Valladolid (Spain)

^d Group UVaSens, Escuela de Ingenierías Industriales, Universidad de Valladolid, Paseo del Cauce, 59, 47011 Valladolid, Spain

Keywords

Electrospinning; hollow fibres; CO₂ foaming; catechol; impedance.

Abstract

A new procedure to enhance the performance of polymer-based electrochemical sensors is proposed in this work. Poly(caprolactone) (PCL) electrospun fibre mats with tunable fibre morphology are functionalized with a conductive polymer (PEDOT:PSS) by a facile dip-coating process, providing them the necessary electrical conductivity to work as sensors. The modification of the fibre morphology is achieved by an enhanced gas dissolution foaming procedure, an environmentally friendly procedure that employs CO₂ as blowing agent and takes advantage of recent advances that allowed extending such procedure to polymeric microfibres. Thus, the enhanced gas dissolution foaming approach was employed both before and after the coating of the fibre mats with PEDOT:PSS, producing in both cases hollow fibres with enhanced surface porosity and area, as well as increased diameter regarding the initial solid PCL fibres. The addition of PEDOT:PSS, both in solid and foamed PCL fibres, allows their use as sensors, as proved by cyclic voltammetry in a KCl solution, as well as calibrated with catechol solutions. Remarkable influence of the foaming procedure on the performance of the sensors have been found, proving by a detailed characterization that the foaming procedure applied after the PEDOT:PSS coating provides an enhanced sensing response (i.e., increased signal, optimal linearity, decreased LOD)

due to their superior surface area and optimal PEDOT:PSS distribution along the fibre mats, not only covering the external surface of the fibres but infusing into the inner regions.

1. Introduction

Poly(caprolactone) (PCL, $(C_6H_{10}O_2)_n$), a well-known thermoplastic polyester-based polymer, is widely used in several applications by its unique properties. It can be highlighted the use of PCL in the biomedical field, in which this polymer is employed in scaffolds, surgical sutures, drug delivery, and wound dressing [1–4]. In addition to being nontoxic and biocompatible, PCL presents good mechanical properties, biodegradability, good solubility, blend compatibility, low melting point, and low viscosity. These interesting features made PCL also suitable for several other applications, such as in the textile industry [5], water treatment [6,7], or in the development of electronic [8,9] and electrochemical devices [10–12].

For most of these applications, PCL must be employed in a form exhibiting high porosity and the largest possible surface area. Such features can be easily achieved by the use of electrospun fibres mats [13]. Electrospinning is the most straightforward technique for producing polymeric fibres in a wide range of sizes from micro to nano scale, being useful in several applications [6,14]. In brief, this efficient and inexpensive technique is based on electrostatic forces, employing an electrical field to control the fibres formation from a polymeric solution [2]. By adjusting their fabrication parameters, electrospun fibres can be obtained with proper features for each target application [15]. Moreover, fine tuning of those properties can be archived by blending or by surface modification prior or after the electrospinning process, respectively.

For instance, PCL fibres with enhance properties have been successfully developed for water remediation. In this field it is necessary to consider the wetting properties and to ensure the interaction between the fibres, or their active fillers, with the target pollutants [16,17]. Also, as the fibres should work in an aqueous environment, generally under agitation, it is important to consider the enhancement of the mechanical properties, aiming to avoid the disaggregation of the fibre mats and extending their durability [6]. By adjusting these parameters, PCL-based fibres have provided optimal performance for oil-water separation [6,18,19], as well as for the removal of dispersed pollutants such as heavy metals, nitrates, and Bisphenol A [20–22].

Moreover, targeting biomedical applications it is possible to load PCL fibres during or after electrospinning process with drugs, growth factors, vitamins, or natural compounds capable of increasing the biocompatibility of the fibres and helping in healing in a quicker time; in all the cases without giving up the good mechanical properties of the fibres [2,23]. An interesting

example is provided by Xiong et al.[24]. They reported the use of electrospun PCL fibres coated with heparin-doped poly(pyrrole) (PPy) to control thrombogenicity and inflammatory responses for synthetic vascular graft designs. In particular, they prove that the proper combination of the heparin dopant with the conductive polymer (PPy) resulted in better electroactivity and lower surface resistivity than those provided by pure PCL fibres.

The combination of PCL with conductive polymers is also essential to produce PCL-based fibres for electrochemical devices. In this field, PCL fibre mats can provide significant advantages such as mechanical strength, uniformity, tunable porosity, larger surface area, etc. [13]. However, an essential property for this type of application, electrical conductivity, is elusive for pristine PCL fibre mats [25]. Therefore, for sensing applications PCL needs to be blended or functionalized with other polymers to improve their conductivity or used as a host due to its ability to coordinate cations through its carbonyl group and Lewis base ester oxygen [4,26]. Several conductive polymers have proved to be suitable for the development of sensing applications, such as Poly(aniline) (PANI), Poly(pyrrole) (PPy), Poly(thiophene) (PTh), Poly(3,4-Ethylenedioxythiophene):Poly(Styrene Sulfonate) (PEDOT:PSS) [4,26–29]. Among them, it can be highlighted the PEDOT:PSS, which is nontoxic and biocompatible, and presents optimal chemical properties and thermal stability, as well as high electrical conductivity [30,31].

In particular, PEDOT:PSS-based fibres are commonly used in sensor development due to their high stability, taking advantage of the high surface area provided by the fibre mats porous structure [4,13,30,31]. PEDOT:PSS-based sensors can reach sensing properties similar to indium-tin oxide (ITO) electrodes but being less expensive [32]. Aiming to achieve better electrochemical properties, PEDOT:PSS composite fibres have been obtained by incorporating different nanoparticles (NPs) such as Copper, graphene oxide (GO), carbon nanotubes (CNT), or titanium dioxide (TiO₂) [33–36]. However, it is necessary to employ complex production routes to obtain PEDOT:PSS fibres (e.g., hydrothermal confinement reaction) [37,38], while their obtention through electrospinning is hindered by a poor solution processability and low viscosity [32]. To this aim, it is required to blend the PEDOT:PSS solutions with other polymers, such as poly(vinyl alcohol) (PVA or PVOH), or Poly(vinylpyrrolidone) (PVP) [31,32,39]. Nevertheless, the current preparation process of these materials is relatively complex, and their complete potential has not been fully exploited [40], whereas some works also suggest coating procedures using PEDOT:PSS to functionalize polymeric fibre mats [31,32].

As far as we know, no previous works have explored the combination of electrospun PCL fibres with PEDOT:PSS aiming to produce electrochemical devices, although previous evidence suggest that PCL and PEDOT:PSS may present adequate compatibility. In fact, PCL nanofibres have

been used as a binder to adhere a PEDOT:PSS/CNT coating to a thermoplastic Poly(urethane) (PU) through a complex process capable of producing strain sensors [41]. Also, Ferlauto et al.[40] reported the fabrication of transient neural probes that can monitor brain activity in mice for a few months, created from the encapsulation of PEDOT:PSS doped with ethylene glycol between different layers of PCL. It is possible also to obtain multifunctional micro/nanofibrous scaffolds with biomimetic architectures, electrical conductivity, and even biosensing properties for the cardiac regeneration form melt-based electrohydrodynamic printing techniques, combining 3D printed PCL fibres and PEDOT:PSS-PEO sub-microfibres [42]. Moreover, the functionalization of PCL scaffolds with PEDOT has also been studied demonstrating that the combination of both polymers can produce electroactive scaffolds for regenerative medicine [38,43].

The last two approaches are based on the successful functionalization of porous PCL substrates (e.g., 3D printed fibres and scaffolds) with PEDOT:PSS. Therefore, extending the functionalization approach with PEDOT:PSS to electrospun PCL fibres could take advantage of the tuneable porous morphology that this fabrication technique can provide. Moreover, recent advances proved that it is possible to increase the electrospun PCL fibres surface area and tune their morphology by an easy and environmentally friendly enhanced gas dissolution foaming approach [2]. In brief, the gas dissolution foaming technique consists in dissolving pressurized CO₂ (principally, it is also possible to use N₂) into a polymer matrix, and by controlling the saturation pressure, time, and temperature it is possible to induce and control the formation of pores once the pressure is released [2,32]. The fine tuning of the electrospun PCL fibres surface area and porosity provided by this technique has shown a remarkable influence on their performance on drug delivery [2], while their potential in other applications such as sensing is still unknown.

In this study, the potential for sensing applications of the enhanced surface area and tunable porous morphology provided by the foaming of electrospun PCL fibres is evaluated. With this aim, electrospun PCL fibres with a precise and independent control of their morphology, provided by the enhanced gas dissolution foaming route, have been functionalized with PEDOT:PSS for the first time. In particular, four different sensors were developed, by tuning the morphology of the fibres as well as incorporating the PEDOT:PSS coating at different stages of the production routes, aiming to identify the optimal production route and fibre morphology to improve their electrochemical response. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) was used to characterize the voltammetric sensors. The electrochemical response of the sensors has been evaluated in a reference KCl solution. Also, the sensors proved to be efficient in the detection of catechol, a poly(phenol), which is a typical polymer in wine quality control. While the sensitivity and detection limit of this sensors was evaluated by cyclic voltammetry. Finally, the detailed

characterization and analysis of the performance of the sensors proved that the sensors with enhance surface area and porosity provided by the gas dissolution foaming approach achieved a remarkable sensing performance in comparison with the initial solid fibres.

2. Experimental section

2.1 Materials

Poly(caprolactone) (PCL, M_n : 80 000, $\rho = 1.15 \text{ g/cm}^3$, melting point (T_m) = 60 °C), poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS, 3.0-4.0 v.t% in H_2O , high-conductivity grade), potassium chloride (KCl), and pyrocatechol, were purchased from Sigma-Aldrich (Madrid, Spain). Poly(vinyl alcohol) (PVOH) (Mowiflex C17, $\rho = 1.25 \text{ g/cm}^3$, glass transition temperature (T_g) = 60 °C, $T_m = 170 \text{ °C}$) was gently provided by Kuraray (Frankfurt, Germany). Chloroform was purchased from Scharlab (Barcelona, Spain). Deionized water was employed in all the tests using Milli Q water (resistivity 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$), and a medical-grade carbon dioxide (CO_2) presenting 99.9% purity was employed in the foaming processes.

Indium tin oxide (ITO) glass substrates purchased from Sigma-Aldrich (Darmstadt, Germany) were used as support to provide a rigid structure to the samples.

2.2 Preparation of PCL-PEDOT:PSS sensors

Figure 1 summarizes the steps followed to fabricate the four different sensors which were designed and tested in this work. The common step in the manufacture of these sensors is the initial fabrication step of the polymeric-base fibres mats. The PCL solid fibre mats were fabricated by a conventional horizontal electrospinning process. 1 mL of $0.166 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ PCL solution in Chloroform was transferred into a syringe which was placed in a syringe pump (NE-1000, New Era Pump Systems, Inc.) providing a flow rate of $0.7 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$. The solid fibres were collected in a copper target covered with aluminium foil placed at 20 cm from the needle (21G) using a fixed voltage at 15 kV, at room temperature (RT) and ambient humidity about 30%. The obtaining fibre mats present thicknesses of about 200 μm .

The electrospun solid fibres without further modification were employed as the first sensor, and from now on, this sensor will be referred as PCLSolid sensor.

The second sensor were obtained by coating the fibre mats with a thin layer of conductive polymer PEDOT:PSS using a drop casting method. A drop of the PEDOT:PSS solution was deposited on the fibres (1 mL of solution by each mg of fibres to ensure to have a homogeneous layer). This sensor will be referred as PCLSolid_PEDOT:PSS.

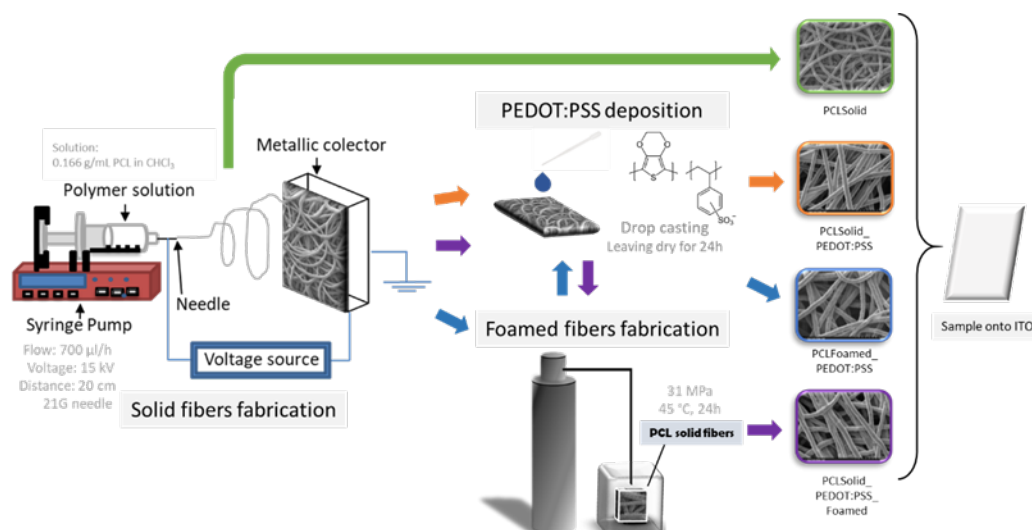


Figure 1. Schematic representation of the fabrication of PCL-PEDOT:PSS sensors.

A more complex manufacturing process was carried out to obtain sensors 3 and 4, where in addition to the deposition of a thin layer of PEDOT:PSS, the samples were foamed. Foaming experiments were performed according to the gas dissolution foaming process using carbon dioxide (CO_2) as a blowing agent, [44,45] following the methodology described in a previous work [2]. In brief, before the foaming process, the samples were coated by immersing them in a PVOH solution in water (5 wt.%) and then dried overnight at RT, obtaining a 200 μm of solid PVOH film in which the solid fibre mats were completely imbedded. It is important to point out that PVOH is employed as a gas diffusion barrier, without which the foaming in nanometre fibres cannot be accomplished. Then, the samples were introduced into a pressure vessel (PARR 4760 model, Moline, IL, USA), and kept for 20 hours in a CO_2 atmosphere at 30 MPa and 45 $^\circ\text{C}$ using a gas pump (STF-10 model provided by Supercritical Fluid Technologies Inc., Newark, DE, USA) and a temperature controlled (CAL 3300). Then the pressure was quickly released, and the samples were extracted from the vessel. In the case of the third sensor, the samples were first foamed and then coated with PEDOT:PSS, following the same procedure described for the solid PCL fibre mats, and from now on they will be referred as PCLFoamed_PEDOT:PSS. On the contrary, the last sensor was obtained by performing the foaming procedure after being coated with PEDOT:PSS. This sensor will be described as PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed. In all the cases, after the foaming procedure the samples were introduced in an ultrasonic hot water bath at 25 $^\circ\text{C}$ for 3 cycles of 20 min each to ensure the complete removal of the PVOH layer. Finally, all the samples (approximately 1x2 cm^2) were attached with double-sided tape on Indium tin oxide (ITO).

2.3 Characterization

The microstructure and morphology of the fibres were studied through Scanning Electron Microscopy (SEM) (HITACHI FlexSEM 1000) after being coated with gold nanoparticles. The diameter distribution of the fibre mats was obtained by measuring at least 100 individual fibres by image analysis software FIJI/ImageJ [46]. In addition, the distribution of the layer of PEDOT:PSS deposited on the fibres were studied using SEM coupled to energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) without any coating ((ESEM) FEI - Quanta 200FEG).

Raman spectroscopy, in microscopy mode, was performed on the surface of the different sensors, using a portable BWTEK Raman spectrometer equipped with a microscopy head BAC151C-785, BWTEK Exemplar-PRO (CCD BTC675N) detector microscope, and using an excitation wavelength of 785 nm.

The amount of PEDOT:PSS deposited in the different sensors were determined by two methods and quantified by the corresponding mass increase percentage (Δ wt.%) of the sensors. First, it was determined by weighing the samples before and after the coating process, determining the mass increase of the entire sensor with respect to the initial mass. Second, the amount of PEDOT:PSS transferred to the sensors was estimated from the weight loss related to the PEDOT:PSS measured by Thermogravimetric Analysis (TGA) (SDTA851, Mettler Toledo). In this analysis the samples were heated from 50 to 800 °C (10 °C/min) in a nitrogen atmosphere. Typically, PEDOT:PSS thermograms show three decomposition stages: the first stage is the water and moisture decomposition (50–180 °C temperature range); the second stage is the decomposition of PSS (by the rupture of the sulfonate group from styrene at 180–400 °C); and the last stage is found at a temperature range of 400–790 °C is due to the decomposition of PEDOT (main chain) [47–49]. While PCL decomposes in a unique stage around 400 °C [50]. Therefore, it is possible to estimate the amount of PEDOT:PSS from the decomposition of PSS between 180 to 400 °C.

The surface area of the sensors was measured by BET using a Surface Area and Porosity Analyzer ASAP 2420 (Micromeritics Instrument Corp., Norcross, GA, USA).

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) can provide information about the conductivity changes resulting from the incorporation of PEDOT:PSS into PCL fibres. EIS was performed using a potentiostat/galvanostat (PARSTAT 273A, Princeton Applied Research, Princeton, NJ, USA) and an impedance analyser (Solartron SI 1260, Solartron Analytical, Farnborough, UK). The measurements were carried out in a 0.1 mol/L KCl solution, 10 mV

amplitude, 0.1 V working potential, and frequency range from 0 to 100 kHz. The impedance response was fitted with Zview2 software obtaining the Nyquist and Bode diagrams.

The resistance to the solution (R_s), the constant phase element (CPE), and the electrical resistance in parallel (R_{ct}), which is the resistance to electron transfer, were studied. The impedance (Z) of the constant phase element CPE is defined by the **Equation 1**:

$$Z = \frac{1}{C_{CPE}(j\omega)^\alpha_{CPE}} \quad \text{Equation 1}$$

Where C is the capacitance, ω is the angular frequency, and α is the coefficient indicating the deviation from an ideal capacitor.

Finally, cyclic voltammetry was performed in a PGSTAT128 potentiostat/galvanostat (AutolabMetrohm, Utrecht, The Netherlands) controlled by the CView software at RT. The three-electrode cell of 40 mL is composed of a platinum plate as a counter electrode (CE) (2 cm² of active surface, which was flamed before to use), an Ag/AgCl as reference electrode (RE) and the developed polymeric sensors as working electrode (WE). The electrochemical response of the conductive polymer-based sensors was studied from -1 to +1.2 V (vs Ag/AgCl (1 molL⁻¹ KCl)) at a scan rate 100 mVs⁻¹. 10 cycles for each sample deposited in ITO were carried out for this study in 0.1 molL⁻¹ of KCl. Also, calibration curves were obtained from catechol solutions with concentrations ranging from 1·10⁻⁵ to 1·10⁻³ molL⁻¹. The limits of detection (LODs) were calculate following the 3· σ /m criterion.

3. Results and discussion

3.1 Sensors characterization

PCL solid fibre mats obtained by electrospinning were studied by SEM (**Figure 2**). The fibre mats present a relatively homogeneous diameter distribution, showing an average value of 4.14 ± 0.51 μm (**Figure 2a**). In a close-up micrograph (**Figure 2b**), it can be observed that these fibres present a quite smooth surface. Also, the cross-section of the individual fibres shows that they are solid (**Figure 2b**) [51]. Moreover, the solid PCL fibre mats presented a BET surface area of 4.35 m²/g.

It should be noted that PCL is not a conductive polymer, so it cannot be successfully used for sensor development by itself [9]. After the PEDOT:PSS coating on the solid fibres (PCLSolid) the morphology of the fibres or their porosity is not significantly modified (**Figure 2c and d**). The average diameter of the coated fibres, PCLSolid_PEDOT:PSS, slightly increases to 4.68 ± 0.61 μm,

indicating that a thin PEDOT:PSS coating of only hundreds of nanometers has been achieved, whereas their surface area increases by 20% ($5.21 \text{ m}^2/\text{g}$) probably related to the presence of bridges between the fibres (see *Supporting Information, Figure S1*). Again, the cross-section of individual fibres shows that they are still solid (**Figure 2d**) [51]. Therefore, the addition of PEDOT:PSS following the proposed procedure proved not to significantly modify the morphology of the PCL fibre mats. This is a desired feature (i.e., the objective is taking advantage of the fibres morphology), but also it is required to prove a proper presence and homogeneous distribution of the PEDOT:PSS on the fibres mats. The presence of PEDOT:PSS on the surface of the PCLSolid_PEDOT:PSS fibres was proved by the detection of Sulphur (S) at the surface of the fibres by SEM-EDS, an element not related neither detected in pristine PCL fibres (see *Supporting Information, Figure S2*) [52,53]. Thus, the obtained results confirmed a proper distribution of the PEDOT:PSS coating the PCL fibres without modifying or hindering their morphology, a feature that allows taking advantage of both the conductivity of PEDOT:PSS and the morphology of the PCL fibres.

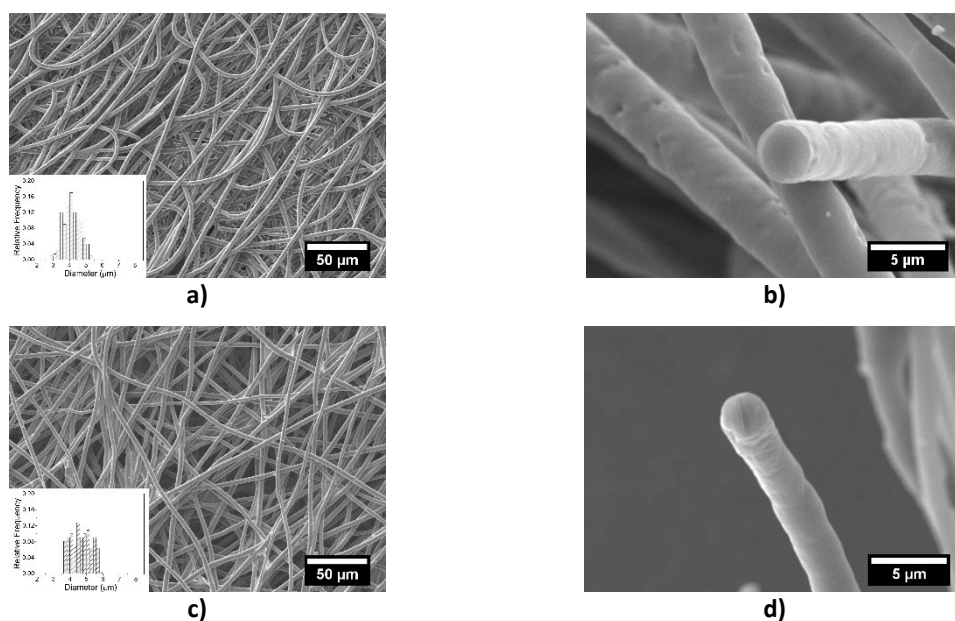


Figure 2. SEM micrographs of **a)** the surface (including the diameter histogram as inset) and **b)** cross-section of the PCLSolid sensor, and **c)** the surface (including the diameter histogram as inset) and **d)** cross-section of the PCLSolid_PEDOT:PSS sensors.

On the contrary, the morphology of the fibres noticeable changed after the foaming process. **Figure 3** shown a clearly increased surface porosity for PCLFoamed_PEDOT:PSS sensors and PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed sensors (**Figure 3a** and **3.c**), regarding both the PCLSolid and PCLSolid_PEDOT:PSS sensors. Moreover, the most characteristic feature of the foamed samples is the apparition of inner porosity leading to hollow structures (**Figure 3b** and **3d**). Accordingly, the expanded fibres present increased diameters (see insets in **Figure 3a** and **3c**) of about 5.27 ± 0.72

μm and $5.14 \pm 0.63 \mu\text{m}$, respectively for fibre mats foamed before and after the coating with PEDOT:PSS. It should be noticed that the application of the PEDOT:PSS layer before the foaming procedure does not affect the expansion of the fibres due to the foaming procedure.

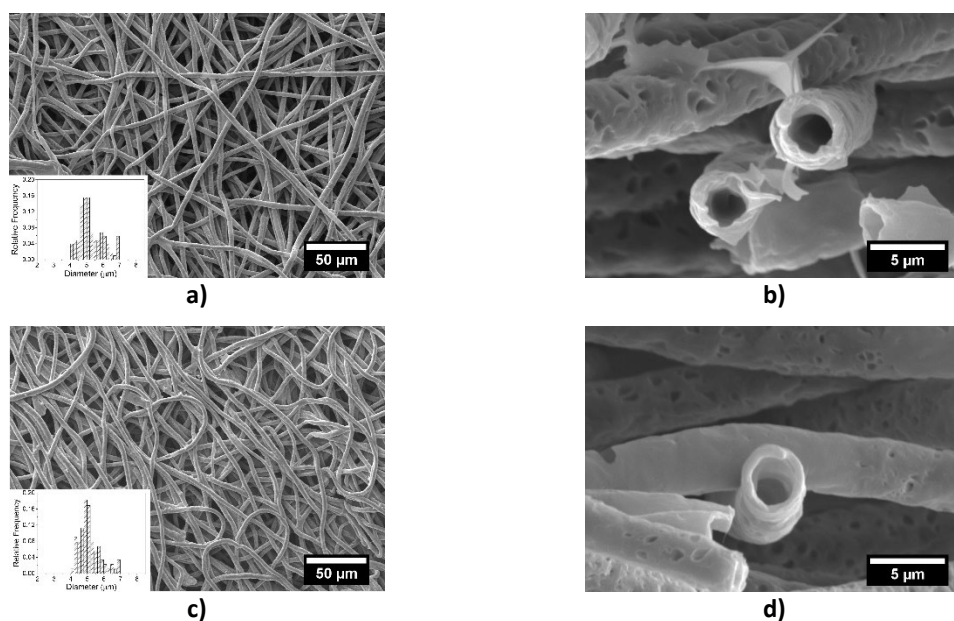


Figure 3. SEM micrographs of **a)** the surface (including the diameter histogram as inset) and **b)** cross-section of the PCLFoamed_PEDOT:PSS sensors, and **c)** of the surface (including the diameter histogram as inset) and **d)** cross-section of the PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed sensors.

Moreover, the increased porosity of the foamed fibres was further confirmed by BET measurements. The PCLFoamed_PEDOT:PSS samples presented a BET surface area of $11.86 \text{ m}^2/\text{g}$, whereas the PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed samples presented a BET surface area of $26.96 \text{ m}^2/\text{g}$. Therefore, the foaming process is capable of increasing the BET surface area of the fibres more than 5 times. Although it should be noted that by applying the coating once the fibres have been foamed, the surface area only increases 2 times. This behaviour can be justified by the fact that by covering the fibres once foamed, part of the surface porosity achieved in the foaming process is lost below the coating layer.

Also, it has been possible to identify the presence of PEDOT:PSS on the surface of the foamed sensors by identifying the presence of sulphur atoms on its surface by SEM-EDS (see *Supporting information, section S2*), verifying that the homogeneity of the coating is maintained even when the PEDOT:PSS coated PCL fibres are subjected to the foaming process. Moreover, to check if during the foaming process it was possible to transfer part of the PEDOT:PSS to the interior of the fibres, SEM-EDS of cross-sections of the hollow fibres of the foamed sensors was performed. As it is shown in **Figure 4**, the presence of sulphur atoms on the inner porosity of the hollow fibres is only verified in the PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed sensors. During the foaming process, the PCL is expected to reach its effective melting temperature (i.e., the depleted melting temperature due

to the CO₂ plasticization [54]); therefore, the externally deposited PEDOT:PSS layer on the PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed sensors can be partially infused into the inner regions of the resulting hollow fibres. On the contrary, the coating of already foamed PCL fibres in the PCLfoamed_PEDOT:PSS sensors does not provide any mechanism for the PEDOT:PSS to reach the inner porosity of the hollow fibres.

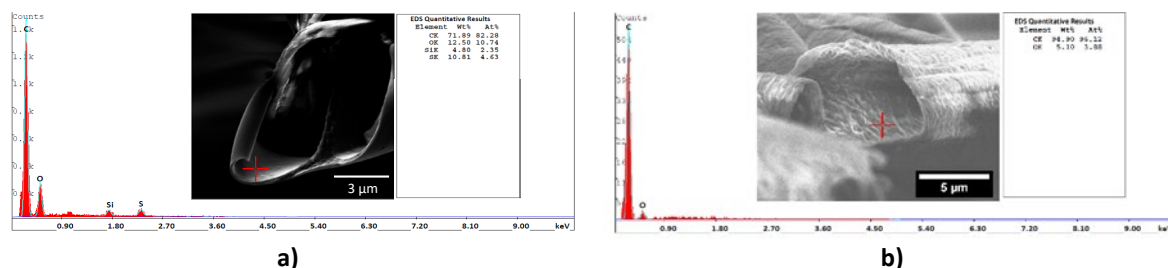


Figure 4. SEM micrographs and EDS spectrums (Carbon (C), Oxygen (O), Sulphur (S)) of the cross-section of **a)** PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed and **b)** PCLFoamed_PEDOT:PSS sensors.

The homogeneity of the PEDOT:PSS coating of the fibres on the different sensors was further studied by means of Raman spectroscopy in microscopic mode (**Figure 5**). It was found that the characteristic Raman peaks of the PCL could only be observed in the PCLSolid sensor, while in the rest of the sensors it was only possible to observe the characteristic Raman peaks of the PEDOT:PSS, regardless of the fibre or area under study in each sensor. The principal PCL Raman peaks or bands appears in the PCLSolid sensor located at 1720 cm⁻¹ (related to C=O stretching mode); groups of bands at 1465, 1440, and 1416 cm⁻¹ (CH₂ groups scissor vibration); bands at 1300 and 1280 cm⁻¹ (CH₂ groups wagging vibration); bands at 1040, 1110, and 1065 cm⁻¹, (belonged to symmetric stretching of the C-O-C bond in the ester group of PCL), and at 912 cm⁻¹ (C-COO scissoring) in agreement with the literature [55,56]. In the rest of the sensors, the presence of PEDOT:PSS is evidenced by a strong band around 1400 cm⁻¹ (C_α=C_β symmetric stretching vibration), other bands at 1240 and 1360 cm⁻¹, (C_α-C_α inter-ring stretching vibrations and the C_β-C_β stretching, respectively), while the vibrational modes located at 1100 and 980 cm⁻¹ correspond to the vibrational modes of PSS, and the bands at 984, 850 and 570 cm⁻¹ to the oxyethylene ring deformation-vibrations. Finally, another significant band appeared at 430 cm⁻¹, corresponding to PEDOT doping by the SO₃⁻ ion from PSS units [57,58].

Once the morphology of the fibres and the presence of PEDOT:PSS were addressed, the different sensors were characterized in terms of the amount of PEDOT:PSS incorporated. **Table 1** summarizes the data obtained by two different methods, weight increase and TGA (see Experimental section). A reasonable agreement was found between the two techniques, confirming that there is a remarkable transfer of PEDOT:PSS to the sensors studied in this project. As expected, PCLSolid_PEDOT:PSS and PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed sensors presented the same

amount of PEDOT:PSS transferred, about 20-25 wt.%. On the contrary, the PCLFoamed_PEDOT:PSS sensor reached a significantly higher amount of PEDOT:PSS, up to about 35-40 wt.%, by covering the larger surface area presented by the foamed PCL fibres.

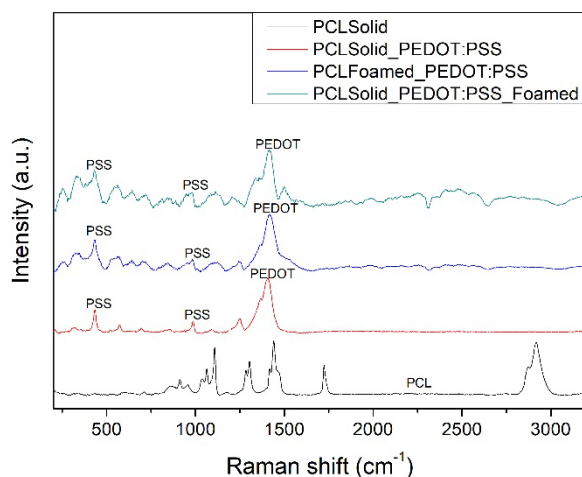


Figure 5. Representative Raman spectra of the surface of the fibres of each of the sensors developed, showing the spectra of the PCL (PCLSolid), the PEDOT:PSS (PCLSolid_PEDOT:PSS, PCLFoamed_PEDOT:PSS and PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed).

Table 1

Percentage by mass of PEDOT:PSS deposited in the different sensors determined by weighing the sensors before and after the coating procedure (Mass increase) and TGA.

Sensors	Mass increase (Δ wt.%)	TGA (Δ wt.%)
PCLSolid	0	0
PCLSolid_PEDOT:PSS	20.50 \pm 3.58	20.81 \pm 1.01
PCLFoamed_PEDOT:PSS	35.39 \pm 6.15	41.57 \pm 0.95
PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed	25.92 \pm 3.34	22.29 \pm 1.23

3.2 Electrochemical properties

Once the features of the developed fibres mats were studied in detail, they were incorporated into an ITO substrate for their electrochemical characterization.

3.2.1 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) has been used successfully to investigate the changes in conductivity caused by the introduction of PEDOT:PSS in voltammetric electrodes [59]. In this work, it has been applied to solid and hollow PCL fibres modified with PEDOT:PSS.

Figure 6 shows the Nyquist and Bode diagrams for three types of electrodes: solid fibres coated with PEDOT:PSS: PCLSolid_PEDOT:PSS, PCLFoamed_PEDOT:PSS, and PCLSolid_PEDOT:PSSFoamed.

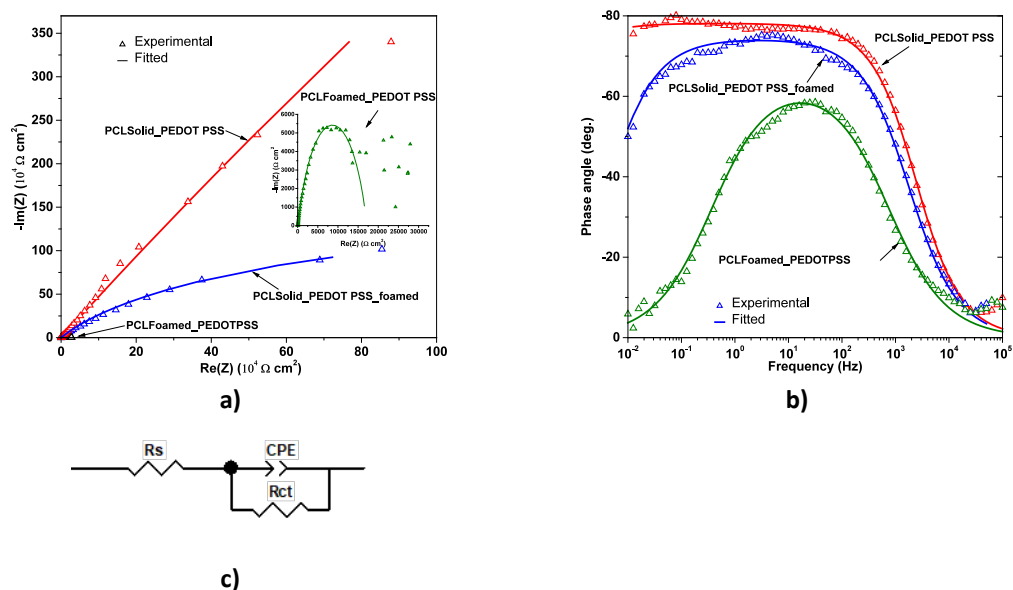


Figure 6. a) Nyquist and b) Bode diagrams of the different sensors coated with PEDOT: PSS, PCLSolid_PEDOT:PSS, PCLFoamed_PEDOT:PSS, and PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed. c) Scheme of the equivalent circuit.

In the Nyquist diagram (**Figure 6a**), it can be observed an incomplete semicircle for all sensors, whose diameters, equivalent to the resistance to electron transfer, are clearly different in the three samples. The PCLFoamed_PEDOT:PSS is the one that presents clearly lower electronic resistance and, on the contrary, the PCLSolid_PEDOT:PSS is the one that presents the highest resistance. In the Bode diagram (**Figure 6b**) it is clearly observed two-time constants: (i) the high-frequency region corresponding to the resistance of the solution that is similar in the three samples and (ii) followed by a linear behaviour indicating a combination of capacitance and resistance at the interface between the electrode and the solution. The impedance module in the low-frequency region is clearly higher for PCLSolid_PEDOT:PSS; on the contrary, PCLFoamed_PEDOT:PSS is the one that presents an impedance modulus several orders of magnitude lower. However, PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed presents an intermediate impedance module, which coincides with an intermediate resistance to electronic transfer.

Table 2 summarizes the quantitative values from a fit of the EIS spectra to equivalent circuits using Randel's electrical circuit, **Figure 6c**. The resistance to the solution (R_s), a constant phase element (CPE), and an electrical resistance in parallel (R_{ct}), which is the resistance to electron transfer, was observed. The fit to the circuit is quite good in all cases, obtaining χ^2 values less than 10^{-3} in all cases.

The results indicate that the foaming processes clearly modifies the effect of PEDOT:PSS on the electrical behaviour of the sensors. The PEDOT:PSS deposited on the surface of the foamed fibre adheres much better than on the solid fibre and is capable of diffusing through the pores when the foaming process is performed after the PEDOT:PSS coating, as previously demonstrated, which makes the electronic resistance and the impedance modulus clearly lower than that observed in the PCLSolid_PEDOT:PSS. Further the differences between PCLSolid_PEDOT:PSS and PCLSolid_PEDOT:PSS_foamed intelligibly indicate that the foaming process clearly modifies the electrical behaviour of the fibre, achieving a significant decrease in the resistance to electronic transfer making it the best candidate for voltammetric sensors [60].

Table 2

Results obtained from the impedance spectroscopy measurements.

Samples	R_s (Ω/cm^2)	C_{CPE} (μF)	α_{CPE}	R_{ct} (Ω/cm^2)
PCLSolid_PEDOT:PSS	89.7	2.59	0.87	$1.6 \cdot 10^{14}$
PCLFoamed_PEDOT:PSS	71.5	31.9	0.72	$1.7 \cdot 10^4$
PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed	64.5	6.93	0.82	$2.6 \cdot 10^6$

3.2.2 Cyclic voltammetry

The developed sensors were characterized by cyclic voltammetry (CV). **Figure 7** shows the cyclic voltammograms of the different sensors in $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl solution after 10 cycles (the results of the ten consecutive measurements showed a coefficient of variation lower than 3% in all cases). The response of ITO glass is not shown in the **Figure 7** due to its low intensity. Under these conditions (ranging from -1.00 to $+1.20 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl) at scan rate 100 mVs^{-1}), the uncoated fibres of PCL show an ohmic or linear behaviour, just as expected (**Figure 7a**). However, the rest of the sensors, which all have a PEDOT:PSS coating, showed the typical PEDOT:PSS response in both anodic and cathodic scans [61–63], in which the peak positions are not significantly modified after 10 cycles. In the case of the PCLSolid_PEDOT:PSS sensors (**Figure 7b**), an oxidation peak appears around 0.30 V , whereas in the reduction region the peak is placed around -0.15 V which corresponds to the PEDOT:PSS response [61–63].

As abovementioned, the foaming process of the sensors leads to a greater surface area and porosity compared to the PCLSolid_PEDOT:PSS sensor. The enhance surface area and porosity allow a higher active area of the PEDOT:PSS, which is directly reflected in a better electrochemical response of theses sensors, whose conductive polymeric coating facilitates the electron transference to the electrode surface, increasing the current intensity. Also, as the deposited

PEDOT:PSS amount on the sensor increases for the PCLFoamed_PEDOT:PSS sensor ($\Delta w_t\%$, see **Table 1**), the voltammetric behaviour changes in both current and potential peak position as well as its shape. In this case, the increment in the peak current appreciated in **Figure 7c** response indicates the larger PEDOT:PSS amount deposited onto the electrode surface with an enhanced surface area, increasing by this way the number of electroactive sites. On the contrary, the PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed sensor benefits from a higher enhancement of the surface area, but also for an improved distribution of the conductive PEDOT:PSS, not limited to the external surfaces but also to the inner porosity, providing also an improved response (**Figure 7d**). In any case, the bundling created by the capillary force during the immersion of the sensors in the solution leads to an enhancement mechanism, creating a better fibre-to-fibre contact. So, it is found that the greater surface area and porosity achieved in the foamed fibres, which allows the incorporation and good distribution of PEDOT:PSS, is directly reflected in a better electrochemical response of the sensors. In particular, it should be highlighted that, for the same amount of PEDOT:PSS transferred, the PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed sensors present a significantly enhance response regarding the PCLSolid_PEDOT:PSS sensor, proving the efficiency of the proposed foaming approach to develop electrochemical devices.

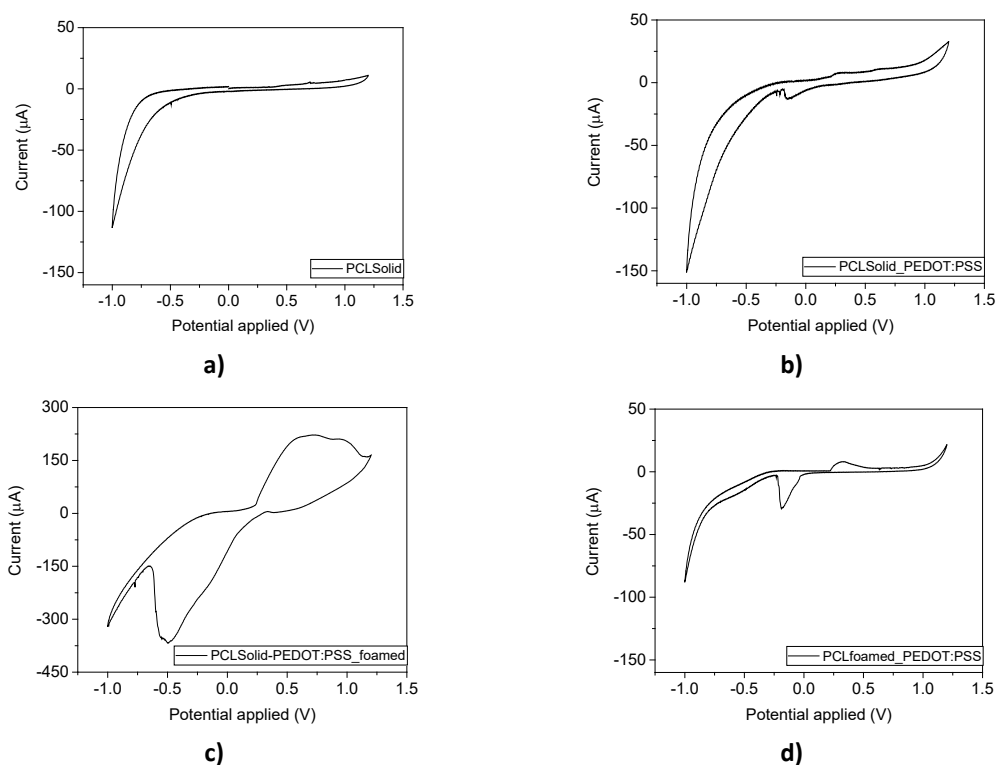


Figure 7. Representative cyclic voltammograms of the **a)** PCLSolid sensor, **b)** PCLSolid_Pedot:PSS sensor, **c)** PCLFoamed_PEDOT:PSS sensor, and **d)** PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed sensor immersed in in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl at scan rate $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

Additionally, the catalytic and sensing properties were studied by making controlled additions of catechol (10^{-4} M catechol solution in 0.1 M KCl, from 200 to 7500 μM), the resulting linear adjustment of each sensor can be observed in **Figure 8**. The experiments were performed in the same range used to perform the CV (-1 to 1.2 V) at a rate of $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ (vs Ag / AgCl).

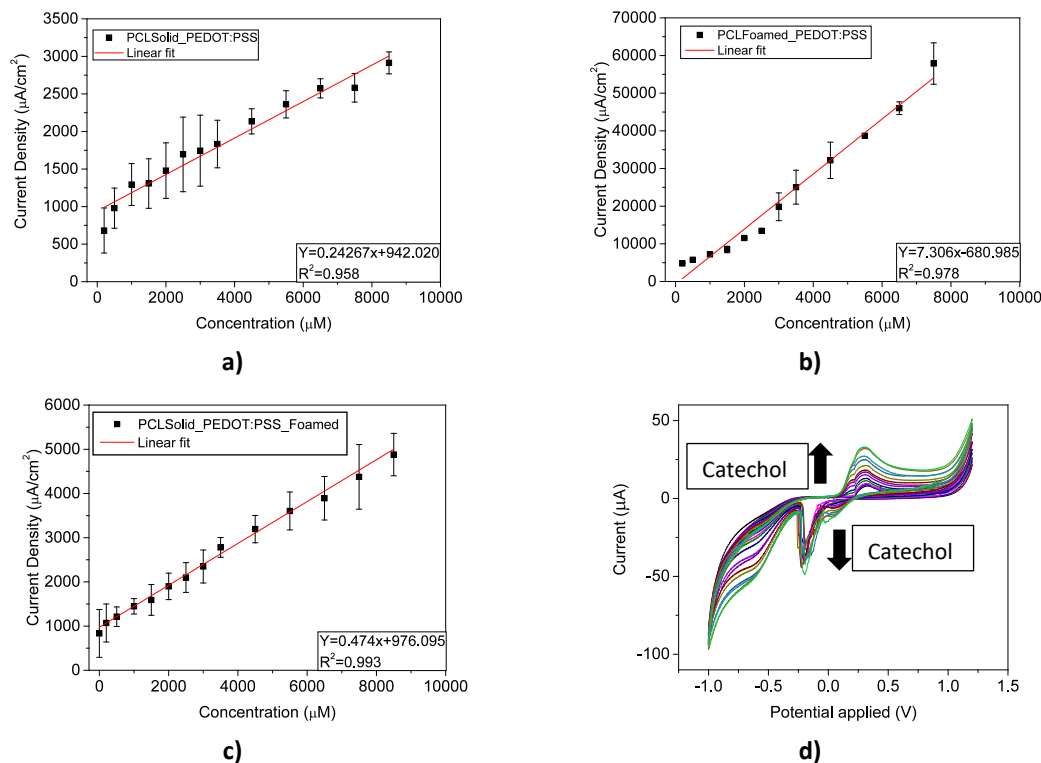


Figure 8. Calibration curve when increasing the catechol concentration in KCl of the different sensors coated with PEDOT:PSS; **a)** PCLSolid_PEDOT:PSS, **b)** PCLFoamed_PEDOT:PSS, **c)** PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed, and **d)** cyclic voltammograms of the PCLFoamed_PEDOT:PSS sensor with different concentration of catechol.

The addition of catechol produces the expected well-formed redox pair generated by the oxidation/reduction of two electrons of ortho-dihydroquinone to benzoquinone [61], (see **Figure 8d**). However, a shift of the peaks is observed, as well as an increase in the intensity of the response in the coated samples, directly related to the concentration of catechol employed (**Figure 8d**). First, it is worth noting the linearity of the response of the three sensors coated with PEDOT:PSS to the catechol additions. In all cases, the linear fit presents R^2 values close to or greater than 0.96 (see **Table 3**), showing the developed sensors potentiality for being used as electrocatalytic sensors. Specifically, the PCLFoamed_PEDOT:PSS sensor provides an electrocatalytic reaction towards catechol with good reversibility and a direct response with the concentration. The stability of the PEDOT:PSS coating after the electrochemical study was checked. The diameter and surface morphology of the fibres before and after remained rather constant, indicating the stability of the fibres (see *Supporting Information, section S3*). Moreover,

Raman studies confirmed the stability of the PEDOT:PSS coating (see *Supporting Information, section S3*).

3.2.3 Selectivity, reproducibility, repeatability, and stability

Table 3 summarizes the results achieved for the four sensors developed, showing their response's linearity, sensitivity, and the theoretical limit of detection (LOD). Based on these results, it can be concluded that the fibre foaming process improves the sensitivity of the sensors in all cases, with PCLFoamed_PEDOT:PSS being particularly noteworthy (fibres first foamed and then coated with PEDOT: PSS), which has an increase of sensitivity of 30 times regarding those of PCLSolid_PEDOT:PSS (PEDOT:PSS coated solid fibres). Additionally, compared with other previously reported sensors for catechol detection, the PCLFoamed_PEDOT:PSS sensors also exhibited excellent electrocatalytic performance with a low detection limit and a wide linear range [60,61,64]. The performance of this sensor, as previously explained, is related to the higher surface area provided by the foamed PCL fibres employed as a substrate, as well as to the higher amount of PEDOT:PSS transferred to the fibres (about 35-40 wt.%). On the contrary, the PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed sensor, which presents the same amount of PEDOT:PSS than the PCLSolid_PEDOT:PSS (about 20-25 wt.%), increases its sensitivity by a factor 2 regarding the PCLSolid_PEDOT:PSS sensor, and presents the lowest LOD of all the sensors, as well as the higher linearity. Once again, the foaming procedure provides a remarkable performance enhancement for the development of the sensors.

Table 3
Response of the sensory capacity of the different sensors.

Samples	R ²	Sensitivity (μA/μM)	LOD (M)
PCLSolid	-	0	0
PCLSolid_PEDOT:PSS	0.958	0.24	1.48 · 10 ⁻⁰³
PCLFoamed_PEDOT:PSS	0.978	7.31	3.93 · 10 ⁻⁰⁴
PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed	0.993	0.47	1.27 · 10 ⁻⁰⁴

Additionally, the reproducibility of the sensors was examined by the cycling of at least five electrodes prepared using each procedure, being the variation coefficient in both cathodic and anodic peaks less than 1% for the PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed sensor, while the other sensors coated by PEDOT:PSS showed a higher variability (see *Supporting Information, section S4*). Therefore, it was found that the production route carrying out the foaming procedure after the coating with PEDOT:PSS is highly reproducible, probably due to the recombination between the

PCL and PEDOT:PSS during the foaming procedure. In addition, the PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed sensors were selected due to its homogeneity to analyse the stability of their response, by performing repetitive measurements over the 10 cycles previously reached. It was found that it is possible to use the PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed sensors at least up to 50 cycles, obtaining only a decrease in intensity of less than 10% (see *Supporting Information, Figure S8d*).

4. Conclusions

This work proposes a new approach, based on an enhanced gas dissolution foaming route, to produce PCL-PEDOT:PSS fibre mats-based electrochemical sensors. First, electrospun solid PCL fibre mats with a homogeneous fibres distribution with diameters about 4 μm were obtained. Moreover, some of these fibres were subjected to an environmentally friendly gas dissolution foaming procedure, using CO_2 as blowing agent after imbibing the fibres mats in a PVOH matrix.

As expected, the insulation behaviour of the PCL hindered their direct application as electrochemical sensors. This limitation was successfully overcome by the functionalization of the PCL fibre mats with PEDOT:PSS, a conductive polymer applied by a simple dip-coating procedure capable of transferring between 20 and 35 wt.% of PEDOT:PSS to the fibre mats, depending on the morphology of the initial fibres. Remarkably, it was proved that the PEDOT:PSS is homogeneously distributing along the fibres mats mainly as a thin coating layer of hundreds of nanometers around each individual fibre. In addition, the effects of the foaming procedure on PCL fibres already coated with PEDOT:PSS were addressed, finding that the coating does not hinder the foaming of the fibres, which presented an equivalent expanded diameter, hollow structure, and surface porosity that those foamed without the coating. Also, it is noteworthy that the PEDOT:PSS was found not only on the external surfaces of these fibres, but also on the inner porosity, evidencing that during the foaming procedure the PEDOT:PSS coating infused into the fibres, achieving an enhanced distribution both within the fibre mats and the individual fibres.

Then, the four potential sensors developed, PCL solid fibre mats (PCLSolid), PCL solid fibre mats coated with PEDOT:PSS (PCLSolid_PEDOT:PSS), PCL foamed fibre mats coated with PEDOT:PSS (PCLFoamed_PEDOT:PSS), and PCL fibre mats foamed after being coated with PEDOT:PSS (PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed) were characterized by cyclic voltammetry. As expected, the PCLSolid sensor presents an ohmic behaviour, whereas the other three sensors shown the typical PEDOT:PSS response. However, notable differences in this response were found in the sensors developed with foamed fibres, highlighting the enhanced response of the PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed sensor, that can be related to both its higher surface area and the

presence of PEDOT:PSS within the fibres, instead of only in their surfaces. Then, by addition of catechol at different concentrations it was possible to obtain calibration curves from the response of the sensors coated by PEDOT:PSS, achieving a proper performance for all the sensors. Nevertheless, the highest sensitivity was provided by the PCLFoamed_PEDOT:PSS sensor, but the higher linearity and lowest LOD was provided by the PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed sensor, that also presented two times higher sensitivity than the PCLSolid_PEDOT:PSS sensor. In the case of PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed sensor, the measurements proved to be repeatable up to 50 cycles with a decrease of intensity less than 10%.

Finally, the study of the sensors by EIS evidenced the superior features achieved by foaming the sensors by enhancing the adhesion of PEDOT:PSS to the PCL surfaces and, in addition, that the PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed sensor achieved a significant decrease in the resistance to electronic transfer, presenting enhanced features for their use in sensing applications.

Acknowledgment

Financial assistance from Ministerio de Ciencia e Innovación (Spain) (PID2021-127108OB-I00 and FPI grant: PRE2019-088820), MCIN/AEI /10.13039/501100011033 and the EU NextGenerationEU/ PRTR program (PLEC2021-007705), Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MCIU) (Spain), FEDER “Una manera de hacer Europa” (EU) (RTI2018 - 098749-B-I00 and RTI2018 - 097367-A-I00), Regional Government of Castilla y León and the EU-FEDER program (CLU-2019-04, VA275P18, and VA202P20) are gratefully acknowledged. Also, we appreciate the financial support of MINECO-FEDER Plan Nacional (PID2021-122365OB-100). Junta de Castilla y León- FEDER VA202P20. CLU-2019-04 and «Infraestructuras Red de Castilla y León (INFRARED)» UVA01. Plan Tractor En Materiales Avanzados Enfocado A Los Sectores Industriales Claves En Castilla Y León: Agroalimentario, Transporte, Energía Y Construcción (MA2TEC).

5. Bibliography

- [1] M. Abrisham, M. Noroozi, M. Panahi-Sarmad, M. Arjmand, V. Goodarzi, Y. Shakeri, H. Golbaten-Mofrad, P. Dehghan, A. Seyfi Sahzabi, M. Sadri, L. Uzun, The role of polycaprolactone-triol (PCL-T) in biomedical applications: A state-of-the-art review, *Eur Polym J.* 131 (2020) 109701. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109701>.
- [2] S. Barroso-Solares, D. Cuadra-Rodriguez, M.L. Rodriguez-Mendez, M.A. Rodriguez-Perez, J. Pinto, A new generation of hollow polymeric microfibres produced by gas dissolution foaming, *J Mater Chem B.* 8 (2020) 8820–8829. <https://doi.org/10.1039/D0TB01560A>.
- [3] R. Dwivedi, S. Kumar, R. Pandey, A. Mahajan, D. Nandana, D.S. Katti, D. Mehrotra, Polycaprolactone as biomaterial for bone scaffolds: Review of literature, *J Oral Biol Craniofac Res.* 10 (2020) 381–388. <https://doi.org/10.1016/j.jobcr.2019.10.003>.

- [4] H.S. Abdo, A.A. Elzatahry, H.F. Alharbi, K.A. Khalil, Electrical Conductivity Behavior of Biopolymer Composites, in: *Biopolymer Composites in Electronics*, Elsevier Inc., 2017: pp. 13–25. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809261-3.00002-4>.
- [5] M. Mirjalili, S. Zohoori, Review for application of electrospinning and electrospun nanofibres technology in textile industry, *J Nanostructure Chem.* 6 (2016) 207–213. <https://doi.org/10.1007/s40097-016-0189-y>.
- [6] S. Barroso-Solares, J. Pinto, G. Nanni, D. Fragouli, A. Athanassiou, Enhanced oil removal from water in oil stable emulsions using electrospun nanocomposite fibre mats, *RSC Adv.* 8 (2018) 7641–7650. <https://doi.org/10.1039/C7RA12646H>.
- [7] H. Tu, D. Li, Y. Yi, R. Liu, Y. Wu, X. Dong, X. Shi, H. Deng, Incorporation of rectorite into porous polycaprolactone/TiO₂ nanofibrous mats for enhancing photocatalysis properties towards organic dye pollution, *Composites Communications.* 15 (2019) 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2019.06.006>.
- [8] A. Luzio, E.V. Canesi, C. Bertarelli, M. Caironi, Electrospun polymer fibres for electronic applications, *Materials.* 7 (2014) 906–947. <https://doi.org/10.3390/ma7020906>.
- [9] M. Ravi, S. Song, K. Gu, J. Tang, Z. Zhang, Electrical properties of biodegradable poly(ϵ -caprolactone): Lithium thiocyanate complexed polymer electrolyte films, *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol.* 195 (2015) 74–83. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2015.02.003>.
- [10] A. Lari, N. Sultana, C. Phong Soon, Biocomposites conductive scaffold based on PEDOT:PSS/nHA/chitosan/PCL: Fabrication and characterization, *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences.* 15 (2019) 146–149. <https://doi.org/10.11113/mjfas.v15n2.1201>.
- [11] J. Yan, M. Li, Z. Wang, C. Chen, C. Ma, G. Yang, Highly tough, multi-stimuli-responsive, and fast self-healing supramolecular networks toward strain sensor application, *Chemical Engineering Journal.* 389 (2020) 123468. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123468>.
- [12] Z. Wang, Y. Ying, L. Li, T. Xu, Y. Wu, X. Guo, F. Wang, H. Shen, Y. Wen, H. Yang, Stretched graphene tented by polycaprolactone and polypyrrole net–bracket for neurotransmitter detection, *Appl Surf Sci.* 396 (2017) 832–840. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.038>.
- [13] X.X. Wang, G.F. Yu, J. Zhang, M. Yu, S. Ramakrishna, Y.Z. Long, Conductive polymer ultrafine fibres via electrospinning: Preparation, physical properties and applications, *Prog Mater Sci.* 115 (2021) 100704. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100704>.
- [14] J. V. Patil, S.S. Mali, A.S. Kamble, C.K. Hong, J.H. Kim, P.S. Patil, Electrospinning: A versatile technique for making of 1D growth of nanostructured nanofibres and its applications: An experimental approach, *Appl Surf Sci.* 423 (2017) 641–674. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.116>.
- [15] K. Aruchamy, A. Mahto, S.K. Nataraj, Electrospun nanofibres, nanocomposites and characterization of art: Insight on establishing fibres as product, *Nano-Structures and Nano-Objects.* 16 (2018) 45–58. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.03.013>.
- [16] M. Bassyouni, M.H. Abdel-Aziz, M.S. Zoromba, S.M.S. Abdel-Hamid, E. Drioli, A review of polymeric nanocomposite membranes for water purification, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.* 73 (2019) 19–46. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.01.045>.
- [17] A. Bhatnagar, M. Sillanpää, A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water, *Chemical Engineering Journal.* 168 (2011) 493–504. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.103>.
- [18] J. Eom, Y. Kwak, C. Nam, Electrospinning fabrication of magnetic nanoparticles-embedded polycaprolactone (PCL) sorbent with enhanced sorption capacity and recovery speed for spilled oil removal, *Chemosphere.* 303 (2022). <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2022.135063>.
- [19] F. Wang, K. Liu, Y. Xi, Z. Li, One-step electrospinning PCL/ph-LPSQ nanofibrous membrane with excellent self-cleaning and oil-water separation performance, *Polymer (Guildf).* 249 (2022) 124858. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2022.124858>.
- [20] M. Irandoost, M. Pezeshki-Modaress, V. Javanbakht, Removal of lead from aqueous solution with nanofibrous nanocomposite of polycaprolactone adsorbent modified by nanoclay and nanozeolite,

- Journal of Water Process Engineering. 32 (2019) 100981. <https://doi.org/10.1016/J.JWPE.2019.100981>.
- [21] Y. Pang, J. Wang, Various electron donors for biological nitrate removal: A review, *Science of The Total Environment*. 794 (2021) 148699. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2021.148699>.
- [22] J. Zdarta, M. Staszak, K. Jankowska, K. Kaźmierczak, O. Degórska, L.N. Nguyen, E. Kijeńska-Gawrońska, M. Pinelo, T. Jesionowski, The response surface methodology for optimization of tyrosinase immobilization onto electrospun polycaprolactone–chitosan fibres for use in bisphenol A removal, *Int J Biol Macromol*. 165 (2020) 2049–2059. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2020.10.081>.
- [23] Y. Ding, W. Li, F. Zhang, Z. Liu, N. Zanzanizadeh Ezazi, D. Liu, H.A. Santos, Electrospun Fibrous Architectures for Drug Delivery, *Tissue Engineering and Cancer Therapy*, *Adv Funct Mater*. 29 (2019) 1–35. <https://doi.org/10.1002/adfm.201802852>.
- [24] G.M. Xiong, S. Yuan, J.K. Wang, A.T. Do, N.S. Tan, K.S. Yeo, C. Choong, Imparting electroactivity to polycaprolactone fibres with heparin-doped polypyrrole: Modulation of hemocompatibility and inflammatory responses, *Acta Biomater*. 23 (2015) 240–249. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.05.003>.
- [25] G. Liu, X. Chen, J. Liu, C. Liu, J. Xu, Q. Jiang, Y. Jia, F. Jiang, X. Duan, P. Liu, Fabrication of PEDOT:PSS/rGO fibres with high flexibility and electrochemical performance for supercapacitors, *Electrochim Acta*. 365 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137363>.
- [26] X. Liu, K. Li, C. Hou, H. Li, P. Chen, Q. Zhang, Y. Li, H. Wang, Poly-ε-caprolactone nanofibrous mats as electrolyte host for tailorable flexible electrochromic devices, *Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol*. 241 (2019) 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.02.001>.
- [27] S. Vandghanooni, M. Eskandani, Natural polypeptides-based electrically conductive biomaterials for tissue engineering, *Int J Biol Macromol*. 147 (2020) 706–733. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.249>.
- [28] D.J. Yun, J. Jung, K.H. Kim, H. Ra, J.M. Kim, B.S. Choi, J. Jang, M. Seol, Y.J. Jeong, Simultaneous increases in electrical conductivity and work function of ionic liquid treated PEDOT:PSS: In-depth investigation and thermoelectric application, *Appl Surf Sci*. 553 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149584>.
- [29] I. Song, N. Yeon Park, G. Seung Jeong, J. Hwan Kang, J. Hwa Seo, J.Y. Choi, Conductive channel formation for enhanced electrical conductivity of PEDOT:PSS with high work-function, *Appl Surf Sci*. 529 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147176>.
- [30] Y.J. Jo, S.Y. Kim, J.H. Hyun, B. Park, S. Choy, G.R. Koirala, T. il Kim, Fibrillary gelation and dedoping of PEDOT:PSS fibres for interdigitated organic electrochemical transistors and circuits, *Npj Flexible Electronics*. 6 (2022). <https://doi.org/10.1038/s41528-022-00167-7>.
- [31] A.F. al Naim, A.G. El-Shamy, Review on recent development on thermoelectric functions of PEDOT:PSS based systems, *Mater Sci Semicond Process*. 152 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.107041>.
- [32] B. Bessaire, M. Mathieu, V. Salles, T. Yeghoyan, C. Celle, J.P. Simonato, A. Brioude, Synthesis of continuous conductive PEDOT: PSS nanofibres by electrospinning: A conformal coating for optoelectronics, *ACS Appl Mater Interfaces*. 9 (2017) 950–957. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13453>.
- [33] P. Wang, M. Wang, J. Zhu, Y. Wang, J. Gao, C. Gao, Q. Gao, Surface engineering via self-assembly on PEDOT: PSS fibres: Biomimetic fluff-like morphology and sensing application, *Chemical Engineering Journal*. 425 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131551>.
- [34] E. Zampetti, S. Pantalei, A. Muzyczuk, A. Bearzotti, F. de Cesare, C. Spinella, A. Macagnano, A high sensitive NO₂ gas sensor based on PEDOT-PSS/TiO₂ nanofibres, *Sens Actuators B Chem*. 176 (2013) 390–398. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.10.005>.
- [35] C. Xu, S. Yang, P. Li, H. Wang, H. Li, Z. Liu, Wet-spun PEDOT:PSS/CNT composite fibres for wearable

- thermoelectric energy harvesting, *Composites Communications*. 32 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.coco.2022.101179>.
- [36] B.C. Shiu, Y.L. Liu, Q.Y. Yuan, C.W. Lou, J.H. Lin, Preparation and Characterization of PEDOT:PSS/TiO₂ Micro/Nanofibre-Based Gas Sensors, *Polymers (Basel)*. 14 (2022). <https://doi.org/10.3390/polym14091780>.
- [37] G. De Alvarenga, B.M. Hryniewicz, I. Jasper, R.J. Silva, V. Klobukoski, F.S. Costa, T.N.M. Cervantes, C.D.B. Amaral, J.T. Schneider, L. Bach-Toledo, P. Peralta-Zamora, T.L. Valerio, F. Soares, B.J.G. Silva, M. Vidotti, Recent trends of micro and nanostructured conducting polymers in health and environmental applications, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 879 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114754>.
- [38] A. Dominguez-Alfaro, M. Criado-Gonzalez, E. Gabirondo, H. Lasa-Fernández, J.L. Olmedo-Martínez, N. Casado, N. Alegret, A.J. Müller, H. Sardon, A. Vallejo-Illarramendi, D. Mecerreyes, Electroactive 3D printable poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-graft-poly(ϵ -caprolactone) copolymers as scaffolds for muscle cell alignment, *Polym Chem*. 13 (2022) 109–120. <https://doi.org/10.1039/D1PY01185E>.
- [39] J. Yin, Y. Bai, J. Lu, J. Ma, Q. Zhang, W. Hong, T. Jiao, Enhanced mechanical performances and high-conductivity of rGO/PEDOT:PSS/PVA composite fibre films via electrospinning strategy, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp*. 643 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128791>.
- [40] L. Ferlauto, P. Vagni, A. Fanelli, E.G. Zollinger, K. Monsorno, R.C. Paolicelli, D. Ghezzi, All-polymeric transient neural probe for prolonged in-vivo electrophysiological recordings, *Biomaterials*. 274 (2021) 120889. <https://doi.org/10.1016/j.BIOMATERIALS.2021.120889>.
- [41] X. He, J. Shi, Y. Hao, L. Wang, X. Qin, J. Yu, PEDOT:PSS/CNT composites based ultra-stretchable thermoelectrics and their application as strain sensors, *Composites Communications*. 27 (2021) 100822. <https://doi.org/10.1016/j.COCO.2021.100822>.
- [42] Q. Lei, J. He, D. Li, Electrohydrodynamic 3D printing of layer-specifically oriented, multiscale conductive scaffolds for cardiac tissue engineering, *Nanoscale*. 11 (2019) 15195–15205. <https://doi.org/10.1039/c9nr04989d>.
- [43] D. Iandolo, A. Ravichandran, X. Liu, F. Wen, J.K.Y. Chan, M. Berggren, S.H. Teoh, D.T. Simon, Development and Characterization of Organic Electronic Scaffolds for Bone Tissue Engineering, *Adv Healthc Mater*. 5 (2016) 1505–1512. <https://doi.org/10.1002/ADHM.201500874>.
- [44] V. Kumar, N.P. Suh, A process for making microcellular thermoplastic parts, *Polym Eng Sci*. 30 (1990) 1323–1329. <https://doi.org/10.1002/pen.760302010>.
- [45] F.F.A. Martini-Vvedensky, J.J.E.; Suh, N.N.P.; Waldman, Microcellular closed cell foams and their method of manufacture, (1982).
- [46] M.D. Abràmoff, P.J. Magalhães, S.J. Ram, Image processing with imageJ, *Biophotonics International*. 11 (2004) 36–41. <https://doi.org/10.1117/1.3589100>.
- [47] M.R. Moraes, A.C. Alves, F. Toptan, M.S. Martins, E.M.F. Vieira, A.J. Paleo, A.P. Souto, W.L.F. Santos, M.F. Esteves, A. Zille, Glycerol/PEDOT:PSS coated woven fabric as a flexible heating element on textiles, *J Mater Chem C Mater*. 5 (2017) 3807–3822. <https://doi.org/10.1039/C7TC00486A>.
- [48] D. Antiohos, G. Folkes, P. Sherrell, S. Ashraf, G.G. Wallace, P. Aitchison, A.T. Harris, J. Chen, A.I. Minett, Compositional effects of PEDOT-PSS/single walled carbon nanotube films on supercapacitor device performance, *J Mater Chem*. 21 (2011) 15987. <https://doi.org/10.1039/c1jm12986d>.
- [49] Y. Ren, L. Qing, L. Li, Hasichaolu, H. Zheng, K. Ou, Facile synthesis of highly conductive polymer fibre for application in flexible fringing field capacitive sensor, *Sens Actuators A Phys*. 342 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.sna.2022.113616>.
- [50] L.M. Lozano-Sánchez, I. Bagudanch, A.O. Sustaita, J. Iturbe-Ek, L.E. Elizalde, M.L. Garcia-Romeu, A. Elías-Zúñiga, Single-point incremental forming of two biocompatible polymers: An insight into their thermal and structural properties, *Polymers (Basel)*. 10 (2018). <https://doi.org/10.3390/polym10040391>.
- [51] D. Li, Y. Xia, Electrospinning of Nanofibres: Reinventing the Wheel?, *Advanced Materials*. 16 (2004)

- 1151–1170. <https://doi.org/10.1002/adma.200400719>.
- [52] R. Ekambaram, M. Sugumar, S. Karuppasamy, P. Prasad, S. Dharmalingam, Fabrication of wheatgrass incorporated PCL/chitosan biomimetic nanoscaffold for skin wound healing: In vitro and In silico analysis, *J Drug Deliv Sci Technol.* 71 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2022.103286>.
- [53] J. Lee, W. Choi, Surface Modification of Sulfur Cathodes with PEDOT:PSS Conducting Polymer in Lithium-Sulfur Batteries, *J Electrochem Soc.* 162 (2015) A935–A939. <https://doi.org/10.1149/2.0651506jes>.
- [54] Z. Lian, S.A. Epstein, C.W. Blenk, A.D. Shine, Carbon dioxide-induced melting point depression of biodegradable semicrystalline polymers, *Journal of Supercritical Fluids.* 39 (2006) 107–117. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2006.02.001>.
- [55] B. Rossi, C. de Menezes, Thaís, L. Do, A. Montanheiro, A. Da, G. Sampaio, Cristiane, Y. Koga-Ito, Gilmar, P. Thim, Larissa, S. Montagna, PCL/ β -AgVO₃ nanocomposites obtained by solvent casting as potential antimicrobial biomaterials, (2020). <https://doi.org/10.1002/app.50130>.
- [56] V. Mittal, T. Akhtar, G. Luckachan, N. Matsko, PLA, TPS and PCL binary and ternary blends: structural characterization and time-dependent morphological changes, *Colloid Polym Sci.* 293 (2015) 573–585. <https://doi.org/10.1007/s00396-014-3458-7>.
- [57] S.H. Chang, C.H. Chiang, F.S. Kao, C.L. Tien, C.G. Wu, Unraveling the Enhanced Electrical Conductivity of PEDOT:PSS Thin Films for ITO-Free Organic Photovoltaics, *IEEE Photonics J.* 6 (2014). <https://doi.org/10.1109/JPHOT.2014.2331254>.
- [58] D. Jucius, A. Lazauskas, V. Grigaliunas, R. Gudaitis, A. Guobiene, I. Prosycevas, B. Abakeviciene, M. Andrulevicius, Structure and properties of Dual-doped PEDOT:PSS multilayer films, *Materials Research.* 22 (2019). <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2019-0134>.
- [59] J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Ivaska, Electrochemical impedance spectroscopy of oxidized poly(3,4-ethylenedioxythiophene) film electrodes in aqueous solutions, 2000. www.elsevier.nl/locate/jelechem.
- [60] C. García-Hernández, C. García-Cabezón, F. Martín-Pedrosa, J.A. de Saja, M.L. Rodríguez-Méndez, Layered composites of PEDOT/PSS/nanoparticles and PEDOT/PSS/phthalocyanines as electron mediators for sensors and biosensors, *Beilstein Journal of Nanotechnology.* 7 (2016) 1948–1959. <https://doi.org/10.3762/bjnano.7.186>.
- [61] A.L. Soares, M.L. Zamora, L.F. Marchesi, M. Vidotti, Adsorption of catechol onto PEDOT films doped with gold nanoparticles: Electrochemical and spectroscopic studies, *Electrochim Acta.* 322 (2019) 134773. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134773>.
- [62] M.A. Bhat, R.A. Rather, A.H. Shalla, PEDOT and PEDOT:PSS conducting polymeric hydrogels: A report on their emerging applications, *Synth Met.* 273 (2021) 116709. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2021.116709>.
- [63] A.A. Arrieta, C. Apetrei, M.L. Rodriguez-Mendez, J.A. de Saja, Voltammetric sensor array based on conducting polymer-modified electrodes for the discrimination of liquids, *Electrochim Acta.* 49 (2004) 4553–4561. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.04.039>.
- [64] Y. Qian, C. Ma, S. Zhang, J. Gao, M. Liu, K. Xie, S. Wang, K. Sun, H. Song, High performance electrochemical electrode based on polymeric composite film for sensing of dopamine and catechol, *Sens Actuators B Chem.* 255 (2018) 1655–1662. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.08.174>.

Supporting Information: Tuning the Electrochemical Response of PCL-PEDOT:PSS Fibres-based Sensors by Gas Dissolution Foaming

Suset Barroso-Solares ^{a,b,c,*}, Javier Pinto ^{a,b,c}, Coral Salvo-Comino ^{b,d}, Daniel Cuadra-Rodríguez ^a, Cristina Garcia-Cabezon ^{b,d}, Miguel Angel Rodriguez-Perez ^{a,b}, and Maria Luz Rodriguez-Mendez ^{b,d}

^a Cellular Materials Laboratory (CellMat), Condensed Matter Physics, Crystallography, and Mineralogy Department, Faculty of Science, University of Valladolid (Spain)

^b BioEcoUVA Research Institute on Bioeconomy, University of Valladolid (Spain)

^c Archaeological and Historical Materials (AHMAT) Research Group, Condensed Matter Physics, Crystallography, and Mineralogy Department, Faculty of Science, University of Valladolid (Spain)

^d Group UVaSens, Escuela de Ingenierías Industriales, Universidad de Valladolid, Paseo del Cauce, 59, 47011 Valladolid, Spain

S1. Sensor morphology

SEM micrographs of the PCLSolid_PEDOT:PSS and PCLFoamed_PEDOT:PSS sensors show the presence of bridges between fibres created by the coating layers of PEDOT:PSS (**Figure S1**).

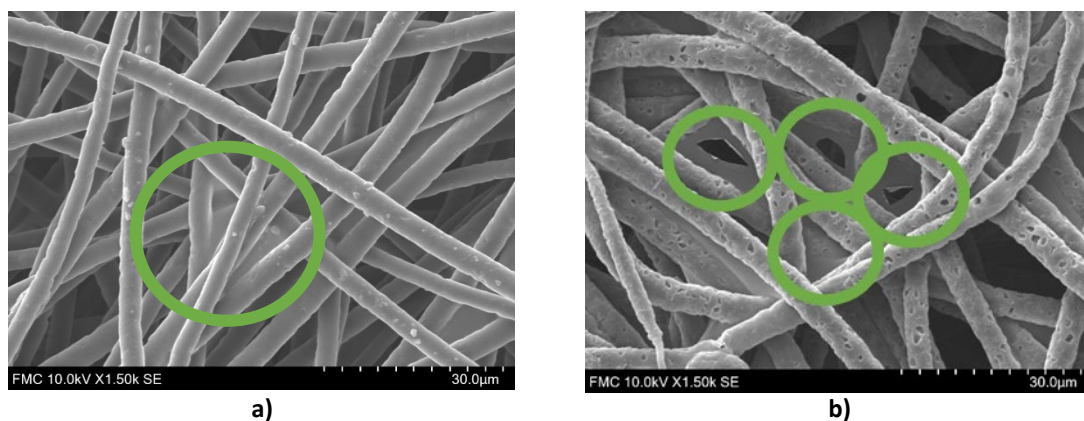


Figure S1. SEM micrographs of the **a)** surface of PCLSolid_PEDOT:PSS and **b)** PCLFoamed_PEDOT:PSS sensors, showing the presence of bridges between the fibres (indicated by the surrounding green circles).

S2. SEM-EDS of PCL_PEDOT:PSS Sensors

The presence of PEDOT:PSS on the surface of the different sensors was identified by the presence of sulphur atoms on its surface by SEM-EDS. **Figure S2, S3, S4,** and **S5** show the SEM micrographs and EDS spectrums of the surface of PCLSolid, PCLSolid_PEDOT:PSSs, PCLFoamed_PEDOT:PSS, and PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed sensors, respectively. Showing only

the presence of Carbon (C) and Oxygen (O) in the PCLSolid sensor, whereas all the other sensors evince the presence of Sulphur (S), from the PEDOT:PSS coating layer, in their surfaces.

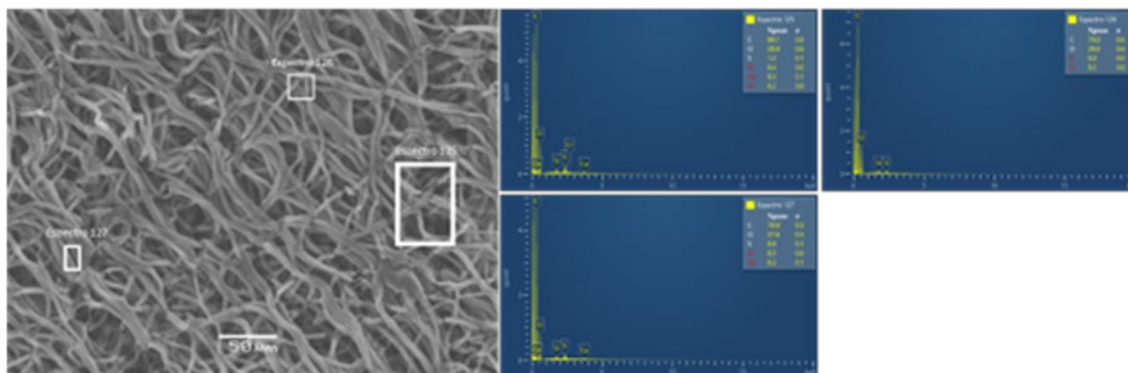


Figure S2. SEM micrographs and EDS spectra (Carbon (C), Oxygen (O)) from the surface of PCLSolid sensor.

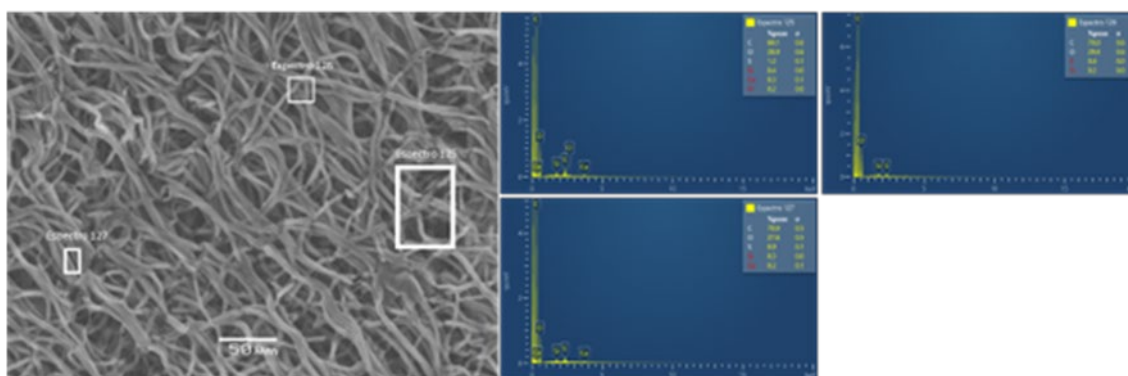


Figure S3. SEM micrographs and EDS spectra (Carbon (C), Oxygen (O), Sulphur (S)) from the surface of PCLSolid_PEDOT:PSS sensors.

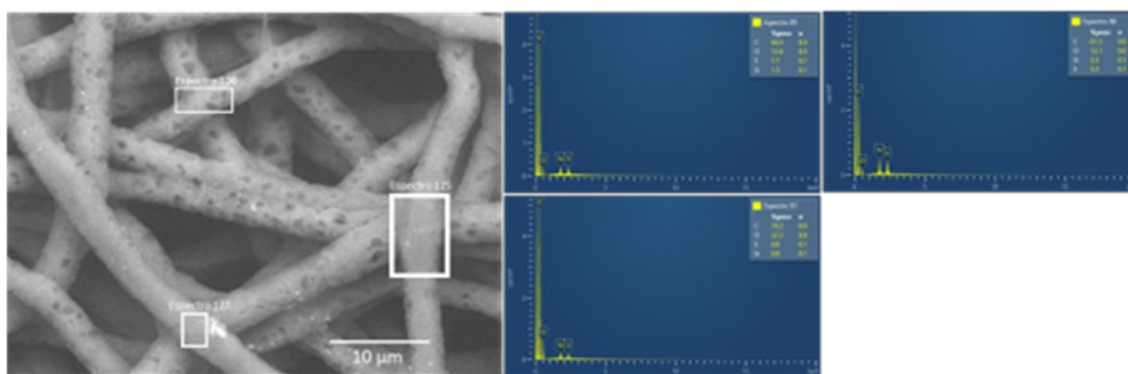


Figure S4. SEM micrographs and EDS spectra (Carbon (C), Oxygen (O), Sulphur (S)) from the surface of PCLFoamed_PEDOT:PSS sensors.

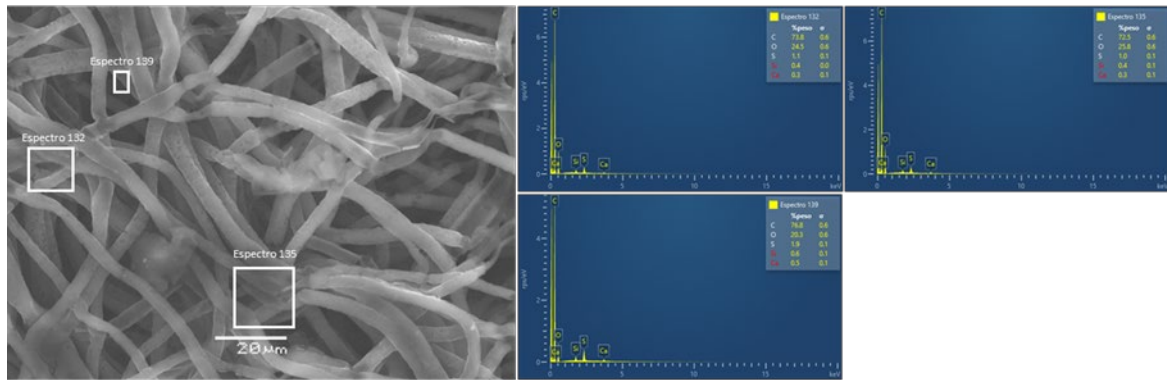


Figure S5. SEM micrographs and EDS spectra (Carbon (C), Oxygen (O), Sulphur (S)) from the surface of PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed sensors.

S3. Stability of PCL_PEDOT:PSS Sensors

Figure S6 shows the surface morphology of the fibres before and after the electrochemical studies. It can be observed that the morphology and diameter of the fibres remained rather constant, indicating the stability of the fibres.

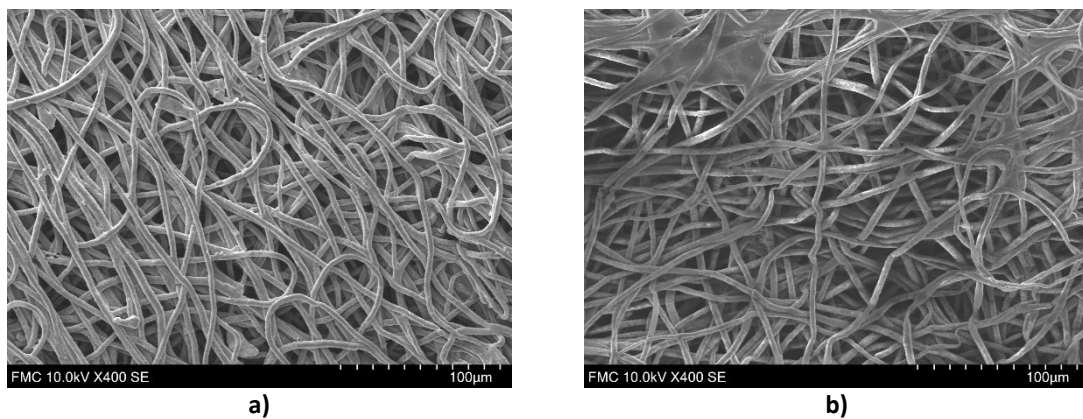


Figure S6. SEM micrographs of the surface of the PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed sensors a) before and b) after the electrochemical analysis.

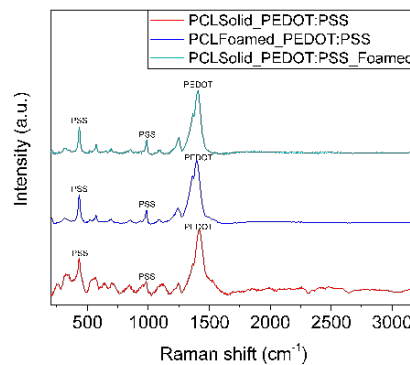


Figure S7. Raman spectra of the surface of the fibres of each of the sensors coated with PEDOT:PSS after the electrochemical studies, showing the stability of the PEDOT:PSS coating.

Moreover, all the sensors coated with PEDOT:PSS were analysed after the electrochemical studies by Raman spectroscopy (**Figure S7**). Following this approach, the stability of the PEDOT:PSS coating after the electrochemical study was proved by finding the presence of the PEDOT:PSS in all the studied areas and samples.

S4. Sensors reproducibility

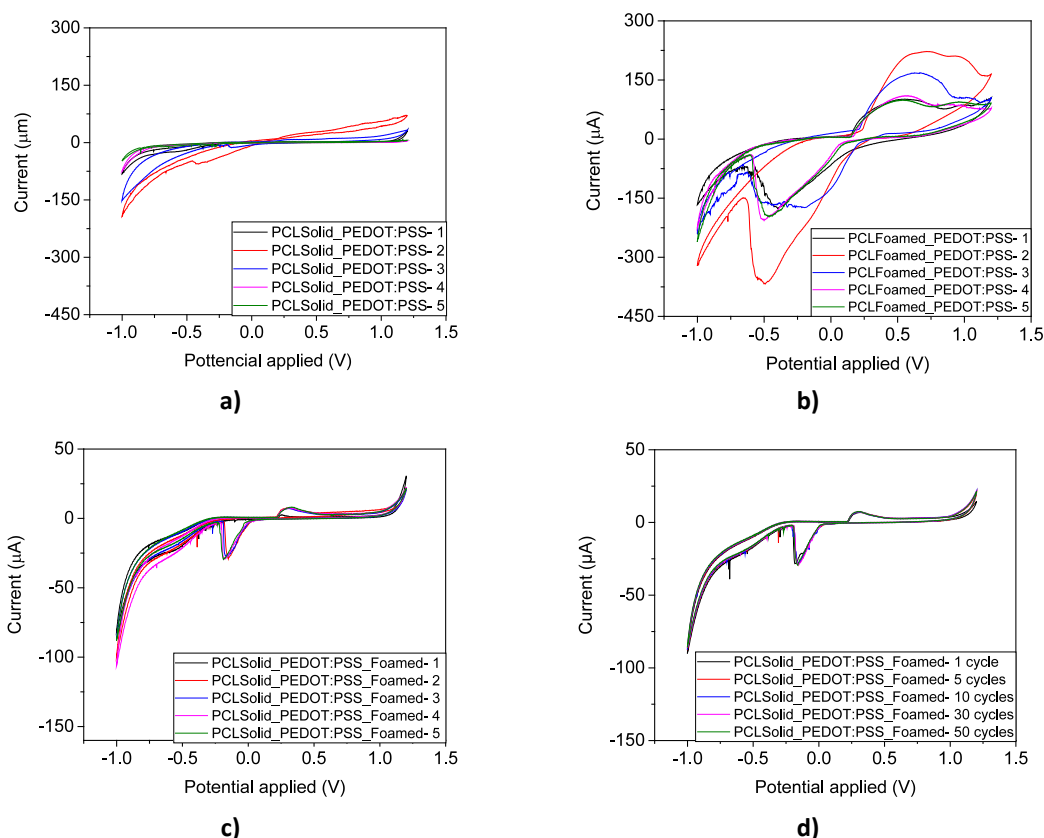


Figure S8. Cyclic voltammograms showing the results obtained for 5 sensors of each type, at scan rate 100 mV/s immersed in 0.1 mol/L KCL of the **a)** PCLSolid_PEDOT:PSS, **b)** PCLFoamed_PEDOT:PSS, and **c)** PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed sensors. **d)** Reproducibility of PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed sensor in successive cycles (up to 50).

Figure S8a, b and **c**, show the results obtained by cyclic voltammograms performed on different PCLSolid_PEDOT:PSS, PCLFoamed_PEDOT:PSS, and PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed sensors (5 of each type), showing that although the main features of their response are stable, their reproducibility is lower than the obtained for the PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed sensor. Also, at **Figure S8d**, the response of the PCLSolid_PEDOT:PSS_Foamed sensors at different successive cycles (up to 50) can be found.

A Solvent-Free Methodology to Produce Open-Cell Porous Membranes with Control on the Dense Layer Thickness

D. Cuadra-Rodríguez ^{a,*}, C. Soto ^{b,c}, F.J. Carmona ^{b,c}, A. Tena ^{b,c}, L. Palacio ^{b,c}, M. A. Rodríguez-Pérez ^{a,d}, J. Pinto ^{a,d,e,*}

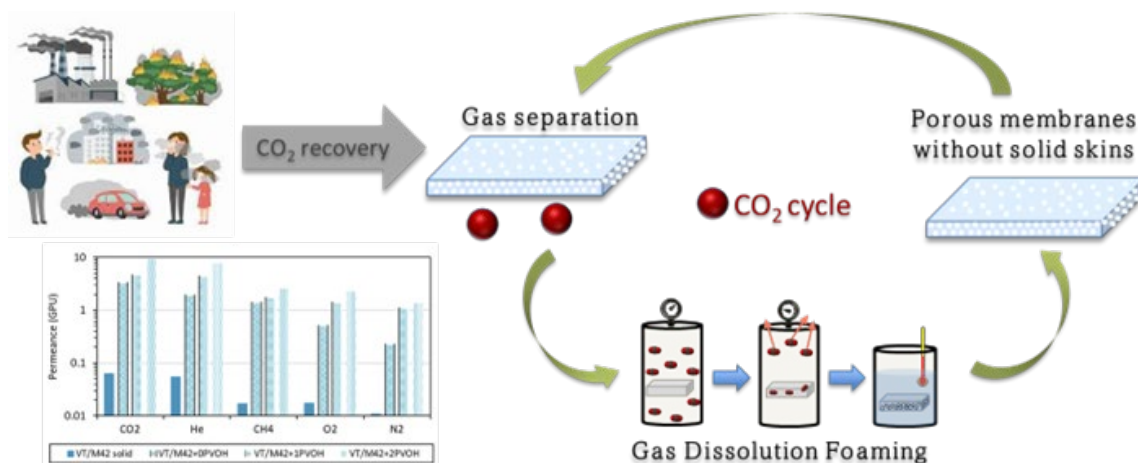
^a Cellular Materials Laboratory (CellMat), Condensed Matter Physics Department, University of Valladolid, Paseo Belén 7, 47011, Valladolid, Spain. Email: dcuadra@fmc.uva.es,

^b Surfaces and Porous Materials (SMAP), Associated Research Unit to CSIC. University of Valladolid, Facultad de Ciencias, Paseo Belén 7, 47011 Valladolid, Spain.

^c Institute of Sustainable Processes (ISP), University of Valladolid, 47011 Valladolid, Spain.

^d BioEcoUVA Research Institute on Bioeconomy, University of Valladolid, 47011 Valladolid, Spain. Email: jpinto@fmc.uva.es

^e Archaeological and Historical Materials (AHMAT) Research Group, University of Valladolid, Paseo de Belén 7, 47011 Valladolid, Spain



Keywords

Gas separation; Permeance; Open-Cell nanostructures; Gas barrier approach; Skinless nanocellular foams.

Abstract

A new approach to produce porous membranes with dense or porous top layer is proposed in this work by employing a solvent-free method. PMMA/MAM formulations were selected as a base material in order to create open-cell and close-cell structures by gas dissolution foaming employing CO₂ as a blowing agent. Furthermore, by introducing the gas diffusion barrier

approach to CO₂ dissolution foaming, it is possible to control the thickness of the dense layer in both edges, obtaining defect-free membranes. The effectiveness of nanocellular polymers as gas separation membranes was evaluated. In this way, the permeability, selectivity, and permeance were correlated to the cellular structure (open or close-cell) as well as to the dense layer thickness. Furthermore, the effective thickness of the selective layer has been calculated from gas permeability measurements, obtaining an accurate control of that parameter from the tuneable cellular structure. Therefore, membranes composed of desired selective layer and a porous structure as a mechanical support are produced by a solvent-free methodology.

1. Introduction

The industry is unstoppable evolving towards more sustainable processes. Ideally, the new methodologies will keep or even enhance the competitiveness of the process by improving the material properties and reducing their footprint [1,2]. Some industrial processes (e.g., fabrication, energy consumption, transport...) involve the use or generation of some pollutants such as mixes of gases, which, instead of being released to the atmosphere, should be disaggregated and stored properly for further using [3,4]. Aiming the conversion into a more sustainable and circular economic model, membrane-based processes are presented as a key-enabling technology, allowing industries to retain competitiveness and replacing conventional energy-intensive techniques [4,5]. Membranes can remove selectively an undesired element, i.e., from the emitting source, preventing the emission of this component. In fact, gas separation membranes are widely employed for capturing or isolating a single gas from a mixture. Although the gas separation technique was discovered in the early 19th century, the first generation of membranes were not fabricated by the industry with that specific purpose until several decades ago [6–11].

Traditionally, gas separation performances are evaluated as thick dense films with thicknesses around 50-150 μm . Their performance for the separation of a specific gas mixture is evaluated by the relationship between their permeability and selectivity according to the upper bond established by Robeson in 1991 [12]. However, the permeance (gas flux), rather than permeability, has pointed out as more highlighted property in industrial scenarios with the aim of raising the real gas flux through the membrane without losing selectivity [13–15]. In this case, the membranes are generally formed by very thin selective layer, 0.3 to 0.5 μm , placed on top of porous supports which provide mechanical strength. Therefore, the two main possibilities in the development of gas separation membranes are: the designing of composite membranes (i.e., several layers with different properties, function, and porosity); thin film composites with a thin defect-free film as a selective layer on top of a porous strong substrate as a mechanical support [3,6,16]; or the

formation of asymmetric membranes where the porous substrate and the dense layer are formed by the same material in a single step.

The production of thinner membranes, especially in the selective layer (or layers), leaves several advantages such as the reduction of the material and production costs, or the increase in permeance for enhancing the effectiveness of the membranes in industrial processes [13,17]. This has been probe in multiple research works, Xiang et al. [18] increased the CO₂ permeance in composite membranes by reducing the thickness of the selective layer from 1 μm to 200 nm. Peter et al. [19] achieved values around 37 GPU (Gas Permeation Unit) in CO₂ permeance by introducing a gutter layer between the selective and support layers as well as decreasing its thickness. On the other hand, high-permeable membranes up to 1887 GPU of permeance of CO₂ were obtained from composites membranes with functionalized layers [20]. In another approximation, Yave et al. [21] reached CO₂ permeances around 2000 GPU in membranes based on multiblock copolymers with high affinity to this gas. Taking benefit of the CO₂-philicity [22], an especial feature in gas separation procedures, some works also enhanced the permeance through membranes [23–26].

In despite of the interesting advantages offered by multilayer composites and thin film membranes, the fabrication of extremely thin dense layers (0.1-0.5 μm) presents some difficulties such as, the presence of defects, the complexity of the process by assembling several layers, or the use of hazardous solvents in the fabrication techniques [3,27]. The non-equilibrium fabrication processes may lead to the generation of defects which is very challenging in the case of very thin selective layers [28,29]. Over the time, this situation changes due to the rearrangement of the polymer chains approaching to a more thermodynamically stable state [6,27,30]. On the other hand, the production of thin film composites includes complicated and non-green techniques which involve hazardous solvents to place the different layers [31,32].

From this overview, the main challenge in the fabrication of membranes for gas separation applications is to produce integral asymmetric membranes with a thin dense layer together with a bulk porous structure in a single, straightforward, and solvent-free methodology. Following these requirements, a potential solution could be reached using cellular polymers, which are lightweight materials composed of both gas and solid phases with cell sizes from hundreds of microns to tens of nanometers [33–35]. In particular, cellular structures produced by gas dissolution foaming, a physical gas dissolution without involving harmful pollutants, can be created from a wide range of polymers and easily tuned by the foaming parameters. Their morphology uses to show a symmetric cellular structure in a sandwich-like form: a homogenous cellular structure in the centre which represent the major of the sample and solid skins in the

borders with thicknesses around tens to hundreds of microns [36,37]. This kind of structures could perform as gas separation membranes, acting the solid skin as a selective layer and the cellular core as a strong mechanical support. However, some challenges such as the large thickness of the solid skins, the cell interconnectivity, or the impossibility of foaming thin films have been hindering the extensive application of cellular polymers in gas separation. In our recent work, those limitations have been overcome allowing the control of the solid skin thickness and enabling the foaming in thin films by employing the gas barrier approach [38]. This technique consists of keeping as much CO₂ concentration as possible into the polymeric structure at the foaming time by employing a gas diffusion barrier on the top and/or bottom sides of the film. Furthermore, thin films and micrometric fibres were foamed for first time by employing the same approach, obtaining homogenous cellular structures similar to bulk pieces and hollow fibres, respectively [38,39].

On the other hand, different strategies developed in gas dissolution foaming enabled to interconnect the cells creating an open-cell structure. For instance, Pinto et al. [40] produced open-cell nanocellular structures from block copolymer nanocomposites (PMMA/MAM) by gas dissolution foaming based on the heterogeneous nucleation approach [41–43]. The inner cellular structure presented cell interconnectivity. Nevertheless, the huge thickness of the solid skins in the edges hindered in that moment their use in applications such as filtration or gas separation.

Therefore, the interconnection between the inner cellular structure and the external medium, and the control on the thickness of the solid skins could allow their application as gas separation membranes. In this work, this new methodology has been used to obtain gas permeation membranes fabricated by solvent-free techniques. By the gas barrier approach, it was possible to modify the selective layer thickness. In all the cases, a porous structure, acting as a mechanical support, was obtained. Then, this solvent-free approach allows to form a selective layer supported in an open porous structure by using a CO₂ foaming process in a single step. Porous PMMA/MAM composites were produced from two different compositions and the permeability properties were studied by time-lag measurements using several gases (e.g., helium, nitrogen, oxygen, methane, and carbon dioxide). The gas permeance was analysed as a function of the porous structure and the presence (or not) of the dense selective layer.

2. Experimental section

2.1 Materials

Two different formulations of poly(methyl methacrylate) (PMMA) and methyl methacrylate-*b*-butyl acrylate-*b*-methyl methacrylate (MAM) triblock copolymer were selected for producing the PMMA/MAM blends. PMMA V825T (VT), MAM M42, and MAM M53 were purchased from ARKEMA company (Colombes, France), while PMMA 8N were purchased from EVONIK (Darmstadt, Germany). The main characteristics of the PMMAs and MAMs such as the thermal properties, the molecular weight, the poly(butyl acrylate) (PBA) content, among other can be found in the *Supporting Information (Section S1, Table S1)*.

On the other hand, poly(vinyl alcohol) (PVOH) MOWIFLEX C17, purchased from Kuraray Europe (Hattersheim am Main, Deutschland), was employed as a gas diffusion barrier on the polymer surfaces according to the PVOH technique [38]. Besides, a medical grade of CO₂ (99.9% purity) was employed as a blowing agent for foaming experiments. After the foaming process, deionized water was employed to remove the PVOH from the surfaces of the membranes.

2.2 Fabrication of the membranes

The compositions of PMMA/MAM employed were selected according to the expected cellular structures (open- and close-cell). Following this criterion, polymer structures resulting in open-cell nanostructures (VT/M42) and close-cell mesostructured with open cells inside (8N/M53). Both formulations, VT/M42 and 8N/M53, were mixed in 15/85 weight content and dissolved in chloroform at 10 wt.%. Afterwards, the solid films fabricated by the solvent casting method were cut in 3x3 cm² pieces with thicknesses around 400 μm. **Table 1** shows the PMMA/MAM films used as solid precursors to fabricate porous membranes. In addition, the external surfaces of the films with the largest area were coated with a PVOH layer by solvent casting method (**Figure 1**). A PVOH/water-based solution 1/4 was used to coat the surfaces with the aim of avoiding the appearance of the non-foamed solid skins in those borders during the foaming.

Table 1
PMMA/MAM formulations for producing solid films.

PMMA/MAM	Content (wt.%)	Solid density (g/cm ³)	Thickness (μm)
VT/M42 solid	15/85	1.096	421 ± 25
8N/M53 solid	15/85	1.156	381 ± 19

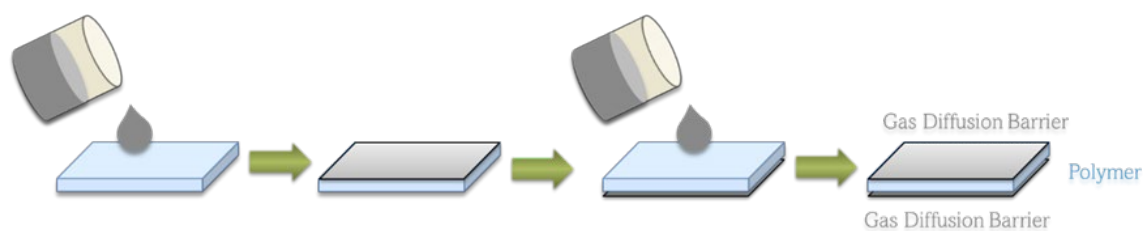


Figure 1. Scheme of the methodology for incorporating the gas diffusion barrier to both top and bottom sides of the polymer.

On the other hand, the porous membranes were produced by gas dissolution foaming using a high-pressure vessel (model PARR 4760) provided by Parr Instrument Company (Moline, IL, USA). Saturation conditions were fixed at 30 MPa and 40 °C and PMMA/MAM films were foamed in one-step foaming process. Thus, the gas barrier approach applied to gas dissolution foaming has allowed producing porous membranes with none, one, or two solid skins (**Table 2**). More details about the use of the PVOH technique in gas dissolution foaming can be found elsewhere [38].

Table 2

PMMA/MAM porous membranes fabricated in this work.

Name	Gas barrier approach	Thickness (μm)
VT/M42+0PVOH	No	671 \pm 60
VT/M42+1PVOH	One side	1182 \pm 77
VT/M42+2PVOH	Two sides	1010 \pm 82
8N/M53+0PVOH	No	603 \pm 47
8N/M53+1PVOH	One side	820 \pm 71
8N/M53+2PVOH	Two sides	981 \pm 78

2.3 Characterization techniques

2.3.1 Solid and foam densities

Density of the solid samples was measured with a gas pycnometer (Mod. AccuPyc II 1340, Micromeritics, Norcross, GA, USA). Foams density was measured using the water-displacement method based on Archimedes' principle, employing a density determination kit for an AT261 Mettler-Toledo balance (Columbus, OH, USA). Relative density has been calculated from the relationship between the foam density and the solid density.

2.3.2 Cellular structure

Cellular structure of PMMA/MAM membranes (cell density (N_v) and cell size (Φ)) was analyzed from micrographs by Scanning Electron Microscopy (SEM) using a Merlin SEM (Zeiss, Germany). The SEM was operated at an accelerating voltage of 1.5 kV and a probe current of 35 pA, using a high efficiency Everhart-Thornley (HE-S2) and an InLens secondary electron detector. First, samples were cooled in liquid nitrogen and then fractured to expose the inner cellular structure without damage. Before the measurement, the specimens were dried in vacuum and the surfaces to visualize (both cross-section and external surfaces achieved in samples with or without PVOH barrier) were sputter-coated with 1.5 nm platinum using a CCU-010 coating device (Safematic, Switzerland). Cross-section SEM micrographs were used in combination with a specific software based on ImageJ/FIJI for the detailed characterization of the cellular structure [44]. First, cell density (N_v) in three dimensions was calculated using Kumar's theoretical approximation [45] according to **Equation 1**.

$$N_v = \left(\frac{n}{A}\right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{Equation 1}$$

Where N_v is the cell density (3D), n is the number of cells, and A is the analyzed area. On the other hand, cell size (Φ) was calculated as the average value of the cell diameter measurements from SEM micrographs in two different regions for at least 50 cells in each [44].

2.3.3 Solid skins thickness

The solid skin thickness (l) was directly measured from the cross-section SEM micrographs employing ImageJ/FIJI software [46] according to a procedure previously published [38]. The average thickness of non-foamed skins for each top and bottom surfaces are provided in this work. **Figure 2** shows an example of the methodology followed for measuring the solid skin thicknesses.

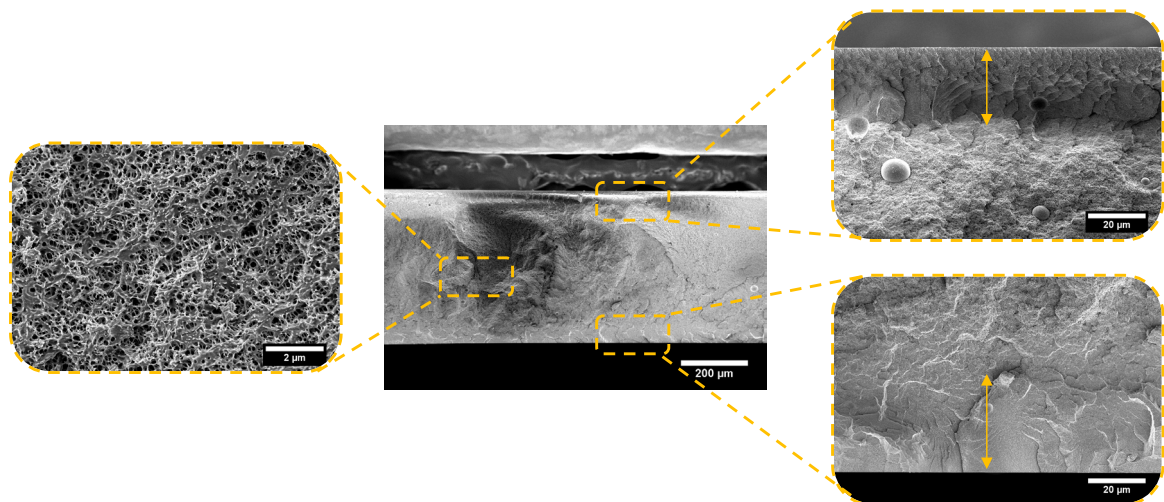


Figure 2. Example of SEM micrographs from a porous membrane with solid skins in the borders and a foamed core.

2.3.4 Membrane thickness

The thickness of the solid and the porous membranes was measured by a coating thickness measuring instrument (Dualscope® MPOR from Fischer).

2.3.5 Time-lag measurements

Gas permeability measurements were performed by a constant-volume gas permeator device based on the time-lag methodology [47]. A scheme of the gas permeator system is showed in the **Figure 3**.

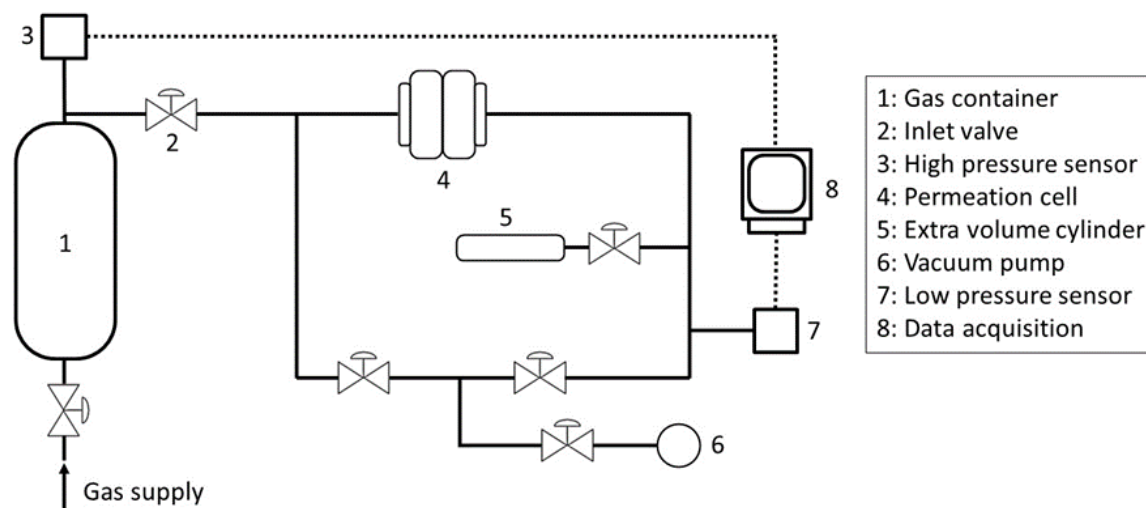


Figure 3. Scheme of the constant-volume gas permeator employed in gas permeability measurements.

Time-lag methodology is based on the transient flow gas through the membrane located into the permeation cell due to the pressure difference between both sides (upstream and downstream). Gas diffusion can be considered as a Fickian behavior with a constant gas diffusion coefficient (D) through a constant membrane thickness (l), i.e., neglecting the possible swelling effects. From the pressure difference measurements between both upstream and downstream sides, it exits a characteristic time (time-lag, t_0) which allows calculate the diffusion coefficient from **Equation 2** [48,49].

$$t_0 = \frac{l^2}{6D} \quad \text{Equation 2}$$

On the other hand, gas permeability coefficient (P) is calculated from the flow rate in the downstream (**Equation 3**), expressed in Barrers (Ba) [1 Barrer = 10^{-10} (cm^3 (STP) \cdot cm) / ($\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$)].

$$P = \frac{273}{76} \cdot \frac{V l}{A T p_0} \cdot \frac{dp}{dt} \quad \text{Equation 3}$$

Where V is the volume of the low-pressure side, A is the effective area of the membrane, p_0 is the pressure of the high-pressure side, T is the temperature, and dp/dt is referred to the pressure variation as a function of the time in the downstream side.

For time-lag measurements, solid and porous membranes were cut in circles (2.5 cm of diameter) for being coupled in the permeation cell. However, the effective area of the gas flux through the membrane was 2.2 cm². First, the gas permeator was maintained under vacuum during 24 hours for ensuring the total evacuation of the air inside itself and also in the membrane. Then, gas permeability measurements were carried out at a constant pressure and temperature (3 bar and 35 °C) for helium, nitrogen, oxygen, methane, and carbon dioxide.

Finally, the key parameters for characterizing the membranes such as the selectivity (α) for a pair of gases and the permeance (G) were calculated from **Equation 4** and **Equation 5**, respectively. Where the ideal selectivity for a pair of gases is defined as the permeability ratio between the faster permeating gas (P_a), and the slower permeating gas, (P_b). The permeance (G) is expressed in Gas Permeation Units, [1 GPU = 10⁻⁶ (cm³ (STP)) / (cm² · s · cmHg)] [13].

$$\alpha_{a/b} = \frac{P_a}{P_b} \quad \text{Equation 4}$$

$$\text{Permeance (GPU)} = \frac{P (Ba)}{l (\mu m)} \quad \text{Equation 5}$$

3. Results

3.1 Cellular structure

The cellular structure of the produced PMMA/MAM membranes has been analyzed from the SEM micrographs. **Figure 4** shows the cellular structure of VT/M42 and 8N/M53 formulations by employing or not the gas barrier approach. Besides, the relative density, the cell density, and the cell size according to those SEM micrographs are displayed in **Table 3**.

VT/M42 membranes present a homogenous open-cell nanocellular structure (**Figure 4a**, **Figure 4c**, and **Figure 4e**) with cell densities over 10¹³ cells/cm³ and cell sizes around 130 nm (**Table 3**). It is important to point out that cell density in open-cell foams is a parameter quite inaccurate since the morphology of one cell is clearly undefined due to its interconnection to each other. Therefore, slight changes are obtained in cell density (N_v) while the relative density decreases in VT/M42+1PVOH and VT/M42+2PVOH due to the whole foaming reached in the edges. The formation of a porous structure along to complete area of the film is promoted by a gas

concentration increment in the edges allowing the foaming also in these regions and obtaining samples with larger expansion [38].

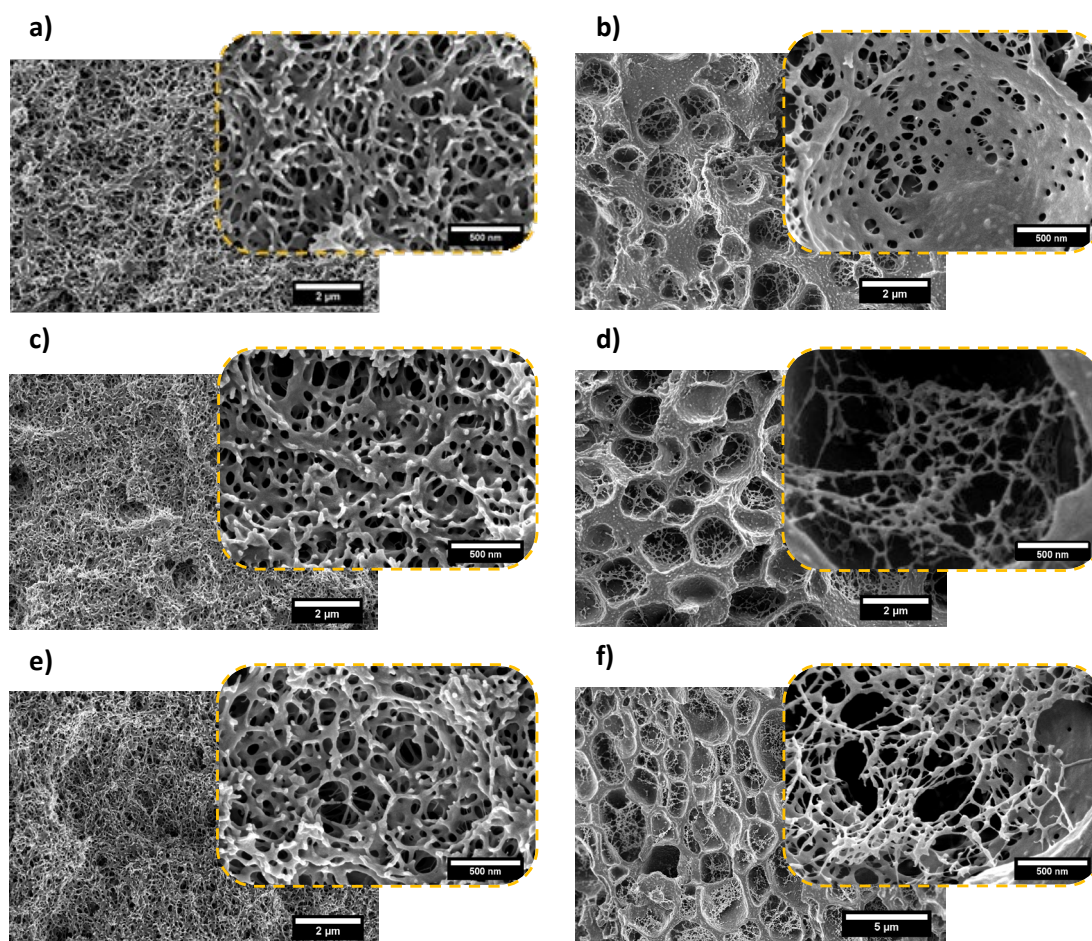


Figure 4. SEM micrographs of VT/M42 and 8N/M53 formulations. **a)** VT/M42+0PVOH, **b)** 8N/M53+0PVOH, **c)** VT/M42+1PVOH, **d)** 8N/M53+1PVOH, **e)** VT/M42+2PVOH, and **f)** 8N/M53+2PVOH.

Table 3

Relative density, cell density, and cell size of the PMMA/MAM membranes (VT/M42 and 8N/M53) without PVOH on the surfaces (+0PVOH), with PVOH on one surface (+1PVOH), and with PVOH on two surfaces (+2PVOH).

Name	Relative density	Cell density (cell/cm ³)	Cell size (nm)
VT/M42+0PVOH	0.816 ± 0.002	$(1.75 \pm 0.21) \cdot 10^{13}$	131 ± 48
VT/M42+1PVOH	0.765 ± 0.001	$(2.19 \pm 0.28) \cdot 10^{13}$	123 ± 35
VT/M42+2PVOH	0.737 ± 0.002	$(2.78 \pm 0.33) \cdot 10^{13}$	130 ± 46
8N/M53+0PVOH	0.571 ± 0.001	$(6.24 \pm 0.53) \cdot 10^{11}$	1110 ± 330
8N/M53+1PVOH	0.479 ± 0.001	$(5.70 \pm 0.42) \cdot 10^{11}$	1340 ± 344
8N/M53+2PVOH	0.387 ± 0.001	$(1.66 \pm 0.59) \cdot 10^{11}$	1880 ± 594

On the other hand, a complex cellular structure was obtained in 8N/M53 formulations: an open-cell nanocellular structure (not taken into account in N_v) was formed inside of the micropores which build a mesostructure, apparently close-cell, presenting lower cell densities than VT/M42 membranes (around 10^{11} cells/cm³) and larger cell sizes (around 1-2 μm). Recently, Demewoz et al. [50] obtained similar bimodal structures from PMMA/TPU blends, affirming that the 'bouquet-like structure' was formed by a combination of spinodal decomposition from PMMA-CO₂ and nucleation from TPU particles [51,52]. However, the differences between the cellular structures obtained in this work (**Figure 4**) seem to be more related to the physical properties of the MAM phase. On the one hand, M53 presents higher viscoelastic properties that are associated to higher PBA contents (the soft phase of MAM) allowing higher expansion ratios while M42 shows more rigidity in the cell growth. For supporting that discussion, similar open-cell nanocellular structures were achieved for M42 and M53 blends at lower temperature (30 °C), demonstrating that the rheologic properties as a function of the saturation temperature has a decisive impact on the cell growth. In this way, Pinto et al. [53] attributed the relative density and cell density reductions to cell coalescence promoted by raising the saturation temperature in PMMA/MAM blends. To sum up, open-cell nanocellular structures and bimodal (open-cell nanocellular and close-cell mesoporous) structures were produced in all the situations (none, one, or two dense layers).

3.2 Dense layers thickness

The use of the gas barrier approach on the polymer films determinates the appearance of the dense layers. The thicknesses of the dense layers of the PMMA/MAM membranes are displayed in **Table 4**.

Table 4

Results of the top and bottom solid skin thickness of PMMA/MAM porous membranes. In '+1PVOH' membranes the PVOH was located on the bottom surface.

Name	Top dense layer (μm)	Bottom dense layer (μm)	Top cell size (μm)	Bottom cell size (μm)
VT/M42+0PVOH	26.0 \pm 4.2	30.6 \pm 7.1	-	-
VT/M42+1PVOH	25.7 \pm 5.6	2.1 \pm 0.4	-	2.3 \pm 1.1
VT/M42+2PVOH	1.3 \pm 0.3	1.7 \pm 0.3	1.2 \pm 0.9	2.5 \pm 1.2
8N/M53+0PVOH	52.9 \pm 1.4	60.0 \pm 4.7	-	-
8N/M53+1PVOH	39.8 \pm 4.2	3.9 \pm 1.7	-	1.2 \pm 0.4
8N/M53+2PVOH	3.8 \pm 2.0	2.1 \pm 1.5	1.0 \pm 0.5	0.9 \pm 0.4

In VT/M42 membranes the typical solid skin thicknesses without using the gas barrier approach are in the range between 25-30 μm in each side (**Figure 5, Table 4**). On the contrary, the thickness of the dense layer was successfully reduced until 1 μm in the side whereby the gas diffusion barrier was applied. Similarly, solid skins in 8N/M53+0PVOH membrane resulted above 50 μm (**Figure 6, Table 4**) while the thickness was again reduced to 1 μm by employing the gas diffusion barrier on those surfaces (8N/M53+1PVOH and 8N/M53+2PVOH).

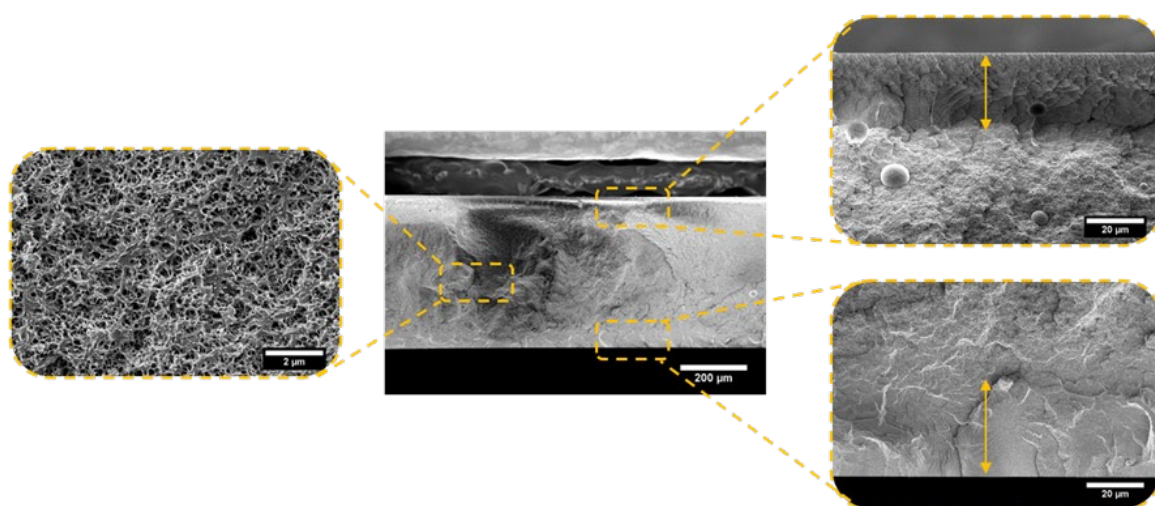


Figure 5. Morphology of the VT/M42 membrane along the thickness: homogeneous cellular structure in the centre and dense layer in the edges.

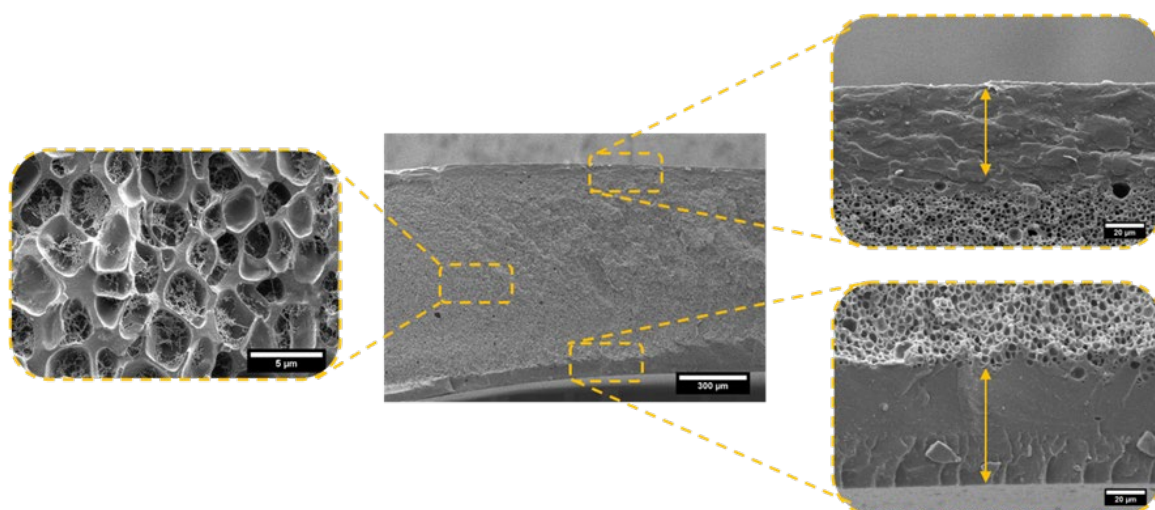


Figure 6. Morphology of the 8N/M53 membrane along the thickness: homogeneous cellular structure in the centre and dense layer in the edges.

Moreover, the analysis of the surface morphology aroused that a porous distribution was obtained on the surfaces which were coated with the gas diffusion barrier, while smooth solid surfaces were found in the others (**Figure 7**). The gas diffusion barrier not only promotes an increase of the CO_2 gas concentration next to the edges of the films, but the accumulation of the gas molecules in the polymer-PVOH interface allows creating pores on the surfaces by

heterogeneous nucleation [38]. The average diameter of the pores is around 1-2 μm , quite similar to the solid skin thicknesses previously measured (**Table 4**). Thus, we can assume that solid skins were completely removed (i.e., thicknesses in the same order of magnitude of the pores distributed along this layer) from those borders whereby the gas diffusion barrier was employed. Therefore, the gas dissolution foaming in combination to the gas barrier approach allows to achieve open porous membranes with full control on the formation of dense layers in the edges.

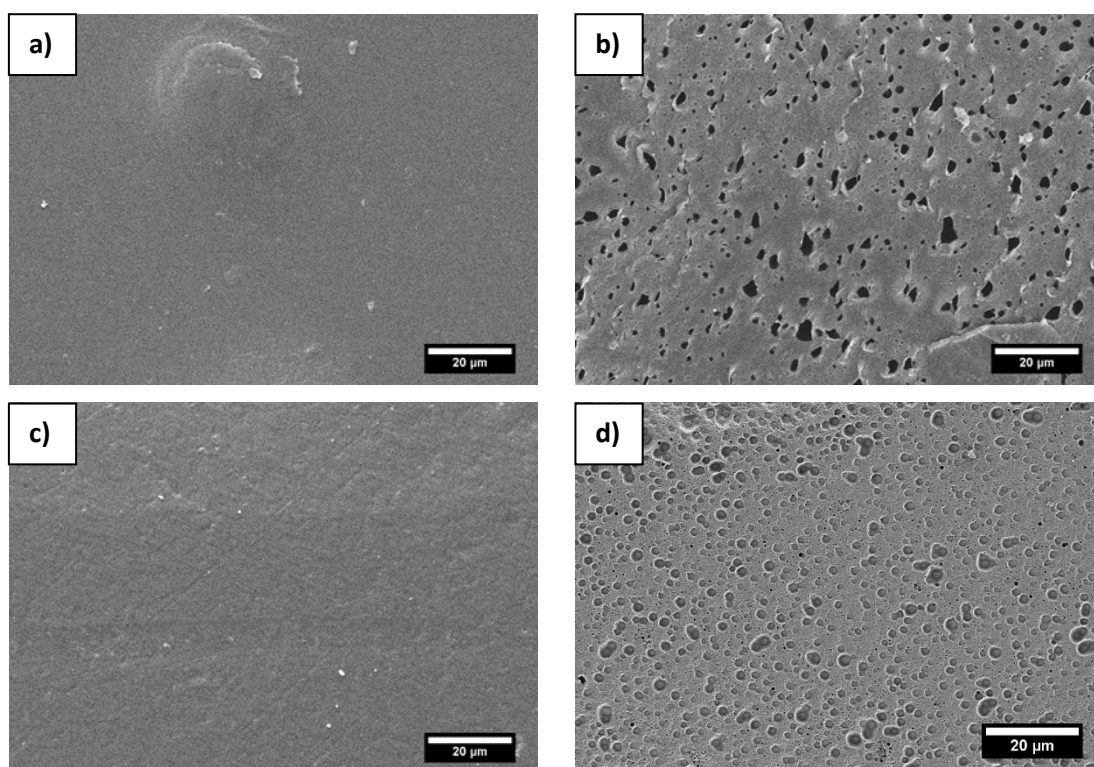


Figure 7. Comparison of the surface morphology between porous membranes fabricated with and without using the gas diffusion barrier. **a)** VT/M42+0PVOH, **b)** VT/M42+2PVOH, **c)** 8N/M53+0PVOH, and **d)** 8N/M53+2PVOH

3.3 Time-lag

Taking advantage of the cellular structures created from VT/M42 and 8N/M53 formulations, the permeability and selectivity, the permeance, and the effect of the solid skins as selective layers were analysed from time-lag measurements.

3.3.1 Permeability and selectivity

The gas separation performances offer an idea of the applicability of a membrane in a specific gas separation application. **Figure 8** shows the permeability of membranes derived from VT/M42 and 8N/M53 blends (results are listed in **Table 5**). First, comparing the solid polymer films (void squares), similar permeabilities were obtained for both PMMA/MAM compositions, being those of 8N/M53 a little bit higher than the obtained for VT/M42.

Comparing permeabilities between different gases, both PMMA and MAM present a very high CO₂ affinity which explains the highest values in permeability in both VT/M42 and 8N/M53 films. Second, the permeability values follow the kinetic diameter for helium, oxygen, and nitrogen. However, methane surprisingly shows higher values than expected according to its kinetic diameter. This is probably explained due to a combined effect of a specific interaction and an increase in solubility of CH₄ in the soft segregated domains of the copolymer [54]. This permeability trend is also observed in the porous membranes. This indicates that the films and the dense skins of the foamed films are similar or dominant on the separation performances.

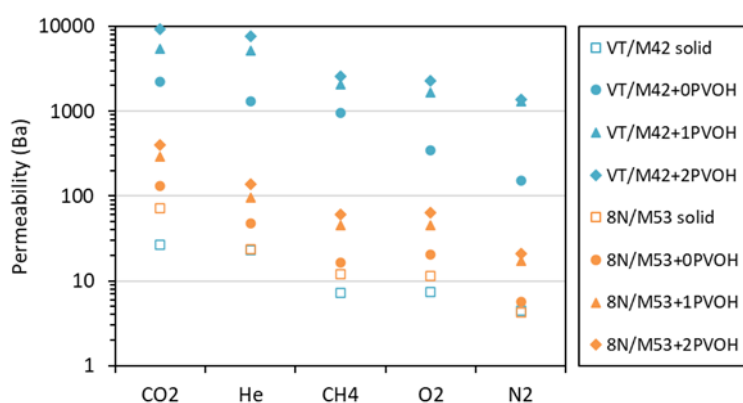


Figure 8. Permeability of the VT/M42 (blue symbols) and 8N/M53 (orange symbols) membranes for CO₂, He, CH₄, O₂, and N₂.

Table 5

Permeability of all membranes for CO₂, He, CH₄, O₂, and N₂.

Name	P _{CO2} (Ba)	P _{He} (Ba)	P _{CH4} (Ba)	P _{O2} (Ba)	P _{N2} (Ba)
VT/M42 solid	27	23	7	7	4
VT/M42+0PVOH	2201	1302	954	345	150
VT/M42+1PVOH	5400	5246	2059	1662	1308
VT/M42+2PVOH	9368	7707	2570	2268	1386
8N/M53 solid	72	24	12	11	4
8N/M53+0PVOH	132	50	17	20	6
8N/M53+1PVOH	290	96	45	45	17
8N/M53+2PVOH	404	139	61	64	21

As expected, the permeability of porous membranes increased significantly due to the creation of the cellular structure, existing several differences between both formulations. It is clear that the open-cell structures showed by VT/M42 porous membranes (**Figure 4a**, **Figure 4c**,

and **Figure 4e**) allow reaching higher increments in permeability than the close-cell mesoporous structures presented by the 8N/M53 membranes (**Figure 4b**, **Figure 4d**, and **Figure 4f**). Moreover, a further increase in permeability is reached by extending the foaming to the edges, reaching 333 and 5.5 times of enhancement in VT/M42+2PVOH and 8N/M53+2PVOH with respect to corresponding solid film. Therefore, it seems that the dense layers are acting as selective layers while the cellular structure serves as a support with strong mechanical properties as it has been proved in nanocellular polymers [55,56].

According to the selectivity/permeability plot (**Figure 9**), the selectivity of a pair of gases depends on the PMMA/MAM formulation used while the permeability increased with the porosity of the membrane. In addition, it seems that the PMMA/MAM blends selected for this work would present the most appropriate behavior in gas separation for the CO₂/N₂ pair of gases since that selectivity reached the highest values (**Table 6**). However, the objective of this work is to prove the concept of formation of a porous structure membrane with a defect-free thin dense layer on top by solvent-free method.

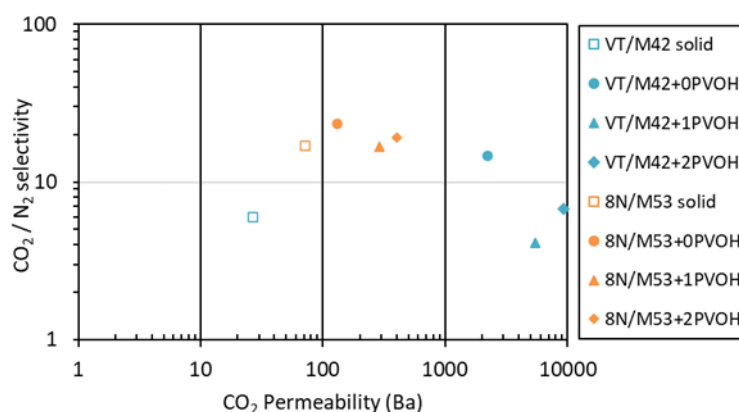


Figure 9. CO₂/N₂ selectivity as a function of the CO₂ permeability for all membranes.

Table 6

Selectivity of O₂/N₂, CO₂/CH₄, and CO₂/N₂.

Name	α_{O_2/N_2}	α_{CO_2/CH_4}	α_{CO_2/N_2}
VT/M42 solid	1.6	3.7	6.0
8N/M53 solid	2.7	6.0	17.0

3.3.2 Permeance

The permeance or gas flux is more accurate once the membranes are formed by thin selective layers. Permeance gives a better overview of the capacity of a membrane to be employed in an industrial gas separation process, [13]. In order to prove the strength of inducing a cellular

structure over the gas flux in gas separation membranes, the permeance of the VT/M42 and 8N/M53 membranes is analyzed in this section (**Figure 10** and **Table 7**). As expected, both VT/M42 (**Figure 10a**) and 8N/M53 (**Figure 10b**) porous membranes showed a permeance increase with respect to the thick films, following the same trend as in permeability regardless the gas employed. In addition, the reduction on the relative density, due to the elimination of the solid layer in the edges, allowed reaching significant increments in permeance (**Figure 10c** and **Figure 10d**). Therefore, gas dissolution foaming in combination with the gas barrier technique has been validated as an excellent method to form an asymmetric membrane in a single step with a solvent-free process. On the other hand, avoiding the formation of dense layers in the edges (membranes +1PVOH, and +2PVOH) seems to work better in the case of the VT/M42 than for 8N/M53, where the permeance for all the gases showed a lower increase (**Figure 10d**). Probably, the effect is due to the thicker and close-cell walls presented by the 8N/M53 porous membranes, hampering the gas flux through close-cell structures (**Figure 4b**, **Figure 4d**, and **Figure 4f**). Therefore, the permeance is controlled by the amount of porosity created in the gas dissolution foaming process while the selectivity will be determined by the intrinsic selectivity of the materials.

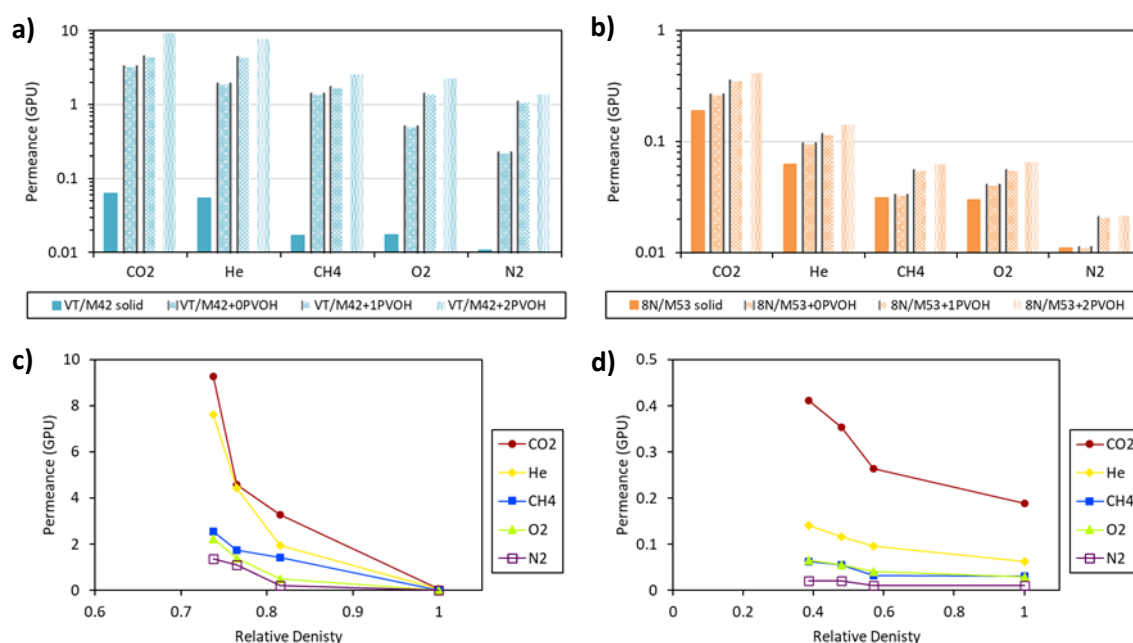


Figure 10. Permeance of the **a)** VT/M42 (in blue) and **b)** 8N/M53 (in orange) membranes for different gases: CO₂, He, CH₄, O₂, and N₂. Permeance as a function of the relative density for **c)** VT/M42 and **d)** 8N/M53 membranes for different gases: CO₂, He, CH₄, O₂, and N₂.

Table 7
Permeances of all membranes for CO₂, He, CH₄, O₂, and N₂.

Name	P _{CO₂} (GPU)	P _{He} (GPU)	P _{CH₄} (GPU)	P _{O₂} (GPU)	P _{N₂} (GPU)
VT/M42 solid	0.054	0.064	0.011	0.017	0.017
VT/M42+0PVOH	1.940	3.282	0.224	1.423	0.514
VT/M42+1PVOH	4.438	4.569	1.107	1.742	1.406
VT/M42+2PVOH	7.631	9.276	1.373	2.544	2.246
8N/M53 solid	0.011	0.063	0.188	0.030	0.031
8N/M53+0PVOH	0.011	0.096	0.264	0.041	0.033
8N/M53+1PVOH	0.021	0.117	0.353	0.055	0.055
8N/M53+2PVOH	0.022	0.142	0.412	0.065	0.062

3.3.3 Effective thickness of the dense layer

Effectively, the gas permeance is a contribution of the dense layer and the resistance of the porous support. Therefore, the gas flux can be controlled by controlling the cellular structure of the membranes, i.e., by modifying the porosity, the cell interconnection (open-cell or close-cell) and the thickness of the selective layer. These kind of structures works as an electric circuit where the gas flux would be the intensity and the solid barriers (dense layers and cell walls) operates as the resistances [6]. However, the information about the real thickness of the solid layer (i.e., the total resistance of the circuit) cannot be directly provided. In order to calculate the resistance, the thickness of the effective solid layer (l_{eff}) in porous membranes was calculated from the relationship between the foam permeance and the solid permeability (**Equation 6**).

$$l_{eff} = \frac{P_{solid}(Ba)}{P_{foam}(Ba)} = \frac{Permeability_{solid}}{Permeance_{foam}} \quad \text{Equation 6}$$

Assuming the foamed sample will provide the same separation performances than the thick film, the differences in the gas flows must be due to the resistance of the dense layers and the porous substrate. Then, the permeance of the porous membranes normalized by the solid permeance was plotted against the thickness of the effective solid layer for each gas measured (**Figure 11**).

First, the permeance of porous membranes with regard to the permeance of the solids increased significantly, reaching values up to 150 times of permeance enhancement for

VT/M42+2PVOH membrane. Second, the effective solid layer was reduced when the dense layers are eliminated from the edges, as expected. In the VT/M42+2PVOH case, the effective dense layer, which is around 3 μm for all gases (**Figure 11a**), which is in concordance with the measured dense layer thickness observed by SEM (**Table 4**). Thus, a total interconnection between cells can be assumed, confirming the open-cell structures seen in SEM micrographs (**Figure 4e**). In this case, it can be assumed that the gas separation is dominated by the dense layer and the porous substrate does not offer any resistance to the gas flux. However, in porous membranes with dense layers in the edges (VT/M42+1PVOH and VT/M42+0PVOH), where the PVOH gas barrier was not applied or only applied in one of the sides, the measured thickness of the dense skins (**Table 4**) resulted higher than the effective solid layer, showing less solid resistance than expected. In these cases, not only assuming that open cells are obtained but some porosity was found in the solid skin region (**Figure 12**), promoting an underrated value of the effective solid layer.

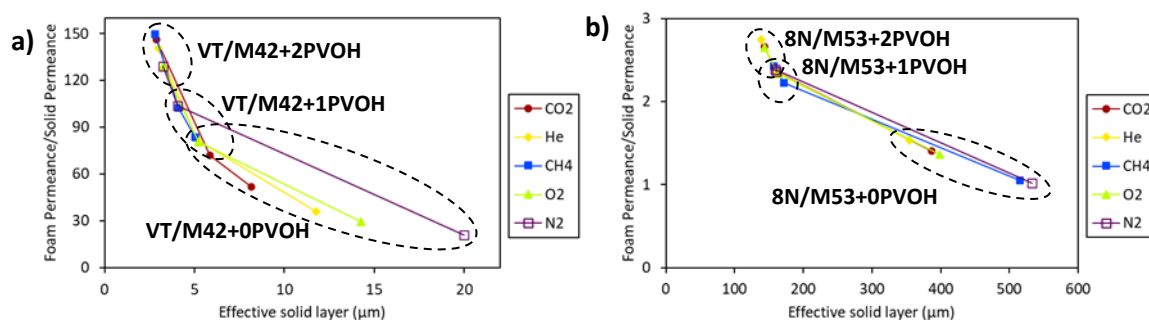


Figure 11. Relative permeance as a function of the thickness related to effective dense layer of the **a)** VT/M42 and **b)** 8N/M53 membranes for different gases: He, N₂, O₂, CH₄, and CO₂. Black dotted circles.

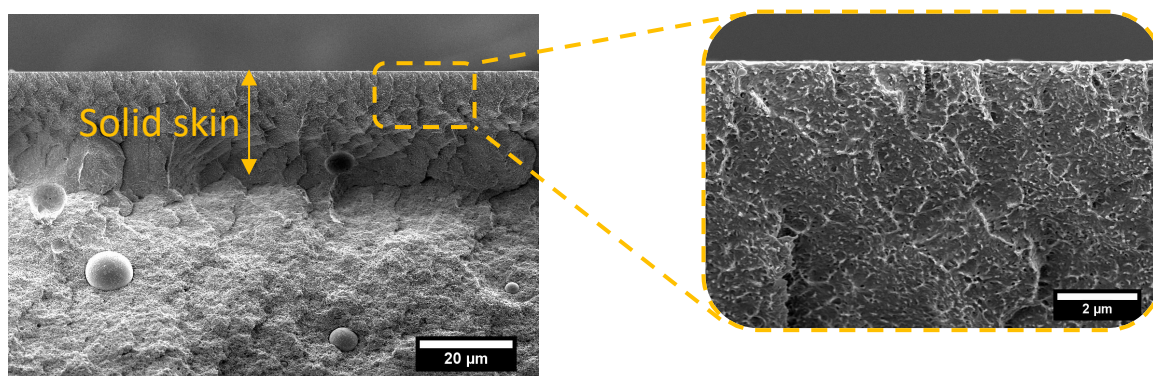


Figure 12. SEM micrograph from the border of VT/M42+0PVOH. Also, high magnification micrograph of the solid skin is provided.

On the other hand, the effective gas flow resistance for 8N/M53 porous membranes resulted much higher than the measured thickness of the dense layer, showing values for the sample 8N/M53+0PVOH between 350 and 500 μm (**Figure 11b**) while the dense layer thickness measured was around 60 μm in each border (**Table 4**). As it was commented before, the solid resistance in this case is composed of solid skins in the borders and cell walls of the close-cell

structure (**Figure 4b**, **Figure 4d**, and **Figure 4f**). Moreover, assuming that 8N/M53+2PVOH presented no densified areas close to the edges of the membrane (around 1 μm , **Table 4**) the effective dense layer would correspond to the resistance showed by the cell walls, around 350 μm in the best case. Consequently, the thickness of the close-cell walls is contributing to the resistance for the gas flux, i.e., promoting an increase of the effective dense layer with respect to open-cell structures.

4. Conclusions

A new solvent-free methodology for processing a material into a gas separation membrane is presented in this work. Porous membranes with open-cell or close-cell structures were produced by CO_2 dissolution foaming from PMMA/MAM polymer blends. Besides, the gas barrier approach has been employed in the foaming process in order to obtain porous membranes with none, one, and two dense layers in the edges of the membranes. Thus, the relative density of the membranes was reduced and controlled from the thickness of the dense layers and the porosity induced on the surfaces by the same process.

The separation performances of the membranes were analyzed from a time-lag device and correlated to the cellular structures. In general, the selectivity depends on the polymer employed while permeability was tuned from the cell morphology. Open-cell structures showed a significant increase in permeability properties while close-cell structures presented strong resistance to the gas flux. In addition, the reduction in the relative density associated to the removal of the dense layers in the edges lead to an additional increment in permeance. By merging open-cell structures and reducing the thickness of the dense layers, the effective solid layer was decreased till 2 μm in total membrane thicknesses around 1000 μm . Thus, this solvent-free foaming methodology allows the production of membranes presenting a high-porosity and low resistance porous support, with tunable thickness for the selective layer. Therefore, this methodology has been validated as a green technique for creating, in a single foaming step, an asymmetric membrane for gas separation with tunable selective layer thickness and an open-porous structure providing mechanical support, without compromising the membrane performances.

Acknowledgements

Financial assistance from Ministerio de Ciencia e Innovación (Spain) (PRE2019-088820), Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades (MCIU) (Spain), MCIN/AEI

/10.13039/501100011033 and the EU NextGenerationEU/ PRTR program (PLEC2021-007705), FEDER (EU) (RTI2018 - 098749-B-I00, RTI2018 - 097367-A-I00, PID2021-127108OB-I00, PID2019-109403RB-C21/AEI/10.13039/501100011033, TED2021-130965B-I00 and PDC2022-133391-I00), Regional Government of Castilla y León and the EU-FEDER program (CLU-2019-04 and VA202P20), are gratefully acknowledged. This work was supported by the Regional Government of Castilla y León (Junta de Castilla y León), and by the Ministry of Science and Innovation MICIN and the European Union NextGenerationEU/PRTR.

5. Bibliography

- Gerres, T.; Chaves Ávila, J.P.; Llamas, P.L.; San Román, T.G. A Review of Cross-Sector Decarbonisation Potentials in the European Energy Intensive Industry. *J. Clean. Prod.* **2019**, *210*, 585–601, doi:10.1016/j.jclepro.2018.11.036.
- Cuthbertson, D.; Berardi, U.; Briens, C.; Berruti, F. Biochar from Residual Biomass as a Concrete Filler for Improved Thermal and Acoustic Properties. *Biomass and Bioenergy* **2019**, *120*, 77–83, doi:10.1016/j.BIOMBIOE.2018.11.007.
- Dai, Z.; Ansaloni, L.; Deng, L. Recent Advances in Multi-Layer Composite Polymeric Membranes for CO₂ Separation: A Review. *Green Energy Environ.* **2016**, *1*, 102–128, doi:10.1016/J.GEE.2016.08.001.
- Cheng, X.Q.; Wang, Z.X.; Jiang, X.; Li, T.; Lau, C.H.; Guo, Z.; Ma, J.; Shao, L. Towards Sustainable Ultrafast Molecular-Separation Membranes: From Conventional Polymers to Emerging Materials. *Prog. Mater. Sci.* **2018**, *92*, 258–283, doi:10.1016/J.PMATSCI.2017.10.006.
- Bernardo, P.; Drioli, E.; Golemme, G. Membrane Gas Separation: A Review/State of the Art. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 4638–4663, doi:10.1021/IE8019032/ASSET/IMAGES/LARGE/IE-2008-019032_0001.JPEG.
- Liang, C.Z.; Chung, T.S.; Lai, J.Y. A Review of Polymeric Composite Membranes for Gas Separation and Energy Production. *Prog. Polym. Sci.* **2019**, *97*, 101141, doi:10.1016/j.progpolymsci.2019.06.001.
- Mitchell, J.K. On the Penetrativeness of Fluids. *J. Memb. Sci.* **1995**, *100*, 11–16, doi:10.1134/S0001434610110349.
- Maier, G. Gas Separation with Polymer Membranes. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **1998**, *37*, 2960–2974, doi:10.1002/(sici)1521-3773(19981116)37:21<2960::aid-anie2960>3.0.co;2-5.
- Scott, K.; Hughes, R. *Industrial Membrane Separation Technology*; 1996;
- Ghosal, K.; Freeman, B.D. Gas Separation Using Polymer Membranes: An Overview. *Polym. Adv. Technol.* **1994**, *5*, 673–697, doi:10.1002/PAT.1994.220051102.
- Zhao, L.; Riensche, E.; Menzer, R.; Blum, L.; Stolten, D. A Parametric Study of CO₂/N₂ Gas Separation Membrane Processes for Post-Combustion Capture. *J. Memb. Sci.* **2008**, *325*, 284–294, doi:10.1016/J.MEMSCI.2008.07.058.
- Robeson, L.M. Correlation of Separation Factor versus Permeability for Polymeric Membranes. *J. Memb. Sci.* **1991**, *62*, 165–185, doi:10.1016/0376-7388(91)80060-J.
- Xie, K.; Fu, Q.; Qiao, G.G.; Webley, P.A. Recent Progress on Fabrication Methods of Polymeric Thin Film Gas Separation Membranes for CO₂ Capture. *J. Memb. Sci.* **2019**, *572*, 38–60, doi:10.1016/J.MEMSCI.2018.10.049.
- Fu, Q.; Kim, J.; Gurr, P.A.; Scofield, J.M.P.; Kentish, S.E.; Qiao, G.G. A Novel Cross-Linked Nano-Coating for Carbon Dioxide Capture † Broader Context. *This J. is Cite this Energy Environ. Sci* **2016**,

- 9, 434, doi:10.1039/c5ee02433a.
15. Arabi Shamsabadi, A.; Rezakazemi, M.; Seidi, F.; Riazi, H.; Aminabhavi, T.; Soroush, M. Next Generation Polymers of Intrinsic Microporosity with Tunable Moieties for Ultrahigh Permeation and Precise Molecular CO₂ Separation. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2021**, *84*, 100903, doi:10.1016/J.PECS.2021.100903.
 16. Wang, M.; Zhao, J.; Wang, X.; Liu, A.; Gleason, K.K. Recent Progress on Submicron Gas-Selective Polymeric Membranes. **2017**, doi:10.1039/c7ta01862b.
 17. Henis, J.M.S.; Tripodi, M.K. The Developing Technology of Gas Separating Membranes. *Science (80-.)*. **1983**, *220*.
 18. Xiang, L.; Pan, Y.; Jiang, J.; Chen, Y.; Chen, J.; Zhang, L.; Wang, C. Thin Poly(Ether-Block-Amide)/Attapulgite Composite Membranes with Improved CO₂ Permeance and Selectivity for CO₂/N₂ and CO₂/CH₄. *Chem. Eng. Sci.* **2017**, *160*, 236–244, doi:10.1016/J.CES.2016.11.037.
 19. Peter, J.; Peinemann, K. V. Multilayer Composite Membranes for Gas Separation Based on Crosslinked PTMSP Gutter Layer and Partially Crosslinked Matrimid® 5218 Selective Layer. *J. Memb. Sci.* **2009**, *340*, 62–72, doi:10.1016/J.MEMSCI.2009.05.009.
 20. Li, P.; Wang, Z.; Li, W.; Liu, Y.; Wang, J.; Wang, S. High-Performance Multilayer Composite Membranes with Mussel-Inspired Polydopamine as a Versatile Molecular Bridge for CO₂ Separation. **2015**, doi:10.1021/acsami.5b03786.
 21. Yave, W.; Car, A.; Funari, S.S.; Nunes, S.P.; Peinemann, K.-V. CO₂-Philic Polymer Membrane with Extremely High Separation Performance. *Macromolecules* **2010**, *43*, 326–333, doi:10.1021/ma901950u.
 22. Brinkmann, T.; Lillepär, J.; Notzke, H.; Pohlmann, J.; Shishatskiy, S.; Wind, J.; Wolff, T. Development of CO₂ Selective Poly(Ethylene Oxide)-Based Membranes: From Laboratory to Pilot Plant Scale. *Engineering* **2017**, *3*, 485–493, doi:10.1016/J.ENG.2017.04.004.
 23. Wang, B.; Xu, J.; Wang, J.; Zhao, S.; Liu, X.; Wang, Z. High-Performance Membrane with Angstrom-Scale Manipulation of Gas Transport Channels via Polymeric Decorated MOF Cavities. *J. Memb. Sci.* **2021**, *625*, doi:10.1016/J.MEMSCI.2021.119175.
 24. Liu, J.; Xiandah, J.; Ho, J.; Park, B.; Lin, H. High-Performance Polymers for Membrane CO₂/N₂ Separation. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 15980–15990, doi:10.1002/chem.201603002.
 25. Ding, R.; Dai, Y.; Zheng, W.; Li, X.; Yan, X.; Liu, Y.; Ruan, X.; Li, S.; Yang, X.; Yang, K.; et al. Vesicles-Shaped MOF-Based Mixed Matrix Membranes with Intensified Interfacial Affinity and CO₂ Transport Freeway. *Chem. Eng. J.* **2021**, *414*, 128807, doi:10.1016/J.CEJ.2021.128807.
 26. Lee, C.S.; Kang, M.; Kim, K.C.; Kim, J.H. In-Situ Formation of Asymmetric Thin-Film, Mixed-Matrix Membranes with ZIF-8 in Dual-Functional Imidazole-Based Comb Copolymer for High-Performance CO₂ Capture. *J. Memb. Sci.* **2022**, *642*, 119913, doi:10.1016/J.MEMSCI.2021.119913.
 27. McCaig, M.S.; Paul, D.R. Effect of Film Thickness on the Changes in Gas Permeability of a Glassy Polyarylate Due to Physical Aging Part I. Experimental Observations. *Polymer (Guildf)*. **2000**, *41*, 629–637, doi:10.1016/S0032-3861(99)00172-X.
 28. Hutchinson, J.M. Physical Aging of Polymers. *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 703–760, doi:10.1016/0079-6700(94)00001-I.
 29. Kratochvil, A.M. Thickness Dependent Physical Aging And Supercritical Carbon Dioxide Conditioning Effects On Crosslinkable Polyimide Membranes For Natural Gas Purification. **2008**.
 30. Huang, Y.; Paul, D.R. Physical Aging of Thin Glassy Polymer Films Monitored by Gas Permeability. *Polymer (Guildf)*. **2004**, *45*, 8377–8393, doi:10.1016/J.POLYMER.2004.10.019.
 31. Kumar, S.; Cho, J.H.; Moon, I. Ionic Liquid-Amine Blends and CO₂BOLs: Prospective Solvents for Natural Gas Sweetening and CO₂ Capture Technology—A Review. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2014**, *20*, 87–116, doi:10.1016/J.IJGGC.2013.10.019.
 32. Siagian, U.W.R.; Raksajati, A.; Himma, N.F.; Khoiruddin, K.; Wenten, I.G. Membrane-Based Carbon

- Capture Technologies: Membrane Gas Separation vs. Membrane Contactor. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2019**, *67*, 172–195, doi:10.1016/J.JNGSE.2019.04.008.
33. Eaves, D. *Handbook of Polymer Foams*; Eaves, D., Ed.; Rapra Technology Limited, 1993; Vol. 31; ISBN 1859573886.
 34. Costeux, S. CO₂-Blown Nanocellular Foams. *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *41293*, doi:10.1002/app.41293.
 35. Kumar, V.; Suh, N.P. A Process for Making Microcellular Thermoplastic Parts. *Polym. Eng. Sci.* **1990**, *30*, 1323–1329, doi:10.1002/pen.760302010.
 36. Kumar, V.; Weller, J.E. A Model for the Unfoamed Skin on Microcellular Foams. *Polym. Eng. Sci.* **1994**, *34*, 169–173, doi:10.1002/pen.760340302.
 37. Pinto, J.; Pardo, S.; Solorzano, E.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Dumon, M.; De Saja, J.A. Solid Skin Characterization of PMMA/MAM Foams Fabricated by Gas Dissolution Foaming over a Range of Pressures. *Defect Diffus. Forum* **2012**, *326–328*, 434–439, doi:10.4028/www.scientific.net/DDF.326-328.434.
 38. Cuadra-Rodríguez, D.; Barroso-Solares, S.; Rodríguez Pérez, M.A.; Pinto, J. Production of Cellular Polymers without Solid Outer Skins by Gas Dissolution Foaming: A Long-Sought Step towards New Applications. *Mater. Des.* **2022**, *217*, 110648, doi:10.1016/j.matdes.2022.110648.
 39. Barroso-Solares, S.; Cuadra-Rodríguez, D.; Rodríguez-Mendez, M.L.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Pinto, J. A New Generation of Hollow Polymeric Microfibers Produced by Gas Dissolution Foaming. *J. Mater. Chem. B* **2020**, *8*, 8820–8829, doi:10.1039/d0tb01560a.
 40. Pinto, J.; Dumon, M.; Rodríguez-Pérez, M.A.; Garcia, R.; Dietz, C. Block Copolymers Self-Assembly Allows Obtaining Tunable Micro or Nanoporous Membranes or Depth Filters Based on PMMA; Fabrication Method and Nanostructures. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 4656–4663, doi:10.1021/jp409803u.
 41. Colton, J.S.; Suh, N.P. The Nucleation of Microcellular Thermoplastic Foam with Additives: Part II: Experimental Results and Discussion. *Polym. Eng. Sci.* **1987**, *27*, 485–492, doi:10.1002/pen.760270702.
 42. Cuadra-Rodríguez, D.; Qi, X.-L.; Barroso-Solares, S.; Pérez, M.Á.R.; Pinto, J. Microcellular Foams Production from Nanocomposites Based on PS Using MOF Nanoparticles with Enhanced CO₂ Properties as Nucleating Agent. *J. Cell. Plast.* **2022**, *58*, doi:https://doi.org/10.1177/0021955X221087599.
 43. Forest, C.; Chaumont, P.; Cassagnau, P.; Swoboda, B.; Sonntag, P. Polymer Nano-Foams for Insulating Applications Prepared from CO₂ Foaming. *Prog. Polym. Sci.* **2015**, *41*, 122–145, doi:10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2014.07.001.
 44. Pinto, J.; Solorzano, E.; Rodríguez-Pérez, M. a.; de Saja, J. a. Characterization of the Cellular Structure Based on User-Interactive Image Analysis Procedures. *J. Cell. Plast.* **2013**, *49*, 555–575, doi:10.1177/0021955X13503847.
 45. Kumar, V.; Suh, N.P. Process Synthesis for Manufacturing Microcellular Thermoplastic Parts: A Case Study in Axiomatic Design. 1988.
 46. Abramoff, M.D.; Magalhães, P.J.; Ram, S.J. Image Processing with ImageJ. *Biophotonics Int.* **2004**, *11*, 36–41, doi:10.1201/9781420005615.ax4.
 47. Daynes, H.A. The Process of Diffusion through a Rubber Membrane. *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character* **1920**, *97*, 286–307, doi:10.1098/rspa.1920.0034.
 48. Crank, J. The Mathematics of Diffusion. **1979**, doi:10.1016/0306-4549(77)90072-X.
 49. Tena, A.; Fernández, L.; Sánchez, M.; Palacio, L.; Lozano, A.E.; Hernández, A.; Prádanos, P. Mixed Matrix Membranes of 6FDA-6FpDA with Surface Functionalized γ -Alumina Particles. An Analysis of the Improvement of Permselectivity for Several Gas Pairs. *Chem. Eng. Sci.* **2010**, *65*, 2227–2235, doi:10.1016/J.CES.2009.12.023.

50. Demewoz, N.M.; Yeh, S.K. Fabrication and Characterization of Low-Density Nanocellular Foam Based on PMMA/TPU Blends. *Polymer (Guildf)*. **2022**, *240*, doi:10.1016/J.POLYMER.2021.124493.
51. Yeh, S.K.; Liao, Z.E.; Wang, K.C.; Ho, Y.T.; Kurniawan, V.; Tseng, P.C.; Tseng, T.W. Effect of Molecular Weight to the Structure of Nanocellular Foams: Phase Separation Approach. *Polymer (Guildf)*. **2020**, *191*, 122275, doi:10.1016/j.polymer.2020.122275.
52. Guo, H.; Nicolae, A.; Kumar, V. Solid-State Poly(Methyl Methacrylate) (PMMA) Nanofoams. Part II: Low-Temperature Solid-State Process Space Using CO₂ and the Resulting Morphologies. *Polymer (Guildf)*. **2015**, *70*, 231–241, doi:10.1016/J.POLYMER.2015.06.031.
53. Pinto, J.; Reglero-Ruiz, J.A.; Dumon, M.; Rodriguez-Perez, M.A. Temperature Influence and CO₂ Transport in Foaming Processes of Poly(Methyl Methacrylate)-Block Copolymer Nanocellular and Microcellular Foams. *J. Supercrit. Fluids* **2014**, *94*, 198–205, doi:10.1016/j.supflu.2014.07.021.
54. Tena, A.; Marcos-Fernández, A.; Lozano, A.E.; De La Campa, J.G.; De Abajo, J.; Palacio, L.; Prádanos, P.; Hernández, A. Thermally Segregated Copolymers with PPO Blocks for Nitrogen Removal from Natural Gas. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 4312–4322, doi:10.1021/IE303378K/SUPPL_FILE/IE303378K_SI_001.PDF.
55. Notario, B.; Pinto, J.; Rodríguez-Pérez, M.A. Towards a New Generation of Polymeric Foams: PMMA Nanocellular Foams with Enhanced Physical Properties. *Polymer (Guildf)*. **2015**, *63*, 116–126, doi:10.1016/j.polymer.2015.03.003.
56. Yeh, S.K.; Liu, Y.C.; Chu, C.C.; Chang, K.C.; Wang, S.F. Mechanical Properties of Microcellular and Nanocellular Thermoplastic Polyurethane Nanocomposite Foams Created Using Supercritical Carbon Dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 8499–8507, doi:10.1021/acs.iecr.7b00942.

Supporting Information: A Solvent-Free Methodology to Produce Open-Cell Porous Membranes with Control on the Dense Layer Thickness

D. Cuadra-Rodríguez ^{a *}, C. Soto ^{b,c}, F.J. Carmona ^{b,c}, A. Tena ^{b,c}, L. Palacio ^{b,c}, M. A. Rodríguez-Pérez ^{a,d}, J. Pinto ^{a,d,e *}

^a Cellular Materials Laboratory (CellMat), Condensed Matter Physics Department, University of Valladolid, Paseo Belén 7, 47011, Valladolid, Spain. Email: dcuadra@fmc.uva.es,

^b Surfaces and Porous Materials (SMAP), Associated Research Unit to CSIC. University of Valladolid, Facultad de Ciencias, Paseo Belén 7, 47011 Valladolid, Spain.

^c Institute of Sustainable Processes (ISP), University of Valladolid, 47011 Valladolid, Spain.

^d BioEcoUVA Research Institute on Bioeconomy, University of Valladolid, 47011 Valladolid, Spain. Email: jpinto@fmc.uva.es

^e Archaeological and Historical Materials (AHMAT) Research Group, University of Valladolid, Paseo de Belén 7, 47011 Valladolid, Spain

Section S1. PMMA and MAM characteristics

Table S1 shows the main characteristics of the PMMA and MAM grades employed in this work.

Table S1

Characteristics of the polymers used. Molecular weight (M_n and M_w), polydispersity index (I_p), melt flow index (MFI), and PBA content.

PMMA	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	I_p	MFI (g/10min)	PBA content (%)
VT	43 000	83 000	1.9	1.92	-
8N	49 000	89 000	1.8	1.66	-
M42	85 000	165 000	2.1	0.07	36
M53	82 000	128 000	1.6	0.21	54



CHAPTER VIII

Conclusions and Future Work

Index

8.1	Conclusions	425
8.1.1.	Chapter IV. Gas concentration as a key parameter	425
8.1.2.	Chapter V. Gas diffusion barrier approach	427
8.1.3.	Chapter VI. Open-cell structures.....	429
8.1.4.	Chapter VII. Applications	431
8.2	Future work.....	435
8.3	References.....	437

8.1 Conclusions

This chapter summarizes all the conclusions from *Chapter IV* to *Chapter VII* and the achievements reached in them. This section has been elaborated according to the objectives pursued during this thesis. The conclusions comprehend the understanding of the gas dissolution foaming mechanisms, the use of the gas diffusion barrier approach, the production of open-cell structures, and the employment of porous polymers in new applications. Finally, an additional section which comprises some perspectives for future work is included.

8.1.1. Chapter IV. Gas concentration as a key parameter

In this chapter, the gas concentration in the polymer matrix, that is one key parameter in the gas dissolution foaming has been studied. First, the retrograde behaviour of PMMA-CO₂ system has been analysed by in-situ optical observation methodology in the *Chapter IV (Analysis of the retrograde behavior in PMMA-CO₂ systems by measuring the (effective) glass transition temperature using refractive index variations)*. From this chapter the following achievements should be highlighted:

- The PMMA-CO₂ system has been studied *in-situ* by a new optical observation method during the gas saturation process. Thus, the retrograde behaviour has been analysed by the significant change in the optical properties between rubbery and glassy state for the first time (**Figure 8.1**).
- The first key result is that the rubbery state has been always obtained above certain pressure regardless the temperature. That clarifies some discrepancies in the previous literature about the impossibility of obtaining the rubbery state by decreasing the temperature till a few degrees Celsius. In fact, the PMMA-CO₂ system increased its gas solubility by decreasing the temperature, being favourable the transition to rubbery state.
- The comparative study between several PMMA grades aroused that their differences to achieve the rubbery state could be related to the physical properties or even to the chemical structure, being the commercial polymers susceptible of presenting some additives.
- Although there are differences, similar trends were obtained when both pressure and temperature were decreased. An asymptotic behaviour with the ordinate axis was

discovered in this unknown region (**Figure 8.1**). Thus, low gas concentrations can promote the transition from glassy to rubbery state.

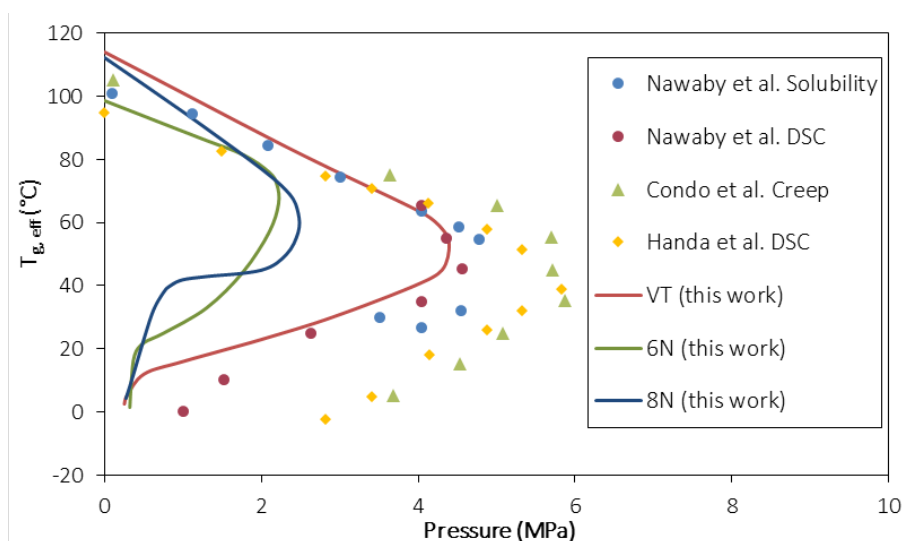


Figure 8.1. Data of the retrograde behaviour studied in this thesis in comparison to the previous literature [1–3].

Another study about the importance of the gas concentration in the polymer has been performed in this chapter. In this case, aiming to increase the gas concentration in the polymer (locally and generally), a nucleating agent with noticeable CO₂-philicity has been incorporated to the polymer matrix (*Chapter IV*, research article: *Microcellular foams production from nanocomposites based on PS using MOF nanoparticles with enhanced CO₂ properties as nucleating agent*) obtaining the following results:

- The polymer matrix employed in this work was PS, a polymer with low CO₂ solubility (in comparison to PMMA), in order to highlight the effect of the CO₂-philic nanoparticles.
- As expected, based on the block copolymers approach, the addition of CO₂-philic nucleating agents leaves a significant increase in the nucleation efficiency. Two mechanisms are taking place. First, the nucleating effect promoted in the heterogenous nucleation by incorporating nanoparticles. And second, the local increase in the gas concentration in wherever the location of the nanoparticles.
- Regarding the use of CO₂-philic nanoparticles, controlling the particle size, the particle dispersion, and the number of nanoparticles, are decisive to obtain homogeneous cellular structures following the heterogenous nucleation approach. In addition, the special feature of MOF nanoparticles acting as CO₂ reservoirs

promotes higher nucleation efficiency and more stable cellular structures in comparison to similar nanoparticles without such CO₂-philicity.

Although the introduction of CO₂-philic nanoparticles to enhance the nucleation effect shows some advantages, one of the main objectives of this thesis, i.e., increasing the gas concentration in the edges to avoid the formation of the solid skins, has not been accomplished in this chapter. Nevertheless, the knowledge acquired about the polymer-gas system and how the mechanisms of gas concentration and gas diffusivity affect the formation of the solid skins have been useful for understanding the challenge and developing new solutions.

8.1.2. Chapter V. Gas diffusion barrier approach

The *Chapter V* contains one of the main novelties of this research, an approach to avoid the formation of the solid skins in cellular polymers produced by GDF (research article: *Production of cellular polymers without solid outer skins by gas dissolution foaming: a long-sought step towards new applications*). From this chapter it can be highlighted the following achievements:

- A new approach based on a gas diffusion barrier has been developed for keeping as high gas concentration as possible in the polymer matrix at the foaming time.
- The increment of the gas concentration in the edges has allowed to overcome the threshold to obtain a cellular structure in those regions (**Figure 8.2**). Hence, the solid skins thickness has been extremely reduced obtaining whole foamed polymers (**Figure 8.3**).

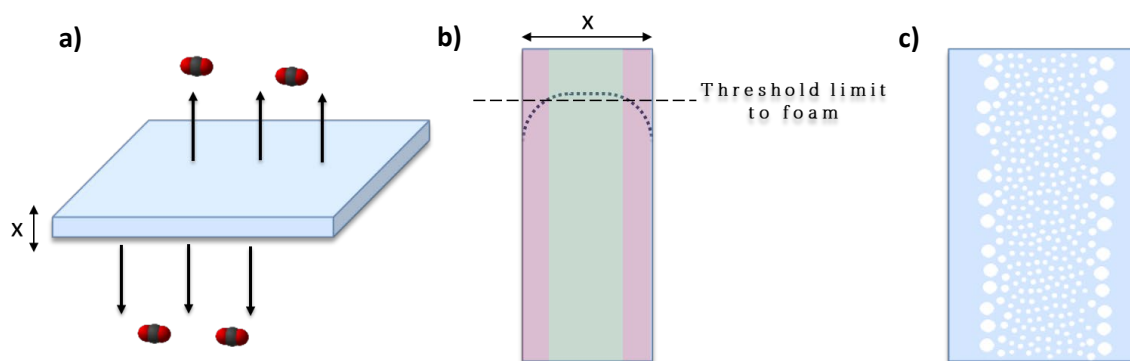


Figure 8.2. Schemes of **a)** gas diffusivity through the polymer sheet, **b)** gas concentration threshold to foam, and **c)** cellular structure with solid skins in the edges.

- The gas diffusion barrier approach has been mainly tested in PMMA. However, successful results have been also obtained in other polymer matrices (PS, PC, and PCL) as it has been shown in the *Supporting Information* of the research article

Production of cellular polymers without solid outer skins by gas dissolution foaming: a long-sought step towards new applications (Chapter V).

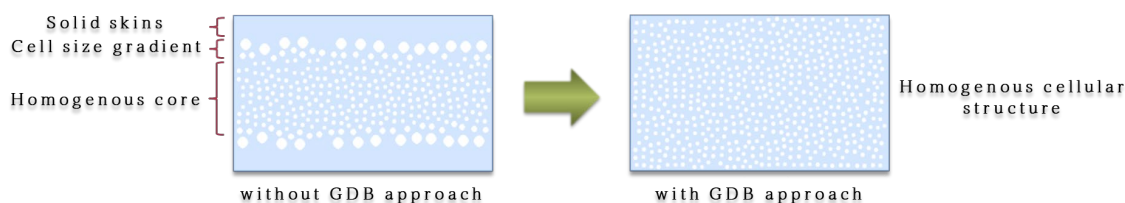


Figure 8.3. Scheme of the cellular structure by employing or not the gas diffusion barrier (GDB) approach.

- In addition to the solid skins removal during the foaming process, the incorporation of the gas diffusion barrier to the polymer surfaces has allowed to generate porosity in those surfaces by heterogenous nucleation.
- Moreover, the foamability in thinner samples, that was previously hindered in thin films, has been exceeded by the incorporation of this approach. Again, whole foamed polymer films were produced without solid skins and without limiting their expansion, being possible obtaining cellular thin films with low densities.
- Together to all mentioned benefits of the gas diffusion barrier approach, it should be pointed out that this technique, and the gas dissolution foaming, meet the requirements for an industrial scalable process, being possible producing this kind of materials in larger dimensions.

Therefore, the formation of the common solid skins in the edges of the cellular polymers has been avoided during the foaming process regardless the sample thickness while an additional cellular structure has been formed on the external surfaces. Thus, one of the main objectives of this thesis has been fulfilled.

The next step was to evaluate if this approach could be used to foam even materials with smaller sizes such as polymer fibres with diameters in the micrometric range (*Chapter V, research article: A new generation of hollow polymeric microfibers produced by gas dissolution foaming*).

The summary of the main achievements of this research is as follows:

- The use of the gas diffusion barrier has allowed to obtain hollow fibres. In this case, the PVOH as a gas diffusion barrier is able to keep enough gas concentration inside of a fibre (diameter around 5 μm), being effectiveness regardless the sample geometry.
- Besides, the gas dissolution foaming, has allowed tuning the morphology of the fibres by modifying the foaming parameters. Hollow fibres with high porosity on their

surface were produced by one-step foaming, while hollow fibres with smooth external surface were obtained by employing a two-step foaming process. In both cases, the superficial area of each individual fibre has been risen significantly, being an interesting property for drug delivery systems.

Therefore, the gas diffusion barrier approach employed in this thesis has allowed to accomplish the following objectives: avoiding the formation the solid skins in bulk samples, obtaining whole foamed polymers (including thin films) regardless the sample thickness, foaming polymer microfibres, and enabling new applications for porous polymers.

8.1.3. Chapter VI. Open-cell structures

According to the scope of this thesis, the understanding, the production, and the extrapolation from bulk to film samples of open-cell structures have been carried out in this chapter. First, the nanostructuring of PMMA/MAM blends was studied in *Chapter VI* (research article: *Nanostructure of PMMA/MAM Blends Prepared by Out-of-Equilibrium (Extrusion) and Near-Equilibrium (Casting) Self-Assembly and Their Nanocellular or Microcellular Structure Obtained from CO₂ Foaming*). In this research the following results have been achieved:

- A wide study about the formation of open-cell structures by employing PMMA/MAM blends has been performed. Both low and high MAM contents have been used in two different production technologies (out of equilibrium, i.e., extrusion; and near-equilibrium, i.e., casting), and the obtained materials have been compared to understand the key parameters to obtain interconnected structures.
- The production route seemed to be more decisive than expected. At low MAM contents, the size of the spherical micelles formed by the copolymer presented significant differences between extrusion and casting (from tens to hundreds of nanometres, respectively). According to the heterogeneous approach, the micelles size will determine the cell size of the cellular structure, being appropriate the smallest ones to produce nanocellular polymers.
- On the other hand, a co-continuous nanostructuring promoted by high MAM contents derives in open-cell nanocellular foams regardless the production route, being MAM the dominant phase with more stability on the nanostructuring.
- Besides, the first direct experimental confirmation that the nucleation occurs in the PBA phase of the MAM copolymer is provided in this work. On the one hand, blends with core-shell domains evidenced that each cell is composed by PMMA walls with

also a PMMA core inside it, asserting that the nucleation and then, the polymer expansion have been located between them, i.e., in the PBA phase. On the other hand, nuclei formed in the PBA co-continuous domains are able to grow together achieving an open-cell interconnected structure along the PBA phase.

- Regarding the solid skins, cellular structures fabricated from PMMA/MAM blends presented lower solid skin thicknesses than PMMA homopolymer due to the effect of the heterogenous nucleation. Nevertheless, those samples are still non-suitable for filtration applications without a further solid skin reduction.

Therefore, the most appropriate route to produce open-cell structures in thin films (i.e., near-equilibrium route by casting) has resulted the use of PMMA/MAM blends at high MAM contents. Although these results were achieved by foaming the thin films into a metallic mould by limiting their expansion, the knowledge developed in this study has been extrapolated to the second work of this chapter (*Opening pores and extending the application window: Open-cell nanocellular foams*). In this case, the heterogenous nucleation provided from MAM copolymer has been combined with the gas diffusion barrier approach developed in *Chapter V* in order to produce open-cell nanocellular films without solid skins in the edges. The main achievements of this research are:

- A wide selection of three PMMAs and four MAMs have been combined to study the production of open-cell nanostructures depending on the physical properties and nanostructuration of the raw materials and blends.
- Three key aspects have been decisive to achieve open-cell structures: the MAM content, the PBA phase which controls the nucleation, and the strain hardening that determines the cell growth.
- Firstly, high MAM content promotes a co-continuous nanostructuration which evolves to an open-cell structure in some cases. However, this work evidenced that more aspects should be taken into account depending on the MAM grade.
- Secondly, the presence of PBA (i.e., the soft block from MAM copolymer) provides enough nucleation sites along its domains that allow achieving fully interconnected structures.
- And thirdly, the viscosity of the polymer matrix played a critical role to achieve nanocellular structures being possible in those MAMs that present high strain hardening coefficient. In contrast, the blends from MAMs with 'soft' viscoelastic

properties (i.e., without presenting strain hardening) allow reaching higher cell expansions obtaining microcellular structures due to cell degeneration during the expansion.

- Furthermore, the main novelty of this work was to achieve open-cell structures in thin films without solid skins by incorporating the gas diffusion barrier approach. Both goals, foaming thin films and avoiding the formation of the solid skins in the edge, have been successfully exceeded in order to provide suitable features for the use of these interconnected structures in new applications.

Thus, in this chapter, the production of the open-cell structures has been optimized in bulk and film samples, studying and identifying the key parameters for that purpose. Furthermore, a new generation of porous materials produced by gas dissolution foaming has been developed by the fabrication of open-cell structures without solid skins, enabling their use in applications such as filtration, water remediation, sensing, catalysis, gas separation, as transparent thermal insulators, acoustic absorption, dampening vibrations, or in tissue engineering.

8.1.4. Chapter VII. Applications

Some of the questions that people ask most often about research are “*what is research for?*” and “*how could your research influence their daily lives?*”. In this thesis, the results achieved in the cellular polymers fields have been employed to provide some answers to these questions, pursuing new applications for these materials.

In this chapter, the range of applicability of cellular polymers and their performance in some applications have been evaluated thanks to the advantages studied in this thesis and provided by the gas diffusion barrier approach.

First, the hollow fibres with enhanced superficial area produced in *Chapter V* (research article: *A new generation of hollow polymeric microfibers produced by gas dissolution foaming*) have been tested as local drug delivery devices. The main results of this research are the following ones:

- Taking advantage of the unique morphology of the fibres and the PCL properties (mechanically stable, biocompatible, and biodegradable), the fibres mats have been tested as drug delivery systems.
- The drug loading has been carried out by supercritical impregnation reaching between 10-15 wt.% of ibuprofen load depending on their porous morphology.

- The drug release in water aroused that the hollow fibres with noticeable surface porosity showed a constant release during a long period of time (one and a half days), being suitable for local drug delivery applications as scaffolds surgically placed into the body or in extracorporeal applications as wound dressings. In contrast, solid fibres showed a fast drug release that it can be harmful to the health in this kind of applications (**Figure 8.4**).
- Thus, the enhancement in superficial area promoted by the gas diffusion barrier approach has resulted in hollow fibres with tuneable properties for biomedical applications.

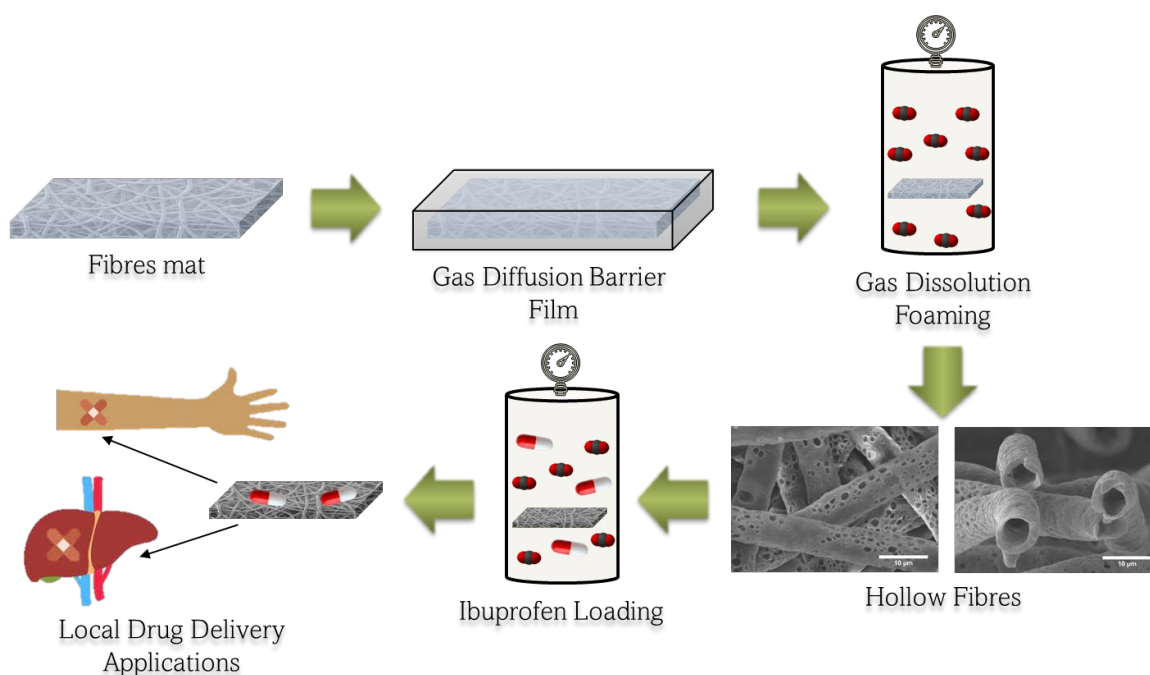


Figure 8.4. Scheme of hollow fibres fabrication, ibuprofen impregnation, and drug delivery application.

Furthermore, these hollow fibres have been evaluated as electrochemical sensors (*Chapter VII*, research article: *Tuning the electrochemical response of PCL-PEDOT:PSS fibers-based sensors by gas dissolution foaming*). From this work, it can be highlighted the following results:

- Hollow microfibres with porosity on their surface have been fabricated by gas dissolution foaming employing the gas diffusion barrier approach.
- A conductive polymer (PEDOT:PSS) was incorporated to the fibres as basic requirement to perform as electrochemical devices before and after gas dissolution foaming. It was proved that pristine PCL fibres cannot perform for that application due to their insulator behaviour.

- The incorporation of the conductive polymer was carried out from different ways: to the solid fibres without foaming, to the solid fibres prior to foaming, and to the foamed fibres. All of them together with the pristine PCL fibres were characterized by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy.
- As expected, the PEDOT:PSS amount transferred to the fibres increased according to the superficial area of the fibres, being possible to achieve higher loads by incorporating it after the gas dissolution foaming. A thin layer (hundreds of nanometers) of PEDOT:PSS coats each fibre individually, obtaining the desired functionalization.
- Although incorporating the PEDOT:PSS prior to foaming results in a minor transferred amount, the foaming allowed to enhance the adhesion between both polymers as well as to improve their dispersion. In fact, after the foaming procedure the conductive polymer was located both over and inside each fibre, increasing the electrochemical response.
- Although all fibres mats with PEDOT:PSS coating presented good electrochemical responses, the foaming fibres provided the best performance. Certainly, the highest amount of conductive polymer transferred to fibres already foamed promotes the largest electrochemical responses. On the other hand, the electrochemical response, the sensitivity, and reproducibility of the sensors is substantially enhanced in the hollow fibres obtained by foaming after the coating procedure without losing effectiveness up to 50 cycles of measurements.

Regarding to the applications suggested to the hollow fibres, the performance in both drug delivery and sensing was increased by the foaming procedures employing the gas diffusion barrier approach. On the one hand, a controlled drug release was obtained, and on the other hand, the foaming allowed increasing the response of the sensors regardless the incorporation of the conductive polymer (i.e., prior or after the foaming). The improved properties given by their high surface area have enabled new applications for cellular polymers, which is one of the aims of this thesis, extending the application range of these porous materials.

Pursuing additional new applications for cellular polymers, films with open-cell nanostructures and without solid skins in the edges have been evaluated in gas separation applications (*Chapter VII*, research article: *A solvent-free methodology to produce open-cell porous membranes with control on the dense layer thickness*). The most remarkable achievements from this work are the following:

- Porous membranes with controlled dense layers in the edges have been produced for the first time by gas dissolution foaming. Again, the gas diffusion barrier approach has allowed this objective.
- The performance of these membranes in gas separation applications have been carried out in a time-lag device, studying the permeability, selectivity, and permeance of several gases.
- Full interconnected structures have been created thanks to the open-cell structures provided from MAM copolymer, acting as a mechanical support of the membrane without any resistance to gas flow. In fact, the interconnection of the cell structure has been demonstrated by theoretical calculations from gas permeability measurements.
- The thickness of the dense layers in the edges have been controlled by the gas diffusion barrier, increasing the permeance by reducing them. The dense layers acted as selective layer, being the pair of gases CO_2/N_2 the ones that showed the best performance for gas separation processes using these materials.
- A new methodology based on green techniques (without using hazardous solvents or generating residues) has been developed to produce porous membranes that can be employed in gas separation applications. Therefore, these membranes could be employed in a CO_2 cycle, where the CO_2 recovery would be used to fabricate further membranes, being a circular and sustainable process (**Figure 8.5**).

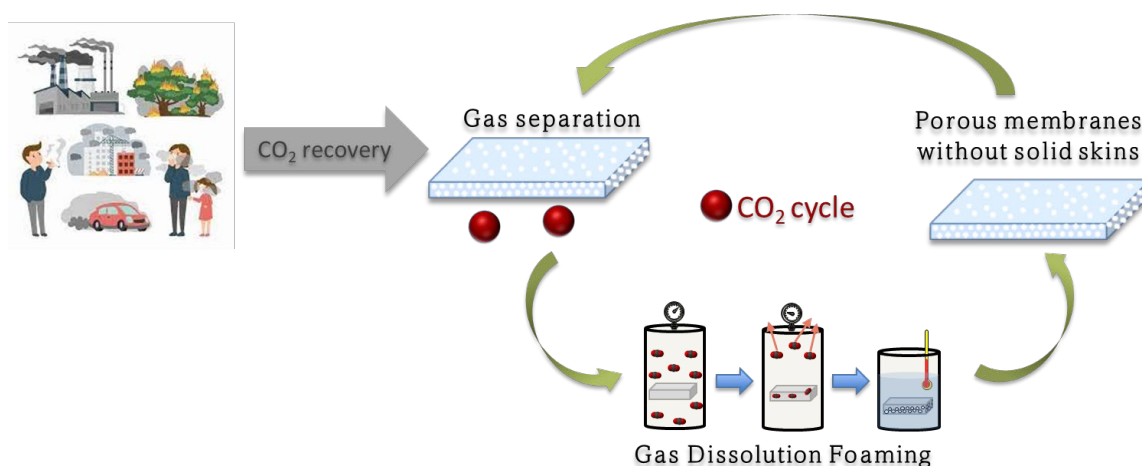


Figure 8.5. Scheme of the circular and sustainable CO_2 cycle for gas recovery and production of new membranes.

As a conclusion of this chapter, it should be noteworthy that the new generation of cellular polymer produced from the use of the gas diffusion barrier have proved to be valid in applications

as drug delivery, sensing, and gas separation. Therefore, the objective of extending the application range of cellular polymers has been fully satisfied.

8.2 Future work

This thesis is the first investigation in CellMat focused on methods to avoid the formation of the solid skins in the edges of the cellular polymers and to obtain open cell structures. Although significant advances have been carried out by this research, this section summarizes some ideas for further work:

- According to the saturation process, the influence of the molecular weight on the polymer-gas mixture has not been explored sufficiently. It would be interesting to analyse the retrograde behaviour in PMMA-CO₂ systems with high molecular weights (> 500 000 g/mol).
- The gas diffusion barrier approach presented in this thesis is able to be employed in any polymer matrix with the same purpose. Besides, the incorporation technique, as well as GDF, are easily scalable techniques to produce parts with larger dimensions. Thus, large-scale prototypes can be produced for further testing of the applications proposed in this thesis.
- Another advantage of the gas diffusion barrier approach is the possibility of foaming extremely thin pieces. An interesting issue could be trying to foam polymer fibres (or any part polymer-based) with nanometric dimensions. Generally, obtaining porous materials with high surface areas in the nanoscale presents as many difficulties as interest. This issue could be probably solved with this approach.
- PMMA/MAM blends offers a variety of interesting nanostructurations by modifying the MAM content, the MAM physical properties, or the PBA phase, among others. Hence, more possibilities related to obtain a finer control of the cellular structure, with characteristics designed for specific applications are possible.
- Regarding to the open-cell foams produced from PMMA/MAM blends, the relative density could be reduced by optimizing the control of the foaming parameters, for instance, by adding a two-step foaming process.
- Obtaining cellular polymers without solid skins in the edges supposes a significant advantage in this field. Moreover, the physical properties of these improved materials can be investigated. For instance, lower relative densities, lower thermal

conductivities by reducing the solid phase contribution in the edges, enhancing their surface area for acting as adhesives, or even obtaining homogenous cellular structures enhancing the light transmission in semi-transparent nanocellular polymers could be achieved.

- Some new applications for cellular polymers such as drug delivery, sensing, and gas separation have been presented in this thesis. However, further research about these applications is needed to evaluate the possibility of developing commercial products.

For instance, more accurate control on the drug loading in order to modify it by the saturation conditions can be pursued. In addition, in-vivo tests in contact to alive cells can be performed with the aim of validating the biocompatibility and non-toxicity of these fibres for biomedical applications.

Looking forward to developing better sensing devices, both the functionalization procedures and foaming parameters can be further optimized to combine and maximize the advantages of higher conductive polymer loads and interaction/dispersion within the polymer porous fibres.

In gas separation applications, the methodology to create porous membranes with asymmetric morphology is quite suitable in that application. Thus, this technique can be extrapolated to other polymers with better selective properties, choosing the polymer matrix for the best performance depending on the gas mixture.

In conclusion, the limitations that have been solved in this thesis have proved to allow new applications for cellular polymers, but this is a path that just starts with this thesis. Certainly, the gas diffusion barrier approach has been developed in a way that can be directly incorporated to common GDF processes without requiring significant adaptations. The study of the physical properties of these enhanced porous materials and their range of applications should be deeply investigated with the aim of offering solutions to many industrial sectors and society. This contribution in the cellular polymers field could place these porous materials at the forefront of the research in advanced materials in the near future.

8.3 References

1. Nawaby, A.V.; Handa, Y.P.; Liao, X.; Yoshitaka, Y.; Tomohiro, M. Polymer–CO₂ Systems Exhibiting Retrograde Behavior and Formation of Nanofoams. *Polym. Int.* **2007**, *56*, 67–73, doi:10.1002/pi.2112.
2. Condo, P.D.; Johnston, K.P. In Situ Measurement of the Glass Transition Temperature of Polymers with Compressed Fluid Diluents. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1994**, *32*, 523–533, doi:10.1002/polb.1994.090320313.
3. Handa, Y.P.; Zhang, Z. A New Technique for Measuring Retrograde Vitrification in Polymer-Gas Systems and for Making Ultramicrocellular Foams from the Retrograde Phase. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2000**, *38*, 716–725, doi:10.1002/(SICI)1099-0488(20000301)38:5<716::AID-POLB9>3.0.CO;2-N.



APPENDIX A

Patent: Procedimiento de fabricación de una lámina de espuma polimérica sin pieles sólidas no espumadas y lámina obtenida

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional

(43) Fecha de publicación internacional
05 de mayo de 2022 (05.05.2022)



(10) Número de publicación internacional
WO 2022/090604 A1

(51) Clasificación internacional de patentes:
C08J 9/228 (2006.01) B32B 5/20 (2006.01)
C08J 9/04 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2021/070785

(22) Fecha de presentación internacional:
29 de octubre de 2021 (29.10.2021)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P202031086 29 de octubre de 2020 (29.10.2020) ES

(71) Solicitante: **UNIVERSIDAD DE VALLADOLID**
[ES/ES]; Plaza De Santa Cruz,8, 47002 Valladolid (ES).

(72) Inventores: **CUADRA RODRÍGUEZ, Daniel**; C/O UNIVERSIDAD DE VALLADOLID, Plaza De Santa Cruz,8, 47002 Valladolid (ES). **BARROSO SOLARES, Suset**; C/O UNIVERSIDAD DE VALLADOLID, Plaza De Santa

Cruz,8, 47002 Valladolid (ES). **RODRÍGUEZ PÉREZ, Miguel Ángel**; C/O UNIVERSIDAD DE VALLADOLID, Plaza De Santa Cruz,8, 47002 Valladolid (ES). **PINTO SANZ, Javier**; C/O UNIVERSIDAD DE VALLADOLID, Plaza De Santa Cruz,8, 47002 Valladolid (ES).

(74) Mandatario: **GÓMEZ-ACEBO, Isabel** et al.; CALLE SUERO DE QUIÑONES 34-36, 28002 MADRID (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: PROCESS FOR MANUFACTURING A POLYMERIC FOAM SHEET WITHOUT NON-FOAMED SOLID SKINS AND SHEET OBTAINED

(54) Título: PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE UNA LÁMINA DE ESPUMA POLIMÉRICA SIN PIELÉS SÓLIDAS NO ESPUMADAS Y LÁMINA OBTENIDA

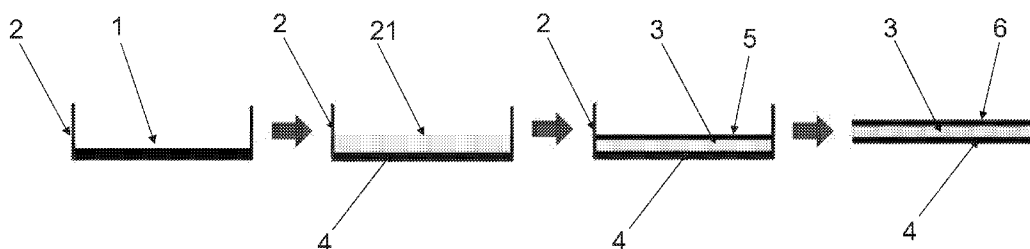
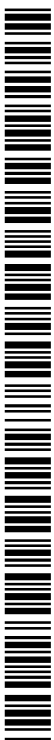


Fig. 1A

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a polymeric foam sheet which comprises fully or partially covering at least one surface of a sheet which comprises a polymer capable of being foamed, with a polymeric gas diffusion barrier; foaming the sheet and removing the polymeric gas diffusion barrier from the covered surface of the foamed sheet, and to the sheet obtained by said method.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de una lámina de espuma polimérica que comprende cubrir total o parcialmente al menos una superficie de una lámina que comprende un polímero capaz de ser espumado, con una barrera polimérica de difusión de gases; espumar la lámina y eliminar la barrera polimérica de difusión de gases de la superficie cubierta de la lámina espumada y la lámina obtenida por dicho procedimiento.

[Continúa en la página siguiente]



WO 2022/090604 A1

(84) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Declaraciones según la Regla 4.17:

— *sobre el derecho del solicitante para solicitar y que le sea concedida una patente (Regla 4.17(ii))*

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

**PROCEDIMIENTO DE FABRICACIÓN DE UNA LÁMINA DE ESPUMA POLIMÉRICA
SIN PIELES SÓLIDAS NO ESPUMADAS Y LÁMINA OBTENIDA**

DESCRIPCIÓN

5

Campo de la invención

La presente invención refiere al sector químico, más preferente al sector de la
producción de materiales poliméricos, aún más preferentemente a la fabricación de
10 láminas de espumas poliméricas sin pieles sólidas no espumadas o con un contenido
reducido de las mismas. En la presente invención, por tanto, se dan a conocer
procedimientos para la fabricación de polímeros celulares sin pieles sólidas no
espumadas sin que exista ninguna limitación en cuanto al espesor de la muestra,
15 permitiendo incluso el espumado de láminas poliméricas delgadas (con un espesor
inferior a 0,4 mm). El procedimiento de la presente invención está basado en la
utilización de una técnica limpia, poco costosa, eficaz y escalable a nivel industrial a
procesos de espumado como, por ejemplo: espumado por disolución de gas, espumado
por extrusión o espumado por inyección.

20 **Antecedentes de la invención**

Desde el descubrimiento de los primeros polímeros celulares y microcelulares en la
década de los 80 (Eaves, D. Handbook of polymer foams; Eaves, D., Ed.; Rapra
Technology Limited, 1993; Vol. 31; ISBN 1859573886), estos materiales han
25 despertado gran interés debido a sus propiedades (ligeros, bajo coste, resistencia al
impacto, aislamiento). En los últimos años, gran parte de la investigación sobre estos
materiales se ha focalizado en alcanzar un buen control sobre el tamaño de poro y
sobre la homogeneidad de la estructura celular, con el objetivo de modificar, y
generalmente mejorar, sus propiedades físicas (Notario, B.; Pinto, J.; Rodríguez-Perez,
30 M. A. Nanoporous polymeric materials: A new class of materials with enhanced
properties. Prog. Mater. Sci. 2016, 78–79, 93–139, doi:10.1016/j.pmatsci.2016.02.002;
Miller, D.; Kumar, V. Microcellular and nanocellular solid-state polyetherimide (PEI)
foams using sub-critical carbon dioxide II. Tensile and impact properties. Polymer
(Guildf). 2011, 52, 2910–2919, doi:10.1016/J.POLYMER.2011.04.049; Notario, B.; Pinto,
35 J.; Rodríguez-Pérez, M. A. Towards a new generation of polymeric foams: PMMA
nanocellular foams with enhanced physical properties. Polymer (Guildf). 2015, 63, 116–
126, doi:10.1016/J.POLYMER.2015.03.003; °Martín-de León, J.; Bernardo, V.;

Rodríguez-Pérez, M. Low Density Nanocellular Polymers Based on PMMA Produced by Gas Dissolution Foaming: Fabrication and Cellular Structure Characterization. *Polymers* (Basel). 2016, 8, 265, doi:10.3390/polym8070265; Fujimoto, Y.; Ray, S. S.; Okamoto, M.; Ogami, A.; Yamada, K.; Ueda, K. Well-Controlled Biodegradable Nanocomposite Foams: From Microcellular to Nanocellular. *Macromol. Rapid Commun.* 2003, 24, 457–461, doi:10.1002/marc.200390068; Guo, H.; Nicolae, A.; Kumar, V. Solid-state poly(methyl methacrylate) (PMMA) nanofoams. Part II: Low-temperature solid-state process space using CO₂ and the resulting morphologies. *Polymer* (Guildf). 2015, 70, 231–241, doi:10.1016/J.POLYMER.2015.06.031; Guo, H.; Kumar, V. Some thermodynamic and kinetic low-temperature properties of the PC-CO₂ system and morphological characteristics of solid-state PC nanofoams produced with liquid CO₂. *Polymer* (Guildf). 2015, 56, 46–56, doi:10.1016/J.POLYMER.2014.09.061). Particularmente, se ha observado que la reducción del tamaño de poro conlleva una mejora en las propiedades mecánicas y un descenso de la conductividad térmica. Por ello, en los últimos años los polímeros nanocelulares y sus procedimientos de producción se han convertido en un foco muy interesante de investigación en el campo de los materiales. De hecho, se ha intensificado el estudio y la optimización de los procesos de fabricación de los polímeros micro y nanocelulares, ya que se conoce que las propiedades de un material están íntimamente ligadas con el método de producción. Actualmente, existen diversas técnicas para la fabricación de polímeros nanocelulares, sin embargo, no todos los procesos ofrecen las mismas características ni los mismos resultados. Algunos métodos tradicionales como la separación de fases o la litografía emplean solventes orgánicos contaminantes y/o están limitados a la producción de películas nanométricas. Debido a estos inconvenientes, se han desarrollado nuevas técnicas para la producción de polímeros nanocelulares.

Algunos procesos de espumado, como el espumado por extrusión o por inyección y, particularmente, el procedimiento de espumado por disolución de gas; han sido identificados como algunas de las técnicas más prometedoras para la producción de polímeros microcelulares y nanocelulares, obteniendo un gran control sobre el tamaño de poro y sobre la homogeneidad de la estructura a partir de los parámetros del proceso. Se trata de técnicas limpias basadas en un procedimiento físico de disolución de gas, utilizando comúnmente el CO₂ como agente espumante y sin el uso de solventes orgánicos peligrosos y contaminantes, como ocurre en otras técnicas. Sin embargo, estas técnicas presentan dos claros inconvenientes. Por un lado, las muestras fabricadas mediante estos procesos se caracterizan por presentar una zona exterior de piel sólida no espumada que rodea a la estructura celular. Y, por otro lado,

existe un límite en cuanto al espesor de las muestras, por debajo del cual no es posible producir piezas espumadas. Evidentemente, el hecho de que los materiales presenten una piel sólida intrínseca al método de fabricación es un obstáculo que limita ciertas propiedades y posibles aplicaciones (por ejemplo, su uso como filtros, en catálisis, como sensores, como adhesivos o para absorción acústica). Por lo tanto, existe la necesidad de desarrollar técnicas complementarias a estos procedimientos de espumado que permitan reducir o eliminar la piel sólida.

Respecto al espumado por disolución de gas hay que indicar que durante años dicho procedimiento de espumado se ha identificado como una de las técnicas más interesantes para la fabricación de polímeros micro y nanocelulares. Se trata de un procedimiento puramente físico que consiste en la disolución de un gas, comúnmente CO₂, en el interior de la matriz polimérica. Precisamente, el CO₂ es el gas más utilizado en este proceso ya que las condiciones de su estado de fluido supercrítico se alcanzan con facilidad (7.3 MPa, 31 °C). Una vez superadas estas condiciones, el CO₂ presenta unas propiedades intermedias entre un líquido y un gas. La característica más peculiar de los fluidos supercríticos es que presentan viscosidades mucho más bajas que los fluidos normales, esto les permite comportarse como un gas a la hora de penetrar dentro de la matriz polimérica y alcanzar solubilidades más altas. Además, el CO₂ es un gas inocuo que se retira fácilmente del material celular sin generar ningún residuo. Por todo ello, el procedimiento de espumado por disolución de gas utilizando CO₂ es una técnica muy empleada en la fabricación de polímeros celulares. El procedimiento consta de 3 etapas: saturación, desorción y espumado. En la primera etapa se introduce CO₂ en la muestra a alta presión hasta alcanzar la solubilidad máxima de gas dentro del polímero. En la etapa de desorción, se reduce bruscamente la presión y la muestra pasa a un estado de sobresaturación. En este estado tiene lugar la separación entre ambas fases y la aparición de la nucleación (Costeux, S. CO₂-blown nanocellular foams. J. Appl. Polym. Sci. 2014, 41293, doi:10.1002/app.41293). Al mismo tiempo, está ocurriendo un procedimiento de difusión del gas disuelto en la matriz hacia el exterior, donde se reduce la concentración y aparece un gradiente de concentración decreciente desde el centro hasta los bordes de la matriz polimérica. Por otro lado, se sabe que existe un umbral en la concentración de gas por debajo del cual el polímero no consigue espumar. Por tanto, el descenso en la concentración de gas en la periferia de la muestra provoca la aparición de las pieles sólidas no espumadas en esas zonas y mencionadas anteriormente. Por último, en la etapa de espumado es necesario aportar cierta energía por encima de un umbral para que los núcleos formados durante la etapa anterior puedan crecer y formar las celdas. Este proceso se puede realizar

aprovechando la temperatura del propio ensayo durante la saturación (espumado en una etapa) o introduciendo la muestra en un baño térmico (por ejemplo, horno o cualquier otro elemento que permita elevar la temperatura) a temperaturas más elevadas (espumado en dos etapas).

5

La obtención de polímeros celulares sin piel no espumada y la posibilidad de espumar láminas delgadas puede dar lugar a la utilización como filtros y membranas de los materiales porosos obtenidos a partir de procesos mejorados de espumado (Pinto, J.; Dumon, M.; Rodriguez-Perez, M. A.; Garcia, R.; Dietz, C. Block copolymers self-assembly allows obtaining tunable micro or nanoporous membranes or depth filters based on PMMA; Fabrication method and nanostructures. *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 4656–4663, doi:10.1021/jp409803u; Pinto, J.; Morselli, D.; Bernardo, V.; Notario, B.; Fragouli, D.; Rodriguez-Perez, M. A.; Athanassiou, A. Nanoporous PMMA foams with templated pore size obtained by localized in situ synthesis of nanoparticles and CO₂ foaming. *Polymer (Guildf)*. 2017, 124, 176–185, doi:10.1016/J.POLYMER.2017.07.067).

10

15

Sin duda, la posibilidad de espumar láminas delgadas, la conexión entre la estructura celular y el medio exterior que se obtendría al eliminar la piel sólida no espumada, y el preciso control que ya existe sobre la estructura celular en función de las condiciones del proceso, permitiría llegar a obtener un amplio abanico de membranas de filtración para diferentes tipos y tamaños de partículas. En esta línea, Pinto, J. y compañeros (Pinto, J.; Dumon, M.; Rodriguez-Perez, M. A.; Garcia, R.; Dietz, C. Block copolymers self-assembly allows obtaining tunable micro or nanoporous membranes or depth filters based on PMMA; Fabrication method and nanostructures. *J. Phys. Chem. C* 2014, 118, 4656–4663, doi:10.1021/jp409803u.) lograron producir estructuras celulares de celda abierta en base polimérica con una estructura interna muy apropiada para actuar como membranas de filtración para líquidos o gases; sin embargo, la presencia de piel sólida no espumada en el exterior de las muestras limitaba su empleo en dichas aplicaciones.

20

25

Por otro lado, el aumento de la porosidad, del área superficial, y la conectividad con el exterior de la estructura celular alcanzada con la eliminación de la piel sólida no espumada, serían características muy interesantes para la aplicación de estos materiales en procesos de catálisis (Germain, J.; Fréchet, J. M. J.; Svec, F. Nanoporous Polymers for Hydrogen Storage. *Small* 2009, 5, 1098–1111, doi:10.1002/smll.200801762), tanto empleando muestras delgadas como piezas de mayores dimensiones. Además, estas nuevas ventajas que estas mejoras proporcionarían a estos materiales también podrían ser beneficiosas en sectores donde son comúnmente empleados o ha sido demostrado su potencial, como por ejemplo en

30

35

absorción acústica (Notario, B.; Ballesteros, A.; Pinto, J.; Rodríguez-Pérez, M. A. Nanoporous PMMA: A novel system with different acoustic properties. *Mater. Lett.* 2016, 168, 76–79, doi:10.1016/J.MATLET.2016.01.037; Park, C. P. Cellular acoustic absorption polymer foam having improved thermal insulating performance 2001; Park, C. P. Perforated foams 1999) y térmica (Forest, C.; Chaumont, P.; Cassagnau, P.; Swoboda, B.; Sonntag, P. Polymer nano-foams for insulating applications prepared from CO₂ foaming. *Prog. Polym. Sci.* 2015, 41, 122–145, doi:10.1016/J.PROGPOLYMSCI.2014.07.001). En el primer caso, las ondas acústicas podrían ser amortiguadas directamente en la estructura celular de manera más efectiva que sobre la piel sólida no espumada, tal y como se ha demostrado en otros polímeros celulares de celda abierta (Zhang, C.; Li, J.; Hu, Z.; Zhu, F.; Huang, Y. Correlation between the acoustic and porous cell morphology of polyurethane foam: Effect of interconnected porosity. *Mater. Des.* 2012, 41, 319–325, doi:10.1016/J.MATDES.2012.04.031). En el segundo caso, los polímeros celulares son actualmente empleados como aislantes térmicos por sus propiedades (baja conductividad térmica) y su bajo coste. Sin embargo, el uso de estos materiales está limitado al revestimiento de paredes y tejados ya que no son transparentes. Por lo tanto, sería interesante el desarrollo de un material con propiedades de aislamiento y transparencia adecuadas para sustituir de forma parcial o total al vidrio actualmente utilizado en las ventanas, ya que las pérdidas de calor a través de ellas ascienden en torno al 45% (Grynning, S.; Gustavsen, A.; Time, B.; Jelle, B. P. Windows in the buildings of tomorrow: Energy losers or energy gainers. *Energy Build.* 2013, 61, 185–192, doi:10.1016/J.ENBUILD.2013.02.029). Se trata de una cantidad muy importante de energía teniendo en cuenta que representan solamente un área pequeña de la envoltura térmica de un edificio medio. Actualmente, existen líneas de investigación en esa dirección. Martín-de León, J. y compañeros (Martín-de León, J.; Bernardo, V.; Rodríguez-Pérez, M. Á. Key Production Parameters to Obtain Transparent Nanocellular PMMA. *Macromol. Mater. Eng.* 2017, 302, 3–7, doi:10.1002/mame.201700343) consiguieron producir polímeros nanocelulares transparentes basados en poli (metil metacrilato) (PMMA) bajo condiciones extremas de presión (20 MPa) y temperatura (-32 °C), mediante el proceso de espumado por disolución de gas. Para la obtención de un alto nivel de transparencia en polímeros celulares es necesario alcanzar bajas densidades y reducir el tamaño de celda hasta decenas de nanómetros. El inconveniente de este estudio es que la aparición de la piel sólida no espumada formada durante el proceso de fabricación afecta negativamente a las propiedades de conductividad térmica y por tanto es necesario eliminarla mediante un ataque físico o químico para obtener el material nanocelular transparente con gran capacidad de

aislamiento térmico. Entonces, evitar la aparición de la piel sólida no espumada durante el proceso de espumado ayudaría a disminuir la densidad del material, así como la conductividad térmica total con respecto a los materiales con piel sólida.

5 Además, la elevada área superficial de los materiales con porosidad en superficie junto con las pequeñas dimensiones de las zonas sólidas podría también usarse para generar adhesivos secos (en inglés, Dry-Adhesives) con mejores prestaciones que los actuales. En este sentido existen trabajos previos para lograr estructuras superficiales que simulen las de los lagartos (gecko) (A Davoudinejad, M M Ribo, D B Pedersen, A
10 Islam and G Tosello, Direct fabrication of bio-inspired gecko-like geometries with vat polymerization additive manufacturing method *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 28.8, 2018, Omar Tricinci, Eric V Eason, Carlo Filippeschi, Alessio Mondini, Barbara Mazzolai, Nicola M Pugno, Mark R Cutkosky, Francesco Greco and Virgilio Mattoli, Approximating gecko setae via direct laser lithography, *Smart Materials and Structures* 27, 7, 2018) y que se sabe generan gran adhesión por su elevada área
15 superficial y las pequeñas dimensiones de los elementos que generan la adhesión entre materiales.

Hasta la fecha, no se han conseguido grandes avances en la producción de polímeros
20 celulares evitando la piel sólida no espumada. A pesar de esto, existen algunos trabajos que han apuntado en esta dirección, como, por ejemplo, la eliminación a posteriori de la piel sólida no espumada mediante procesos mecánicos, ya sea puliendo la piel sólida no espumada (Martín-de León, J.; Bernardo, V.; Rodríguez-Pérez, M. Á. Key Production Parameters to Obtain Transparent Nanocellular PMMA. *Macromol. Mater. Eng.* 2017,
25 302, 3–7, doi:10.1002/mame.201700343) o perforando la superficie para establecer conexión con el interior (Park, C. P. Cellular acoustic absorption polymer foam having improved thermal insulating performance 2001; Park, C. P. Perforated foams 1999; Nicolae, A.; Guo, H. M.; Kumar, V. Method of calculating the fluid permeability of machined skin-covered porous sheets from experimental flow data. *Int. Polym. Process.*
30 2017, 32, 355–362, doi:10.3139/217.3352; Kolosowski, P. A. Method for providing accelerated release of a blowing agent from a plastic foam 1995; Lee, S.-T.; Brandolini, M. Partially perforated foam. 1999). La principal desventaja de estas técnicas es que generan una serie de tensiones en el material induciendo el deterioro de las capas
35 externas de la estructura celular. Además, el empleo de estas técnicas en láminas delgadas es prácticamente inviable, ya que se provocarían daños severos e irreversibles en todo el material. Otro inconveniente surgiría a la hora de producir estos

materiales a nivel industrial, ya que añadir una etapa más de este tipo al procedimiento de fabricación lo volvería más complicado y costoso.

Por otro lado, se ha investigado sobre técnicas que eviten la formación de la piel sólida no espumada durante el proceso de fabricación. En primer lugar, es necesario saber a qué se debe la formación de la piel sólida no espumada. Durante el proceso de espumado por disolución de gas, el polímero se somete a alta presión hasta que alcanza la solubilidad máxima de CO₂. En el momento de la despresurización da comienzo un proceso de difusión donde parte del gas consigue salir de la matriz polimérica debido a la diferencia de presiones. A consecuencia de este proceso las zonas exteriores del polímero no poseen la cantidad suficiente de gas para lograr espumar, y por tanto no se llega a formar la estructura celular en esas zonas. Además, debido al mismo proceso de difusión, aparece un gradiente en el tamaño de poro entre la zona no espumada y la estructura celular, disminuyendo la homogeneidad como consecuencia principal. Como solución a este problema, Siripurapu, S. y compañeros (Siripurapu, S.; Coughlan, J. A.; Spontak, R. J.; Khan, S. A. Surface-constrained foaming of polymer thin films with supercritical carbon dioxide. *Macromolecules* 2004, 37, 9872–9879, doi:10.1021/ma0484983) propusieron una técnica para espumar láminas delgadas introduciéndolas dentro de un molde metálico que actúa como barrera difusora de gas. De esta manera se limita el proceso de difusión sobre las caras con mayor área superficial permitiendo únicamente la entrada y la salida del gas a través de los bordes de la lámina. Esta técnica permite mantener una mayor concentración de gas dentro del polímero durante el proceso de espumado, concepto íntimamente relacionado con la formación de núcleos que posteriormente darán lugar a las celdas (Costeux, S. CO₂-blown nanocellular foams. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014, 41293, doi:10.1002/app.41293). Sin embargo, el molde también reduce la difusividad de entrada limitando el proceso de difusión únicamente a través de los bordes de la muestra, incrementando notablemente el tiempo de saturación que con esta configuración viene determinado por las dimensiones de la muestra (largo y ancho). Por lo tanto, esta técnica es únicamente válida para muestras de unos pocos milímetros, ya que en piezas de mayores dimensiones el proceso se dilataría considerablemente en el tiempo y sería, por tanto, inviable. Además, la presión ejercida por un molde rígido durante el proceso de espumado limita la expansión de la muestra en esa dirección, impidiendo así alcanzar bajas densidades. Por lo tanto, esta técnica está limitada a la producción de muestras a nivel de laboratorio y en ningún caso sería válida para la fabricación a nivel industrial.

El anterior no es el único intento de evitar la aparición de la piel sólida no espumada en láminas delgadas. Morisaki, M. y compañeros (Morisaki, M.; Ito, T.; Hayvali, M.; Tabata, I.; Hisada, K.; Hori, T. Preparation of skinless polymer foam with supercritical carbon dioxide and its application to a photoinduced hydrogen evolution system. *Polymer* (Guildf). 2008, 49, 1611–1619, doi:10.1016/J.POLYMER.2008.01.049) utilizan etanol como co-solvente del proceso de espumado. A partir de esta técnica consiguen reducir el tamaño de la piel sólida en láminas delgadas e incluso la aparición de porosidad superficial con el incremento de etanol. Sin embargo, con esta adición obtienen estructuras celulares muy heterogéneas y con bastantes defectos. Además, hay que tener en cuenta que la incorporación de un co-solvente complica el proceso. Adicionalmente, no se demuestra que la técnica sea válida para muestras o láminas de mayor tamaño, si no únicamente para láminas delgadas.

Recientemente, se ha logrado producir membranas o láminas poliméricas porosas de poliuretano termoplástico (TPU) que pueden ser utilizadas como filtros (Ge, C.; Zhai, W.; Park, C. B. Preparation of Thermoplastic Polyurethane (TPU) Perforated Membrane via CO₂ Foaming and Its Particle Separation Performance. 2019). La técnica está basada en la generación de poros en la superficie del polímero mediante la nucleación heterogénea promovida por el contacto de otra capa polimérica. En este caso logran fabricar una lámina de unos 20 μm con una monocapa celular, es decir, conectan las dos superficies principales de la lámina mediante celdas que poseen un diámetro similar al espesor de la lámina. Sin embargo, la idea de generar únicamente poros superficiales solamente es válida en láminas extremadamente finas donde el espesor de la lámina es comparable con el tamaño de poro, ya que al aumentar dicho espesor se obtendría una lámina con porosidad superficial en el exterior generada por la nucleación heterogénea, pero sin estructura celular en el interior. Además, la capa polimérica que utilizan para promover la nucleación heterogénea actúa únicamente para generar poros en la superficie, en ningún caso como barrera de difusión del gas, ya que el material que utilizan (poliimida, PI) es ampliamente utilizado en membranas para separación de gases, que se caracterizan por presentar buenas propiedades de permeabilidad de gases (Lin, W.-H.; Chung, T.-S. Gas permeability, diffusivity, solubility, and aging characteristics of 6FDA-durene polyimide membranes. *J. Memb. Sci.* 2001, 186, 183–193, doi:10.1016/S0376-7388(01)00333-7; Liu, Y.; Wang, R.; Chung, T.-S. Chemical cross-linking modification of polyimide membranes for gas separation. *J. Memb. Sci.* 2001, 189, 231–239, doi:10.1016/S0376-7388(01)00415-X). Por lo tanto, incrementando el espesor de la lámina, en este caso, es posible que no se forme

ningún tipo de estructura en el interior de la lámina debido a la rápida difusión del gas y que, por tanto, la lámina no presente interconexiones entre la parte superior y la inferior.

5 Por tanto, en el estado de la técnica sigue existiendo la necesidad de disponer de procedimientos de fabricación de láminas de espuma polimérica evitando o reduciendo la formación de pieles sólidas no espumadas y permitiendo que dichos procedimientos sean útiles para la fabricación de láminas de espuma polimérica de diferentes tamaños y/o grosores (desde láminas delgadas con espesores inferiores a 0,4 mm hasta
10 muestras de láminas gruesas con cualquier espesor per encima de dicho valor de 0,4 mm, preferentemente con un espesor entre 0,4 mm y 4 mm) y con una porosidad homogénea, incluyendo su superficie. En consecuencia, el problema técnico presente en el estado de la técnica sería proporcionar un procedimiento de fabricación de láminas de espuma polimérica que permita obtener dichas espumas directamente sin
15 pieles sólidas no espumadas (sin necesidad de tratamientos posteriores para eliminar las pieles sólidas), sin limitación en el tamaño, grosor y/o espesor de la espuma polimérica y asegurando una porosidad homogénea en las láminas (incluyendo su superficie).

Descripción de la invención

20

Los inventores de la presente invención, tras extensos y exhaustivos experimentos, han descubierto un procedimiento de fabricación de láminas de espuma polimérica basado en la adición de una barrera polimérica de difusión de gases, como por ejemplo un polímero con baja difusividad de gas, sobre las superficies de la lámina del polímero a
25 espumar. De esta manera se evita o se retrasa la difusión del gas manteniendo así altos niveles de concentración de gas dentro de la matriz a espumar. La incorporación de la barrera polimérica de difusión de gases se puede llevar a cabo mediante varias técnicas. Preferentemente, tal y como se verá a continuación, el polímero con baja difusividad de gas es el poli-vinil alcohol (PVOH), más preferentemente el PVOH
30 termoplástico.

La presente invención resuelve, por tanto, los problemas presentes en el estado de la técnica y permite proporcionar un procedimiento de fabricación de láminas de espuma polimérica celular sin pieles sólidas no espumadas, con alta homogeneidad en la
35 estructura celular y con la aparición de alta porosidad en la superficie. Como consecuencia de la modificación del procedimiento de espumado añadiendo la etapa indicada anteriormente (adición de una barrera polimérica de difusión de gases) las

láminas de espuma polimérica obtenidas según el procedimiento de fabricación de la presente invención presentan propiedades mejoradas (ausencia de pieles sólidas no espumadas, mayor variedad de dimensiones, grosores y/o espesores y porosidad homogénea incluyendo las superficies de las mismas) por lo que es posible ampliar el

5 rango de aplicaciones de las mismas, según lo indicado anteriormente. Los materiales obtenidos mediante el procedimiento de fabricación de la presente invención pueden ser utilizados en diversas aplicaciones como filtración, catálisis, sensores, separación de gases, adhesivos, aislamiento térmico y absorción acústica. Además, el procedimiento de fabricación de la presente invención posibilita la fabricación de

10 láminas delgadas nanocelulares transparentes con gran capacidad de aislamiento térmico, que sin duda suponen una gran revolución en sectores como la construcción, la automoción o la aeronáutica.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de una lámina de espuma polimérica que comprende las

15 siguientes etapas:

- a. cubrir total o parcialmente al menos una superficie de una lámina que comprende un polímero capaz de ser espumado, con una barrera polimérica de difusión de gases;
- 20 b. espumar la lámina de la etapa a), y
- c. eliminar la barrera polimérica de difusión de gases de la superficie cubierta de la lámina espumada de la etapa b).

En un aspecto final, la presente invención se refiere a una lámina de espuma polimérica obtenida mediante el procedimiento de fabricación de la presente invención.

25

Tal como se utiliza en el presente documento "lámina delgada" y su plural se refieren a una lámina con un espesor inferior a 0,4 mm, más preferentemente el espesor es inferior a 0,4 mm y superior o igual a 50 micrómetros, aún más preferentemente el

30 espesor es inferior a 0,4 mm y superior o igual a 100 micrómetros, independientemente del método de fabricación.

Tal como se utilizan en el presente documento "lámina gruesa" y su plural se refieren a una lámina con un espesor de 0,4 mm o superior, más preferentemente de 0,4 mm a 4

35 mm, independientemente del método de fabricación.

En el presente texto, salvo que se indique otra cosa o de la explicación dada se derive otra cosa, cuando se habla de espesor, se refiere a espesor antes de la etapa de espumado del procedimiento de fabricación de la presente invención (etapa b) de acuerdo a lo que se explicará más adelante en el presente texto. Tal y como es conocido en el estado de la técnica, el espesor, tras la etapa de espumado, aumenta, dado que se produce con dicho espumado una expansión del material.

Descripción detallada de la invención

10 Tal como se ha indicado anteriormente, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de una lámina de espuma polimérica que comprende las siguientes etapas:

- 15 a. cubrir total o parcialmente al menos una superficie de una lámina que comprende un polímero capaz de ser espumado, con una barrera polimérica de difusión de gases;
- b. espumar la lámina de la etapa a), y
- c. eliminar la barrera polimérica de difusión de gases de la superficie cubierta de la lámina espumada de la etapa b).

20 La barrera polimérica de difusión de gases evita o al menos retrasa la difusión fuera de la lámina del gas utilizado en el espumado el tiempo suficiente para permitir la formación y el crecimiento de las celdas, permitiendo así un correcto y adecuado espumado de la lámina, incluyendo las zonas más externas de la lámina central. La incorporación de la barrera polimérica de difusión de gases aumenta la concentración de gas en las zonas externas de la lámina, lo que produce un incremento en la nucleación y una reducción de la densidad de la lámina central sin necesidad de aditivos, sobre todo, pero no de manera excluyente, en láminas delgadas.

30 Preferentemente, el procedimiento de fabricación de la presente invención es para la fabricación de una lámina de espuma polimérica microcelular o nanocelular, más preferentemente, nanocelular.

En la etapa a) del procedimiento de fabricación de la presente invención se contempla que la lámina comprenda un único polímero capaz de ser espumado o una combinación de los mismos, más preferentemente la lámina comprende un único polímero capaz de ser espumado.

En una realización en la etapa a) del procedimiento de fabricación de la presente invención, la lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado es preferentemente una lámina delgada, preferentemente con un espesor inferior a 0,4 mm, más preferentemente el espesor es inferior a 0,4 mm y superior o igual a 50 micrómetros, aún más preferentemente el espesor es inferior a 0,4 mm y superior o igual a 100 micrómetros.

En otra realización en la etapa a) del procedimiento de fabricación de la presente invención, la lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado es preferentemente una lámina gruesa, más preferentemente con un espesor de 0,4 mm o superior, más preferentemente de 0,4 mm a 4 mm.

En la etapa a) el polímero capaz de ser espumado puede ser cualquier polímero conocido en el estado de la técnica y que se pueda espumar, o combinaciones de los mismos. Preferentemente, en la etapa a) del procedimiento de fabricación de la presente invención el polímero capaz de ser espumado se selecciona de entre polímeros amorfos y semicristalinos capaces de ser espumados en el proceso de espumado por disolución de gas; más preferentemente polimetilmetacrilato (PMMA), policaprolactona (PCL), poliestireno (PS), polieterimida (PEI), policarbonato (PC), polietileno (PE), polipropileno (PP), policloruro de vinilo (PVC), tereftalato de polietileno (PET), poliuretano termoplástico (TPU), polidimetilsiloxano (PDMS), caucho natural (NR), así como copolímeros, mezclas y materiales compuestos derivados de los mismos, más preferentemente PMMA, PCL, PS, PC, así como copolímeros, mezclas y materiales compuestos derivados de los mismos. Aún más preferentemente, en la etapa a) del procedimiento de fabricación de la presente invención el polímero capaz de ser espumado es el PMMA. Por tanto, en la realización más preferente, en el procedimiento de fabricación de la presente en la etapa a) la lámina comprende PMMA, más preferentemente, la lámina consiste en PMMA.

En relación con el PMMA mencionado anteriormente, preferentemente presenta una densidad entre 1 y 2 g/cm³, más preferentemente presenta una densidad de 1,19 g/cm³.

También en relación con el PMMA, preferentemente, dicho PMMA presenta un peso molecular de entre 50.000 y 150.000 g/mol, más preferentemente dicho PMMA presenta un peso molecular de entre 77.000 y 89.000 g/mol, aún más preferentemente dicho PMMA presenta un peso molecular de 83.000 g/mol.

La barrera polimérica de difusión de gases utilizada en la etapa a) del procedimiento de fabricación de la presente invención presenta una difusividad muy baja o nula al gas o gases utilizados para espumar en la etapa b). Preferentemente, la barrera polimérica de difusión de gases utilizada en la etapa a) del procedimiento de fabricación de la presente invención presenta una menor difusividad al gas o gases utilizados para espumar en la etapa b) que el polímero capaz de ser espumado (comprendido en la lámina).

Preferentemente, en la etapa b) se utiliza CO₂ para el espumado. En esta realización, la barrera polimérica de difusión de gases es una barrera de difusión polimérica con una difusividad muy baja o nula de CO₂ (preferentemente, una difusividad de CO₂ menor que el polímero capaz de ser espumado (comprendido en la lámina)).

En una realización preferente del procedimiento de fabricación de la presente invención la barrera polimérica de difusión de gases en la etapa a) comprende al menos un polímero con una difusividad muy baja o nula al gas o gases utilizados para espumar en la etapa b), preferentemente al menos un polímero con una difusividad muy baja o nula de CO₂, más preferentemente, la barrera polimérica de difusión de gases en la etapa a) comprende poli-vinil alcohol (en adelante, PVOH, polímero que se caracteriza por presentar difusividades muy bajas de CO₂), polietilenglicol (PEG), polivinilpirrolidona (PVP) o combinaciones de los mismos; más preferentemente, PVOH; más preferentemente, PVOH termoplástico. En la realización más preferente, la barrera polimérica de difusión de gases en la etapa a) consiste en PVOH, aún más preferentemente la barrera polimérica de difusión de gases en la etapa a) consiste en PVOH termoplástico.

Respecto al PVOH (preferentemente, PVOH termoplástico), preferentemente presenta un peso molecular entre 20.000 y 120.000 g/mol.

En una realización preferente el espesor de la barrera polimérica de difusión de gases (preferentemente de PVOH, más preferentemente PVOH termoplástico) es de entre 5 y 1.000 μm, más preferentemente entre 20 y 300 μm, aún más preferentemente ente 50 y 200 μm.

En una realización preferente, en la etapa a) del procedimiento de fabricación de la presente invención la barrera polimérica de difusión de gases cubre totalmente la superficie de la lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado.

En otra realización preferente, en la etapa a) del procedimiento de fabricación de la presente invención la barrera de gases polimérica cubre parcialmente la superficie de la lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado. En este caso en la etapa a) del procedimiento de fabricación de la presente invención, preferentemente

5 la barrera polimérica de difusión de gases cubre total o parcialmente la superficie de al menos una de las dos caras de mayor superficie de la lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado, más preferentemente, cubre total o parcialmente la superficie de las dos caras de mayor superficie de la lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado, aún más preferentemente, cubre totalmente la

10 superficie de las dos caras de mayor superficie de la lámina.

Preferentemente, la barrera polimérica de difusión de gases es al menos una película de barrera polimérica de difusión de gases, más preferentemente dos películas de barrera polimérica de difusión de gases, de acuerdo a lo indicado anteriormente. Cada

15 una de dichas dos películas de barrera polimérica de difusión de gases, preferentemente, cubren total o parcialmente la superficie de una de las dos caras de mayor superficie de la lámina, más preferentemente las cubren totalmente. Adicionalmente, cada una de dichas dos películas de barrera polimérica de difusión de gases presenta, preferentemente, un espesor de entre 5 y 1.000 μm , más

20 preferentemente entre 20 y 300 μm , aún más preferentemente entre 50 y 200 μm .

Se contempla que la etapa a) del procedimiento de fabricación de la presente invención se lleve a cabo mediante cualquier método conocido en el estado de la técnica. Preferentemente, la etapa a) se lleva a cabo mediante deposición por evaporación del

25 solvente, impregnación mediante pulverización, termo-conformado, extrusión o co-extrusión; más preferentemente, termo-conformado.

En una primera realización preferente, en la etapa a) del procedimiento de fabricación de la presente invención, la barrera polimérica de difusión de gases se aplica en la

30 superficie de la lámina por medio del método de deposición por evaporación del solvente. En este caso, se deposita cierta cantidad diluida de la barrera polimérica de difusión de gases en un molde, aplicando cierta temperatura al conjunto se consigue la evaporación del solvente y la formación de la correspondiente película. Una vez seco se procede de la misma manera para proporcionar la lámina del polímero capaz de ser

35 espumado y otra película de la barrera polimérica de difusión de gases. El resultado es la superposición de las tres capas compactadas. Por tanto, en esta realización preferente, la etapa a) presenta las siguientes subetapas:

- a₁) proporcionar un molde;
- a₂) depositar la cantidad deseada de la barrera polimérica de difusión de gases diluida en un solvente en el molde;

5 - a₃) evaporar el solvente para generar una película de la barrera polimérica de difusión de gases, más preferentemente la evaporación se lleva a cabo a presión atmosférica y a una temperatura entre 20 y 50 °C, más preferentemente la evaporación se lleva a cabo a presión atmosférica y a una temperatura de 25 °C;

10 - a₄) depositar la cantidad deseada del polímero capaz de ser espumado diluida en un solvente encima de la película de la barrera polimérica de difusión de gases generada en la etapa a₃);

- a₅) evaporar el solvente para generar una lámina del polímero capaz de ser espumado, más preferentemente la evaporación se lleva a cabo a presión atmosférica y a una temperatura entre 20 y 50 °C, más preferentemente la evaporación se lleva a cabo a presión atmosférica y a una temperatura de 25 °C;

15 - a₆) depositar la cantidad deseada de la barrera polimérica de difusión de gases diluida en un solvente, encima de la lámina del polímero capaz de ser espumado generada en la etapa a₅);

20 - a₇) evaporar el solvente de la barrera polimérica de difusión de gases depositada en la etapa a₆) (más preferentemente la evaporación se lleva a cabo a presión atmosférica y a una temperatura entre 20 y 50 °C, más preferentemente la evaporación se lleva a cabo a presión atmosférica y a una temperatura de 25 °C), para generar así una lámina del polímero capaz de ser espumado cuya superficie está cubierta total o parcialmente con la barrera polimérica de difusión de gases (preferentemente, la barrera polimérica de difusión de gases cubre total o parcialmente la superficie de las
25 dos caras de mayor superficie de la lámina, aún más preferentemente, cubre totalmente la superficie de las dos caras de mayor superficie de la lámina).

30 Esta primera realización preferente es especialmente útil para láminas del polímero capaz de ser espumado de espesores pequeños, más preferentemente láminas delgadas (láminas de un espesor inferior a 0,4 mm).

En esta primera realización preferente, la lámina del polímero capaz de ser espumado y la barrera polimérica de difusión de gases son tal y como se han explicado anteriormente.

35

En esta primera realización, el solvente utilizado para la barrera polimérica de difusión de gases y el polímero capaz de ser espumado es cualquiera de los disponibles en el

estado de la técnica que sea compatible y no altere de forma inaceptable las características de dicha barrera polimérica de difusión de gases o del polímero capaz de ser espumado, respectivamente. Más preferentemente, el solvente utilizado con la barrera polimérica de difusión de gases es agua destilada y el solvente utilizado con el polímero capaz de ser espumado es cloroformo.

Alternativamente, en una segunda realización preferente, en la etapa a) del procedimiento de fabricación de la presente invención, se lleva a cabo por medio del método de deposición por evaporación del solvente, pero la barrera polimérica de difusión de gases se aplica sobre la superficie de una lámina del polímero capaz de ser espumado previamente fabricada (preferentemente, por termo-conformado). En este caso se superpone la superficie de una de las dos caras de mayor superficie de la lámina del polímero capaz de ser espumado sobre una disolución de la barrera polimérica de difusión de gases. Tras la evaporación del solvente se forma una película de la barrera polimérica de difusión de gases con la lámina del polímero capaz de ser espumado adherida encima de ella. Repitiendo la operación sobre la superficie de la otra cara de mayor superficie de la lámina se obtiene una lámina del polímero capaz de ser espumado cubierta total o parcialmente en sus dos caras de mayor superficie mediante barrera polimérica de difusión de gases. Por tanto, en esta segunda realización preferente, la etapa a) del procedimiento de fabricación de la presente invención presenta las siguientes subetapas:

- a₁) proporcionar un molde;
- a₂) depositar la cantidad deseada de la barrera polimérica de difusión de gases diluida en un solvente en el molde;
- a₃) depositar una lámina del polímero capaz de ser espumado previamente fabricada (preferentemente, por termo-conformado), en una de sus dos caras de mayor superficie, sobre la solución de la barrera polimérica de difusión de gases de la etapa a₂);
- a₄) evaporar el solvente para generar una película de la barrera polimérica de difusión de gases que cubra total o parcialmente la superficie de una de las dos caras de mayor superficie de la lámina, más preferentemente la evaporación se lleva a cabo a presión atmosférica y a una temperatura entre 20 y 50 °C, más preferentemente la evaporación se lleva a cabo a presión atmosférica y a una temperatura de 25 °C;
- a₅) depositar la cantidad deseada de la barrera polimérica de difusión de gases diluida en un solvente sobre la superficie de la otra de las dos caras de mayor superficie de la lámina;

- a₆) evaporar el solvente de la barrera polimérica de difusión de gases depositada en la etapa a₅) (más preferentemente la evaporación se lleva a cabo a presión atmosférica y a una temperatura entre 20 y 50 °C, más preferentemente la evaporación se lleva a cabo a presión atmosférica y a una temperatura de 25 °C), para generar así una lámina del polímero capaz de ser espumado cuya superficie está cubierta total o parcialmente con la barrera polimérica de difusión de gases (preferentemente, la barrera polimérica de difusión de gases cubre total o parcialmente la superficie de las dos caras de mayor superficie de la lámina, aún más preferentemente, cubre totalmente la superficie de las dos caras de mayor superficie de la lámina).

10

Esta segunda realización preferente es útil para láminas del polímero capaz de ser espumado de cualquier espesor, más preferentemente, láminas gruesas (de un espesor de 0,4 mm o superior).

15

En esta segunda realización preferente, la lámina del polímero capaz de ser espumado y la barrera polimérica de difusión de gases son tal y como se han explicado anteriormente.

20

En esta segunda realización, el solvente utilizado para la barrera polimérica de difusión de gases es cualquiera de los disponibles en el estado de la técnica que sea compatible y no altere de forma inaceptable las características de dicha barrera polimérica de difusión de gases. Más preferentemente, el solvente utilizado con la barrera polimérica de difusión de gases es agua destilada.

25

En una tercera realización preferente, en la etapa a) del procedimiento de fabricación de la presente invención se deposita cierta cantidad de una disolución de la barrera polimérica de difusión de gases sobre la superficie de una de las dos caras de mayor superficie de la lámina, una vez secado a cierta temperatura, la lámina presenta una fina película de la barrera polimérica de difusión de gases adherida a la superficie de una de las dos caras de mayor superficie. Preferentemente, se repite el procedimiento con la otra cara de mayor superficie de la lámina. Por tanto, en esta tercera realización preferente, la etapa a) del procedimiento de fabricación de la presente invención presenta las siguientes subetapas:

30

35

- a₁) proporcionar una lámina del polímero capaz de ser espumado previamente fabricada (preferentemente, por termo-conformado);

- a₂) depositar la cantidad deseada de la barrera polimérica de difusión de gases diluida en un solvente sobre la superficie de una de las dos caras de mayor superficie de la lámina;

5 - a₃) evaporar el solvente para generar una película de la barrera polimérica de difusión de gases que cubra total o parcialmente la superficie de una de las dos caras de mayor superficie de la lámina, más preferentemente el secado se lleva a cabo a presión atmosférica y a una temperatura entre 20 y 50 °C, más preferentemente el secado se lleva a cabo a presión atmosférica y a una temperatura de 25 °C;

10 - a₄) depositar la cantidad deseada de la barrera polimérica de difusión de gases diluida en un solvente sobre la superficie de la otra de las dos caras de mayor superficie de la lámina;

15 - a₅) evaporar el solvente de la barrera polimérica de difusión de gases depositada en la etapa a₄) (más preferentemente la evaporación se lleva a cabo a presión atmosférica y a una temperatura entre 20 y 50 °C, más preferentemente la evaporación se lleva a cabo a presión atmosférica y a una temperatura de 25 °C), para generar así una lámina del polímero capaz de ser espumado cuya superficie está cubierta total o parcialmente con la barrera polimérica de difusión de gases (preferentemente, la barrera polimérica de difusión de gases cubre total o parcialmente la superficie de las dos caras de mayor superficie de la lámina, aún más preferentemente, cubre totalmente la superficie de las dos caras de mayor superficie de la lámina).

25 Esta tercera realización preferente es útil para láminas del polímero capaz de ser espumado de cualquier espesor. Se contempla que en esta realización la lámina del polímero en este caso sea tanto una lámina delgada (de un espesor inferior a 0,4 mm) como una lámina gruesa (de un espesor de 0,4 mm o superior).

30 En esta tercera realización preferente, la lámina del polímero capaz de ser espumado y la barrera polimérica de difusión de gases son tal y como se han explicado anteriormente.

35 En esta tercera realización, el solvente utilizado para la barrera polimérica de difusión de gases es cualquiera de los disponibles en el estado de la técnica que sea compatible y no altere de forma inaceptable las características de dicha barrera polimérica de difusión de gases. Más preferentemente, el solvente utilizado con la barrera polimérica de difusión de gases es agua destilada.

En una cuarta realización preferente, la etapa a) del procedimiento de fabricación de la presente invención se lleva a cabo por medio de impregnación mediante pulverización. En este caso, la aplicación de la barrera polimérica de difusión de gases se lleva a cabo, preferentemente mediante impregnación mediante aerógrafo. Tras el pulverizado de la superficie de una de las dos caras de mayor superficie de la lámina, se procede al secado. Preferentemente, el método (pulverización y secado) se repite con la superficie de la otra cara de mayor superficie. En este caso el espesor de la barrera polimérica de difusión de gases se controla mediante la concentración de la disolución, el flujo, la distancia y el tiempo de aplicación sobre la lámina. Por tanto, en esta cuarta realización preferente, la etapa a) del procedimiento de fabricación de la presente invención presenta las siguientes subetapas:

- a₁) proporcionar una lámina del polímero capaz de ser espumado previamente fabricada (preferentemente, por termo-conformado);

- a₂) pulverizar la cantidad deseada de la barrera polimérica de difusión de gases diluida en un solvente sobre la superficie de una de las dos caras de mayor superficie de la lámina (preferentemente, la pulverización se lleva a cabo mediante impregnación con aerógrafo);

- a₃) evaporar el solvente para generar una película de la barrera polimérica de difusión de gases, más preferentemente el secado se lleva a cabo a presión atmosférica y a una temperatura entre 20 y 50 °C, más preferentemente el secado se lleva a cabo a presión atmosférica y a una temperatura de 25 °C;

- a₄) pulverizar la cantidad deseada de la barrera polimérica de difusión de gases diluida en un solvente sobre la superficie de la otra de las dos caras de mayor superficie de la lámina (preferentemente, la pulverización se lleva a cabo mediante impregnación con aerógrafo);

- a₅) evaporar el solvente de la barrera polimérica de difusión de gases pulverizada en la etapa a₄) (más preferentemente la evaporación se lleva a cabo a presión atmosférica y a una temperatura entre 20 y 50 °C, más preferentemente la evaporación se lleva a cabo a presión atmosférica y a una temperatura de 25 °C), para generar una lámina del polímero capaz de ser espumado cuya superficie está cubierta total o parcialmente con la barrera polimérica de difusión de gases (preferentemente, la barrera polimérica de difusión de gases cubre total o parcialmente las dos caras de mayor superficie de la lámina, aún más preferentemente, cubre totalmente las dos caras de mayor superficie de la lámina).

Esta cuarta realización preferente es útil para láminas del polímero capaz de ser espumado de cualquier espesor. Se contempla que en esta realización la lámina de

polímero en este caso sea tanto una lámina delgada (de un espesor inferior a 0,4 mm) como una lámina gruesa (de un espesor de 0,4 mm o superior).

Adicionalmente, esta cuarta realización preferente permite un pulverizador en cadena con su posterior secado permitiendo, por tanto, la producción en continuo, demostrando una gran utilidad en el escalado a nivel industrial.

En esta cuarta realización, en las etapas a₂) y a₄), preferentemente la pulverización mediante impregnación con aerógrafo se llevó a cabo:

- 10 - Distancia aerógrafo-lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado: entre 10 y 30 cm, más preferentemente de 20 cm.
- Concentración de barrera polimérica de difusión de gases en la disolución pulverizada: entre 2 y 20 % en peso (masa/masa, en adelante m/m), preferentemente entre 5 y 15 % en peso (m/m).
- 15 - Cantidad de disolución depositada por unidad de superficie (de la lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado): entre 0,5 y 3 mL/cm², más preferentemente entre 1 y 2 mL/cm², aún más preferentemente 1,33 ml/cm².

En esta cuarta realización preferente, la lámina del polímero capaz de ser espumado y la barrera polimérica de difusión de gases son tal y como se han explicado anteriormente.

En esta cuarta realización, el solvente utilizado para la barrera polimérica de difusión de gases es cualquiera de los disponibles en el estado de la técnica que sea compatible y no altere de forma inaceptable las características de dicha barrera polimérica de difusión de gases. Más preferentemente, el solvente utilizado con la barrera polimérica de difusión de gases es agua destilada.

En una quinta realización preferente, la etapa a) del procedimiento de fabricación de la presente invención se lleva a cabo por termo-conformado. En este caso, en primer lugar, se producen previamente y por separado las películas de la barrera polimérica de difusión de gases y la lámina del polímero capaz de ser espumado. A continuación, se procede a la adhesión de las películas y la lámina mediante la aplicación de presión y temperatura con, preferentemente una prensa hidráulica, para alcanzar la compactación entre los 3 componentes. Durante este procedimiento se controlan los parámetros de temperatura y presión de manera adecuada con el fin de evitar la degradación de los materiales y de conseguir una buena adhesión entre ellos. Preferentemente, la presión

es de 0,98 MPa y la temperatura es de entre 80 y 90 °C. También, preferentemente, para evitar aplastar y deteriorar la lámina se utiliza un molde con un grosor específico adecuado en función de la lámina (preferentemente, lámina de PMMA).

5 Por tanto, en esta quinta realización preferente, la etapa a) del procedimiento de fabricación de la presente invención presenta las siguientes subetapas:

- a₁) proporcionar una lámina del polímero capaz de ser espumado así como al menos una película de barrera polimérica de difusión de gases, todas ellas obtenidas por medio de cualquier técnica disponible en el estado de la técnica, preferentemente, 10 por termo-conformado o por deposición por evaporación del solvente, aún más preferentemente por termo-conformado;

- a₂) poner en contacto la lámina del polímero capaz de ser espumado y la al menos una película de barrera polimérica de difusión de gases, de manera que la al menos una película de barrera polimérica de difusión de gases cubra total o 15 parcialmente la superficie de la lámina del polímero capaz de ser espumado;

- a₃) adhesión de la lámina del polímero capaz de ser espumado y la al menos una película de barrera polimérica de difusión de gases por presión y temperatura (preferentemente, la presión es de 0,98 MPa y la temperatura es de entre 80 y 90 °C). También, preferentemente, para evitar aplastar y deteriorar la lámina se utiliza un molde con un grosor específico adecuado en función de la lámina (preferentemente, lámina de 20 PMMA));

Esta quinta realización preferente es útil para láminas del polímero capaz de ser espumado de cualquier espesor. Se contempla que en esta realización la lámina de 25 polímero en este caso sea tanto una lámina delgada (de un espesor inferior a 0,4 mm) como una lámina gruesa (de un espesor de 0,4 mm o superior).

En esta quinta realización preferente, preferentemente la al menos una película de barrera polimérica de difusión de gases son dos películas de barrera polimérica de 30 difusión de gases. En este caso, en la etapa a₂) cada película de la barrera polimérica de difusión de gases se pone en contacto con la superficie de una de las dos caras de mayor superficie de la lámina y en la etapa a₃) se adhieren a ellas, de manera que se obtiene una lámina en la que la superficie de sus dos caras de mayor superficie está total o parcialmente cubierta con barrera polimérica de difusión de gases, 35 preferentemente totalmente cubierta.

En esta quinta realización preferente, la lámina del polímero capaz de ser espumado y la barrera polimérica de difusión de gases son tal y como se han explicado anteriormente.

- 5 En una sexta realización preferente, la etapa a) del procedimiento de fabricación de la presente invención se lleva a cabo mediante extrusión, más concretamente, por extrusión de la lámina del polímero capaz de ser espumado y la barrera polimérica de difusión de gases y su posterior compactación mediante la técnica de moldeo por compresión, de manera que se genera una lámina del polímero capaz de ser espumado
- 10 cuya superficie está cubierta total o parcialmente con la barrera polimérica de difusión de gases (preferentemente, la barrera polimérica de difusión de gases cubre total o parcialmente las dos caras de mayor superficie de la lámina, aún más preferentemente, cubre totalmente las dos caras de mayor superficie de la lámina).
- 15 En esta sexta realización preferente, la lámina del polímero capaz de ser espumado y la barrera polimérica de difusión de gases son tal y como se han explicado anteriormente.

En una séptima realización preferente, la etapa a) del procedimiento de fabricación de la presente invención se lleva a cabo mediante co-extrusión de la lámina que

20 comprende al menos un polímero capaz de ser espumado y la barrera polimérica de difusión de gases. Esta realización permite obtener directamente la lámina que comprende el al menos un polímero capaz de ser espumado y la barrera polimérica de difusión de gases unidas.

- 25 En esta séptima realización preferente, la lámina del polímero capaz de ser espumado y la barrera polimérica de difusión de gases son tal y como se han explicado anteriormente.

En cualquiera de las realizaciones explicadas anteriormente, se contempla que el

30 procedimiento comprenda etapas y/o subetapas adicionales para mejorar la adhesión entre la lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado y la barrera polimérica de difusión de gases. Ejemplos de dichas etapas y/o subetapas adicionales serían: ataque químico de la lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado, por ejemplo, mediante la inmersión de la lámina en una

35 disolución o empleando un aerógrafo, dando lugar a la ruptura de ciertos enlaces químicos y a la creación de fuerzas atractivas en la interfase permitiendo una mejor adhesión.

En el procedimiento de fabricación de la presente invención se contempla que la etapa b) de espumado sea llevada a cabo mediante cualquiera de los métodos de espumado conocidos en el estado de la técnica. Preferentemente, en la etapa b) el espumado se lleva a cabo mediante espumado por extrusión, espumado por inyección o espumado por disolución de gas, más preferentemente, en la etapa b) el espumado se lleva a cabo mediante espumado por disolución de gases.

Por otro lado, en la etapa b) del procedimiento de fabricación de la presente invención, el espumado se puede hacer utilizando cualquier gas conocido en el estado de la técnica y que sea útil para este fin. Preferentemente, en la etapa b) del procedimiento de fabricación de la presente invención se utiliza CO₂ para espumar la lámina de la etapa a).

Por tanto, en la realización más preferente, la etapa b) del procedimiento de fabricación de la presente invención se lleva a cabo mediante espumado por disolución de gas utilizando CO₂.

El espumado por disolución de gas, tal y como ya se ha indicado anteriormente, comprende tres subetapas: saturación, desorción y espumado, que son de acuerdo a lo explicado anteriormente.

Preferentemente, la subetapa de saturación se lleva a cabo a una presión de entre 10 y 70 MPa y a una temperatura de entre -50 y 80 °C, más preferentemente a una presión de entre 20 y 30 MPa y a una temperatura de entre -30 y 60 °C.

También preferentemente, en el espumado por disolución de gas, en la subetapa de espumado, la temperatura es de entre 20 y 200 °C, más preferentemente entre 60 y 100 °C.

El procedimiento de fabricación de la presente invención comprende, tras la etapa b), una etapa c) de eliminación de la barrera polimérica de difusión de gases. Dicha etapa de eliminación de la barrera polimérica de difusión de gases dependerá de las características de dicha barrera. En una realización preferente, en la etapa c) la eliminación de la barrera polimérica de difusión de gases se lleva a cabo en un baño de agua (preferiblemente agua destilada), preferiblemente con agitación (preferiblemente, entre 300 y 600 rpm) o ultrasonidos, elevando la temperatura por encima de la temperatura ambiente (de esta manera se facilita la disolución de la barrera polimérica

de difusión de gases (preferentemente, de PVOH) en agua y por tanto su eliminación de la lámina espumada). Evidentemente, la temperatura ha de ser tal que permita la eliminación de la barrera polimérica de difusión de gases sin afectar a la lámina de espuma polimérica (sin que plastifique o funda y/o evitando la degradación de su estructura celular) ni producir su degradación. Preferentemente, la temperatura se incrementa a entre 20 y 100 °C, más preferentemente entre 20 y 50 °C.

En el estado de la técnica es conocido el empleo de capas poliméricas sólidas permanentes para la mejora de las propiedades mecánicas de una lámina debido a la incorporación de una capa polimérica funcionalizada para que no espume. Por tanto, la incorporación de estas capas mejora las características (mecánicas, ópticas, etc.) de la lámina final.

A diferencia de estas soluciones, la barrera polimérica empleada está destinada a reducir la difusividad del gas durante las subetapas de desorción/nucleación y espumado, sin incorporar otras características adicionales necesarias para la lámina final o la incorporación de aditivos. En el estado de la técnica, no hay precedentes donde se hayan empleado capas poliméricas sólidas sobre la lámina a espumar con propiedades de barrera de difusión de gases que ayuden al espumado completo de la lámina central, es decir, espumado de la lámina central reduciendo, e incluso eliminando, la aparición de pieles sólidas.

Por ello, con la eliminación de la barrera polimérica de difusión de gases, se logra la obtención de láminas tanto delgadas como gruesas, evitando o reduciendo en gran medida la aparición de pieles sólidas en la lámina, que aparecerían de manera natural durante el proceso convencional de espumado por disolución de gas de la lámina.

Se contempla que entre las etapas a), b) y c) pueda o no haber etapas intermedias. Adicionalmente, también se contempla que pueda o no haber etapas adicionales al inicio o al final del procedimiento de fabricación de la presente invención.

En una realización aún más preferente, el procedimiento de fabricación de la presente invención consiste en las etapas a), b) y c), tal como se han explicado anteriormente.

Tal y como se deriva de lo explicado anteriormente y de los resultados incluidos en los ejemplos, el procedimiento de fabricación de la presente invención permite resolver los problemas técnicos presentes en el estado de la técnica y explicados anteriormente.

Más concretamente, el procedimiento de fabricación de la presente invención permite obtener láminas de espuma polimérica:

- Sin pieles sólidas no espumadas o reduciendo en gran medida la presencia de las mismas. Adicionalmente, las láminas obtenidas presentan porosidad superficial, proporcionando una correcta o adecuada conexión entre la estructura celular interna de la lámina y el medio exterior.

- Sin limitación en el grosor o espesor de dichas láminas, pudiendo obtener láminas correctamente espumadas y con un grosor o espesor desde 50 micrómetros hasta varios milímetros, preferentemente entre 100 micrómetros y 4 mm.

- Correctamente espumadas con independencia del grosor o espesor de la lámina y/o del tamaño de celda o poro del espumado: se logra un espumado homogéneo (no hay gradientes internos en el tamaño de las celdas o los poros debido a la difusividad del gas) y dado que la barrera polimérica de difusión de gases no es rígida, permite una correcta expansión del polímero de la lámina y una correcta formación de las celdas.

Adicionalmente, dadas las características mencionadas anteriormente para las láminas de espuma polimérica obtenidas con el procedimiento de fabricación de la presente invención, es importante destacar que dichas láminas de la presente invención tienen un amplio rango de aplicaciones nuevas (por ejemplo, filtración, catálisis, almacenamiento de gases, adhesivos, sensores y aislantes térmicos transparentes para ventanas) y presentan un rendimiento mejorado en otras aplicaciones en las que actualmente se utilizan láminas de espuma polimérica (por ejemplo, aislamiento térmico y acústico).

Respecto al procedimiento de fabricación de la presente invención que como se ha indicado anteriormente permite resolver los problemas presentes en el estado de la técnica, resulta conveniente destacar que:

- No resulta costoso y es respetuoso con el medio ambiente.

- Es fácilmente escalables a nivel industrial.

- Es versátil y sencillo dado que se puede utilizar, adaptar o incorporar a diferentes formas de espumado (por ejemplo, extrusión, inyección o disolución de gas), para la producción de materiales mejorados, como por ejemplo polímeros celulares sin pieles sólidas.

- Permite la eliminación de la piel sólida no espumada durante el proceso de espumado de forma preventiva (evitando o disminuyendo en gran medida su formación) sin necesidad de ataques químicos o físicos sobre las muestras ya espumadas.

- Posibilita espumar láminas delgadas de espuma polimérica sin que exista ninguna limitación en cuanto al espesor mínimo de la lámina.

- Permite obtener láminas totalmente espumadas con alta homogeneidad en la estructura celular al mismo tiempo que se reduce la densidad sin limitar la expansión de las láminas, permitiendo expansiones no alcanzables mediante técnicas de espumado convencionales.

- Las láminas obtenidas mediante el procedimiento de fabricación de la presente invención pueden ser utilizadas en diversas aplicaciones como filtración, catálisis, sensores, separación de gases, adhesivos, aislamiento térmico y absorción acústica.

10

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a una lámina de espuma polimérica obtenida por medio de un procedimiento de fabricación de la presente invención.

15 Todos los efectos técnicos y usos mencionados anteriormente en el contexto del procedimiento de fabricación de la presente invención son directamente aplicables a las láminas de espuma polimérica de este segundo aspecto de la invención.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas. Además, la palabra "comprende" incluye el caso "consiste en".

20

Además, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferentes arriba explicadas.

25

Descripción de las figuras

Para una mejor comprensión, la presente invención se describe en más detalle a continuación en referencia a las figuras adjuntas y a los siguientes ejemplos no limitativos.

30

La Figura 1 muestra las diferentes técnicas o métodos de incorporación de la barrera polimérica de difusión de gases (preferentemente de PVOH, más preferentemente de PVOH termoplástico) en la superficie de la lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado (preferentemente, PMMA). Es decir, la Figura 1 muestra diferentes formas de llevar a cabo la etapa a) del procedimiento de fabricación de la presente invención. En concreto, la Figura 1A muestra una variante del método de

35

deposición por evaporación del solvente, de disolución sobre disolución; la Figura 1B muestra una variante del método de deposición por evaporación del solvente, de disolución sobre lámina; la Figura 1C muestra otra variante del método de deposición por evaporación del solvente, de disolución sobre lámina; la Figura 1D muestra una variante del método de impregnación mediante pulverización; y la Figura 1E muestra una variante del método de termo-conformado.

Más concretamente, en la Figura 1A se muestra cómo se deposita una primera cantidad suficiente de la barrera polimérica de difusión de gases (preferentemente de PVOH, más preferentemente de PVOH termoplástico) diluida en un solvente (1) en un molde adecuado (2). A continuación, se aplica cierta temperatura para que se evapore el solvente y se forma así una primera película de barrera polimérica de difusión de gases (4). Entonces, se deposita, encima de dicha primera película de barrera polimérica de difusión de gases (4) una cantidad suficiente de la lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado (preferentemente, PMMA) diluida en un solvente (21), se aplica cierta temperatura para que se evapore el solvente y se forma así una lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado (3) unida o adherida a la primera película de barrera polimérica de difusión de gases (4) que se había formado previamente, a una de sus caras de mayor superficie. A continuación, se deposita encima de la lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado (3) (encima de su otra cara de mayor superficie) una segunda cantidad suficiente de la barrera polimérica de difusión de gases diluida en un solvente (5) y se aplica cierta temperatura para que se evapore el solvente y se forme así una segunda película de barrera polimérica de difusión de gases (6) unida o adherida a la lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado (3).

En la Figura 1B se muestra cómo se deposita una primera cantidad suficiente de la barrera polimérica de difusión de gases (preferentemente de PVOH, más preferentemente de PVOH termoplástico) diluida en un solvente (1) en un molde adecuado (2). A continuación, se deposita la lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado (preferentemente, PMMA) (3) (previamente fabricada, por termoconformado o por el método de evaporación del solvente) usando una de sus dos caras de mayor superficie y se aplica cierta temperatura para que se evapore el solvente y se forme así una primera película de barrera polimérica de difusión de gases (4) unida o adherida a la lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado (3). A continuación, se deposita una segunda cantidad suficiente de la barrera polimérica de difusión de gases (preferentemente de PVOH, más

preferentemente de PVOH termoplástico) diluida en un solvente (5) en otro molde adecuado (7) y se deposita encima de dicha solución la lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado (3) mencionada anteriormente, utilizando su otra cara de mayor superficie (la que no tiene adherida la primera película de barrera polimérica de difusión de gases (4)). Entonces, se aplica cierta temperatura para que se evapore el solvente y se forme así una segunda película de barrera polimérica de difusión de gases (6) unida o adherida a la lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado (3).

10 En la Figura 1C se muestra cómo se deposita una primera cantidad suficiente de la barrera polimérica de difusión de gases (preferentemente de PVOH, más preferentemente de PVOH termoplástico) diluida en un solvente (1) sobre una de las caras de mayor superficie de una lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado (preferentemente, PMMA) (3). Una vez secado a cierta temperatura, se forma una primera película de la barrera polimérica de difusión de gases (4) adherida a dicha lámina (3). Tal como se deriva de la Figura 1C se repite el procedimiento con la otra cara de mayor superficie de la lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado (3) para generar una segunda película de la barrera polimérica de difusión de gases (6).

20

En la Figura 1D se utiliza un aerógrafo (8) para pulverizar una primera cantidad suficiente de la barrera polimérica de difusión de gases (preferentemente de PVOH, más preferentemente de PVOH termoplástico) diluida en un solvente (1) sobre una de las caras de mayor superficie de una lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado (preferentemente, PMMA) (3). Una vez secado a cierta temperatura, se forma una primera película de la barrera polimérica de difusión de gases (4) adherida a dicha lámina (3). Tal como se deriva de la Figura 1D se repite el procedimiento con la otra cara de mayor superficie de la lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado (3) para generar una segunda película de la barrera polimérica de difusión de gases (6).

30

La Figura 1E muestra cómo una primera película de la barrera polimérica de difusión de gases (preferentemente de PVOH, más preferentemente de PVOH termoplástico) (4) y una segunda película de la barrera polimérica de difusión de gases (preferentemente de PVOH, más preferentemente de PVOH termoplástico) (6) se colocan cada una cubriendo una de las dos caras de mayor superficie de una lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado (preferentemente, PMMA) (3). A

35

continuación, con una prensa hidráulica (9) se presionan dichas películas (4 y 6) sobre la lámina (3) de manera que quedan adheridas o unidas.

La Figura 2 muestra un esquema del proceso de co-extrusión para incorporar la barrera polimérica de difusión de gases (preferentemente de PVOH, más preferentemente de PVOH termoplástico) en la superficie de la lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado (preferentemente, PMMA). El proceso de co-extrusión está basado en la combinación de dos procesos de extrusión por separado. Los procesos de extrusión permiten trabajar con materiales por encima de su punto de fusión o punto de transición vítrea con el objetivo de moldearlos y obtener ese material en la forma deseada. En el proceso de co-extrusión cada material es procesado individualmente a las condiciones que sean requeridas por el propio material, es decir, hay que superar el punto de fusión o punto de transición vítrea dependiendo del material. El proceso de extrusión consiste en alcanzar una mezcla homogénea y con cierta viscosidad del polímero mediante la aplicación de temperatura y utilizando un husillo que gira de forma concéntrica en el interior de un tubo a una velocidad constante. Además, la extrusora puede poseer doble husillo para un mezclado mejorado. Ambos parámetros, temperatura y velocidad del husillo, son controlados con el objetivo de lograr una mezcla homogénea del material. Finalmente, el material sale de la extrusora a través de una boquilla a la que se le puede dar la forma deseada, por ejemplo, en forma de lámina o película. En el caso de la co-extrusión, mostrada en la Figura 2 los dos materiales se procesan en dos extrusoras diferentes (10 y 11), cada una con un husillo (12 y 13), pero las boquillas de salida (14, 15 y 16) de ambos materiales están superpuestas de tal manera que se genera la estructura deseada en continuo, sin necesidad de manipulación adicional: en los extremos superior e inferior, la primera y segunda película de la barrera polimérica de difusión de gases (4 y 6) y en el centro, contenida entre dichas películas (4 y 6) la lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado (preferentemente, PMMA) (3). Gracias a este proceso las 3 capas están solapadas una encima de otra formando un sándwich. Usando condiciones de proceso adecuadas para los dos materiales que forman la estructura se puede lograr una buena adhesión entre ellos.

La Figura 3 muestra un esquema de la etapa de espumado cuando el método utilizado para el espumado es el espumado por disolución de gas. La Figura 3 muestra la subetapa de saturación (A), la subetapa de desorción (B) y la subetapa de espumado (C). En la subetapa de saturación (A) se observa como la lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado (preferentemente, PMMA) (3) recubierta de

las películas de barrera polimérica de difusión de gases (preferentemente de PVOH, más preferentemente de PVOH termoplástico) (4 y 6) se introduce en un recipiente (17) adecuado junto con el correspondiente gas (preferentemente, CO₂) (18) a una presión y temperatura adecuadas para alcanzar la solubilidad máxima del gas (18) en la lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado (3). En la subetapa de desorción (B) se reduce la presión y se observa como el gas (18) está sobresaturado dentro de la lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado (3), en consecuencia, tiene lugar la separación entre ambas fases y la aparición de la nucleación. Al mismo tiempo, como se ha explicado anteriormente, en esta subetapa está ocurriendo un proceso de difusión del gas (18) disuelto en la lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado (3) hacia el exterior. En la subetapa de espumado (C) mostrada en la Figura 3, la lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado (3) recubierta de las películas de barrera polimérica de difusión de gases (4 y 6) se introduce en un baño térmico (19) para incrementar la temperatura y así aportar la energía necesaria por encima de un umbral para que los núcleos formados durante la subetapa de desorción (B) anterior puedan crecer y formar las celdas (20).

La Figura 4 muestra una micrografía de microscopía electrónica de barrido en la que se compara el efecto sobre el espumado de usar o no PVOH como barrera polimérica de difusión de gases polimérica para la fabricación de una lámina de PMMA espumada. En este sentido, la superficie superior es la superficie sin PVOH y la superficie inferior es la superficie con PVOH. En el espumado del PMMA, las condiciones fueron: presión de saturación = 30 MPa, temperatura de saturación = 25 °C, temperatura de espumado = 60 °C.

La Figura 5 muestra micrografías de microscopía electrónica de barrido en las que se compara el efecto sobre el espumado de usar o no PVOH como barrera polimérica de difusión de gases para la fabricación de una lámina delgada de PMMA espumada. La Figura 5A muestra una lámina de PMMA espumada sin PVOH; y la Figura 5B muestra una lámina de PMMA espumada con PVOH como barrera polimérica de difusión de gases (en la imagen no se ve el PVOH porque tras el espumado del PMMA, dicho PVOH ha fue retirado). En el espumado del PMMA, las condiciones fueron: presión de saturación = 30 MPa, temperatura de saturación = 25 °C, temperatura de espumado = 60 °C.

La Figura 6 muestra micrografías de microscopía electrónica de barrido en las que se compara la superficie de una lámina de PMMA espumada sin PVOH (Figura 6A); y de una lámina de PMMA espumada con PVOH como barrera polimérica de difusión de gases (Figura 6B). En el espumado del PMMA, las condiciones fueron: presión de saturación = 30 MPa, temperatura de saturación = 60 °C. En este caso las muestras fueron espumadas en una sola etapa (la saturación y el espumado se llevaron a cabo a la vez en una sola etapa).

La Figura 7 muestra el espesor de la piel sólida no espumada de diferentes láminas: láminas 1 a 7 de PMMA espumado con PVOH como barrera polimérica de difusión de gases (los detalles de las láminas 1 a 7 aparecen reflejados en la Tabla 3 del presente documento); y láminas 9 a 11 de PMMA espumado sin PVOH (los detalles de las láminas 9 a 11 aparecen reflejados en la Tabla 3 del presente documento). En el eje de abscisas aparece o se indica el número de lámina; y en el eje de ordenadas se indica el espesor de la piel sólida no espumada de la lámina concreta, en forma de porcentaje (porcentaje de espesor de la piel sólida no espumada en relación con el espesor total de la lámina concreta espumada). En este caso ambos espesores (piel sólida y lamina total) son después del espumado.

La Figura 8 muestra la relación entre la densidad relativa y el espesor de la piel sólida no espumada en las láminas 1 a 11 indicadas en la Tabla 3 del presente documento. Las redondas se refieren a láminas de PMMA espumado con PVOH como barrera polimérica de difusión de gases; y los cuadrados se refieren a láminas de PMMA espumado sin PVOH. El eje de abscisas se refiere al espesor de la piel sólida no espumada de la lámina concreta, en forma de porcentaje (porcentaje de espesor de la piel sólida no espumada en relación con el espesor total de la lámina concreta). El eje de ordenadas muestra la densidad relativa de cada una de las láminas (adimensional, coeficiente entre la densidad de la lámina espumada y la densidad de la lámina sin espumar). En este caso ambos espesores (piel sólida y lamina total) son después del espumado.

La Figura 9 muestra micrografías de microscopía electrónica de barrido de una lámina de PMMA espumado sin PVOH (Figura 9A vista general de la lámina; Figura 9B espesor de la piel sólida no espumada de la lámina; y Figura 9C superficie de la lámina) y de una lámina de PMMA espumado con PVOH como barrera polimérica de difusión de gases producida mediante la técnica de termo-conformado (Figura 9D vista general de la lámina; Figura 9E espesor de la piel sólida no espumada de la lámina; y Figura 9F

superficie de la lámina). En el espumado del PMMA, las condiciones fueron: presión de saturación = 30 MPa, temperatura de saturación = 25 °C, temperatura de espumado = 60 °C.

5 La Figura 10 muestra una micrografía de microscopía electrónica de barrido en la que se compara el efecto sobre el espumado de usar o no PVOH como barrera polimérica de difusión de gases polimérica para la fabricación de una lámina de PMMA espumada. En este sentido, la superficie superior es la superficie espumada con PVOH y la superficie inferior es la superficie espumada sin PVOH. En el espumado del PMMA, las condiciones fueron: presión de saturación = 70 MPa, temperatura de saturación = 25 °C, temperatura de espumado = 25 °C.

10 La Figura 11 muestra micrografías de microscopía electrónica de barrido de una lámina de PMMA espumado en una de sus superficies de mayor área sin PVOH (Figura 11A vista general de la lámina; Figura 11C detalle de la superficie) y, en la otra, con PVOH (Figura 11B vista general de la lámina; Figura 11D detalle de la superficie). En el espumado del PMMA, las condiciones fueron: presión de saturación = 20 MPa, temperatura de saturación = -50 °C, temperatura de espumado = 60 °C.

Ejemplos

20

Ejemplo 1: Procedimiento de espumado por disolución de gas como método de fabricación de espumas poliméricas

25 La base polimérica elegida en el presente ejemplo y en la que se pretende reducir y eliminar la piel sólida no espumada, ha sido PMMA. La elección de este polímero se debe a que es un material ampliamente conocido y empleado en el proceso de espumado por disolución de gas. La densidad del PMMA empleado estuvo en torno a 1,19 g/cm³. El peso molecular fue de 83.000 g/mol. El solvente utilizado para el PMMA, en los casos en que sea aplicable, fue el cloroformo.

30

35 Por otro lado, como barrera polimérica de difusión de gases se seleccionó un polímero con muy baja difusividad de CO₂ como es el PVOH. Se utilizaron dos tipos de PVOH termoplástico con el objetivo de probar la efectividad de este material como barrera difusora de gas. El peso molecular del PVOH utilizado osciló entre 20.000-120.000 g/mol. El solvente utilizado para el PVOH, en los casos en que sea aplicable, fue el agua destilada.

Producción de los precursores sólidos

Las láminas de PMMA fueron producidas mediante las técnicas de termo-conformado (para ello, la lámina de PMMA se mantuvo 10 minutos a 250 °C a presión atmosférica; a continuación 1 minuto a 250 °C y presión de 2,18 MPa; y finalmente, 3 minutos a 25 °C y presión de 2,18 Mpa) y mediante deposición por evaporación del solvente (según lo explicado anteriormente en el presente documento, llevando a cabo el secado o evaporación a 25 °C y a presión atmosférica). En el primer caso se obtuvieron láminas con un espesor mínimo de 0,4 mm y en el segundo caso láminas con un espesor entre 100 y 400 micrómetros aproximadamente.

Por otro lado, las láminas de PVOH se produjeron en forma de películas mediante termo-conformado (para ello, la película de PVOH se mantuvo 10 minutos a 200 °C sin presión; a continuación 1 minuto a 200 °C y 2,18 Mpa; y finalmente 3 minutos a 25 °C y 2,18 Mpa) y deposición por evaporación del solvente (según lo explicado anteriormente en el presente documento, llevando a cabo el secado o evaporación a 25 °C y a presión atmosférica). Se llevó a cabo un proceso de optimización del espesor de las capas de PVOH ya que la colocación de una barrera de difusión demasiado gruesa provocó un aumento significativo del tiempo de saturación de la muestra de PMMA. Por tanto, fue necesario encontrar el equilibrio que permitió la actuación del PVOH como barrera difusora sin alcanzar tiempos de saturación demasiado elevados.

La incorporación del PVOH sobre la superficie del PMMA se llevó a cabo mediante varias técnicas (deposición por evaporación del solvente, termo-conformado e impregnación por pulverización; ver Figura 1) con el objetivo de probar la versatilidad del efecto del PVOH actuando como barrera de difusión de gases.

La incorporación del PVOH sobre la superficie del PMMA mediante técnicas de evaporación del solvente fue tal y como se ha explicado anteriormente en el presente documento, siendo los pasos o etapas e secado o evaporación a 25 °C y presión atmosférica.

La incorporación del PVOH sobre la superficie del PMMA mediante termo-conformado se realizó según lo indicado anteriormente en el presente documento, utilizando las siguientes condiciones 6 minutos a 120 °C sin presión; a continuación 1 minuto a 120 °C y 0,98Mpa; y finalmente 3 minutos a 25 °C y 0,98 Mpa,

La incorporación del PVOH mediante impregnación por pulverización se realizó según lo indicado anteriormente en el presente documento. Más concretamente, con las siguientes características:

- 5 - Distancia aerógrafo-lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado: 20 cm.
- Concentración de barrera polimérica de difusión de gases de la disolución entre 2 y 20 % en peso (m/m), preferentemente entre 5 y 15 % en peso (m/m).
- Cantidad de disolución depositada por unidad de superficie de la lámina que
10 comprende al menos un polímero capaz de ser espumado: 3 mL en una superficie de 1,5x1,5 cm, es decir, 1,33 mL/cm².

Producción de polímeros celulares

La producción de los materiales celulares se llevó a cabo mediante el procedimiento de espumado por disolución de gas, tal y como ya se ha indicado anteriormente. Hay que
15 tener en cuenta que este proceso permite un gran control sobre la estructura celular mediante la modificación de los parámetros involucrados. Por lo tanto, se realizaron ensayos variando algunos de ellos con el objetivo de probar la versatilidad de la barrera de difusión en un amplio rango de situaciones (ver Tabla 1). El espumado de las
20 muestras se realizó en una o dos etapas, utilizando en el segundo caso un baño térmico de aceite (en lugar del de agua usado habitualmente), para prevenir la disolución del PVOH durante la etapa de espumado.

En cuanto al espesor de PVOH empleado para actuar como barrera polimérica de difusión de gases también se determinó un rango óptimo de aplicación (que permitió
25 tener un compromiso entre alcanzar un buen efecto de barrera frente a la difusión de salida del gas sin incrementar demasiado el tiempo de saturación de la matriz a espumar). Este rango óptimo en el espesor del PVOH se fijó en entre 5 y 1000 μm (ver Tabla 1).

30 Tras el espumado se retiró el PVOH (tanto en el presente ejemplo, como en todos los ejemplos incluidos en la presente memoria). Para ello, las muestras se introdujeron en agua destilada a una temperatura de entre 20 y 50 °C, prestando atención a las características térmicas del polímero a espumar (PMMA) para no degradar la espuma, y con una agitación entre 300 y 600 rpm (revoluciones por minuto).

35

A fin de contrastar el efecto del PVOH como barrera polimérica de difusión de gases se llevó a cabo el análisis de la estructura celular obtenida (lámina de espuma polimérica),

mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido. Para ello, se tomaron micrografías tanto de la sección como de la superficie de las láminas espumadas con el objetivo de medir el espesor de piel sólida no espumada y de confirmar la interconexión de la estructura celular o de poros interior con el exterior.

5

Tabla 1. Parámetros del proceso de espumado por disolución de gas.

Presión de saturación	Temperatura de saturación	Temperatura de espumado	Espesor de la barrera de PVOH
10 – 70 Mpa	-50 – 80 °C	20 – 200 °C	5 – 1000 μm

Efecto del PVOH como barrera polimérica de difusión de gases

En primer lugar, es importante entender el efecto cualitativo que ofrece el PVOH actuando como barrera polimérica de difusión de gases. La difusión de gas en una lámina delgada plana se produce mayoritariamente a través de las dos caras con mayor área superficial. Por lo tanto, se puede considerar que el proceso de difusión se limita a esas dos caras cuando el espesor de la muestra es mucho menor comparado con las dimensiones superficiales de la misma, como es el caso de la presente invención (es decir, como es el caso de las láminas). Para observar el efecto que provoca el PVOH como barrera polimérica de difusión de gases se fabricó una lámina recubriendo con PVOH (mediante deposición por evaporación del solvente llevando a cabo el secado o evaporación a 25 °C y a presión atmosférica; siendo el espesor de la película de PVOH de 50 μm) solamente en una de sus caras principales de la lámina con el objetivo de analizar las diferencias entre ambas caras y entender los mecanismos de difusión que se producen tras la incorporación del PVOH. En la Figura 4 se puede observar una micrografía de microscopía electrónica de barrido de una muestra donde se ha añadido PVOH a una de sus caras (superficie inferior). Tal y como se observa en dicha Figura 4, la zona inferior de la matriz polimérica está totalmente espumada debido al efecto del PVOH, que reduce notablemente la difusividad de gas a través de esa superficie y permite mantener una concentración de gas óptima para el espumado. Sin embargo, la zona donde no se ha colocado la barrera de difusión (zona superior) presenta una amplia piel sólida sin espumar. Como se ha comentado previamente, estas diferencias son debidas al proceso de difusión que se produce en los instantes posteriores a la despresurización, donde parte del gas escapa con facilidad a través de la superficie sin PVOH, disminuyendo radicalmente la concentración de CO₂ en la zona superior e impidiendo el espumado en esa zona. Como consecuencia, se formó una piel sólida no espumada en toda la parte superior de la muestra, que representa aproximadamente un 25% del total del espesor (tras espumado) de la muestra (Figura 4).

También, se pudo apreciar que, debido al mismo proceso de difusión, la estructura celular presentó un gradiente en el tamaño de poro como consecuencia de la diferencia de concentración de gas en cada zona, dando como resultado una estructura celular heterogénea.

Por tanto, se deduce que, al hacer un uso completo del PVOH como barrera polimérica de difusión de gases, es decir, colocado en ambas caras con una mayor superficie, desaparecerá el gradiente de concentración y se incrementará la homogeneidad de toda la muestra al mismo tiempo que se reducen y/o se eliminan las pieles sólidas no espumadas de los bordes.

Ejemplo 2. Espumado de láminas delgadas

En el presente ejemplo se compara entre la estructura celular de una lámina delgada de PMMA sin PVOH y otra con la adición del PVOH sobre sus superficies o caras principales (Figura 5). Ambas láminas delgadas utilizadas en este experimento tuvieron un espesor inicial (antes de espumar) de 100 micrómetros.

En este ejemplo, a la lámina delgada de PMMA se le ha añadido el PVOH mediante la técnica de termo-conformado (de acuerdo a lo explicado en el ejemplo 1) y las condiciones de espumado fueron 30 Mpa de presión de saturación, temperatura de saturación de 25 °C y temperatura de espumado de 60 °C.

Por un lado, se observó que la lámina delgada de PMMA no recubierta con PVOH apenas espumó, únicamente se intuyó cierta porosidad en la zona central. Por otro lado, la lámina delgada a la que se le incorporó el PVOH como barrera polimérica de difusión de gases presentó una estructura celular muy homogénea y espumó prácticamente en su totalidad (ver Figura 5). La Tabla 2 ofrece una comparativa entre la expansión experimentada por la lámina, la densidad relativa y el porcentaje de piel sólida no espumada respecto al espesor total de la espuma, siendo $E_{sólido}$ y E_{espuma} los espesores de la lámina precursora y de la lámina espumada, respectivamente. Los resultados muestran que la suma de las pieles sólidas de la lámina con PVOH apenas representó un 7% del espesor total de la lámina. Mientras que en la lámina de PMMA sin PVOH, más de un 60% del espesor no logró formar ninguna estructura celular (es decir, no logró espumar) (Tabla 2). Además, se observó que existe una diferencia bastante significativa en cuanto a la expansión entre ambas láminas. Adicionalmente, tras la

incorporación de una barrera polimérica de difusión de gases como el PVOH en láminas delgadas se alcanzó una estructura celular homogénea reduciendo el espesor de piel sólida no espumada y permitiendo una expansión correcta de la lámina. Ambos resultados, el incremento en la expansión y la reducción de las pieles sólidas no espumadas, repercutieron directamente sobre un tercer parámetro como es la densidad relativa (relación entre la densidad de la lámina espumada y la de la lámina precursora). Como es lógico, la reducción y eliminación de las pieles sólidas no espumadas provocó un incremento en volumen de la zona espumada y, por tanto, se consiguió una disminución en la densidad total. Tal y como se puede comprobar la densidad relativa de una lámina delgada de PMMA (sin PVOH) se reduce desde 0.899 hasta un valor de 0.280 para la lámina de PMMA con el recubrimiento de PVOH de la presente invención. Sin duda, supone una disminución muy significativa en la densidad relativa, que es un parámetro muy importante en la fabricación de materiales celulares, ya que va íntimamente ligado con la reducción de peso y por lo tanto de coste y con la funcionalidad del material en las diversas aplicaciones planteadas a lo largo de la presente memoria.

Tabla 2. Comparativa de la expansión, el espesor de piel sólida no espumada y la densidad relativa entre una lámina delgada de PMMA sin recubrimiento de PVOH y otra de PMMA con recubrimiento de PVOH.

Muestra	$E_{\text{espuma}}/E_{\text{sólido}}$	% Piel Sólida sin espumar	Densidad Relativa
Lámina delgada de PMMA sin recubrimiento de PVOH	1,15	61,39	0,899
Lámina delgada de PMMA con recubrimiento de PVOH	1,53	7,64	0,280

Espesor de la película de PVOH de 50 μm

Además de lograr el espumado de láminas delgadas de espuma polimérica, uno de los objetivos secundarios de la presente invención también sería la interconexión entre la estructura celular y el medio exterior. Una clara evidencia de este hecho es la aparición de porosidad en la superficie de la muestra donde se encontraba adherida la capa de PVOH. En la Figura 6 se muestran dos imágenes de la superficie del PMMA de ambas láminas. En el caso de la lámina de PMMA espumada sin el recubrimiento de PVOH, se observó una superficie perfectamente lisa característica de las pieles sólidas que no han logrado espumar (Figura 6A). Mientras que la lámina de PMMA con el recubrimiento de PVOH presentó una superficie repleta de porosidad (Figura 6B). De hecho, las dimensiones de los poros superficiales en la lámina de PMMA con el

recubrimiento de PVOH tuvieron similitud con la estructura celular interior. Este resultado sin duda demuestra que la presente invención posibilita la fabricación de espumas poliméricas totalmente porosas, incluyendo láminas delgadas.

5 Ante estas evidencias, se puede decir que la incorporación de una barrera polimérica de difusión de gases de PVOH demostró ser una técnica eficaz para lograr el espumado completo de láminas poliméricas y evitar la formación de pieles sólidas no espumadas, manteniendo estructuras homogéneas, interconectando la estructura celular con el medio exterior y sin limitar la expansión como ocurre en otros
10 procedimientos del estado de la técnica. Es importante indicar que los resultados obtenidos fueron independientes de la técnica de incorporación del PVOH utilizada. Sin embargo, los mejores resultados se obtuvieron empleando la técnica de termoconformado (Figura 1E), que a su vez presenta la ventaja de ser más fácilmente escalable a nivel industrial.

15

Ejemplo 3. Reducción y eliminación de la piel sólida no espumada en muestras de mayor espesor (láminas gruesas)

Acorde con los resultados obtenidos anteriormente tras la incorporación de PVOH en
20 láminas delgadas poliméricas, en este ejemplo se probó el procedimiento de la presente invención también sobre láminas de mayor espesor. Para ello, se produjeron láminas de PMMA con recubrimiento de PVOH incrementando el espesor de la lámina de PMMA, mediante las diferentes técnicas de incorporación del PVOH. Posteriormente se sometió al procedimiento de espumado por disolución de gas junto con láminas de PMMA del
25 mismo espesor, pero sin el recubrimiento de PVOH, como comparativa.

En la Figura 7 se presentan los resultados del espesor de piel de diferentes muestras, tanto en forma de lámina delgada (6, 7 y 11) como en láminas de mayor espesor (1-5 y 8-10). Las láminas 1-7 correspondieron a PMMA con recubrimiento de PVOH donde el
30 PVOH se incorporó mediante las diferentes técnicas previamente explicadas, mientras que las láminas 8-11 correspondieron a PMMA sin recubrimiento de PVOH. Los resultados de la Figura 7 corresponden a láminas espumadas a las mismas condiciones: presión de saturación = 30 Mpa, temperatura de saturación = 25 °C, temperatura de espumado = 60 °C. Además, la Tabla 3 ofrece las características de
35 cada lámina como complemento de los resultados recogidos en la Figura 7.

Tabla 3. Muestras de la Figura 7, incluyendo los detalles de la técnica utilizada para la aplicación del PVOH (cuando procede), el espesor de la muestra y el resultado de espesor de piel sólida obtenido

Muestra	Técnica de aplicación del PVOH	Espesor de la lámina original de PMMA (en μm) *	Espesor de piel sólida no espumada (%) **
1	Disolución sobre disolución (Figura 1A)	430	2,61
2	Disolución sobre placa (Figura 1C)	832	3,89
3	Disolución sobre placa (Figura 1C)	853	9,76
4	Termo-conformado (Figura 1E)	550	4,14
5	Termo-conformado (Figura 1E)	545	2,62
6	Disolución sobre disolución (Figura 1A)	138	4,59
7	Termo-conformado (Figura 1E)	87	8,11
8	-	532	15,95
9	-	453	21,2
10	-	440	20,28
11	-	76	61,39

- 5 Muestras 1-5: Lámina de PMMA espumada con recubrimiento de PVOH (espesor de la película de PVOH de 200 μm); Muestra 6: Lámina delgada de PMMA espumada con recubrimiento de PVOH (espesor de la película de PVOH de 50 μm); Muestra 7: Lámina delgada de PMMA espumada con recubrimiento de PVOH (espesor de la película de PVOH de 20 μm); Muestras 8-10: Lámina de PMMA espumada sin recubrimiento de PVOH; Muestra 11: Lámina delgada de PMMA espumada sin recubrimiento de PVOH
- 10 * Espesor de la lámina original de PMMA (en μm) antes de espumado y ** Espesor de piel sólida no espumada (%): porcentaje de espesor de piel sólida no espumada en relación con el espesor total de la lámina tras espumado.

15 Tal y como se pudo observar, la incorporación del PVOH provocó una disminución significativa de las pieles sólidas no espumadas independientemente del grosor de la lámina de PMMA y de la técnica de implantación del recubrimiento de PVOH. En la comparativa entre las láminas de PMMA de mayor espesor (1 a 5 y 8 a 10) (láminas gruesas), el espesor de las pieles sólidas en las láminas de PMMA espumadas con

recubrimiento de PVOH (1 a 5) se redujo a más de la mitad con respecto a las láminas de PMMA espumadas sin recubrimiento de PVOH (8-10). Mientras que tras la incorporación de PVOH en láminas delgadas de PMMA, se pasó de obtener una ligera porosidad en la zona central a alcanzar el espumado casi por completo de la lámina y a disminuir radicalmente la cantidad de pieles sólidas no espumadas (ver láminas 6-7 frente a la 11).

La reducción de las pieles sólidas no espumadas en polímeros celulares conlleva una serie de ventajas, una de ellas es el aumento en volumen de la zona espumada, lo cual deriva consecuentemente en una reducción de la densidad total del polímero celular. En la Figura 8 se muestra la relación entre la densidad relativa y el espesor de las pieles sólidas no espumadas formadas. Como se esperaba, la reducción y desaparición de las pieles sólidas no espumadas conlleva una disminución de la densidad relativa total de la muestra. Por lo tanto, la presente invención puede ser utilizada para alcanzar bajas densidades cuando exista una limitación en cuanto al material polimérico o al proceso de espumado.

Ejemplo 4. Análisis de diferentes condiciones del procedimiento de la presente invención

Por último, se realizó una evaluación de todas las muestras producidas en los ejemplos 1 a 3 para determinar qué método de aplicación del PVOH y qué condiciones fueron las más favorables y adecuadas.

En principio se comprobó que los mejores resultados en cuanto a la reducción y eliminación de pieles sólidas se obtuvieron en las muestras fabricadas mediante la técnica de termo-conformado (Figura 1E), ver resultados resumidos en la Tabla 4). Aun así, el efecto se pudo apreciar en todas las técnicas de incorporación del PVOH analizadas (ver resultados mostrados en la Tabla 3). Las diferencias entre todos los métodos pueden deberse a la adhesión que se obtiene entre ambos polímeros en cada una de las técnicas, sin embargo, es posible en todo caso alcanzar resultados aceptables.

En la Figura 9 se muestra una comparativa entre una lámina de PMMA espumada mediante la técnica convencional (es decir, sin recubrimiento de PVOH) y una lámina de PMMA espumada utilizando el procedimiento de fabricación de la presente invención, es decir, utilizando recubrimiento de PVOH (por termo-conformado – ver Figura 1E). En

las micrografías de la vista general (Figura 9A y 9D) se puede observar que la estructura celular fue más homogénea con la utilización del recubrimiento de PVOH.

Tabla 4. Muestras de la Figura 9, incluyendo los detalles de la técnica utilizada para la aplicación del PVOH (cuando procede), el espesor de la muestra y el resultado de espesor de piel sólida obtenido.

Muestra	Técnica de aplicación del PVOH	Espesor de la lámina original de PMMA (μm) *	Espesor de piel sólida no espumada (%) **
5	Termo-conformado (Figura 1E)	545	2,62
9	-	453	21,20

Muestra 5. Lámina de PMMA espumada con recubrimiento de PVOH (espesor de la película de PVOH de 200 μm); Muestra 9. Lámina de PMMA espumada sin recubrimiento de PVOH

* Espesor de la lámina original de PMMA (μm): antes de espumado y ** Espesor de piel sólida no espumada (%): Porcentaje de espesor de piel sólida no espumada en relación con el espesor total de la lámina tras espumado

Además, con el procedimiento de la presente invención se logró el espumado completo de la lámina con PVOH (Figura 9E) mientras que la muestra de PMMA sin recubrimiento de PVOH (Figura 9B) presentó pieles sólidas sin espumar de un grosor significativo. Por último, la utilización del recubrimiento de PVOH como barrera polimérica de difusión de gases permitió espumar las superficies de la lámina logrando poros que interconectaron la estructura celular interior con el medio exterior (Figura 9F). Este hecho sin embargo no se produjo sin el uso del procedimiento de la presente invención, es decir, en la lámina de PMMA espumada sin recubrimiento de PVOH (Figura 9C). Es importante recalcar que estos resultados fueron obtenidos de forma similar para todas las técnicas de incorporación del PVOH y en un amplio rango de los parámetros utilizados (parámetros de saturación, de espumado, espesor de ambos materiales).

25

Otras condiciones en el proceso de espumado probadas fueron:

- 1- Presión de saturación = 70 MPa, temperatura de saturación = 25 °C, temperatura de espumado = 25 °C.

30

Los resultados obtenidos para estas condiciones aparecen resumidos en la Tabla 5 y en la Figura 10. En la Figura 10 se muestra una lámina gruesa de PMMA en la cual se

ha colocado una barrera polimérica de difusión de gases en la superficie o cara superior, mientras que la superficie o cara inferior se mantuvo sin recubrimiento. Posteriormente, esta muestra se espumó de acuerdo al proceso de espumado por disolución de gas a las condiciones indicadas anteriormente. Se observó una clara diferencia entre ambos

5 bordes de la muestra, probando o demostrando de nuevo el efecto de la barrera polimérica de difusión de gases reduciendo y/o evitando la aparición de pieles sólidas.

Tabla 5. Muestra de la Figura 10, incluyendo los detalles de la técnica utilizada para la aplicación del PVOH (cuando procede), el espesor de la muestra y el resultado de

10 espesor de piel sólida obtenido.

Tipo de muestra	Técnica de aplicación del PVOH	Espesor de la lámina original de PMMA (μm)	Espesor de piel sólida no espumada (%) *
Lámina de PMMA espumada (cara con recubrimiento de 100 μm PVOH)	Disolución sobre placa (Figura 1C)	767	3,45
Lámina de PMMA espumada (cara sin recubrimiento)	-	767	15,44

* Espesor de piel sólida no espumada (%): Porcentaje de espesor de piel sólida no espumada en relación con el espesor total de la lámina

2- Presión de saturación = 20 MPa, temperatura de saturación = -50 °C,

15 temperatura de espumado = 60 °C.

Los resultados obtenidos para estas condiciones aparecen resumidos en la Tabla 6 y en la Figura 11. En Figura 11 se muestran dos bordes (Figura 11A y 11B) y sus respectivas superficies (Figura 11C y 11D) de una lámina gruesa de PMMA, donde una

20 de ellas ha sido recubierta con la barrera polimérica de difusión de gases en una de sus caras de mayor superficie, concretamente la que corresponde con la Figura 11B y 11D; y no recubierta con la barrera polimérica de difusión de gases en la otra cara de mayor superficie, Figura 11A y 11C.

25 En la Tabla 6 se muestran los resultados correspondientes al espesor de piel de ambas caras de la muestra. La cara donde no se ha colocado la barrera polimérica de difusión de gases presenta una piel sólida (Figura 11A y 11C), mientras que el borde donde se ha colocado la barrera polimérica de difusión de gases ha espumado casi por completo,

logrando incluso la generación de poros en la superficie (Figura 11B y 11D), lo cual no ocurre en sin la incorporación de la barrera.

5 **Tabla 6.** Muestras de la Figura 11, incluyendo los detalles de la técnica utilizada para la aplicación del PVOH (cuando procede), el espesor de la muestra y el resultado de espesor de piel sólida obtenido.

Tipo de muestra	Técnica de aplicación del PVOH	Espesor de la lámina original de PMMA (μm)	Espesor de piel sólida no espumada (%)*
Lámina de PMMA espumada (cara con recubrimiento de PVOH de 300 μm)	Disolución sobre placa (Figura 1C)	668	1,35
Lámina de PMMA espumada (cara sin recubrimiento)	-	668	12,21

* Espesor de piel sólida no espumada (%): porcentaje de espesor de piel sólida no espumada en relación con el espesor total de la lámina)

10 En la Tabla 7 se muestra una comparativa entre el rango de parámetros donde funciona el procedimiento de la presente invención (primera línea) y el rango preferente de parámetros donde se han obtenido los mejores resultados (segunda línea).

15 **Tabla 7.** Parámetros del proceso donde funciona el procedimiento de la presente invención (arriba) y parámetros del procedimiento de la presente invención donde se han obtenido los mejores resultados (abajo).

Presión de saturación	Temperatura de saturación	Temperatura de espumado	Espesor de la barrera de PVOH
10 – 70 MPa	-50 – 80 °C	20 – 200 °C	5 – 1000 μm
20 – 30 MPa	-30 – 60 °C	60 – 100 °C	50 – 200 μm

20 Además, como análisis complementario también se ha probado el uso de la técnica o procedimiento de la presente invención en otras bases poliméricas. Se ha comprobado, de la misma manera que para el PMMA, que la incorporación de una barrera de difusión sobre otras bases poliméricas ha sido efectiva y se han obtenido resultados cualitativos similares a los del PMMA. Es decir, se ha logrado reducir la piel sólida de los bordes donde se ha colocado la barrera de difusión (ver resultados incluidos en la Tabla 8).

Tabla 8. Diferentes bases poliméricas utilizadas para obtener láminas espumadas, incluyendo los detalles de la técnica utilizada para la aplicación del PVOH (cuando procede), el espesor de la muestra y el resultado de espesor de piel sólida obtenido.

Base polimérica	Técnica de aplicación del PVOH	Espesor inicial (μm)	Espesor de piel sólida no espumada (%)
Policaprolactona con recubrimiento de PVOH	Disolución sobre placa (Figura 1C)	1000	4,68
Policaprolactona sin recubrimiento de PVOH	-	1000	7,64
Policarbonato de cadena lineal con recubrimiento de PVOH	Disolución sobre placa (Figura 1C)	587	8,23
Policarbonato de cadena lineal sin recubrimiento de PVOH	-	541	11,69
Policarbonato de cadena ramificada con recubrimiento de PVOH	Disolución sobre placa (Figura 1C)	533	7,39
Policarbonato de cadena ramificada sin recubrimiento de PVOH	-	525	15,66
Poliestireno con recubrimiento de PVOH	Disolución sobre placa (Figura 1C)	514	15,04
Poliestireno sin recubrimiento de PVOH	-	527	23,22

Espesor de la película de PVOH: 100 μm

5 * Espesor inicial (μm): antes de espumado

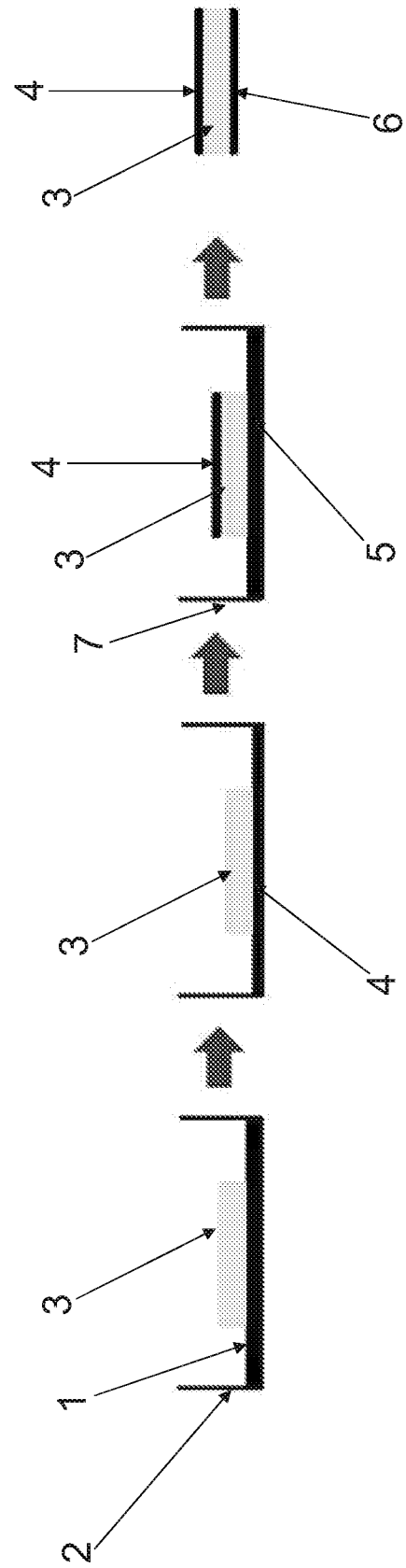
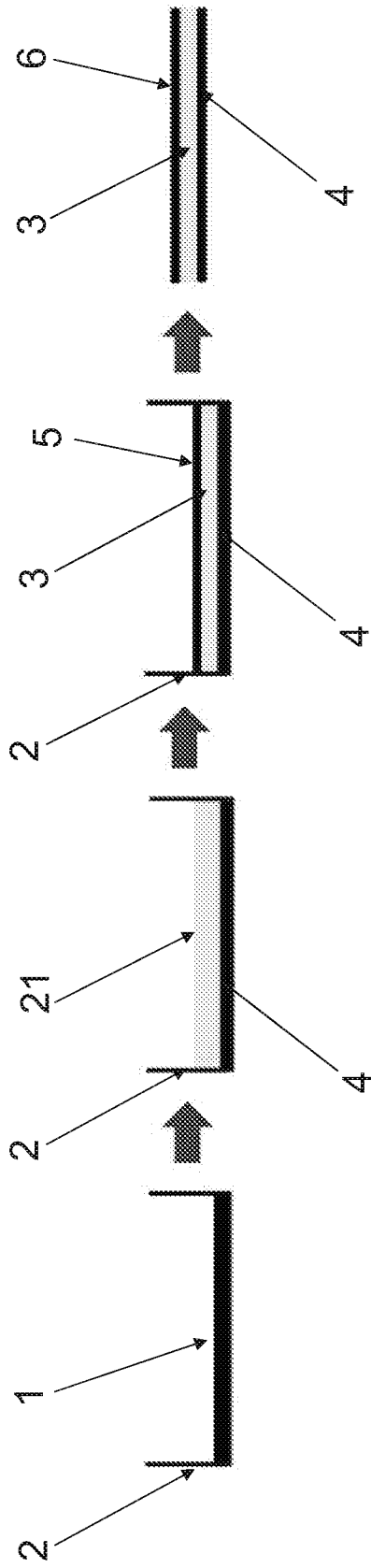
** Espesor de piel sólida no espumada (%): Porcentaje de espesor de piel sólida no espumada en relación con el espesor total de la lámina tras espumado

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de una lámina de espuma polimérica que comprende
5 las siguientes etapas:
- a) cubrir total o parcialmente al menos una superficie de una lámina que comprende un polímero capaz de ser espumado, con una barrera polimérica de difusión de gases;
 - 10 b) espumar la lámina de la etapa a), y
 - c) eliminar la barrera polimérica de difusión de gases de la superficie cubierta de la lámina espumada de la etapa b).
2. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 1, caracterizado porque el
15 polímero capaz de ser espumado es polimetilmetacrilato (PMMA), policaprolactona (PCL), poliestireno (PS), policarbonato (PC) así como copolímeros, mezclas y materiales compuestos derivados de los mismos.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado porque el polímero capaz de
20 ser espumado es PMMA.
4. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 3, caracterizado porque el PMMA presenta una densidad entre 1 y 2 g/cm³.
- 25 5. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 3 ó 4, caracterizado porque el PMMA presenta un peso molecular de entre 50000 y 150000 g/mol.
6. Procedimiento de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la barrera polimérica de difusión de gases comprende poli-
30 vinil alcohol (PVOH).
7. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 6, caracterizado porque el PVOH es PVOH termoplástico.
- 35 8. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 6 ó 7, caracterizado porque el PVOH presenta un peso molecular entre 20000 y 120000 g/mol.

9. Procedimiento de fabricación según cualquiera de las 1 a 8, caracterizado porque el espesor de la barrera polimérica de difusión de gases es de entre 5 y 1000 μm .
- 5 10. Procedimiento de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el espesor de la barrera polimérica de difusión de gases es de entre 20 y 300 μm .
- 10 11. Procedimiento de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque en la etapa a) la barrera polimérica de difusión de gases cubre total o parcialmente la superficie de las dos caras de mayor superficie de la lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado.
- 15 12. Procedimiento de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque en la etapa a) la barrera polimérica de difusión de gases cubre totalmente la superficie de las dos caras de mayor superficie de la lámina que comprende al menos un polímero capaz de ser espumado
- 20 13. Procedimiento de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la etapa a) se lleva a cabo mediante deposición por evaporación del solvente, impregnación mediante pulverización, termo-conformado, extrusión o co-extrusión.
- 25 14. Procedimiento de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la etapa a) se lleva a cabo mediante termo-conformado.
- 30 15. Procedimiento de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque la etapa b) se lleva a cabo mediante espumado por extrusión, espumado por inyección o espumado por disolución de gas.
- 35 16. Procedimiento de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque en la etapa b) se utiliza CO_2 para espumar.
17. Procedimiento de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque la etapa b) se lleva a cabo mediante espumado por disolución de gas.

18. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 17, caracterizado porque el espumado por disolución de gas comprende tres subetapas: saturación, desorción y espumado.
- 5 19. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 18, caracterizado porque la subetapa de saturación se lleva a cabo a una presión de entre 10 y 70 MPa y a una temperatura de entre -50 y 80 °C.
- 10 20. Procedimiento de fabricación según la reivindicación 18 ó 19, caracterizado porque la subetapa de saturación se lleva a cabo a una presión de entre 20 y 30 MPa y a una temperatura de entre -30 y 60 °C.
- 15 21. Procedimiento de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, caracterizado porque en la subetapa de espumado la temperatura es de entre 20 y 200 °C.
- 20 22. Procedimiento de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21, caracterizado porque en la subetapa de espumado la temperatura es de entre 60 y 100 °C.
23. Lámina de espuma polimérica obtenida mediante un procedimiento de fabricación según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22.



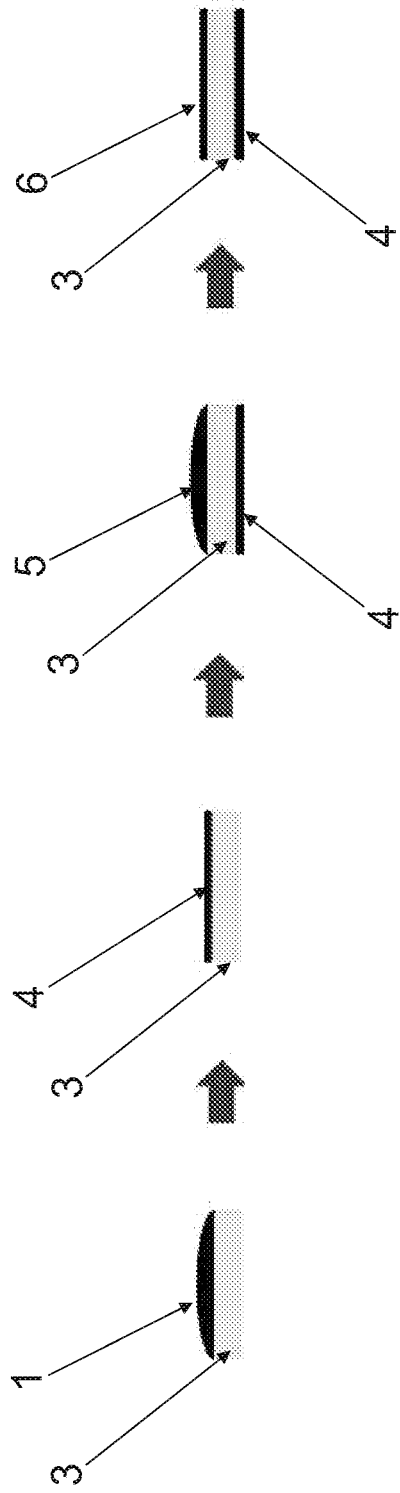


Fig. 1C

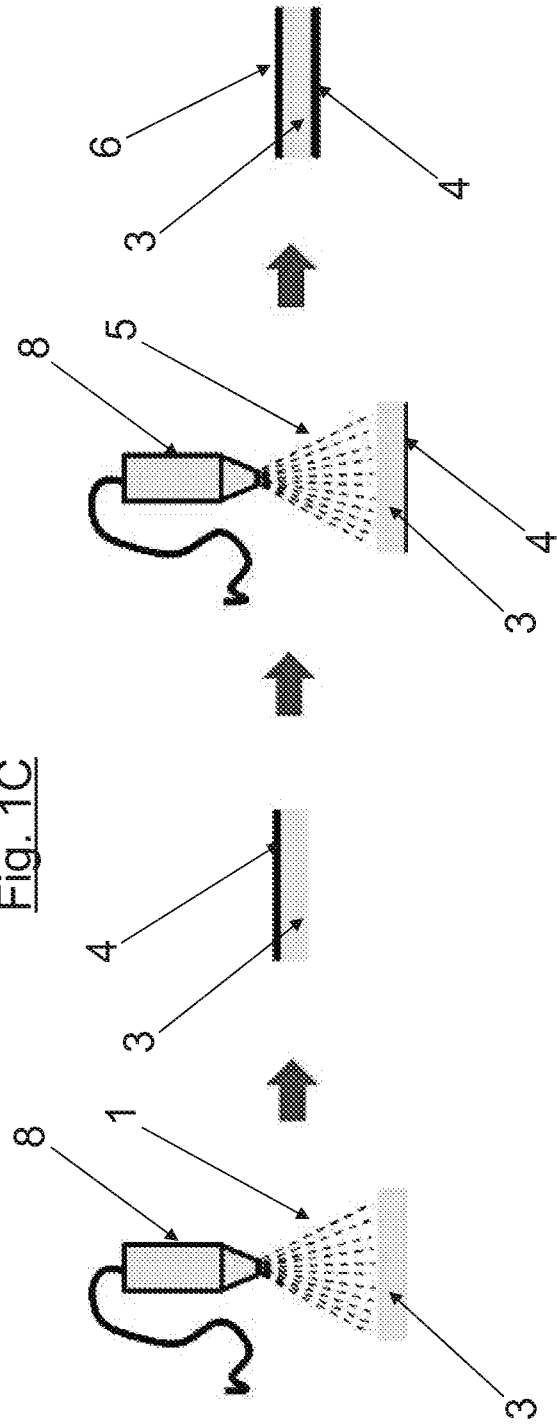


Fig. 1D

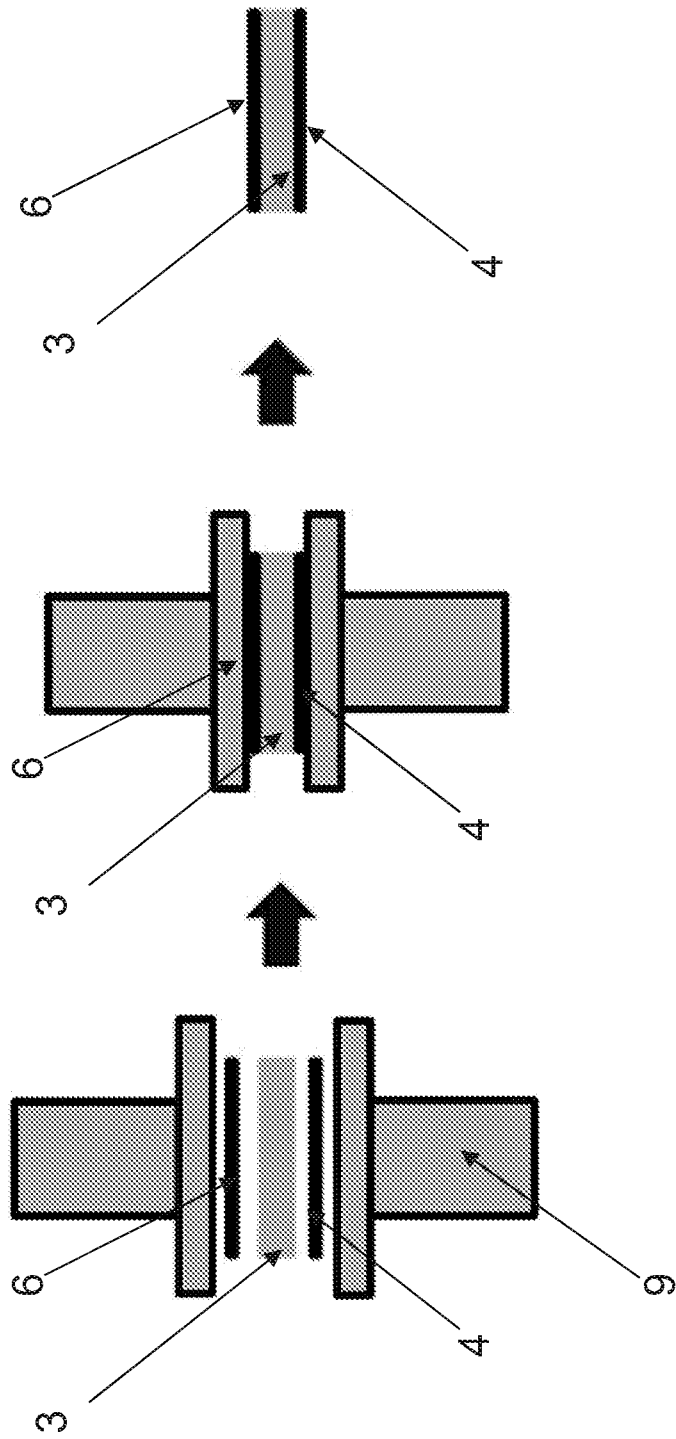


Fig. 1E

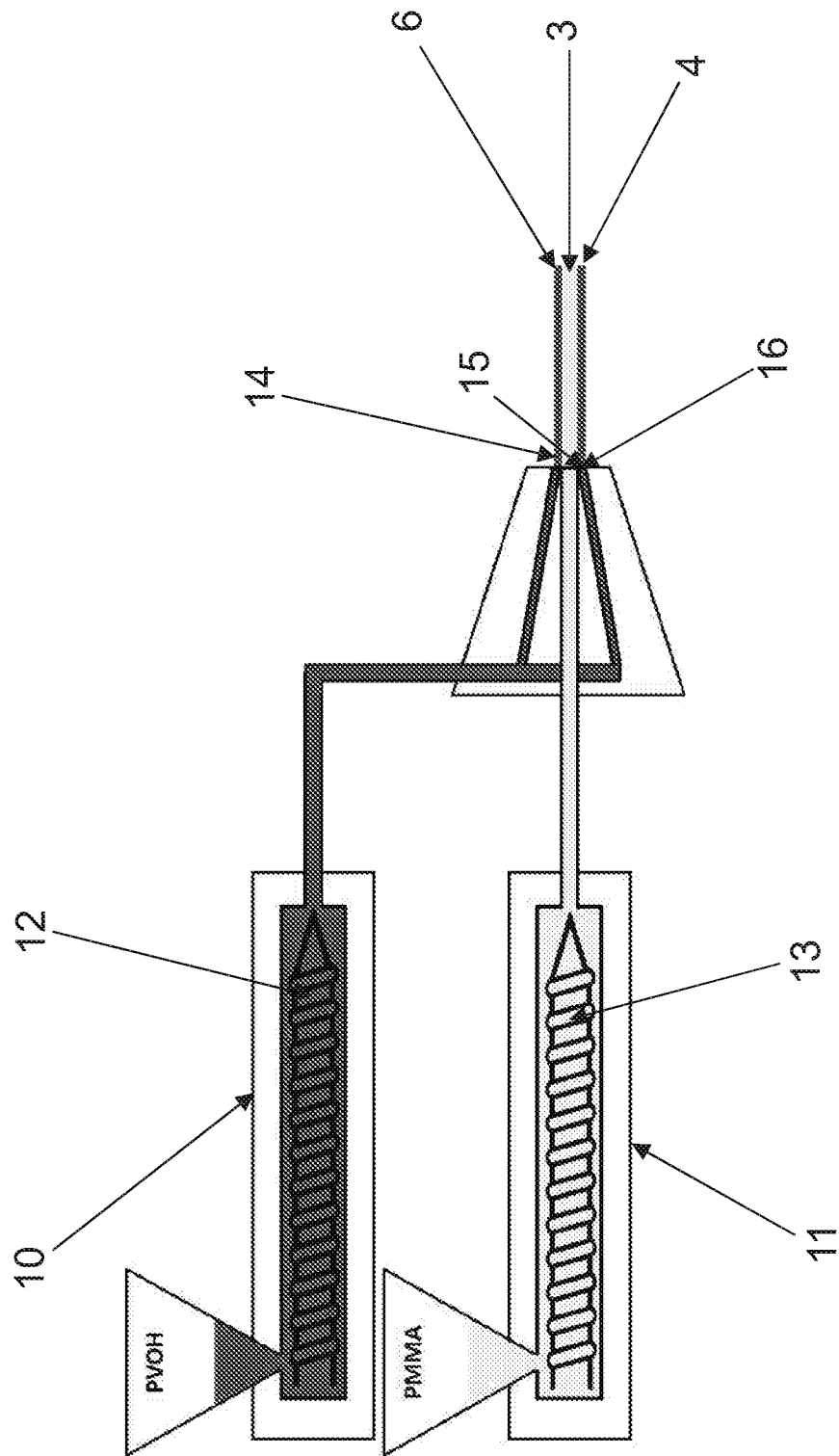


Fig. 2

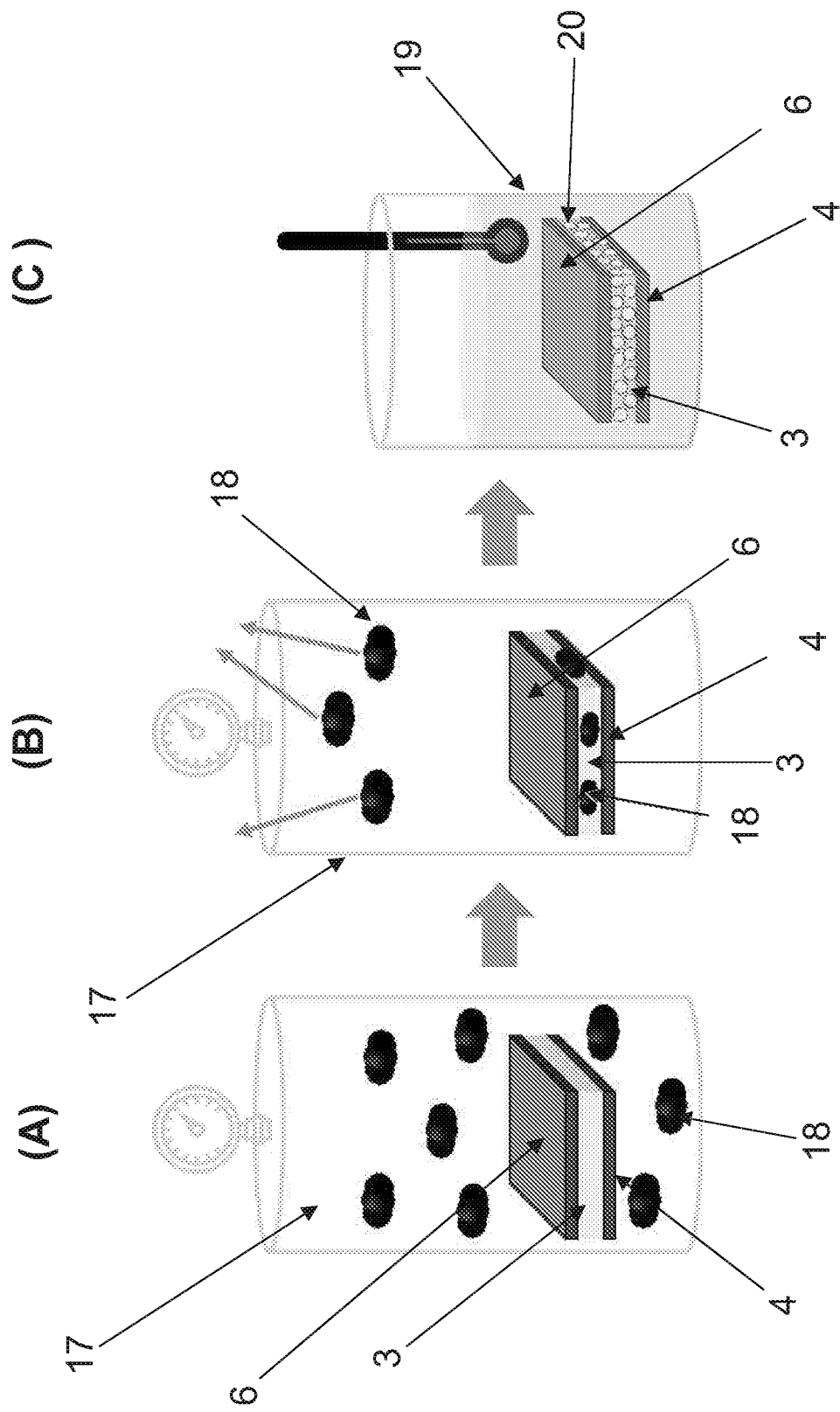


Fig. 3

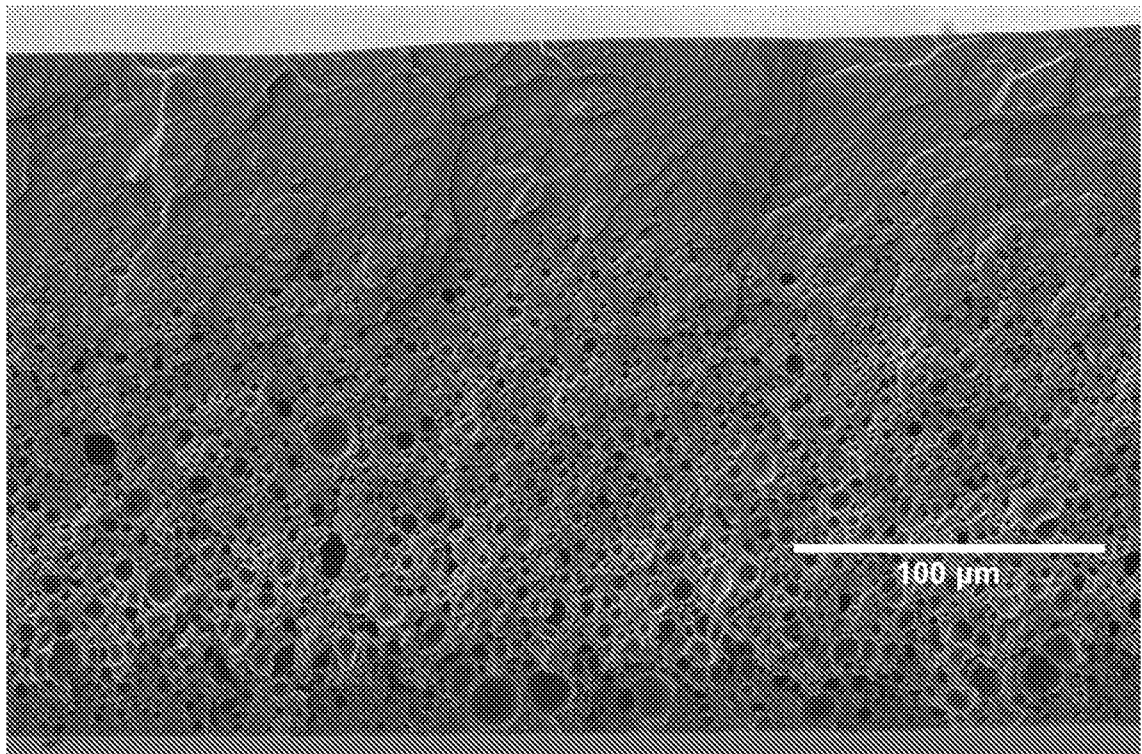


Fig. 4

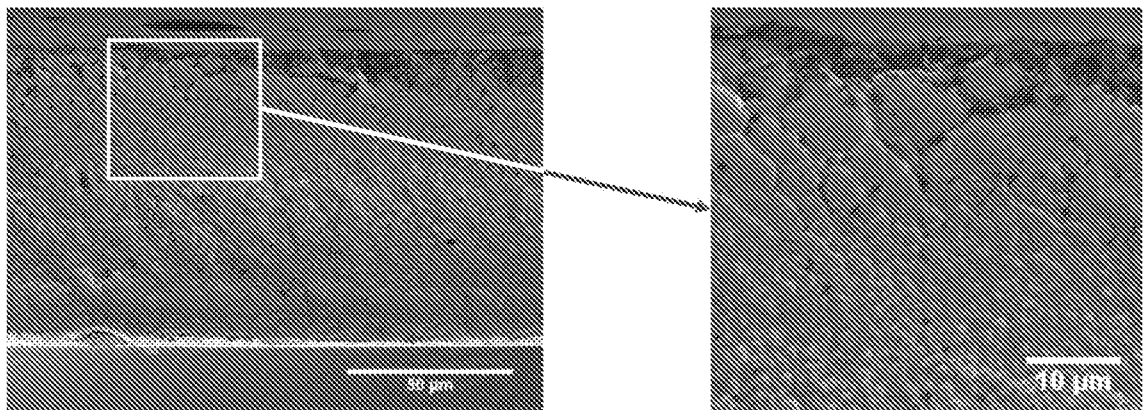


Fig. 5A

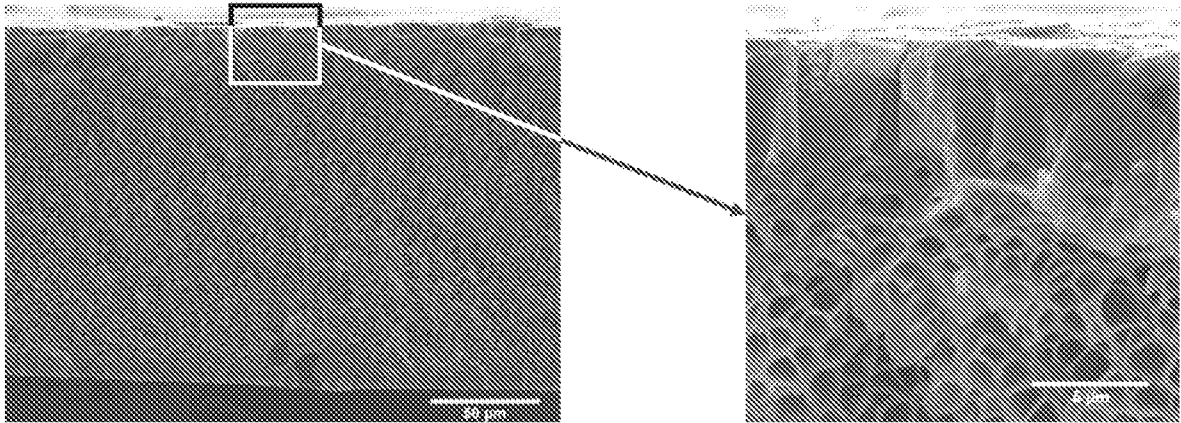


Fig. 5B

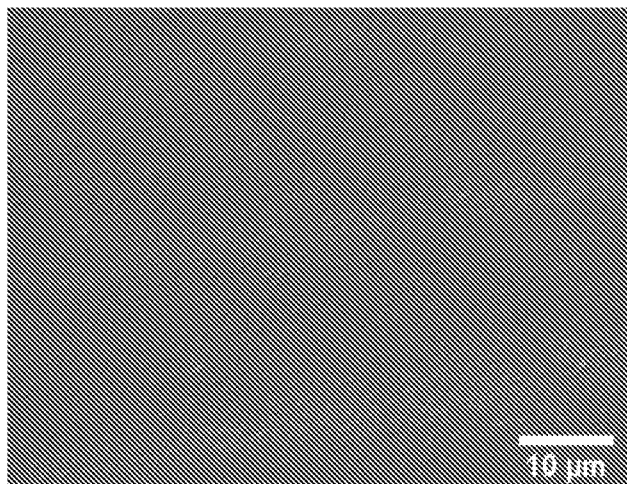


Fig. 6A

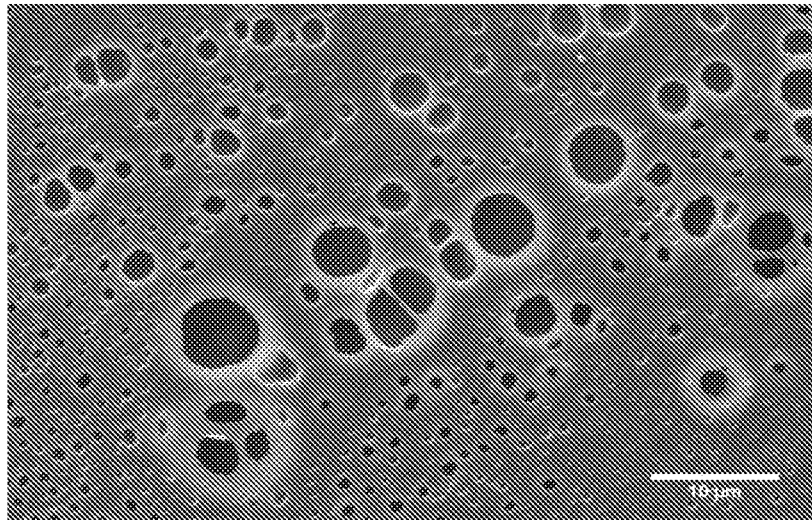


Fig. 6B

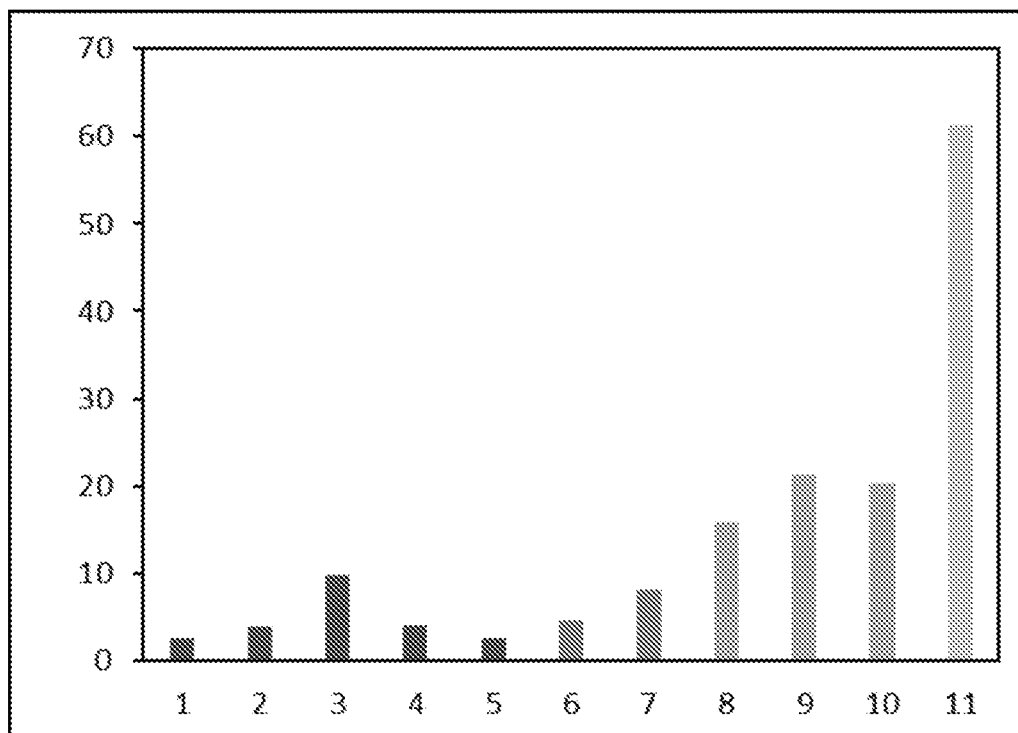


Fig. 7

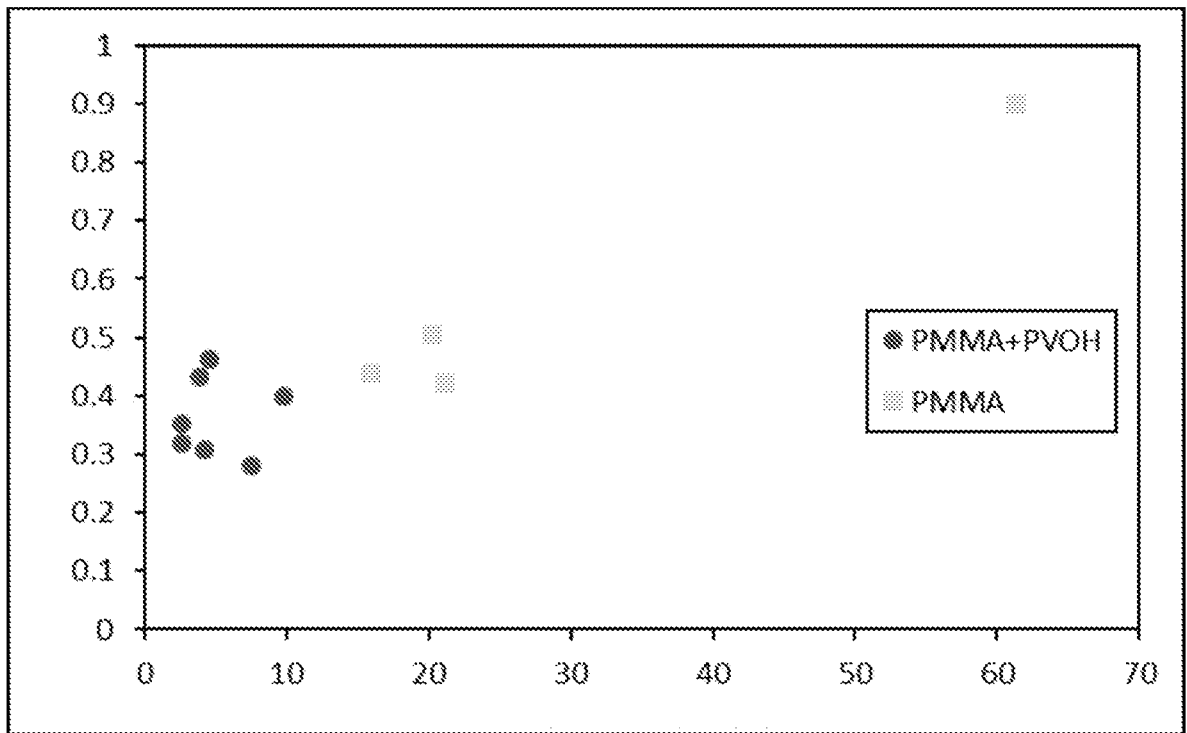


Fig. 8

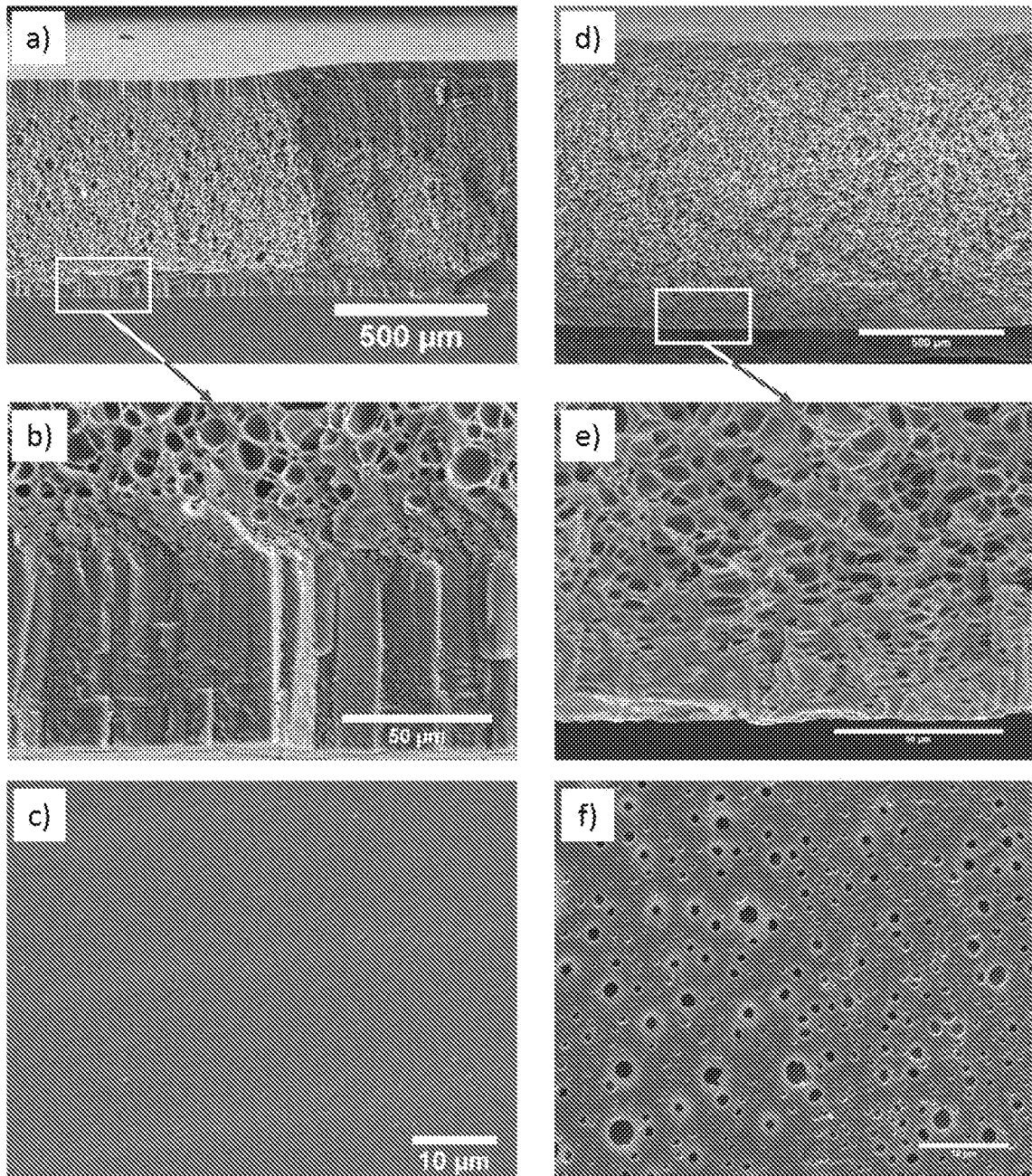


Fig. 9

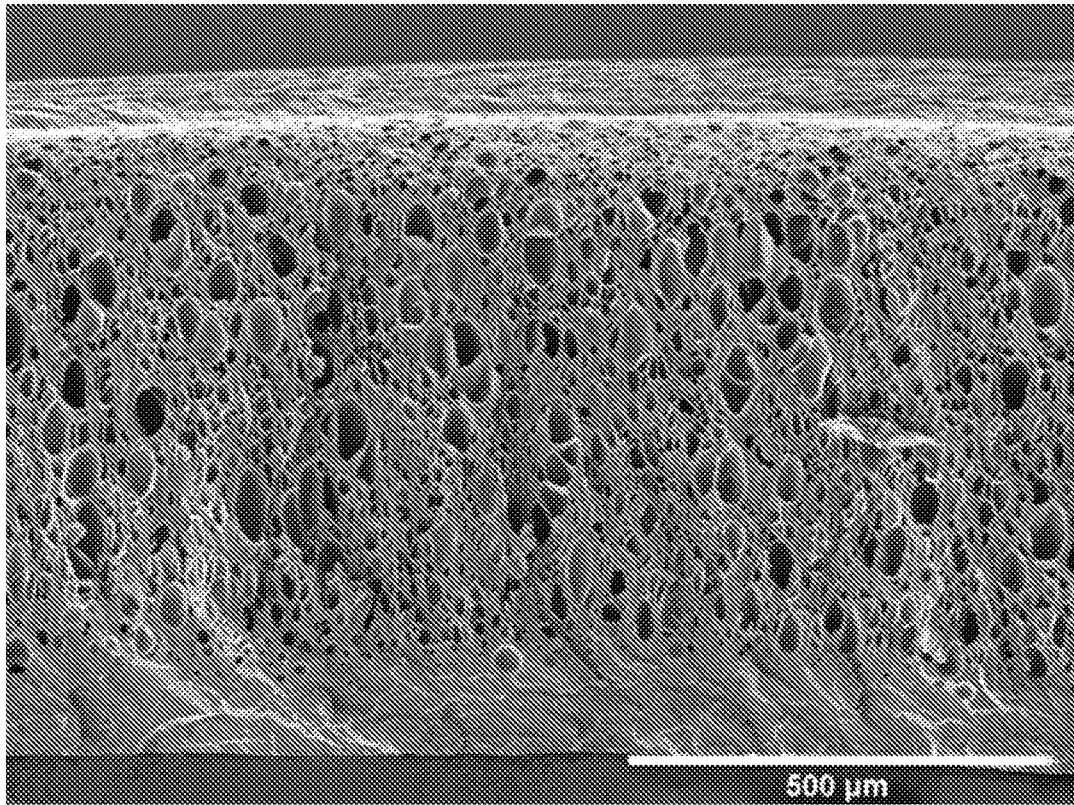


Fig. 10

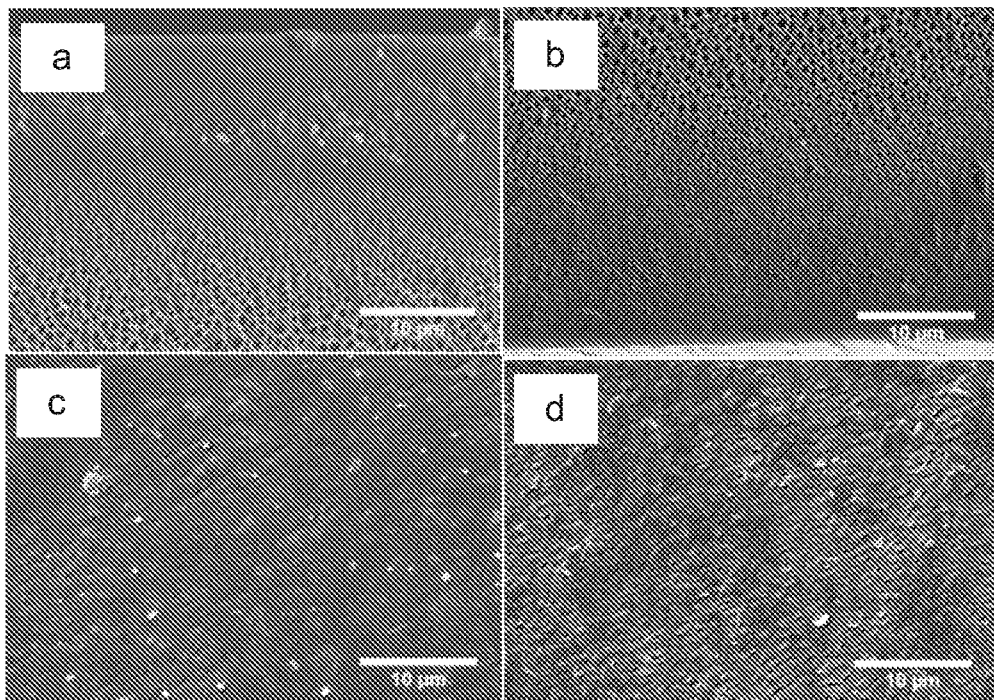


Fig. 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2021/070785

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J, B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTE, BIOSIS, EMBASE, XPESP, NPL, GOOGLE SCHOLAR

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2002/057346 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 25.07.2002, page 1, line 30 - page 2, line 4; page 2, lines 24-29; page 3, lines 6-8; page 6, lines 8-9; page 12, lines 20-25; page 13, lines 3-10; page 13, line 20-page 14, line 2; page 16, lines 8-18; page 22, table 1.	1-23
A	EP 2884313 A1 (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 17.06.2015, paragraphs [0010], [0019], [0020], [0037], [0074], [0075], [0106].	1-23
A	WO 2002/078824 A1 (NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY) 10.10.2002, page 4, lines 23-34; page 8, lines 26-27; page 10, lines 31-34; page 11, lines 16-17; pages 23-24, example 1.	1-23

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search
16/02/2022

Date of mailing of the international search report
(16/02/2022)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
G. Esteban García

Telephone No. 91 3495425

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2021/070785

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>SANZ-HORTA, R. et al. "Breath figures makes porous the "so called" skin layer obtained in polymer foams prepared by supercritical CO₂ treatments". The Journal of Supercritical Fluids 2020, Volume 167, Article 105051. DOI: 10.1016/j.supflu.2020.105051. ISSN: 0896-8446. [Available online 24.10.2020]. [Retrieved 16.07.2021]. Retrieved from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844620303028?dgcid=rss_sd_all>. See page 1, abstract and figures; page 3, part 2.4.</p>	1-23
A	<p>LEE, J. et al. "A novel method for improving the surface quality of microcellular injection molded parts". Polymer 2011, Volume 52, Number 6, pages 1436-1446. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.101.01.026. ISSN: 0032-3861. [Available online 21.01.2011]. [Retrieved 15.07.2021]. Retrieved from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386111000346>. See page 1436, abstract; page 1440, part 3.2.</p>	1-23
A	<p>NISTOR, A. et al. "Effect of organic co-blowing agents on the morphology of CO₂ blown microcellular polystyrene foams". The Journal of Supercritical Fluids 2017, Volume 130, pages 30-39. DOI: 10.1016/j.supflu.2017.07.026. ISSN: 0896-8446. [Available online 23.07.2017]. [Retrieved 15.07.2021]. Retrieved from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844617302942>. See page 30, abstract; page 31, part 2.1.</p>	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2021/070785

Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2002/057346 A2	25.07.2002	US6623674 B1 US2004033350 A1 JP2004517757 A EP1334145 A2 AU2002246911 A1	23.09.2003 19.02.2004 17.06.2004 13.08.2003 30.07.2002

EP 2884313 A1	17.06.2015	WO2014024882 A1 JP6026434B B2 US2014322505 A1 US9908300 B2 KR20140107176 A TW201408475 A TWI554386B B CN103827702 A CN103827702B B WO2014024882 A1	25.07.2016 16.11.2016 30.10.2014 06.03.2018 04.09.2014 01.03.2014 21.10.2016 28.05.2014 25.05.2016 13.02.2014

WO 2002/078824 A1	10.10.2002	US2002168509 A1 US7658989 B2 JP2004532912 A JP4242654B B2 EP1372831 A1 EP1372831 B1 DE60203269T T2 CN1512909 A CN1313521C C	14.11.2002 09.02.2010 28.10.2004 25.03.2009 02.01.2004 16.03.2005 09.02.2006 14.07.2004 02.05.2007

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J9/228 (2006.01)

C08J9/04 (2006.01)

B32B5/20 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2021/070785

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C08J, B32B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXTE, BIOSIS, EMBASE, XPESP, NPL, GOOGLE SCHOLAR

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	WO 2002/057346 A2 (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 25.07.2002, página 1, línea 30-página 2, línea 4; página 2, líneas 24-29; página 3, líneas 6-8; página 6, líneas 8-9; página 12, líneas 20-25; página 13, líneas 3-10; página 13, línea 20-página 14, línea 2; página 16, líneas 8-18; página 22, tabla 1.	1-23
A	EP 2884313 A1 (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD.) 17.06.2015, párrafos [0010], [0019], [0020], [0037], [0074], [0075], [0106].	1-23
A	WO 2002/078824 A1 (NORTH CAROLINA STATE UNIVERSITY) 10.10.2002, página 4, líneas 23-34; página 8, líneas 26-27; página 10, líneas 31-34; página 11, líneas 16-17; páginas 23-24, ejemplo 1.	1-23

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
16/02/2022

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
16 de febrero de 2022 (16/02/2022)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
G. Esteban García
Nº de teléfono 91 3495425

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2021/070785

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	<p>SANZ-HORTA, R. et al. “Breath figures makes porous the “so called” skin layer obtained in polymer foams prepared by supercritical CO₂ treatments”. The Journal of Supercritical Fluids 2020, Volumen 167, Artículo 105051. DOI: 10.1016/j.supflu.2020.105051. ISSN: 0896-8446. [Disponible en línea el 24.10.2020]. [Recuperado el 16.07.2021]. Recuperado de: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844620303028?dgcid=rss_sd_all>. Ver página 1, resumen y figuras; página 3, apartado 2.4.</p>	1-23
A	<p>LEE, J. et al. “A novel method for improving the surface quality of microcellular injection molded parts”. Polymer 2011, Volumen 52, Número 6, páginas 1436-1446. DOI: 10.1016/j.polymer.2011.101.01.026. ISSN: 0032-3861. [Disponible en línea el 21.01.2011]. [Recuperado el 15.07.2021]. Recuperado de: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386111000346>. Ver página 1436, resumen; página 1440, apartado 3.2.</p>	1-23
A	<p>NISTOR, A. et al. “Effect of organic co-blowing agents on the morphology of CO₂ blown microcellular polystyrene foams”. The Journal of Supercritical Fluids 2017, Volumen 130, páginas 30-39. DOI: 10.1016/j.supflu.2017.07.026. ISSN: 0896-8446. [Disponible en línea el 23.07.2017]. [Recuperado el 15.07.2021]. Recuperado de: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844617302942>. Ver página 30, resumen; página 31, apartado 2.1.</p>	1-23

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2021/070785

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO 2002/057346 A2	25.07.2002	US6623674 B1	23.09.2003
		US2004033350 A1	19.02.2004
		JP2004517757 A	17.06.2004
		EP1334145 A2	13.08.2003
		AU2002246911 A1	30.07.2002
-----	-----	-----	-----
EP 2884313 A1	17.06.2015	WO2014024882 A1	25.07.2016
		JP6026434B B2	16.11.2016
		US2014322505 A1	30.10.2014
		US9908300 B2	06.03.2018
		KR20140107176 A	04.09.2014
		TW201408475 A	01.03.2014
		TWI554386B B	21.10.2016
		CN103827702 A	28.05.2014
		CN103827702B B	25.05.2016
		WO2014024882 A1	13.02.2014
-----	-----	-----	-----
WO 2002/078824 A1	10.10.2002	US2002168509 A1	14.11.2002
		US7658989 B2	09.02.2010
		JP2004532912 A	28.10.2004
		JP4242654B B2	25.03.2009
		EP1372831 A1	02.01.2004
		EP1372831 B1	16.03.2005
		DE60203269T T2	09.02.2006
		CN1512909 A	14.07.2004
CN1313521C C	02.05.2007		
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C08J9/228 (2006.01)

C08J9/04 (2006.01)

B32B5/20 (2006.01)