



CellMat Laboratory

Universidad de Valladolid

FACULTAD DE CIENCIAS

TRABAJO FIN DE GRADO

Grado en Física

**Desarrollo de materiales celulares
poliméricos microcelulares en base
PMMA-gel.**

**Fabricación, optimización,
caracterización y relación
condiciones iniciales-estructura.**

Autor: Mario Fernández de la Fuente

Tutor/es: Judith Martín de León y Miguel Ángel
Rodríguez Pérez

Año: 2022-2023

AGRADECIMIENTOS:

En primer lugar, quiero dar las gracias a Miguel Ángel Rodríguez Pérez por la oportunidad de realizar este trabajo en el laboratorio de CellMat, donde todos sus integrantes me han acogido como si fuese uno más.

En especial a todxs lxs compañerxs de cuarto, lxs cuales han sido en todo momento un gran apoyo y un entorno más que agradable y divertido dónde trabajar.

En segundo lugar, a la persona sin la que nada de esto habría sido posible; mi tutora y compañera de laboratorio Judith Martín. Es la persona que me ha enseñado y hecho medianamente autónomo en el laboratorio. Gracias a su paciencia, buen hacer y profesionalidad. Incluso en los momentos más duros.

Y, por último; gracias a todas las personas que me han acompañado fuera del ambiente científico. Desde mis amigxs hasta mi familia, apoyo indispensable durante toda mi vida.

ÍNDICE:

1.	<u>RESUMEN</u>	6
2.	<u>ABSTRACT</u>	6
3.	<u>MARCO DE TRABAJO</u>	7
4.	<u>INTRODUCCIÓN</u>	8
5.	<u>OBJETIVOS</u>	10
6.	<u>ESTADO DEL ARTE</u>	11
	<u>6.1. POLÍMEROS CELULARES</u>	11
	<u>6.2. PARÁMETROS DE CARACTERIZACIÓN</u>	12
	<u>6.3. CLASIFICACIÓN DE MATERIALES CELULARES</u>	14
	<u>6.4. MATERIALES MICRO Y NANOCELULARES</u>	15
	<u>6.5. MATERIALES CELULARES EN BASE PMMA-GEL</u>	16
	<u>6.6. GAS DISSOLUTION FOAMING PROCESS</u>	17
	<u>6.7. CLASSICAL NUCLEATION THEORY (CNT)</u>	18
7.	<u>DESARROLLO EXPERIMENTAL</u>	20
	<u>7.1. MATERIALES</u>	20
	<u>7.2 FABRICACIÓN DE ESPUMAS CELULARES</u>	21
	<u>7.2.1. PROCESAMIENTO DE LOS MATERIALES PRECURSORES SÓLIDOS</u>	22
	<u>7.2.2. PROCESAMIENTO DE LOS GELES EN DISOLUCIÓN DE ACETONA</u>	22
	<u>7.2.3. PRODUCCIÓN DE LOS MATERIALES CELULARES</u>	23
	<u>7.3. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN</u>	24
	<u>7.3.1. DENSIDAD</u>	24
	<u>7.3.2. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO, SEM</u>	25
	<u>7.3.3 CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA CELULAR</u>	26
8.	<u>PRESENTACIÓN DE RESULTADOS</u>	28
	<u>8.1. ELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE FABRICACIÓN</u>	28
	<u>8.2. HOMOGENEIDAD Y UNIFORMIDAD</u>	29

<u>8.2.1. UNIFORMIDAD</u>	29
<u>8.2.2. HOMOGENEIDAD</u>	30
<u>8.3. ESTRUCTURAS CELULARES</u>	32
<u>8.3.1. MATERIALES CELULARES A PARTIR DE VT</u>	32
<u>A) DENSIDAD</u>	32
<u>B) TAMAÑO DE CELDA Y DENSIDAD DE NUCLEACIÓN</u>	32
<u>C) PORCENTAJE DE CELDA ABIERTA</u>	34
<u>8.3.2. MATERIALES CELULARES A PARTIR DE CN</u>	35
<u>A) DENSIDAD</u>	35
<u>B) TAMAÑO DE CELDA Y DENSIDAD DE NUCLEACIÓN</u>	36
<u>C) PORCENTAJE DE CELDA ABIERTA</u>	37
<u>8.3.3. MATERIALES CELULARES A PARTIR DE VT Y CN</u>	37
<u>A) DENSIDAD</u>	37
<u>B) TAMAÑO DE CELDA Y DENSIDAD DE NUCLEACIÓN</u>	39
<u>C) PORCENTAJE DE CELDA ABIERTA</u>	41
<u>8.4. EXTRAS</u>	41
<u>8.4.1. ANISOTROPÍA</u>	41
<u>8.4.2. MEJORA Y OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO PARA GELES MUY VISCOSOS</u>	42
<u>9. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO</u>	45

1. RESUMEN:

Los materiales celulares con tamaños en torno a la micra e inferiores son de gran interés, para multitud de aplicaciones. Para algunas de ellas como puede ser su uso como filtros o membranas, es necesario que las celdas de estos materiales estén interconectadas. Este trabajo se centra en la producción de materiales micro y nanocelulares de celda abierta a partir de geles de polimetilmetacrilato (PMMA), utilizando la acetona como disolvente. Mediante la optimización del método de fabricación se han estudiado y caracterizado los resultados obtenidos para poder relacionar los parámetros de fabricación de los diferentes geles con las estructuras celulares resultantes.

Se ha experimentado con los geles resultantes de mezclar en diferentes porcentajes dos PMMAs comerciales con distinto peso molecular. De igual manera se han variado las proporciones de acetona como disolvente en la fabricación de los geles. Con respecto a la fabricación de los materiales celulares los parámetros de temperatura de saturación (55°C), presión de saturación (250 bar) y tiempo de saturación (15min) se han mantenido constantes durante todo el trabajo.

A través de este procedimiento se han fabricado muestras para posteriormente caracterizarlas. Los materiales obtenidos se han caracterizado por medio de la densidad relativa; el tamaño de celda medio; la densidad de nucleación y la homogeneidad y uniformidad en sus estructuras.

Este trabajo ha permitido la fabricación de materiales celulares con celda abierta a partir de un proceso de fabricación un 90% más corto que el proceso habitual, gracias a la utilización de geles, en vez del polímero sólido. Los materiales celulares fabricados presentan un gran abanico en sus estructuras internas. Estas, abarcan densidades relativas entre 0,27 y 0,9; tamaños de celda media entre 172 nm y 104 μm y densidades de nucleación entre $6,626 \cdot 10^6$ y $5,946 \cdot 10^{13}$ núcleos/ cm^3 , todas ellas con un elevado contenido de celda abierta. Se ha comprobado que todas ellas dependen los parámetros de fabricación.

2. ABSTRACT:

Cellular materials below the micro range pores size are interesting for multiple applications. For some of them, like membranes or filters; the cells need to be connected one with each other's. This work focuses on the production of cellular materials by expanding a PMMA-based gel, using acetone as solvent. By optimizing the manufacturing method, the results obtained have been studied and characterized in order to be able to relate the manufacturing parameters of the different gels with the resulting cellular structures.

The gels resulting from mixing the commercial PMMAs V825T and CN in different percentages have been experimented with. In the same way, the proportions of acetone as a solvent in the manufacture have been varied. The parameters of foaming temperature (55°C), saturation pressure (250 bar) and saturation time (15min) have been kept constant throughout the work.

Through this procedure, samples have been manufactured to later characterize them. With the images obtained by electron microscopy (SEM) and the ImageJ/FIJI analysis-software tool, the relative density has been measured; the average cell size; nucleation density and homogeneity in their structures.

The fabrication time has been reduced a 90% in comparison with the usual method, thanks to the use of PMMA-gels instead solid polymers. The manufactured cellular materials present a wide range in their internal structures. These cover relative densities between 0.27 and 0.9; cell average sizes between 172 nm and 104 μm and nucleation densities between $6.626 \cdot 10^6$ y $5.946 \cdot 10^{13}$ nuclei/ cm^3 . It has been verified that all of them depend on the manufacturing parameters.

3. MARCO DE TRABAJO:

El presente trabajo se enmarca en las líneas de investigación del Laboratorio de Materiales Celulares (CellMat, www.cellmat.es) perteneciente al Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Valladolid.

Los objetivos del grupo de investigación se centran en el desarrollo de materiales celulares, caracterización y determinación de sus propiedades. A través de este estudio, se pretende establecer una relación completa producción-estructura-propiedades. Esto permite a este laboratorio la fabricación de materiales celulares con propiedades a la carta que se adaptan a la demanda de las múltiples aplicaciones que tienen este tipo de materiales en el mercado.

Dentro de este campo, una de las líneas de investigación se centra en el estudio de polímeros nanocelulares. Los aportes y avances son de calado mundial.

El siguiente trabajo se suma a esta línea partiendo del estudio de una patente y su novedoso método de generar estructuras celulares en base gel polimérico. Estos materiales muy novedosos en la literatura se caracterizan por tener una estructura de poros abiertos poco común para materiales con tamaños de celda por debajo de la micra. Este trabajo se enfocará en la fabricación de materiales microcelulares y nanocelulares de celda abierta, a partir de esta tecnología. Se profundizará en su fabricación, caracterización y en entender cómo el método y las condiciones de procesado afectan a su estructura interna.

4. INTRODUCCIÓN:

El estudio de materiales celulares (materiales bifásicos en los que un gas se encuentra disperso en una fase sólida), más concretamente el de los polímeros celulares (comúnmente conocidos como espumas), ha sido de gran interés durante las últimas décadas. Estos materiales presentan una lista de propiedades que los ha hecho indispensables en muchas aplicaciones.

Estos materiales, presentan una reducción de densidad y por tanto de peso y coste; una mejor absorción de energía a impactos; flotabilidad; una baja conductividad térmica; entre otras. Estas propiedades hacen que tengan una gran presencia en sectores tecnológicos como pueden ser la construcción, el envasado, la automoción, etc. Es por eso que controlando el proceso de fabricación se pueden obtener materiales “a la carta”, un aspecto muy importante para la industria.

El gran salto de estos materiales fue en los años 80 en el instituto de Tecnología de Massachusetts (MIT) [1], donde surgió el descubrimiento de los polímeros microcelulares a través de la técnica de producción conocida como espumado por disolución de gas [2]. Este método permitió la reducción del tamaño de celda de los materiales celulares desde centenas de micras a 10 μm . Nacieron así los denominados materiales microcelulares. Analizando las propiedades de estos nuevos materiales [3][4] con tamaños de celda jamás vistos antes, se encontró una mejora considerable en las propiedades mecánicas con respecto a los materiales celulares convencionales.

Este camino de mejorar las propiedades de los materiales celulares pasa inequívocamente por reducir aún más su tamaño de celda. Fue de esta forma como se dio lugar a materiales con tamaños de celda por debajo de la micra, surgiendo así una nueva clasificación, los materiales nanocelulares. Estos materiales presentan tamaños de celda menores a 1 μm y una densidad de celdas mucho mayor comparada con los microcelulares, pasando de 10^9 a 10^{14} celdas/cm³.

Tras su descubrimiento, los materiales nanocelulares han sido fabricados en base a múltiples polímeros, y se han estudiado varias de sus propiedades. Entre ellas la más destacable es la reducción de la conductividad de la fase gaseosa gracias al efecto Knudsen [5], hecho que les convierte en unos materiales aún más interesantes.

Para materiales con estructuras microcelulares, la mejora en las propiedades mecánicas frente a los materiales microcelulares ha sido ya probada en la literatura [6][7]. Además, recientemente se ha demostrado que estos materiales tienen el potencial de presentar transparencia [8]. La inusual combinación de todas estas propiedades hace de estos materiales los candidatos perfectos para ser los futuros super-aislantes, o sustituir a las actuales ventanas. Por otro lado, su bajo tamaño de poro y alta superficie específica les convierte en una excelente opción para la fabricación de filtros o aplicaciones de catálisis. Sin embargo, lo que es fundamental para ello es que un fluido pueda recorrer el interior de las estructuras, es decir que las celdas estén abiertas e interconectadas es necesario, hecho que no es muy común en materiales microcelulares y nanocelulares, y que se consigue normalmente a través de la adición de una segunda fase que rompa las paredes de las celdas [9].

Las propiedades previas dependen fuertemente de las características de los materiales celulares, su densidad, su tamaño de celda, densidad de nucleación o contenido de celda abierta. El control de todos depende del manejo del proceso de producción.

La ruta de producción más utilizada hasta la fecha para la obtención de polímeros celulares de estas características ha sido el espumado por disolución de gas. A pesar de ser el proceso de producción más prometedor esta ruta requiere de altos tiempos de fabricación, hecho que supone una desventaja para la industrialización del proceso. Para la obtención de micro y nanoceldas a partir de esta técnica, se han seguido principalmente dos estrategias. La utilización de homopolímeros (sistemas de una sola fase) y la utilización de polímeros con una fase que actúa como nucleante (sistemas multifásicos) siguiendo los principios de los mecanismos de nucleación homogénea [10] y heterogénea [11] respectivamente. Atendiendo a la literatura se puede ver que los menores tamaños de celda obtenidos para polímeros nanocelulares se alcanzan a través de una ruta de producción homogénea [12].

El proceso de nucleación homogénea consiste en la creación de puntos de nucleación utilizando un homopolímero como matriz, que es un polímero puro que consta de una sola fase. Como se ha comentado previamente, para fabricar polímeros nanocelulares se necesita una gran cantidad de puntos de nucleación. Según la Teoría de Nucleación Homogénea [13] esta magnitud está relacionada con la cantidad de gas absorbida por el polímero. En este proceso de absorción de gas, la solubilidad y viscosidad del sistema polímero-gas son parámetros fundamentales que controlar en la fabricación.

Como se ha comentado previamente la fabricación de estos materiales a partir de un homopolímero es bien conocida en la literatura, sin embargo, la producción a partir de geles poliméricos es un aspecto sin exploración en el estado del arte. De acuerdo con la única patente [14] que existe sobre este tema, la fabricación de materiales celulares a partir de un gel polimérico podría dar lugar a materiales celulares con reducido tamaño de celda, baja densidad y un elevado contenido en celda abierta. Además, esta patente asegura un tiempo de producción muy reducido en comparación con el proceso a partir de un polímero convencional.

El foco de este trabajo es por tanto la obtención de materiales celulares a partir de geles poliméricos resultantes de diluir polimetilmetacrilato (PMMA) en acetona. Mediante la mezcla de diferentes PMMAs y diferentes concentraciones de acetona, se conseguiría un gran abanico de geles precursores. A partir de ellos se fabricarán distintos materiales celulares y se caracterizará la estructura obtenida y la relación de esta con los parámetros de caracterización. Por otro lado, se llevará a cabo una optimización del proceso de producción, necesaria al ser un método sin explorar en la literatura.

Es por tanto que el presente trabajo tiene los objetivos marcados a continuación:

5. OBJETIVOS:

Con esta investigación se persigue la fabricación y caracterización de materiales celulares en base de gel de PMMA.

Para ello, se han propuesto los siguientes objetivos:

- Fabricación y caracterización de materiales microcelulares y nanocelulares de baja densidad y celda abierta a partir de geles formados por PMMA y acetona con el método del espumado por disolución de gas.
- Estudio de la relación materiales-proceso de producción-estructura de los materiales celulares fabricados.
- Optimización del método de fabricación.

6. ESTADO DEL ARTE:

6.1. POLÍMEROS CELULARES:

Los conocidos como polímeros son materiales compuestos por macromoléculas formadas por la unión de varios monómeros, moléculas más simples.

Los polímeros celulares son sistemas compuestos por dos fases bien diferenciadas (Figura 1), una fase gaseosa dispersa en una matriz sólida continua compuesta por el polímero en cuestión [15].

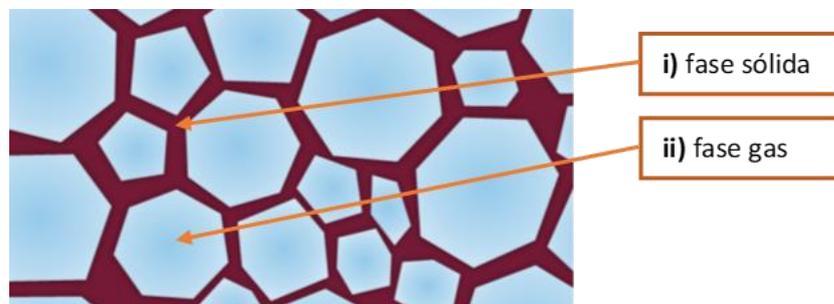


Figura 1: Esquema de una estructura celular, con fase sólida (i) y fase gas (ii).

Estos materiales destacan por su gran versatilidad, pudiéndose encontrar en sectores como el de la construcción, el sector del automóvil, espacial, marítimo o en paquetería. Esto es gracias a sus excelentes propiedades. Su principal cualidad es su reducción de densidad con respecto a la del polímero de partida, gracias a la presencia del gas, pero además estos materiales presentan baja conductividad térmica, buenas propiedades mecánicas o flotabilidad entre otras.

Entendiendo bien el proceso de fabricación, se pueden cubrir cientos de aplicaciones potenciando unas propiedades u otras a través del control de la estructura del material, permitiendo la elaboración de lo que se conoce como materiales “a la carta”.

Para definir de forma más precisa estos materiales, es necesaria la definición de los distintos parámetros que describen su estructura, como se ve en la siguiente sección.

6.2. PARÁMETROS DE CARACTERIZACIÓN:

La estructura de los materiales celulares se puede describir en función de los siguientes parámetros [16]:

- **Densidad relativa (ρ_r):**

La densidad relativa (ρ_r) (*Ecuación 1*) se define como la relación entre la densidad del material celular (ρ_f) y la densidad del sólido de partida (ρ_s) y de los materiales que lo conforman.

$$\rho_r = \frac{\rho_f}{\rho_s} \quad (1)$$

La densidad teórica (ρ_s) (*Ecuación 2*) del gel se calcula con la Regla de las Mezclas para los diferentes elementos que lo conforman.

$$\rho_s = \sum \frac{V_{sólido}}{V_t} \rho_{sólido} + \frac{V_{solvente}}{V_t} \rho_{solvente}, \quad \frac{V_i}{V_t} = \frac{m_i/\rho_i}{\sum m_i/\rho_i} \quad (2)$$

- **Tamaño de celda (ϕ):**

Este parámetro da cuenta del diámetro promedio de los poros que conforman la fase gaseosa del material (Figura 2).

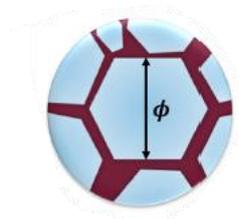


Figura 2

- **Desviación estándar del tamaño de celda (SD):**

Se calcula como el ancho de la distribución de tamaño de celda de una estructura (Figura 3). Otro término a tener en cuenta para caracterizar un material celular es su homogeneidad (*Ecuación 3*), el cuál relaciona la desviación estándar y el tamaño de celda.

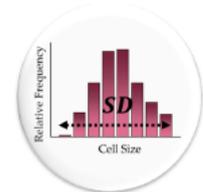


Figura 3

$$\text{Homogeneidad} = \frac{SD}{\phi} \quad (3)$$

- **Densidad celular (N_v):**

La densidad celular se define como la cantidad de celdas por unidad de volumen del material celular (Figura 4). Se puede calcular con la Aproximación de Kumar (*Ecuación 4*).

$$N_v = \left(\frac{nM}{A}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (4)$$

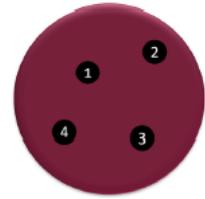


Figura 4

Donde A es el área de la micrografía, n el número de celdas en esa área y M el factor de magnificación de la micrografía.

- **Densidad de nucleación (N_0):**

Se define como el número de puntos de nucleación por volumen del material sólido del polímero (Figura 5). Para ello se considera que cada punto de nucleación genera una celda tras el proceso de espumado, despreciando así efectos de la degeneración de la estructura celular.

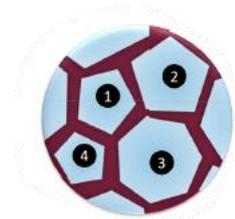


Figura 5

Se puede obtener del cálculo que relaciona la densidad de celdas con la densidad relativa del material:

$$N_0 = \frac{N_v}{\rho_r} \quad (5)$$

- **Anisotropía celular (AR):**

Para conocer si las celdas tienen una dirección de crecimiento preferente, se calcula la relación (*Ecuación 6*) entre sus diámetros perpendiculares (Figura 6).

$$AR = \frac{\phi_z}{\phi_x} \quad (6)$$

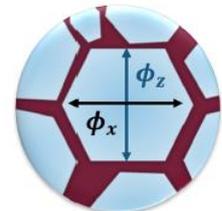


Figura 6

- **Porcentaje de celda abierta (OC):**

Las celdas de una estructura celular pueden estar aisladas entre ellas, conectadas totalmente en una estructura formada únicamente por aristas o encontrarse en un estado intermedio, interconectadas parcialmente a través de roturas en las paredes (Figura 7).

El porcentaje de celda abierta se define como la relación entre el volumen de las celdas abiertas respecto al de todas las celdas del material.



Figura 7

6.3. CLASIFICACIÓN DE MATERIALES CELULARES:

Es fundamental una vez caracterizado un material poder clasificarlo bajo un marco común. Para ello se utilizan distintos criterios. Con respecto a su densidad se tabulan (Figura 8) en materiales con baja, media o alta densidad relativa (ρ_r).

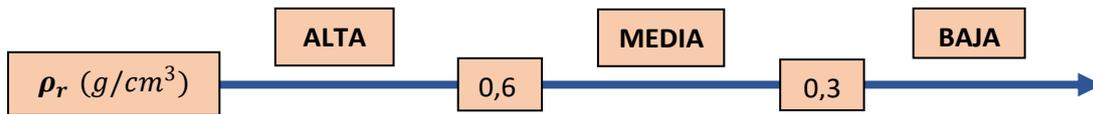


Figura 8: Densidades relativas: alta (mayor de 0,6), media y bajas (por debajo de 0,3).

Por otro lado, los materiales celulares se pueden clasificar (Figura 9) en cuanto a su tamaño de celda (Φ) y su densidad celular (N_0). Esto permite clasificar los materiales en macrocelulares, microcelulares o nanocelulares. Se dice que un material es macrocelular cuando tiene un tamaño de celda superior a $10 \mu m$ y una densidad celular en torno a $10^6 \text{ celdas}/cm^3$.

Por otro lado, los materiales microcelulares tienen un tamaño de celda entre $1-10 \mu m$ y una densidad celular del orden de $10^8 - 10^9 \text{ celdas}/cm^3$. Finalmente, los materiales nanocelulares se caracterizan por tener tamaños de celda inferiores a $1 \mu m$ y densidades celulares superiores a $10^{13} - 10^{14} \text{ celdas}/cm^3$.

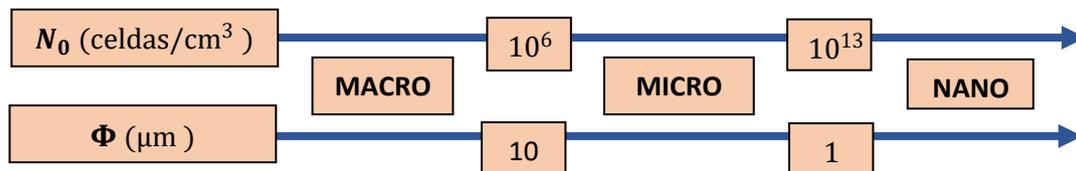


Figura 9: Clasificación de las estructuras celulares según su densidad celular y su tamaño de celda.

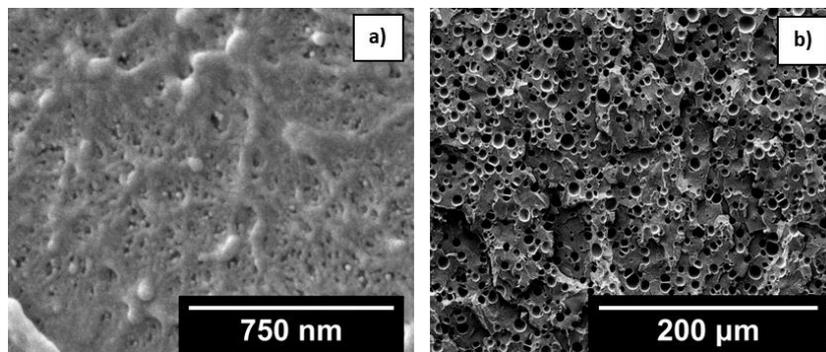


Figura 10: a) Material microcelular con un tamaño de celda de unos 20 nm .
b) Material nanocelular con un tamaño de celda de unos $10 \mu m$

6.4. MATERIALES MICRO Y NANOCELULARES:

Muchas de las propiedades de los materiales celulares que mejoran las del polímero de partida, dependen en gran medida de su estructura. Por ejemplo, el tamaño de celda es un parámetro muy a tener en cuenta; puesto que acota saltos diferenciadores entre estas propiedades.

Fue en 1980 cuando Jane E. Martini-Vvedensky et al. del instituto de Tecnología de Massachusetts (MIT) [1] desarrollaron un método para la producción de materiales microcelulares con tamaños del orden de las 10 μm . Este gran salto del tamaño de celda a la microescala trajo consigo la mejora en propiedades mecánicas y aislantes de los polímeros celulares. Desde entonces, la reducción del tamaño de celda ha sido un tema de gran interés para la comunidad científica, buscando reducir la celda hasta la escala nanocelular, con el objetivo de una nueva mejora en las propiedades mecánicas o en la conductividad térmica.

El desarrollo de materiales nanocelulares a partir del año 2000 ha confirmado estas mejoras; presentando estos materiales unas excelentes propiedades mecánicas en comparación con otros materiales celulares, una baja conductividad térmica, o incluso la posibilidad de ser transparentes [8].

Parte de la explicación de este salto de calidad viene dado por el confinamiento tanto de la fase sólida como de la gaseosa. El confinamiento de la fase sólida, obligada a posicionarse en las delgadas paredes que se ven reducidas, mejora las propiedades mecánicas del material.

Por otra parte, el confinamiento de la fase gaseosa en celdas más pequeñas hace que el número de moléculas de gas por celda se reduzca de igual manera; mejorando la conductividad térmica. Esto se conoce como efecto Knudsen, donde al tener un tamaño de celda similar o inferior al camino libre medio del gas (unos 70 nm para moléculas de aire a presión atmosférica y temperatura ambiente), es más probable que las moléculas choquen con las paredes de las celdas que entre ellas.

Además, los materiales micro y nanocelulares tienen un alto potencial para su uso en membranas o filtros. Para estas aplicaciones hay un requisito clave, la presencia de interconexión entre las celdas.

Sin embargo, la obtención de materiales de celda abierta no es un asunto trivial cuando se reduce el tamaño de celda.

6.5. MATERIALES CELULARES EN BASE PMMA - GEL:

Uno de los materiales más conocidos en la literatura para la elaboración de polímeros micro y nanocelulares es el PMMA. Existen numerosos trabajos donde se ha producido PMMA micro y nanocelular en un amplio rango de tamaños de celdas y densidades. Algunos de estos trabajos demuestran la existencia de estructuras de celda abierta, como es el caso del trabajo de Martín-de León et al., donde se publican materiales con tamaños de celda en torno a los 200 nm y un contenido de celda abierta cercano al 100% cuando la densidad relativa se reduce por debajo de 0.3 [17]. Yeh et al. también presentaron materiales nanocelulares con un alto contenido de celda abierta en materiales fabricados a partir de la mezcla de PMMAs con distinta viscosidad [18].

Sin embargo, la obtención de celda abierta en estos trabajos es una consecuencia de otros cambios, hasta donde los autores saben no existen trabajos en la literatura que pongan el foco en las estructuras de celda abierta de manera directa y controlada. Por otro lado, la obtención de elevados contenidos celda abierta, suele reservarse para materiales de baja densidad, siendo complicada la obtención de celda abierta para densidades altas.

Los trabajos previamente mencionados se basan en la obtención de materiales celulares a través del espumado por disolución de gas, técnica detallada en el siguiente apartado, partiendo de un polímero sólido. Sin embargo, en el año 2019 se publicó una patente donde se propone la generación de materiales celulares con la misma técnica, pero partiendo de un gel polimérico; en vez de un polímero sólido [14].

Los geles poliméricos [19] son redes poliméricas diluidas por un solvente. Las redes de polímeros se componen de largas cadenas macromoleculares que sirven como matriz; que mantiene el solvente en su lugar y le da solidez al gel. Los geles poliméricos pueden ser tanto de origen natural como sintético. Ejemplos de geles naturales son la córnea, el vítreo y los tejidos conectivos de nuestro cuerpo.

Los geles mencionados en la patente se han fabricado mezclando un polímero base con un agente plastificante (principalmente acetona) obteniendo un gel, gracias el método "Nano - Foam by Gel - Acetone Foam Formation via Expansion Locking" (NF - GAFFEL). Posteriormente se utiliza el espumado por disolución de gas para generar un material celular del gel creado. Los resultados obtenidos para diferentes materiales son espumas con estructuras micro o nanoporosas patentadas en el rango de 0.01 a 10 μm .

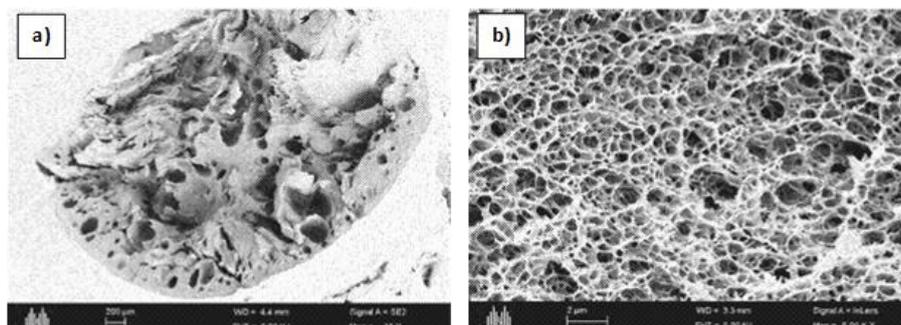


Figura 1: Microscopía electrónica del material celular en base de PMMA con acetona en una proporción de 1:3.

El material celular de la Figura 10 ha sido fabricado a partir de un gel en base PMMA acetona. Tras ello se ha llevado a cabo un espumado por disolución de gas (ver apartado 6.6 para más detalles del proceso) a 25 MPa y 55 °C como presión y temperatura de proceso. La estructura celular presenta tamaños claramente por debajo de la micra con una densidad relativa $0,35 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$ y un gran contenido de celda abierta.

De acuerdo con la literatura, estos valores estarían muy alejados de lo que se obtiene partiendo de PMMA sólido (no gel) bajo las mismas condiciones de fabricación, donde se producen celdas en el rango microcelular y contenidos de celda abierta inferiores [20]. Además, el tiempo de producción reportado en la patente es de 15 minutos, mientras que para el PMMA sólido este tiempo se eleva a horas para espesores similares.

En este trabajo se explora por primera vez en la literatura la elaboración de materiales micro y nanocelulares a partir de gel polimérico en base PMMA, con el objetivo de la obtención de materiales de celda abierta con una amplia ventana de tamaños de celda y densidades.

6.6. GAS DISSOLUTION FOAMING PROCESS:

El proceso de fabricación más utilizado para obtener materiales micro y nanocelulares en base polimérica es el conocido como "Gas dissolution foaming process", o "Espumado por disolución de gas". El gas utilizado suele ser el CO_2 , debido a su buena difusividad cuando se encuentra su estado supercrítico, fácilmente alcanzable (31 °C y 7.3 MPa). El proceso puede llevarse a cabo de dos formas diferentes: el conocido como "two-step process", proceso en dos etapas, o el que se utiliza en este trabajo "one-step process", proceso en una etapa.

- One-step process:

Este método consta de cuatro pasos, saturación, despresurización y espumado y por último estabilización. Primeramente, partiendo desde una temperatura ambiente (T_{amb}); el polímero es saturado con CO_2 a unas condiciones de presión de saturación (p_{sat}) y temperatura de saturación dadas (T_{sat}) (Figura 11). A estas condiciones el gas difunde dentro de la muestra, hasta alcanzar lo que se conoce como saturación. Una vez la muestra está saturada en un tiempo de saturación (t_{sat}) por completo, el gas es liberado a gran velocidad (v_{des}) hasta alcanzar la presión atmosférica (p_{atm}) (Figura 11). Esto crea una gran inestabilidad termodinámica en el sistema gas-polímero resultando en la separación de fases que conlleva la aparición de puntos de nucleación.

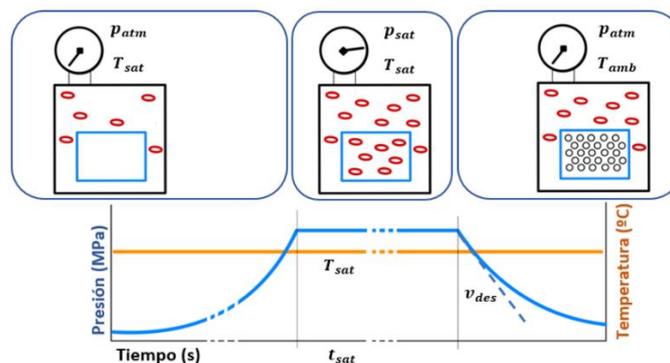


Figura 2: Esquema del método de fabricación "One-step foaming".

Cuando el gas difunde en el polímero, desencadena un aumento de la movilidad molecular con la consecuente reducción en la temperatura de transición vítrea original del material (T_g), hasta una menor conocida como temperatura de transición vítrea efectiva T_{geff} . Por lo que si la temperatura de saturación es mayor que (T_{geff}); la nucleación y el crecimiento ocurren de manera simultánea en el paso de despresurización. Finalmente, las muestras son estabilizadas a una temperatura inferior a su T_{geff} para evitar que el espumado se extienda en el tiempo y aparezcan fenómenos de degeneración en la estructura celular. Cuando la temperatura de saturación es inferior a T_{geff} , el espumado ha de llevarse a cabo posteriormente elevando la temperatura del sistema a través de un baño térmico u horno.

6.7. CLASSICAL NUCLEATION THEORY (CNT):

Como se ha mencionado previamente, para la fabricación de materiales celulares a partir del espumado por disolución de gas se conocen dos vías la nucleación homogénea y la heterogénea. La primera se da cuando no se utiliza ningún tipo de aditivo para que la formación de puntos de nucleación tenga una ubicación preferente en la matriz. La nucleación heterogénea por su parte es aquella donde una segunda fase se añade a la matriz con el objetivo de que actúe como agente nucleante.

En este trabajo se utilizará esta segunda vía. La nucleación homogénea puede explicarse por medio de la Teoría de Nucleación Clásica o CNT. Esta teoría describe la densidad de nucleación según la *Ecuación 7*.

$$N_{hom} = f_0 C_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{hom}}{k_b T_f}\right) \quad (7)$$

Donde f_0 es el factor de frecuencia de las moléculas del gas ligándose a los núcleos, C_0 la concentración de gas en el polímero, k_b la constante de Boltzmann, T_f la temperatura del gas durante el espumado y ΔG_{hom} es la barrera de energía libre de Gibbs.

La "Teoría de Nucleación Clásica", señala que para que los núcleos se formen; es necesario rebasar una barrera energética (ΔG_{hom}). Este valor está ligado a un radio crítico (r_c), a partir del cual el clúster original de moléculas de gas no será reabsorbido y crecerá hasta formar una celda (Figura 12).

La CNT, justifica los resultados obtenidos para celdas grandes, sin embargo, cuando la escala se reduce, aunque sirve para explicar de forma cualitativa lo obtenido, sobredimensiona el valor de la energía debido a que no tiene en cuenta algunos factores como pueden ser la viscoelasticidad, la estabilización o la destrucción de núcleos, de gran importancia en la generación de materiales micro y nanocelulares [21][24].

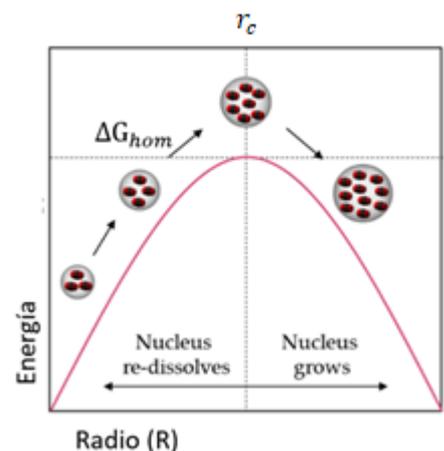


Figura 3: Esquema de la formación de las burbujas tras superar la barrera energética.

- **New CNT Influence Volume:**

Por ello se introduce el nuevo término de “Influence Volume” (IV) [25] o “Volumen de Influencia” en castellano. Este nuevo modelo descrito por Costeux et al. [26], introduce dos puntos clave:

Asume que cuando se forma un nuevo punto de nucleación se forma alrededor de este una zona con un perfil de concentración de gas no constante a su alrededor (Figura 13), con menos concentración de gas cerca del nuevo clúster, que va creciendo a medida que se aleja del núcleo. Esta región donde la concentración de gas decrece se conoce como IV.

Esta teoría estipula que un nuevo punto de nucleación no puede evolucionar dentro del volumen de influencia, debido a que las moléculas de gas tienen preferencia por difundir hacia el que ya existente. Así que únicamente podrán surgir nuevos núcleos en la zona de volumen de no influencia, “un-influenced volumen” (UV).

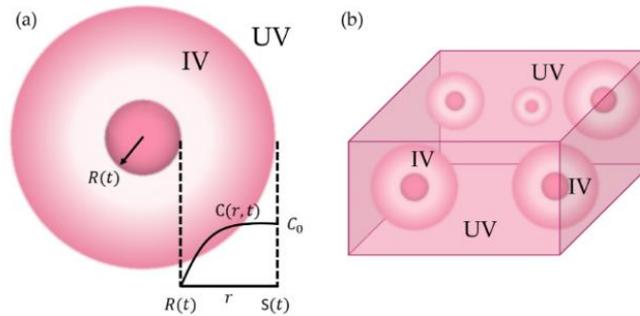


Figura 4: a) Esquema de la concentración de gas alrededor de una celda naciente
b) Esquema del volumen libre dentro de un polímero.

Y segundo, que la nucleación no es instantánea; existe un tiempo de nucleación que permite tener en cuenta factores como la viscosidad (η) y la difusividad.

Esta nueva teoría posibilita una mejor comprensión de la influencia de cada parámetro de fabricación en la estructura celular resultante, permitiendo introducir la influencia de la viscosidad en el número de puntos de nucleación. De forma que las nuevas ecuaciones que describen el número total de puntos de nucleación (*Ecuación 8*) y su barrera de energía libre de Gibbs (*Ecuación 9*) tienen en cuenta este volumen de no influencia V_L (*Ecuación 10*) para un cierto tiempo t .

$$N_0 = \int_0^t N_{hom} V_L dt \quad (8)$$

$$\Delta G_{hom} = \frac{16\pi\gamma^3}{3(P_{sat}-P_{atm})^2} \quad (9)$$

$$V_L = V_{L0} - \int_0^t N_{hom}(t-\tau) V_L(t-\tau) V_{cb}(\tau) dt \quad (10)$$

Donde V_{L0} es el volumen total del polímero para $t = 0$ y V_{cb} es el volumen de influencia que envuelve cada celda. De igual forma y asumiendo la conservación de masa entre el interior de la celda y el volumen de influencia, se obtiene la *Ecuación 11* que rige el crecimiento de las

celdas. Donde γ es la tensión superficial entre la burbuja de gas y el resto del polímero; ΔP es la diferencia de presión entre el gas y el sólido y η la viscosidad de la matriz.

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\Delta P \cdot R}{4\eta} - \frac{\gamma}{2\eta} \quad (11)$$

Para matrices con una baja viscosidad el IV es mayor, al igual que la velocidad de crecimiento de los puntos de nucleación. Esto reduce el UV restante, impidiendo la estabilización de nuevos núcleos. De esta forma tiene lugar un descenso en la densidad de nucleación y por tanto mayores tamaños de celda, favoreciéndose también una baja densidad. Esta interrelación entre densidad relativa del material, densidad de nucleación y el tamaño de celda queda reflejado en la relación geométrica de la *Ecuación 12* [27].

$$\frac{1}{\rho_r} = 1 + \frac{N_0 \Phi^3 \pi}{6} \quad (12)$$

Por el contrario, materiales con alta viscosidad dan lugar a menores IV, permitiendo que el tiempo disponible para la nucleación crezca, dando lugar a un aumento en el número de puntos de nucleación, menor tamaño de celda y mayor densidad.

7. DESARROLLO EXPERIMENTAL:

7.1. MATERIALES:

En este apartado se describen brevemente los materiales utilizados en la fabricación de las espumas.

- **PMMA:**

El material base para fabricar las espumas es el Polimetilmetacrilato ($C_5O_2H_8$)_n, comúnmente conocido como PMMA, cuya fórmula química es la que se muestra en la Figura 14:

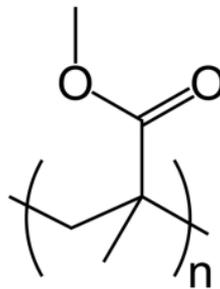


Figura 5: Fórmula química del PMMA.

Este material, es una resina termoplástica obtenida de la polimerización del monómero metacrilato. Desde que La Rohm and Haas Company fabricó el PMMA por primera vez en 1933 [28], este ha sido altamente usado en el sector industrial debido a sus buenas características. Habitualmente utilizado como sustituto del vidrio debido a su alta transparencia, su resistencia, su ligereza y sus buenas propiedades mecánicas.

En particular se han seleccionado dos grados distintos de PMMA, el V825T y el CN. El primero en formato de pellets y el segundo en placas. Ambos suministrados por ALTUGLAS® International (Colombes, France) (Figura 15).

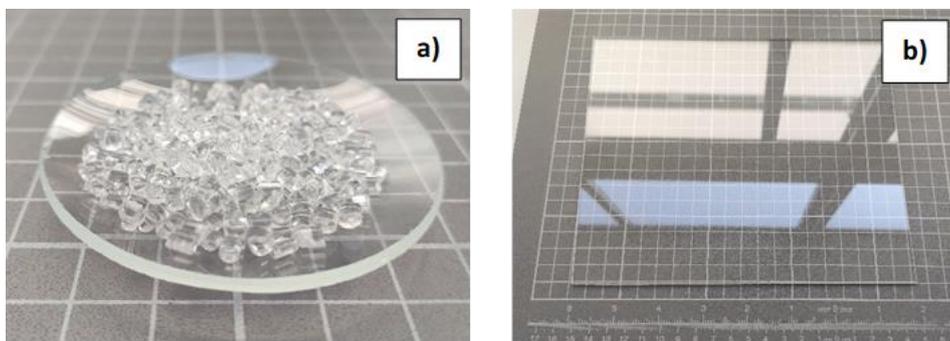


Figura 6: a) Fotografía del material paletizado V825T. b) Fotografía de la placa de CN.

A continuación, se comparan sus principales características; donde ρ es la densidad, T_g su temperatura de transición vítrea, M_w el peso molecular promedio y MFI el índice de fluidez (Tabla 1).

Material	ρ (g/cm ³)	T_g (°C)	M_w (g/mol)	MFI (g (10min) ⁻¹)
V825T	1.1862	114.4	83221	1.92
CN	1.1872	127.2	3580000	0.0028 *

Tabla 1: Características de los Polimetilmetacrilatos V825T y CN.

Teniendo una densidad muy similar, ambos polímeros se diferencian por su peso molecular. La viscosidad que posee el CN es tal que la medición de su MFI ha sido realizada a una temperatura de 230°C y un peso de 21.6Kg; muy superior a los 160°C y 10Kg a los que se ha caracterizado el VT. Esto confirma la mayor viscosidad del CN (*).

- **Acetona:**

La acetona ($CH_3(CO)CH_3$) es un compuesto químico de aspecto transparente y olor característico con amplia utilización en la industria química (Figura 16).

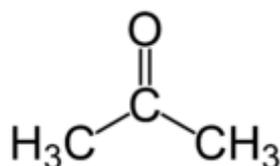


Figura 7: Fórmula química de la Acetona.

En este trabajo se utiliza como disolvente de los PMMAs, para alcanzar el punto de gel necesario y así producir las espumas nanocelulares. Cuenta con una densidad de 0.79 g/cm³. Ha sido suministrada por Scharlau Science Group (Barcelona, España).

7.2. FABRICACIÓN DE MATERIALES CELULARES:

A continuación, se explican los diferentes procesos llevados a cabo en el laboratorio para conseguir los materiales celulares en base PMMA.

7.2.1. PROCESAMIENTO DE LOS MATERIALES PRECURSORES SÓLIDOS:

Antes de proceder a fabricar los geles, para mejorar la capacidad disolvente de la Acetona sobre los PMMAs; se pulverizan. De esta forma se aumenta la superficie expuesta en contacto con el disolvente. Para ello se utiliza un Molino de Bolas (MM400, Retsch GmbH) (Figura 17).

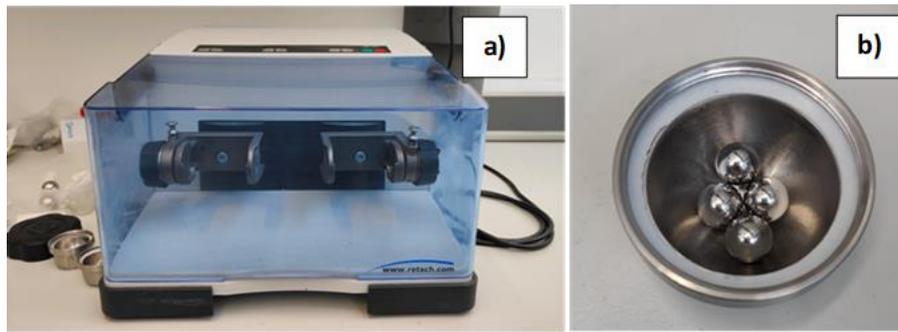


Figura 8: a) Fotografía del molino de bolas. b) Interior de uno de los morteros.

En el caso del CN, se trocea en cachos lo más pequeños posibles para facilitar el trabajo al molino. El V825T, al encontrarse en forma de pellets este paso no es necesario. Antes de colocar el material en la cavidad del Molino, los PMMAs se enfrían con nitrógeno líquido para hacerlos más frágiles. Los materiales se pulverizan durante 5 min a una frecuencia de 29 s^{-1} obteniéndose el resultado que se muestra en la (Figura 18).



Figura 9: Fotografía del material pulverizado.

7.2.2. PRODUCCIÓN DE LOS GELES EN DISOLUCIÓN DE ACETONA:

A continuación, el polvo de PMMA se mezcla y disuelve junto con la acetona en pequeños botes de vidrio con tapa de plástico estanca, para evitar que durante el agitado se evapore una gran cantidad de acetona (Figura 19). Para medir las diferentes concentraciones y relaciones entre V825T, CN y acetona se hace uso de una balanza de precisión Mettler-Toledo.

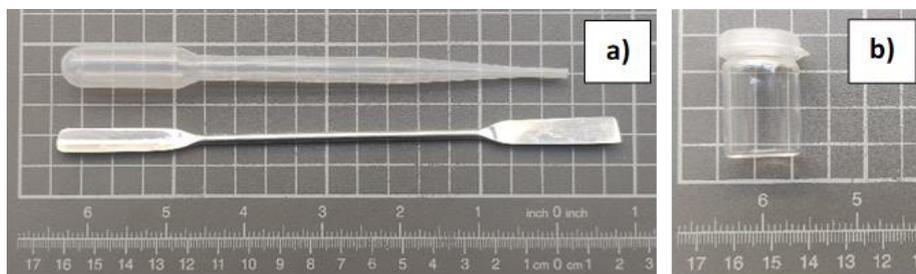


Figura 10: a) Fotografía de la pipeta y la espátula. b) Fotografía de los botes mezcladores.

En primer lugar, se añade el PMMA en polvo con una pequeña espátula dentro de los botes, después se introduce la acetona con una pequeña pipeta plástica. Una vez cerrada la tapa del bote, se sitúa la muestra en un agitador a 1500 rpm (Multi Reax, Heidolph Instruments GmbH & Co) (Figura 20).

La agitación se mantiene durante un determinado tiempo de mezclado, hasta la formación del gel. Se ha considerado que el gel se ha formado por completo cuando ocurre la desaparición de cualquier rastro de PMMA sólido o burbuja a simple vista y se observa uniformidad en la fluidez de todo el gel. El tiempo de mezclado es diferente dependiendo de la cantidad de acetona y de la relación entre los PMMAs.

Cuando el gel está formado, se determina la cantidad de acetona evaporada para determinar la densidad de este tal y como se explica en el apartado “6.2. PARÁMETROS DE CARACTERIZACIÓN”.

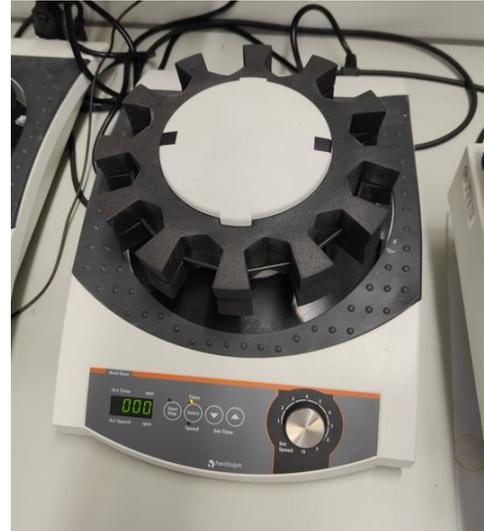


Figura 11: Fotografía del agitador utilizado para fabricar los geles.

7.2.3. PRODUCCIÓN DE LOS MATERIALES CELULARES:

Para la fabricación de los materiales celulares, se hace uso del método de espumado por disolución de gas en un único paso (one step gas dissolution foaming). El set-up esquematizado en la Figura 21 está conformado principalmente por el vaso de presión (PARR 468, Parr Instrument Company, Moline, IL, USA), la bomba de presión (SFT-10, Supercritical Fluid Technologies Inc., Newark, DE, USA) que se encarga de suministrar la presión necesaria al sistema y la camisa térmica de 1200W conectada al controlador (CAL 3000) encargados del control de la temperatura .

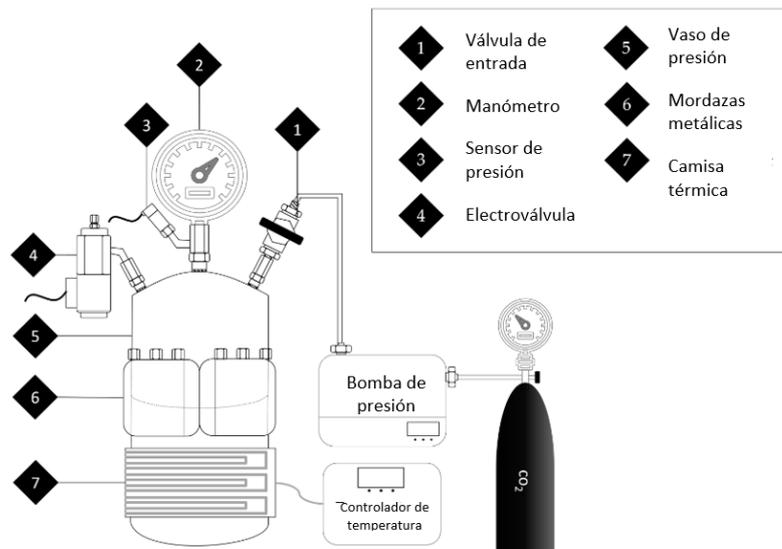


Figura 12: Esquema del autoclave utilizado en el proceso de espumado.

Los geles se introducen en unas cajas fabricadas con papel de filtro (Figura 22) en las que se vierte o deposita el gel, dependiendo de su viscosidad; y así poder introducirlo en el vaso del autoclave.

En este trabajo se ha incluido una cala en este vaso de presión para crear un volumen efectivo (V_{eff}) de 382 cm^3 en el interior. Como parámetros de producción para los materiales celulares se ha empleado una $T_{sat} = 55 \text{ }^\circ\text{C}$ junto con una p_{sat} de 25 MPa ; la muestra se mantiene durante *un* t_{sat} de 15 min a estas condiciones. La despresurización se lleva a cabo a una $v_{des} = 100 \text{ MPa/s}$.

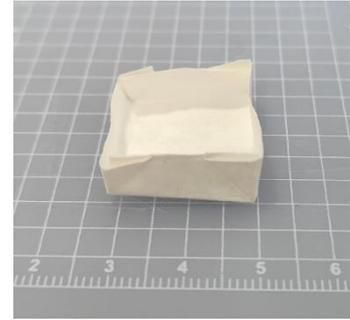


Figura 13: Caja de papel de filtro sobre la que se vierte el gel.

Como se ha comentado en el apartado “6. ESTADO DEL ARTE”, en este caso no es necesario un espumado posterior a la creación de los puntos de nucleación. Esto se debe a que el gel tras la saturación tiene una T_{geff} menor que la temperatura de saturación. Por lo que la inestabilidad termodinámica creada al abrir la válvula genera los puntos de nucleación y la temperatura es suficiente para que crezcan convirtiéndose en celdas del material espumado. Estos parámetros de fabricación se han mantenido constantes en todos los materiales celulares producidos.

7.3. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN:

Se estudian, describen y clasifican las características de los materiales fabricados en función de los siguientes métodos de caracterización.

7.3.1. DENSIDAD:

Se ha medido la densidad de cada uno de los estados de los materiales de diferentes formas:

- **SÓLIDO:** La densidad de los PMMAs (ρ_{V825T} y ρ_{CN}) aunque descrita por el fabricante, se ha medido utilizando un Picnómetro (AccuPyc II 1340, Micromeritics) (Figura 23 b y c), los datos tabulados en el apartado 7.1.
- **GEL:** Para este estado del proceso de fabricación se ha caracterizado su densidad teórica (ρ_s) con la Regla de las Mezclas para el contenido de V825T, CN y acetona.

También se ha calculado la densidad teórica después del tiempo de mezclado (ρ'_s), en el que se supone que la diferencia de masa antes y después del tiempo de mezclado es acetona evaporada en el proceso. En lo que resta de trabajo se tomará como densidad teórica, la calculada con la masa restante de acetona tras el mezclado. Estas pérdidas están alrededor del 5% de la acetona original en todos los casos.

- **ESPUMA:** Una vez espumada la muestra, se deja reposar al menos 24h para que se equilibre la presión exterior con la interior, acabe de endurecerse y se evaporen los posibles restos de acetona.

Tras ello y utilizando el principio de Arquímedes del empuje de un cuerpo sumergido en un líquido con ayuda de una balanza de precisión (Mettler-Toledo) (Figura 23a), se caracteriza la densidad de la espuma (ρ_f).



Figura 14: a) Balanza de precisión con los accesorios para poder medir densidad por Arquímedes. b) Picnómetro. c) Cámara interior del Picnómetro con diferentes calas.

La densidad del material celular se ha medido tanto de toda la muestra, como de las distintas zonas cuando el material celular no es uniforme (8.2. HOMOGENEIDAD Y UNIFORMIDAD). Con estos datos es posible ya calcular la densidad relativa (Ecuación 13) de cada material celular.

7.3.2. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO, SEM:

La estructura celular de los geles de PMMAs se ha visualizado a través de la microscopía electrónica de barrido (SEM). Primero se fracturan las muestras, tras enfriarlas con nitrógeno líquido para conservar la estructura y no deformarlas. Debido a su carácter aislante, posteriormente se las recubre con una muy fina capa de oro de entre unos 5 y 10 nm, con ayuda de un pulverizador catódico (modelo SDC 005, Balzers Union) (Figura 24a).

Se han utilizado dos microscopios diferentes, genéricamente el FlexSEM 100VP-SEM de HITACHI (Figura 24b) y para zonas en las que se requería una mayor resolución el SEM QUANTA 200 FEG.



Figura 15: a) Pulverizador catódico SDC 005. b) Microscopio electrónico FlexSEM 100VP-SEM de HITACHI.

7.3.3. CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA CELULAR:

Una vez obtenidas las imágenes generadas con el SEM se utiliza el software de análisis de imagen ImageJ/FIJI; el cuál proporciona información sobre, el tamaño de celda, la desviación del tamaño de celda, la anisotropía de las celdas, la densidad celular y la densidad de nucleación.

Para ello, se crea una máscara (Figura 25a) de las celdas del material celular con la que se evalúan los parámetros anteriormente citados. Para los materiales muy porosos en los que no es posible crear una máscara (Figura 25b), se recurre a medir el diámetro de las celdas en diferentes direcciones pudiendo determinar su tamaño de celda en 2D. Para convertir este valor a 3D, se multiplica por el factor 1.273 [29].

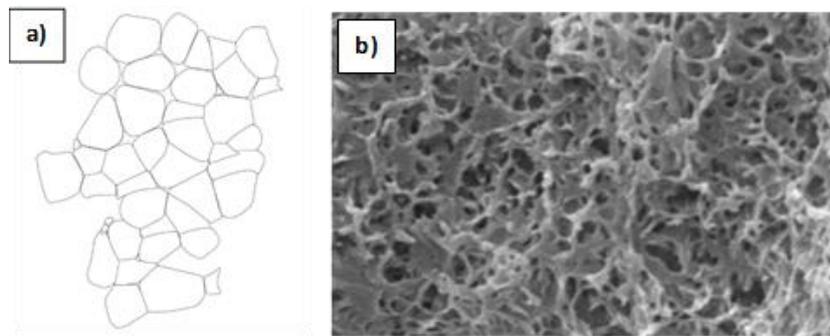


Figura 16: a) Máscara de un material celular. b) Estructura celular sobre la que se mide directamente los diámetros de las celdas.

Se han analizado unas 100 celdas para cada tipo de estructura y cada material. Se hace un estudio riguroso repasando las imágenes obtenidas del SEM para seleccionar las más representativas de cada material. En muchas muestras se observan diferentes estructuras dependiendo de la zona del material y no todas ocupan el mismo volumen. Por lo que caracterizar esto es fundamental para saber la relevancia real de cada resultado.

Además de los parámetros previamente enumerados en este apartado, se han caracterizado dos magnitudes esenciales para la comprensión de los resultados. Primero, la homogeneidad definida en el apartado “6.2. PARÁMETROS DE CARACTERIZACIÓN”. Se considera que una estructura es más homogénea cuanto menor sea la relación entre desviación estándar y el tamaño de celda (*Ecuación 3*).

Por otro lado, el término que trata de explicar la variedad y representatividad de una estructura para un material dado se decide nombrar “uniformidad”. Por lo que un material muy uniforme es aquel que cuenta únicamente con un solo tipo de estructura en todo su volumen. Por el contrario, un material poco uniforme es el que tiene diferentes tipos de estructuras.

Se cuantifica este término sumando el número de las diferentes estructuras encontradas en cada material, más un índice que representa la presencia de fase sólida. Este término va desde 0 para la total presencia de estructura celular hasta 4 para la predominancia de parte sólida a nivel macroscópico.

$$n^{\circ} \text{ de estructuras diferentes} + \text{índice de fase sólida} = \text{índice de uniformidad} \quad (13)$$

Para hacer este análisis tan complejo de una manera muy visual y sencilla, se opta por construir una gráfica (Figura 26) que conjugue homogeneidad y uniformidad.

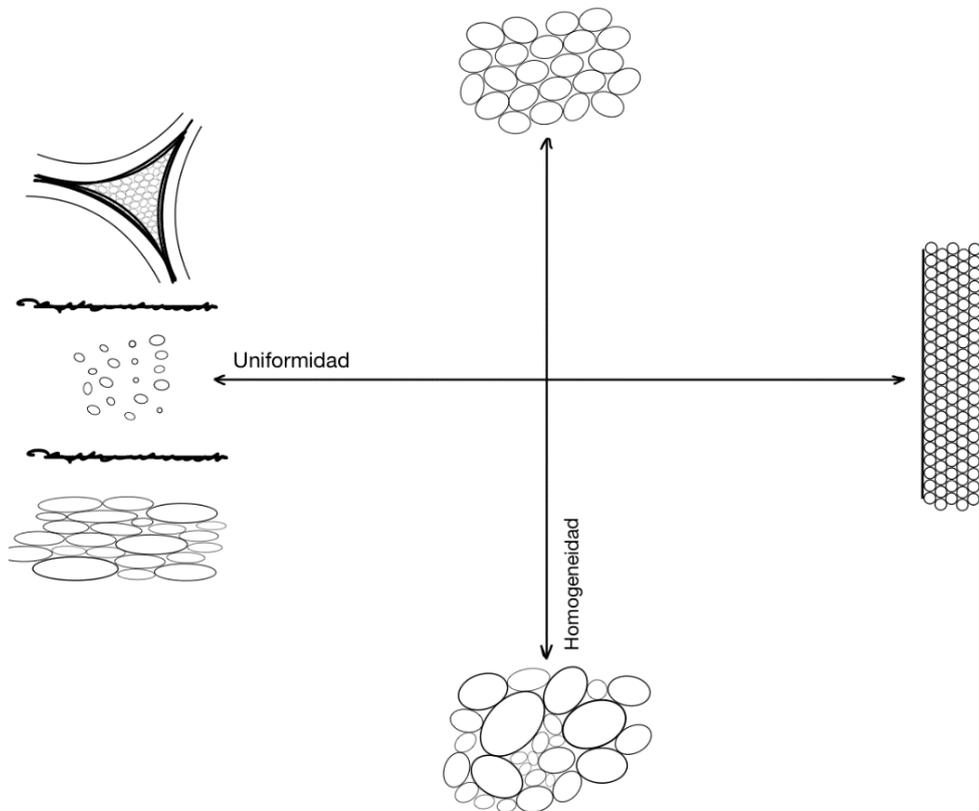


Figura 17: Representación de la uniformidad y la homogeneidad de una estructura de un material celular.

Como se puede ver, un material puede tener varias regiones (poco uniforme) con estructuras muy homogéneas cada una de ellas (Figura 27). Por lo que el término de uniformidad clasifica a materiales celulares enteros y el término homogeneidad clasifica estructuras.

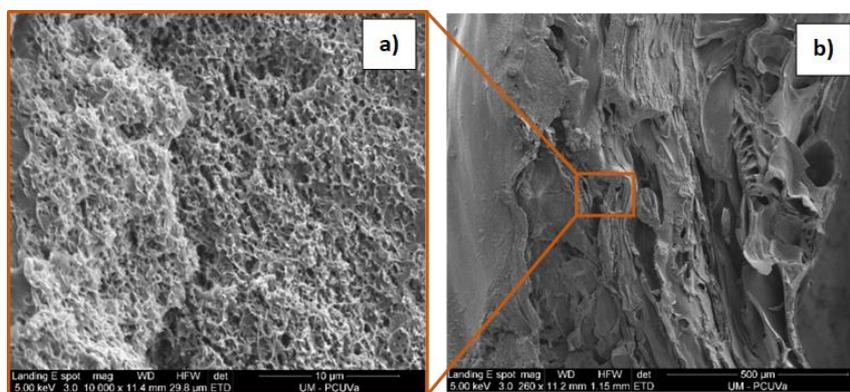


Figura 18: a) Estructura celular obtenida por SEM muy homogénea del material CN_1/4. b) Representatividad real en volumen de la estructura anterior en un material mayoritariamente sólido.

8. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS:

En esta sección se mostrarán los datos obtenidos a partir de las técnicas de caracterización.

8.1. ELECCIÓN DE LAS CONDICIONES DE FABRICACIÓN:

Se han fabricado geles con diferentes proporciones entre CN y VT, así como distintas cantidades de acetona. Todos los materiales producidos se clasificarán en la escala relativa al porcentaje de CN que contengan (% CN) y a la relación en masa entre la parte de PMMA y la de acetona que lo disuelve (1/4, 1/6, etc.).

Así pues, como se puede ver en la Figura 28, se han fabricado geles con 100 %, 60 %, 40 % y 0% de CN, y partes de acetona de 1/2, 1/3, 1/4 y 1/6.



Figura 19: Relaciones entre el porcentaje en CN y en acetona de cada muestra

Los geles fabricados se han caracterizado en primer lugar por su viscosidad cualitativa o aparente en geles con viscosidad media, baja o alta como se puede ver en la Tabla 2.

Gel ID	%CN	%VT	PMMA/acetona	Viscosidad aparente del gel
VT_1/2	0	100	1/2	Media
VT_1/3	0	100	1/3	Media
VT_1/4	0	100	1/4	Baja
CN40VT60_1/4	40	60	1/4	Alta
CN40VT60_1/6	40	60	1/6	Baja
CN60VT40_1/4	60	40	1/4	Alta
CN60VT40_1/6	60	40	1/6	Media
CN_1/4	100	0	1/4	Alta
CN_1/6	100	0	1/6	Media

Tabla 2: Geles ID, proporciones de producción y viscosidad aparente del gel una vez

Como se puede observar en la Tabla 2, la viscosidad aparente del gel fabricado depende tanto de la cantidad de acetona como del contenido de CN. Una mayor cantidad de disolvente genera geles menos viscosos. Por el contrario; un mayor porcentaje de CN en la mezcla de PMMAs, crea geles mucho más viscosos.

Conocer el estado del gel y su viscosidad es muy importante para la posterior comprensión de los resultados obtenidos en los materiales celulares.

Los geles CN_1/2 y CN_1/3 no han sido fabricados debido a la alta viscosidad del CN, que por debajo de las 4 partes de acetona no se disuelve en condiciones favorables para su posterior espumado. Por el contrario, el VT_1/6 es demasiado poco viscoso como para operar con él.

8.2. HOMOGENEIDAD Y UNIFORMIDAD:

8.2.1. UNIFORMIDAD:

Los valores bajo los que se clasifican los materiales en poco uniformes o muy uniformes (Ecuación 12) se agrupan en la Tabla 3.

Gel ID	N.º de estructuras	Índice de fase sólida	Uniformidad
VT_1/2	1	0	1
VT_1/3	1	0	1
VT_1/4	1	0	1
CN40VT60_1/4	2	0	2
CN40VT60_1/6	3	1	4
CN60VT40_1/4	1	1	2
CN60VT40_1/6	2	1	3
CN80VT20_1/4	3	1	4
CN_1/6	1	3	4
CN_1/4	1	4	5

Tabla 3: Índices que constituyen la uniformidad de los materiales.

Como se puede observar los materiales más uniformes son los conformados por VT en un 100%, que presentan una única estructura celular en todos sus casos. Por el contrario, los materiales fabricados con CN puro presentan la uniformidad más baja, con la presencia de distintas estructuras, así como una gran presencia de fase sólida, es decir zonas sin estructura celular.

Los materiales fabricados a partir de mezclas de ambos polímeros presentan una uniformidad intermedia, que disminuye a medida que aumenta el contenido de CN como cabría esperar. Se puede ver como existe un contenido óptimo del 60% en CN con el cuál se recupera en parte esa uniformidad propia del VT.

8.2.2. HOMOGENEIDAD:

Respecto a la homogeneidad, se han caracterizado en cada material las distintas zonas encontradas, la Tabla 4 muestra las desviaciones del tamaño de celda de las diferentes estructuras analizadas.

Gel ID	SD/ ϕ	Gel ID	SD/ ϕ
<u>VT 1/2 1</u>	<u>0.321</u>	<u>CN60VT40 1/4 1</u>	<u>0.326</u>
<u>VT 1/3 1</u>	<u>0.229</u>	CN60VT40_1/6_1	0.444
<u>VT 1/4 1</u>	<u>0.189</u>	<u>CN60VT40 1/6 2</u>	<u>0.357</u>
CN40VT60_1/4_1	0.355	<u>CN80VT20 1/4 1</u>	<u>1.225</u>
<u>CN40VT60 1/4 2</u>	<u>0.431</u>	CN80VT20_1/4_2	0.477
CN40VT60_1/6_1	0.382	CN80VT20_1/4_3	2.361
<u>CN40VT60 1/6 2</u>	<u>0.268</u>	<u>CN 1/4 1</u>	<u>0.267</u>
CN40VT60_1/6_3	1.078	<u>CN 1/6 1</u>	<u>0.589</u>

Tabla 4: Índices de homogeneidad de cada estructura analizada.

Para verlo de manera más clara para cada material, se representa en la Tabla 5 la homogeneidad de *las estructuras más representativas* (es decir las que ocupan mayor fracción en volumen) de cada material celular.

Gel ID	SD/ ϕ	Gel ID	SD/ ϕ
VT_1/2_1	0.321	CN60VT40_1/4_1	0.326
VT_1/3_1	0.229	CN60VT40_1/6_1	0.357
VT_1/4_1	0.189	CN80VT20_1/4_1	1.225
CN40VT60_1/4_1	0.431	CN_1/4_1	0.267
CN40VT60_1/6_1	0.268	CN_1/6_1	0.589

Tabla 5: Índices de la homogeneidad más representativa de cada material celular.

Como se observa en la Tabla 5, ninguno de los materiales fabricados a partir de VT puro supera el valor de 0,4 lo cual significa que los materiales tienen una alta homogeneidad. Esto concuerda con lo reportado en la literatura revisada de materiales celulares fabricados a partir de VT sólido [30].

Para las estructuras de los materiales celulares fabricados a partir de la mezcla de CN y VT; se aprecia una homogeneidad intermedia. Se destaca el material fabricado con un 60 % de CN y una relación de 1:4 de acetona, con una buena homogeneidad.

Utilizando el método gráfico de clasificación comentado en el apartado “7.3.3. CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA CELULAR” se obtiene la Figura 16.

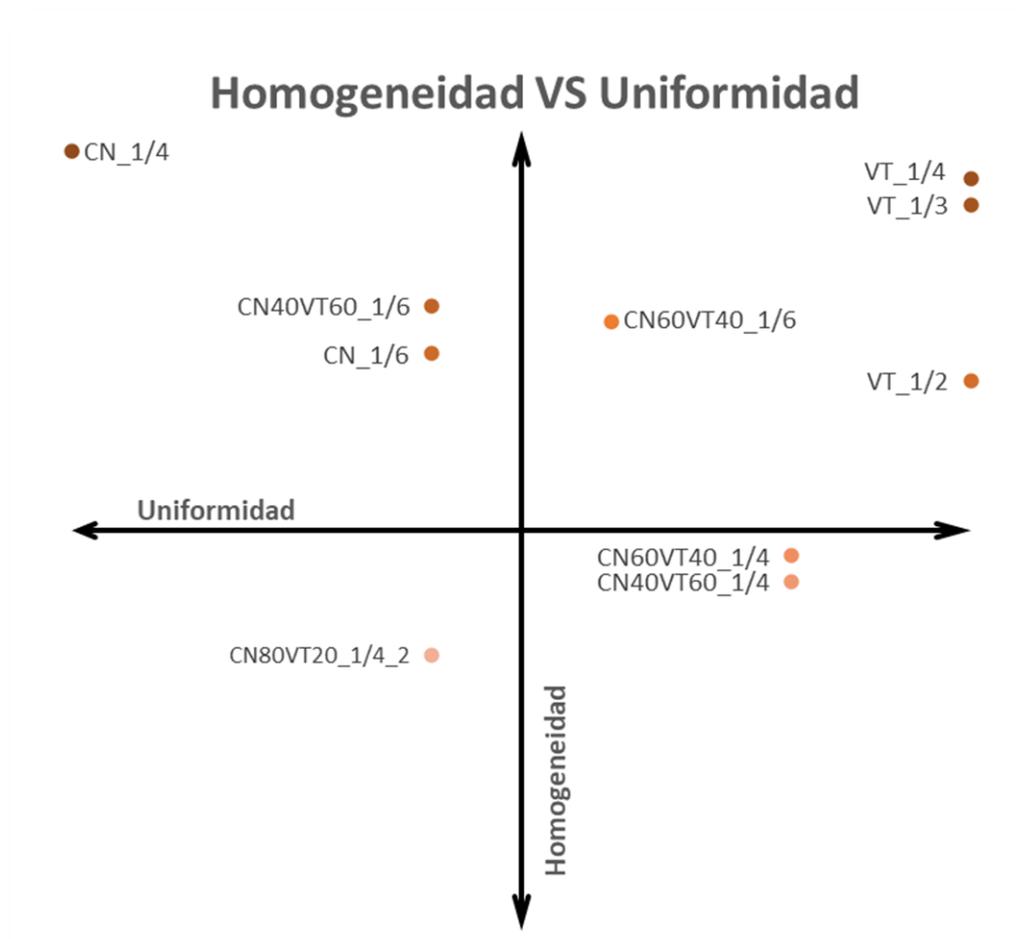


Figura 20: Gráfica que aúna la homogeneidad de las estructuras más representativas obtenidas con el SEM y la heterogeneidad de los materiales a los que pertenecen.

Se puede afirmar que los mejores materiales en el campo de la uniformidad y la homogeneidad son los fabricados a partir de VT, seguidos de cerca del CN40VT60_1/4.

Una vez explicada la uniformidad y homogeneidad de las estructuras, se procede a describir la estructura celular en cuanto a su tamaño de celda, densidad de nucleación y densidad de los distintos materiales. Para ello se utilizarán los datos de las estructuras más representativas de cada material.

8.3. ESTRUCTURAS CELULARES:

8.3.1. MATERIALES CELULARES A PARTIR DE VT:

En este apartado se presentan los resultados de caracterización propios de los materiales celulares en base de VT. Como se puede ver en la Figura 30 se han obtenido materiales homogéneos y sin defectos. Los gels de menos viscosidad se han adaptado perfectamente a la caja generando materiales celulares con la forma de esta.

A. DENSIDAD:

Se recogen las densidades relativas en la Tabla 5.

Gel ID	Viscosidad aparente	ρ_{rel} (g/cm ³)	ϕ (um)	N_0 (Núcleo/cm ³)
VT_1/2_1	Media	0.32 ± 0.01	23.88±7.65	4.38E+08
VT_1/3_1	Media	0.27 ± 0.01	44.02±10.08	1.31E+08
VT_1/4_1	Baja	0.29 ± 0.01	104.09±19.72	6.63E+06

Tabla 5: Viscosidad aparente del gel, densidad relativa, tamaño de celda y densidad de nucleación para el VT.

La Teoría de Nucleación que utiliza el concepto de “volumen libre”, comentada en el apartado “6. ESTADO DEL ARTE”; explica la relación entre la viscosidad y la densidad relativa, donde se relacionaba una baja viscosidad con una menor densidad. Esto está íntimamente ligado con el tamaño de celda y la densidad de nucleación como se explicará a continuación.

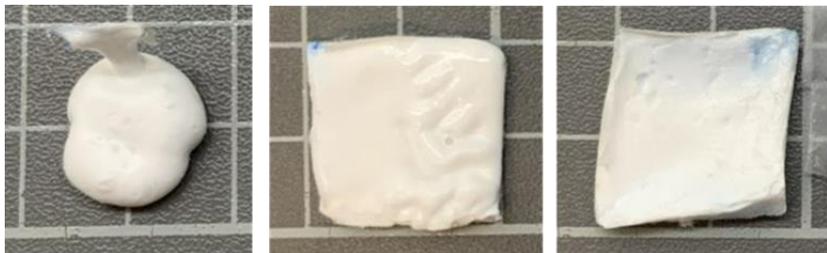


Figura 21: Materiales celulares VT_1/2, VT_1/3 y VT_1/4 respectivamente.

B. TAMAÑO DE CELDA Y DENSIDAD DE NUCLEACIÓN:

Los datos del tamaño de celda y la densidad de nucleación del material están unificados en la Tabla 5.

Como se puede ver en las imágenes (Figura 31) y se ha comentado previamente, los materiales fabricados a partir de los geles de VT presentan una gran uniformidad, indicando una buena miscibilidad con la acetona, y dejando de manifiesto que todo el material tiene una T_{geff} homogénea y por debajo de la temperatura de saturación en el momento de la despresurización.

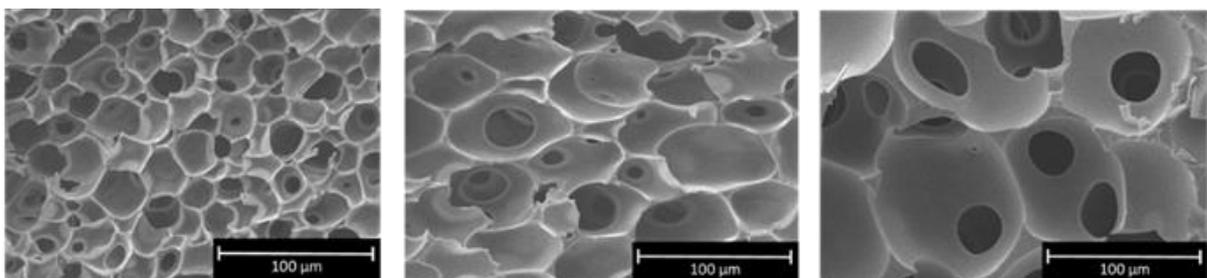


Figura 22: Estructura celular de los materiales VT_1/2, VT_1/3 y VT_1/4; respectivamente.

Para todas las celdas estudiadas se crea un histograma (Figura 19). Como se puede ver, un mayor contenido de acetona da lugar a celdas más grandes y menores densidades de nucleación, con tamaños de celda de $24 \mu\text{m}$ para el menor contenido de acetona con densidades de nucleación de $4,38 \text{ E}+08 \text{ núcleos/cm}^3$. Hasta tamaños de celda de $104 \mu\text{m}$ y densidades de nucleación de $6,63 \text{ E}+06 \text{ núcleos/cm}^3$, cuando el contenido de acetona es el máximo.

Considerando la siguiente relación geométrica (*Ecuación 12*), es claro que un menor número de celdas de mayor tamaño dará lugar a una densidad menor.

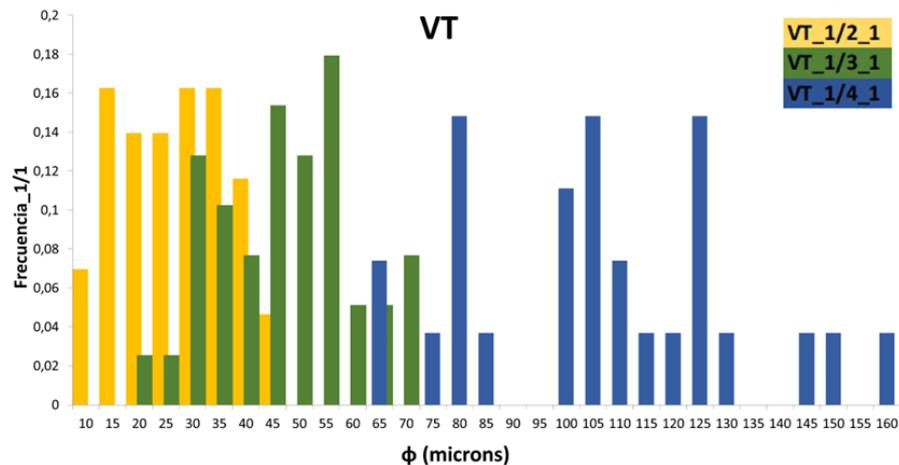


Figura 23: Histograma del tamaño de celda de los materiales celulares en base VT.

Atendiendo a la teoría del volumen de influencia, los materiales menos viscosos, tienen celdas más grandes debido a dos factores, la creación de un menor número de puntos de nucleación, y el crecimiento más rápido de los mismos, por la baja viscosidad de la matriz. A medida que se aumenta el contenido de acetona, la viscosidad menor del material da lugar a un mayor IV, formándose menos núcleos y simultáneamente a un crecimiento muy rápido de las celdas.

C. PORCENTAJE DE CELDA ABIERTA:

Como se ha comentado previamente, las estructuras generadas con los geles de VT tienen mucha uniformidad y homogeneidad. Todas ellas tienen un 100% de celda abierta a excepción del VT_1/2 con un 93%. Este salto en la estructura abierta del material se observa bien en la comparativa de la Figura 33 con la 34.

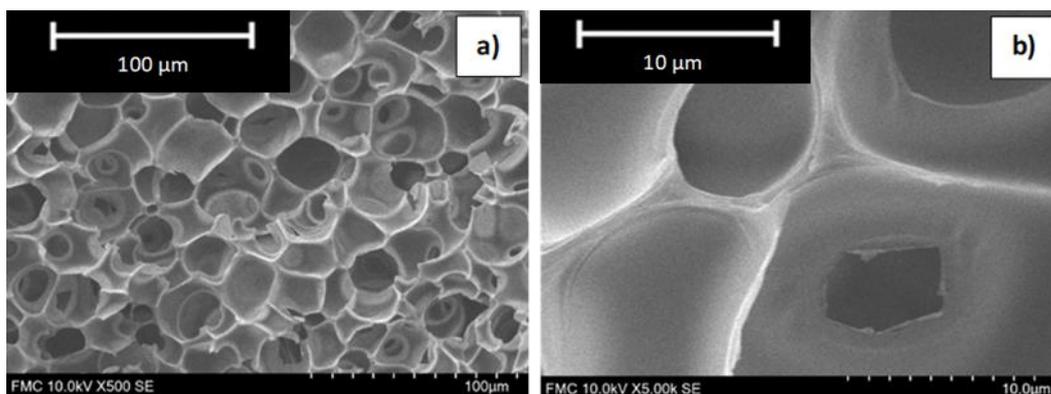


Figura 24: a) Imagen de SEM del material celular VT_1/2. b) Detalle de las conexiones entre celdas.

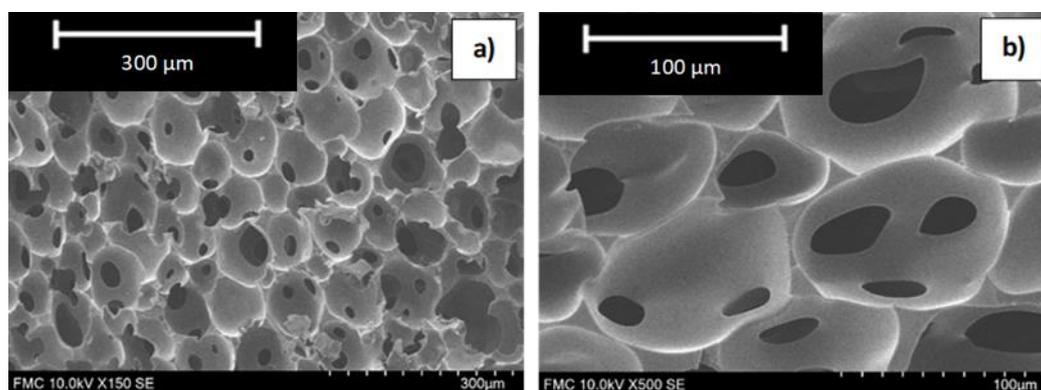


Figura 25: a) Imagen de SEM del material celular VT_1/4. b) Detalle de las conexiones entre celdas.

8.3.2. MATERIALES CELULARES A PARTIR DE CN:

En este apartado se presentan los resultados de caracterización propios de los materiales celulares en base de CN. Como se puede ver en la Figura 35 los geles no se han adaptado a su recipiente debido a su alta viscosidad, además en muchos de los casos los materiales celulares presentan una gran oquedad en su interior.

A. DENSIDAD:

Se recogen las densidades relativas en la Tabla 6. Para una viscosidad tan alta como la de los geles con CN, la relación entre la fase sólida y la fase gaseosa es muy baja, como se puede apreciar en la Tabla 6; no hay un descenso notable de la densidad relativa.

Gel ID	Viscosidad aparente	ρ_{rel} (g/cm ³)	ϕ (µm)	N_0 (Núcleo/cm ³)
CN_1/4_1	Alta	0.90 ± 0.01	0.247 ± 0.4	$5.05E+13$
CN_1/6_1	Media	0.65 ± 0.01	0.172 ± 0.3	$5.95E+13$

Tabla 6: Viscosidad aparente del gel, densidad relativa, tamaño de celda y densidad de nucleación para el CN.

Al igual que ocurriría con el polímero VT, con mayores cantidades de acetona se consigue reducir la densidad relativa de la espuma desde 0,9 hasta 0,65.

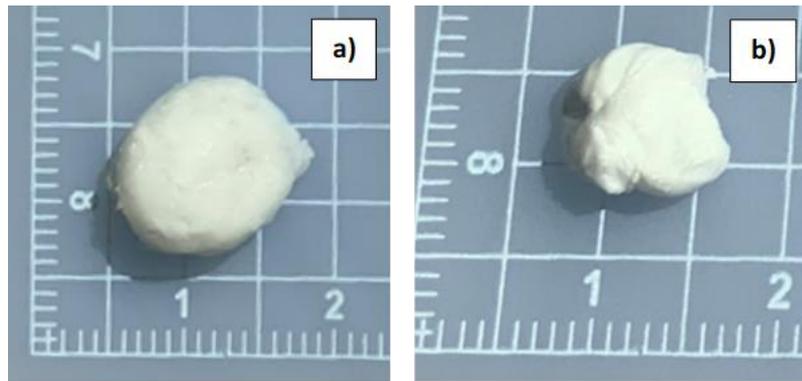


Figura 26: Materiales celulares CN_1/4 y CN_1/, respectivamente.

La viscosidad de CN es muy superior a la de VT (Tabla 1) como se ha dicho anteriormente, es por ello por lo que los materiales celulares presentan una mayor densidad relativa que los de en base VT. Además, como se ha comentado en el apartado de uniformidad, estos materiales presentan una gran fracción de material sin estructura celular (Figura 36 y 37), esto provocará que la densidad relativa no pueda reducirse. Todo ello se explica con más detalle en el próximo apartado.

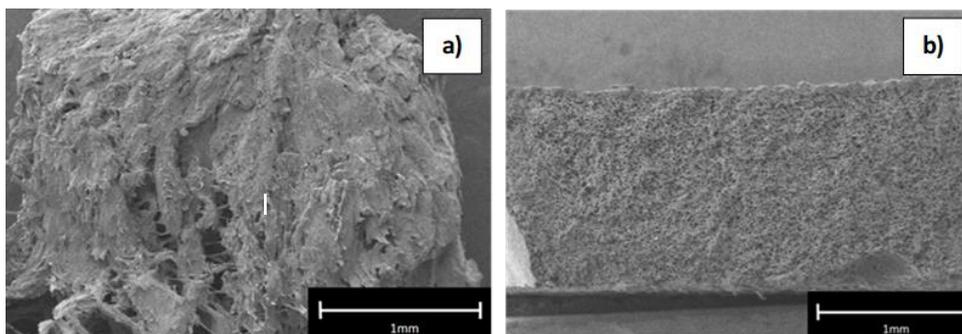


Figura 36: Imágenes de SEM del material CN_1/4 (izquierda) y VT_1/4 (derecha) a la misma escala.

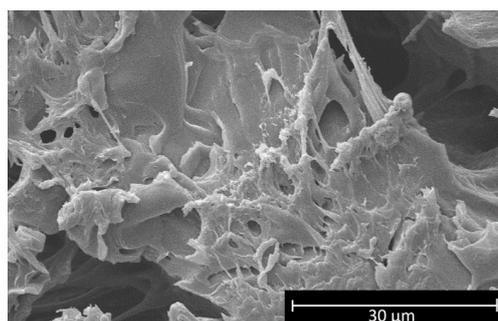


Figura 37: Imagen detalle de SEM de una zona sólida del material celular CN_1/4.

B. TAMAÑO DE CELDA Y DENSIDAD DE NUCLEACIÓN:

Como se ha indicado previamente los materiales celulares fabricados a partir de geles CN tienen una gran fracción de fase sólida. Por otro lado, las áreas que presentan estructura celular dan lugar a tamaños de celda nanométrico como se puede ver en la Figura 38 y en la Tabla 6.

Como se puede apreciar la escala de las celdas en este material es nanométrica. Con celdas de entre los 100 y los 300 nm y densidades de nucleación entre 1 y $6 \cdot 10^{13}$ núcleos/cm³.

Por otro lado, la no uniformidad de los materiales no permite sacar ninguna conclusión con respecto al cómo afecta la acetona al tamaño de celda y densidad de nucleación. Sin embargo, si se observa como cuando el contenido de acetona es mayor, la fracción de fase sólida decrece, permitiendo así el descenso que se observa en la densidad relativa.

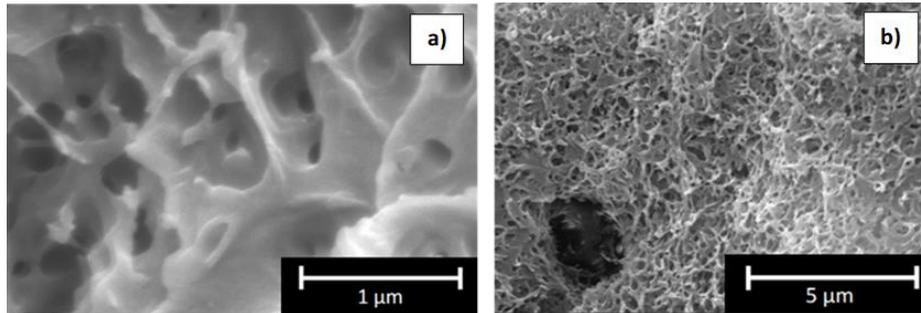


Figura 38: Imágenes de SEM de las estructuras celulares de los materiales CN_1/4 y CN_1/6; respectivamente.

Con los tamaños de celda y densidades de nucleación recogidos en la Tabla 6 se crea el histograma de la Figura 39.

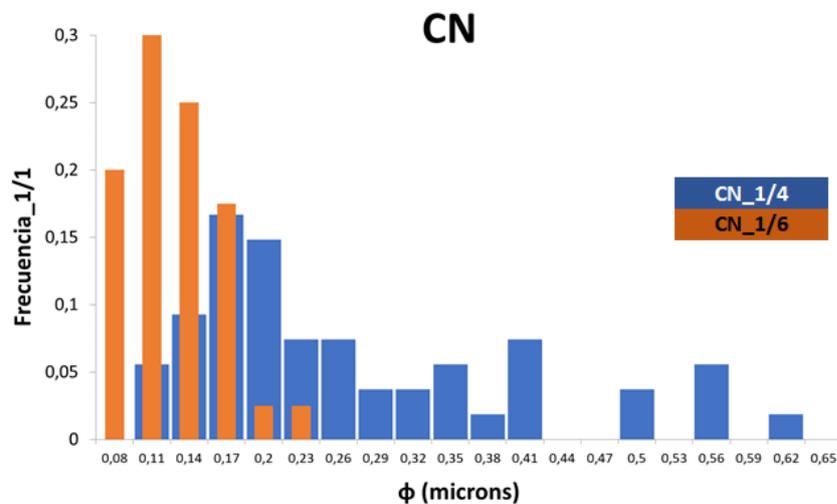


Figura 39: Histograma del tamaño de celda del material espumado a partir de 100% de CN.

Para entender todo esto hay que recurrir de nuevo a la CNT junto con la teoría del Volumen Libre. Como se ha comentado en el apartado “6. ESTADO DEL ARTE”, para generar un núcleo estable es necesario superar una barrera energética, una vez creado el núcleo su crecimiento depende de que la temperatura en la despresurización sea mayor que la temperatura de transición vítrea del material.

El alto peso molecular de CN provoca una mala miscibilidad entre el polímero y la acetona, generándose geles poco homogéneos. Las regiones del material mejor mezcladas con acetona tendrán una menor viscosidad y también darán lugar a una menor $T_{g_{eff}}$.

Con respecto a la nucleación, la viscosidad de las zonas con menor acetona puede ser tan elevada que la tensión superficial sea demasiado elevada no permitiéndose rebasar la barrera energética necesaria para la creación de los núcleos. Por otro lado, aquellas zonas donde el polímero se ha mezclado peor tendrán una mayor $T_{g_{eff}}$ impidiendo también el crecimiento de estos (Figura 40).

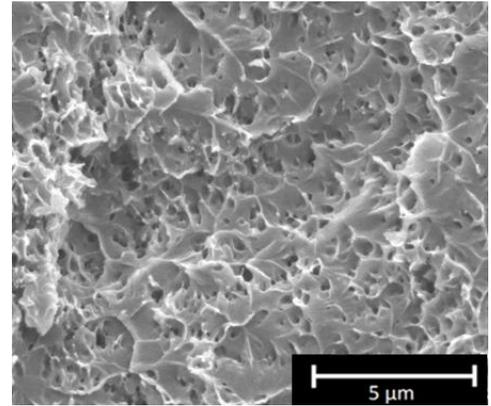


Figura 40: Poros encontrados en las imágenes de SEM del material CN_1/4.

Por el contrario, aquellas zonas donde la miscibilidad ha sido mejor, si dan lugar a una estructura celular. Estas zonas aun así tendrán una viscosidad muy elevada en comparación con los geles de VT. Como se ha comentado en el apartado “6. ESTADO DEL ARTE”, de acuerdo con la teoría planteada; una mayor viscosidad dará lugar a un mayor número de puntos de nucleación y por tanto menores tamaños de celda.

Las zonas con estructura se incrementarán a medida que el contenido de acetona crece, dando lugar a materiales con menor densidad.

C. PORCENTAJE DE CELDA ABIERTA:

Los materiales celulares en base de CN presentan muy baja uniformidad y una fase sólida muy superior a la fase gaseosa. Es por ello por lo que es complejo determinar el porcentaje de celda abierta únicamente de la estructura celular a través de la picnometría. Aun así y de acuerdo con las imágenes de SEM la estructura parece interconectada.

8.3.3. MATERIALES CELULARES A PARTIR DE VT Y CN:

Los resultados tan diferentes obtenidos con ambos polímeros puros motivan la mezcla de ambos en distintas proporciones con el objetivo de obtener estructuras intermedias. En este apartado se presentan los resultados de la caracterización de los materiales celulares fabricados a partir de diferentes proporciones de VT y CN. Para clasificar las estructuras celulares de manera más precisa, se atiende únicamente a las estructuras predominantes en cada material.

A. DENSIDADES:

Los datos de la Tabla 7 para los materiales mezcla de VT y CN, reflejan unos valores de densidad relativa; en una ventana desde 0,38 hasta 0,64. Se observa también como la densidad relativa sigue la misma tendencia explicada anteriormente en función de la viscosidad.

Gel ID	Viscosidad aparente	ρ_{rel} (g/cm ³)	ϕ (um)	N_0 (Núcleo/cm ³)
CN40VT60_1/4_2	Alta	0.56 ± 0.08	4.49±0.1.594	7.95E+10
CN40VT60_1/6_2	Baja	0.38 ± 0.02	1.901±0.0.51	6.61E+11
CN60VT40_1/4_1	Alta	0.58 ± 0.06	3.570±1.165	7.79E+10
CN60VT40_1/6_2	Media	0.44 ± 0.09	0.658±0.235	2.08E+12
CN80VT20_1/4_1	Alta	0.64 ± 0.01	1.264±1.55	1.31E+12

Tabla 7: Viscosidad aparente del gel, densidad relativa, tamaño de celda y densidad de nucleación para CN y VT mezcla.

En este caso, se observa una mayor densidad relativa para un mayor contenido en CN; y menor, para mayor contenido en acetona (Figura 40). Los materiales celulares fabricados mezclando CN y VT presentan cierta uniformidad media a nivel macroscópico (Figura 42). Siendo ambos materiales con relaciones 1:6 de acetona los que cuentan con mejor homogeneidad y por el contrario los de 1:4 con mejor uniformidad. El caso del CN80VT20 es una excepción en esto debido a la gran cantidad de CN en su formulación.

La densidad más baja de 0.38 coincide con la estructura más uniforme y homogénea del CN40VT_1/6. Esto se explica dado que es el material con menos CN y más acetona de los fabricados mezclando ambos PMMAs (Figura 42 y 43). Teniendo como resultado más proporción de fase gas y bajando su densidad relativa.

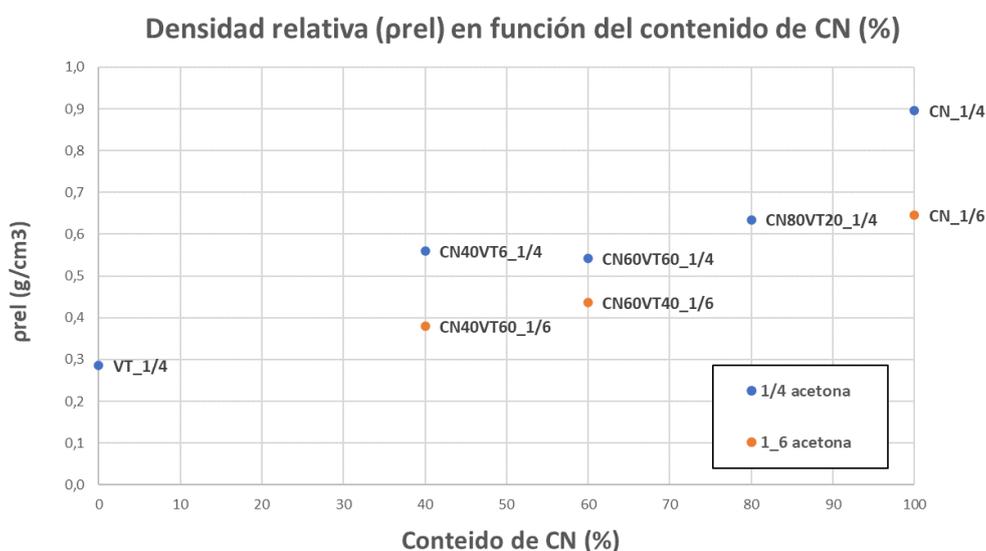


Figura 41: Gráfica de las densidades relativas de los materiales celulares en función del contenido en CN.



Figura 42: Materiales celulares **a)** CN40VT60_1/4. **b)** CN40VT60_1/6. **c)** CN60VT40_1/4. **d)** CN60VT40_1/6. **e)** CN80VT20_1/4.

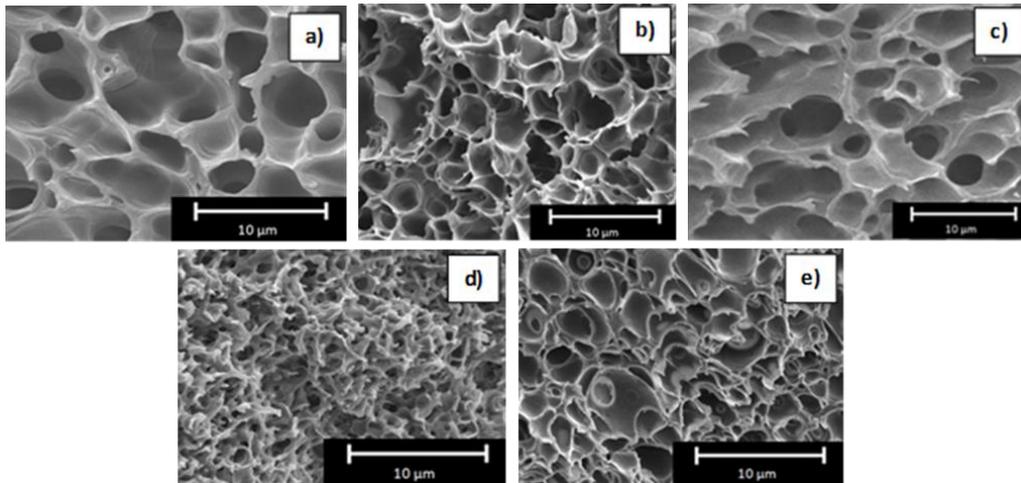


Figura 43: Imágenes de SEM de las estructuras más representativas de los materiales celulares **a)** CN40VT60_1/4. **b)** CN40VT60_1/6. **c)** CN60VT40_1/4. **d)** CN60VT40_1/6. **e)** CN80VT20_1/4.

B. TAMAÑO DE CELDA Y DENSIDAD DE NUCLEACIÓN:

A nivel estructural, se pueden observar grandes burbujas macroscópicas. Entre ellas aparece una celular micro o nanocelular, que se encuentra en los volúmenes acotados por celdas macroscópicas observables a simple vista (Figura 44).

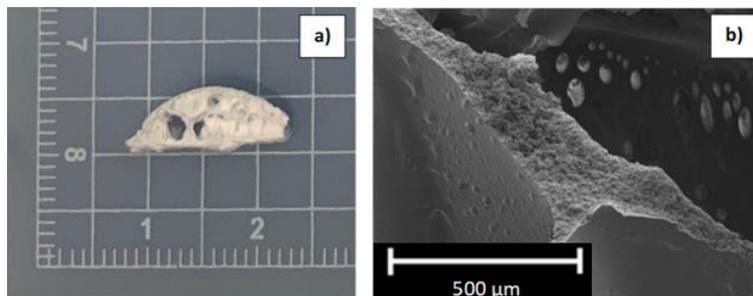


Figura 44: **a)** Sección transversal del material CN40VT60_1/4. **b)** Sección entre dos burbujas donde se observa estructura celular.

Tras el análisis de las imágenes de SEM, los tamaños de celda medidos generan los histogramas agrupados en la Figura 44. Los tamaños de celda medios y las densidades de nucleación están recogidos en la Tabla 7.

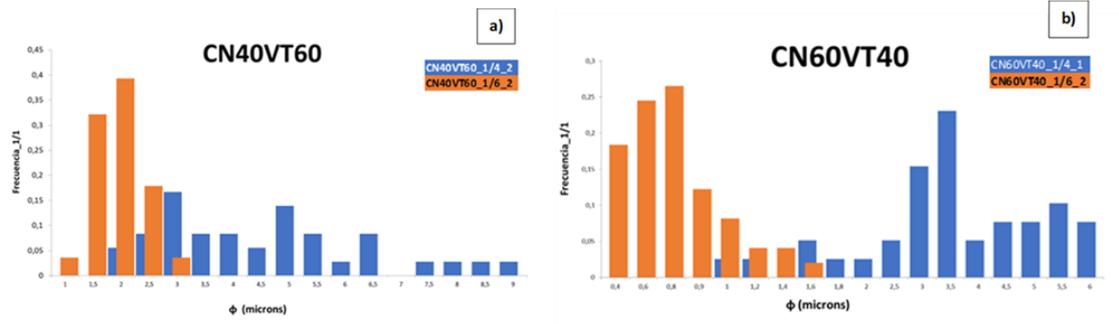


Figura 44: a) Histograma del material CN40VT60. b) Histograma del material CN60VT40.

Como se puede apreciar los materiales mezcla de CN y VT tiene una mayor variedad en sus estructuras que los materiales obtenidos sin mezclar los PMMAs. Con tamaños de celdas medios entre los 600 nm y los 4,5 μm y densidades de nucleación entre $7,9 \cdot 10^{10}$ y $2,1 \cdot 10^{12}$ núcleos/cm³.

Los datos obtenidos sugieren que para mayores contenidos de CN en la mezcla y de acetona, se consigue reducir el tamaño de celda. De forma similar para un mayor contenido de acetona en un porcentaje fijo de CN; la densidad de nucleación aumenta. Esto queda claro juntando todos los datos de los materiales en las Figuras 42 en el histograma de la Figura 45.

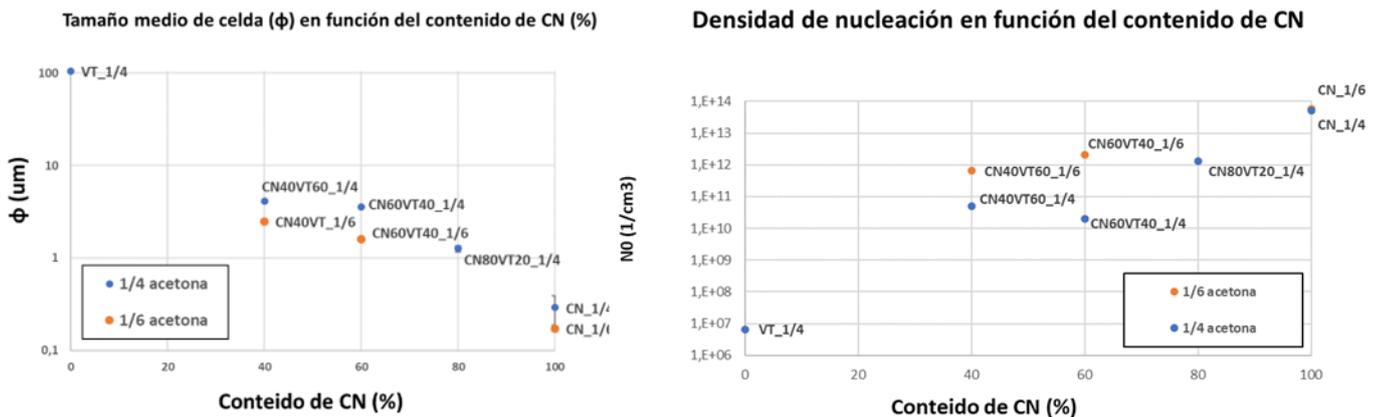


Figura 45: a) Gráfica del tamaño de celda medio frente al contenido de CN. b) Gráfica de la densidad de nucleación frente al contenido de CN.

C. PORCENTAJE DE CELDA ABIERTA:

Todos los materiales celulares fabricados a partir de los geles en base de la mezcla de CN y VT contienen un 100% de celda abierta (Figura 46).

Se puede decir que existe una ventana para la cual los materiales celulares tienen unas características aceptables de tamaño de celda y densidad de nucleación junto con una gran uniformidad y homogeneidad, siendo el CN60VT40_1/6 el máximo exponente.

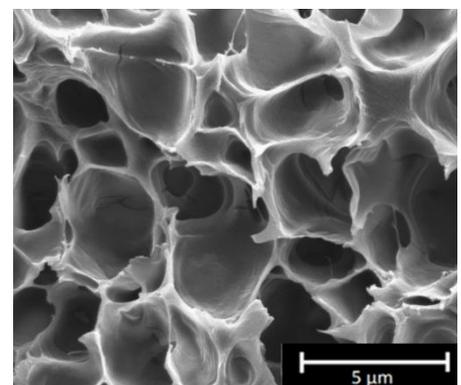


Figura 27: Celda abierta en el material celular CN40VT60_1/6.

8.4. EXTRAS:

8.4.1. ANISOTROPÍA:

La fabricación de materiales celulares a partir de geles de PMMA supone la posibilidad de generar estructuras anisotrópicas de forma controlada.

Como se ha dicho con anterioridad, la anisotropía da cuenta de la isotropía de las celdas, es decir si presentan una dirección de crecimiento preferente o no. El control de la anisotropía en materiales micro y nanocelulares generados por espumado por disolución de gas, es complejo.

En la literatura, la anisotropía se genera habitualmente por medio de la introducción de una segunda fase, como es el caso del trabajo de Bernardo et al. [31] donde se genera una gran anisotropía introduciendo sepiolitas, partículas aciculares .

Sin embargo, el hecho de disponer de un gel permite depositar el mismo en una cierta dirección, haciendo que las celdas resultantes tras el espumado presenten una gran anisotropía como se muestra en la Figura 47.

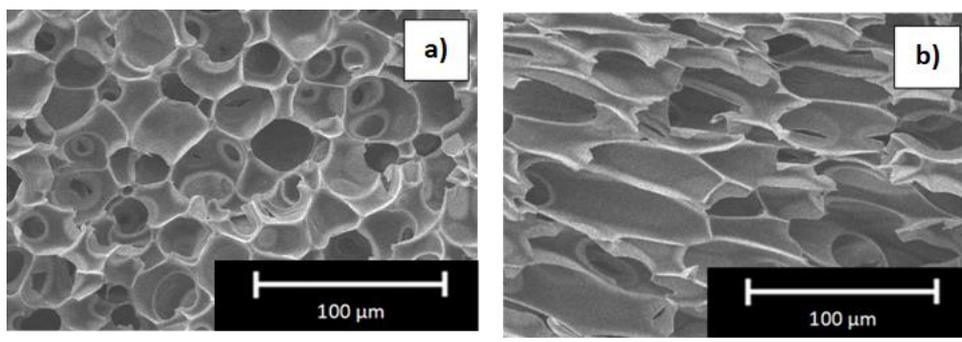


Figura 28: Imágenes de SEM a) VT_1/2 isotrópico. b) VT_1/2 anisótropo.

La base de este efecto son las tensiones que se crean en el gel al depositarlo en la caja de papel de filtro y meterlo en el autoclave. Estas modificaciones en la disposición de las cadenas del polímero dentro del gel se pueden conseguir arrastrándolo, aplastándolo o sometiéndolo a un movimiento de desplazamiento entre dos superficies planas (Figura 48).



Figura 29: Esquema del procesado de un gel con anisotropía.

El cambio en el factor de la anisotropía celular resultante en estos últimos casos es de aproximadamente el doble. La Tabla 5 muestra esta variación en dicho término entre el material anisotrópico y el isotrópico. Este método de fabricación puede ser muy útil para aplicaciones en las que se necesite explícitamente un material anisotrópico.

Gel ID	Y/X
VT_1/2_1	1.00
VT_1/2_BIS_1	0.45

Tabla 6: Anisotropía celular del material original VT_1/2 y el anisotrópico VT_1/2_BIS_1.

8.4.2. MEJORA Y OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO PARA GELES MUY VISCOSOS:

Una parte muy importante de este trabajo ha sido la puesta a punto del proceso de producción. El mezclado de los geles, así como la deposición de estos en los contenedores para realizar el espumado; es una tarea compleja sin explorar en la literatura. El método explicado previamente es el resultado de una gran optimización en comparación con los test realizados como prueba de concepto. Sin embargo, este no permitía la fabricación de geles de alta viscosidad. Esto se debe a que, para estos materiales, la extracción del gel del bote daba lugar a grandes burbujas macroscópicas que se traducían en defectos tras el espumado.

Esto acaba degenerando en materiales muy poco uniformes al crear estructuras amorfas y celdas macroscópicas. Para tener acceso a caracterizar estos materiales y evitar este efecto se ha desarrollado una mejora y optimización del método.

La idea es no alterar el gel al sacarlo con la espátula, como se ha hecho para otras muestras. Por eso la clave está en sustituir el bote mezclador por una jeringuilla modificada (Figura 49) que posteriormente nos permita aplicar el gel sobre la superficie de la caja de papel de filtro a modo de émbolo.

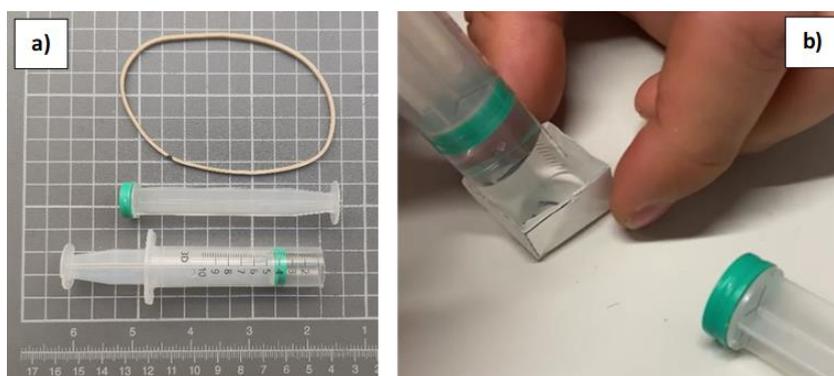


Figura 30: a) Partes que conforman el aplicador para geles de alta viscosidad: jeringuilla modificada, émbolo extra y goma de oficina. b) Proceso de aplicación el gel CN80VT20_1/4 sobre la caja de papel de filtro.

Con este método se ha tenido acceso a la fabricación del material celular CN80VT20_1/4, que de otra manera no habría podido ser generado sin obtener una muestra mayoritariamente amorfa (Figura 50).

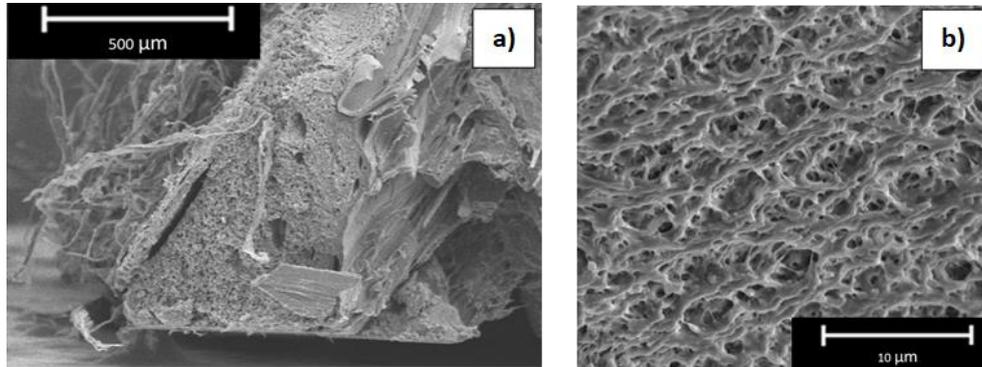


Figura 31: a) Imagen de SEM donde se puede apreciar un aumento en la uniformidad estructural del material CN80VT20_1/4 inyectado con jeringuilla. b) Ampliación.

El agitado e inyectado del gel mediante la jeringuilla nos permite obtener además mucha mayor uniformidad en las estructuras generadas. Se puede observar en las imágenes de SEM (Figura 51) como para el mismo gel CN60VT_1/4, este método es capaz de crear mayor cantidad de estructura celular frente a la parte sólida.

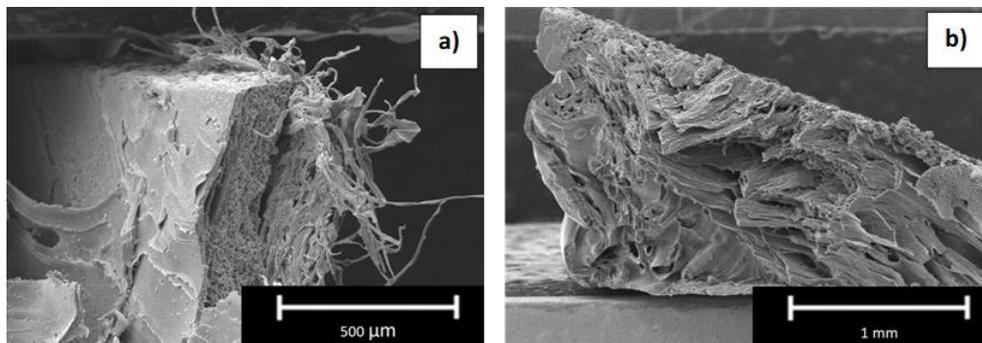


Figura 32: a) Material celular CN60VT40_1/4 fabricado con el método de la jeringuilla. b) Material celular CN60VT40_1/4 extraído con la espátula del bote mezclador.

Este método de fabricación también genera estructuras celulares mucho más homogéneas. Se puede apreciar en la Figura 52 como el método de la jeringuilla agrupa sus tamaños de celda entorno a las pocas unidades de micras, disminuyendo el término de desviación estándar.

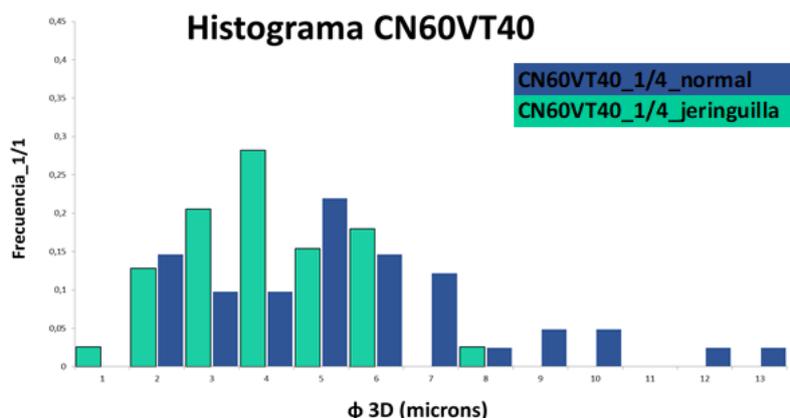


Figura 33: Histograma agrupado para los diferentes materiales CN60VT40, con 1/4 y con 1/4 de acetona con el método de la jeringuilla.

Por lo que el término de la homogeneidad también se ve reducido de gran manera, al igual que el del tamaño de celda medio (Tabla 8). Este método por inyección puede ser escalado a nivel industrial con facilidad generando incluso piezas por inyección y moldeo.

Gel ID	SD/φ (um)	φ (um)
CN60VT40_1/4	1.06±0,01	4,96
CN60VT40_1/4_jeringuilla	0.326±0	3,57

Tabla 7: Homogeneidad de los materiales CN60VT40_1/4 con y sin el uso del método de inyección.

9. CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO:

En primer lugar, se puede afirmar que se han cumplido los principales objetivos de este trabajo, la producción de materiales celulares micro y nanocelulares de celda abierta a partir de geles en base de PMMA con acetona y su posterior caracterización.

La caracterización tanto de los PMMAs sólidos, de los geles como de las estructuras celulares, ha permitido relacionar de manera clara la relación entre la fabricación y los productos obtenidos. Se puede afirmar que la ventana de fabricación que aporta este método de espumado de geles genera un gran abanico de materiales resultantes.

El rango de densidades relativas alcanzadas oscila entre 0,27 y 0,9; colocando a estos materiales en la zona alta, media y baja de esta clasificación. Para las estructuras celulares, se han conseguido tamaños de celda medios de entre 172 nm y 104 μm y densidades de nucleación entre $6,63 \cdot 10^6$ y $5,95 \cdot 10^{13}$ núcleos/cm³. Por lo que son materiales frontera entre lo micro y lo nanocelular.

Se ha demostrado que la Teoría Clásica de Nucleación Homogénea basada en el concepto de Volumen de Influencia explica la mayoría de los procesos que ocurren durante el espumado de los geles. De manera general, se ha observado que una menor viscosidad en la matriz del gel

genera estructuras con mayores tamaños de celda y menores densidades de nucleación. Esta menor viscosidad se puede alcanzar con PMMAs menos viscosos como el VT (menos proporción de CN al mezclarlos) o con mayores proporciones de acetona.

Por otro lado, se ha demostrado que es posible fabricar materiales celulares con muy alto porcentaje de celda abierta sin añadir ningún agente externo al gel inicial además de una reducción muy significativa del tiempo de fabricación en comparación con el proceso habitual. También se ha conseguido mejorar el método de fabricación, ampliando las posibilidades de ir más allá del 80% de CN y seguir manteniendo estructura celular. Además, se ha creado una manera deliberada de fabricar materiales celulares anisotrópicos sin añadir ningún agente externo de nuevo.

Para finalizar, se plantean las siguientes líneas de trabajo futuro:

- Aumentar la uniformidad y homogeneidad de las estructuras celulares.
- Espumar las muestras purgando la atmósfera del autoclave para que la acetona excedente no disuelva las muestras una vez fabricadas.
- Probar a hacer geles con PMMAs menos viscosos que el CN y el VT.
- Fabricar muestras con más presencia de estructura nanocelular que microcelular.
- Reducir la densidad relativa sin que esto perjudique al descenso en el tamaño de celda y densidad de nucleación.

BIBLIOGRAFÍA:

- [1] Martini-Vvedensky, J. J. E.; Suh, N. N. P.; Waldman, F. F. a. Microcellular closed cell foams and their method of manufacture. *US Patent 4,473,665* **1984**.
- [2] J. Martín-de León, V. Bernardo, and M. Ángel Rodríguez-Pérez, "Low density nanocellular polymers based on PMMA produced by gas dissolution foaming: Fabrication and cellular structure characterization," *Polymers (Basel)*, vol. 8, no. 7, Jul. 2016, doi: 10.3390/polym8070265.
- [3] D. I. Collias, D. G. Baird, R. J. . Borggreve. Impact toughening of polycarbonate by microcellular foaming. *Polymer (Guildf)*. **1994**, 35, 3978.
- [4] R. P. Juntunen, V. Kumar, J. E. Weller, W. P. Bezubic. Impact strength of high density microcellular poly(vinyl chloride) foams. *J. Vinyl Addit. Technol.* **2000**, 6, 93.
- [5] B. Notario, J. Pinto, E. Solorzano, J. A. De Saja, M. Dumon, M. A. Rodriguez-Perez. Experimental validation of the Knudsen effect in nanocellular polymeric foams. *Polym. (United Kingdom)* **2015**, 56, 57.
- [6] D. Miller and V. Kumar, "Microcellular and nanocellular solid-state polyetherimide (PEI) foams using sub-critical carbon dioxide II. Tensile and impact properties," *Polymer (Guildf)*, vol. 52, no. 13, 2011, doi: 10.1016/j.polymer.2011.04.049.
- [7] J. Martín-de León, V. Bernardo, and M. Á. Rodríguez-Pérez, "Nanocellular polymers: The challenge of creating cells in the nanoscale," *Materials*, vol. 12, no. 5. 2019. doi: 10.3390/MA12050797.
- [8] J. Martín-de León, J. L. Pura, V. Bernardo, and M. Á. Rodríguez-Pérez, "Transparent nanocellular PMMA: Characterization and modeling of the optical properties," *Polymer (Guildf)*, vol. 170, 2019, doi: 10.1016/j.polymer.2019.03.010.
- [9] V. Bernardo, J. Martín-de León, E. Laguna-Gutiérrez, M. Á. Rodríguez-Pérez, *Eur. Polym. J.* 96, 10–26 (2017).
- [10] J. S. Colton, N. N. P. Suh. The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part II: Experimental Results and discussion. *Polym. Eng. Sci.* **1987**, 27, 493.
- [11] P. Spitael, C. W. Macosko, R. B. McClurg. Block copolymer micelles for nucleation of microcellular thermoplastic foams. *Macromolecules* **2004**, 37, 6874.
- [12] Martín-De León J and M. Ángel Rodríguez-Pérez, "TESIS DOCTORAL: UNDERSTANDING THE PRODUCTION PROCESS OF NANOCELLULAR POLYMERS BASED ON PMMA DRIVEN BY A HOMOGENEOUS NUCLEATION."
- [13] J. S. Colton, N. N. P. Suh. The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part II: Experimental Results and discussion. *Polym. Eng. Sci.* **1987**, 27, 493.

- [14] R. Oberhoffer and A. Müller, "PRODUCTION OF POROUS MATERIALS BY THE EXPANSION OF POLYMER GELS," 2014.
- [15] J. Martín-de León, P. Cimavilla-Román, V. Bernardo, E. Solórzano, N. Kardjilov, and M. A. Rodríguez-Pérez, "Cold neutron transmission for the in-situ analysis of the gas diffusion in polymers," *Journal of Supercritical Fluids*, vol. 177, 2021, doi: 10.1016/j.supflu.2021.105331.
- [16] M. Ángel and R. Pérez, "TESIS DOCTORAL: UNDERSTANDING THE PRODUCTION PROCESS OF NANOCELLULAR POLYMERS BASED ON PMMA DRIVEN BY A HOMOGENEOUS NUCLEATION."
- [17] J. Martín-de León, V. Bernardo, and M. Á. Rodríguez-Pérez, "Low density nanocellular polymers based on PMMA produced by gas dissolution foaming: Fabrication and cellular structure characterization," *Polymers (Basel)*, vol. 8, no. 7, p. 265, Jul. 2016, doi: 10.3390/polym8070265.
- [18] S.-K. Yeh, N. M. Demewoz, and V. Kurniawan, "Controlling the structure and density of PMMA bimodal nanocellular foam by blending different molecular weights," *Polym Test*, vol. 93, 2021, doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.107004.
- [19] O. E. Philippova and A. R. Khokhlov, "Polymer Gels," *Polymer Science: A Comprehensive Reference, 10 Volume Set*, vol. 1, pp. 339–366, 2012, doi: 10.1016/B978-0-444-53349-4.00014-5.
- [20] M. Ángel and R. Pérez, "TESIS DOCTORAL: PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF NANOCELLULAR POLYMERS BASED ON NANOSTRUCTURED PMMA BLENDS AND PMMA NANOCOMPOSITES Presentada por Victoria Bernardo García para optar al grado de Doctora por la Universidad de Valladolid."
- [21] D. C. Venerus, N. Yala, and B. Bernstein, "Analysis of diffusion-induced bubble growth in viscoelastic liquids," *J Nonnewton Fluid Mech*, vol. 75, no. 1, 1998, doi: 10.1016/S0377-0257(97)00076-1.
- [22] J. R. Street, "The Rheology of Phase Growth in Elastic Liquids," *Transactions of the Society of Rheology*, vol. 12, no. 1, 1968, doi: 10.1122/1.549101.
- [23] M. Amon and C. D. Denson, "A study of the dynamics of foam growth: Analysis of the growth of closely spaced spherical bubbles," *Polym Eng Sci*, vol. 24, no. 13, 1984, doi: 10.1002/pen.760241306.
- [24] J. R. Street, A. L. Fricke, L. P. Reiss, A. L. Fricke, and L. P. Reiss, "Dynamics of Phase Growth in Viscous, Non-Newtonian Liquids: Initial Stages of Growth," *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 10, no. 1, 1971, doi: 10.1021/i160037a011.
- [25] M. A. Shafi, J. G. Lee, and R. W. Flumerfelt, "Prediction of cellular structure in free expansion polymer foam processing," *Polym Eng Sci*, vol. 36, no. 14, 1996, doi: 10.1002/pen.10591.

- [26] I. Khan, D. Adrian, and S. Costeux, "A model to predict the cell density and cell size distribution in nano-cellular foams," *Chem Eng Sci*, vol. 138, 2015, doi: 10.1016/j.ces.2015.08.029.
- [27] Kumar, V.; Suh, N. P. A process for making microcellular parts. *Polymer Engineering & Science* 1990, 30, 1323–1329.
- [28] H. J. Staehle and C. Sekundo, "The Origins of Acrylates and Adhesive Technologies in Dentistry.," *J Adhes Dent*, vol. 23, no. 5, pp. 397–406, 2021, doi: 10.3290/j.jad.b2000209.
- [29] J. Pinto, E. Solórzano, M. A. Rodríguez-Perez, and J. A. de Saja, "Characterization of the cellular structure based on user-interactive image analysis procedures," *Journal of Cellular Plastics*, vol. 49, no. 6, pp. 555–575, 2013, doi: 10.1177/0021955X13503847.
- [30] S. K. Yeh, N. M. Demewoz, and V. Kurniawan, "Controlling the structure and density of PMMA bimodal nanocellular foam by blending different molecular weights," *Polym Test*, vol. 93, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.polymertesting.2020.107004.
- [31] V. Bernardo, J. Martín-de León, and M. A. Rodríguez-Perez, "Anisotropy in nanocellular polymers promoted by the addition of needle-like sepiolites," *Polym Int*, vol. 68, no. 6, 2019, doi: 10.1002/pi.5813.