



---

# Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

**Grado en Física**

**Fabricación y caracterización de polímeros nanocelulares bajo  
condiciones extremas**

Presentado por:

***Miguel López Miguel***

Tutelado por:

***Judith Martín de León***

***Miguel Ángel Rodríguez Pérez***

*Valladolid, julio de 2024*



## **AGRADECIMIENTOS**

Me gustaría empezar dándoles las gracias a mis tutores por confiar en mí. A Miguel Ángel, por darme la oportunidad de trabajar con CellMat, y a Judith por todo el apoyo que me ha brindado y por todo el tiempo que me ha dedicado, tanto en el laboratorio como fuera de él. Ha hecho más fácil este camino que tanto me ha costado recorrer.

Por supuesto, gracias también a mis padres, a mi hermana, a mis abuelos, a mis tíos. A mi familia, por estar siempre conmigo de forma incondicional. Gracias por vuestra paciencia, no podría seguir sin vosotros.

En general, estoy agradecido por todas las personas que me rodean. Vosotros sabéis quiénes sois. Esto también va por vosotros.

En definitiva, gracias.



## **I. RESUMEN**

El objetivo de este trabajo es el estudio de la fabricación y caracterización de polímeros nanocelulares en base polimetilmetacrilato (PMMA) a través del espumado por disolución de gas bajo condiciones extremas, empleando para ello tres grados distintos de PMMA.

Para llevar a cabo el estudio, se han modificado dos parámetros: la presión de saturación y la temperatura de espumado. De esta forma, se han explorado dos presiones diferentes: 40 y 50 MPa. Para la temperatura de espumado se han empleado temperaturas de 24°C (temperatura ambiente), 40, 60 y 80°C.

Finalmente se realizará una exposición de las principales conclusiones obtenidas en la elaboración y el estudio del tema.

## **II. ABSTRACT**

The aim of this work is to study the fabrication and characterization of nanocellular polymers based on polymethyl methacrylate (PMMA) through gas dissolution foaming under extreme conditions, using three different grades of PMMA.

To carry out the study, two parameters have been modified: saturation pressure and foaming temperature. In this way, two different pressures have been explored: 40 and 50 MPa. For the foaming temperature, temperatures of 24°C (room temperature), 40, 60, and 80°C have been used.

Finally, the main conclusions obtained from the development and study of the topic will be presented.

## ÍNDICE:

I.	RESUMEN .....	5
II.	ABSTRACT .....	5
III.	INTRODUCCIÓN .....	8
IV.	MARCO DE TRABAJO .....	10
V.	OBJETIVOS .....	11
VI.	ESTADO DEL ARTE .....	12
	• INTRODUCCIÓN .....	12
	• POLÍMEROS CELULARES. PARÁMETROS QUE DEFINEN LA ESTRUCTURA CELULAR.....	12
	• PARÁMETROS DE CARACTERIZACIÓN .....	13
	• MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE POLÍMEROS NANOCELULARES.....	15
	○ Método de espumado por disolución de gas. ....	16
	• INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE SATURACIÓN.....	18
	○ Solubilidad.....	18
	○ Difusividad .....	20
VII.	DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	21
	• MATERIALES.....	21
	• PRODUCCIÓN DE MATERIALES CELULARES.....	22
	○ Producción de las muestras sólidas .....	22
	○ Producción de los materiales celulares .....	22
	○ Técnicas de caracterización .....	23
VIII.	PRESENTACIÓN DE RESULTADOS .....	27
	• SOLUBILIDAD Y DIFUSIVIDAD .....	27
	• CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA CELULAR .....	29
	○ Densidad relativa .....	29
	○ Tamaño de celda y densidad de nucleación .....	31
	○ Comparación con resultados anteriores.....	34
IX.	CONCLUSIONES .....	35
X.	BIBLIOGRAFÍA.....	37



### III. INTRODUCCIÓN

En el campo de la física de materiales, los avances en la nanotecnología han llevado al desarrollo de materiales innovadores con propiedades excepcionales, siendo uno de estos materiales los polímeros celulares.

Los materiales celulares son materiales bifásicos que constan de una matriz sólida y una fase gaseosa. En el caso de las espumas poliméricas, la fase sólida está compuesta por un polímero. Estos materiales se clasifican según el tamaño de sus células, lo que nos permite hablar de materiales celulares convencionales, microcelulares y nanocelulares.

En la década de 1980, en el Instituto de Tecnología de Massachusetts (MIT), se realizó un importante descubrimiento: los polímeros microcelulares. Este hallazgo supuso un avance significativo en el campo de los polímeros celulares debido a sus propiedades mecánicas mejoradas, mayor estabilidad térmica y mayor capacidad de aislamiento en comparación con los polímeros celulares convencionales.

A partir de este descubrimiento, el campo de la ciencia de los materiales celulares se ha dedicado a buscar formas de reducir el tamaño de las celdas con el objetivo de obtener materiales con propiedades aún mejores. Esta búsqueda de la reducción del tamaño de las celdas condujo al descubrimiento de los materiales nanocelulares.

Los polímeros nanocelulares se caracterizan por tener una estructura celular interna, compuesta por pequeñas celdas que se distribuyen de manera regular en la matriz polimérica. Estas celdas tienen dimensiones en el rango de los nanómetros, lo que confiere a estos materiales una alta superficie específica y una relación única entre la cantidad de material y su volumen.

La fabricación de polímeros nanocelulares implica técnicas avanzadas de procesamiento y control preciso de parámetros, como la temperatura, presión y la relación entre los componentes poliméricos. Estas técnicas permiten la formación de la estructura celular a nanoescala y la incorporación de diferentes aditivos, como cargas inorgánicas, que pueden mejorar aún más las propiedades del material.

Se trata de una línea de investigación reciente; no obstante, las propiedades de estos polímeros son objeto de intensa investigación debido a su gran potencial en diversas aplicaciones. Estos materiales exhiben una combinación única de resistencia mecánica, rigidez y tenacidad, así como



ofrecer una baja densidad que resulta muy útil para adaptarse a las necesidades industriales modernas, cada vez más exigentes. Además, pueden ofrecer una excelente resistencia al impacto, a la fatiga y a la propagación de grietas, lo que los convierte en candidatos prometedores para aplicaciones en la industria automotriz, aeroespacial o biomédica, entre muchas otras.

En este trabajo, exploraremos las características obtenidas al fabricar este tipo de polímeros en condiciones de altas presiones y temperaturas para estudiar su viabilidad.

#### **IV. MARCO DE TRABAJO**

En este trabajo, supervisado por la Dra. Judith Martín de León y el Dr. Miguel Ángel Rodríguez Pérez, se siguen las líneas de investigación del Laboratorio de Materiales Celulares (CellMat) ([www.cellmat.es](http://www.cellmat.es)), perteneciente al Departamento de Física de la Materia Condensada, Cristalografía y Mineralogía de la Universidad de Valladolid.

Fundado en 1999 por el profesor Dr. Miguel Ángel Rodríguez Pérez y el profesor Dr. José Antonio de Saja con el objetivo de investigar materiales celulares, este grupo participa en diferentes líneas de trabajo, entre las que destacan la investigación sobre materiales celulares en base aluminio, materiales microcelulares, o las cinco líneas principales de investigación que actualmente se desarrollan en el laboratorio, nanocompuestos celulares, materiales celulares basados en bioplásticos, espumas de poliuretano, materiales multifuncionales y polímeros nanocelulares.

En este trabajo se busca aportar conocimiento a esta última línea de investigación, intentando optimizar los parámetros de producción de materiales en base PMMA (polimetilmetacrilato).

## V. OBJETIVOS

Como ya se ha comentado anteriormente, este trabajo se centra en el área de los materiales nanocelulares y tiene como origen la falta de conocimiento en esta área debido al reciente desarrollo de estos materiales. Con esta investigación se persigue explorar rangos de condiciones de proceso no reportados en la literatura con PMMA de distinta viscosidad.

Y para ello en el presente trabajo se han propuesto los siguientes objetivos:

- Optimizar las condiciones de producción de materiales nanocelulares a través del método de espumado por disolución de gas, en particular la **presión de saturación y la temperatura de espumado**.
- Calcular la **difusividad y la solubilidad** para diferentes materiales.
- Determinar su **densidad y su estructura celular**.

## VI. ESTADO DEL ARTE

- INTRODUCCIÓN

Este capítulo recoge los conceptos esenciales y definiciones necesarias para comprender este trabajo, describiendo así los polímeros celulares, y en particular los nanocelulares. También se estudiarán los parámetros que definen su estructura celular.

- POLÍMEROS CELULARES. PARÁMETROS QUE DEFINEN LA ESTRUCTURA CELULAR

Antes de empezar, es necesario definir el concepto de material celular. Un material celular es un material bifásico en el que una fase gaseosa está dispersa en una matriz sólida continua conformada por un polímero. [1] (ver Figura I)

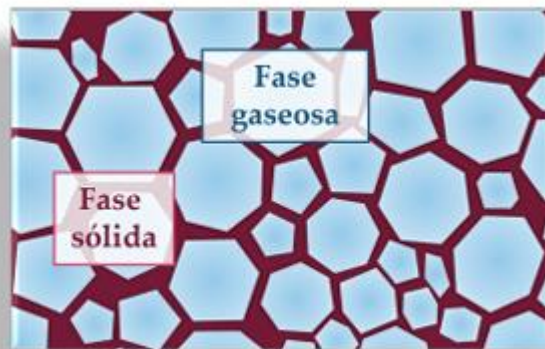


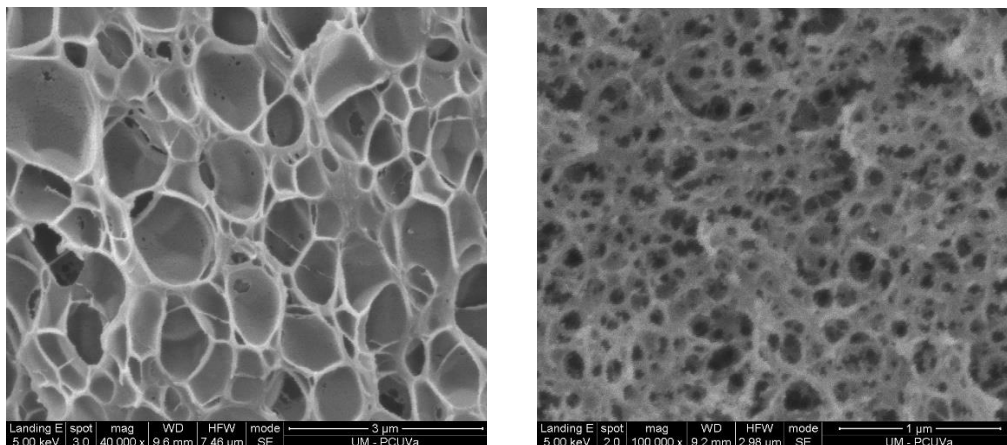
Figura I: Estructura de un material celular

En este trabajo, la matriz del material celular empleada es un polímero, por lo que a partir de este momento centraremos nuestra atención en los materiales celulares poliméricos.

Estos materiales destacan por presentar una combinación única de características. Su propiedad más interesante es la baja densidad que presentan al compararlos con el material sólido de partida, que se traduce en ahorro energético y coste reducido. Además de su baja densidad, entre sus propiedades podemos encontrar su buena capacidad de amortiguamiento, su elevada rigidez y resistencia específicas, y el gran aislamiento térmico.

El conjunto de estas características convierte a los materiales celulares en perfectos candidatos para sectores industriales en los que el material sólido de partida no tendría cabida, como el sector de la construcción, la automoción o el aeronáutico.

Desde su descubrimiento en el Instituto Tecnológico de Massachussets (MIT) en 1980, [2-4] en el que se desarrolló un método de producción de materiales celulares con tamaños de celda del orden de 10  $\mu\text{m}$  (por ello denominados microcelulares, Figura II), la investigación en el campo de los polímeros celulares no ha hecho más que crecer. La reducción progresiva en el tamaño de celda con la esperanza de seguir mejorando las propiedades llevó al nacimiento de los polímeros nanocelulares (Figura III). Estos materiales se caracterizan por sus celdas en escala nanométrica, y presentan propiedades muy prometedoras, como creación de sistemas super aislantes o fenómenos como la transparencia del sólido de partida [5-7].



Figuras II y III: Estructura interna de dos polímeros nanocelulares diferentes

Para estudiar la estructura interna de los polímeros celulares es necesario definirla a través de unos parámetros, que se describen a continuación.

- PARÁMETROS DE CARACTERIZACIÓN

*Densidad relativa,  $\rho_r$ :*

Se define como la razón entre la densidad  $\rho_f$  de la fase espumada (el material celular) y la densidad del polímero sólido ( $\rho_s$ ), como vemos en la Ecuación I:

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

Ecuación I: Densidad relativa

También podemos introducir otro parámetro relacionado, al que se le denomina porosidad (fracción en volumen de fase gaseosa en el material). Dicha porosidad se obtiene con la Ecuación II:

$$V_f = 1 - \rho_r$$

Ecuación II: Porosidad

*Tamaño de celda,  $\Phi$ :*

Este parámetro da cuenta del promedio de los diámetros de las celdas en un polímero celular. Tal y como ya mencionamos, el valor del tamaño de celda nos va a permitir clasificar los materiales en microcelulares (celdas en la escala micrométrica) o nanocelulares (escala nanométrica).

*Densidad celular,  $N_v$ :*

Determina el número de celdas por unidad de volumen del material celular. Se puede obtener a través de la aproximación de Kumar [4], (Ecuación III), siendo n el número de celdas, M el factor de magnificación de la imagen a analizar, y A el área de dicha imagen:

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

Ecuación III: Densidad celular

*Densidad de nucleación,  $N_0$ :*

Número de puntos de nucleación en el polímero sólido por centímetro cúbico. Se calcula suponiendo que cada celda final corresponde a un punto de nucleación único. Su valor se obtiene usando la Ecuación IV:

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

Ecuación IV: Densidad de nucleación

- MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE POLÍMEROS NANOCELULARES

A pesar de que los materiales microcelulares fueron descubiertos hace ya más de 40 años, su producción a escala industrial no se dio hasta 20 años después, e incluso hoy en día pocas empresas los distribuyen a escala industrial. Por ello, se puede entender que la producción de materiales nanocelulares se concentre por el momento en el ámbito de laboratorios, ya que el salto entre las escalas micro y nano implica una reducción masiva del tamaño de celda del polímero.

En la actualidad, hay una gran variedad de métodos para la creación de materiales celulares poliméricos. Entre los más comunes se encuentran la separación de fases mediante inducción química, la inducción térmica, el templado y el espumado por disolución de gas. [8]

Al producir un material celular polimérico, es crucial considerar el método seleccionado, ya que esto también determina el tipo de agente espumante a utilizar. Un agente espumante es la sustancia que crea la estructura celular en el material. Los agentes espumantes se dividen según el mecanismo de liberación del gas. Así, existen dos tipos: agentes espumantes físicos y agentes espumantes químicos:

- **Agente espumante químico:** Son aditivos que, al ser calentados por encima de una cierta temperatura (temperatura de descomposición), se descomponen liberando un gas.
- **Agente espumante físico:** Son gases inertes como el CO<sub>2</sub> o el N<sub>2</sub>, que se disuelven en el polímero cuando este se ablanda mediante la aplicación de una cierta presión.

En este estudio se ha utilizado un agente espumante físico, específicamente el CO<sub>2</sub>. El método elegido es el espumado por disolución de gas, ya que permite obtener muestras gruesas [4], además de la ventaja de no tener que eliminar disolventes orgánicos, los cuales se utilizan en otras técnicas. A continuación, se detallará este método de producción.

- Método de espumado por disolución de gas.

El uso de CO<sub>2</sub> como agente espumante se debe a su elevada solubilidad en muchos polímeros y a que presenta un estado supercrítico fácilmente alcanzable (31°C y 7.3MPa) [9] en este estado. Además, es un solvente verde, es decir, no produce ningún residuo al abandonar el material.

Como ya se ha mencionado, el método de espumado por disolución de gas es un método de espumado físico, con el CO<sub>2</sub> actuando como agente espumante. Este proceso consta de cuatro etapas: saturación, desorción, espumado y estabilización, que se describen a continuación:

#### *Etapa de saturación*

El proceso comienza con la saturación. La muestra de polímero bajo estudio en estado sólido se coloca en un recipiente a presión, llamado **autoclave** (Figura IV), para después introducir el gas a una temperatura y presión específicas. A estas condiciones se les denomina **temperatura de saturación** ( $T_{sat}$ ) y **presión de saturación** ( $p_{sat}$ ).

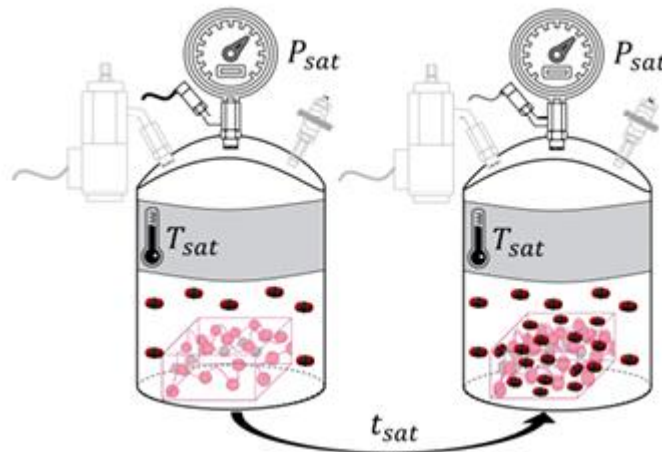


Figura IV: Esquema de la etapa de saturación

Debido a la presión, el gas comienza la difusión dentro del polímero y ocupa el espacio libre dentro del material. Este proceso continuará hasta alcanzarse la saturación de la muestra, es decir, que no admita más gas en las condiciones de presión y temperatura dadas. A la cantidad de CO<sub>2</sub> máxima que ha admitido el sólido se le conoce como límite de **solubilidad** [9], y al tiempo que ha tardado en saturar como **tiempo de saturación** ( $t_{sat}$ ).



### Etapa de desorción

También conocida como etapa de despresurización, consiste en despresurizar el autoclave rápidamente a cierta **velocidad de despresurización** ( $v_{dep}$ ) tras la saturación, provocando una gran inestabilidad termodinámica en la muestra polimérica. Debido a la enorme disminución en la presión, ahora la muestra se encuentra sobresaturada, ya que, a presión atmosférica, el polímero admite una cantidad menor de gas. La sobresaturación promueve dos fenómenos: la difusión del gas hacia zonas exteriores (que depende de la **difusividad de desorción**,  $D_{des}$ ) y la separación de la fase sólida y la gaseosa. Esta separación provoca que el gas se acumule en pequeños puntos de nucleación, esenciales para formar el material celular final.

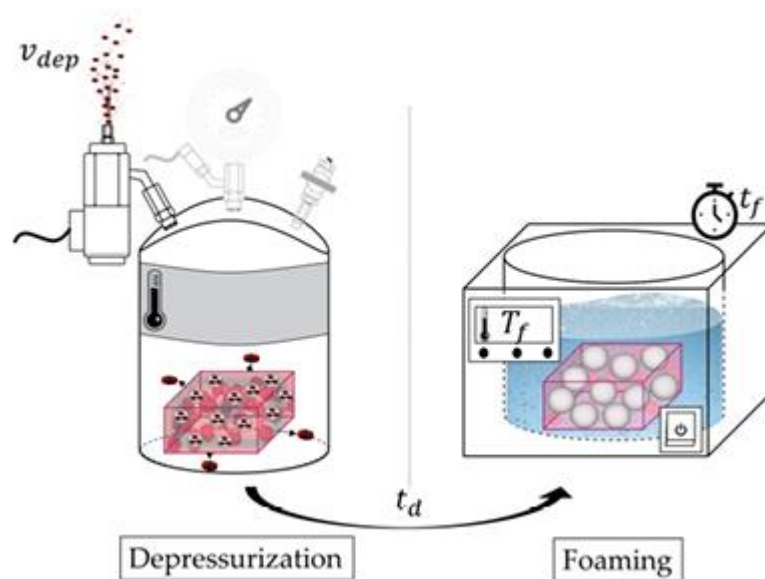


Figura V: Esquema de la etapa de desorción y espumado

Tras el **tiempo de desorción** ( $t_d$ ), definido como el tiempo que pasa entre la despresurización y el comienzo del espumado, se introduce la muestra en un baño térmico para la siguiente etapa.

### Etapa de espumado

En esta fase del proceso, el polímero se calienta a una determinada **temperatura de espumado** ( $T_f$ ) durante un **tiempo de espumado** ( $t_f$ ). Se suele llevar a cabo introduciendo la muestra en un baño térmico para facilitar que se mantenga a una temperatura constante. Esta temperatura permite que las cadenas poliméricas en el interior de la muestra adquieran la suficiente movilidad como para permitir que los puntos de nucleación formados en la etapa anterior crezcan hasta convertirse en celdas.

### Etapa de estabilización

Una vez creado el polímero celular, es necesario estabilizar la estructura celular de la muestra. La introducción de gas en el polímero ha provocado un descenso en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del sólido, dando lugar a lo que se conoce como **temperatura de transición vítrea efectiva** ( $T_{geff}$ ). Mientras la temperatura de la muestra sea mayor que la  $T_{geff}$ , el material seguirá creciendo en tamaño. Esto puede conducir a mecanismos de degeneración que pueden llegar a deteriorar la estructura celular original, provocando roturas en la pared celular y haciendo que varias celdas se fusionen en una sola, incrementando su tamaño. A este proceso se le llama coalescencia, y se debe evitar enfriando el material por debajo de su  $T_{geff}$ . [9]

- INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DE SATURACIÓN

El objetivo de este apartado es estudiar cómo pueden afectar los distintos parámetros de saturación a la estructura celular final.

- Solubilidad

Una característica crucial en el proceso explicado en la sección anterior es la **solubilidad** ( $S$ ) o concentración de gas en la muestra. Esta característica está influenciada por los parámetros de saturación, específicamente la presión y temperatura de saturación, así como por el material y el agente espumante utilizado.

Por un lado, la relación entre la solubilidad y la presión de saturación se describe mediante varios modelos, como pueden ser los modelos de Henry, de Langmuir o una combinación de ambos. (Figura VI)

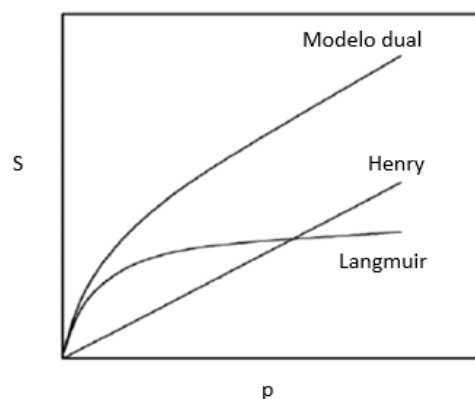


Figura VI: Gráfica de los modelos que relacionan la solubilidad con la presión de saturación

El modelo más sencillo es el de Henry (Ecuación V), que propone una relación lineal entre ambas, con una constante de correlación  $k$ :

$$S = kP$$

Ecuación V: Solubilidad en el modelo de Henry

A pesar de que la linealidad puede resultar útil para cierto rango de presiones, en ciertas ocasiones es necesario considerar comportamientos no lineales que se asemejen más a la realidad. Para ello, se emplea la ley de Langmuir (Ecuación IV), donde  $C$  es la concentración de saturación del gas y  $b$  el coeficiente de afinidad:

$$S = \frac{CbP}{1 + bP}$$

Ecuación VI: Modelo de Langmuir

Finalmente, el Modelo Dual, que considera la contribución de ambos, viene descrito por la Ecuación VII:

$$S = kP + \frac{CbP}{1 + bP}$$

Ecuación VII: Modelo dual

Independientemente del modelo empleado, podemos observar que la tendencia general es que cuanto más aumente la presión de saturación, mayor será la concentración de gas en la muestra.

Por otra parte, la solubilidad también se puede relacionar con la temperatura de saturación. Esta dependencia viene descrita por la ley de Arrhenius (Ecuación VIII): [\[10\]](#)

$$S = S_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{RT_{sat}}\right)$$

Ecuación VIII: Ley de Arrhenius para la solubilidad

En esta expresión,  $\Delta H_S$  es la entalpía de activación, que depende del sistema gas-polímero empleado (en nuestro caso, el PMMA con CO<sub>2</sub> tiene siempre una entalpía con valor negativo),  $S_0$  es el factor preexponencial,  $R$  la constante de los gases y  $T_{sat}$  la temperatura de saturación. Es fácil ver que el exponente completo es positivo y por ello un incremento de temperatura conllevará una disminución de la solubilidad.

- Difusividad

Este parámetro se define como la velocidad de difusión del gas dentro del polímero, es decir, mide la rapidez del gas para entrar o salir de la muestra. Además de las condiciones de saturación, también depende del polímero y el gas utilizados. La relación de la **difusividad** con la presión de saturación viene dada por la Ecuación IX:

$$D = a + bP_{sat} + cP_{sat}^2$$

Ecuación IX: Dependencia de la difusividad con la presión de saturación

En términos generales, podemos tener en cuenta solamente el término que depende linealmente de la presión. Por otra parte, la dependencia con la temperatura viene dado por la ecuación de Arrhenius (Ecuación X) [\[10\]](#), de forma similar al caso de la solubilidad:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_D}{RT_{sat}}\right)$$

Ecuación X: Ley de Arrhenius para la difusividad

Donde  $D_0$  es un factor preexponencial y  $\Delta H_D$  es la entalpía de activación para el proceso de difusión. Esta última magnitud es generalmente positiva, aunque puede haber ciertos rangos de temperaturas para los que tome un valor negativo. Podemos comprobar que la difusividad depende directamente de la presión y la temperatura.

## VII. DESARROLLO EXPERIMENTAL

- MATERIALES

El material que se ha utilizado en este trabajo de investigación ha sido el Polimetilmetacrilato, de aquí en adelante **PMMA**, cuya fórmula química es  $(C_5O_2H_8)_n$ , y vemos esquematizada en la siguiente figura:

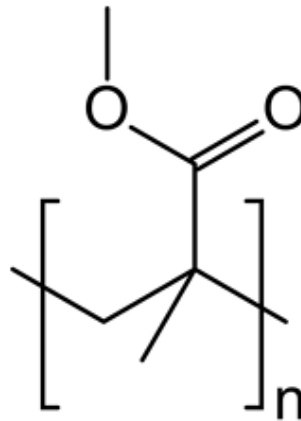


Figura VII: Estructura del PMMA

Se trata de un polímero termoplástico amorfo obtenido a partir de la polimerización del monómero metilmetacrilato. Es ligero y fuerte; además, su resistencia ante los impactos es mayor que la del cristal o el poliestireno, lo que lo convierte es un gran sustituto del vidrio en muchas aplicaciones. Por ello, es comprensible su uso en todo tipo de industrias, como en la de la automoción o en la construcción, aparte de usos más específicos en sectores como la medicina.

En este trabajo se han usado tres grados diferentes de PMMA: **V825T** (de aquí en adelante lo llamaremos VT), **7N** y **6N**. El VT fue suministrado por ALTUGLAS® International (Colombes, France), mientras que el 7N y el 6N fueron suministrados por PLEXIGLAS® Evonik Industries (Essen, Germany). En la siguiente tabla se muestran las características de cada polímero, donde  $\rho$  es la densidad,  $M_w$  el peso molecular medio, y  $\eta_0$  la viscosidad:

Material	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$M_w$ (g/mol)	$\eta_0$ (Pa·s)
V825T	1.186	83221	7095
7N	1.187	83621	3800
6N	1.190	77255	1587

Tabla I: Valores numéricos de las características de los polímeros utilizados

Por otro lado, como agente espumante se ha empleado dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) con una pureza del 99.9% para el método de espumado por disolución de gas.

- PRODUCCIÓN DE MATERIALES CELULARES

- Producción de las muestras sólidas

En este trabajo se han empleado placas sólidas de tres grados distintos de PMMA con un grosor de 1mm. Para obtenerlas a partir de los pellets iniciales que fueron proporcionados, se ha seguido un proceso de moldeo por compresión, descrito en detalle a continuación.

Los precursores sólidos fueron producidos utilizando una prensa de platos fríos y calientes de la empresa Remtex (Barcelona). Para eliminar su humedad, los pellets fueron introducidos a 80°C durante 4 horas en un horno de secado al vacío. Tras el secado, los pellets se introdujeron en un molde colocado entre dos láminas de silicona, que a su vez se colocan entre dos placas de acero. Tras esto, se coloca entre los platos calientes de la prensa a 300°C durante 9 minutos sin aplicar presión, y después durante un minuto más con una ligera presión para que la placa adquiriera la forma del molde. Después, el material se enfría en los platos fríos hasta temperatura ambiente durante 4 minutos aplicando la misma presión que en el paso anterior. Una vez las placas están listas, se cortan cuidadosamente en muestras de 2cm x 1cm.

- Producción de los materiales celulares

Como ya se ha explicado con anterioridad, para obtener los materiales celulares se ha seguido un proceso de espumado por disolución de gas, Para ello, se ha empleado un autoclave modelo High Pressure Chemical Reactor suministrado por la empresa Supercritical Fluid Technologies (Newark, EEUU), crucial para nuestro trabajo debido a que nos permite trabajar a presiones de hasta 69Mpa y en un rango de temperaturas de -40 a 200°C. Las muestras se envuelven en papel de filtro para evitar interacciones entre ellas, y se introducen en el recipiente para dar comienzo a la etapa de saturación.

Con el objetivo de llevar el autoclave a la presión necesaria, se ha utilizado una bomba de presión, también de Supercritical Fluid Technologies, y el control de temperatura se lleva a cabo mediante un Chiller, proporcionado por Polyscience, conectado a una camisa cilíndrica que rodea el cuerpo del autoclave. En esta fase del proceso se han utilizado presiones de saturación de 40 y

50MPa y una temperatura ambiente de 24°C durante un tiempo de saturación de 1h. Pasado este tiempo, se despresuriza el autoclave para dar lugar al proceso de desorción.

Finalmente, se lleva a cabo el proceso de espumado. Tras la desorción, las muestras se introducen rápidamente en un baño térmico (J.P. Selecta, modelo 6000685) previamente preparado con agua a la temperatura deseada para que el espumado ocurra de la forma más uniforme posible. Se han utilizado temperaturas de espumado de 24, 40, 60 y 80°C.

- Técnicas de caracterización

En este apartado se explicarán los métodos empleados para estudiar las propiedades de los materiales celulares.

#### *Densidad*

Se ha medido la densidad tanto de los materiales sólidos como de los celulares utilizando dos técnicas. Para determinar la densidad de las muestras espumadas se ha empleado el principio de Arquímedes, basado en la medida del empuje de un cuerpo al sumergirlo en un líquido (en nuestro caso, agua destilada). Se ha utilizado para ello una balanza de precisión Mettler-Toledo junto a un kit de determinación de densidades. Por otro lado, la densidad de los materiales sólidos se determinó mediante picnometría de gases, utilizando un picnómetro proporcionado por Micrometrics, modelo AccuPyc II 1340.

#### *Solubilidad*

Tal y como se definió previamente, la solubilidad se puede definir como la cantidad de gas que admite la muestra. La diferencia de masa entre la muestra final y la original, por tanto, será lo que llamaremos solubilidad. Sin embargo, debido a que el gas empieza a abandonar el sólido en el momento en el que se despresuriza, es necesario extrapolar para poder hallar la masa final. Para ello, nos ayudamos de la balanza de precisión, que nos permite monitorizar la pérdida de masa frente al tiempo (curva de desorción). A partir de esta curva, podemos extrapolar a cero el tiempo para determinar la masa máxima de la muestra, que representa la muestra completamente saturada. En este punto, podremos obtener la solubilidad mediante la ecuación XI:

$$CO_2 \text{ absorbido (\%)} = \frac{m_f - m_0}{m_0} \cdot 100$$

Ecuación XI: Expresión para la solubilidad

Siendo  $m_f$  la masa máxima y  $m_0$  la masa inicial de la muestra (antes de la saturación). Para tratar de trabajar con la mayor exactitud, es preciso intentar minimizar el tiempo transcurrido desde que la muestra abandona el autoclave hasta que se coloca en la balanza. La figura VIII nos ayuda a visualizar la importancia de esta práctica, ya que la pérdida de masa durante los primeros segundos es prácticamente lineal y nos facilita el cálculo de la masa máxima mediante un ajuste lineal.

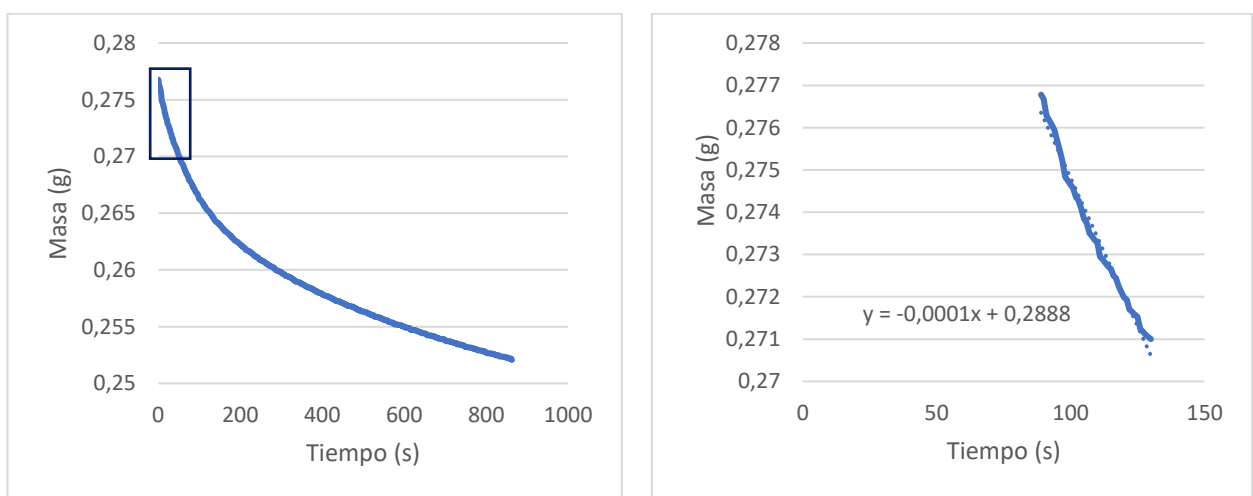


Figura VIII: Gráficas para el VT saturado a 40MPa y 24°C. Izquierda: masa frente a tiempo tras la despresurización. Derecha: parte lineal del gráfico de pérdida de masa, al comienzo de la medida.

La masa final es fácilmente calculada como la intersección de la parte lineal con el eje Y del gráfico.

### *Difusividad*

Para la medida de la difusividad, se puede utilizar la misma curva de desorción (Figura VIII). La evolución de la masa con respecto al tiempo se puede describir mediante la Ecuación XII:

$$\frac{m(t)}{m_f} = \frac{4}{L} \left( \frac{Dt}{\pi} \right)^{0.5}$$

Ecuación XII: Difusividad



Siendo  $m(t)$  la cantidad de gas en el polímero en un tiempo  $t$ ,  $L$  el grosor de la muestra y  $D$  la difusividad de desorción. A continuación, si representamos  $\frac{m(t)}{m_f}$  frente a  $t^{0.5}/L$ , a partir de la pendiente  $R$  de la curva se puede obtener la difusividad con la ecuación XIII:

$$D = \frac{\pi R^2}{16}$$

Ecuación XIII: Expresión para la difusividad de desorción

### *Microscopio electrónico de barrido, SEM*

La estructura celular de los polímeros producidos se ha observado con la ayuda de un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés). Se ha utilizado el microscopio QUANTA 200 FEG, que nos permite obtener imágenes de alta resolución de la superficie del material (Figura IX).

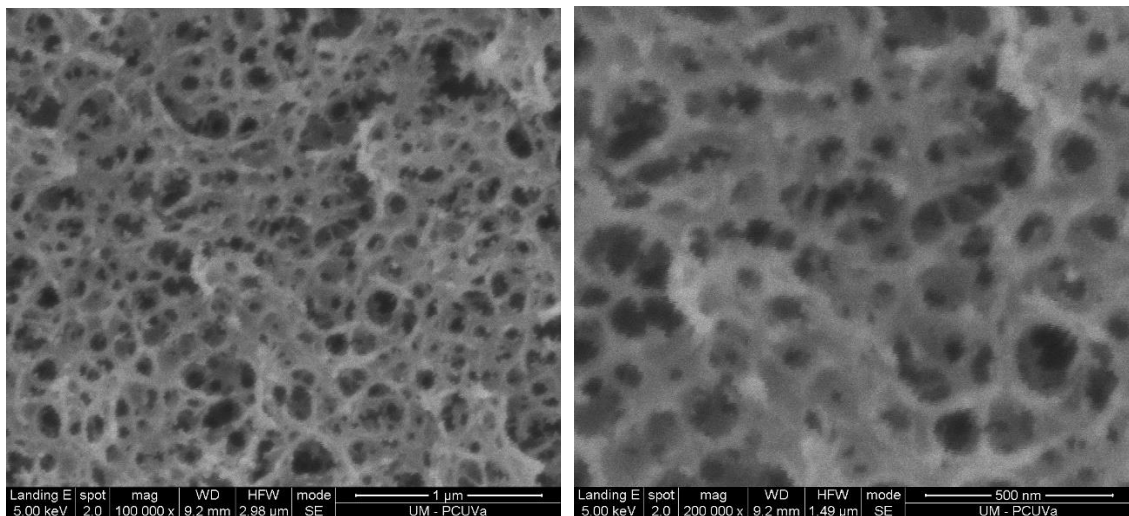


Figura IX: Imágenes tomadas por el SEM de una muestra de VT saturada a 40MPa y espumada a 80°C. Se observan dos magnificaciones diferentes, a escala nanométrica.

Para preparar las muestras, se introducen en nitrógeno líquido durante al menos 10 minutos y se fracturan, con el objetivo de seccionar el material preservando en la medida de lo posible su estructura original. A continuación, se recubre la superficie a analizar con una capa muy fina de oro (en torno a 10 nm) mediante un pulverizador catódico modelo SDC 005 de Balzers Union (Balzers,

Liechtenstein). Esta capa mejora la conductividad del material y permite visualizar de manera efectiva el polímero nanocelular en el microscopio.

### *Estructura celular*

Las imágenes tomadas por el SEM han sido analizadas con el software de análisis de imagen ImageJ/FIJI con un plugin desarrollado por CellMat [\[11\]](#). Este programa nos ha permitido determinar el tamaño de celda  $\phi$ , así como la densidad de nucleación  $N_0$ , calculada utilizando del método de Kumar [\[4\]](#).

## VIII. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS

Aquí se expondrán los resultados obtenidos en los experimentos realizados a partir de las técnicas de caracterización explicadas en la [sección anterior](#). Además, se discutirán dichos resultados y las consecuencias que implican.

- SOLUBILIDAD Y DIFUSIVIDAD

Tras la etapa de saturación, se ha medido la solubilidad y la difusividad para los parámetros de saturación utilizados y los diferentes materiales. Para ambos estudios, se han utilizado dos presiones de saturación, 40 y 50 MPa. La temperatura de saturación se ha mantenido constante a 24°C. El estudio de la solubilidad ha dado lugar a los siguientes valores (Figura X):

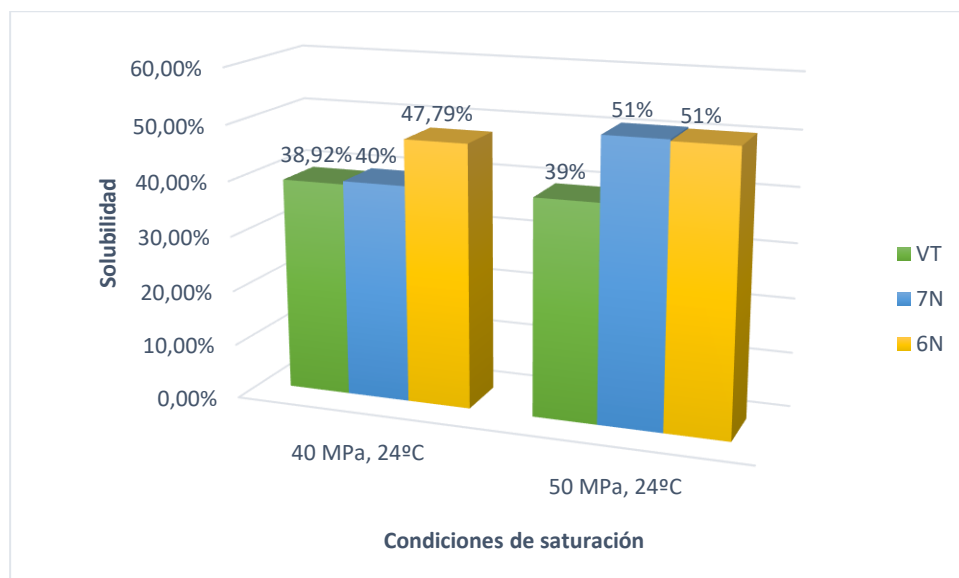


Figura X: Valores de solubilidad para distintos materiales y condiciones de saturación

La teoría desarrollada en [apartados anteriores](#) permite justificar estos resultados, ya que vimos que una presión alta permite mayor concentración de gas en la muestra, lo que se traduce en una mayor solubilidad. De esta manera se ha obtenido un valor máximo del 51% de solubilidad al emplear 50 MPa como presión de saturación, siendo esta, hasta donde nosotros sabemos, **la mayor cantidad de CO<sub>2</sub> alojado en PMMA** registrada hasta la fecha.

Si ahora comparamos los valores obtenidos para los diferentes materiales, vemos que la solubilidad es mayor en el 6N, el polímero con menor viscosidad. Esta diferencia puede explicarse teniendo en cuenta los mecanismos físicos que tienen lugar durante la entrada del gas. A

temperaturas de saturación altas, el volumen libre de un polímero (el espacio entre sus cadenas poliméricas) tiene una influencia mayor sobre la solubilidad que otros factores como las interacciones polares entre gas y polímero. El volumen libre es mayor para el 6N que para los otros dos materiales, y por tanto su solubilidad también lo será. [12]

A continuación, exploraremos los valores para la difusividad. Una solubilidad elevada resulta en un gradiente de concentración de CO<sub>2</sub> entre la muestra y el exterior más pronunciado, lo que lleva a una velocidad de desorción mayor. La Figura XI nos muestra los datos de difusividad:

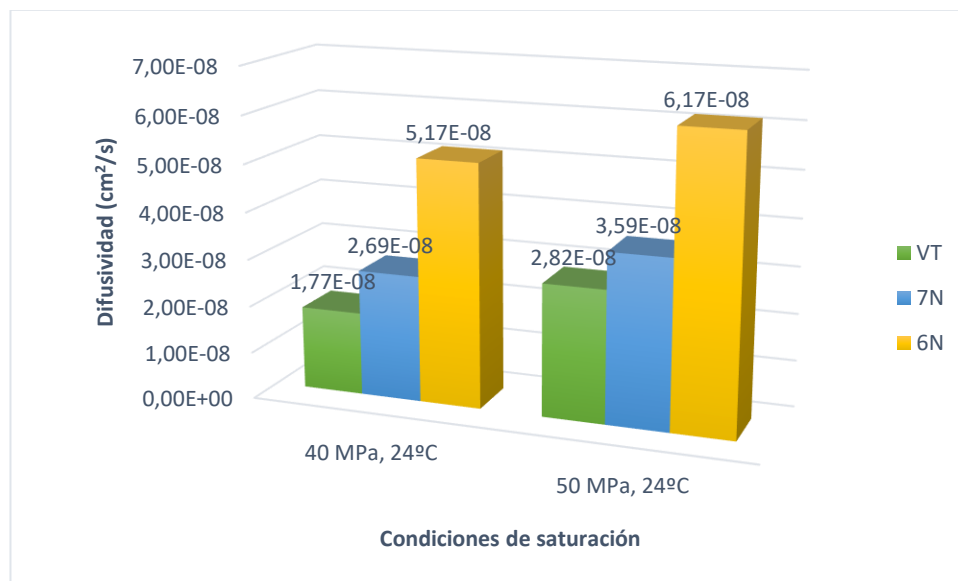


Figura XI: Valores de difusividad para distintos materiales y condiciones de saturación

Como ya se explicó con anterioridad, la presión afecta a la difusividad. Vemos que a 50 MPa la velocidad de escape del gas es mayor que a 40 MPa para todos los materiales, y comprobamos que la viscosidad es otro parámetro a tener en cuenta al estudiar la difusividad. Estos resultados están respaldados por la Ecuación XIV: [13]

$$D = \frac{K \cdot T}{2\pi \cdot r \cdot \eta}$$

Ecuación XIV: Expresión de Stokes-Einstein para la difusividad

Donde K es la constante de Boltzmann, T la temperatura del gas, r el radio de las partículas del gas y  $\eta$  la viscosidad. Se puede ver fácilmente la proporcionalidad inversa de la difusividad con la viscosidad.

- CARACTERIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA CELULAR

La estructura celular es fundamental a la hora de entender las propiedades de un material celular. En este apartado se mostrarán los valores obtenidos para la densidad relativa de las muestras, su tamaño de celda promedio y su densidad de nucleación, y se discutirá la dependencia de los resultados con las condiciones de saturación y espumado.

- Densidad relativa

Para la medición de la densidad relativa ( $\rho_r$ ) de las muestras se han seguido los pasos descritos en su correspondiente [apartado](#). Los valores obtenidos se pueden ver en la Tabla II, y representados de forma gráfica en la Figura XII. Se han incluido los resultados de los tres materiales utilizados, con presiones de saturación de 40 y 50 MPa, y diferentes temperaturas de espumado. Además, en la tabla se incluyen datos de muestras sin espumar para poder realizar una comparación.

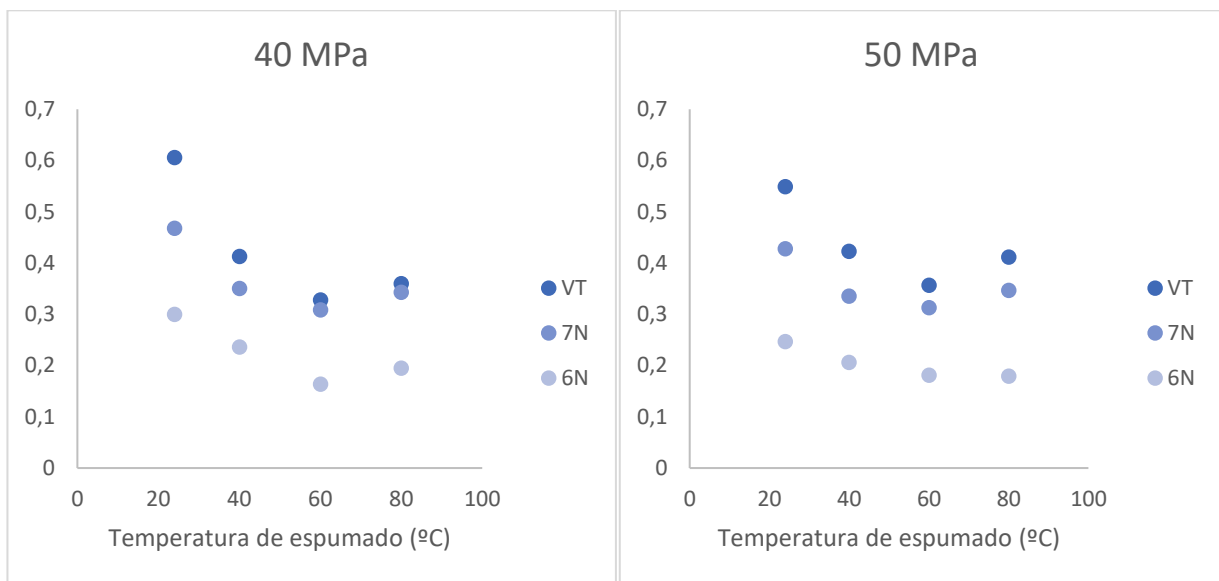


Figura XII: Representación gráfica de la densidad relativa frente a diferentes temperaturas de espumado

Como se puede comprobar, la presión de saturación no tiene mucha influencia en los valores de densidad relativa. Por otra parte, se puede ver que la temperatura de espumado sí tiene una influencia directa en esta propiedad, donde la tendencia general con el incremento de la  $T_f$  es una disminución de la densidad relativa. Sin embargo, en ciertos casos esta tendencia se invierte a altas

temperaturas y la densidad comienza a aumentar debido al fenómeno de coalescencia, que veremos más adelante.

Material	$P_{sat}$ (MPa)	$T_f$ (°C)	$\rho_r$
VT	40	Sin espumar	0,657
		24	0,605
		40	0,412
		60	0,327
		80	0,359
	50	Sin espumar	0,550
		24	0,548
		40	0,422
		60	0,356
		80	0,411
7N	40	Sin espumar	0,494
		24	0,467
		40	0,350
		60	0,308
		80	0,343
	50	Sin espumar	0,488
		24	0,427
		40	0,335
		60	0,313
		80	0,346
6N	40	Sin espumar	0,322
		24	0,299
		40	0,236
		60	0,163
		80	0,194
	50	Sin espumar	0,329
		24	0,246
		40	0,206
		60	0,181
		80	0,179

Tabla II: Valores de densidad relativa para diferentes materiales y condiciones

También vemos una clara distinción entre materiales: el polímero con menor viscosidad, en nuestro caso el 6N, presenta también una densidad relativa menor a la del 7N, que a su vez tiene valores menores que los del VT.

La mayor densidad relativa, sin tener en cuenta muestras sin espumar, se ha obtenido con unas condiciones de 24°C y 40 MPa empleando el polímero VT, llegando a un valor de 0.605. Por otro lado, la menor densidad relativa alcanzada ha sido de 0.179, correspondiente al 6N saturado y espumado a 50 MPa y 80°C respectivamente.

- Tamaño de celda y densidad de nucleación

Para estudiar la influencia de los parámetros de saturación y espumado en la estructura celular final se han observado las muestras con la ayuda de un SEM, tal y como ya se ha explicado. En la Figura XIII tenemos unos ejemplos de estas imágenes tomadas por microscopio:

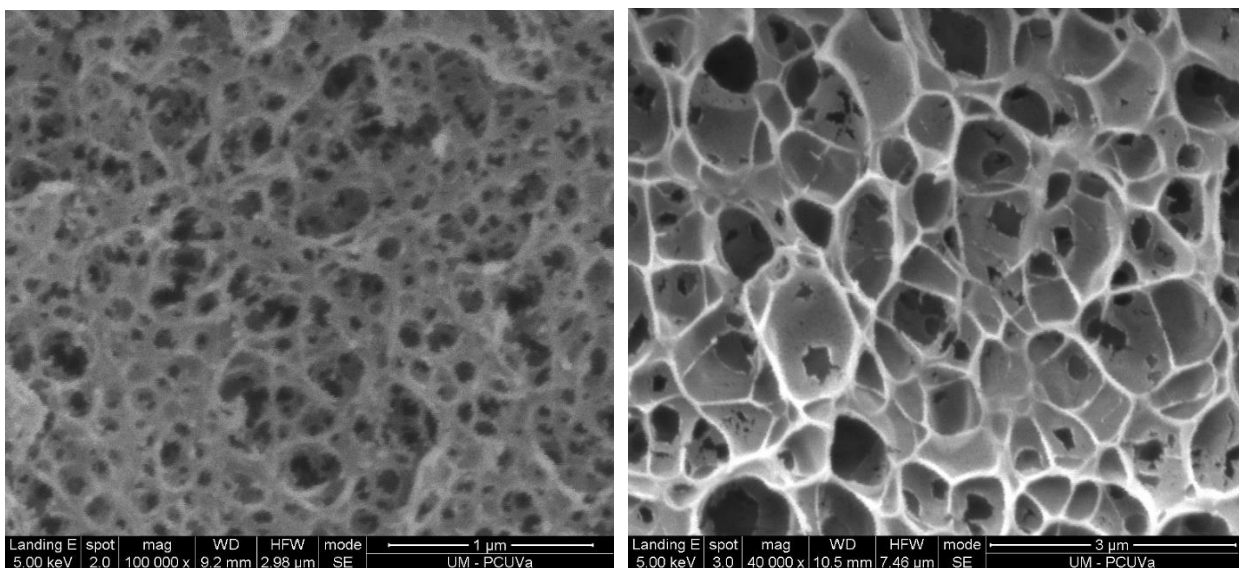


Figura XIII: Micrografías de la estructura celular de una muestra de 7N (izquierda) y 6N (derecha)

La Figura XIV muestra la evolución del tamaño de celda promedio,  $\phi$ , con la temperatura de espumado. Se han obtenido celdas de un tamaño nanométrico, tal y como se esperaba. Sin embargo, para el material de menor viscosidad (6N) se puede comprobar que ha habido coalescencia, provocando que las celdas pasen de estar bien definidas a que se rompan y se fusionen. Esto también ocurre en los demás materiales en menor medida.

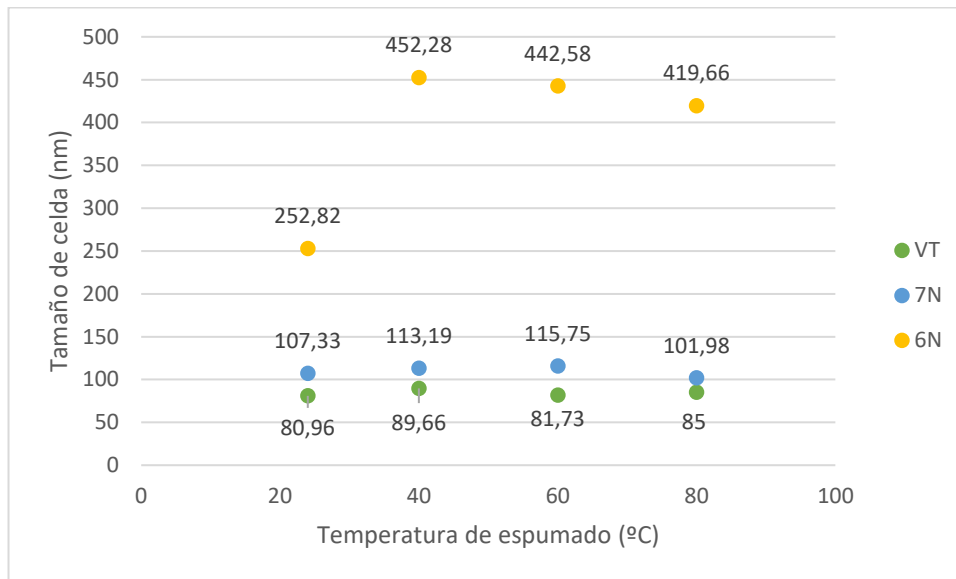


Figura XIV: Evolución del tamaño de celda  $\phi$  con la  $T_f$  a una  $P_{sat}$  de 40 MPa

También se muestra una comparativa (Figura XV) entre los tamaños de celda a las dos presiones de saturación empleadas: 40 y 50 MPa. Se comparan solamente los valores obtenidos para dos materiales, ya que en el caso del 6N el efecto de la coalescencia es mayor.

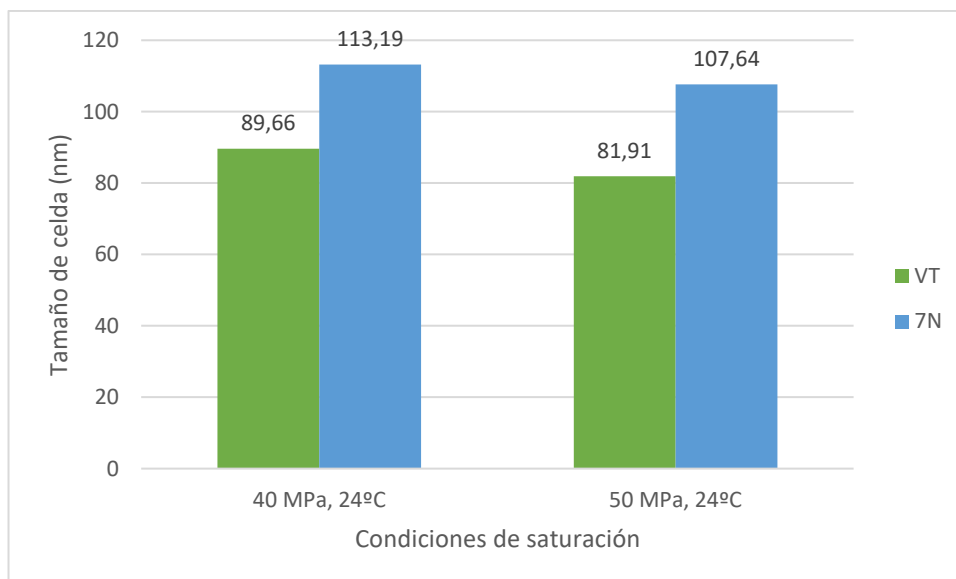


Figura XV: Comparativa entre tamaños de celda a diferentes presiones, con una temperatura de saturación de 24°C y una temperatura de espumado de 40°C



En esta comparativa se comprueba que los tamaños de celda de estos dos polímeros siguen disminuyendo a mayores presiones. En el caso del VT, la disminución es de un 8.64%, mientras que para el 7N es de un 4.90%. La celda promedio más pequeña conseguida tiene un tamaño de 81.73 nm, correspondiente al polímero VT con unas condiciones de 60°C de espumado y 40MPa de saturación. En el caso del 7N, el tamaño mínimo es de 101.98 nm, y para el 6N es 252.82 nm.

A continuación, veremos la dependencia de la densidad de nucleación  $N_0$  con la temperatura de espumado. De la Figura XVI obtenemos que la  $N_0$  aumenta con la temperatura hasta que se producen fenómenos de degeneración de las celdas.

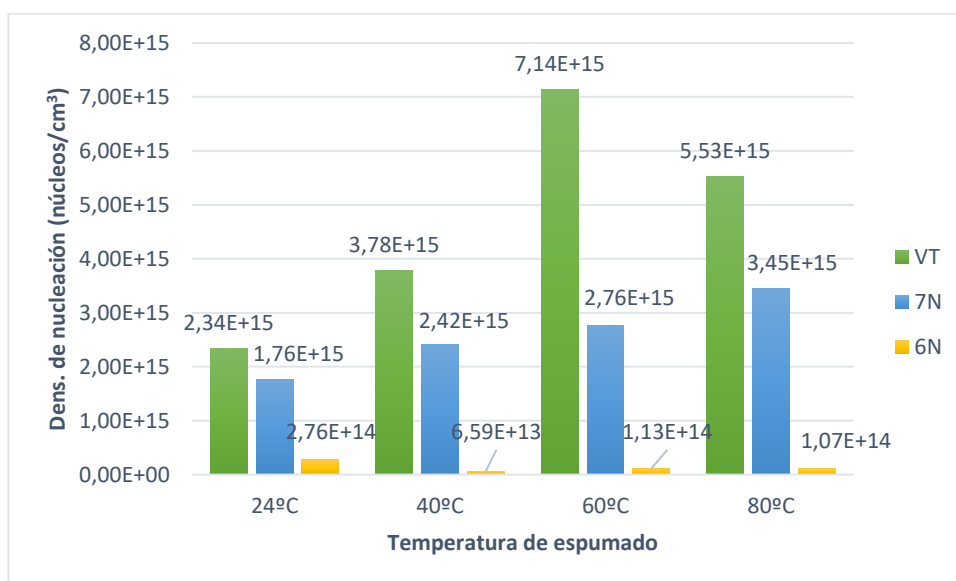


Figura XVI: Densidad de nucleación  $N_0$  (nucleos/cm<sup>3</sup>) frente a la temperatura de espumado

Estos cambios en la estructura celular concuerdan con la densidad relativa calculada con anterioridad: cuanto mayor es la densidad de nucleación, menor densidad relativa tiene el polímero, y viceversa. Lógicamente, cuanto mayor sea la cantidad de gas alojado en el polímero, menor densidad tendrá. También se ha estudiado la relación entre  $N_0$  y la  $P_{sat}$  (Figura XVII):

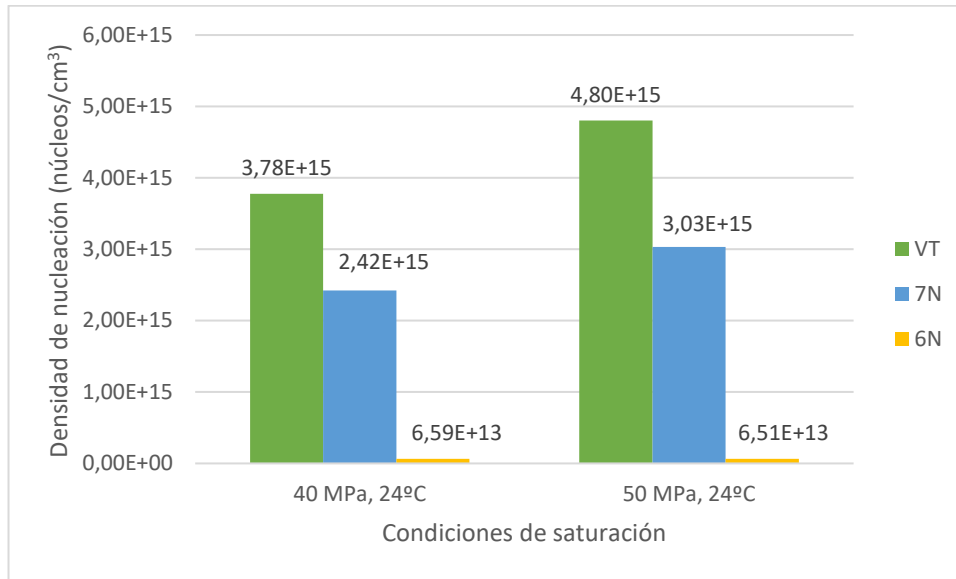


Figura XVII: Densidad de nucleación a diferentes presiones de saturación, con una temperatura de saturación de 24°C y una temperatura de espumado de 40°C

Se puede comprobar que una presión mayor también ayuda a aumentar la cantidad de puntos de nucleación en la estructura celular por el mismo motivo. Hemos obtenido un valor máximo para  $N_0$  de  $7.14 \cdot 10^{15}$  núcleos/cm<sup>3</sup> para las condiciones de 60°C de espumado y 40MPa de saturación empleando VT. Para 7N, la mayor  $N_0$  conseguida es  $3.45 \cdot 10^{15}$  núcleos/cm<sup>3</sup>, y para 6N es de un orden de magnitud menor, con  $2.76 \cdot 10^{14}$  núcleos/cm<sup>3</sup>.

- Comparación con resultados anteriores

En este apartado se compararán los resultados obtenidos con los reportados previamente por el estudio llevado a cabo por J. Martín de León [9], punto de partida de esta investigación.

En el estudio mencionado, se emplea una matriz polimérica de VT y unas condiciones de saturación de 31 MPa y 24°C. La autora obtiene una solubilidad del 31%, mientras que en este trabajo se ha llegado al 39%. El tamaño de celda promedio más pequeño que hemos obtenido es de 81 nm con una densidad de nucleación del orden de  $10^{15}$  núcleos/cm<sup>3</sup>, comparado con los tamaños cercanos a los 200 nm y densidades de nucleación en torno a  $10^{14}$  núcleos/cm<sup>3</sup> que se alcanzan en el trabajo de referencia.

## IX. CONCLUSIONES

Tras presentar los resultados obtenidos, el objetivo de este capítulo es recopilar las principales conclusiones que se extraen de este estudio. También se aportarán ideas acerca de posibles líneas de investigación para la continuación del trabajo.

Se han producido polímeros nanocelulares en base PMMA mediante el método de espumado por disolución de gas. Para llevar a cabo este proceso, se ha sometido a los polímeros a **condiciones extremas**, véase, altas presiones y temperaturas, con el objetivo de explorar rangos de condiciones aún no reportados en la literatura. Con este fin, se han empleado tres matrices poliméricas de distinta viscosidad (VT, 7N y 6N) saturadas a una temperatura ambiente constante de 24°C y a dos presiones elevadas: 40 y 50 MPa. El espumado también se ha desarrollado a diferentes temperaturas, siendo estas 24, 40, 60 y 80°C.

Los resultados experimentales nos han permitido probar que la solubilidad y la difusividad aumentan con la presión de saturación. No solo eso, sino que se ha obtenido **el valor más alto para la solubilidad de CO<sub>2</sub> en PMMA** reflejado en la literatura hasta la fecha, alcanzando el 51%. También se ha comprobado la influencia de la viscosidad de un material tanto en la solubilidad como en la difusividad, donde hemos visto que una viscosidad menor conlleva mayores valores de ambos.

También se ha caracterizado la estructura celular de los polímeros producidos. Se han obtenido muestras con densidades relativas entre 0.179 y 0.605, llegándose a **valores mínimos con un espumado a 60°C**. La presión de saturación no ha ejercido mucha influencia; sin embargo, **los materiales de mayor viscosidad presentan mayor densidad relativa**.

Otro de los puntos a tratar ha sido la influencia de las condiciones en el tamaño de celda y la densidad de nucleación. Se han obtenido materiales con **tamaños de celda promedio en el rango de los 80-90 nm en el caso del VT y de 100-115 nm para el 7N**. Estos valores disminuyen un 8% y un 5% respectivamente al aumentar la presión de saturación. Por otra parte, se incrementa la densidad de nucleación según aumentan la presión de saturación y a la temperatura de espumado. Se han conseguido densidades de nucleación de hasta  $7.1 \cdot 10^{15}$  núcleos/cm<sup>3</sup>, correspondiendo al VT en condiciones de 60°C de espumado y 40 MPa de saturación. También se ha comprobado el fenómeno de coalescencia, especialmente en el estudio del 6N.

Por último, se concluye que se han cumplido todos los objetivos propuestos. Se añade que estos resultados nos abren la puerta a la posibilidad de producir materiales celulares con un tamaño de celda cada vez menor y/o una densidad de nucleación mayor a través de un incremento en la presión de saturación, lo que podría llevarnos a polímeros con una densidad relativa menor o propiedades mecánicas mejoradas.

## X. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Gibson, L. J.; Ashby, M. F. *Cellular solids: Structure and Properties*; Cambridge University Press, **1997**.
- [2] 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**.
- [3] Kumar, V.; Weller, J. E. *A Process to Produce Microcellular PVC*. *International Polymer Processing* **1993**, 1, 73–80.
- [4] Kumar, V.; Suh, N. P. *A process for making microcellular thermoplastic parts*. *Polymer Engineering and Science* **1990**, 30, 1323–1329.
- [5] Pérez-Tamarit, S.; Notario, B.; Solórzano, E.; Rodríguez-Perez, M. A. *Light transmission in nanocellular polymers: Are semi-transparent cellular polymers possible?* *Materials Letters* **2018**, 210, 39–41.
- [6] Martín-de León, J.; Bernardo, V.; Rodríguez-Pérez, M. Á. *Key Production Parameters to Obtain Transparent Nanocellular PMMA*. *Macromolecular Materials and Engineering* **2017**, 3, 1700343.
- [7] Forest, C.; Chaumont, P.; Cassagnau, P.; Swoboda, B.; Sonntag, P. *Polymer nano-foams for insulating applications prepared from CO2 foaming*. *Progress in Polymer Science* **2015**, 41, 122–145.
- [8] Sendijarevic, V; Klempner, D. *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*. 2nd Edition. Hanser Publishers, **2004**.
- [9] Martín-de León, J. *Understanding The Production Process Of Nanocellular Polymers Based On PMMA Driven By A Homogeneous Nucleation*. PhD thesis, Universidad de Valladolid, **2019**.
- [10] Kajihara, M. *Influence of temperature dependence of solubility on kinetics for reactive diffusion in a hypothetical binary system*. *Materials Transactions*, **2008**.
- [11] Pinto, J; Solorzano, E; Rodríguez-Perez, M.A.; de Saja, J.A. *Characterization of the cellular structure based on user-interactive image analysis procedures*. **2013**.

[12] Martín-de León, J; Bernardo, V; Laguna-Gutiérrez, E; Rodríguez-Pérez, M.A. *Influence of the viscosity of poly(methyl methacrylate) on the cellular structure of nanocellular materials*. **2019**.

[13] I. Avramov. *Relationship between diffusion, selfdiffusion and viscosity*. **2007**.

