



Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Química

ESPUMADO DE PMMA CON CO₂

SUPERCRÍTICO

Autora: Paula García Ruiz

Tutores: Danilo Cantero Sposetti e Iker León Ona

Año: 2022/2023



ÍNDICE

1. RESUMEN	4
2. ABSTRACT	5
3. INTRODUCCIÓN	6
3.1. POLÍMEROS	6
3.2. POLÍMEROS MICRO Y NANOCELULARES	10
3.3. PMMA (POLIMETACRILATO DE METILO)	13
3.4. TÉCNICAS DE ESPUMADO	15
3.5. TECNOLOGÍA SUPERCRÍTICA Y CO ₂ SUPERCRÍTICO	19
4. ANTECEDENTES	22
5. OBJETIVOS	27
6. MATERIALES Y MÉTODO EXPERIMENTAL	28
6.1. MATERIALES	28
6.2. SET UP SIPHON 1	28
6.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	30
6.4. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS	31
7. RESULTADOS	41
7.1. DENSIDAD APARENTE	41
7.2. PARÁMETROS ESTRUCTURALES	41
7.3. DATOS DE DESCOMPRESIÓN	42
8. ANÁLISIS DE RESULTADOS	45
8.1. ANÁLISIS DE LA DENSIDAD APARENTE	45



8.1. ANÁLISIS DE LAS MICROGRAFÍAS SEM Y LOS PARÁMETROS ESTRUCTURALES.....	45
8.2. ANÁLISIS DE LOS DATOS DE DESCOMPRESIÓN DEL SISTEMA.....	49
9. CONCLUSIONES	52
10. ANEXO.....	54
10.1. Micrografías SEM de las muestras obtenidas	54
10.2. Listado de abreviaturas	62
10.3. Listado de figuras	63
10.4. Listado de tablas	68
10.5. Listado de ecuaciones.....	68
11. BIBLIOGRAFÍA.....	70



1. RESUMEN

El espumado de polimetilmetacrilato (PMMA) utilizando dióxido de carbono (CO_2) en estado supercrítico como agente espumante se ha convertido en una técnica de interés creciente en la industria de los materiales. En este Trabajo de Fin de Grado, se investigó el proceso de espumado de PMMA utilizando CO_2 supercrítico mediante el método de espumado por disolución de gas y se evaluaron las características del proceso y de las espumas resultantes.

Las experiencias se llevaron a cabo utilizando una unidad de espumado a alta presión (SIPHON 1) especializado para la obtención CO_2 supercrítico y disolución en la matriz polimérica de PMMA, obteniéndose espumas con tamaños de poro del rango micro y nanométrico. Se estudiaron los efectos de diferentes parámetros, como presión, temperatura y velocidad de descompresión en la morfología y las propiedades de las espumas resultantes. Se observó que estas condiciones de presión y temperatura tuvieron un impacto significativo en la estructura celular de las espumas de PMMA. Comprobando que, a medida que aumenta la presión de saturación del sistema, se obtienen espumas de una menor densidad y un menor tamaño de poro.

La caracterización morfológica de las espumas se realizó mediante técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y se observó una distribución uniforme de las celdas en la matriz de PMMA. Esto indica que el proceso de espumado por disolución de gases con CO_2 supercrítico logra una dispersión homogénea del gas en el polímero.

En conclusión, el espumado de PMMA con CO_2 supercrítico es un proceso efectivo para la producción de espumas con propiedades mejoradas. La optimización de los parámetros de proceso, como la presión y la temperatura, permite controlar la densidad y el tamaño de los poros de la espuma. Estas espumas presentan características deseables, como resistencia al impacto y baja permeabilidad, lo que las hace prometedoras para diversas aplicaciones industriales.



2. ABSTRACT

The foaming process of polymethyl methacrylate (PMMA) using supercritical carbon dioxide (CO₂) as a foaming agent has become an increasingly interesting technique in the materials industry. This process has been done through the gas dissolution foaming method, which was investigated, and the process and foam characteristics were evaluated.

Experiments were carried out using a high-pressure foaming unit (SIPHON 1) specialized in obtaining supercritical CO₂ and its dissolution in the PMMA polymer matrix, resulting in foams with micro and nanoscale pore sizes. The effects of different parameters such as pressure, temperature, and decompression rate on the morphology and properties of the resulting foams, which were studied. It was observed that these pressure and temperature conditions had a significant impact on the cellular structure of PMMA foams. Increasing the system's saturation pressure led to foams with a lower density and smaller cell size, that was the objective of this work.

Morphological characterization of the foams was performed using scanning electron microscopy (SEM), revealing a uniform distribution of cells within the PMMA matrix. This indicates that the gas dissolution foaming process with supercritical CO₂ achieves a homogeneous dispersion of the gas in the polymer.

In conclusion, foaming PMMA with supercritical CO₂ is an effective process for producing foams with improved properties. Optimization of process parameters such as pressure and temperature allows the control over foam density and cell size. These foams exhibit desirable characteristics such as impact resistance and low permeability, making them promising for various industrial applications.



3. INTRODUCCIÓN

3.1. POLÍMEROS

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión de secuencias de un gran número de átomos o moléculas mucho más pequeñas. Estas pequeñas moléculas son conocidas como monómeros y se unen, normalmente, mediante enlaces covalentes. Esta combinación de monómeros para dar polímeros es conocida como polimerización [1].

Desde la antigüedad, el hombre ha explotado los materiales poliméricos naturales como la celulosa o la quitina para fabricar ropa, utensilios, armas, etc. Sin embargo, el origen de la industria de polímeros se remonta al siglo XIX, cuando se producen los primeros materiales semisintéticos, a partir de polímeros naturales. El primer polímero totalmente sintético se fabricó en 1910, conocido como baquelita o resina fenólica y se obtuvo mediante la polimerización de condensación entre el fenol y el formaldehído [2].

Las propiedades de los polímeros dependen de la estructura molecular de los mismos, es decir, de los monómeros que los componen y de la forma en que estos monómeros se combinan entre sí. Debido a su importancia en la determinación de propiedades, los polímeros suelen clasificarse según su estructura molecular, como se muestra en la Figura 1 [3]. Se pueden encontrar *polímeros cíclicos*, los cuales carecen de extremos de cadena y presentan propiedades muy distintas a las de sus homólogos lineales; *polímeros ramificados*, que cuentan con cadenas laterales o ramificaciones unidas a la cadena principal y *polímeros en red* donde encontramos estructuras tridimensionales en las que cada cadena está conectada al resto mediante una secuencia de puntos de unión y otras cadenas, los cuales se caracterizan por su densidad o grado de reticulación. Las variaciones en la estructura dan lugar a importantes diferencias en las propiedades [2].

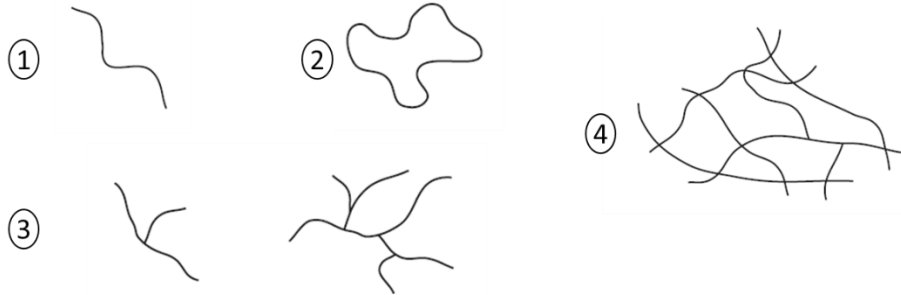


Figura 1: *Diferentes estructuras de los polímeros: (1) polímero lineal; (2) polímero cíclico (los cuales carecen de extremos de cadena); (3) polímero ramificado (cuentan con cadenas laterales o ramificaciones unidas a la cadena principal); (4) polímero en red (estructuras tridimensionales en las que cada cadena está conectada al resto mediante una secuencia de puntos de unión y otras cadenas).*

También podemos diferenciar entre *homopolímeros* y *copolímeros*. Los *homopolímeros* son polímeros cuya estructura está compuesta por la repetición múltiple de una única especie de monómero, como se muestra en la Figura 2. Un ejemplo de homopolímero puede ser el polimetilmetacrilato (PMMA).

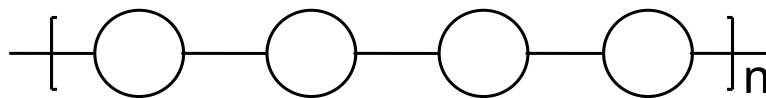


Figura 2: *Estructura de los homopolímeros, donde se muestra que estos están compuestos por la repetición múltiple de una única especie de monómero.*

Por otro lado, los *copolímeros* son aquellos polímeros compuestos por más de una especie de monómero. Dentro de este grupo existen distintos tipos de copolímeros caracterizados por tener una disposición particular de las unidades repetidas a lo largo de la cadena polimérica, como se muestra en el esquema de la Figura 3.

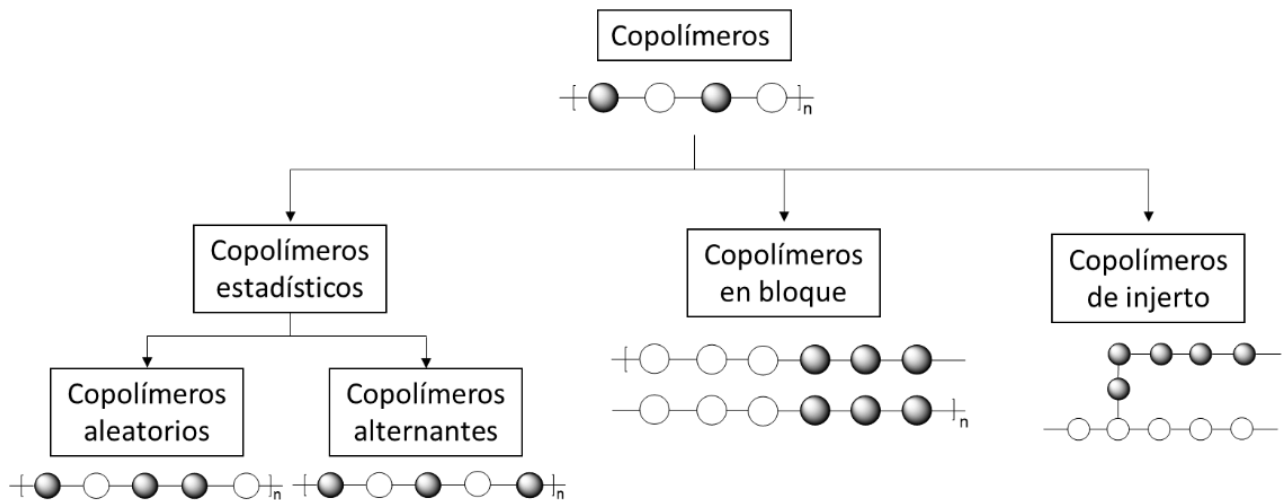


Figura 3: Esquema general sobre los diferentes tipos de copolímeros y su denominación: copolímeros aleatorios y alternantes, en bloque y de injerto.

Según la bibliografía, durante el desarrollo de la ciencia de polímeros, estos han sido clasificados de diversas maneras, atendiendo a su estructura o composición, como ya se ha comentado, o a su mecanismo de polimerización (polimerización por etapas o en cadena) [1]. Pero a menudo se utilizan indistintamente, por lo que surge una nueva clasificación, siendo esta la más empleada, basada en la estructura molecular subyacente de los polímeros. Esta clasificación divide a los polímeros en tres grupos: *elastómeros*, *termoplásticos* y *termoestables*, como muestra el esquema de la Figura 4.

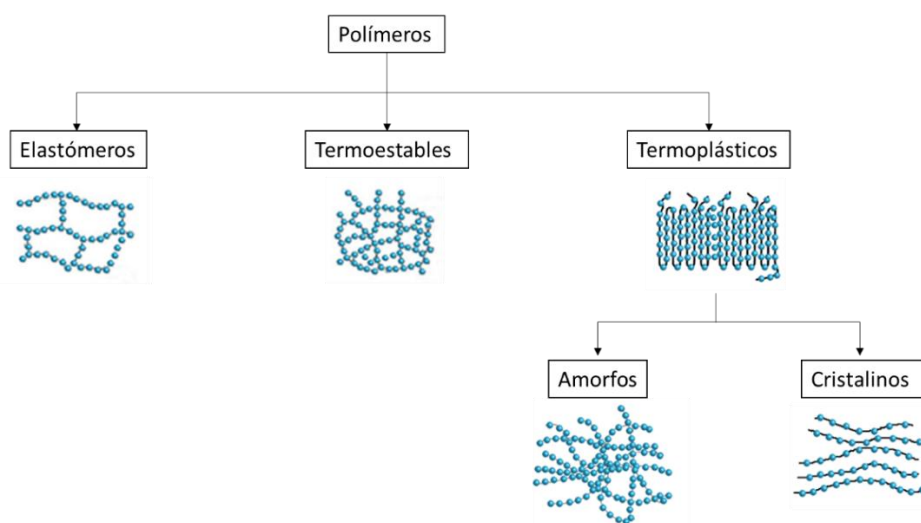


Figura 4: Clasificación más empleada de los polímeros según su estructura molecular subyacente dividida en tres grandes grupos: *elastómeros*, *termoestables* y *termoplásticos*. Se muestran imágenes esquemáticas de los mismos.



Los *elastómeros* son polímeros en red muy elásticos y viscosos, cuyas cadenas poliméricas son capaces de estirarse y recuperar fácilmente sus dimensiones originales cuando se libera la tensión aplicada. Además, son ligeramente reticulados y amorfos, presentan fuerzas intermoleculares extremadamente débiles, un módulo de Young bajo y una temperatura de transición vítrea por debajo de la temperatura ambiente. Dentro de este grupo se puede distinguir entre *elastómeros saturados* (donde encontramos el caucho poliacrílico, el caucho de silicona o el acetato de etileno-vinilo, entre otros) e *insaturados* (como el polibutadieno, el caucho de cloropreno, el caucho de butilo, el caucho de nitrilo o el poliisopreno sintético) [4]. Estas propiedades hacen que este tipo de polímeros sean muy útiles a escala industrial y, por ende, que presenten una gran variedad de aplicaciones en la industria automovilística (fabricación de neumáticos), textil (suelas de zapatos, trajes de neopreno, etc.), construcción (como materiales aislantes) e industria de materiales (prótesis, siliconas, etc.).

En función de su comportamiento frente al tratamiento térmico podemos diferenciar entre *polímeros termoestables* y *termoplásticos*.

Los *polímeros termoplásticos* tienen la estructura molecular más simple, son macromoléculas químicamente independientes que se vuelven líquidas al aplicar calor y se solidifican al enfriarse. Esta propiedad permite que sean moldeables, ya que pueden repetirse múltiples ciclos de calentamiento y enfriamiento sin que se produzcan daños graves, permitiendo su reprocesamiento y reciclado. Los *termoplásticos* se dividen a su vez en *cristalinos* y *amorfos*. Los *polímeros cristalinos* son, en realidad, semicristalinos, ya que no son capaces de cristalizar por completo y cuentan con fase amorfa; las fases cristalinas se caracterizan por su temperatura de fusión (T_m), por encima de la cual dichos polímeros pueden transformarse y moldearse. Sin embargo, muchos termoplásticos son completamente amorfos e incapaces de cristalizar. Los *polímeros amorfos* (y las fases amorfas de los polímeros semicristalinos) se caracterizan por su temperatura de transición vítrea, T_g , temperatura a la que se transforman bruscamente desde el estado vítreo (duro) al estado gomoso (blando). Esta transición se corresponde con el inicio del movimiento en la cadena polimérica. Por debajo de esta temperatura de transición vítrea (T_g), las cadenas del polímero no pueden moverse, permanecen "congeladas". Lo que se observa al aumentar la temperatura por encima de ésta (T_g) es una reducción de la viscosidad del polímero. El



consumo de termoplásticos representa aproximadamente el 80% o más del consumo total de plásticos y actualmente constituyen, con diferencia, la mayor parte de los polímeros producidos a nivel industrial [2,5,6]. Un ejemplo de este tipo de polímero termoplástico amorfo es el PMMA, objeto de estudio de este trabajo; otros ejemplos más generales de polímeros termoplásticos son el PE, PP, PVC o PET [7].

Finalmente, los *polímeros termoestables* son un tipo de polímeros que se obtienen a partir del “curado” o la reticulación de resinas o pre-polímeros termoestables mediante la aplicación de calor o radiación en presencia de un endurecedor o agente reticulante junto con un iniciador, con o sin el uso de catalizadores. Tras este proceso de “curado”, adquieren una estructura de red tridimensional, como se muestra en la Figura 4. A diferencia de los polímeros termoplásticos, este tipo de polímeros no pueden volver a fundirse o moldearse una vez curados debido a la formación de enlaces químicos irreversibles, dando lugar a materiales infusibles, insolubles y muy resistentes. Estas propiedades los hacen viables en una amplia variedad de aplicaciones, como resinas de moldeo, adhesivos, revestimientos, sellantes, dispositivos electrónicos, piezas de automoción, industria aeroespacial y construcción naval. Algunos ejemplos de este tipo de polímeros son los epóxidos, los poliésteres insaturados, los ésteres de cianato, las polibenzoxazinas, las poliimidas, los ésteres vinílicos y los fenólicos [3,8].

3.2. POLÍMEROS MICRO Y NANOCELULARES

Los polímeros micro y nanocelulares son considerados, como su propio nombre indica, estructuras celulares, esto les confiere propiedades únicas empleadas en diversas aplicaciones. Los sólidos celulares se definen comúnmente como materiales bifásicos compuestos por una fase gaseosa, que puede ser continua o discontinua, dispersa en una matriz sólida continua, en este caso, una matriz polimérica. Comúnmente son conocidas como espumas poliméricas [9].

Este tipo de espumas o polímeros porosos se caracterizan por presentar propiedades como una alta absorción de energía, baja conductividad térmica, flotabilidad o excelentes prestaciones de amortiguación. Estas propiedades pueden ampliarse seleccionando la matriz polimérica adecuada, siendo posible disponer de estructuras celulares con permeabilidad magnética, sin absorción de agua, con resistencia química, absorción

acústica o alta superficie específica [10]. Por tanto, estos materiales pueden encontrar aplicación en distintos campos en función de su estructura. Por ejemplo, los polímeros porosos con morfologías de célula o poro abierto altamente interconectadas (es decir, con fase gaseosa y sólida continuas) son adecuados para amortiguación, absorción acústica, etc. Mientras que las estructuras con poros aislados, en los que el gas queda encerrado (morfologías de célula o poro cerrado) presentan mejores características para aplicaciones estructurales y para el aislamiento térmico [11]. Esto explica su presencia en el sector de la automoción, la construcción, embalaje, aislamiento térmico y acústico.

Pueden clasificarse atendiendo a diferentes características; una de las más comunes es la referida a su tamaño celular. Los polímeros celulares cubren un rango de tamaños de poro celular desde unos pocos milímetros hasta decenas de micrómetros. Cuando el tamaño del poro es inferior a diez micrómetros, los polímeros celulares se denominan *polímeros microcelulares* y cuando presentan tamaños celulares en el rango nanométrico, se denominan por ende *polímeros nanocelulares* (ver Figura 5).

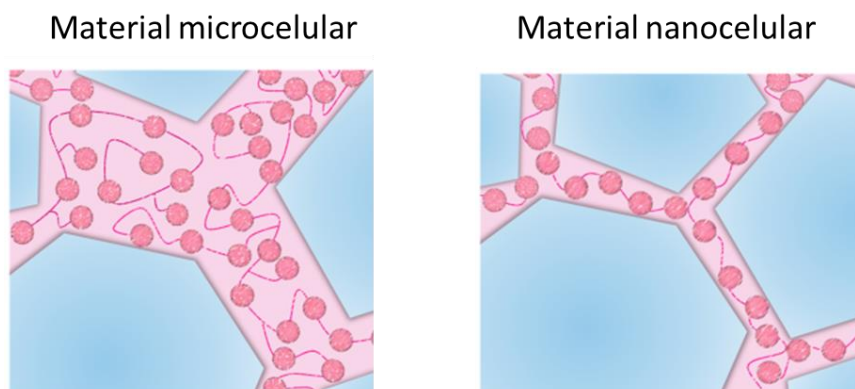


Figura 5: Imagen esquemática resaltando las diferencias entre material micro (izquierda) y nanocelular (derecha).

Imágenes adaptadas de la referencia [12].

A su vez, las propiedades de los materiales celulares dependen tanto de las propiedades de la matriz sólida como de las características de su estructura. Dos de las estrategias más comunes para mejorar tanto su estructura como las propiedades de una espuma consisten en aumentar la homogeneidad y reducir el tamaño medio del poro, consiguiendo así aumentar la densidad relativa de la que dependen las propiedades mecánicas [13]. Cabe destacar que las espumas microcelulares presentan mejores propiedades de tracción e impacto respecto a las espumas convencionales [14,15].

Los *polímeros nanocelulares* se desarrollaron como un intento de mejorar las propiedades de los polímeros microcelulares, reduciendo el tamaño de poro, su peso y, por tanto, su coste. Mediante diversos estudios, se demostró que la reducción del tamaño de poro al rango nanométrico (como se muestra en las imágenes SEM de la Figura 6) mejoraba algunas de sus propiedades físicas en comparación con las de las espumas convencionales y las espumas microcelulares [11,16]. Propiedades como su conductividad térmica reducida, ya que se ha demostrado que la reducción del tamaño de poro permite una reducción significativa de la conductividad térmica debido a la disminución de la conducción de calor a través de la fase gaseosa (efecto Knudsen) [17], propiedades mecánicas mejoradas [18,19], la posibilidad de producir polímeros nanocelulares transparentes [20,21], sus interesantes propiedades dieléctricas y acústicas [22,23], y su elevada área superficial [24]. Además, la resistencia al impacto de las espumas nanocelulares exhibe un valor más alto que la de las microcelulares. Dado que las propiedades mecánicas suelen depender de la densidad relativa, la cual es mayor cuanto menor sea el tamaño de poro y mayor su homogeneidad, todas estas propiedades mencionadas anteriormente se verán mejoradas. Estas diferencias de tamaño de poro entre un tipo u otro de espuma se pueden ver en las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de la Figura 6.

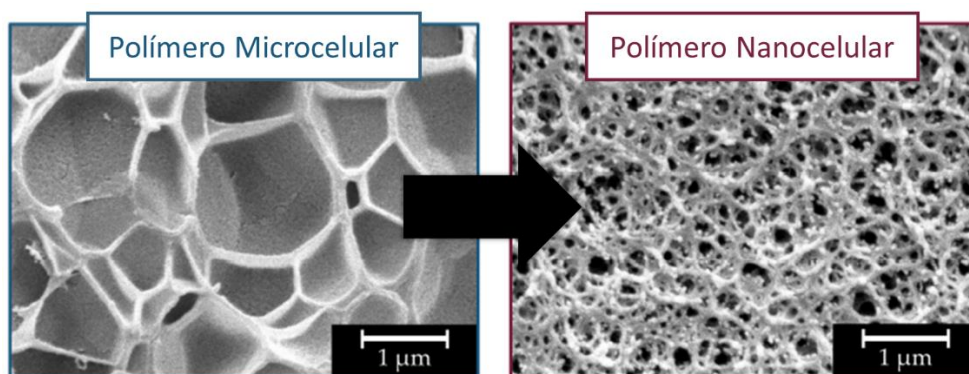


Figura 6: Ejemplos de imágenes de espumas poliméricas obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido o “Scanning Electron Microscopy” (SEM) con estructuras micro (izquierda) y nanocelulares (derecha). Imágenes adaptadas de la referencia [25].



3.3. PMMA (POLIMETACRILATO DE METILO)

El poli (metacrilato de metilo) (PMMA), es un polímero sintético del monómero metacrilato de metilo (MMA); ambas estructuras moleculares se ilustran en la Figura 7. Fue descubierto a principios de los años treinta por los químicos británicos Rowland Hill y John Crawford seguida de su primera aplicación por Otto Rohm, químico alemán, en 1934 [26].

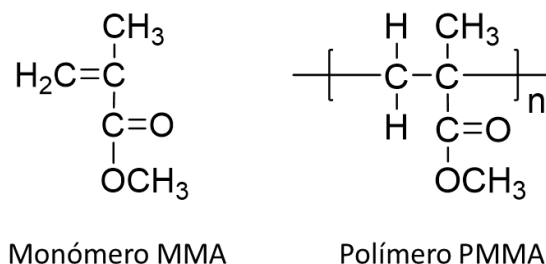


Figura 7: Estructuras moleculares del monómero MMA y el polímero PMMA

De la familia de los polímeros acrílicos, el PMMA pertenece a la clase de polímeros termoplásticos y suele sintetizarse mediante polimerización radicalaria libre de MMA, aunque también por polimerización iónica, polimerización por coordinación o por esterificación del PMAA. La presencia del grupo metilo adyacente (-CH₃) en la estructura molecular del polímero mostrado en la Figura 7, impide que se empaquete estrechamente en una estructura cristalina tratándose, por tanto, de un polímero amorfo [27].

Entre las diversas propiedades del PMMA destaca que es un termoplástico ópticamente claro (transparente) y por tanto, suele emplearse como sustituto del vidrio inorgánico, ya que presenta una gran resistencia a los impactos, es ligero, brillante y resistente a la corrosión y a la rotura. Entre sus propiedades más destacables se encuentran su resistencia a la intemperie y al rayado, resistencia mecánica, alta transmisión, dureza superficial, resistencia a la abrasión y su estabilidad térmica y química pero siendo, a su vez, moldeable [28].

Otras propiedades importantes que hay que tener en consideración son sus propiedades físicas, que, debido a su naturaleza amorfa se regirán por su tacticidad. La tacticidad del polímero es la estereoquímica relativa de los centros quirales adyacentes dentro del propio polímero, especialmente de los polímeros vinílicos, como es el caso. Propiedades físicas como la temperatura de transición vítrea (T_g), solubilidad y cristalinidad



dependerán de la tacticidad. El PMMA puede ser isotáctico, sindiotáctico o atáctico, con estructuras que se muestran en la Figura 8.

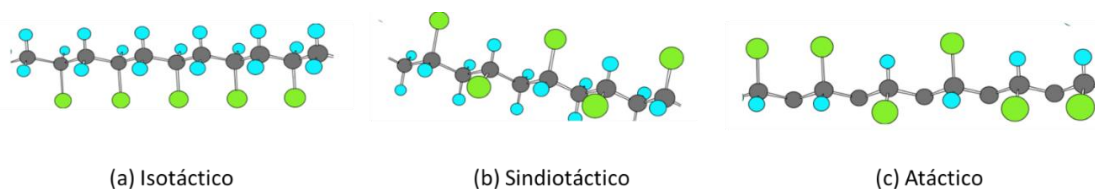


Figura 8: Tipos de estructuras del PMMA según su tacticidad: (a) Isotáctico (disposición donde todos los sustituyentes están en el mismo lado de la cadena), (b) Sindiotáctico (los grupos están alternadamente a un lado u otro de la cadena), (c) Atáctico (Los grupos están aleatoriamente a un lado u otro de la cadena)

El PMMA tiene una temperatura de transición vítrea entre los 100°C a 130°C, dependiendo del tipo de estructura que presente [29]. Su densidad es aproximadamente de 1.19 g/cm³ a temperatura ambiente y su temperatura de fusión está en torno a los 130°C. Cuenta con una absorbencia de agua del 0.3% y una absorción de humedad en equilibrio del 0.3 al 0.33%. También posee muy buenas propiedades ópticas, con un índice de refracción de 1.490 aproximadamente, y un buen grado de compatibilidad con los tejidos humanos [26].

Debido a todas estas propiedades, el PMMA y los materiales basados en en el mismo se utilizan en diversos campos y aplicaciones, como la biomedicina, la separación molecular, la óptica, en sistemas de aislamiento, en composición de electrolitos poliméricos, tecnología de detección, nanotecnología y aplicaciones solares [28] (ver Figura 9). Destaca su transparencia y ligereza, permitiendo utilizarlo, como ya se ha comentado, en aplicaciones ópticas, como lentes de contacto. Además presenta una gran biocompatibilidad con tejidos humanos, siendo uno de los materiales poliméricos más prometedores de cara a su uso como prótesis de huesos y dentales. Ejemplos de sus aplicaciones se muestran en las imágenes de la Figura 9.



Figura 9: Imagen sobre diferentes posibles aplicaciones de PMMA, utilizado en la fabricación de lentes de contacto, prótesis de huesos y dentales, sistemas de aislamiento, etc.

3.4. TÉCNICAS DE ESPUMADO

Existen varios métodos de producción de espumas, las más importantes se muestran en el esquema de la Figura 10, donde vemos que se pueden clasificar en tres grupos diferentes: técnicas de separación de fases, métodos de impresión y el método de espumado por disolución gas, este último es el proceso de fabricación de polímeros micro y nanocelulares más empleado y prometedor [30], y es el método utilizado para la realización de espumas de PMMA en este trabajo.

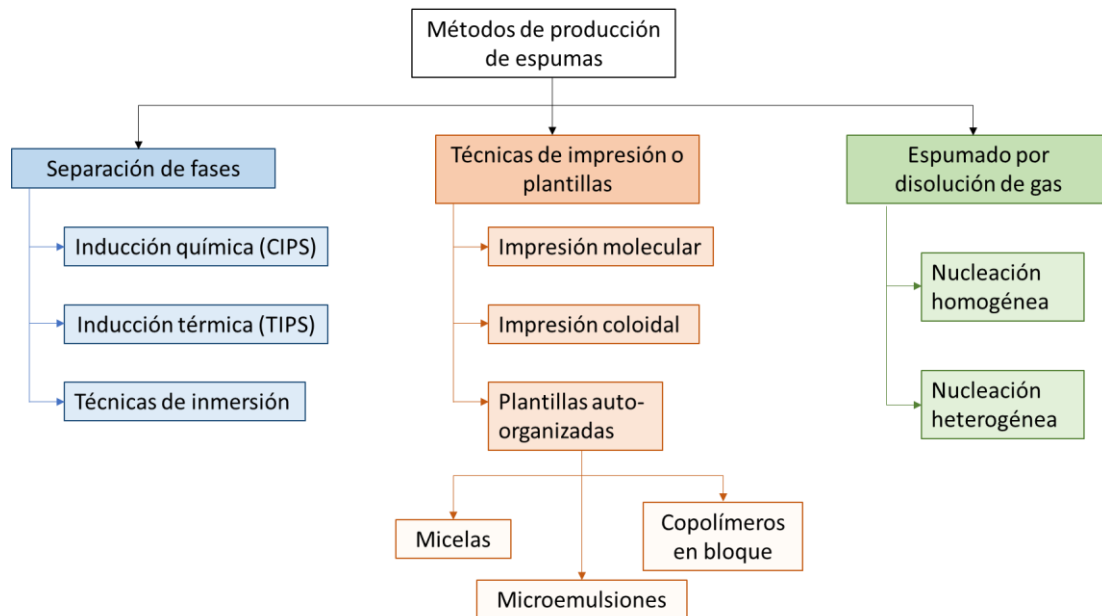


Figura 10: Esquema de los distintos métodos de producción de espumas nanocelulares. Las espumas se pueden producir mediante separación de fases, técnicas de impresión o plantillas y mediante el espumado por disolución de gases.

En primer lugar, el *método de separación de fases* consiste en inducir una separación de fases durante la polimerización, haciendo inestable la disolución polimérica mediante técnicas químicas, térmicas o de inmersión [11]. Como su nombre indica, las *técnicas de impresión o por plantilla* generan la espuma polimérica deseada a partir de una plantilla que actúa como porógeno del polímero empleado. Dentro de este grupo se incluyen tres técnicas diferentes, *la impresión molecular, impresión coloidal, y plantillas autoorganizadas*, como se muestra en el esquema de la Figura 10. El principal parámetro que cambia de un método a otro es el porógeno empleado. En la Figura 11 se muestran ejemplos de imágenes SEM de las distintas técnicas de espumado comentadas [31–35].

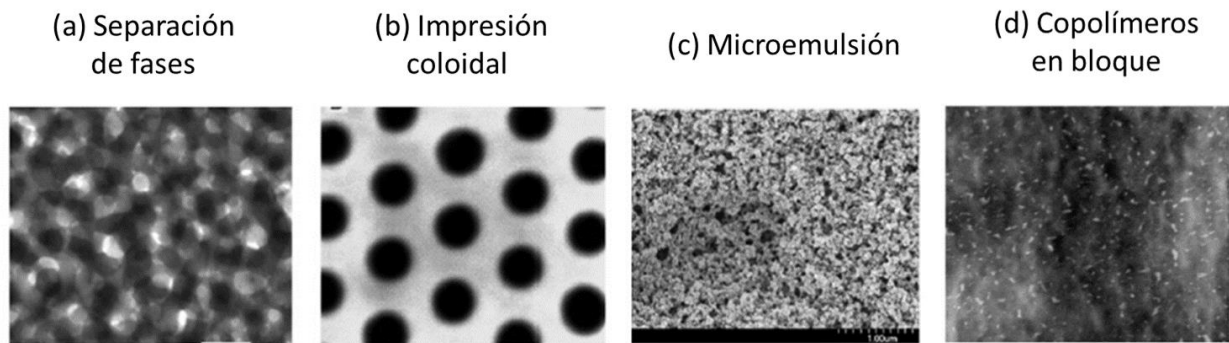


Figura 11: Imágenes SEM de las distintas técnicas de espumado comentadas. (a) Espumado por separación de fases (Imagen adaptada de la referencia [36]); (b) Espumado por impresión coloidal (Imagen adaptada de la referencia [37]); (c) Espumado por microemulsión (Imagen adaptada de la referencia [38]); (d) Espumado por copolímeros en bloque (Imagen adaptada de la referencia [39]).

La técnica de espumado por disolución de gas es la más prometedora, hasta la fecha, para llevar a cabo la producción de grandes muestras de espumas poliméricas y es la empleada en la realización de este trabajo. Mediante este método es posible obtener espumas de un amplio rango de tamaño de poro y espesor, que se podrá conseguir modificando parámetros determinados que se comentarán a continuación.

Esta técnica es un tipo de espumado físico, en el que el gas actúa como agente espumante y que se desarrolla, principalmente, en cuatro etapas: saturación, despresurización, espumado y estabilización. El proceso se muestra en la Figura 12 y será explicado detalladamente a continuación.

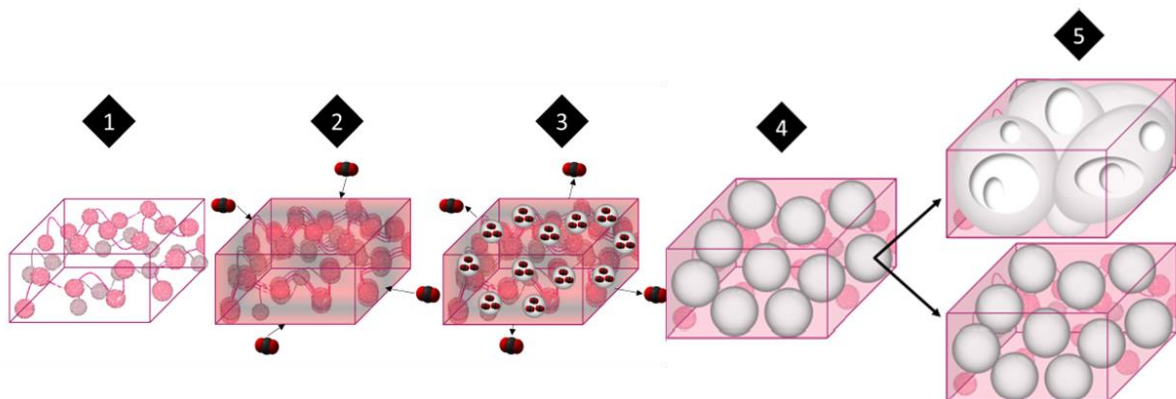


Figura 12: Evolución de una muestra de polímero durante el proceso de espumado por disolución de gas. Imagen extraída de la referencia [25].



La primera etapa o etapa de saturación consiste en colocar el polímero en un recipiente donde se introduce un gas a una determinada presión (conocida como presión de saturación) y temperatura (temperatura de saturación) fijas. Bajo estas condiciones se inicia el proceso de difusión, en el que el gas difunde en el interior del polímero sólido entre las cadenas poliméricas, ocupando su espacio libre. En este punto se forma un sistema monofásico homogéneo. La difusión del gas induce una mayor movilidad, como se muestra en la Figura 12, y este efecto se traduce en una disminución de la temperatura inicial de transición vítrea del polímero, conocida como temperatura efectiva de transición vítrea. El proceso de difusión continúa hasta hasta que el polímero no admite más cantidad de gas en las condiciones dadas, es decir, cuando se llega a la saturación del sistema. La cantidad de gas admitido por el polímero viene dado por el límite de solubilidad, definido como la concentración máxima en la que se produce una única fase; este límite dependerá del sistema polímero-gas.

La siguiente etapa es la etapa de despresurización, en la que el gas presurizado se libera rápidamente a una determinada velocidad de despresurización. Esto provoca una inestabilidad termodinámica en el interior del sistema y genera una separación de fases en el propio polímero, es decir, la separación entre las fases sólida y gaseosa, como esquematiza el tercer paso de la Figura 12. En este punto, la fase gaseosa se agrupa en pequeños puntos de nucleación que serán esenciales para la formación del material celular final. Estos puntos de nucleación son los precursores de los poros o celdas que se formarán en la tercera etapa, el espumado.

Durante la etapa de espumado, se observará un incremento de la temperatura del sistema provocado por la movilidad de las cadenas poliméricas, permitiendo el crecimiento de los puntos de nucleación que forman las celdas o poros que dan nombre al material celular.

Por último, la cuarta etapa consiste en una estabilización de la estructura celular. Mientras la temperatura sea superior a la temperatura de transición vítrea efectiva del polímero, el material sigue creciendo. Si esta situación se alarga, puede provocar un deterioro de la estructura celular al romperse las paredes celulares y unirse muchas células juntas reduciendo el número final de células y aumentando su tamaño, esto es lo que se muestra en el punto 5 de la Figura 12. Para evitar este fenómeno de degradación, la



estructura celular debe “congelarse”, como ya se ha comentado, para detener la formación de más espuma; es decir, al final del proceso de espumado, el material debe enfriarse.

3.5. TECNOLOGÍA SUPERCRÍTICA Y CO₂ SUPERCRÍTICO

La tecnología supercrítica se refiere a un estado físico de la materia que ocurre a temperaturas y presiones extremadamente altas. En este estado, una sustancia se encuentra en un punto en el que no existe una distinción clara entre los estados líquido y gaseoso, exhibiendo propiedades únicas [40].

Las sustancias en un estado supercrítico exhiben propiedades similares a las de un líquido pero poseen una capacidad de difusión similar a la de un gas. Esto significa que puede penetrar en espacios muy pequeños y disolver sustancias con una gran eficacia. Esta capacidad de solvencia de los fluidos supercríticos dependerá de su densidad que, a diferencia de la de los disolventes convencionales, varía en función de la presión o la temperatura, especialmente cerca de su punto crítico. A su vez, un fluido supercrítico tiene un coeficiente de difusión, viscosidad y tensión superficial mayor que los disolventes convencionales, lo que conduce a una transferencia de masa más favorable. La estrecha relación entre la densidad del líquido y su poder disolvente, así como sus propiedades de transferencia de masa favorables hace que la tecnología supercrítica sea muy útil en diversas aplicaciones, como el espumado por disolución de gas [41,42].

Hay un gran número de compuestos que pueden utilizarse como fluidos en técnicas supercríticas (SCF), pero el más utilizado es el dióxido de carbono. Este es un buen disolvente, ya que no es tóxico ni inflamable, es barato, fácil de eliminar del producto y su temperatura y presión críticas son relativamente bajas [41]. Debido a esto, en este trabajo se emplea el dióxido de carbono (CO₂) en estado supercrítico para llevar a cabo el espumado por disolución de gas.

El estado supercrítico del CO₂ ocurre cuando se encuentra por encima de su temperatura crítica (31.1 °C) y su presión crítica (73.8 bar). Como ya se ha comentado, en su estado supercrítico, el CO₂ exhibe propiedades intermedias entre un gas y un líquido; cuenta con una densidad similar a la de un líquido (lo que le permite disolver sustancias como un solvente líquido convencional), teniendo a su vez, una baja viscosidad y una alta



difusividad, similar a la de un gas. Esto facilita su difusión en el interior del polímero sólido. También se tiene en cuenta la solubilidad de este fluido supercrítico en los polímeros.

La solubilidad del PMMA en CO₂ supercrítico se ve influenciada, principalmente por el equilibrio entre las interacciones intermoleculares del CO₂ y el PMMA y las interacciones intramoleculares dentro del propio polímero. Otros parámetros como la masa molecular del PMMA y la presencia de aditivos pueden afectar la solubilidad, como se verá en el apartado de antecedentes. Se ha observado que el PMMA con un peso molecular más bajo tiene mayor solubilidad en CO₂ supercrítico en comparación con PMMA de un mayor peso molecular, a su vez se ha comprobado experimentalmente que la solubilidad aumenta a medida que aumenta la temperatura y la presión, ya que se favorecen las interacciones entre el CO₂ y el PMMA mencionadas anteriormente [43].

Esto es debido a que durante el proceso de espumado, la presencia de moléculas de gas, en este caso de CO₂ en estado supercrítico, en el interior del polímero induce una mayor movilidad de los segmentos moleculares, así como un aumento del volumen libre del mismo. Ambos hechos conducen a un descenso de la T_g (temperatura de transición vítrea), dando una temperatura efectiva de transición vítrea (T_{g, eff}) del sistema polímero-gas menor. Este descenso de la T_g durante el espumado se debe, como ya se ha mencionado, al aumento de las interacciones del CO₂ con las cadenas de PMMA, debilitando las interacciones moleculares del propio polímero, reduciendo por tanto la rigidez del material. En una primera aproximación, se vió que el descenso de la T_g estaba directamente relacionada con la cantidad de gas disuelto en el polímero. En consecuencia, los primeros estudios sobre la evolución efectiva de la transición vítrea de sistemas polímero-gas propusieron una disminución lineal con la solubilidad del gas (es decir, con la presión de saturación), relacionado con el peso molecular del polímero y el aumento de peso del gas para predecir esta reducción de la T_g [44,45]. Estudios posteriores comprobaron que estos modelos no eran capaces de predecir el comportamiento no lineal de los polímeros amorfos, como el PMMA. El comportamiento atípico de estos polímeros se denomina comportamiento retrógrado, y se caracteriza por presentar una doble T_g para algunas presiones, dando lugar a una curva con un máximo en la presión. Así, la curva T_{g, eff} puede dividirse en tres regiones diferentes en un diagrama presión-temperatura como se muestra en el gráfico de la Figura 13 [46].

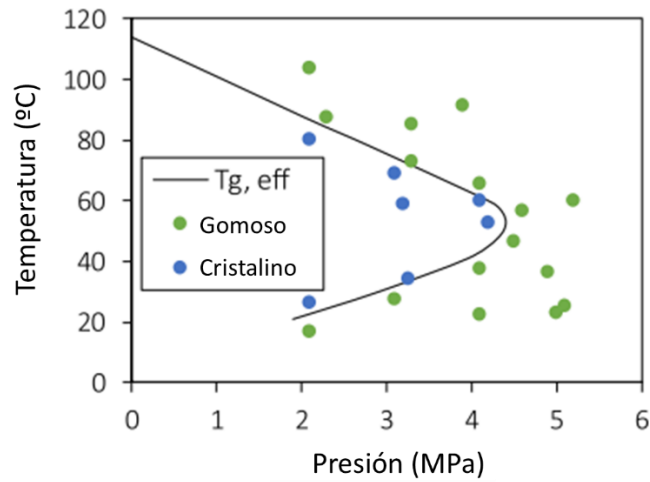


Figura 13: Curva $T_{g,eff}$ del sistema PMMA-CO₂ supercrítico y el estado en el que se encuentra el sistema a distintas temperaturas y presiones. Imagen adaptada de la referencia [43].

Como muestra el gráfico de la Figura 13, en primer lugar se observa la disminución lineal común de $T_{g,eff}$ al aumentar la presión sistema polímero-gas. En segundo lugar, la curva $T_{g,eff}$ presenta un máximo de presión por encima del cual el polímero se encuentra en estado gomoso, independientemente de la temperatura. Por último, una segunda disminución de la $T_{g,eff}$ con la reducción de la presión tiene lugar, completando la curva típica del comportamiento retrógrado. De este modo, se observan dos temperaturas de transición vítreas, una para cada estado, a la misma presión. Este comportamiento retrógrado es una capacidad especial que sólo se observa en algunos sistemas polímero-gas, en oposición al comportamiento habitual. El comportamiento retrógrado ha sido confirmado por pocos métodos experimentales y la mayoría de los datos experimentales disponibles sólo confirman este comportamiento a temperatura ambiente [47].



4. ANTECEDENTES

El estudio de la producción de materiales nanocelulares y en particular, de espumas poliméricas, se ha llevado a cabo utilizando diferentes matrices poliméricas como el policarbonato (PC) [48], la polifenilsulfona (PPSU) [49], polieterimida (PEI) [49], o uno de los polímeros más prometedores, el polimetilmetacrilato (PMMA) [50].

Este trabajo se basa en el espumado de PMMA con CO₂ supercrítico. Como ya se ha comentado a lo largo de la introducción, el espumado de polímeros es un proceso que consiste en generar estructuras porosas dentro del propio material polimérico. Para llevar a cabo este proceso se emplean gases o agentes espumantes, dando lugar a la formación de estas estructuras, que confieren propiedades especiales al material. Propiedades como una menor densidad, mayor aislamiento térmico, mayor capacidad de absorción de energía y una mayor superficie específica. La importancia del espumado de polímeros radica en sus diversas aplicaciones industriales como la automotriz, la construcción, el embalaje, la electrónica y el sector médico.

Los métodos tradicionales de espumado involucran el uso de agentes espumantes químicos o físicos para generar poros en el material polimérico. Los agentes espumantes químicos ofrecen una mayor flexibilidad y control sobre la densidad y tamaño de poro, pero pueden dejar residuos químicos en el material. Por otro lado, los agentes espumantes físicos son más limpios desde el punto de vista químico, pero pueden ser menos eficientes en términos de control de las características del material final. Es importante destacar que el uso de estos agentes espumantes puede tener limitaciones en cuanto a la homogeneidad y estabilidad, debido a ello en muchos casos encontraremos ambos métodos combinados.

Como se muestra en el esquema de la Figura 10 de la introducción, existen diversos métodos para llevar a cabo el espumado de polímeros. Ya ha sido comentado que el proceso más empleado es el espumado por disolución de gases empleando CO₂ supercrítico como agente espumante físico. El proceso consiste en llevar a cabo la saturación del polímero a una temperatura y presión determinadas dentro de un recipiente de alta presión, formando una solución monofásica de polímero-gas. La expansión se consigue aplicando una inestabilidad termodinámica, reduciendo bruscamente el límite de solubilidad del gas en el polímero, como se observa en el gráfico de la Figura 14. Esto conduce a la separación de

fases del gas disuelto, favoreciendo la nucleación y el crecimiento de las células. Esta inestabilidad termodinámica puede ser inducida por un aumento de la temperatura (método de inmersión en temperatura), por una rápida liberación de la presión (método de enfriamiento por presión) o por ambos [51].

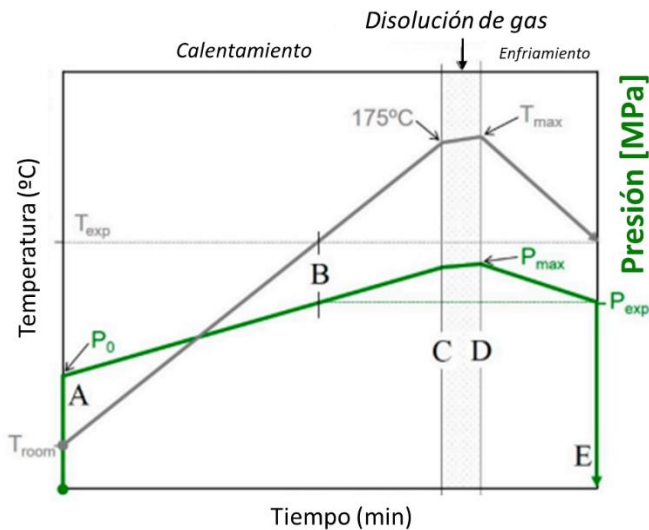


Figura 14: Curvas de temperatura y presión del proceso de espumado por disolución de gas [51].

Este proceso puede ofrecer ventajas adicionales, como una mayor homogeneidad y estabilidad de la espuma, así como propiedades específicas controladas a través de la temperatura y la presión.

Dentro de este método de espumado podemos encontrar mecanismos de nucleación homogéneo y heterogéneo, este último es controlado mediante la adición de agentes nucleantes como nanopartículas o copolímeros y se han ido seguido diferentes enfoques a lo largo de los años tratando de optimizar la estructura celular final. En los laboratorios CellMat han sido desarrollados diferentes enfoques para producir espumas añadiendo copolímeros como MAM [17,24,52] o TPU [53] obteniendo mezclas PMMA/MAM y PMMA/TPU dando lugar a morfologías nanocelulares definidas como se muestra en la Figura 15. En otros casos se emplean otro tipo de nanopartículas orgánicas como sepiolitas [54] o partículas de sílice [55]. Por último, también se ha estudiado la modificación de los parámetros de producción para conseguir una estructura y densidad celular óptimas [48,52,56].

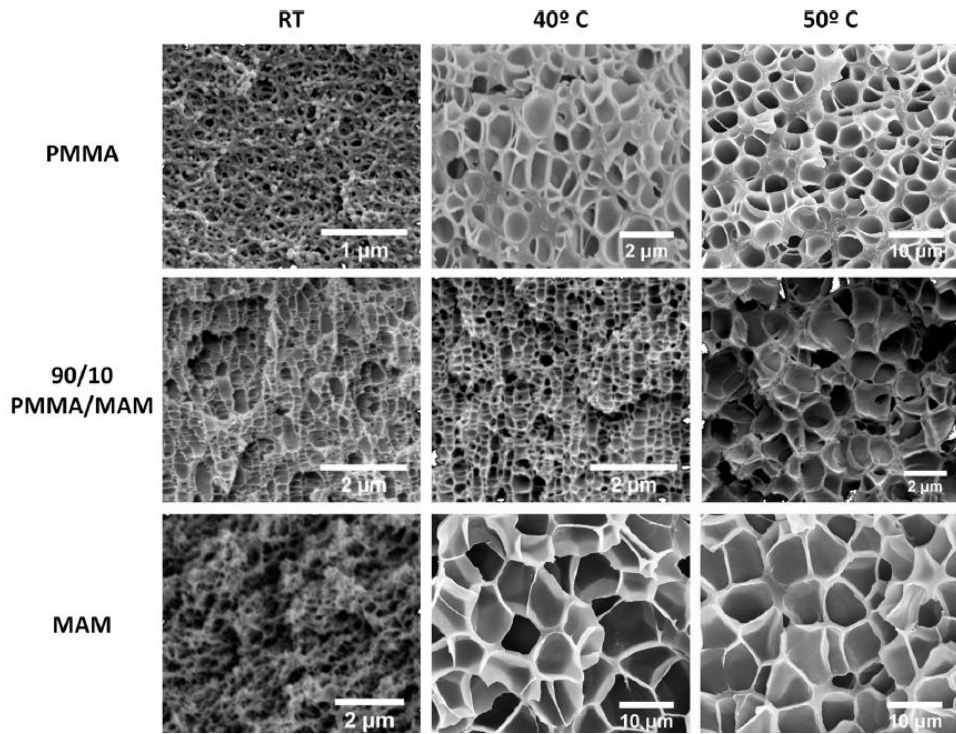


Figura 15: Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de estructuras celulares de varias espumas producidas con mezclas PMMA/MAM tras la saturación de CO₂ a 30MPa y distintas temperaturas. Imagen extraída de la referencia [52].

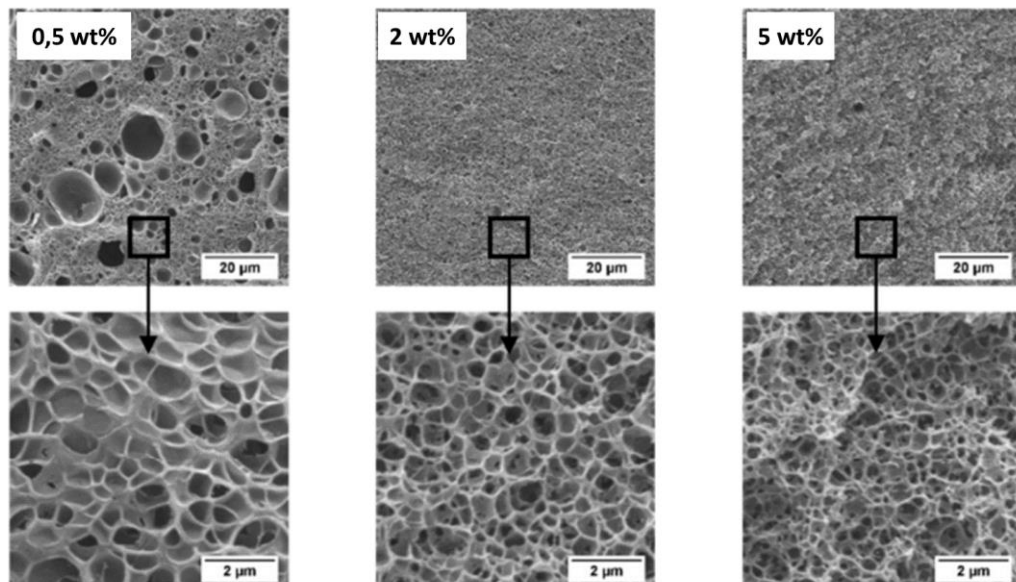


Figura 16: Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de estructuras de varias espumas producidas con mezclas PMMA/TPU en distintas concentraciones tras la saturación de CO₂ a 15MPa y 25°C. Imagen extraída de la referencia [53].



Las experiencias que se muestran en las Figuras 15 y 16 se llevan a cabo a distintas condiciones de presión, tiempo y temperatura [52,53], las condiciones de estas experiencias y de otros trabajos previos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Condiciones y matrices poliméricas de partida empleadas en trabajos previos.

Artículo de referencia	Matriz polimérica	CONDICIONES EXPERIMENTALES		
		P (MPa)	T (°C)	t (h)
J. Pinto et al. 2014 [52]	Mezcla PMMA/MAM con 10 wt% of MAM	30	25-70	24
Sánchez-Calderón et al. 2021 [53]	Mezcla PMMA/TPU	15	25	20
Bernardo et al. 2019 [24]	Mezclas binarias PMMA/Sepiolitas y PMMA/MAM	6	25	72
Rodríguez et al. 2021 [43]	Pellets de PMMA	0.1-10	0-100	2
Notario et al. 2016 [22]	Pellets de PMMA	10-30	25	24
Notario et al. 2016 [23]	Pellets de PMMA	13-32	25	24

En los trabajos anteriormente mencionados se miden las propiedades térmicas y mecánicas de las muestras obtenidas, así como la distribución de tamaño de poro y la morfología de su estructura celular.

En otros trabajos previos se ha estudiado la influencia de la temperatura de saturación de CO₂ en el mecanismo de espumado con el fin de comprender el papel que ejercen los copolímeros añadidos en los fenómenos de crecimiento celular y coalescencia [52]. Los resultados indican que la estructura molecular de los copolímeros añadidos tiene un impacto



significativo en la estructura celular de los compuestos nanocelulares obtenidos, se producen estructuras porosas de menor tamaño y más homogéneas.

Se han realizado investigaciones adicionales en este campo, abordando aspectos como la optimización de los parámetros de procesamiento [43], la mejora de las propiedades de la espuma [22] y la aplicación de modelos matemáticos para predecir el comportamiento del proceso [17]. También se ha estudiado la importancia de los distintos tamaños de pellets de PMMA, lo que afecta a la estructura celular del compuesto final.

En todos ellos se ha comprobado que variar la presión y la temperatura durante el proceso de espumado tiene un impacto significativo en las propiedades finales de la espuma de PMMA. La variación de estas condiciones afecta directamente a la difusión del CO₂ en el interior del polímero y, por lo tanto, influyen en la densidad, el tamaño de las células y la estructura porosa de la espuma final. Investigaciones anteriores han demostrado que una mayor presión y una temperatura más baja favorecen la formación de una espuma más homogénea con células más pequeñas y una mayor porosidad. [22,24,52,53]

El tiempo de exposición del polímero al CO₂ supercrítico durante el proceso de espumado también puede influir en las propiedades finales de la espuma de PMMA. Se ha observado que cuanto mayor es el tiempo de exposición, se produce una mayor difusión del CO₂ y una variación en la densidad de la espuma. [22,24] Sin embargo, esto puede variar dependiendo de la composición del PMMA y otros aditivos presentes en el sistema.



5. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es estudiar el espumado de PMMA con CO₂ supercrítico como agente espumante, mediante un proceso de espumado por disolución de este gas, para obtener espumas con un tamaño de poro del rango micro o nanocelular. Investigar los fundamentos teóricos y conceptos relacionados con este tipo de espumado y comprender los principios del mismo.

Además se presentan como objetivos:

- Caracterizar las propiedades de la espuma resultante, como la densidad, el tamaño de las células y la estructura porosa. Esto se lograría mediante técnicas de caracterización adecuadas, como microscopía electrónica, análisis de imagen, análisis de porosidad y mediciones de densidad.
- Investigar la influencia de las condiciones experimentales, como la presión y la temperatura en las características de la espuma de PMMA resultante. Se buscará establecer relaciones entre los parámetros de procesamiento y las características de la espuma para comprender mejor cómo optimizar el proceso y lograr resultados deseables.
- Analizar y discutir los resultados obtenidos en comparación con la literatura existente, identificando las contribuciones y limitaciones del estudio y proponiendo posibles mejoras o investigaciones futuras.



6. MATERIALES Y MÉTODO EXPERIMENTAL

6.1. MATERIALES

Se emplea CO₂ de Linde® (>99,9%) y PMMA Plexiglas® 7N de Roehm GmbH en forma de pellets (2,35 mm de diámetro y 3 mm de longitud) suministrado por PLEXIGLAS® Evonik Industries (Essen, Alemania). El número 7 indica la pertenencia a un grupo de PMMA con propiedades químicas similares, mientras que la letra N indica cualitativamente un bajo nivel de viscosidad de la masa fundida. Estos pellets se molieron y tamizaron con el fin de reducir su tamaño a 2mm.

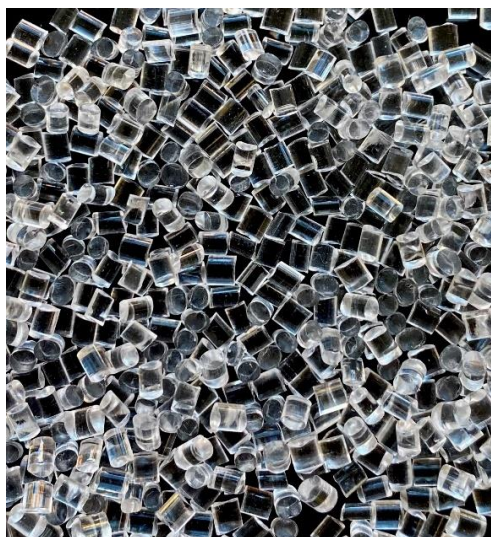


Figura 17: Pellets de PMMA 7N 2,35 mm de diámetro y 3 mm de longitud empleados para realizar las experiencias.

6.2. SET UP SIPHON 1

El proceso de espumado se ha llevado a cabo en el reactor denominado SIPHON 1, una unidad de alta presión. Un esquema del sistema se muestra en la Figura 18:

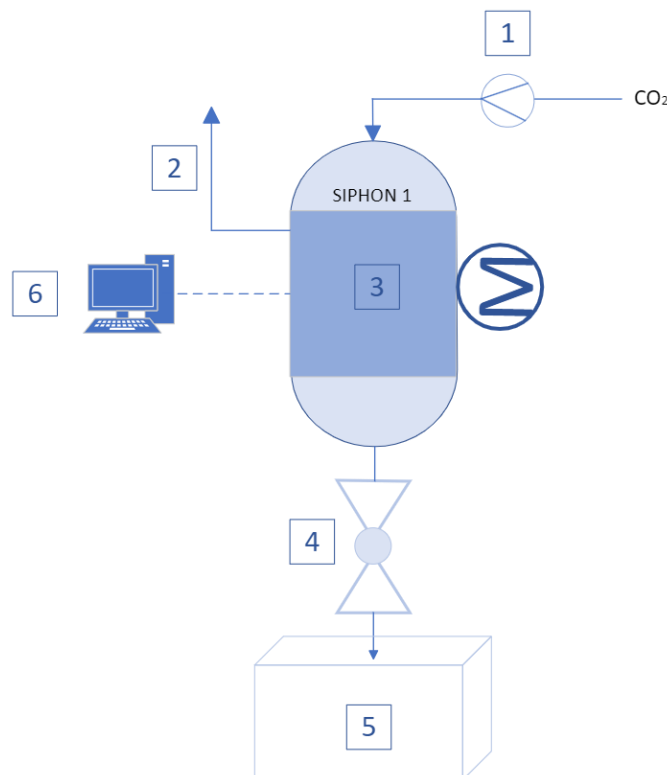


Figura 18: Esquema SIPHON 1 que consta de: (1) Línea de entrada al sistema de CO₂ que cuenta con un compresor (2) Línea de purga del sistema. (3) Reactor tubular de alta presión rodeado por un sistema de calefacción electrónico (4) Válvula neumática de bola (5) Cámara de expansión del sistema (6) Registrador de señal.

Esta unidad consta, como se muestra en el esquema de la Figura 18, de:

1. Línea de entrada al sistema, por la que se introduce el CO₂, que cuenta con una bomba booster (bomba de refuerzo) para aumentar la presión del sistema.
2. Línea de purga.
3. Reactor tubular de alta presión rodeado por un sistema de calefacción electrónico.
4. Válvula neumática de bola.
5. Cámara de expansión.
6. Registrador de señal (software PicoLog)

A su vez, este equipo consta de un manómetro que controla la presión del sistema y dos termopares que controlan la temperatura del mismo, uno colocado en el reactor y otro en interior de la cámara de expansión, en contacto con la válvula.

6.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En su forma más general, el equipo utilizado consiste, como se ha comentado en el apartado anterior, en un recipiente de alta presión capaz de mantener la temperatura y la presión en los valores deseados.

El proceso habitual de espumado consta de tres etapas, que se muestran en el gráfico del diseño experimental de la Figura 19: saturación de gas de la muestra de polímero (bajo presión y temperatura fijas), desorción de gas durante y después de la liberación de presión (a presión y temperatura ambiente), y espumado de la muestra.

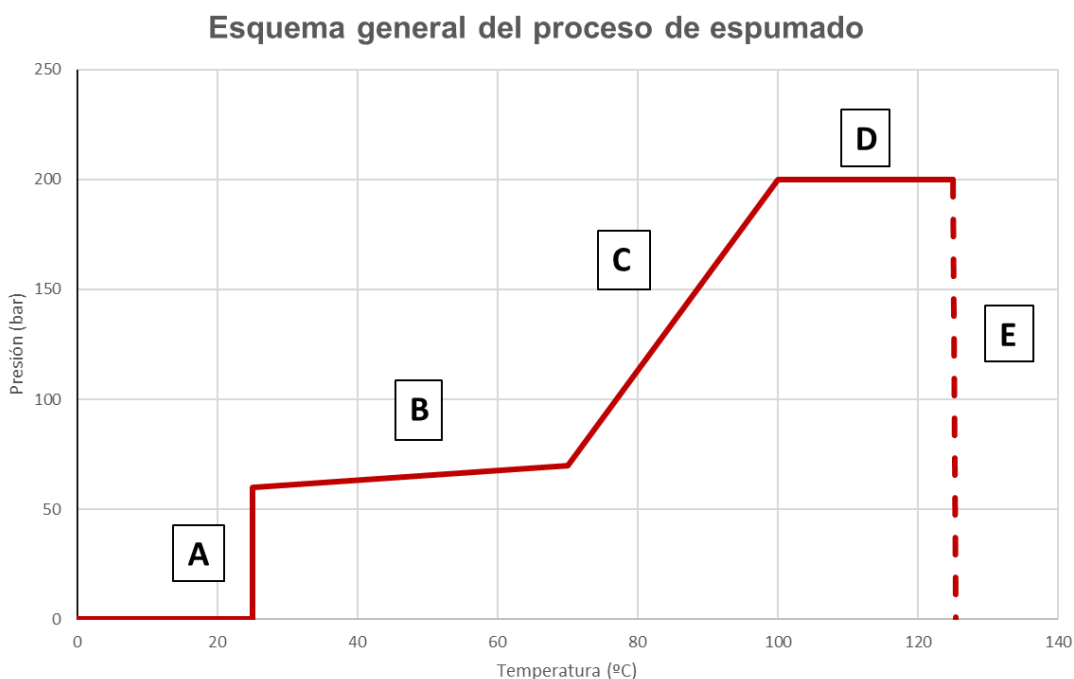


Figura 19: Esquema general del proceso de espumado llevado a cabo en las experiencias. La experiencia se lleva a cabo en 5 pasos: (A) Llenado del reactor (B) Calentamiento (C) Presurización (D) Tiempo de saturación del sistema (E) Descompresión

En primer lugar se introducen aproximadamente 10 gramos de PMMA en el interior del reactor. A continuación, en el paso **A**, el reactor se llena con CO₂ (el agente espumante) a una presión inicial (P_0) en torno a 54 bar (presión de bombona). En el paso **B** se eleva la temperatura (etapa de calentamiento) hasta 125°C, que es la temperatura empleada en todas las experiencias llevadas a cabo. Una vez alcanzada esta temperatura se comienza a dar presión al sistema con el compresor hasta llegar a la presión de expansión deseada, paso **C**, generando así las condiciones supercríticas deseadas para el CO₂. Durante el paso



D transcurre el tiempo de saturación del polímero con el agente espumante, que es de 1h en los cuatro casos. Tras este tiempo se produce una brusca descompresión, paso **E**, esta expansión se consigue accionando la válvula de bola, mediante una rápida liberación de presión y a una alta velocidad de descompresión, espumando el polímero. El PMMA ya espumado pasa a la cámara de expansión, el producto obtenido es recogido y analizado. Finalmente, es necesario un tiempo de enfriamiento para poder desmontar el reactor y, si es necesario, extraer producto del mismo.

En este trabajo se han llevado a cabo cuatro experiencias distintas a la misma temperatura (125°C), mismo tiempo de saturación (1h) y distintas presiones de saturación (150, 300 y 450 bar). Se realiza una experiencia a mayores con una presión de aproximadamente 500 bar. Las condiciones experimentales de las experiencias llevadas a cabo se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Condiciones experimentales de tiempo, temperatura y presión de saturación de las experiencias llevadas a cabo.

Experiencia	Tiempo de saturación (h)	Temperatura de saturación (°C)	Presión de saturación (bar)
1 (Muestra 0525)	1	125	150
2 (Muestra 0529)	1	125	300
3 (Muestra 0607)	1	125	450
4 (Muestra 0705)	1	125	500

Los datos experimentales recogidos de presión y temperatura se registran mediante el software PicoLog, que proporciona una interfaz intuitiva y fácil de usar para configurar, controlar y visualizar los datos adquiridos por los registradores de datos de Pico Technology.

6.4. ANÁLISIS DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS

Los productos obtenidos se muestran en las imágenes de las Figuras 20, 21, 22 y 23. Las propiedades de los materiales celulares obtenidos se han estudiado utilizando un conjunto de métodos de caracterización que se describen en las secciones siguientes de este trabajo.



Figura 20: *Imágenes del producto obtenido en la experiencia 1 (Muestra 0525) obtenidas a una presión de saturación de 150bar.*



Figura 21: *Imágenes del producto obtenido en la experiencia 2 (Muestra 0529) obtenidas a una presión de saturación de 300bar.*



Figura 22: *Imágenes del producto obtenido en la experiencia 3 (Muestra 0607) obtenidas a una presión de saturación de 450bar.*

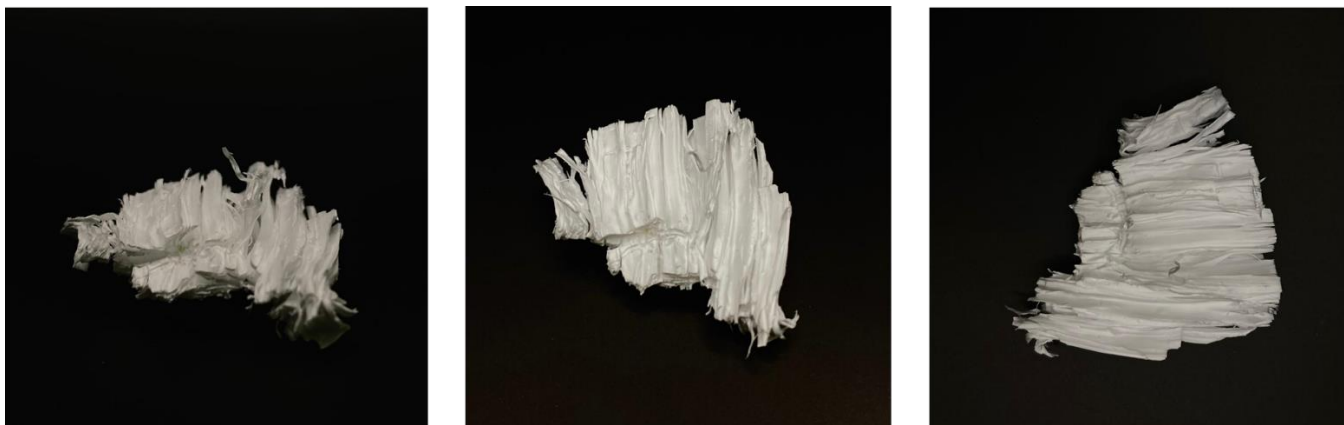


Figura 23: Imágenes del producto obtenido en la experiencia 4 (Muestra 0705) obtenidas a una presión de saturación de 500bar.

El total de producto obtenido de cada muestra se separó en dos porciones, una de ellas para medir la densidad aparente de la espuma y otra para obtener micrografías mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

6.4.1. Medida de la densidad aparente

El producto obtenido es molido en un molino de cuchillas convencional (con un filtro de 2mm) para obtener así una muestra homogénea para poder realizar una medida de densidad aparente. Se introduce la muestra ya molida en una probeta de 10 mL, previamente tarada, hasta alcanzar el límite de esta, como se muestra en la imagen de la Figura 24. Se pesa en una balanza analítica para obtener el peso de la probeta llena.

Por tanto, será conocida la masa respecto al volumen (10 mL), con estos datos y empleando la Ecuación 1, se puede obtener la densidad aparente del producto obtenido:

Ecuación 1: Densidad aparente.

$$\text{densidad aparente} = \frac{m \text{ (g)}}{V \text{ (mL)}}$$



Figura 24: *Equipo experimental necesario para medir la densidad aparente del producto, consta de una probeta de 10 mL y una balanza analítica.*

6.4.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido, también conocida por SEM (Scanning Electron Microscopy) es una técnica de microscopía que utiliza un haz de electrones para examinar la superficie de una muestra y obtener así imágenes de alta resolución de la superficie de la muestra [57].

Con el fin de mantener la estructura celular para la visualización en el SEM, se enfriaron las muestras con nitrógeno líquido y se fracturaron. Para obtener una imagen más nítida se metalizaron las muestras fracturadas, es decir, se recubrieron con oro por pulverización catódica. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido ESEM (QUANTA 200 FEG, Hillsboro, Oregón, EE.UU.) para obtener imágenes de la estructura celular. En la Figura 25 se muestra una imagen de este instrumento.

Las imágenes SEM de los productos obtenidos se muestran en el apartado 10.1 del ANEXO de este trabajo. Las micrografías de la cuarta experiencia (Muestra 0705) están en espera del SEM, por lo que no se incluyen en el trabajo.



Figura 25: Imagen del microscopio con el cual se han obtenido las micrografías que se muestran en el ANEXO de este trabajo, el QUANTA 200 FEG, Hillsboro, Oregon, USA.

La homogeneidad de la estructura celular de las muestras fue analizada tomando diferentes micrografías a través del espesor de las muestras de los productos obtenidos. Se observó que las muestras tenían una piel sólida externa no porosa, capa que recubre algunas zonas del polímero espumado. Un ejemplo de estas imágenes se muestra en las Figuras 26 y 27.

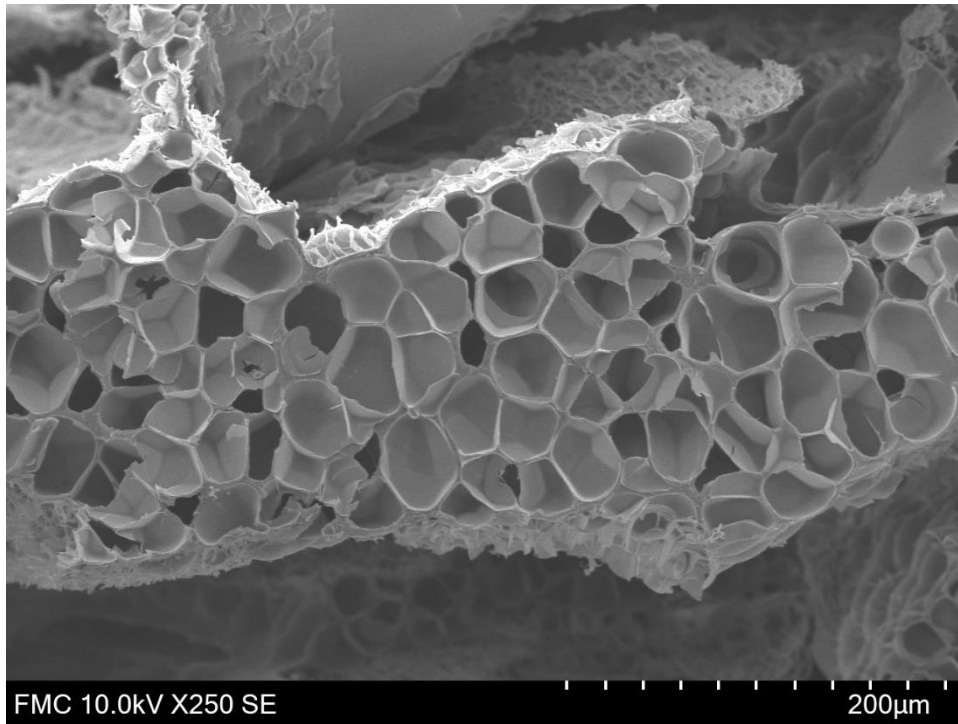


Figura 26: Micrografía SEM tomada a través del espesor de la muestra 0529.

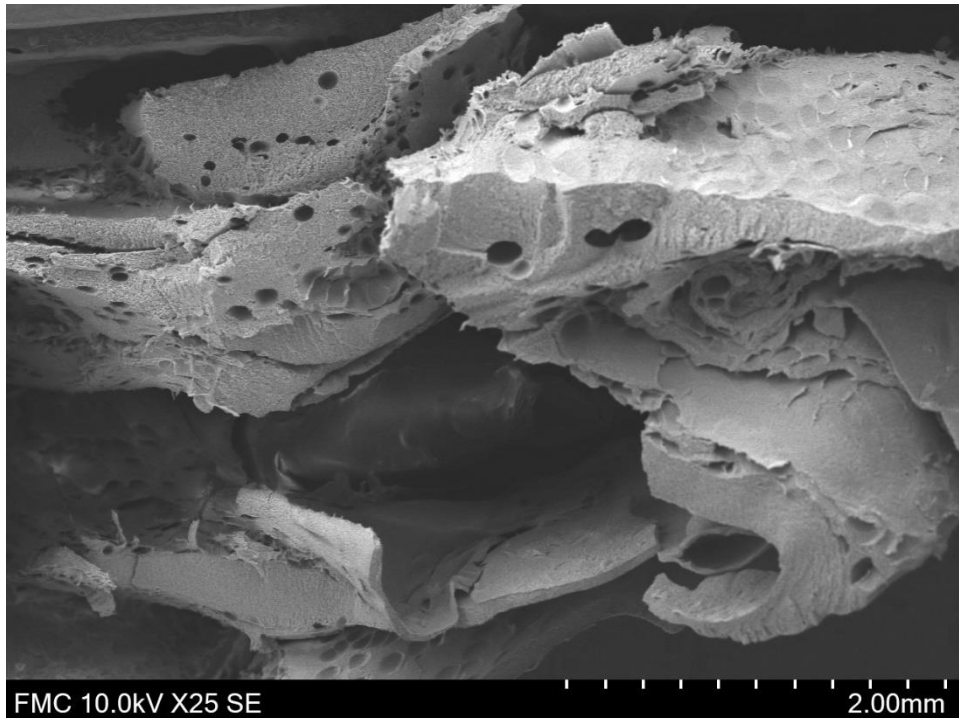


Figura 27: Micrografía SEM tomada de la muestra 0607, donde se observa la piel sólida.



6.4.3. Análisis de las imágenes SEM con el software Image J/FIJI

Para analizar las micrografías SEM se ha utilizado el software ImageJ/FIJI [58]. A continuación, se explicará el proceso de análisis llevado a cabo mediante la utilización de este programa. Para cada micrografía SEM obtenida de cada muestra se ha llevado a cabo el análisis por duplicado, los parámetros obtenidos se muestran en el siguiente apartado del trabajo. Las imágenes mostradas a continuación empleadas como ejemplo se corresponden a una micrografía SEM de la muestra 0525 (Experiencia 1).

Para llevar a cabo el análisis, en primer lugar, se recortó una región representativa de la micrografía SEM (Figura 28) y, a continuación, se marcaron los poros para crear una máscara, como se muestra en la Figura 29.

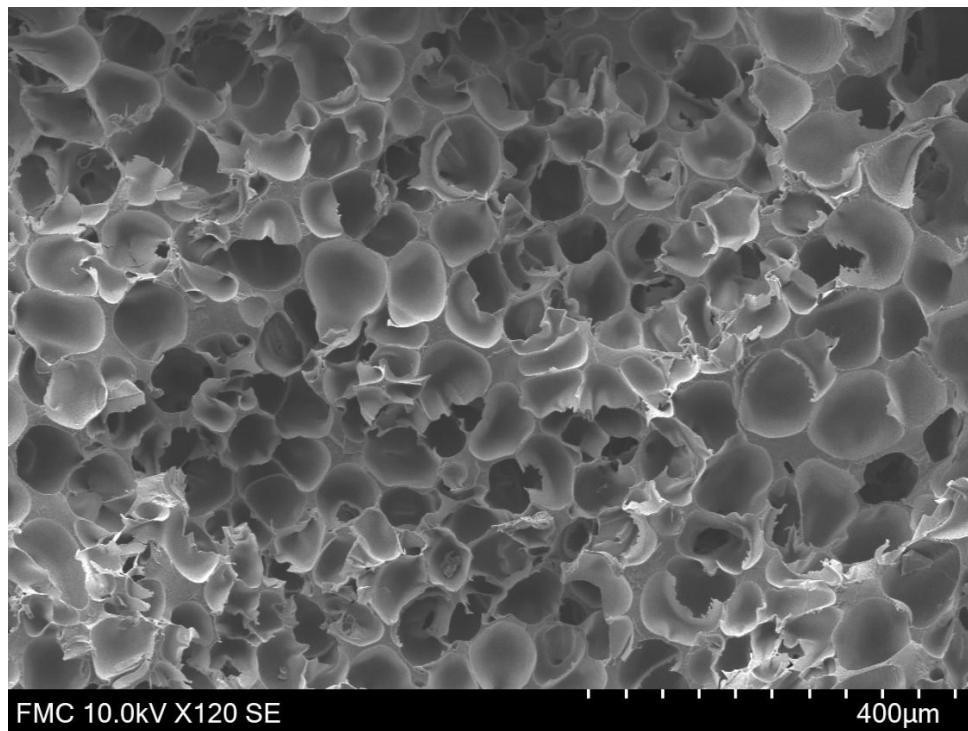


Figura 28: Micrografía SEM (0525_016) muestra 0525.

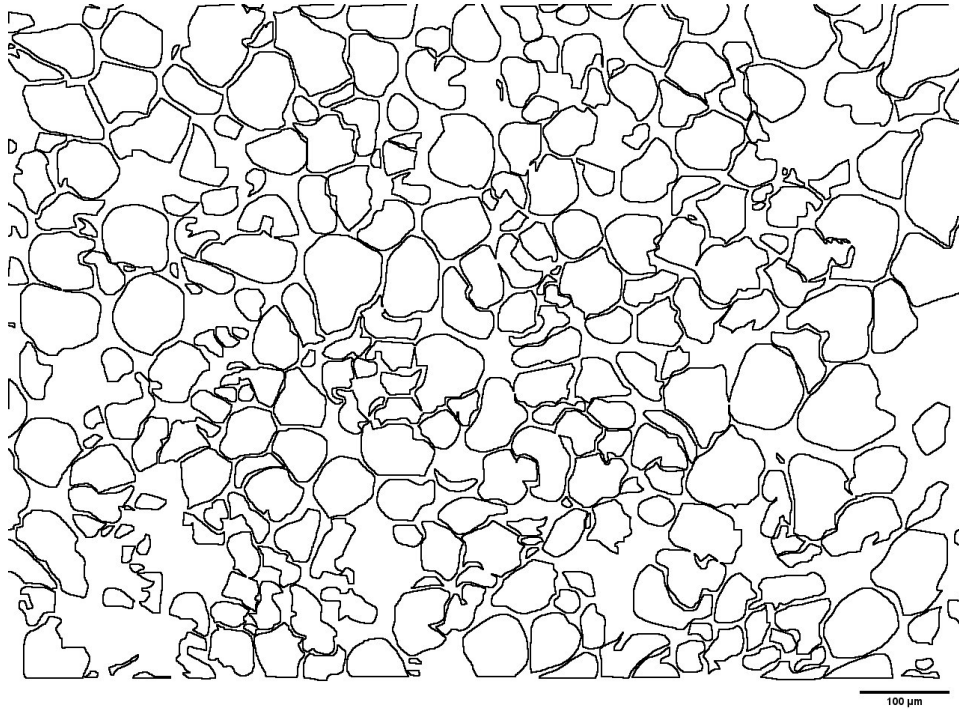


Figura 29: Máscara generada mediante ImageJ/FIJI de la micrografía SEM 0525_016.

El segundo paso consiste en binarizar la máscara creada, separando la fase sólida y la gaseosa, el programa por defecto nos da la primera en blanco y la segunda en negro (Figura 30).

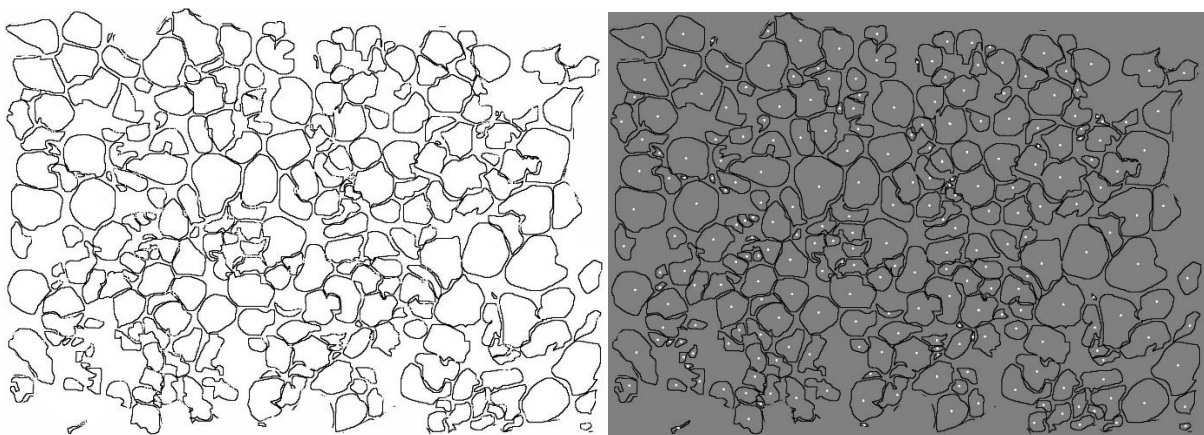


Figura 30: Máscara binarizada de la fase sólida (izquierda) y la gaseosa (derecha) de la micrografía SEM 0525_016.

A partir de esta imagen se pueden analizar distintos parámetros estructurales marcando con un punto centrado cada celda o poro que se observa en la imagen binarizada oscura



como se muestra en la Figura 29. Para obtener los datos se necesita el dato medido de la densidad aparente de cada muestra y la propia densidad del PMMA inicial ($11.90 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$).

Con estos datos y la imagen procesada, el propio programa origina los parámetros estructurales como se muestra en la Figura 31:

```
+ Sample:, 0525_Troncho 016-2
+ Date:, 20/6/2023
+ Raw material density (kg/m3):, 1190
+ Foam density (kg/m3):, 354.19
+ Notes:,

+ Average Cell Size:,
- Calculation of Average size 2D:,
Number of Cells =, 254
Average size 2D (microns) =, 40.21
- Details of the distribution of cell sizes:,
SD =, 21.009
AC =, 0.2428
- Calculation of average cell size 3D:,
3D correction =, 1.2657
Average Size 3D (microns) =, 50.89
n? cells/cm3 (Nv) =, 10177975.7
Standar 3D correction =, 1.273
Standar Average Size 3D (microns) =, 51.19
n? cells/cm3 (Nv) =, 10002832.4
```

Figura 31: Log de datos de los parámetros estructurales obtenidos mediante el análisis con el programa ImageJ/FIJI de la micrografía SEM 0525_016.

Una descripción completa de la estructura celular requiere un número considerable de parámetros estructurales. Este software permite obtener parámetros como:

El *tamaño celular* (ϕ) se refiere a la fase gaseosa y define las dimensiones de los poros que conforman el material celular. Se determina como el valor medio del diámetro de las células que forman el material celular (Figura 32). Como se ha comentado anteriormente, los polímeros celulares empiezan a considerarse nanocelulares cuando el tamaño celular se sitúa en la escala nanométrica.

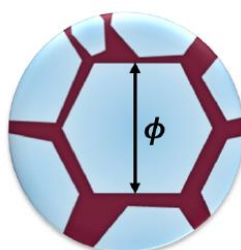


Figura 32: Esquema del tamaño celular de cada celda o poro.



El *tamaño celular tridimensional (3D)* se ha calculado promediando la medición del tamaño celular de un gran número de poros. La *desviación estándar de la distribución del tamaño celular (SD/ Φ)* se emplea para caracterizar la homogeneidad del material celular. Cuanto más pequeño sea este parámetro, más homogénea es la estructura celular.

Otros parámetros importantes son la *densidad nuclear (N_v)* y la *densidad de nucleación celular (N_0)*. La *densidad nuclear (N_v)* es el parámetro que determina el número de poros o celdas por unidad de volumen de del material celular. Puede calcularse siguiendo la aproximación de Kumar mostrada en la Ecuación 2 [59], a partir de una imagen 2D del material celular.

Ecuación 2: Ecuación para obtener la densidad nuclear.

$$N_v = \left(\frac{nM}{A} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Donde A es el área de la micrografía, n es el número de celdas en este área, y M es el factor de aumento. Los polímeros nanocelulares se caracterizan por presentar densidades celulares superiores a 10^{13} poros/ cm^3 [60].

Por otro lado, la *densidad de nucleación celular (N_0)* se ha medido utilizando el método de Kumar [59] y se define como el número de puntos o sitios de nucleación por centímetro cúbico del polímero sólido y se calcula a partir de la densidad celular del material, suponiendo que no existen mecanismos de degeneración, es decir, suponiendo que cada poro o célula final corresponde a un punto de nucleación único. Este valor puede calcularse mediante la siguiente ecuación (Ecuación 3):

Ecuación 3: Ecuación para obtener la densidad de nucleación

$$N_0 = \frac{N_v}{\rho_r}$$

Siendo N_v la densidad nuclear y ρ_r la densidad relativa. De nuevo, la bibliografía recoge que la densidad de nucleación celular de los polímeros nanocelulares es superior a 10^{13} núcleos/ cm^3 [11].



La *densidad relativa* (ρ_r) se define como la relación entre la densidad del material celular (ρ_f) y la densidad del sólido inicial (ρ_s), como muestra la Ecuación 4.

Ecuación 4: Ecuación para obtener la densidad relativa.

$$\rho_r = \frac{\rho_f}{\rho_s}$$

También es frecuente encontrar en la bibliografía la definición de *porosidad* (V_f); ésta se define como uno menos la densidad relativa:

Ecuación 5: Ecuación para obtener la porosidad.

$$V_f = 1 - \rho_r$$

y que tiene en cuenta la fracción de volumen de la fase gaseosa.

7. RESULTADOS

7.1. DENSIDAD APARENTE

Las densidades aparentes medidas de las muestras obtenidas se muestran en la Tabla 3:

Tabla 3: Valores obtenidos de densidad aparente.

Muestra	Volumen (mL)	Masa (g)	Densidad (g/mL)	Densidad (kg/m ³)
0525	10	3,5419	0,35419	354,19
0529	10	0,8335	0,08335	83,35
0607	10	0,5134	0,05134	51,34

7.2. PARÁMETROS ESTRUCTURALES

Los parámetros estructurales obtenidos mediante el software ImageJ/FIJI se muestran en la Tabla 4:



Tabla 4: Parámetros estructurales obtenidos

		3D (μm)	3D (cm)	N_v (poros-c m^3)	ρ_r	N_0 (poros-cm 3)	ρ_r (promedio)	ρ_{espuma} (g-cm 3)	V_f	Expansión
150 bar	0525 (018)	25,23	2,52E-03	5,95E+07	0,499	2,00E+08	0,529	0,629	0,471	1,890
	0525 (018)	25,54	2,55E-03	5,72E+07	0,501	1,92E+08				
	0525 (015)	16,34	1,63E-03	2,76E+08	0,371	9,26E+08				
	0525 (015)	16,53	1,65E-03	2,42E+08	0,428	8,12E+08				
	0525 (017)	14,51	1,45E-03	2,10E+08	0,665	7,04E+08				
	0525 (017)	14,69	1,47E-03	2,22E+08	0,632	7,45E+08				
	0525 (016)	47,53	4,75E-03	7,37E+06	0,586	2,47E+07				
300 bar	0529 (006)	33,54	3,35E-03	3,37E+07	0,335	1,01E+08	0,428	0,510	0,572	2,336
	0529 (006)	32,93	3,29E-03	3,36E+07	0,373	4,79E+08				
	0529 (005)	28,43	2,84E-03	4,35E+07	0,477	6,21E+08				
	0529 (005)	28,07	2,81E-03	4,64E+07	0,463	6,62E+08				
	0529 (004)	14,47	1,45E-03	3,30E+08	0,476	4,72E+09				
	0529 (004)	14,86	1,49E-03	3,23E+08	0,445	4,61E+09				
450 bar	0607 (003)	4,22	4,22E-04	1,64E+10	0,355	3,80E+11	0,415	0,494	0,585	2,410
	0607 (004)	4,16	4,16E-04	1,54E+10	0,420	3,57E+11				
	0607 (005)	3,63	3,63E-04	2,27E+10	0,430	5,27E+11				
	0607 (006)	4,41	4,41E-04	1,22E+10	0,454	2,82E+11				

Cabe destacar que la presión de saturación del sistema de las muestras que aparecen en la Tabla 4 aumentan según la tendencia $P(0525) < P(0529) < P(0607)$ como se muestra en la Tabla 2.

Las micrografías SEM de las muestras analizadas para la obtención de los datos de la Tabla 4 se pueden encontrar en el ANEXO. Como se ha comentado en el apartado anterior, no aparecen los parámetros estructurales de la cuarta experiencia debido a que las muestras están en espera del SEM.

7.3. DATOS DE DESCOMPRESIÓN

Los datos obtenidos por el registrador de señales (PicoLog) de la caída de presión y temperatura durante la descompresión de las cuatro experiencias llevadas a cabo se muestran a continuación. Como vemos en la leyenda de cada una de las gráficas, se registran **T1** (azul), que es la temperatura registrada por el termopar colocado a la salida de la válvula del reactor, en la cámara de expansión; **T2** (naranja), la temperatura en el interior del reactor y **P** (gris), la presión registrada por el manómetro colocado en el interior del



reactor. Cabe destacar que solo se recogen los datos para la descompresión, no para la experiencia completa.

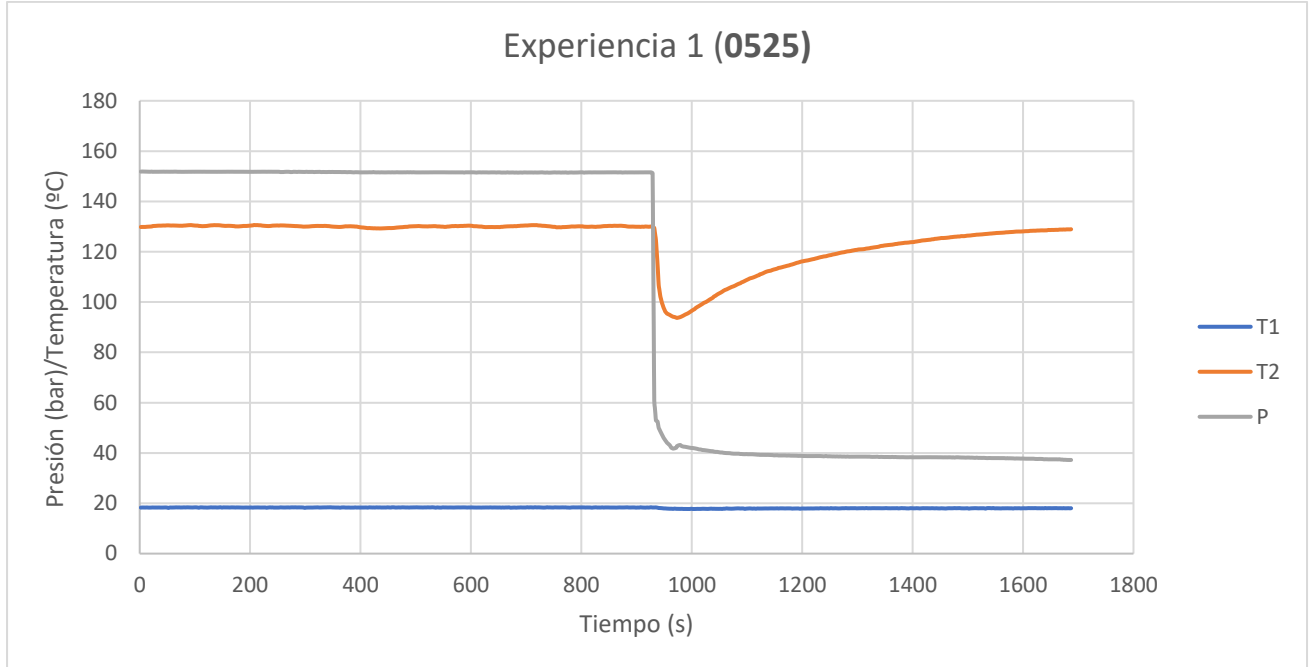


Figura 33: Gráfica de los valores obtenidos de Presión y Temperatura frente al tiempo de descompresión para la experiencia 1 (0525) llevada a cabo a una presión de saturación de 150 bar.

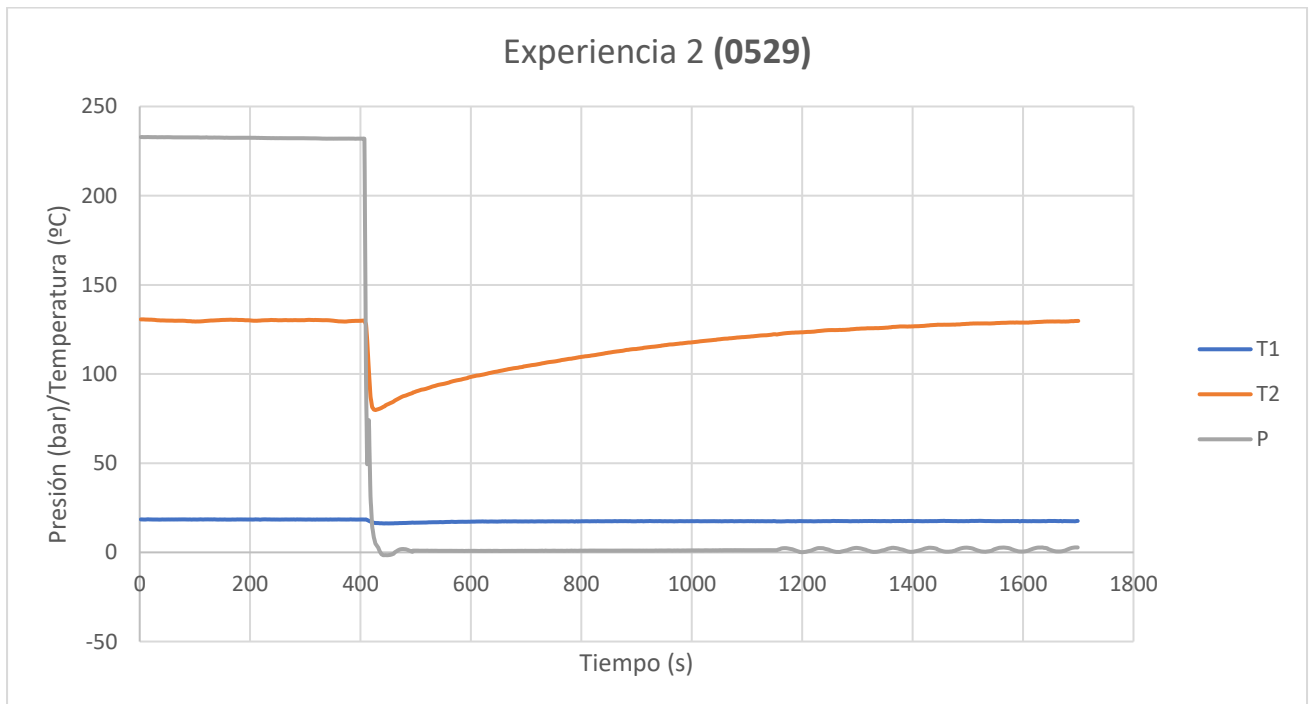


Figura 34: Gráfica de los valores obtenidos de Presión y Temperatura frente al tiempo de descompresión para la experiencia 2 (0529) llevada a cabo a una presión de saturación de 300 bar.

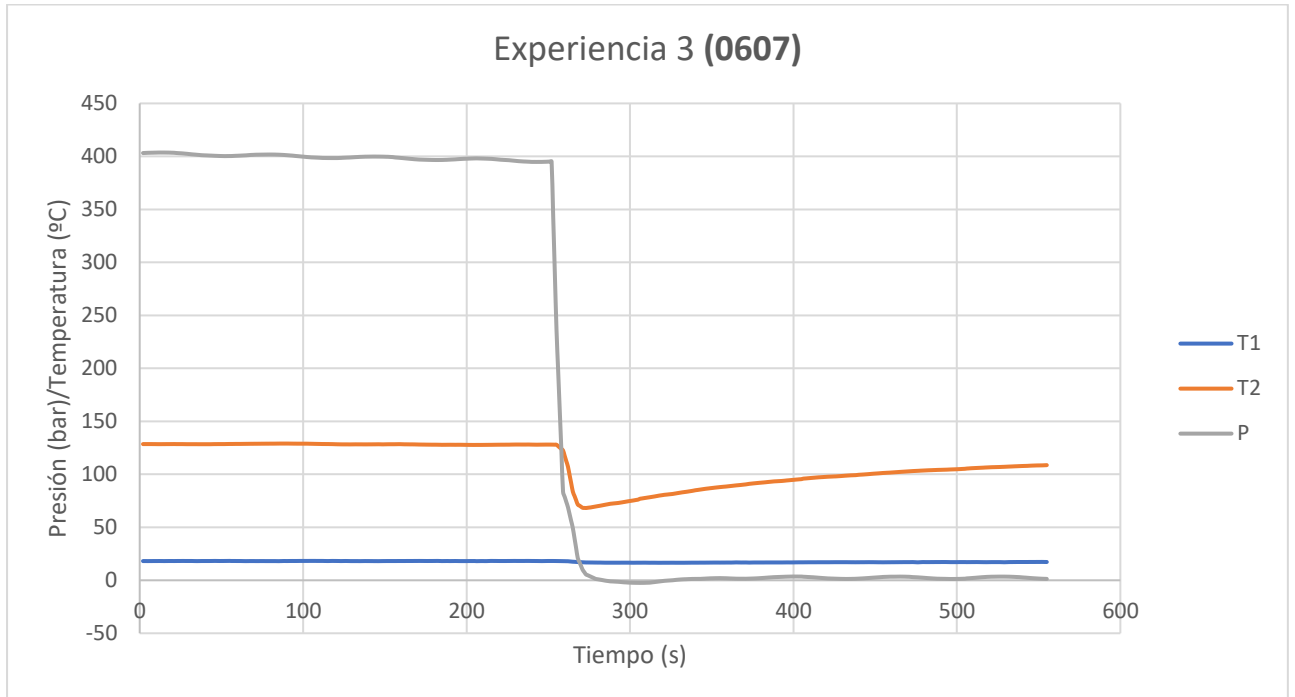


Figura 35: Gráfica de los valores obtenidos de Presión y Temperatura frente al tiempo de descompresión para la experiencia 3 (0607) llevada a cabo a una presión de saturación de 450 bar.

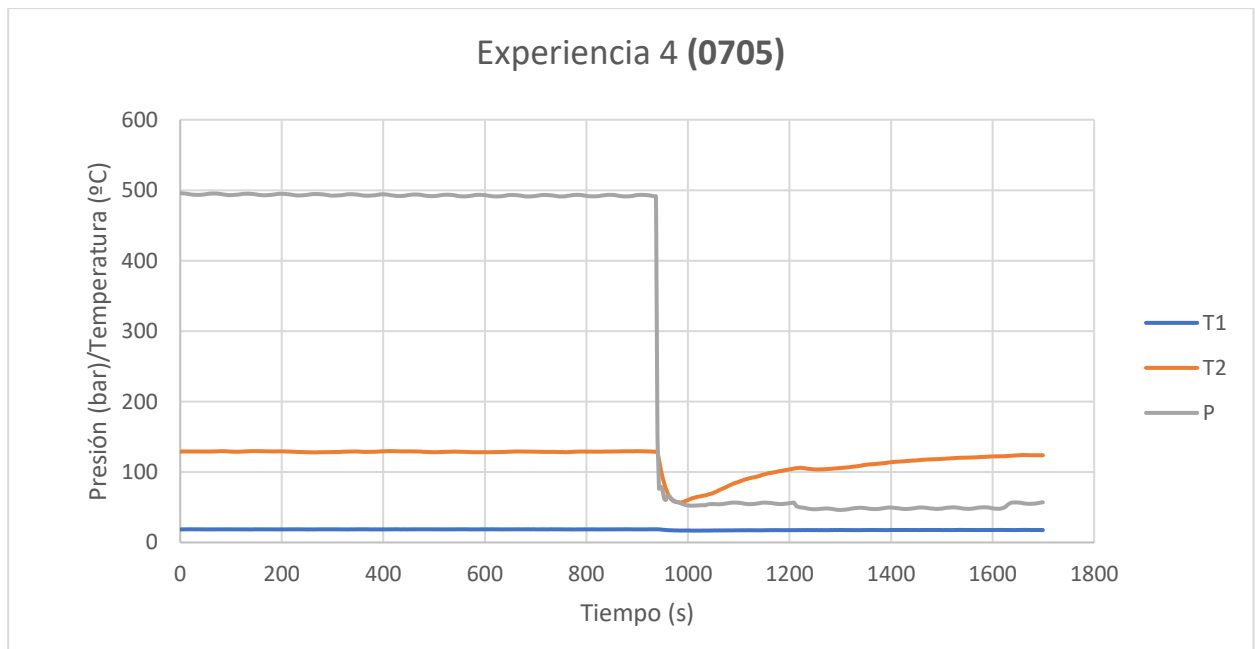


Figura 36: Gráfica de los valores obtenidos de Presión y Temperatura frente al tiempo de descompresión para la experiencia 4 (0705) llevada a cabo a una presión de saturación de 500 bar.



8. ANÁLISIS DE RESULTADOS

8.1. ANÁLISIS DE LA DENSIDAD APARENTE

Fijándonos en los datos de la densidad aparente medidos de las espumas producidas, esta densidad disminuye al aumentar la presión de saturación del sistema (ver Tabla 5).

Tabla 5: Condiciones de las experiencias llevadas a cabo y densidad aparente de las muestras obtenidas

Muestra	Tiempo (h)	Temperatura (°C)	Presión (bar)	Densidad (kg/m ³)
0525	1	125	150	354,19
0529	1	125	300	83,35
0607	1	125	450	51,34

8.1. ANÁLISIS DE LAS MICROGRAFÍAS SEM Y LOS PARÁMETROS ESTRUCTURALES

Fijándonos en los parámetros estructurales (ver Tabla 4) obtenidos mediante el software ImageJ/FIJI, podemos concluir que, al aumentar la presión de saturación durante el espumado la *distribución del tamaño celular tridimensional (3D)* tiende a disminuir, como se ve en el gráfico de la Figura 37. Este cambio lo vemos mejor al superar los 400 bar de presión en el sistema, en este punto vemos como la distribución de los puntos correspondientes al *tamaño de poro (3D)* es menor, lo que significa que aumentando la presión, disminuye el tamaño de poro y esta distribución se hace más homogénea.

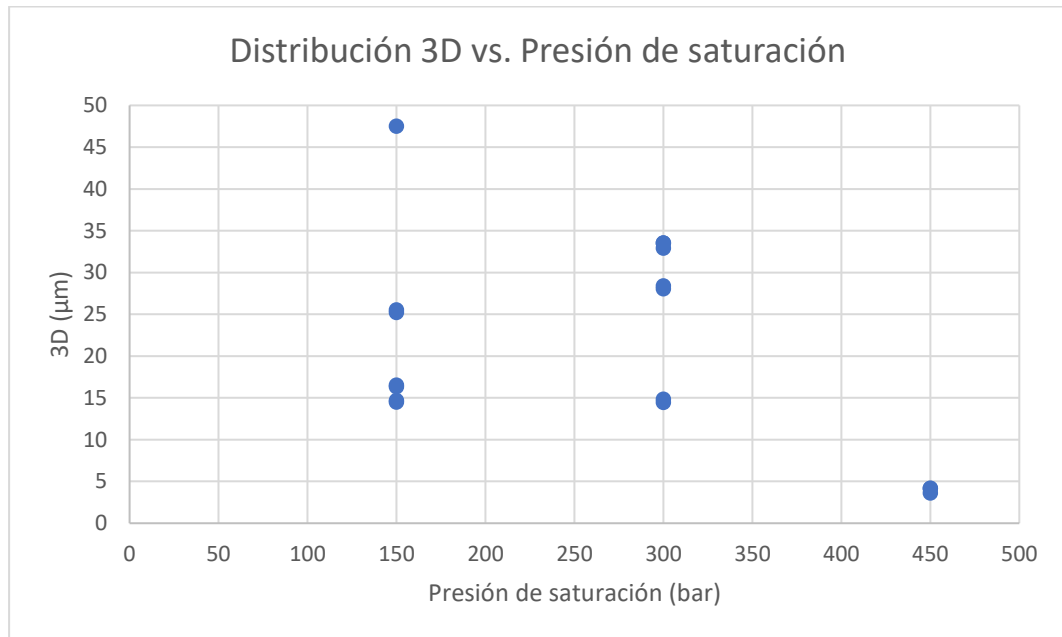


Figura 37: Gráfico de la distribución 3D del tamaño de los poros dependiendo de la presión de saturación a la que se han realizado las tres experiencias.

Este hecho también lo podemos ver comparando los propios poros (fijándonos en la escala) de las micrografías SEM que se muestran en la Figura 38.

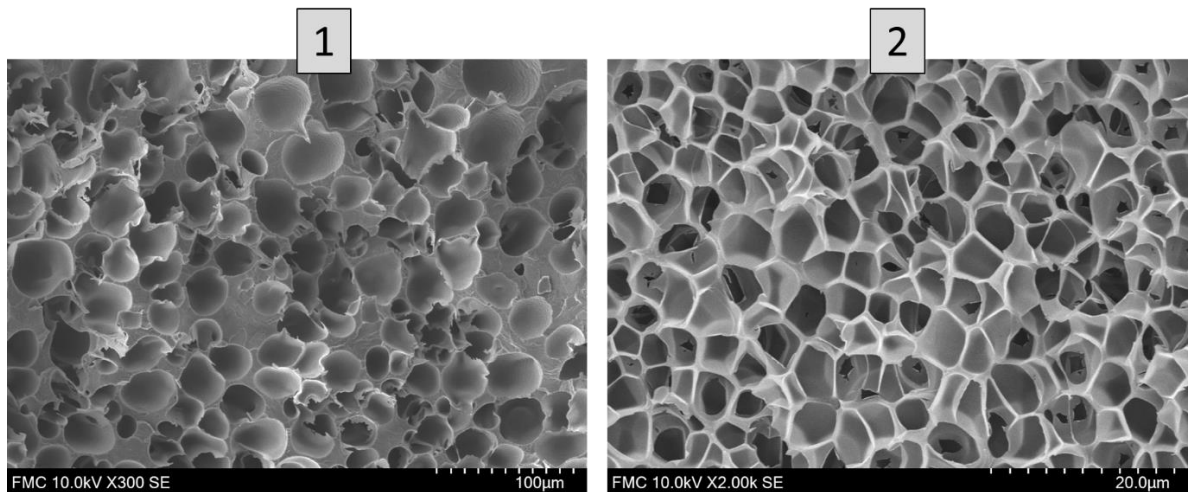


Figura 38: Micrografías SEM (1) 0525 (018) y (2) 0607 (007).

Esto concuerda con la bibliografía y es uno de los objetivos del proyecto, ya que intentamos conseguir un tamaño de poro menor dentro del rango nanométrico y que la distribución de estos poros sea lo más homogénea posible. Esto es debido que los polímeros



nanoporosos homogéneos ofrecen propiedades mejoradas, como se ha visto en la introducción.

La *densidad nuclear* (N_v), es decir, el número de poros por unidad de volumen tiende a aumentar al aumentar la presión, por lo que el material espumado se hace más poroso (Tabla 4), esto se corrobora con el dato de porosidad de V_f observado en la misma tabla y en la tendencia observada de la misma en la Figura 39, que es mayor en las experiencias realizadas a mayor presión de saturación. Además, fijándonos en los datos de la Tabla 4, la distribución de la densidad nuclear es más homogénea a menores presiones, pero, dado que se busca un aumento de esta densidad para obtener así espumas poliméricas más porosas, se prefieren los resultados obtenidos a mayores presiones.

Una mayor porosidad influye en la densidad de la espuma polimérica, esta densidad será menor cuanto mayor sea la porosidad, cuanto mayor sea el número de poros por unidad de volumen. Esto se ve en los datos recogidos en las Tablas 4 y 6. Pero habrá que tener en cuenta que una disminución de la densidad de nucleación celular, aumenta la densidad relativa y que un aumento del tamaño celular conduce a una reducción de este parámetro.

Por lo tanto, los resultados relativos a densidad relativa son consecuencia de la competencia entre estos dos parámetros y debido a esto en algunas ocasiones no vemos un cambio significativo entre unos parámetros de unas experiencias y otras. Para obtener este dato aplicamos la ecuación 4.

Tabla 6: Datos de la densidad de la espuma obtenidos mediante el análisis con ImageJ/FIJI y la ecuación 4.

Experiencia	Presión de saturación (bar)	$\rho_{espuma} (g \cdot cm^3)$
0525	150	0,629
0529	300	0,510
0607	450	0,461

La tendencia de los principales parámetros estructurales obtenidos frente a la presión de saturación del sistema ya explicados se observa en el gráfico de la Figura 39:

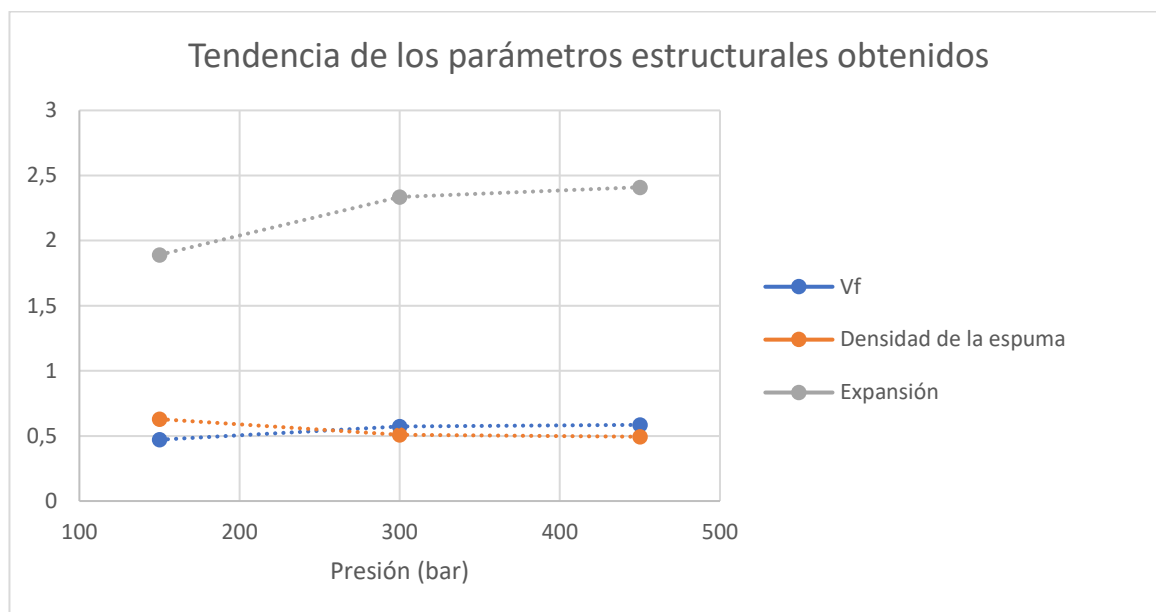


Figura 39: *Tendencia de los distintos parámetros estructurales obtenidos del análisis. Vemos como tanto la porosidad (V_f) como la expansión aumentan al aumentar la presión de saturación del sistema y que la densidad de la espuma disminuye al aumentar esta condición.*

El aumento de la expansión de la espuma al aumentar la presión (ver Figura 39) se confirma al observar las imágenes de las Figuras 20-23, dado que el producto obtenido es totalmente distinto al variar la presión de saturación. Para obtener la espuma de la Muestra 0525 se empleó una presión de saturación de 150 bar (ver Tabla 2) y, como se ve en la imagen de la Figura 20, la espuma quedó “aglomerada” en el interior del reactor a diferencia del resto de experiencias (Muestras 0529, 0607 y 0705) realizadas a una mayor presión. La descompresión de estas experiencias fue más brusca (ver gráficas de las Figuras 33-35), al ser experiencias realizadas a una mayor presión, y todo el sólido espumado pasó a la cámara de expansión. Como vemos en las Figuras 21, 22 y 23 las muestras obtenidas son totalmente diferentes, ya no están aglomeradas y cuentan con una mayor cantidad de capas.

Como vemos en las micrografías SEM de las muestras obtenidas, no se han llegado a obtener sólidos porosos totalmente homogéneos, dado que en las diferentes capas de la espuma obtenida los parámetros estructurales varían. A su vez, se observa que al aumentar la presión de saturación del sistema, el parámetro 3D (ver Tabla 4) disminuye, por lo tanto más homogénea es la estructura celular.



8.2. ANÁLISIS DE LOS DATOS DE DESCOMPRESIÓN DEL SISTEMA

Mediante los datos obtenidos al registrar la presión y la temperatura durante la descompresión del sistema muestran una rápida descompresión en un tiempo muy breve. Se han obtenido datos de las velocidades de descompresión promedio frente a la presión, las cuales se muestran en la siguiente tabla (Tabla 7):

Tabla 7: Velocidades de descompresión promedio obtenidas de cada experiencia registrada.

Experiencia	Presión de saturación del sistema (bar)	Velocidad de descompresión promedio (bar/s)
1 (Muestra 0525)	150	53.517
2 (Muestra 0529)	300	137.80
3 (Muestra 0607)	450	212.34
4 (Muestra 0705)	500	575.11

Como vemos, (Figura 40) la tendencia observada es que al aumentar la presión de saturación del sistema aumenta la velocidad de descompresión promedio. Esto también se observa al realizar las propias experiencias, dado que la descompresión es mucho más brusca. Además, este hecho se observa en el estado de las espumas poliméricas obtenidas; fijándonos en las imágenes de las Figuras 20-23, se observa como con las experiencias realizadas a una mayor presión se obtienen sólidos más “expandidos”, más “deshechos” y esto puede ser debido a esta brusca y rápida descompresión.

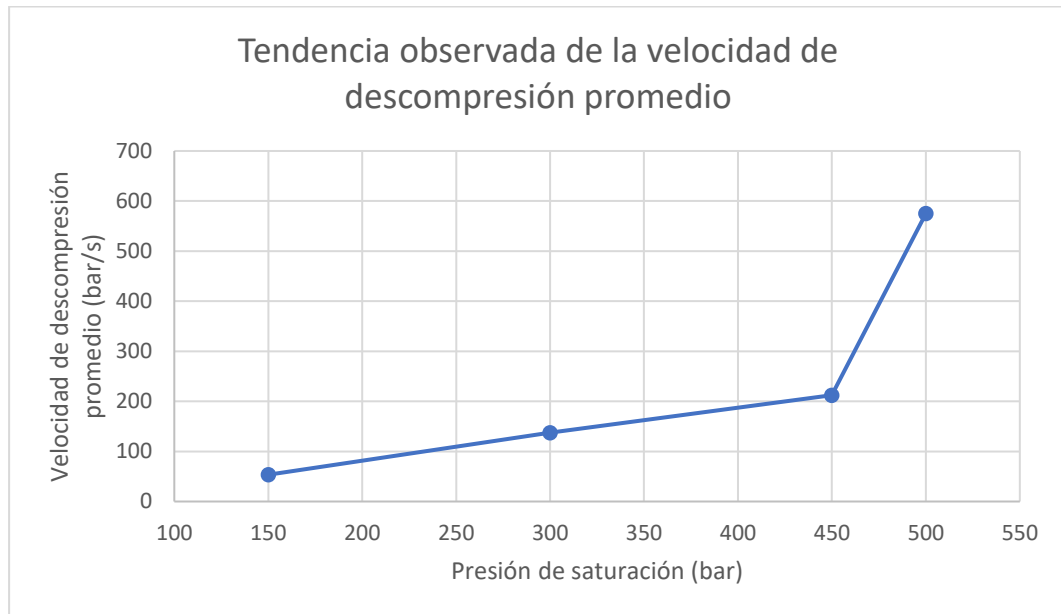


Figura 40: *Tendencia observada de la velocidad de descompresión promedio de cada experiencia respecto a la presión de saturación del sistema de cada una. Se observa una tendencia ascendente que concuerda con los hechos experimentales observados.*

Cabe destacar que el aumento de la tasa de caída de presión y el aumento de la presión de saturación implican un mayor número de núcleos formados por nucleación homogénea.

Finalmente, se ha podido comprobar que el descenso en la temperatura de transición vítrea (T_g) del polimetilmetacrilato (PMMA) debido al aumento de presión durante el espumado con dióxido de carbono (CO_2) supercrítico tiene ventajas significativas en el proceso de espumado. Mejora la procesabilidad del PMMA, porque el descenso en la T_g hace que este polímero sea más fácilmente procesable, ya que disminuye la viscosidad y la rigidez del material. Esto facilita la extrusión y moldeo del PMMA durante el proceso de espumado, lo que resulta en una mayor eficiencia y calidad en la producción de espumas. También permite una mayor expansión celular ya que la disminución en la rigidez del PMMA ya mencionada proporciona una mayor expansión durante el proceso de espumado. Esto significa que se puede lograr obtener espumas con una mayor cantidad de poros, una mayor porosidad, lo que resulta en una reducción de la densidad y un aumento en el volumen específico de la espuma, lo que proporciona un mayor control sobre las propiedades de la espuma resultante. Esto contribuye a la producción de espumas de PMMA con características deseables, abriendo nuevas oportunidades en diversas aplicaciones.



Todo lo expuesto lo vemos reflejado en los datos de la Tabla 4, siendo la variación de la presión en las distintas experiencias $P(0525) < P(0529) < P(0607)$. Se concluye que el descenso en la T_g al aumentar la presión permite un mayor control sobre las propiedades de la espuma de PMMA.



9. CONCLUSIONES

El método de espumado por disolución de gases utilizando CO₂ supercrítico resulta efectivo para llevar a cabo la producción de espumas de PMMA. Este método ofrece varias ventajas, como la posibilidad de obtener espumas con estructuras micro y nanoporosas y propiedades mecánicas mejoradas. Se ha comprobado que el proceso de espumado por disolución de gas es más efectivo cuando se trabaja a altas presiones y empleando CO₂ supercrítico como agente espumante físico. Este proceso se verá favorecido a mayores presiones ya que cuando el polímero se somete a estas condiciones, admite una mayor cantidad de gas, llegando a un estado de sobresaturación del polímero. En ese punto el polímero ya no admite tal cantidad de gas debido a que el límite de solubilidad disminuye en esas condiciones, rompiendo el equilibrio del sistema polímero-gas y produciéndose, por un lado, la difusión del gas hacia el exterior del polímero y, por otra, la separación de fases. Como consecuencia de este hecho y de las altas velocidades de descompresión que sufre el sistema mediante el cual el CO₂ difunde en el interior del polímero, se produce la reducción del tamaño de los poros. El CO₂ es una de las mejores opciones para este tipo de proceso debido a sus excelentes características de difusión en el estado supercrítico y las condiciones relativamente suaves para llegar a este estado. Además, el dióxido de carbono es un “disolvente verde” que puede ser eliminado sin dejar residuos ni producir ningún compuesto contaminante. al rango nanométrico, vista al estudiar los parámetros estructurales en el apartado anterior.

Se ha visto que la presión y temperatura del CO₂ supercrítico son parámetros críticos que influyen en las propiedades de las espumas de PMMA obtenidas y se ha comprobado que mediante la optimización de estos parámetros, es posible controlar la densidad, tamaño y distribución de los poros en las espumas. La morfología y la estructura celular de las espumas de PMMA se puede caracterizar mediante técnicas como microscopía electrónica de barrido (SEM), esta técnica junto a al software ImageJ/FIJI, capaz de analizar estas imágenes, hacen posible su análisis y nos permite observar la distribución y forma de las celdas, así como evaluar la calidad de la espuma producida.

El estudio de la cinética de espumado también es fundamental para comprender los procesos de nucleación y crecimiento de los poros de la espuma. El análisis de los



parámetros expuestos en el apartado 7.3 durante el espumado proporciona información sobre la evolución temporal del proceso y puede ser utilizado para optimizar los parámetros del método empleado para llevar a cabo el espumado.

Cabe destacar que el Siphon 1 es un sistema novedoso y funcional para llevar a lo acontecido en este trabajo debido a las altas presiones y rápidas velocidades de descompresión que puede alcanzar. Se han obtenido materiales celulares del rango micro y nanométrico y de bajas densidades, viendo que estos parámetros son mejores cuanto mayor es la presión de saturación a la que se somete el polímero durante el espumado.

Se concluye que el método de espumado por disolución de gases con CO₂ supercrítico es una técnica prometedora para la producción de espumas de PMMA con propiedades mejoradas. La optimización de los parámetros de proceso y el estudio de la cinética de espumado pueden contribuir a la obtención de espumas de PMMA con características específicas para diversas aplicaciones industriales y comerciales debido a las propiedades de las espumas de PMMA obtenidas, como su ligereza, resistencia al impacto, baja permeabilidad y dureza.



10. ANEXO

10.1. Micrografías SEM de las muestras obtenidas

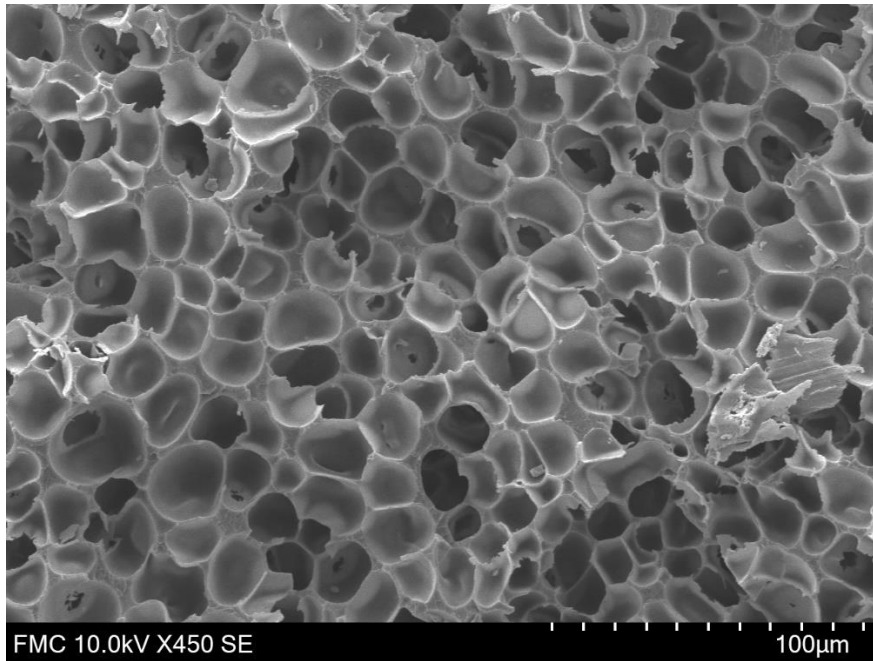


Figura 41: Micrografía SEM Muestra 0525 (015).

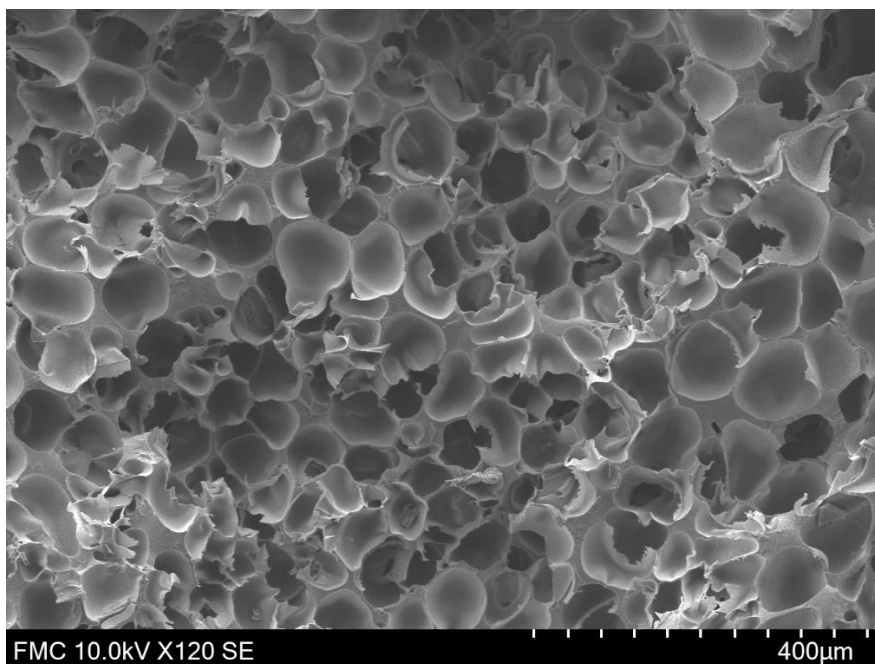


Figura 42: Micrografía SEM Muestra 0525 (016).

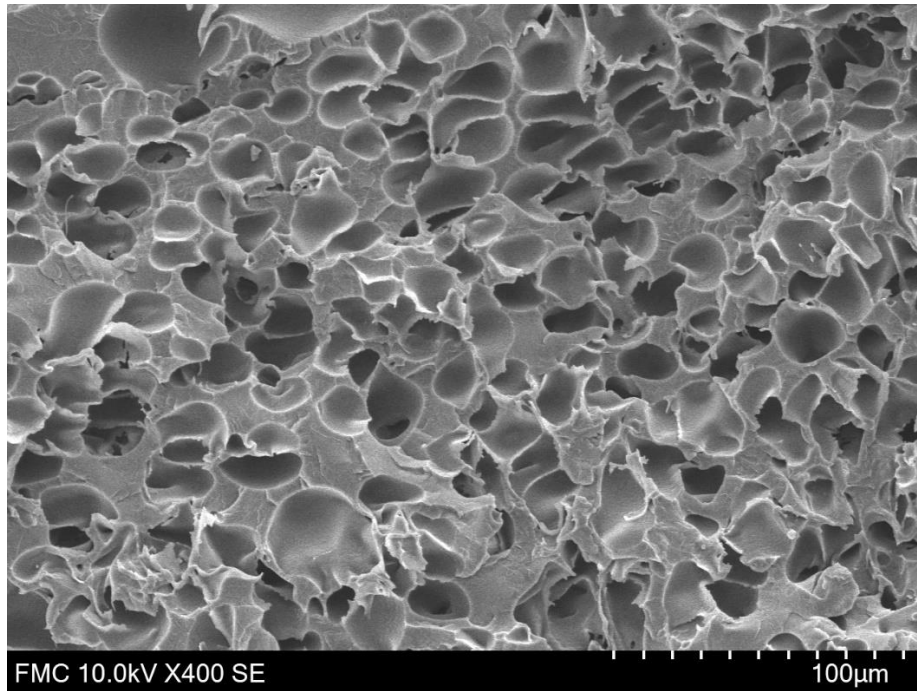


Figura 43: *Micrografía SEM Muestra 0525 (017).*

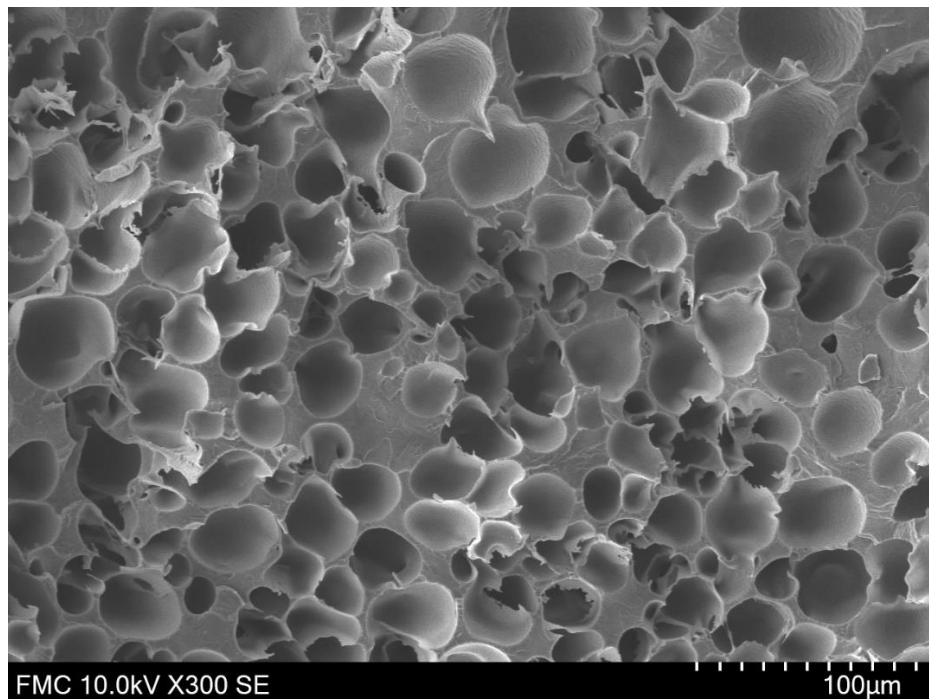


Figura 44: *Micrografía SEM Muestra 0525 (018).*

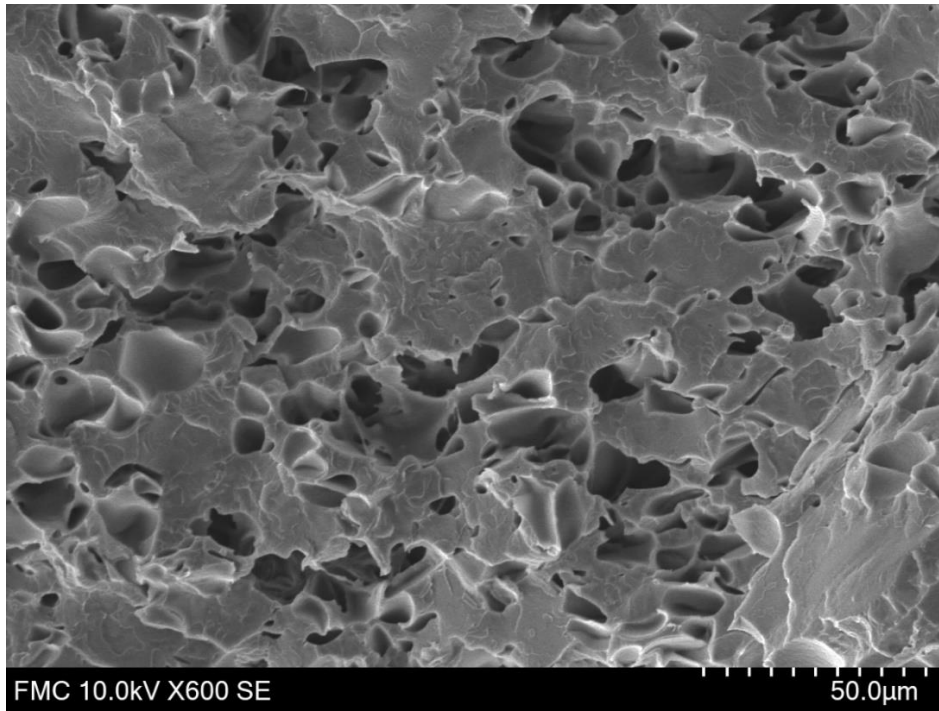


Figura 45: Micrografía SEM Muestra 0525 (019).

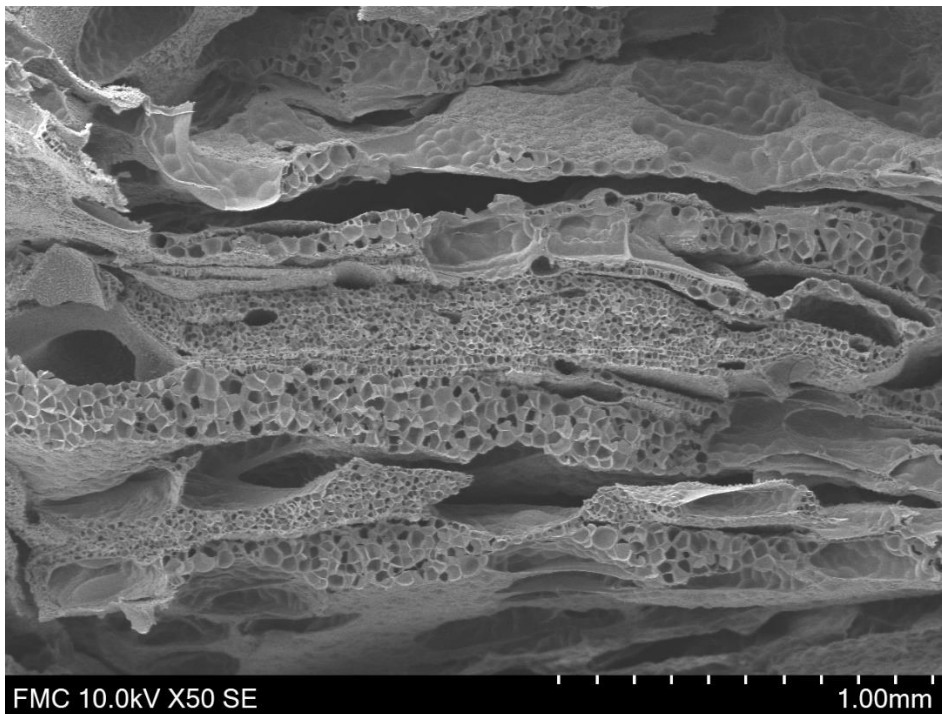


Figura 46: Micrografía SEM Muestra 0529 (001).

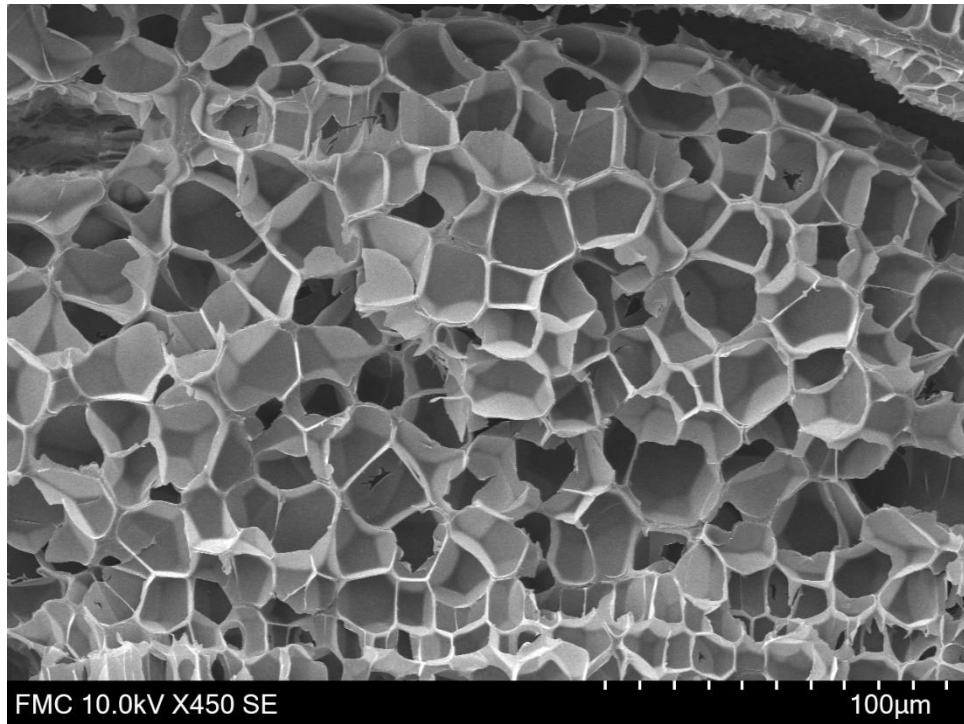


Figura 47: *Micrografía SEM Muestra 0529 (002).*

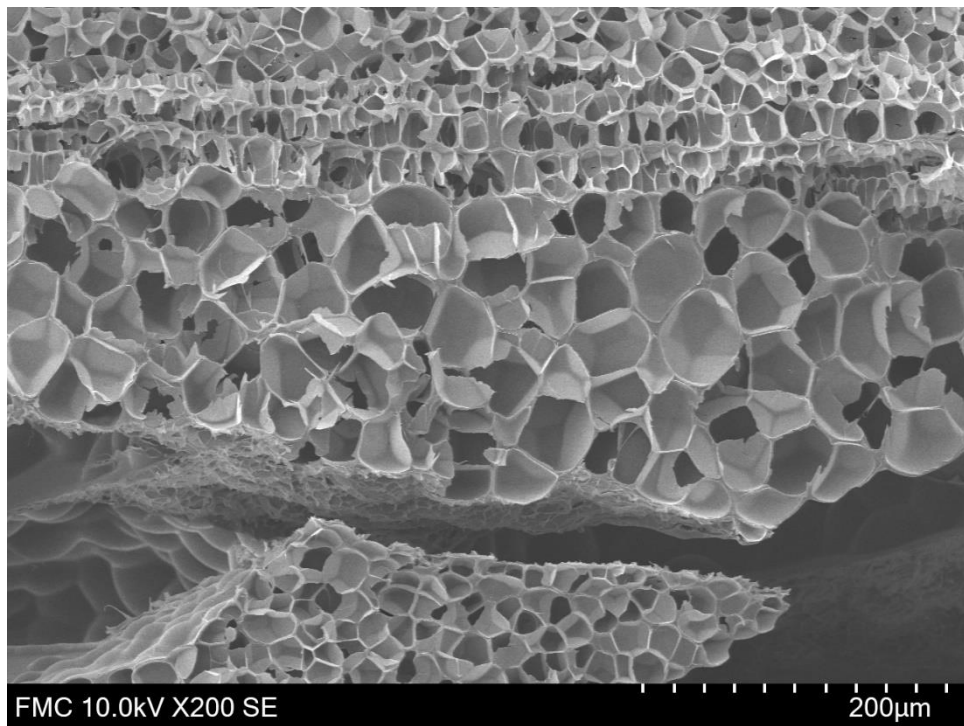


Figura 48: *Micrografía SEM Muestra 0529 (003).*

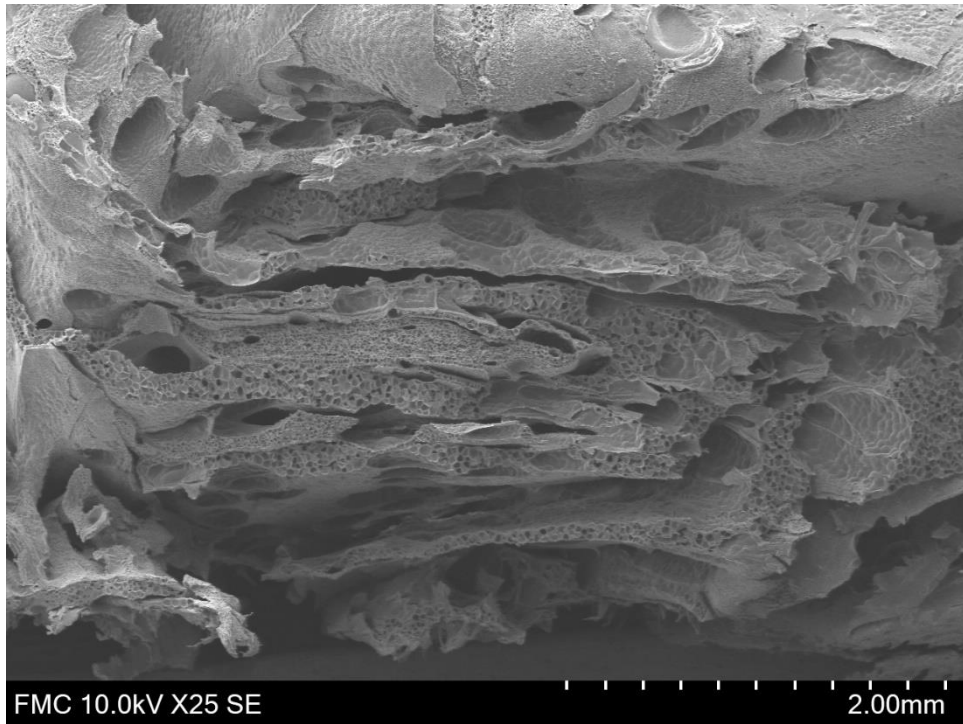


Figura 49: Micrografía SEM Muestra 0529 (004).

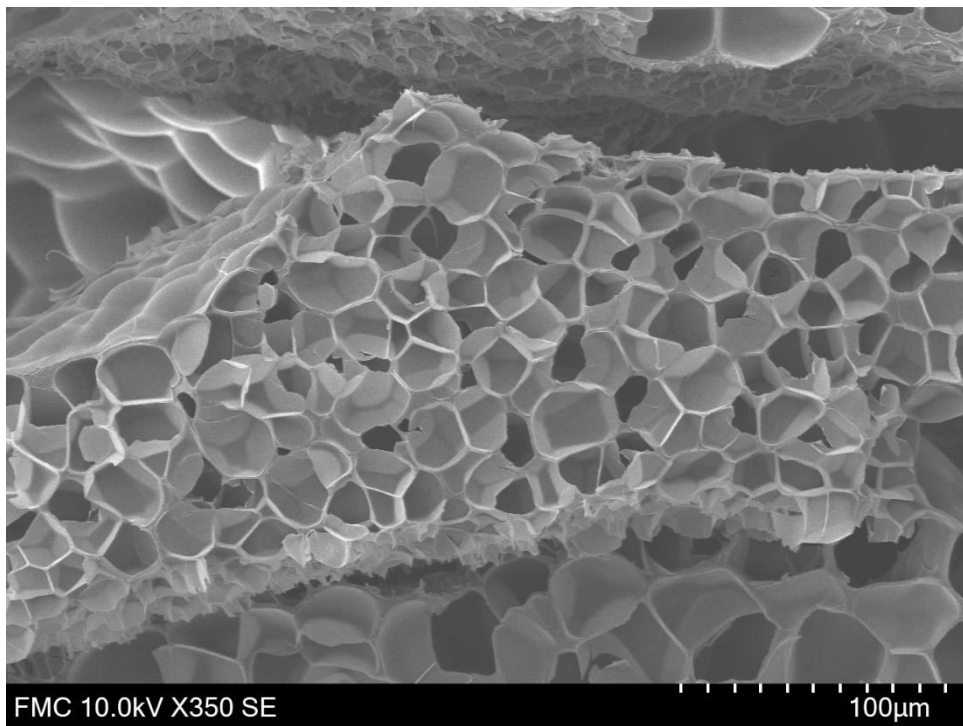


Figura 50: Micrografía SEM Muestra 0529 (005).

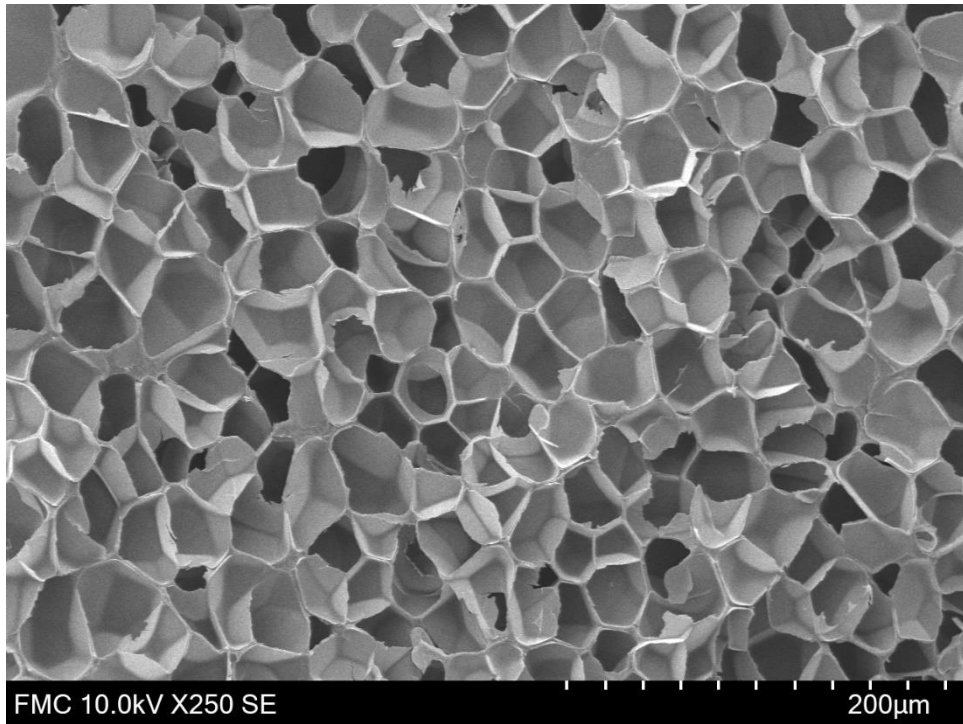


Figura 51: *Micrografía SEM Muestra 0529 (006).*

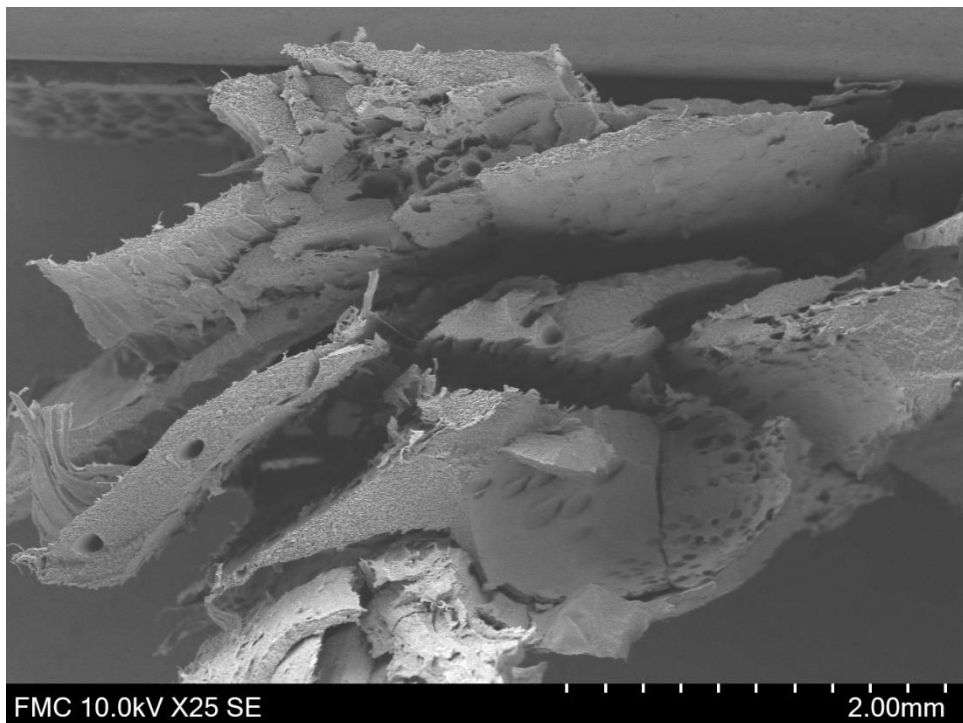


Figura 52: *Micrografía SEM Muestra 0607 (001).*

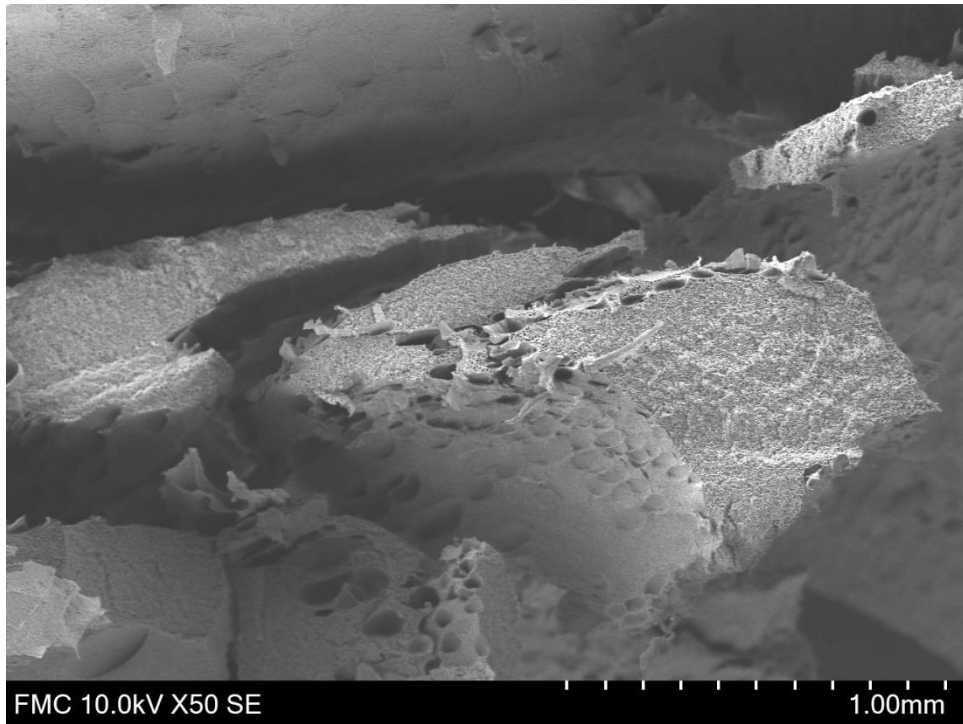


Figura 53: *Micrografía SEM Muestra 0607 (002).*

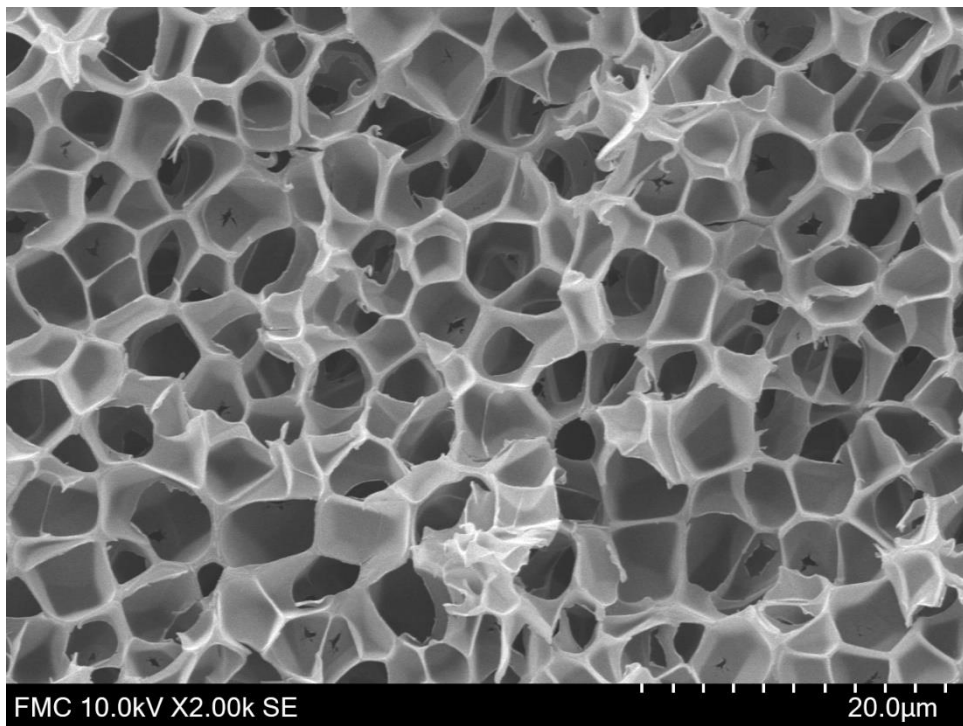


Figura 54: *Micrografía SEM Muestra 0607 (003).*

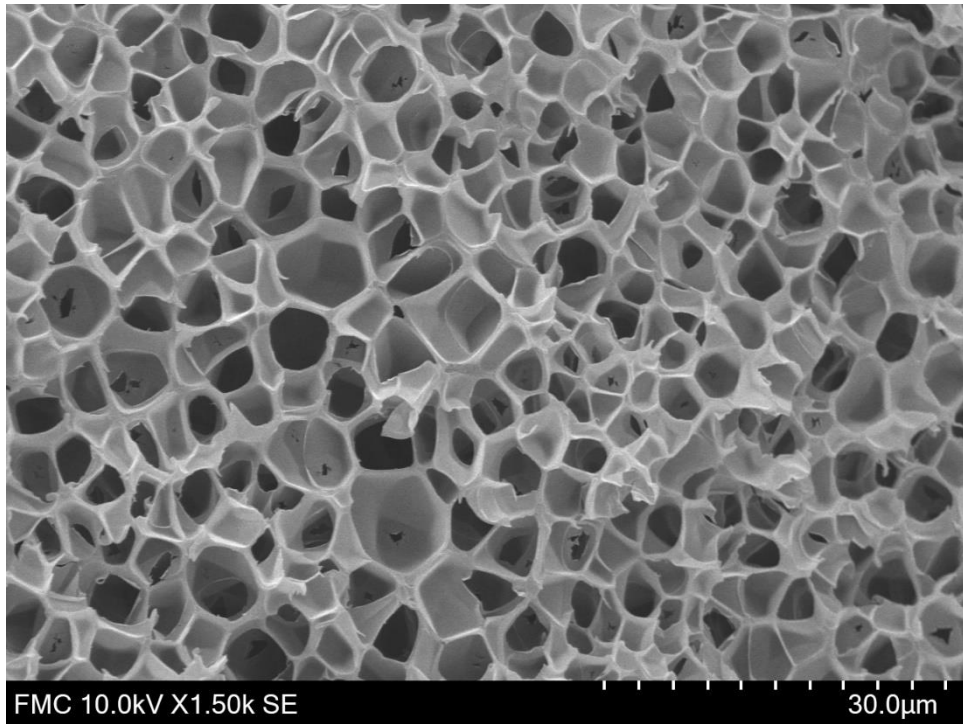


Figura 55: Micrografía SEM Muestra 0607 (004).

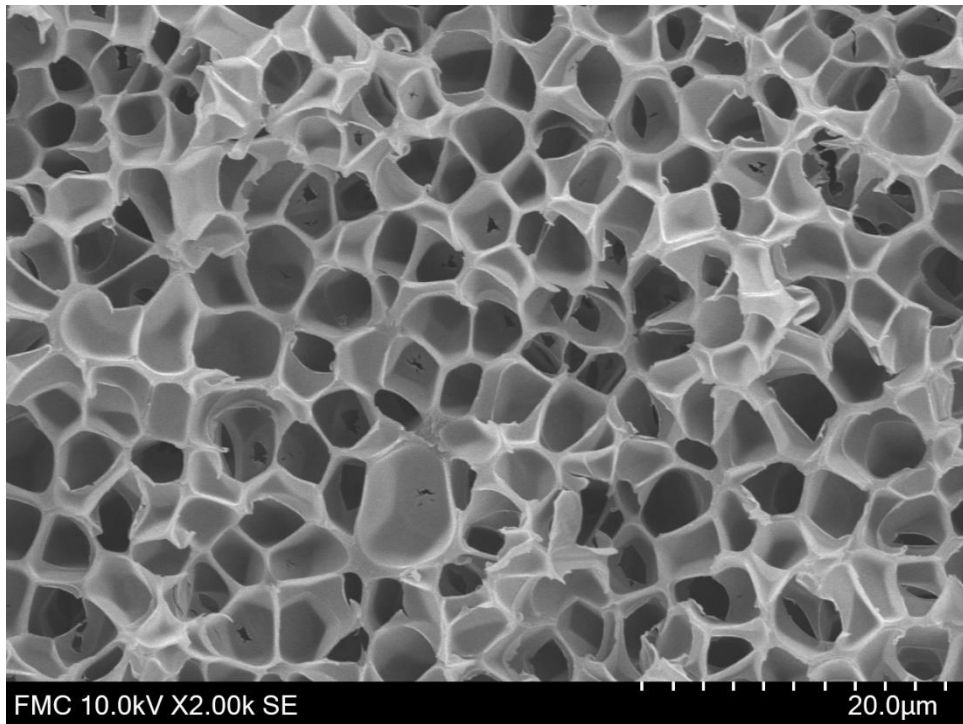


Figura 56: Micrografía SEM Muestra 0607 (005).

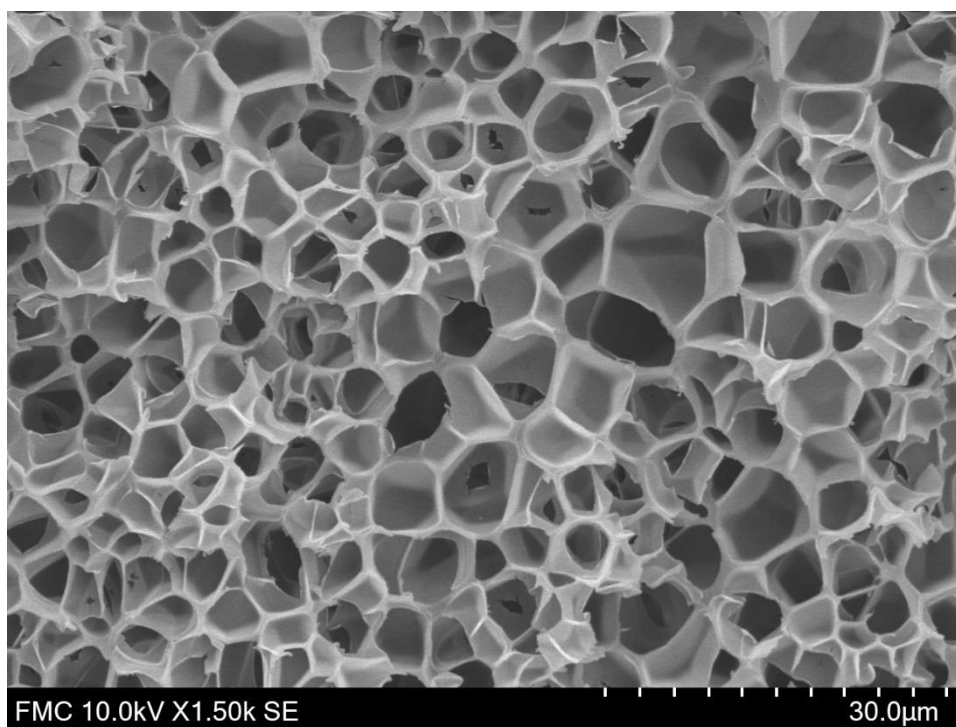


Figura 57: Micrografía SEM 0607 Muestra (006).

10.2. Listado de abreviaturas

- **MAM:** Metacrilato de metilo
- **PMMA:** Polimetilmetacrilato
- **PE:** Polietileno
- **PP:** Polipropileno
- **PVC:** Policloruro de vinilo
- **PET:** Polietileno tereftalato
- **PMAA:** Ácido polimetacrílico
- **PESF:** Polietersulfona
- **PPSF:** Polifenilsulfona
- **PE/i-PP:** Mezcla de polietileno y polipropileno
- **PC:** Policarbonato
- **TPU:** Poliuretano Termoplástico
- **SEM:** Scanning Electron Microscope



- **CIPS:** Chemical Induction Phase Separation
- **TIPS:** Thermal Induction Phase Separation
- **PA:** Poliamida
- **PS:** Poliestireno
- **PU:** Poliuretano
- **PS:** Poliestireno
- **PPSU:** Polifenilsulfona
- **PEI:** Polietierimida
- **SCF:** Supercritical Fluid
- **CO₂:** Dióxido de carbono
- **T_g:** Temperatura de transición vítrea
- **T_{g, eff}:** Temperatura efectiva de transición vítrea

10.3. Listado de figuras

Figura 1: Diferentes estructuras de los polímeros: (1) polímero lineal; (2) polímero cíclico (los cuales carecen de extremos de cadena); (3) polímero ramificado (cuentan con cadenas laterales o ramificaciones unidas a la cadena principal); (4) polímero en red (estructuras tridimensionales en las que cada cadena está conectada al resto mediante una secuencia de puntos de unión y otras cadenas).....	7
Figura 2: Estructura de los homopolímeros, donde se muestra que estos están compuestos por la repetición múltiple de una única especie de monómero.	7
Figura 3: Esquema general sobre los diferentes tipos de copolímeros y su denominación: copolímeros aleatorios y alternantes, en bloque y de injerto.	8
Figura 4: Clasificación más empleada de los polímeros según su estructura molecular subyacente dividida en tres grandes grupos: elastómeros, termoestables y termoplásticos. Se muestran imágenes esquemáticas de los mismos.	8



Figura 5: Imagen esquemática resaltando las diferencias entre material micro (izquierda) y nanocelular (derecha). Imágenes adaptadas de la referencia [12].11

Figura 6: Ejemplos de imágenes de espumas poliméricas obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido o “Scanning Electron Microscopy” (SEM) con estructuras micro (izquierda) y nanocelulares (derecha). Imágenes adaptadas de la referencia [25].12

Figura 7: Estructuras moleculares del monómero MMA y el polímero PMMA.....13

Figura 8: Tipos de estructuras del PMMA según su tacticidad: (a) Isotáctico (disposición donde todos los sustituyentes están en el mismo lado de la cadena), (b) Sindiotáctico (los grupos están alternadamente a un lado u otro de la cadena), (c) Atáctico (Los grupos están aleatoriamente a un lado u otro de la cadena)14

Figura 9: Imagen sobre diferentes posibles aplicaciones de PMMA, utilizado en la fabricación de lentes de contacto, prótesis de huesos y dentales, sistemas de aislamiento, etc.....15

Figura 10: Esquema de los distintos métodos de producción de espumas nanocelulares. Las espumas se pueden producir mediante separación de fases, técnicas de impresión o plantillas y mediante el espumado por disolución de gases.16

Figura 11: Imágenes SEM de las distintas técnicas de espumado comentadas. (a) Espumado por separación de fases (Imagen adaptada de la referencia [36]); (b) Espumado por impresión coloidal (Imagen adaptada de la referencia [37]); (c) Espumado por microemulsión (Imagen adaptada de la referencia [38]); (d) Espumado por copolímeros en bloque (Imagen adaptada de la referencia [39]).17

Figura 12: Evolución de una muestra de polímero durante el proceso de espumado por disolución de gas. Imagen extraída de la referencia [25].17



Figura 13: Curva $T_{g, \text{eff}}$ del sistema PMMA-CO₂ supercrítico y el estado en el que se encuentra el sistema a distintas temperaturas y presiones. Imagen adaptada de la referencia [43].21

Figura 14: Curvas de temperatura y presión del proceso de espumado por disolución de gas [51].23

Figura 15: Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de estructuras celulares de varias espumas producidas con mezclas PMMA/MAM tras la saturación de CO₂ a 30MPa y distintas temperaturas. Imagen extraída de la referencia [52].24

Figura 16: Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de estructuras de varias espumas producidas con mezclas PMMA/TPU en distintas concentraciones tras la saturación de CO₂ a 15MPa y 25°C. Imagen extraída de la referencia [53].24

Figura 17: Pellets de PMMA 7N 2,35 mm de diámetro y 3 mm de longitud empleados para realizar las experiencias.28

Figura 18: Esquema SIPHON 1 que consta de: (1) Línea de entrada al sistema de CO₂ que cuenta con un compresor29

Figura 19: Esquema general del proceso de espumado llevado a cabo en las experiencias. La experiencia se lleva a cabo en 5 pasos: (A) Llenado del reactor (B) Calentamiento (C) Presurización (D) Tiempo de saturación del sistema (E) Descompresión30

Figura 20: Imágenes del producto obtenido en la experiencia 1 (Muestra 0525) obtenidas a una presión de saturación de 150bar.32

Figura 21: Imágenes del producto obtenido en la experiencia 2 (Muestra 0529) obtenidas a una presión de saturación de 300bar.32



Figura 22: Imágenes del producto obtenido en la experiencia 3 (Muestra 0607) obtenidas a una presión de saturación de 450bar.32

Figura 23: Imágenes del producto obtenido en la experiencia 4 (Muestra 0705) obtenidas a una presión de saturación de 500bar.33

Figura 24: Equipo experimental necesario para medir la densidad aparente del producto, consta de una probeta de 10 mL y una balanza analítica.34

Figura 25: Imagen del microscopio con el cual se han obtenido las micrografías que se muestran en el ANEXO de este trabajo, el QUANTA 200 FEG, Hillsboro, Oregon, USA....35

Figura 26: Micrografía SEM tomada a través del espesor de la muestra 0529.36

Figura 27: Micrografía SEM tomada de la muestra 0607, donde se observa la piel sólida.36

Figura 28: Micrografía SEM (0525_016) muestra 0525.....37

Figura 29: Máscara generada mediante ImageJ/FIJI de la micrografía SEM 0525_016.38

Figura 30: Máscara binarizada de la fase sólida (izquierda) y la gaseosa (derecha) de la micrografía SEM 0525_016.38

Figura 31: Log de datos de los parámetros estructurales obtenidos mediante el análisis con el programa ImageJ/FIJI de la micrografía SEM 0525_016.....39

Figura 32: Esquema del tamaño celular de cada celda o poro.....39

Figura 33: Gráfica de los valores obtenidos de Presión y Temperatura frente al tiempo de descompresión para la experiencia 1 (0525) llevada a cabo a una presión de saturación de 150 bar.43

Figura 34: Gráfica de los valores obtenidos de Presión y Temperatura frente al tiempo de descompresión para la experiencia 2 (0529) llevada a cabo a una presión de saturación de 300 bar.43



Figura 35: Gráfica de los valores obtenidos de Presión y Temperatura frente al tiempo de descompresión para la experiencia 3 (0607) llevada a cabo a una presión de saturación de 450 bar.44

Figura 36: Gráfica de los valores obtenidos de Presión y Temperatura frente al tiempo de descompresión para la experiencia 4 (0705) llevada a cabo a una presión de saturación de 500 bar.44

Figura 37: Gráfico de la distribución 3D del tamaño de los poros dependiendo de la presión de saturación a la que se han realizado las tres experiencias.....46

Figura 38: Micrografías SEM (1) 0525 (018) y (2) 0607 (007).46

Figura 39: Tendencia de los distintos parámetros estructurales obtenidos del análisis. Vemos como tanto la porosidad (V_f) como la expansión aumentan al aumentar la presión de saturación del sistema y que la densidad de la espuma disminuye al aumentar esta condición.48

Figura 40: Tendencia observada de la velocidad de descompresión promedio de cada experiencia respecto a la presión de saturación del sistema de cada una. Se observa una tendencia ascendente que concuerda con los hechos experimentales observados.50

Figura 41: Micrografía SEM Muestra 0525 (015).54

Figura 42: Micrografía SEM Muestra 0525 (016).54

Figura 43: Micrografía SEM Muestra 0525 (017).55

Figura 44: Micrografía SEM Muestra 0525 (018).55

Figura 45: Micrografía SEM Muestra 0525 (019).56

Figura 46: Micrografía SEM Muestra 0529 (001).56

Figura 47: Micrografía SEM Muestra 0529 (002).57

Figura 48: Micrografía SEM Muestra 0529 (003).57



Figura 49: Micrografía SEM Muestra 0529 (004).....	58
Figura 50: Micrografía SEM Muestra 0529 (005).....	58
Figura 51: Micrografía SEM Muestra 0529 (006).....	59
Figura 52: Micrografía SEM Muestra 0607 (001).....	59
Figura 53: Micrografía SEM Muestra 0607 (002).....	60
Figura 54: Micrografía SEM Muestra 0607 (003).....	60
Figura 55: Micrografía SEM Muestra 0607 (004).....	61
Figura 56: Micrografía SEM Muestra 0607 (005).....	61
Figura 57: Micrografía SEM 0607 Muestra (006).....	62

10.4. Listado de tablas

Tabla 1: Condiciones y matrices poliméricas de partida empleadas en trabajos previos. ..	25
Tabla 2: Condiciones experimentales de tiempo, temperatura y presión de saturación de las experiencias llevadas a cabo.....	31
Tabla 3: Valores obtenidos de densidad aparente.	41
Tabla 4: Parámetros estructurales obtenidos.....	42
Tabla 5: Condiciones de las experiencias llevadas a cabo y densidad aparente de las muestras obtenidas	45
Tabla 6: Datos de la densidad de la espuma.....	47
Tabla 7: Velocidades de descompresión promedio obtenidas de cada experiencia registrada.	49

10.5. Listado de ecuaciones

Ecuación 1: Densidad aparente.	33
Ecuación 2: Ecuación para obtener la densidad nuclear.	40



Ecuación 3: Ecuación para obtener la densidad de nucleación	40
Ecuación 4: Ecuación para obtener la densidad relativa.....	41
Ecuación 5: Ecuación para obtener la porosidad.	41



11. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Odian G., PRINCIPLES OF POLYMERIZATION Fourth Edition, 2004.
- [2] R.J. Young, P.A. Lovell, Introduction to Polymers, Third Edition, 2011.
- [3] C. Li, A. Strachan, Molecular scale simulations on thermoset polymers: A review, *J Polym Sci B Polym Phys.* 53 (2015) 103–122. <https://doi.org/10.1002/polb.23489>.
- [4] I. (Ed.). Franta, *Elastomers and rubber compounding materials* , Elsevier., 2012.
- [5] M. Biron, *Thermoplastics and thermoplastic composites.*, William Andrew, 2018.
- [6] C.C. Ibeh, *Thermoplastic materials: properties, manufacturing methods, and applications.*, CRC Press, 2011.
- [7] G., B.E.T., & L.N.R. Holden, Thermoplastic elastomers, *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia.* 26 (1969) 37–57.
- [8] M.R. Vengatesan, A.M. Varghese, V. Mittal, Thermal properties of thermoset polymers, *Thermosets: Structure, Properties, and Applications: Second Edition.* (2018) 69–114. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101021-1.00003-4>.
- [9] L.J. Gibson, Cellular solids, *MRS Bull.* 28 (2003) 270–274. <https://doi.org/10.1557/mrs2003.79>.
- [10] M.A. Rodríguez-Pérez, Crosslinked polyolefin foams: Production, structure, properties, and applications, *Advances in Polymer Science.* 184 (2005) 97–126. <https://doi.org/10.1007/b136244>.
- [11] B. Notario, J. Pinto, M.A. Rodriguez-Perez, Nanoporous polymeric materials: A new class of materials with enhanced properties, *Prog Mater Sci.* 78–79 (2016) 93–139. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.02.002>.



- [12] Martín de León, J. (2019). Understanding the production process of nanocellular polymers based on pmma driven by a homogeneous nucleation.
- [13] V. Kumar, M. VanderWel, J. Weller, K.A. Seeler, Experimental Characterization of the Tensile Behavior of Microcellular Polycarbonate Foams, *J Eng Mater Technol.* 116 (1994) 439–445. <https://doi.org/10.1115/1.2904310>.
- [14] H. Sun, G.S. Sur, J.E. Mark, Microcellular foams from polyethersulfone and polyphenylsulfone: Preparation and mechanical properties, *Eur Polym J.* 38 (2002) 2373–2381. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00149-0](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00149-0).
- [15] D.I. Collias, D.G. Baird, R.J.M. Borggreve, Impact toughening of polycarbonate by microcellular foaming, *Polymer (Guildf).* 35 (1994) 3978–3983. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90283-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90283-6).
- [16] D. Schmidt, V.I. Raman, C. Egger, C. du Fresne, V. Schädler, Templated cross-linking reactions for designing nanoporous materials, *Materials Science and Engineering: C.* 27 (2007) 1487–1490. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2006.06.028>.
- [17] B. Notario, J. Pinto, E. Solorzano, J.A. De Saja, M. Dumon, M.A. Rodríguez-Pérez, Experimental validation of the Knudsen effect in nanocellular polymeric foams, *Polymer (Guildf).* 56 (2015) 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.10.006>.
- [18] S. Liu, J. Duvigneau, G.J. Vancso, Nanocellular polymer foams as promising high performance thermal insulation materials, *Eur Polym J.* 65 (2015) 33–45. <https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2015.01.039>.
- [19] B. Notario, J. Pinto, M.A. Rodríguez-Pérez, Towards a new generation of polymeric foams: PMMA nanocellular foams with enhanced physical properties, *Polymer (Guildf).* 63 (2015) 116–126. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.03.003>.



- [20] J. Martín-de León, V. Bernardo, M.Á. Rodríguez-Pérez, Key Production Parameters to Obtain Transparent Nanocellular PMMA, *Macromol Mater Eng.* 302 (2017) 1700343. <https://doi.org/10.1002/MAME.201700343>.
- [21] S. Pérez-Tamarit, B. Notario, E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Pérez, Light transmission in nanocellular polymers: Are semi-transparent cellular polymers possible?, *Mater Lett.* 210 (2018) 39–41. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2017.08.109>.
- [22] B. Notario, J. Pinto, R. Verdejo, M.A. Rodríguez-Pérez, Dielectric behavior of porous PMMA: From the micrometer to the nanometer scale, *Polymer (Guildf)*. 107 (2016) 302–305. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2016.11.030>.
- [23] B. Notario, A. Ballesteros, J. Pinto, M.A. Rodríguez-Pérez, Nanoporous PMMA: A novel system with different acoustic properties, *Mater Lett.* 168 (2016) 76–79. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2016.01.037>.
- [24] V. Bernardo, J. Martín-de León, M.Á. Rodríguez-Pérez, Production of PMMA-based nanocellular polymers using low demanding saturation conditions, *Mater Lett.* 255 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126551>.
- [25] Martín de León, J. (2019). Understanding the production process of nanocellular polymers based on pmma driven by a homogeneous nucleation.
- [26] U. Ali, K.J.B.A. Karim, N.A. Buang, A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA), *Polymer Reviews.* 55 (2015) 678–705. <https://doi.org/10.1080/15583724.2015.1031377>.
- [27] R. Goseki, T. Ishizone, Poly(methyl methacrylate) (PMMA), in: *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014: pp. 1–11. https://doi.org/10.1007/978-3-642-36199-9_244-1.



- [28] A. Fernández, A. Redondo, J. Martín-de-León, D. Cantero, PMMA stability under hydrothermal conditions, *Journal of Supercritical Fluids*. 198 (2023) 105938. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2023.105938>.
- [29] L. Chang, E.M. Woo, Tacticity effects on glass transition and phase behavior in binary blends of poly(methyl methacrylate)s of three different configurations, (2009). <https://doi.org/10.1039/b9py00237e>.
- [30] Hentze, H. P., & Antonietti, M. (2002). Porous polymers and resins for biotechnological and biomedical applications. *Reviews in Molecular Biotechnology*, 90(1), 27-53.
- [31] O. Ramström, R. Ramström, R.J. Ansell, Molecular Imprinting Technology: Challenges and Prospects for the Future, *Chirality*. 10 (1998) 195–209. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1520-636X\(1998\)10:3<195::AID-CHIR1>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1520-636X(1998)10:3<195::AID-CHIR1>3.0.CO;2-9).
- [32] B. Gates, Y. Yin, Y. Xia, Fabrication and Characterization of Porous Membranes with Highly Ordered Three-Dimensional Periodic Structures, (1999). <https://doi.org/10.1021/cm990195d>.
- [33] S. Hyun Park, Y. Xia, Fabrication of Three-Dimensional Macroporous Membranes with Assemblies of Microspheres as Templates, *Ballew Am. Biotech. Lab.* 337 (1991) 1745–1747. <https://pubs.acs.org/sharingguidelines> (accessed May 27, 2023).
- [34] X.X. Zhu, K. Banana, R. Yen, Pore Size Control in Cross-Linked Polymer Resins by Reverse Micellar Imprinting, (1997). <https://pubs.acs.org/sharingguidelines> (accessed May 27, 2023).
- [35] J.L. Hedrick, T.P. Russell, J. Labadie, M. Lucas, S. Swanson, High temperature nanofoams derived from rigid and semi-rigid polyimides, *Polymer (Guildf)*. 36 (1995) 2685–2697. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)93645-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)93645-3).



- [36] L. Li, X. Shen, S.W. Hong, R.C. Hayward, T.P. Russell, Fabrication of Co-continuous Nanostructured and Porous Polymer Membranes: Spinodal Decomposition of Homopolymer and Random Copolymer Blends, *Angewandte Chemie*. 124 (2012) 4165–4170. <https://doi.org/10.1002/ANGE.201107867>.
- [37] Park, S. H., & Xia, Y. (1998). Macroporous membranes with highly ordered and three-dimensionally interconnected spherical pores. *Advanced Materials*, 10(13), 1045-1048.
- [38] C. Du Fresne Von Hohenesche, D.F. Schmidt, V. Schädler, Nanoporous melamine - Formaldehyde gels by microemulsion templating, *Chemistry of Materials*. 20 (2008) 6124–6129. https://doi.org/10.1021/CM8015319/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CM-2008-015319_0009.GIF.
- [39] Park, S. H., & Xia, Y. (1998). Macroporous membranes with highly ordered and three-dimensionally interconnected spherical pores. *Advanced Materials*, 10(13), 1045-1048.
- [40] Y. Ahn, J. Bae, M. Kim, K. Cho, S. Baik, I.K. Lee, J.E. Cha, REVIEW OF SUPERCRITICAL CO₂ POWER CYCLE TECHNOLOGY AND CURRENT STATUS OF RESEARCH AND DEVELOPMENT, (2015). <https://doi.org/10.1016/j.net.2015.06.009>.
- [41] Sihvonen, M., Järvenpää, E., Hietaniemi, V., & Huopalahti, R. (1999). Advances in supercritical carbon dioxide technologies. *Trends in Food Science & Technology*, 10(6-7), 217-222.
- [42] A., & C.T. Clifford, *Fundamentals of supercritical fluids*, Oxford University Press. (1999).
- [43] D.C. Rodríguez, D. Carrascal, E. Solórzano, M.A.R. Pérez, J. Pinto, Analysis of the retrograde behavior in PMMA-CO₂ systems by measuring the (effective) glass



- transition temperature using refractive index variations, *Journal of Supercritical Fluids*. 170 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.105159>.
- [44] T.S. Chow, Molecular Interpretation of the Glass Transition Temperature of Polymer-Diluent Systems, *Macromolecules*. 13 (1980) 362–364. https://doi.org/10.1021/MA60074A029/ASSET/MA60074A029.FP.PNG_V03.
- [45] J.D. Yoon, S.W. Cha, Change of glass transition temperature of polymers containing gas, *Polym Test*. 20 (2001) 287–293. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(00\)00034-9](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(00)00034-9).
- [46] A.V. Nawaby, Y.P. Handa, X. Liao, Y. Yoshitaka, M. Tomohiro, Polymer–CO₂ systems exhibiting retrograde behavior and formation of nanofoams, *Polym Int*. 56 (2007) 67–73. <https://doi.org/10.1002/PI.2112>.
- [47] C. Dutriez, K. Satoh, M. Kamigaito, H. Yokoyama, Nanocellular foaming of fluorine containing block copolymers in carbon dioxide: the role of glass transition in carbon dioxide, *RSC Adv*. 2 (2012) 2821–2827. <https://doi.org/10.1039/C2RA01268E>.
- [48] H. Guo, V. Kumar, 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)*. 56 (2015) 46–56. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.09.061>.
- [49] V. Bernardo, J. Martín-De León, M.A. Rodríguez-Pérez, Production and characterization of nanocellular polyphenylsulfone foams, (2016). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.002>.
- [50] H. Guo, V. Kumar, Solid-state poly(methyl methacrylate) (PMMA) nanofoams. Part I: Low-temperature CO₂ sorption, diffusion, and the depression in PMMA glass transition, (2014). <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.12.029>.



- [51] H. Ventura, L. Sorrentino, E. Laguna-Gutierrez, M.A. Rodriguez-Perez, M. Ardanuy, Gas dissolution foaming as a novel approach for the production of lightweight biocomposites of PHB/natural fibre fabrics, *Polymers (Basel)*. 10 (2018). <https://doi.org/10.3390/polym10030249>.
- [52] J. Pinto, J.A. Reglero-Ruiz, M. Dumon, M.A. Rodriguez-Perez, Temperature influence and CO₂ transport in foaming processes of poly(methyl methacrylate)-block copolymer nanocellular and microcellular foams, *Journal of Supercritical Fluids*. 94 (2014) 198–205. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2014.07.021>.
- [53] I. Sánchez-Calderón, V. Bernardo, M. Santiago-Calvo, H. Najj, A. Saiani, M.Á. Rodríguez-Pérez, Effect of the molecular structure of tpu on the cellular structure of nanocellular polymers based on pmma/tpu blends, *Polymers (Basel)*. 13 (2021). <https://doi.org/10.3390/polym13183055>.
- [54] S. Costeux, L. Zhu, Low density thermoplastic nanofoams nucleated by nanoparticles, (2013). <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.03.052>.
- [55] M. Nanotechnology, V. Bernardo, J. Martín-De León, E. Laguna-Gutiérrez, M. Ángel Rodríguez-Pérez, PMMA-sepiolite nanocomposites as new promising materials for the production of nanocellular polymers, (2017). <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.09.002>.
- [56] J. Martín-De León, V. Bernardo, M. Ángel Rodríguez-Pérez, Low Density Nanocellular Polymers Based on PMMA Produced by Gas Dissolution Foaming: Fabrication and Cellular Structure Characterization, (2016). <https://doi.org/10.3390/polym8070265>.
- [57] K.D. Vernon-Parry, *Scanning Electron Microscopy: an introduction*, (n.d.).



- [58] J. Pinto, E. Solórzano, M.A. Rodríguez-Perez, J.A. De Saja, Characterization of the cellular structure based on user-interactive image analysis procedures, *Journal of Cellular Plastics*. 49 (2013) 555–575. <https://doi.org/10.1177/0021955X13503847>.
- [59] 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>.
- [60] K.A. Dawidziuk, Peroxide-initiated Modification of Polylactic acid (PLA) and Poly(3-hydroxyalkanoates) (PHAs) in the Presence of Allylic and Acrylic Coagents, (n.d.).