



**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

Departamento de física de la materia

condensada, cristalografía y mineralogía



*CellMat Laboratory*

## **TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Física

**Fabricación y caracterización de materiales  
poliméricos nanocelulares: análisis de las  
propiedades acústicas cuando el tamaño de  
celda cambia del rango micrométrico al nanométrico**

***Autor:*** Alberto Ballesteros Agudo

***Tutor:*** Miguel Ángel Rodríguez Pérez

***Co -Tutora:*** Belén Notario Collado

# Agradecimientos

Es realmente complicado, una vez terminada toda esta breve pero intensa aventura, tener en mente a todas y cada una de las muchas personas que han colaborado de una forma u otra en su realización. Si por desgracia, mi memoria decide omitiros de esta breve reseña, por favor tomad estas nimias líneas como el agradecimiento merecido del que mis recuerdos os privan.

Para empezar al Dr. Miguel Ángel Rodríguez Pérez, al que solo le puedo decir gracias. Gracias por abrirme las puertas hace ya dos años a este magnífico laboratorio. Gracias por tener una confianza en mí mucho mayor de la que yo mismo me tengo en múltiples ocasiones. Finalmente gracias por ayudarme y guiarme en cada paso que he dado en mi corta vida científica. Desconozco, si tal y como es mi deseo, nuestros caminos seguirán unidos en los próximos años, aun así mi más sincero agradecimiento.

A mi co-tutora Belén Notario Collado, a la cual me presentaron hace dos años como aquella persona que me iba a guiar durante la estancia en el laboratorio, y no solo ha realizado magníficamente su papel de guía y co-tutora, si no que su comportamiento ha sido para conmigo el de una buena amiga. Te agradezco enormemente toda la paciencia que has tenido conmigo y todo el aliento que me has insuflado en aquellos momentos en que mis ánimos flaqueaban un poco por algún resultado adverso.

A todos y todas los que conformáis la gran familia de CellMat. Temo que si escribiese todo lo que habéis hecho cada uno por mí, ocupase mucho más que la extensión del trabajo. Simplemente y de modo general deciros que aparte de unos grandes profesionales, cada uno en vuestra disciplina, sois unas magníficas personas y juntos hacéis del laboratorio uno de los lugares donde más a gusto he estado trabajando.

A mis compañeros de clase, por todos aquellos días de diversión y fiesta donde tan bien lo pasamos y también por aquellos días donde nos tocaba agachar la cabeza y preparar nuestra mente para múltiples horas de intensivo estudio. No sé si sin vosotros habría llegado hasta aquí, lo que sí que tengo claro es que con vosotros todo ha sido mucho más interesante.

Por último a mi familia y en especial a mis padres, a los cuales he de agradecer tantas cosas que me parece un poco osado dedicarles unas breves palabras a modo de síntesis. Aun así intentaré en una frase resumir toda una vida. Gracias por permitirme ser quien soy y hacer lo que hago

*La science, mon  
garçon, est faite  
d'erreurs, mais  
d'erreurs qu'il est  
bon de commettre,  
car elles mènent peu  
à peu à la vérité.*

*La ciencia se  
compone de errores,  
que a su vez, son  
los pasos hacia la  
verdad.*

*(Jules  
Verne/ Julio  
Verne).*

# Índice

## Tabla de contenido

1. Resumen / Abstract.....	5
2. Breve introducción y objetivos.....	6
3. Revisión de conceptos.....	8
3.1 Materiales celulares. ....	8
3.2 Proceso de espumado por disolución de gas .....	10
3.3 Propiedades acústicas de materiales porosos.....	12
4. Técnicas de fabricación y caracterización de los materiales.....	14
4.1 Material .....	14
4.2 Fabricación de las muestras sólidas. ....	14
4.3 Producción de las espumas. ....	15
4.4 Técnicas de caracterización.....	19
4.4.1 Densidad.....	19
4.4.2 Imágenes mediante Rayos X.....	21
4.4.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	23
4.4.4 Caracterización acústica .....	24
4.4.4.1 Tubo de impedancias.....	24
4.4.4.1 Procedimiento de medida .....	25
5. Resultados .....	32
5.1 Densidad .....	32
5.2 Estructura celular .....	32
5.2 Radioscopia .....	35
5.3 Acústica .....	36
5.3.1 Absorción.....	36
5.3.2 Transmisión .....	41
6. Conclusiones.....	43
Bibliografía .....	45

## 1. Resumen / Abstract

El estudio realizado pretende, por un lado comprender la fabricación de espumas microcelulares y nanocelulares de polimetilmetacrilato (PMMA) con tamaños adecuados y densidades relativas similares. Por otro lado, este estudio busca mostrar si existen o no diferencias entre las propiedades acústicas cuando el tamaño de celda pasa del rango micrométrico al nanométrico

Como resultado, se ha conseguido obtener un conjunto de muestras de distinto tamaño de celda, el cual varía desde los 11 micrómetros hasta los 200 nanómetros aproximadamente, con unas densidades relativas comparables (en torno a 0.5). Cada una de estas muestras fue sometida a una serie de ensayos en los que se midieron diferentes propiedades acústicas. En particular, se midieron el coeficiente de absorción y el coeficiente de transmisión.

Se han encontrado unas diferencias significativas entre un tipo de muestras y otras, dependiendo del tamaño de celda que presentasen, tanto en absorción como en transmisión. Este hecho sitúa a las espumas nanocelulares como potenciales candidatos para ser utilizados en aislamiento acústico, sobre todo en aquellos sistemas multifunción. Por otro lado, se necesitan más estudios teóricos y experimentales para este tipo de materiales nanocelulares que permitan entender el comportamiento obtenido.

The following study pretend, on the one hand to understand the production of microcellular and nanocellular foams of polymethylmethacrylate (PMMA) with appropriate size and similar relative densities. On the other hand, this study tries to show if there are differences or not in the acoustic properties when the cell size decays form the micrometric range to the nanometric one.

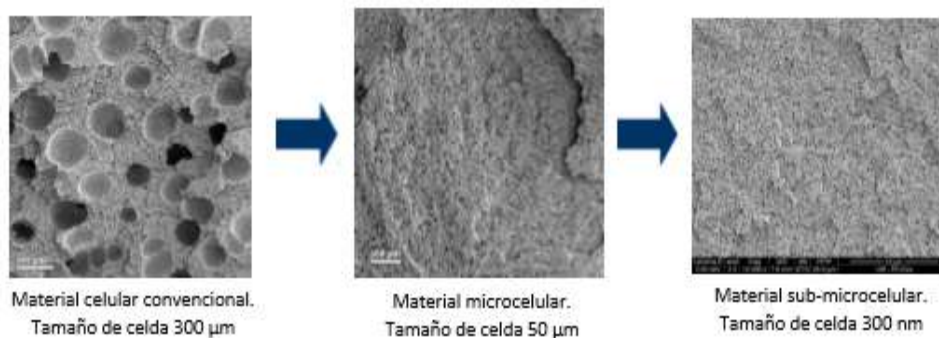
A group of samples with different cell sizes were achieved, varying the cell size from 11 microns to 200 nanometres approximately, with comparable relative densities (around 0.5). Every single sample was subjected to a series of tests in which different acoustic properties were measured. In particular, the absorption coefficient and the transmission coefficient were measured.

Significant differences in the absorption and transmission behaviour have been found between microcellular and nanocellular foams. This fact places nanocellular foams as potential candidates to be use in sound insulation, especially in multifunctional systems .On the other hand, more theoretical and experimental studies are needed in order to understand the behaviour obtained in the nanocellular materials.

## 2. Breve introducción y objetivos

Hoy en día la física, como todas las ciencias, tiende a intentar facilitar los distintos procesos y actividades en las que los seres humanos toman parte. Es fácil entonces entender el porqué del auge de un tipo de materiales llamados espumas poliméricas o polímeros celulares. Este tipo de materiales presentan una amalgama de interesantes propiedades como son: su bajo peso, flotabilidad, buena capacidad de aislamiento tanto térmico como acústico, etc., las cuales han conseguido suscitar el interés y la posterior implantación de este tipo de materiales en sectores tan diversos como el consumo (deportes, ocio, confort) o la industria (automoción, aplicaciones médicas y marinas, aeronáutica) [1-2-3-4].

Sin embargo, si bien es cierto que este tipo de materiales llevan algunos años copando las principales aplicaciones en múltiples sectores, también es verdad que la investigación en torno a ellos no está ni mucho menos paralizada. Por ejemplo, una de las vías de investigación de más actualidad en este campo pasa por la reducción del tamaño de celda del rango micrométrico (espumas microcelulares, tamaños de celda  $< 10 \mu\text{m}$ ), a celdas de tamaño nanométrico (espumas nanocelulares, tamaños de celda  $< 300 \text{ nm}$ ) (ver *Figura 2.1*) [5]. Debido a este cambio de escala, se espera una mejora en las propiedades físicas de estos novedosos materiales.



*Figura 2.1* Tres tipos de materiales fabricados en el laboratorio Cellmat de la Uva. Se puede ver como se ha conseguido reducir el tamaño de celda de tamaños micrométricos a nanométricos. Todos los materiales poseen la misma densidad relativa (sección 3 3.1) de 0.5.

Desde nuestro conocimiento actual sabemos que se han encontrado variaciones en distintas propiedades como por ejemplo en las propiedades mecánicas. Así, B. Notario et al. [6] demostraron que el módulo de elasticidad en espumas de PMMA se incrementaba significativamente, alrededor de un 20 %, en las espumas nanocelulares con respecto a las microcelulares. Así mismo también comprobaron que se mejoraba el comportamiento mecánico a altas velocidades de deformación y la llamada dureza Shore. Sin embargo se observó que algunas propiedades mecánicas medidas a bajas velocidades de deformación (deformación a la rotura y tenacidad) eran peores en las espumas nanocelulares que en las de tamaño de celda microcelular.

Por otro lado D. Miller y sus colaboradores [7] vieron que la deformación a la rotura y la resistencia a la tracción se incrementaba el doble o el triple en espumas de PEI (polietilenimina) de tamaño nanocelular respecto a sus homólogas microcelulares.

También encontraron un aumento significativo, de un 600% de diferencia, en la resistencia al impacto entre las espumas nanocelulares y las microcelulares. Sin embargo, no encontraron variaciones en el módulo de Young entre las espumas pertenecientes al rango micrométrico y las pertenecientes al rango nanométrico.

Por otro lado, también se han observado cambios en las propiedades térmicas, entre otras en la conductividad térmica, debido a la gran reducción que experimenta la contribución del término gaseoso por el llamado efecto Knudsen.

Este efecto se da cuando la celda del material polimérico tiene un tamaño nanométrico, de tal manera que las moléculas del gas chocan con más frecuencia contra las moléculas que forman la parte sólida (es decir las paredes) que entre ellas mismas. Este efecto fue demostrado por primera vez para materiales poliméricos por B. Notario et al. [8] en espumas poliméricas basadas en PMMA. Así mismo, también encontraron que la reducción de la conductividad térmica no era debida únicamente al efecto Knudsen (confinamiento de la fase gaseosa) sino también a un aumento de la tortuosidad de la fase sólida.

Por otra parte, se espera que estos materiales nanocelulares presenten unas mejoras en propiedades tanto dieléctricas como ópticas, así como otros fenómenos o mejoras no esperadas debido a la reducción del tamaño de celda en la escala nanométrica .

Entre estos efectos no esperados se encuentra el llamado efecto de confinamiento. Este fenómeno aparece como consecuencia de la reducción del tamaño de celda y del aumento de la densidad celular, lo que conduce a una reducción del espesor de la pared de las celdas. Este fenómeno ha sido demostrado recientemente en espumas basadas en PMMA por J. Pinto et al. [9] mediante medidas de espectroscopía Raman y medidas dieléctricas.

Sin embargo, una de las mayores limitaciones a día de hoy se encuentra en la dificultad de fabricar muestras con tamaños y geometrías adecuadas para ser adaptados a sistemas de análisis estándar. Este problema fue solventado con anterioridad por B. Notario et al. [6] que lograron fabricar muestras de un tamaño significativo en materiales basados en PMMA. Siguiendo su misma metodología, en este estudio se han conseguido espumas con geometrías y tamaños adecuados, y densidades relativas similares, para ser adaptadas a equipos estándar de análisis acústico.

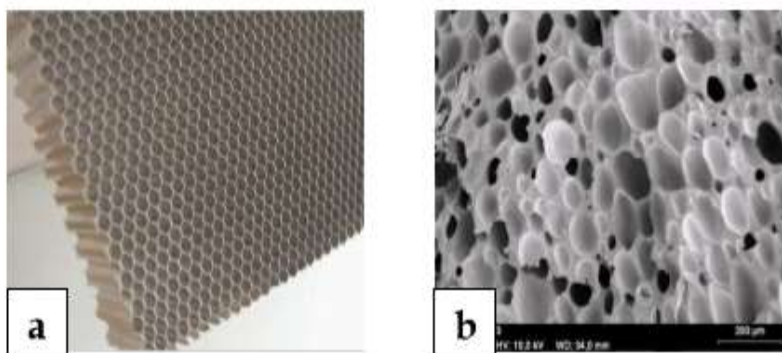
Debido a las variaciones encontradas en otras propiedades físicas (mencionadas anteriormente) en las espumas nanocelulares, este trabajo tiene por objeto estudiar las propiedades acústicas de espumas microcelulares y nanocelulares de celda cerrada, con densidades relativas similares y con tamaños y geometrías adecuadas adaptables a los protocolos estándar de medida acústica. Para poder cumplir con este objetivo en este estudio se van a fabricar dichas muestras mediante el proceso de espumado por disolución de gas, las mismas, serán caracterizadas en detalle desde un punto de vista estructural, y se evaluará si existen diferencias significativas en las propiedades acústicas debido al cambio de tamaño de celda. Encontrar dichas diferencias nos puede dar pie a poder buscar en un futuro las razones físicas que las justifiquen así como unas posibles aplicaciones para los resultados obtenidos.

### 3. Revisión de conceptos

#### 3.1 Materiales celulares.

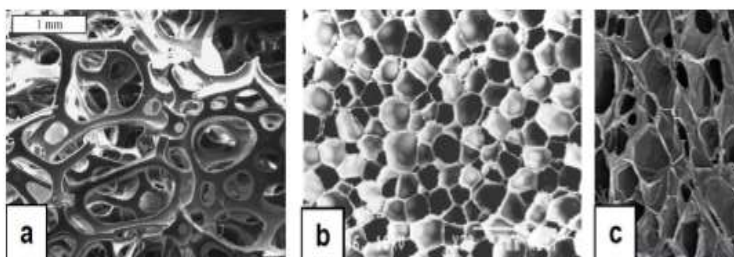
Un material celular es un sistema que presenta dos fases, una fase sólida continua y una fase gaseosa, la cual puede ser continua o discontinua [10].

Dentro de este tipo de materiales, podemos diferenciarlos según su estructura, en materiales celulares con estructura regular o con estructura de carácter estocástico (*Figura 3.1*). Se llaman regulares a aquellos cuyas celdas presentan un comportamiento determinado, tanto en tamaño como en posición, el cual se repite a lo largo de la estructura. Por otra parte, en la estructura estocástica estos parámetros son aleatorios.



*Figura 3.1* a) material con estructura regular. b) material de estructura estocástica.

Se puede hacer también otra clasificación atendiendo a los diferentes tipos de celdas que se encuentren. A saber, podremos tener celdas abiertas, celdas cerradas o tener una situación intermedia entre ambos comportamientos (*Figura 3.2*). En las celdas abiertas, las celdillas están interconectadas entre sí, formando la fase gaseosa un continuo. Por otra parte en los materiales de celda cerrada, es la fase sólida la que forma un continuo, teniendo al gas recluso en el interior de las celdas sin presentar ningún tipo de continuidad. Lógicamente, el comportamiento intermedio es mezcla de ambas situaciones. Generalmente observaremos este último tipo de estructura cuando tengamos materiales de celda cerrada en los cuales ha habido una fractura de la pared celular, la cual ha producido la aparición de un número dado de celdas abiertas [2-10-11].



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



Así mismo, podremos clasificar a estos materiales celulares teniendo en cuenta su densidad.

La densidad es un parámetro clave a la hora de tratar con materiales celulares, pues va a tener una gran influencia en la mayoría de propiedades que podamos medir.

La densidad relativa ( $\rho_{rel}$ ) se puede definir [10-12] como:

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

Donde  $\rho_{sólido}$  se refiere a la densidad del polímero base y  $\rho_{material\ celular}$  hace referencia a la densidad de la espuma.

Ateniéndose a su densidad se puede clasificar a estos materiales celulares en tres tipos, se habla de materiales celulares de alta densidad (aquellos que cumplen que  $\rho_{Relativa} > 0.6$ ), materiales celulares de media densidad ( $0.3 < \rho_{Relativa} < 0.6$ ), y por último los materiales celulares de baja densidad (aquellos cuya  $\rho_{Relativa} < 0.3$ ). [12].

Como se ha mencionado con anterioridad, la densidad juega un papel fundamental a la hora de establecer las propiedades de los materiales celulares, hasta el punto que se puede relacionar una propiedad de un material celular con su densidad a través de la siguiente fórmula [13-14]:

$$propiedad_{material\ celular} = C \cdot propiedad_{sólido} \cdot \left( \frac{\rho_{material\ celular}}{\rho_{sólido}} \right)^n \quad (3.2)$$

Donde  $propiedad_{material\ celular}$  se refiere a una propiedad dada que tengan este tipo de material celular,  $C$  es una constante que toma valores cercanos a la unidad,  $propiedad_{sólido}$  se refiere a la propiedad para un material 100% sólido, y finalmente el superíndice  $n$  es una constante que suele variar entre los valores de  $n = 1$  y  $n = 2$ , dependiendo de la estructura celular de la espuma y de la propiedad bajo estudio. Tanto  $C$  como  $n$  son parámetros que se determinan experimentalmente. Lógicamente cuanto más cercanos sean ambos valores a uno, menor cambio en las propiedades se experimentará con respecto al sólido, pero para ello habrá que generar estructuras celulares que puedan dar estos valores si se quiere que las propiedades no se vean muy afectadas por el cambio en la densidad [2-10-14].

Finalmente, se podría realizar una última clasificación de estos materiales sabiendo el tipo de matriz polimérica o polímero base que ha sido empleado para su uso. Se conocen tres tipos.

- **Elastómeros:** son polímeros entrecruzados (formados por cadenas de macromoléculas las cuales se unen a otras en los llamados puntos de unión) estos, cuando son sometidos a una cierta fuerza se deforman, pero que cuando ésta ha cesado tienden a recuperar su disposición original. Esta capacidad se debe en gran parte a su alto grado de entrecruzamiento. Algunos materiales de este tipo, son: los cauchos (caucho natural, caucho etileno – propileno (EPM), el neopreno, el pebax, etc.
- **Termoestables:** Son materiales que, una vez conformados, son de tipo entrecruzado al igual que los elastómeros. Estos materiales no se pueden llevar a un estado de fundido, pues pasan directamente de un estado sólido a su degradación. Esto último, se puede entender gracias al alto grado de entrecruzamiento y a la disposición tridimensional de las cadenas de moléculas que lo conforman. Encontraremos al PU (poliuretano) y a las resinas epoxi entre los materiales que están en esta categoría.
- **Termoplásticos:** los definimos como aquellos materiales que presentan un carácter lineal (todos sus átomos tienen una configuración continua, como si de una línea se tratase) o ramificado (poseen igualmente un carácter lineal, con la salvedad de que en ciertos puntos, llamados puntos de ramificación, aparecen otras cadenas de macromoléculas de mayor o menor longitud) que pueden ser fundidos por la aplicación de calor. A diferencia de los elastómeros o los termoestables, los materiales termoplásticos pueden ser conformados, lo cual los hace idóneos para la mayor parte de aplicaciones industriales. Su principal característica es la posible coexistencia en este tipo de materiales de dos fases diferentes. Una fase de tipo cristalina, la cual presenta un orden atómico periódico a largo alcance, y una fase amorfa, la cual no presenta ningún tipo de orden. Algunos ejemplos son el polietileno (PE), el polipropileno (PP) o el polimetilmetacrilato (PMMA) (material que va a ser utilizado en este estudio).

### 3.2 Proceso de espumado por disolución de gas

Entre los diferentes procesos que se pueden encontrar a la hora de conseguir materiales celulares destacan: la extrusión, el moldeo por compresión, el moldeo por compresión mejorado, el moldeo por inyección y el espumado por disolución de gas, entre otros. Sin embargo, en todos ellos es común la necesidad de usar un agente espumante [2-12-16]. Un agente espumante es aquella sustancia que genera un gas dando lugar a la formación de una estructura celular en el material. Dependiendo del proceso que se decida realizar a la hora de espumar el material, el agente espumante será uno u otro. Así pues, pueden clasificarse los agentes espumantes en dos grandes grupos:

- **Agentes espumantes químicos:** son compuestos químicos que una vez calentados a una temperatura determinada (temperatura de descomposición) se descomponen dando lugar a un gas o mezcla de gases [16-17]. Entre ellos se encuentra la azodicarbonamida o el bicarbonato, entre otros.

- Agentes espumantes físicos: son gases inertes, tales como el CO<sub>2</sub> o el N<sub>2</sub>, los cuales se disuelven en el polímero mediante la aplicación de una alta presión. En ciertas ocasiones en vez de gases se realizan estos procesos con diferentes líquidos de bajo punto de ebullición, como pueden ser los clorofluorocarbonos, metileno, cloruro de metileno, hidrocarburos, etc. [16].

Para este trabajo, el agente espumante será de tipo físico, en concreto CO<sub>2</sub> en estado supercrítico (fluido que se encuentra en unos valores de temperatura y presión que exceden el valor del llamado punto crítico) [18]. Para el CO<sub>2</sub> estos valores serán de 31° C y 7.38 MPa de temperatura y presión, respectivamente. Las ventajas que da trabajar con un fluido supercrítico es que la densidad del gas aumenta hacia valores propios de un líquido, sin que con ello pierda sus propiedades de fluidez, y que apenas presenta viscosidad ni tensión superficial, características propias de los gases. En definitiva, esto otorgará una mayor solubilidad en el polímero y conseguirá disminuir la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del polímero en el que se disolverá el gas [19].

Ahondando más en el proceso de espumación, los materiales de este estudio se espumarán utilizando un proceso conocido como espumado por disolución de gas. En este proceso, se diferencian tres claras etapas (*Figura 3.3*):

- Etapa 1: Etapa de saturación. Se introducen las muestras en un autoclave (sección 4.4.3) bajo unas ciertas condiciones de presión y temperatura. El gas tenderá a difundirse ocupando el espacio libre entre las cadenas poliméricas [21-22].
- Etapa 2: Etapa de desorción. El gas se libera gracias a la despresurización de la cámara del autoclave donde se ubicaban las muestras, las cuales, se encuentran sobresaturadas. A continuación dichas muestras empiezan a perder gas, bien por su difusión al exterior o bien por la formación de núcleos, con el posterior desarrollo de las celdas [23-24].
- Etapa 3: Etapa de espumado. Cuando una muestra sobresaturada alcanza una temperatura superior o cercana a su temperatura de transición vítrea efectiva ( $T_g$ ), los núcleos formados en la etapa 2 comienzan a desarrollarse creando celdas. Por otra parte si en el proceso de saturación no se ha seleccionado una temperatura suficiente para que se creen las celdas, es necesario calentar las muestras en un horno o en un baño termostático para poder alcanzar dicha temperatura.

Las celdas creadas están motivadas por la diferencia de presión existente entre el gas que se aloja dentro de nuestro polímero y la presión externa del ambiente. Lógicamente el crecimiento de estas celdas hará que el volumen del material aumente, y por lo tanto su

densidad disminuya. El tamaño que alcanzarán las celdas vendrá dado por magnitudes como la presión, y por las propiedades viscoelásticas del polímero a la temperatura de espumado entre otros factores [23-24].



Figura 3.3 Esquema del proceso de disolución del gas.

El efecto de plastificación que produce el  $\text{CO}_2$  en materiales amorfos (como sería el PMMA) hace que la temperatura de transición vítrea efectiva ( $T_g$ ) disminuya [23-24]. La relación producida entre los valores de esta temperatura de transición vítrea efectiva y la temperatura de saturación del ensayo hacen que para este tipo de materiales existan dos procesos [2]:

- Un proceso de una etapa o *batch foaming*: La temperatura de saturación será mayor que la temperatura de transición vítrea efectiva, de tal manera que el espumado se producirá directamente durante la despresurización del autoclave. Como se puede observar, en este caso la etapa 2 apenas existe ya que quedan solapados los procesos de nucleación (creación de núcleos) y crecimiento de esos núcleos en celdas.
- Un proceso de dos etapas o *solid state foaming*: La temperatura de saturación es inferior a la temperatura de transición vítrea efectiva, por lo tanto se tendrá que calentar la muestra de alguna forma (horno, baño termostático) para que pueda producirse el espumado. En este caso sí se tendrá una clara diferencia entre las etapas dos y tres.

### 3.3 Propiedades acústicas de materiales porosos

Podemos entender la acústica como la generación, transmisión y recepción de energía en forma de ondas vibracionales de la materia, aire generalmente [25-26-27].

En el ámbito de los materiales, normalmente se intenta que éstos se comporten como aislantes bien sea absorbiendo la mayor parte del sonido producido en recipientes cerrados, o aislando el sonido externo para que no se transmita a una cierta región [28].

Para materiales celulares, se sabe que su comportamiento es el de absorber la mayor parte del sonido que les llega gracias a su estructura de celdas [2-16].

En particular es idóneo si el material presenta celdas abiertas (sección 3 3.1) dado que al incidir la onda acústica sobre este tipo de materiales, las partículas de aire que penetran en las celdas siguen vibrando y chocando contra las paredes. Este choque y rozamiento contra la estructura celular, produce que la energía acústica que se transmitía, se transforme en energía calorífica, y por lo tanto quede parcialmente absorbida en forma de calor [29].

Por otra parte si la estructura del material fuese flexible, tendrían lugar deformaciones producidas por la energía de la onda incidente en la superficie que separa el material con el aire que recibe, de tal forma que esta deformación se iría transmitiendo a lo largo de la estructura del material y poco a poco atenuándose, y por lo tanto absorbiéndose [29].

Desde un punto de vista más relativo a la construcción, es crítica la distancia de ubicación del material celular a la pared. Para que se produzca la mejor absorción posible, esta distancia ha de ser lo más cercana posible a  $\lambda/4$ , donde  $\lambda$  se refiere a la longitud de onda de la vibración incidente [30].

A la hora de valorar las propiedades acústicas de las espumas fabricadas, se medirá el coeficiente de absorción, que es el cociente entre la energía absorbida y la energía incidente. Así mismo, también se estudiará el coeficiente de transmisión, la división entre la energía transmitida y la energía que le llegó al material. Estos ensayos, se realizarán según la norma ASTM E1050 e ISO 1053-4:2002, haciendo uso de un tubo de impedancias (sección 4 4.4).

Es realmente complicado analizar las propiedades acústicas en un material celular, dado que este tipo de materiales celulares presentan múltiples formas de atenuación de la onda. Por un lado pueden transformar la energía incidente en energía calorífica gracias a su carácter viscoelástico (su estructura sufrirá ciertas relajaciones, debido a su parte viscosa). Por otro lado, además de estas pérdidas debido a relajaciones moleculares, también existen las pérdidas por rozamiento (fricción), las cuales son debidas a pérdidas por conducción de calor entre las compresiones de temperatura más elevada y las expansiones de menor temperatura. Por todo ello, es realmente difícil medir las propiedades acústicas de un material celular, dado que es difícil identificar a qué tipo de mecanismo de atenuación está influyendo en la respuesta acústica del material.

## 4. Técnicas de fabricación y caracterización de los materiales

### 4.1 Material

Se ha decidido trabajar con PMMA (polimetilmetacrilato) como polímero base, suministrado por la compañía Altuglas – Arkema (Francia) en forma de pellets.

El PMMA es un polímero termoplástico de carácter amorfo, que se obtiene de la polimerización del metacrilato de metilo [1-3]. Fue desarrollado a lo largo de los años veinte y comercializado en los años treinta con el nombre de Plexiglás [31]. Entre sus ventajas radica su fácil procesado y manipulación, razón por la que se ha venido utilizando en diferentes estudios en este laboratorio.

Entre sus principales características se encuentra una  $T_g$  en torno a los 112 grados centígrados y una densidad de 1.18 g/cm<sup>3</sup>. Esto hace del PMMA un material muy interesante, dado que además tiene unas buenas propiedades mecánicas de resistencia al impacto, que le hacen mejor que el vidrio o el poliestireno en esta faceta. Sin embargo, en la resistencia a ser rayado el PMMA se comporta peor que los vidrios convencionales.

Son muy destacables las propiedades ópticas de este material, dado que es el polímero con mejor transparencia (transmite en torno a un 92% de la luz que le llega) [31]. Por otra parte, es bastante soluble en una gran cantidad de disolventes orgánicos, aunque eso no le priva que su estabilidad ambiental, disposición a aplicaciones que estén al aire libre, sea mayor que la del polietileno o el poliestireno. Otra característica muy importante de este material es su elevada capacidad para disolver CO<sub>2</sub>. Este aspecto es fundamental para poder fabricar materiales nanocelulares.

En definitiva se utilizará un material muy interesante, con múltiples aplicaciones en la industria, y que resulta fácil de procesar y de manipular.

### 4.2 Fabricación de las muestras sólidas.

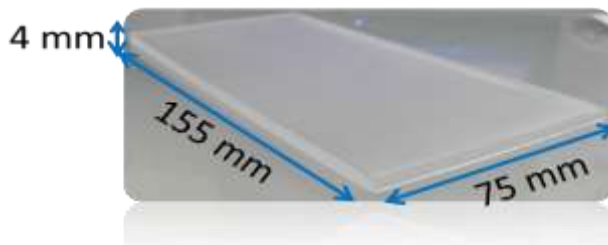
A la hora de preparar las muestras sólidas o precursores (que se utilizarán más tarde en el proceso de espumado), los pellets de PMMA fueron inicialmente secados en un horno de vacío (680 mm Hg) a 80°C durante 4 horas. A continuación se procedió a su moldeo por compresión en unas prensas de platos fríos y calientes a una temperatura de 250° C (*Figura 4.1*), las cuales produjeron las muestras deseadas con unas dimensiones de 155 mm x 75 mm y 4 milímetros de espesor (*figura 4.2*). Al principio de este proceso, se funde el material sin realizar presión alguna durante 9 minutos. Transcurrido este tiempo se aplica una presión constante de 21. 8 bares durante un minuto.

Por último, se enfría el material bajo la misma presión durante 6 minutos. Toda esta cuidadosa sucesión de etapas, permitió obtener muestras que no presentaban ningún defecto superficial, ni burbujas de aire en su interior.

Finalmente, se cortaron las muestras en las dimensiones adecuadas y se usaron para el proceso de espumado.



*Figura 4.1.* – Prensa de platos fríos y calientes del laboratorio CellMat.



*Figura 4.2.* – Sólido precursor con las medidas tanto de ancho como de largo y de espesor.

### 4.3 Producción de las espumas.

A la hora de producir las espumas se usó un autoclave de alta presión, modelo PARR 4681, suministrado por PARR Instrument Company (*Figura 4.3*). El autoclave posee una capacidad de un litro y es capaz de operar a una temperatura máxima de 350° C y una presión máxima de 41 MPa. Además posee una bomba de control de presión de precisión (modelo STF – 10) proporcionada por Supercritical – Fluid Technologies INC. Este dispositivo es capaz de controlar de forma automática la presión en los valores que se le exija.

Por otra parte la temperatura también se encuentra controlada por un dispositivo (CAL – 3300). La temperatura y presión de la cámara de CO<sub>2</sub> están monitorizadas mediante un software informático durante todo el proceso.

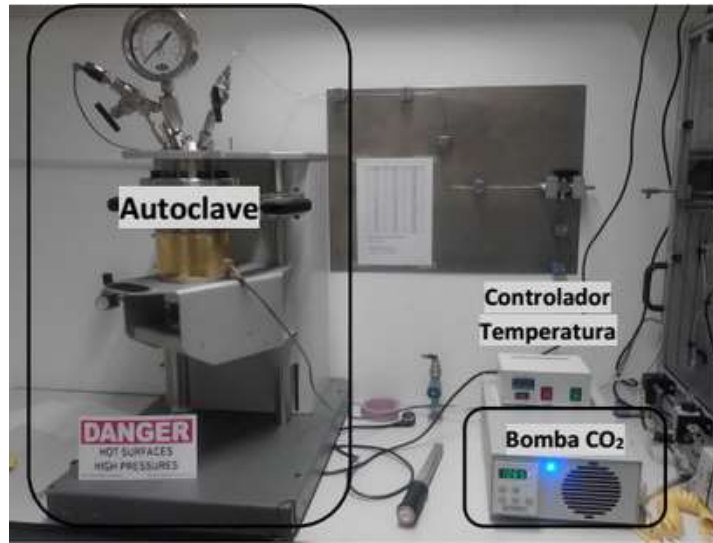


Figura 4.3. –Autoclave junto con el controlador de temperatura y la bomba de CO<sub>2</sub>.

Es bien sabido que el tamaño de celda que se obtendrá, vendrá en gran parte dado por la presión de saturación que se use en el experimento. En verdad, y tal y como se podrá comprobar en la tabla a final de sección, se pueden obtener celdas de tamaño micrométrico o nanométrico trabajando con el mismo material de partida, cambiando únicamente la presión de saturación (Figura 4.4) [32].

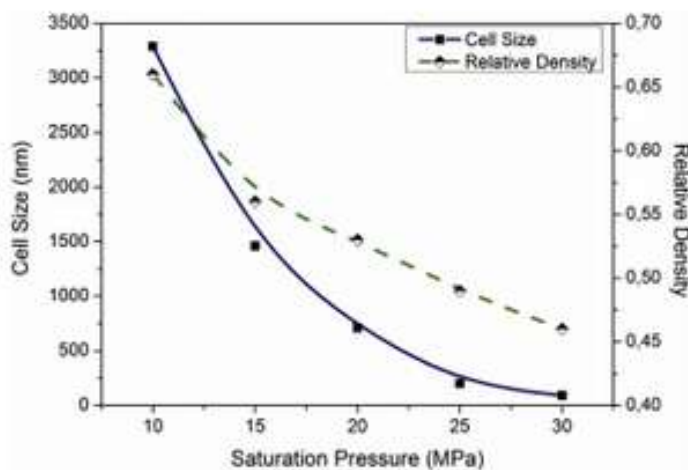


Figura 4.4. –Variación del tamaño de celda y de la densidad relativa con la presión de saturación para el PMMA [32].



De acuerdo a estudios previos [6] se decidió trabajar con las cuatro muestras a temperatura ambiente en todos los casos durante la etapa de saturación, dado que como se puede observar en la *Figura 4.4*, la densidad relativa también varía con la presión, lo cual dificulta el proceso de obtener muestras de distinto tamaño celular y densidad relativa comparable. También se decidió espumar a diferentes presiones, que iban desde los 13 MPa y 15 MPa para obtener muestras de estructura microcelular, hasta los 31 MPa y 32 MPa para obtenerlas de estructura nanocelular. Todas las muestras se dejaron saturando en el autoclave durante al menos 20 horas, para asegurarse de que la absorción del gas por parte del polímero era máxima (se alcanzaba el límite de solubilidad). Así mismo se las colocó en unas rejillas adecuadas para favorecer el contacto de su superficie con el gas (*Figura 4.5*). Los parámetros de fabricación se han detallado en la tabla 1



**Figura 4.5.** – Rejillas utilizadas para favorecer la absorción de gas, en ellas hay colocada una muestra a modo de ejemplo, dado que dicha muestra ya está espumada y cortada.

El proceso de espumado fue el de dos etapas o *solid state foaming* (sección 3.3.3). Durante la etapa de desorción (sección 3.3.3) la temperatura de las muestras decreció hasta valores por debajo de la temperatura ambiente. Esto se conoce como despresurización adiabática, por ello cuando se sacan las muestras de la cámara del autoclave, se comprueba que están frías y se presentan en estado sólido. El espumado definitivo de las muestras se produjo en un baño termostático a temperaturas que rondaban entre los 25°C y los 60 °C, junto con tiempos que fueron desde los 40 segundos hasta los 5 minutos. Este proceso de espumado en un baño termostático, con diferentes temperaturas y tiempos para cada una de las muestras, permitió salvar la dificultad de obtener espumas de densidades relativas similares con tamaños de celda diferentes.

Como se puede observar las temperaturas a las que han sido sometidas las muestras en el baño termostático, son menores que la  $T_g$  (temperatura de transición vítrea) del material. Esto es debido a que utilizando CO<sub>2</sub>, la temperatura de transición vítrea efectiva alcanza valores mucho más bajos, incluso en algunas condiciones inferiores a la temperatura ambiente.

Tras el espumado, las muestras fueron pulidas utilizando una máquina especial para este proceso, una pulidora (modelo LaboPOL2-LaboForce3.Struers).

Esta máquina está equipada con un papel de molienda de carburo. El proceso de pulido es necesario para obtener superficies totalmente homogéneas y para eliminar la piel sólida generada en la muestras durante el proceso de espumado.

Después de la etapa de pulido el espesor promedio de las muestras era de 4 milímetros. Seguidamente se procedió a cortar las muestras en forma cilíndrica (*Figura 4.6*), dotándolas de las dimensiones necesarias para poder realizar los ensayos acústicos. Las muestras poseían unas dimensiones finales de 29 mm de diámetro y 4 mm de espesor.



**Figura 4.6.** – Cortadora de precisión utilizada para que las muestras tengan las dimensiones adecuadas en los ensayos de acústica.

**Tabla 1:** Tabla en la que se observa las distintas condiciones a las que fueron realizados las espumas.

Nombre	Presión de Saturación (MPa)	Temperatura de Espumado (°C)	Tiempo de Espumado (segundos)
Micro 1 PMMA	13	60	40
Micro 2 PMMA	15	60	15
Nano 1 PMMA	30	25	300
Nano 2 PMMA	31	25	300

Como primera apreciación, se puede observar tal y como fue comentado con anterioridad, la posibilidad de obtener celdas de un menor tamaño simplemente variando la presión de saturación hacia valores superiores. También es posible observar cómo se pierde la transparencia en las muestras. Esto se debe a la dispersión de la luz producida por la interfase gas – polímero en las paredes celulares (*Figura 4.7*).

Las muestras espumadas para los estudios acústicos no presentan burbujas o acumulaciones de gas, lo cual las hace idóneas para ser sometidas a estudios de este tipo.



**Figura 4.7.** – Muestra espumada. Vemos como presentan una opacidad bastante pronunciada, en comparación con los sólidos precursores.

Sin lugar a duda lo más destacable de este proceso de producción de las espumas, es haber sido capaces de crear espumas nanocelulares de gran tamaño, que puedan ser medidas en aparatos de medida estándar (como es el caso de las medidas de acústica, sección 4.4.1) y que las densidades relativas obtenidas tanto de las espumas microcelulares como nanocelulares son similares, lo que permite hacer una comparación directa de los resultados que se obtengan.

## 4.4 Técnicas de caracterización

### 4.4.1 Densidad

Como ya fue comentado (sección 3.1), la densidad juega un papel preponderante en las técnicas de caracterización de los materiales.

En este estudio la densidad de las muestras (sin piel) se ha medido haciendo uso de una metodología basada en el principio de Arquímedes (todo cuerpo parcial o totalmente sumergido en un fluido experimenta una fuerza ascensional o de empuje igual al peso del fluido desplazado) [33]. Esta técnica se conoce con el nombre del método del desplazamiento de agua.

Para ello se utiliza una balanza de precisión modelo AT 261 Mettler-Toledo junto con todo su kit necesario para medir la densidad. Desde un punto de vista teórico lo que se hará para calcular la densidad es lo siguiente:

Se parte de que la densidad de un sólido ( $\rho_{\text{sólido}}$ ) es su relación entre la masa ( $\text{masa}_{\text{sólido}}$ ) y el volumen ( $\text{volumen}_{\text{sólido}}$ ).

$$\rho_{\text{sólido}} = \frac{\text{masa}_{\text{sólido}}}{\text{volumen}_{\text{sólido}}} \quad (4.1)$$

Cuando este cuerpo sólido sea sumergido en un fluido, en particular en este estudio será en agua destilada, tendrá un peso aparente que se denominará como  $Peso_{sólido-líquido}$  que es igual a su peso en aire ( $Peso_{sólido-aire}$ ) menos el empuje ( $Empuje$ ) recibido por el fluido.

$$Peso_{sólido-líquido} = Peso_{sólido-aire} - Empuje \quad (4.2)$$

Relacionando esta última ecuación (ecuación 4.2) con la definición del teorema de Arquímedes (ecuación 4.3), se tiene que:

$$Empuje = \rho_{líquido} * volumen_{líquido\ desalojado} * g \quad (4.3)$$

Donde  $g$  es la aceleración de la gravedad y  $\rho_{líquido}$  es la densidad que posee el líquido, en este caso el agua, a la temperatura que se está trabajando. Operando se puede llegar a obtener el volumen del sólido en función del resto de los parámetros, debido a que el volumen del sólido es el mismo que el volumen del líquido desalojado.

$$volumen_{sólido} = \frac{Peso_{sólido-aire} - Peso_{sólido-líquido}}{\rho_{líquido} * g} \quad (4.4)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones 4.1 y 4.4, y que la masa del sólido viene dada por su peso dividido por la gravedad:

$$masa_{sólido} = \frac{Peso_{sólido-aire}}{g} \quad (4.5)$$

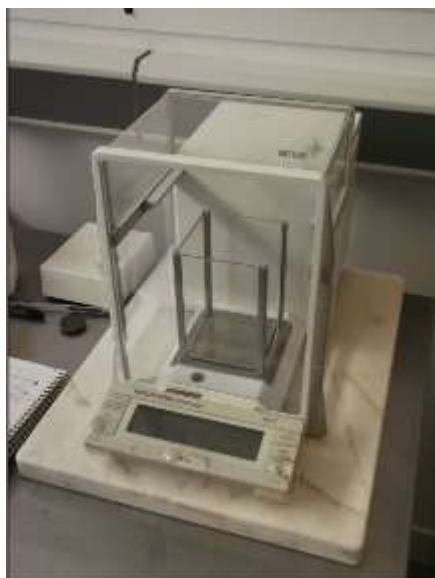
Se obtiene que la densidad del sólido es:

$$\rho_{sólido} = \frac{Peso_{sólido-aire}}{Peso_{sólido-aire} - Peso_{sólido-líquido}} * \rho_{líquido} \quad (4.6)$$

Cabe destacar que al valor obtenido en esta expresión es necesario añadirle  $0.0012 \text{ g/cm}^3$  debido al empuje ejercido por el aire.

En definitiva, esta ecuación (*ecuación 4.6*) permite calcular la densidad del sólido utilizando magnitudes que se pueden medir perfectamente de manera experimental.

El dato de *Peso sólido-aire* se puede medir directamente en la balanza (*Figura 4.8*) con una precisión de hasta la milésima de gramo. Para la parte de *Peso sólido-líquido*, se necesitará sumergir la muestra en un recipiente con agua, el cual se colocará en el interior de la balanza. Aparte también se colocará una cesta encargada de que la muestra no flote (dado que son menos densas que el agua en este caso) y se podrá medir su peso en el líquido.



*Figura 4.8.* – Balanza de precisión utilizada para medir la densidad mediante el método del desplazamiento de agua.

Finalmente para calcular la  $\rho_{\text{líquido}}$  es necesario conocer la temperatura del líquido con el que se está trabajando. Con un simple termómetro sumergido en el líquido se anotan los valores de temperatura, y con una tabla que tenga las correlaciones entre los valores de temperatura y densidad para el agua destilada se puede obtener el dato deseado muy fácilmente.

Una vez obtenidos todos los datos experimentales se sustituirían en la fórmula y se obtendrá la densidad del sólido.

#### 4.4.2 Imágenes mediante Rayos X

La técnica de obtención de imágenes mediante rayos X es muy útil a la hora de valorar la homogeneidad de las muestras y de comprobar que no haya ningún tipo de defecto que pueda falsear las medidas posteriores.

Una de las ventajas de este método consiste en poder ver el interior de la muestra sin destruir la misma.

Como se quiere analizar el interior de la muestra se podría utilizar la técnica de SEM (sección 4.5), pero esto obligaría a fracturar las muestras (partir las muestras usando nitrógeno líquido, para que el corte sea lo más limpio posible) dado que el SEM funciona con superficies lo más planas posibles y además solo es posible realizar medidas locales.

Por ello al ser los rayos X un método no destructivo, hace que vaya cobrando protagonismo a la hora de analizar la estructura interna de materiales en los que existen variaciones de la densidad. .

Como breve introducción, se conoce desde hace tiempo que los rayos X tienen energías que oscilan entre los 100 electronvoltios y los 20Mev, las cuales son apropiadas para obtener información de toda materia cuya distancia entre átomos sea de  $10^{-10}$  metros aproximadamente [34].

La radiación tiende a interactuar con la materia de múltiples formas ya sea siendo reflejada, en choque elástico e inelástico, o absorbida. Esta técnica se basa en el efecto de absorción de la radiación. Siguiendo el modelo de Beer-Lambert (*ecuación 4.7*), se puede llegar a establecer una relación entre la radiación que es capaz de atravesar la muestra (la no absorbida por el material) y las características intrínsecas del material [35].

$$I = I_0 * e^{-\mu ct} \quad (4.7)$$

En esta ecuación,  $I_0$  se refiere a la intensidad incidente,  $I$  la intensidad resultante, la cual estará atenuada debido principalmente a los parámetros  $\mu$ , coeficiente de absorción,  $c$  concentración de elementos (átomos) y  $t$ , espesor de la muestra.

Para este método se usa un detector y una fuente de rayos X. Los rayos X se producen en una fuente L10101 (Hamamatsu, Japón) en la cual se bombardea un blanco de tungsteno en condiciones de vacío. Los rayos X escapan de la fuente por una abertura de Berilio de apenas 150  $\mu\text{m}$  y salen al exterior formando un haz cónico de 39° (*Figura 4.9*).

En la parte del detector se usa un detector plano C7940DK-02 (Hamamatsu, Japón). El detector cuenta con una matriz de 2240 X 2344 pixeles, con un tamaño de pixel de 50  $\mu\text{m}$ .

A la hora de medir, se sitúa la fuente frente al detector a una distancia óptima de entre 0.3 m y 1.2 m. Estas distancias se deben en gran parte a la conicidad del rayo, que hace que aumentar la distancia entre ambos dispositivos más allá de las distancias indicadas reduzca la calidad de la imagen obtenida significativamente. La muestra se situará entre ambos dispositivos (fuente y detector) en cualquier posición (*Figura 4.10*). Debido al haz cónico es posible tener una magnificación controlada ( $M$ ) que depende de la posición donde se ponga la muestra con respecto a la fuente (*ecuación 4.8*) [36].

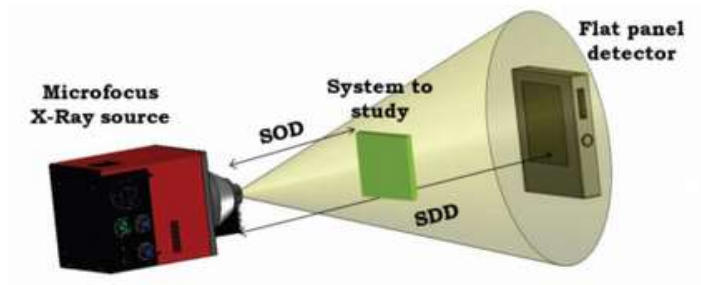


Figura 4.9. – Disposición del sistema de medida de rayos X.

$$M = \frac{SDD}{SOD} \quad (4.8)$$

Donde (*SDD*) es la distancia entre la fuente y el detector y (*SOD*) es la distancia entre la fuente y la muestra.

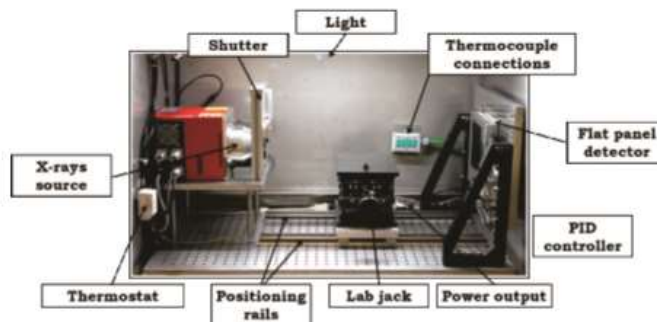


Figura 4.10. – Equipo de radioscopia utilizado en el laboratorio CellMat.

A partir de las radioscopías es posible determinar la homogeneidad de la muestra así como la presencia o no de defectos en el interior de la misma [37].

En acústica es muy importante tener muestras muy homogéneas que no presenten inhomogeneidades en su interior. Mediante el uso de esta técnica de rayos X, se han podido seleccionar sólo aquellas muestras que no presentaban ningún defecto en su interior y que eran completamente homogéneas.

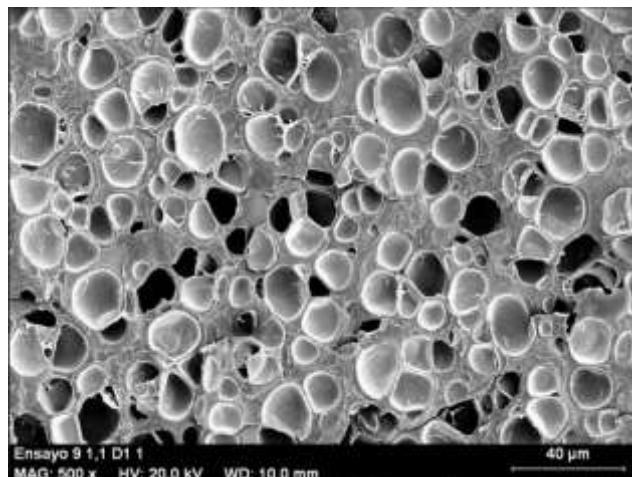
#### 4.4.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Un microscopio electrónico de barrido utiliza un haz de electrones acelerados con energías que van desde unas decenas de eV hasta los keV [34]. Cuando los electrones interactúan con los átomos de la muestra se producen dos comportamientos fundamentalmente.

Los electrones retrodispersados, los cuales provienen de la radiación incidente que al colisionar con los átomos de la muestra salen dispersados en diversas direcciones. El segundo tipo de comportamiento son los electrones secundarios, estos son electrones que produce cada átomo de la muestra debido a la excitación que ha generado el haz incidente. Colocando un detector (o varios si se quiere diferenciar entre electrones retrodispersados y secundarios) que sea capaz de analizar la intensidad de estos electrones y amplificarla para cada posición de la sonda, la cual va realizando un barrido por toda la parte de la muestra seleccionada, se puede crear la imagen de la muestra [38].

Para poder realizar las imágenes de espectroscopia con el método de SEM, primero hay que fracturar las muestras en nitrógeno líquido para tener una corte limpio y una estructura homogénea, y, en segundo lugar, es necesario metalizar las muestras con oro para hacerlas conductoras.

El SEM ha sido utilizado en este trabajo principalmente para estudiar la estructura celular y poder medir tamaños medios de celda y (*Figura 4.11*) utilizando un software desarrollado en el laboratorio CellMat, basado en el programa Image J.



*Figura 4.11.* – Imagen de una muestra utilizando SEM.

#### 4.4.4 Caracterización acústica

##### 4.4.4.1 Tubo de impedancias

El equipo para realizar las medidas de acústica fue un tubo de impedancias, Brüel & Kjaer tipo 4206, (*Figura 4.12*).



Este equipo se basa en el uso de la transformada de Fourier para convertir la presión sonora que le llega a través de los micrófonos (de 0,6 cm de diámetro) en valores tanto de absorbanza como de transmitancia.

El aparato puede medir un rango de frecuencias que va desde los 500 hasta los 6000 Hercios.

Tanto para las pruebas de absorción como las de transmisión se utilizarán muestras de PMMA de 29 mm de diámetro y 4 mm de espesor. De no tener las muestras estas dimensiones no se ajustarán perfectamente al tubo y el análisis será erróneo. Por tanto es importante una buena preparación y análisis previo de las muestras a utilizar.



*Figura 4.12.* – Tubo de impedancias Bruel y Kjaer usado en este trabajo. Arriba: disposición para medir en absorción. Abajo: disposición para medir en transmisión

El tubo de impedancias posee un generador que se encarga de producir las vibraciones de todas las frecuencias (lo que se conoce, por ruido aleatorio o ruido blanco), y las componentes incidentes y reflejadas se determinarán con la presión acústica que les llega a los micrófonos acoplados al tubo de impedancias.

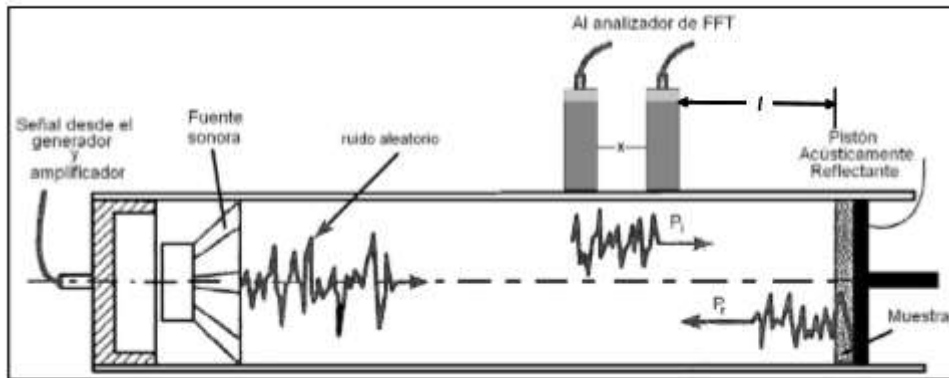
Todo el sistema vendrá monitorizado por un ordenador y controlado por un software propio del equipo.

#### 4.4.4.1 Procedimiento de medida

A la hora de caracterizar acústicamente las muestras se procedió a determinar tanto la absorbanza como la transmitancia que se obtenía.

Para empezar, es necesario calibrar el equipo si este aún no ha sido debidamente calibrado. Para ello, primero se intercambian los micrófonos entre sí [40].

Después se utiliza una espuma de poliuretano (PU), el cual es un material muy poroso y tiene un espectro de absorción muy conocido, y si se comprueba que el espectro es correcto. A continuación, se pueden empezar a ubicar las muestras en el tubo de impedancias (*Figura 4.13*).



**Figura 4.13** – Interior del tubo de impedancias. En el dibujo destacan elementos como los dos micrófonos, el generador y el amplificador y la ubicación de la muestra al final del tubo. En este caso en particular el dibujo se corresponde con la geometría adoptada para medir absorción.

Una vez ubicada la muestra al final del tubo (si se quisiera medir la transmisión, se debería ubicar la muestra en la parte intermedia del tubo de impedancias, para ello se cuenta con otro tubo que se acopla al sistema de absorción y que permite medir la transmitancia, así como se deberían ubicar un par de micrófonos a mayores, como se verá posteriormente [41]) se procedería a medir. Con ese fin se utiliza un ordenador conectado al equipo, y se exige que el generador empiece a emitir ondas sonoras (en un gran intervalo de frecuencias, desde los 500 a los 6000 Hz). Estas ondas llegan a la muestra y parte se absorben y otra parte se reflejan. Las ondas reflejadas interfieren con las incidentes, creando una onda estacionaria, es decir, una onda que posee puntos fijos denominados nodos y que no es propagante, sino que es solo de vibración. Esta onda ocurre para cada frecuencia que se vaya sucediendo. Los micrófonos adosados al tubo y conectados al ordenador registrarán la presión acústica en dos puntos determinados del tubo y con esta presión serán capaces de determinar los valores de absorción [40].

El programa realizará para calcular el coeficiente de absorción todo el cálculo que a continuación se explica. A este método se le conoce como método de la función de transferencia [28-29-40]. Para empezar se escriben las ecuaciones de la presión de las ondas incidentes y reflejada de la siguiente forma:

$$P_I(x, t) = Ae^{j(\omega t - kx)} \quad (4.9)$$

$$P_R(x, t) = Ae^{j(\omega t + kx)} \quad (4.10)$$

Donde  $A$  es un coeficiente de amplitud máxima de la onda,  $\omega$  es la frecuencia angular de dicha onda,  $k$  es el conocido como número de onda y finalmente  $t$  y  $x$  son las variables tiempo y posición respectivamente, de las que depende la presión sonora.

Como se ha mencionado antes, la superposición de ambas ondas crea un frente de ondas estacionarias cuyas componentes son estudiadas en un analizador de espectro de doble canal (es donde los micrófonos vuelcan la información recibida) el cual determina tres funciones de frecuencia (factores de fase). La onda incidente posee un factor de fase de la forma  $e^{-jkx}$ , al cual lo denominaremos  $H_i$  y será detectado en el segundo micrófono.

Por otra parte, la onda reflejada tendrá como término de fase  $e^{+jkx}$  al que se llamara  $H_r$ . Este término será recogido por el primer micrófono. Así mismo también se analiza la función de transferencia del primer micrófono al segundo. Esta función es de la forma:

$$H_{12} = \frac{S_{12}}{S_{11}} \quad (4.11)$$

Donde  $S_{12}$  es el espectro cruzado de potencia del canal 2 al 1, y  $S_{11}$  el espectro de potencia del canal 1. Los espectros de potencia también son llamados densidad espectral, la cual no deja de ser una función que nos indica cómo está distribuida la potencia (en este caso) o la energía sobre las distintas frecuencias que forman el rango de medida [41]. Para poder aplicar este concepto necesitamos que la potencia sea finita (cosa que si se cumple). A continuación usando el teorema de Wiener – Khintchine que habla de la relación entre la densidad espectral y la autocorrelación [42] (se entiende la correlación como la medida de la similitud de dos señales, una conocida y otra desconocida. En este caso al ser autocorrelación, se trata de la comparación de esa señal consigo misma, por tanto es muy útil cuando se quiere encontrar patrones repetitivos en una señal un tanto difusa porque hay mucho ruido) queda que:

$$S_{XX}(\text{frecuencia}) = \int_{-\infty}^{+\infty} R_{xx} e^{-2\pi j f \tau} d\tau \quad (4.12)$$

Lo que es en definitiva la transformada de Fourier de la función autocorrelación ( $R_{xx}$ ) en la cual aparece la frecuencia  $f$ , y el tiempo  $\tau$ . Una vez obtenidos estos valores, se aplicaría la fórmula de Chung y Blaster [28-29-40] que demuestra que el coeficiente de reflexión complejo ( $R$ ) viene dado por:

$$R = \left( \frac{H_{12} - H_i}{H_r - H_{12}} \right) * e^{j2k(l+x)} \quad (4.13)$$

Donde  $x$  es la distancia entre los micrófonos,  $l$  es la distancia que hay desde el micrófono más cercano a la muestra, y  $K$  es la constante de propagación.

Finalmente se hallaría  $\alpha$ , que es el coeficiente de absorción, con la sencilla fórmula:

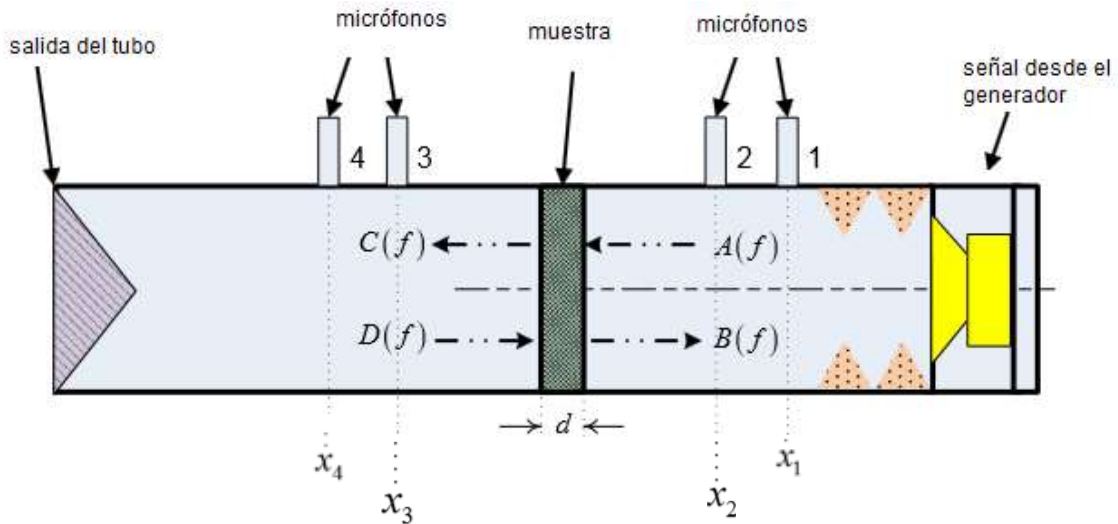
$$\alpha = 1 - |R|^2 \quad (4.14)$$

Todo este proceso lo realiza instantáneamente el software y da el valor por pantalla en forma de espectro del coeficiente de absorción para cada frecuencia del rango seleccionado.

Es muy importante, tal y como se mencionó al principio, realizar una buena calibración, especialmente en la parte de intercambiar los micrófonos. Dado que la base de este cálculo de la función de transferencia viene con los espectros cruzados, si hay un mal ajuste de calibración entre ambos micrófonos, los datos que nos reportaría el programa serían erróneos.

Para calcular la trasmisión, el equipo realiza también un análisis de señales que compara las diferentes presiones que les llegan en este caso a los cuatro micrófonos, de una manera similar al caso de absorción, de tal forma que se puedan determinar unos ciertos patrones repetitivos, dentro del ruido que reciben estos micrófonos, y así determinar los espectros.

Los micrófonos determinaran la amplitud de la presión sonora que les llega (las cuales se van a llamar  $A$ ,  $B$ ,  $C$  y  $D$  tal y como viene indicado en la *Figura 4.14*).



**Figura 4.14** – Interior del tubo de impedancias preparado para medir la transmitancia de una muestra determinada. En la foto se puede observar como hay dos pares de micrófonos para este caso.

Si se estuviera en condiciones de asegurar que el coeficiente  $D$ , de amplitud de la onda fuese igual a cero, se podría fácilmente determinar el coeficiente de transmisión ( $TL_n$ ), simplemente con el logaritmo de las amplitudes  $A$  y  $C$ , que no deja de ser la potencia sonora que se recibe, o que se transmite en ese material.

$$TL_n(f) = 10 * \log \left| \frac{A}{C} \right|^2 \quad (4.15)$$

Sin embargo si se quiere recurrir a un modelo más realista, es necesario considerar el coeficiente  $D$ , distinto de cero. Para obtener el coeficiente de transmisión, se busca una relación entre los coeficientes de un lado de la muestra y los de la otra zona.

$$\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix} \quad (4.16)$$

Estos  $G_{11}$ ,  $G_{12}$ ,  $G_{21}$  y  $G_{22}$ , son los coeficientes que relacionan las amplitudes a ambos lados de la muestra.

Se ponen las presiones sonoras, eliminando la dependencia temporal, de la forma:

$$P_I(x) = A(f)e^{j(-kx)} \quad (4.17)$$

$$P_R(x) = B(f)e^{j(kx)} \quad (4.18)$$

$$P_I(x) = C(f)e^{j(-kx)} \quad (4.19)$$

$$P_R(x) = D(f)e^{j(kx)} \quad (4.20)$$

Siendo  $k$ , el denominado número de onda,  $A, C, B$ , y  $D$  los coeficientes de amplitud que dependen de la frecuencia,  $P_I(x)$ , las presiones sonoras de las ondas incidentes, y  $P_R(x)$  las presiones sonoras de las ondas reflejadas.

Por otra parte se pueden poner las velocidades de las ondas como:

$$U_I(x) = A(f)e^{j(-kx)} / \rho c \quad (4.21)$$

$$U_R(x) = B(f)e^{j(kx)} / \rho c \quad (4.22)$$

$$U_I(x) = C(f)e^{j(-kx)} / \rho c \quad (4.23)$$

$$U_R(x) = D(f)e^{j(kx)} / \rho c \quad (4.24)$$

Donde  $\rho$  es la densidad del fluido (aire) y  $c$  la velocidad del sonido en ese medio.

Con las presiones y las velocidades de las ondas se pueden despejar los coeficientes de amplitud de la onda de tal forma que se tiene.

$$A = \frac{j(p(x_1)e^{jkx_2} - p(x_2)e^{jkx_1})}{2 \sin k(x_1 - x_2)} \quad (4.25)$$

$$B = \frac{j(p(x_2)e^{-jkx_1} - p(x_1)e^{-jkx_2})}{2 \sin k(x_1 - x_2)} \quad (4.26)$$

$$C = \frac{j(p(x_3)e^{jkx_4} - p(x_4)e^{jkx_3})}{2 \sin k(x_3 - x_4)} \quad (4.27)$$

$$D = \frac{j(p(x_4)e^{-jkx_3} - p(x_3)e^{-jkx_4})}{2 \sin k(x_3 - x_4)} \quad (4.28)$$

Donde los valores  $x_1, x_2, x_3$  y  $x_4$ , son los valores de las posiciones de los micrófonos tal y como se puede observar en la *Figura 4.14*.

Con estas relaciones obtenidas tanto con el tubo abierto al final como con el tubo cerrado se puede obtener el coeficiente  $G_{11}$ , que es la relación entre  $A$  y  $C$  y por lo tanto el coeficiente de transmisión que se busca. Si se aplican las fórmulas 4.25 a 4.28, podemos tener:

$$TL_n(f) = \cos(k_{c,p})d \quad (4.29)$$

Donde  $d$  es el espesor de la muestra y  $k_{c,p}$  el número de ondas, el cual depende de la presión sonora medida y de la velocidad para el material evaluado.

## 5. Resultados

### 5.1 Densidad

En la siguiente tabla (*tabla 2*) se ilustrarán los valores de la densidad medida para cada muestra (utilizando el método del desplazamiento de agua) (sección 4.6.1). Las muestras no disponían de piel y por tanto son densidades de la muestras tras eliminar la piel. Hay dos muestras denominadas micro que serán microcelulares y dos nano que serán nanocelulares.

**Tabla 2:** *Tabla en la que se observa las distintas densidades que poseen las espumas.*

Nombre	Densidad sin piel (g/cm <sup>3</sup> )	Densidad relativa sin piel
Micro 1 PMMA	0.61	0.52
Micro 2 PMMA	0.54	0.46
Nano 1 PMMA	0.50	0.42
Nano 2 PMMA	0.48	0.41

Es importante destacar el hecho de tener espumas con densidades relativas comparables entre las muestras microcelulares y las nanocelulares. Este hecho permite comparar las distintas propiedades (acústicas, en este caso) sin vernos incapacitados por la diferencia de densidades, las cuales harían mucho más difícil la comparación de forma directa las diferencias encontradas entre un sistema y otro.

### 5.2 Estructura celular

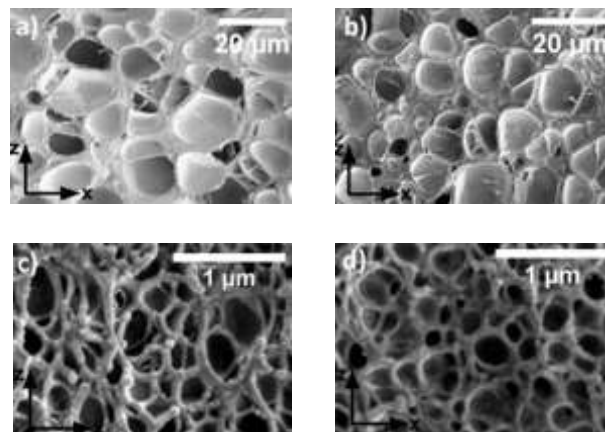
La estructura celular de las muestras fue analizada utilizando las imágenes obtenidas de SEM (sección 4.4.2) en un plano, el determinada por el plano ZX (*Figura 5.1*).





**Figura 5.1** –Plano de donde se tendrán las imágenes de SEM, donde x indica la dirección del espesor.

En las imágenes se pueden observar los diferentes tamaños de celda que poseen tanto las muestras microcelulares como las nanocelulares (*Figura 5.2*). Todas las muestras presentan una estructura de celda cerrada, debido a que fueron espumadas usando unas condiciones concretas de presión y temperatura (sección 4.3). Además de la disminución del tamaño celular para las muestras nanométricas frente a las micrométricas, también se observa que las espumas nanocelulares presentan celdas más homogéneas.



**Figura 5.2** –Micrografías de SEM de las estructuras celulares. a) Muestra micro 1 PMMA. b) Muestra micro 2 PMMA. c) Muestra nano 1 PMMA. d) Muestra nano 2 PMMA. Todas ellas en el plano ZX.

Otros parámetros que se pueden medir son el tamaño medio de celda, la densidad de celdas ( $N_0$ , número de celdas por centímetro cúbico de material espumado), la desviación estándar de la distribución o el coeficiente de asimetría (mide la homogeneidad del tamaño de las celdas de una muestra).

En este estudio en particular se ha de observar si las muestras presentan una distribución bimodal o no de tamaños de celda. Para ello el coeficiente de asimetría tendría que ser mayor que uno. Si así fuese no se tendría un único valor de tamaño de celda promedio (sino una doble distribución) y no se podría relacionar el tamaño de celda con las distintas

propiedades), y la desviación estándar dividida entre el tamaño promedio de celda. Este valor da una idea de la homogeneidad de la estructura celular, si es menor que 0.5 las muestras se pueden considerar bastante homogéneas.

A la hora de calcular el tamaño de celda se utiliza la conocida aproximación teórica de Kumar [44-45], según la cual se puede calcular la densidad celular ( $N_0$ , número de celdas por unidad de volumen), si conocemos el número de celdas del área analizada ( $n$ ), el factor de magnificación de la micrografía realizada ( $M$ ) y el área de la zona seleccionada ( $A$ ).

$$N_0 = [nM^2/A]^{3/2} \quad (5.1)$$

Todos estos datos introducidos en el programa Image J/Fiji harán posible calcular la densidad de celdas con la fórmula anteriormente mencionada.

Para la desviación estándar ( $SD$ ) la fórmula utilizada (también basada en la aproximación de Kumar) es la siguiente:

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_i^n (\theta_i - \theta_{2D})^2}{n - 1}} \quad (5.2)$$

Donde  $i$  es el subíndice que se refiere a la celda de la que se está calculando su desviación y  $n$  es el número total de celdas que se ha elegido para calcular la desviación estándar,  $\theta_i$  es el tamaño de la celda que se va a analizar y  $\theta_{2D}$ , el tamaño promedio de las celdas medido en dos dimensiones.

Por otra parte el coeficiente de asimetría se calcula, usando la desviación estándar tal que:

$$AC = \frac{\sum_i^n (\theta_i - \theta_{2D})^3}{n * (SD)^3} \quad (5.3)$$

En la *Tabla 3* se muestran los resultados obtenidos en el análisis de la estructura celular.

Se puede observar que el tamaño de celda realmente decrece entre las muestras que se han denominado de tamaño nanocelular respecto a las microcelulares, y que en ambos tipos sus medidas son de la dimensión deseada. También se observa que el número de celdas por centímetro cúbico aumenta de sobremanera en las muestras nanocelulares.

Mientras que el coeficiente de asimetría permanece más o menos constante para la mayoría de las muestras salvo el nano 2 PMMA. Por último, la desviación estándar decrece para las muestras de estructura nanocelular frente a la microcelular, esto implica que las muestras nanocelulares son más homogéneas en cuanto a su estructura celular, puesto que cuanto menor sea este coeficiente mayor homogeneidad hay en las muestras.

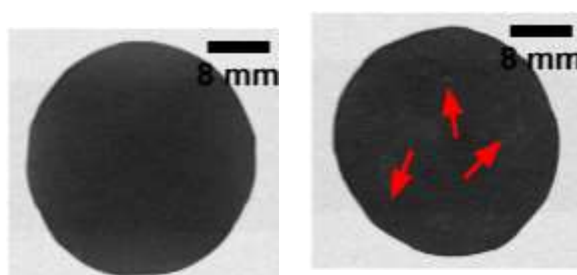
**Tabla 3:** Tabla que muestra los distintos valores que se han calculado a través de las imágenes de SEM.

Nombre	Tamaño celda (nm)	$N_0$ (celdas/cm <sup>3</sup> )	Coef. de Asimetría	Desv. estándar
Micro 1 PMMA	11.330	$1,1 \cdot 10^9$	0.60	0.40
Micro 2 PMMA	7.540	$4,7 \cdot 10^9$	0.49	0.42
Nano 1 PMMA	360	$4,9 \cdot 10^{13}$	0.56	0.17
Nano 2 PMMA	205	$2.8 \cdot 10^{14}$	0.23	0.20

## 5.2 Radioscopia

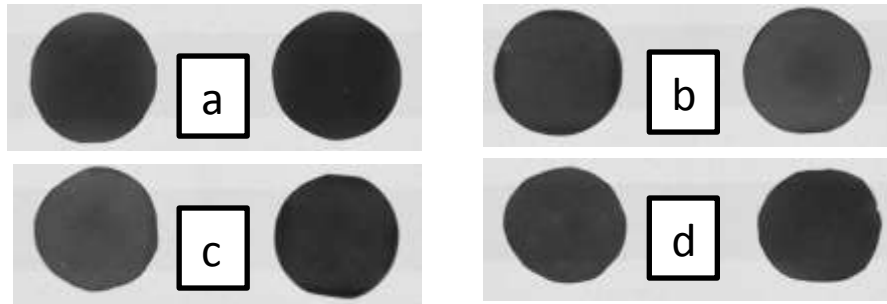
Como se mencionó anteriormente, el análisis de rayos X permite visualizar si hay algún defecto estructural en la muestra o inhomogeneidad que pueda influir en las medidas acústicas. Para ello se utiliza la técnica no invasiva de radioscopia (sección 4.5.2).

Primero se pueden visualizar las diferencias entre una muestra sin ningún tipo de defecto (*Figura 5.3, izquierda*) y una muestra que posee tres (*Figura 5.3, derecha*).



**Figura 5.3** – Imagen de radioscopia de dos espumas de PMMA. Izquierda: sin defectos; Derecha: con defectos en el interior de la muestra (flechas rojas). Este tipo de muestras fueron descartadas para su posterior caracterización acústica.

En las posteriores imágenes de las radioscopias tomadas (*Figura 5.4*), se puede observar como las muestras espumadas finalmente seleccionadas para el estudio de sus propiedades acústicas no presentan ningún defecto estructural



**Figura 5.4.** – Imágenes de radioscopia de las muestras. a) Muestra micro 1PMMA.

b) Muestra micro 2 PMMA. c) Muestra nano 1 PMMA. d) Muestra nano 2 PMMA.

Es vital que las muestras no presenten ningún tipo defecto, dado que si esto ocurriese las posteriores mediadas realizadas en acústica vendrían falseadas por este tipo de imperfecciones.

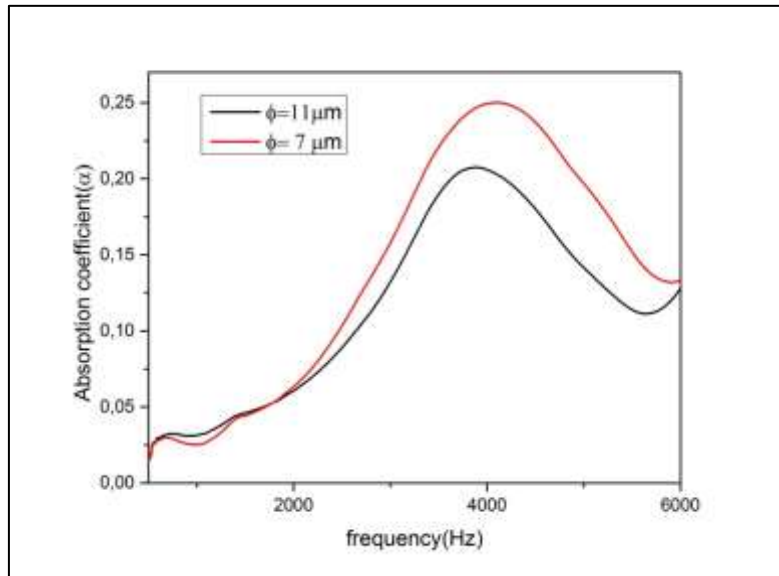
## 5.3 Acústica

### 5.3.1 Absorción

A continuación se presentan los resultados de las medidas de acústica para la parte de absorción.

Se tratarán de visualizar las figuras que han otorgado los ensayos de acústica y finalmente buscar las diferencias, si es que las hubiera, o similitudes que se puedan observar entre las muestras de tamaño de celda micrométrico y las de tamaño de celda nanométrico.

Se empezarán analizando tanto la muestra Micro 1 de PMMA con un tamaño de celda de 11  $\mu\text{m}$ , como la muestra micro 2 de PMMA de 7  $\mu\text{m}$  En la imagen (*Figura 5.5*) se puede observar los promedios obtenidos de una serie de medidas, un total de cuatro, para ambas muestras .

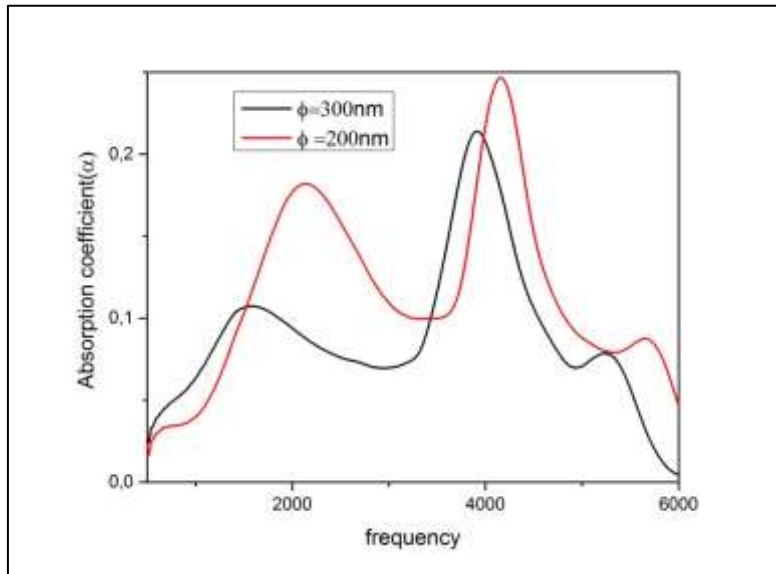


**Figura 5.5** Gráfica en la que se observa la comparación entre el promedio de las medidas realizadas para la muestra micro 1 PMMA y la muestra micro 2 PMMA.

En definitiva si se compara los promedios de ambas muestras microcelulares nos queda un comportamiento muy similar.

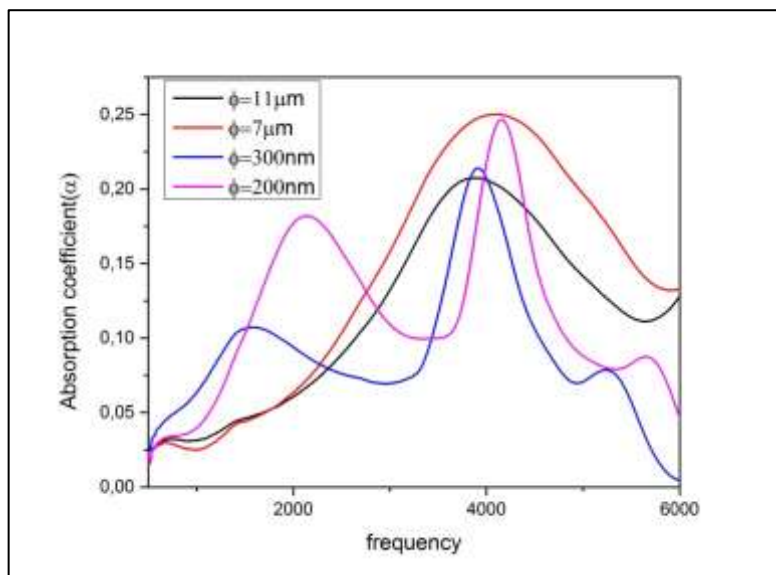
Se puede comprobar en esta gráfica que la muestra que posee un menor tamaño de celda, tiene a su vez un mayor coeficiente de absorción. También posee esta muestra el pico de máxima absorción a frecuencias mayores.

Se procederá a continuación al análisis de las muestras de tamaño de celda nanocelular. Se presentará la gráfica de los promedios de las muestra nano 1 PMMA y nano 2 PMMA (*Figura 5.6*), que como se ha explicado previamente, tienen un tamaño de celda de 300 nm y 200 nm, respectivamente.



**Figura 5. 6** Graficas de la comparación entre el promedio de las medidas acústicas de absorción de la muestra nano 1 PMMA y el promedio de las medidas acústicas de absorción de la muestra nano 2 PMMA.

Por último se procederá a ilustrar una gráfica que compara los promedios de las cuatro muestras (*Figura 5.7*).



**Figura 5. 7** Grafica que compara los promedios de las cuatro muestras realizadas.

Vistas las gráficas se puede entender que todas las muestras poseen un coeficiente de absorción muy parecido que está en torno a los (0.21 – 0.25). Si se normalizase este coeficiente sus valores quedarían en el rango de (0.10 - 0.15).

Se puede definir el coeficiente de absorción normalizado ( $\tilde{\alpha}$ ) [29] como:

$$\tilde{\alpha} = \frac{\int_{f_1}^{f_2} \alpha(f) df}{f_2 - f_1} \quad (5.3)$$

Donde  $f_2$  y  $f_1$ , son las frecuencias extrémales entre las que se ha realizado el estudio, para este trabajo en particular serian 6000 Hz y 500 Hz respectivamente.

Por otra parte aunque los valores de su coeficiente de absorción sean muy parecidos y en torno a los 4000 Hz para todas las muestras, se puede observar que las muestras de tamaño de celda nanocelular poseen dos picos a mayores, que se sitúan en torno a una frecuencia cercana a los 2000 y a los 5700 Hz. Estos picos (que poseen una estrechez mayor en las muestras nanocelulares que microcelulares), se refieren a los valores para los cuales nuestras espumas absorben el sonido que les llega. Por lo tanto queda claro que para espumas nanocelulares el material absorberá todo tipo de sonidos agudos (se recuerda que se llaman sonidos agudos a todos aquellos que superan los 2000 Hz hasta los 20.000 Hz que es el umbral de audición del ser humano [46]) y alguna pequeña parte de los sonidos de frecuencia media. Sin embargo, los materiales de celdas microcelulares solo podrán absorber sonidos agudos.

Así mismo la línea base que presentan las muestras de tamaño de celda nanométrico es algo mayor que las de las muestras de tamaño de celda micrométrico.

A continuación, se ilustra una tabla (*Tabla 4*) con las medidas exactas de algunos de los valores comentados.

**Tabla 4:** Valores que se han podido extraer de los gráficos de absorción de las muestras (estos datos están calculados para el promedio de las medidas de cada muestras).

Nombre	Tamaño celda (nm)	Densidad relativa	Frecuencia del máximo pico de absorción (Hz)	Coefficiente de absorción del máximo pico	Coefficiente de absorción normalizado
Micro 1 PMMA	11.880	0.54	3873,27	0.21	0.12
Micro 2 PMMA	7.190	0.46	4084,71	0.25	0.15
Nano 1 PMMA	300	0.42	3926,13	0.21	0.09
Nano 2 PMMA	210	0.41	4170,14	0.25	0.11

Es cierto que los coeficientes de atenuación que se han obtenido en ambos casos son bastante bajos (los coeficientes de absorción oscilan entre 0 y 1, siendo este último valor la absorción máxima). Aun así estos materiales poseen un coeficiente mayor que la madera, el cemento o las paredes de ladrillo (materiales ampliamente utilizados en ámbitos de la construcción y cuyos coeficientes son 0,17 para la madera, 0,05 para el ladrillo y 0,04 para el hormigón) [30].

Su uso en algunas aplicaciones en las que los materiales acústicos son críticos (como son en las fábricas en las que se exige unos niveles de presión acústica muy determinados para bajas frecuencias o en estudios de grabación, en los que se busca un alto nivel de atenuación para un gran rango de frecuencias desde 20Hz hasta 4000 Hz) quedaría lógicamente descartado, dado que no cumplen las especificaciones requeridas.

Sin embargo sí se puede adaptar este material para intentar mitigar o no (depende el caso) el conocido como tiempo de reverberación. La reverberación se explica como el tiempo que permanece un sonido una vez que la fuente original dejó de emitirlo o también entendido como aquel sonido que una vez reflejado contra las paredes es capaz de modificar el sonido original (no hay que confundir con el eco, el cual es un sonido inteligible y no modifica el sonido original) [47].

Hay múltiples tipos de reverberaciones en función de qué tipo de frecuencias reflejen. Las reverberaciones claras (reflejan mejor la región aguda de las frecuencias) a contrario que las reverberaciones opacas (reflejan mejor las graves). En función de a qué va a estar destinada la sala (representaciones teatrales (buscan las frecuencias medias), solistas (les interesan tiempos de reverberación largos, es decir que no absorban demasiado las paredes) o música más o menos rápida (buscan tiempos de reverberación cortos, para que las nota no solapen)) se procederá a utilizar uno u otro material.

La forma de conocer que material es el idóneo es utilizando la conocida formula de Sabine [30]:

La cual da el tiempo en el que la intensidad acústica decae de 60 db por encima del umbral de audición al umbral inaudible ( $R_{T60}$ ).

$$R_{T60} = 0,16 \frac{V}{S_e} \quad (5.4)$$

Donde ( $V$ ) es el volumen de la sala, donde se planea introducir el material, y ( $S_e$ ) se puede definir de forma general como:

$$S_e = \alpha_1 s_1 + \alpha_2 s_2 + \alpha_3 s_3 + \dots \quad (5.5)$$



Con ( $\alpha$ ) los distintos coeficientes de absorción de los materiales que se instalen (si solo se tiene uno, solo se tendría un término en la fórmula (5.2)) y  $s$  (las áreas que ocupan estos materiales).

Así en definitiva el material fabricado podría servir para múltiples salas, auditorios, teatros (si se adapta a las especificaciones que se buscan en esa sala en particular, en concepto de reverberación)

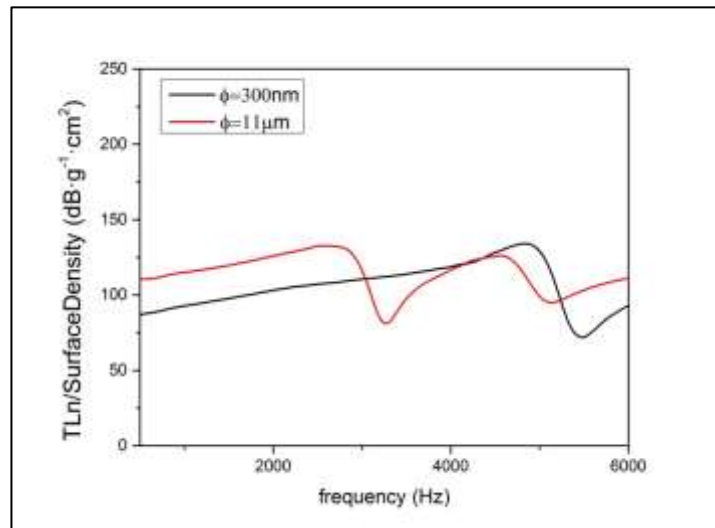
### 5.3.2 Transmisión

A continuación se mostrarán los datos medidos en la parte de transmisión.

Dado que las muestras medidas en absorción presentaban un comportamiento tan similar entre muestras del mismo tipo (microcelulares entre sí y nanocelulares entre sí), y un comportamiento tan dispar entre muestras de distinto tipo, se decidió realizar los ensayos únicamente con una pareja de muestras (una microcelular y otra nanocelular) para tener una visión de su comportamiento en la transmisión.

Se eligieron para tal estudio las muestras Micro 1 PMMA y Nano 1 PMMA.

Se realizará el mismo procedimiento que con las imágenes de absorción se analizará en una gráfica los promedios obtenidos para ambas muestras. En la (Figura 5.8) se pueden observar la gráficas relativas a la transmisión para las muestras PMMA micro 1 y PMMA Nano 1.



**Figura 5.8** Gráfica de la comparación entre el promedio de las medidas acústicas de transmisión de la muestra micro 1 PMMA y el promedio de las medidas acústicas de transmisión de la muestra nano 1 PMMA.

Con todas las gráficas realizadas para esta parte de transmisión se puede observar que hay unas claras diferencias entre las muestras de tamaño de celda micrométrico y las de tamaño de celda nanométrico. Los resultados para los nanocelulares presentan su pico de transmisión en unas frecuencias en torno a los 5500 Hz, mientras que los materiales microcelulares lo hacen a unas frecuencias cercanas a los 3500 Hz. Además las muestras microcelulares presentan a mayores otro pico de pérdidas por transmisión que se sitúa alrededor de los 4500 Hz.

**Tabla 5:** Valores que se han podido extraer de los gráficos de transmisión de las muestras (estos datos están calculados para el promedio de las medidas de cada muestra).

Nombre	Tamaño celda (nm)	Densidad relativa	Frecuencia del máximo pico de transmisión (Hz)	Coefficiente de pérdidas por transmisión del máximo pico dividido entre la densidad relativa(dB)
Micro 1 PMMA	11.880	0.54	3452,87	81,61
Nano 1 PMMA	300	0.42	5477,01	71,83

Los materiales fabricados en este estudio tienen un coeficiente de pérdidas por transmisión bastante elevado en comparación con la mayoría de los materiales que se suelen utilizar en la industria y en la construcción (sus coeficientes suelen tomar valores de 40 o 50 máximo). Lo cual no les hace demasiado buenos candidatos para ser utilizados en estos menesteres.

Sin embargo, si se desea que el material transmita gran parte del sonido a ciertas frecuencias estos materiales podrían ser bastante interesantes y de futura aplicación.

En ambos casos tanto en absorción como transmisión, se necesitan más estudios teóricos para justificar la presencia de todos los picos que aparecen en los espectros y dotarlos de un significado físico.

## 6. Conclusiones

En este trabajo, se han fabricado, analizado y caracterizado materiales con estructuras microcelulares y nanocelulares de PMMA. El objetivo principal consistía en fabricar espumas con densidades relativas similares y tamaños adecuados que fueran adaptables a protocolos estándar de medida. Así mismo se pretendía poder determinar las diferencias o similitudes que hubiese en este tipo de materiales tanto en su estructura como en sus propiedades acústicas.

Los resultados más importantes que se pueden extraer de este estudio son:

- Se han obtenido espumas de diferente tamaño celular en un autoclave (sección 4.4.3) variando únicamente la presión de saturación y temperatura de espumado, permaneciendo el resto de condiciones iguales para todas las muestras. Es realmente destacable el hecho de conseguir espumas de diferente tamaño celular variando únicamente las condiciones de proceso, y con densidades similares introduciendo una etapa de espumado controlada.
- El proceso de espumado en dos etapas o *solid state foaming* (sección 3.3.3) ha resultado muy apropiado para la fabricación de espumas nanocelulares y microcelulares que posean densidades relativas similares. Como se ha mencionado durante todo el trabajo, es vital haber podido obtener espumas de densidades relativas comparables, puesto que esta propiedad es la que hace que podamos comparar unas espumas con otras y ver realmente si hay variaciones sin que la diferencia de densidades relativas nos enmascare los resultados.
- Se han conseguido muestras de estructura micro y nanocelular con las dimensiones necesarias como para ser adaptadas a equipos de medida estándar. En este estudio en particular se han podido acoplar a un tubo de impedancias (sección 4.4.4.1). Cabe destacar, que al ser factible fabricar espumas nanocelulares de múltiples tamaños se puedan, en estudios posteriores, caracterizar un ingente número de propiedades, con ensayos que hasta ahora no eran posibles de realizar puesto que no se tenían muestras de un tamaño suficiente como para que pudiesen acoplarse a los equipos de medida.
- Se ha medido la densidad de las muestras utilizando el conocido método del desplazamiento de agua (sección 4.4.1), con el que se ha sido capaz de comprobar experimentalmente que las densidades relativas de las espumas micro y nanocelulares eran realmente comparables, tal y como se exigía para los posteriores análisis.

- -Se han caracterizado las muestras utilizando radioscopia (Rayos X) para comprobar que las muestras no presentaban ningún defecto ni inhomogeneidad, garantizando la no introducción de errores en las medidas acústicas de las muestras.
- -Se han obtenido imágenes de cada una de las muestras utilizando SEM (sección 4.4.3). Con el objetivo de realizar un exhaustivo análisis de la estructura celular (tamaño de celda, la densidad de núcleos por centímetro cubico,...).
- - Se han podido caracterizar las muestras acústicamente, utilizando un tubo de impedancias, pudiendo medir tanto la absorción como la transmisión. Los resultados que se han obtenido en este estudio muestran unas claras diferencias en el comportamiento acústico entre los materiales de estructura microcelular y los que poseen estructura nanocelular, y aunque específicamente este material no posea una aplicación directa en la industria actual, si queda abierto un mundo lleno de posibilidades a unos materiales nanocelulares que han demostrado ser acústicamente mejores que sus homólogos microcelulares, en tanto en cuanto absorben en un mayor rango de frecuencias. Esto se ha observado porque se han detectado la presencia de más picos de absorción o y un único pico de transmisión a unas frecuencias mucho más agudas que los correspondientes a los materiales microcelulares.

Como es lógico, este estudio es apenas un breve acercamiento a la comprensión de este tipo de materiales. Quedan muchos trabajos posteriores tanto teóricos como experimentales que puedan justificarnos el porqué del comportamiento de estos materiales. Aun así, y sin lugar a dudas, el comportamiento detectado permite pensar que estos materiales tienen un comportamiento muy interesante y con un prometedor futuro.

## Bibliografía

- [1]. J.A.de Saja. *Introducción a la física de los materiales*. Universidad de Valladolid, Valladolid (2000).
- [2]. David Eaves. *Handbook of polymer foams*. Rapra Technology, United Kingdom (2004).
- [3]. M.A. Rodríguez Pérez. *Propiedades Térmicas y Mecánicas de Espumas de Poliolefinas*. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid (1999).
- [4]. D. Askeland. *Ciencia e ingeniería de los materiales*. 3ª Edición. Thomson International, United States (1998).
- [5]. J.A. Reglero Ruiz, M.Dumon, J.Pinto, M.A. Rodríguez Pérez. *Macromolecular materials and engineerin*.03/2011.296(8):752-759.
- [6]. B. Notario, J. Pinto, M.A. Rodríguez Pérez. *Towards a new generation of polymeric foams with enhanced physical properties*. *Polymer*, 2015. (63):116-126.
- [7]. Dustin Miller, Vipin Kumar. *Microcellular and nanocellular solid- state polyetherimide (PEI) foams using subcritical carbon dioxide II. Tensile and impact properties*. *Polymer*, 2011. (52):2190-2919.
- [8]. B. Notario, J. Pinto, E. Solórzano, J.A.de Saja, M.Dumon, M.A. Rodríguez Pérez. *Experimental validation of the Knudsen effect in nanocellular polymeric foams*. *Polymer*, 2015. (56):57-67.
- [9]. J. Pinto, B. Notario, R. Verdejo, M. Dumon, S. Costeux, M.A. Rodríguez Pérez. *Molecular Confinement of Solid and Gaseous Phases of Self- Standing Nanoporous Polymer Inducing Enhanced and Unexpected Physical Properties*. *J. Advanced Material* (enviado-2015).
- [10]. L.J.Gibson, M.F. Ashby. *Cellular solids: Structure and Properties*.2<sup>nd</sup> Edition, Cambridge University Press, United Kingdom (1997).
- [11]. N. Mills. *Polymer foams handbook: Engineering and Biomechanics Application and Design Guide* .1<sup>st</sup> Edition, BH Elsevier, United Kingdom (2007).
- [12]. D.Klempner, V.Sendijarevic. *Handbook of Polymer Foams and Foam Technology* .2<sup>nd</sup> Edition. Hanser publishers, Munich (2004).
- [13]. M.F.Ashby, A.G.Evans, J.W.Hutchinson, N.A.Fleek. *Metal Foams: a Design Guide* .Cambridge University, Engineering Department, Cambridge (1998).

- [14]. E. Solórzano. *Espumas de Aluminio: Proceso de Espumado, Estructura Celular y Propiedades*. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid (2008).
- [15]. D.Klempner, K.C.Frisch . *Handbook of Polyolefin Foams and Foams Technology* .Carl Hanser Verlag, Munich (1991).
- [16]. Michele Benanti. *Properties of Cellular Polymeric Materials in Relation to their Structure*. Tesis Doctoral, Politecnico di Milano, Dipartimento de Chimica Materiali e Ingegneria Chimica.
- [17]. L.D.Artavia, C.W.Macosko. “*Low Density Cellular Plastics: Physical Basis of Behaviour*”. N.C. Hilyard, A.C. Cunningham. Chapman and Hall, London (1994).
- [18]. Mark W.Zemansky, Richard H.Dittman. *Calor y termodinámica*. 6ª Edición. MacGraw-Hill, México (1990).
- [19]. Ioannis Tsivintzelis, Anastasia G. Angelopoulou, Costas Panayiotou. *Foaming of polymers with supercritical CO<sub>2</sub>: An experimental and theoretical study*. Polymer, 2007. (48): 5928-5939.
- [20]. W.R.Vieth, K.J.Sladek. *A model for diffusion in a glassy polymer*. J.Colloid Science, 1965. 20(9): 1014-1033.
- [21]. J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. 2<sup>nd</sup> Edition, Oxford University Press, New York (1989).
- [22]. S.K. Goel, E. J .Beckman. *Generation of microcellular polymeric foams using supercritical carbon dioxide I. effect of pressure and temperature in nucleation*. Polymer Engineering and Science, (1994).34(14):1137-1147.
- [23]. Z.Zhang, Y.P.Handa. *An in-situ study of plasticization of polymers by high-pressure gasses* . Polymer Science. Part B: Polymer physics (1998).36(6):977-982.
- [24]. P. Alessi, A. Cortesi, I. Kikic, F. Vecchione. *Plasticization of polymers with supercritical carbon dioxide: Experimental determination of glass- transition temperatures*. J. Applied Polymer Science (2003).88(9):2189-2193.
- [25]. L. E. Kinsler, A. R. Frey, A. B. Coppens, J. V. Sanders. *Fundamentals of Acoustic*. 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley & Sons, New Jersey (1990).
- [26]. I. Cuenca, E. Gómez. *Tecnología básica del sonido I*. 6ª Edición, Thomson Paraninfo, España (1995).
- [27]. Thomas D. Rossing, Neville H. Fletcher. *Principles of Vibration and Sound*. Springer - Verlag, New York (1995).

- [28]. J.F. Allard, N. Atalla. *Propagation of Sound in Porous Media*. 2<sup>nd</sup> Edition. John Wiley & Sons, New Jersey (2009).
- [29]. Mónica Álvarez. *Propiedades térmicas, mecánicas y acústicas de espumas de poliiolefina de celda abierta*. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid (2007).
- [30]. Susana Diez Gutiérrez. *Caracterización y optimización térmica y acústica de forjados de poliestireno expandido*. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid (2001).
- [31]. J. Schwarcz. *The right Chemistry*. Random House of Canada Limited, Canada (2012).
- [32]. Paul A. Tipler, Gene Mosca. *Física para la ciencia y la tecnología*. 6<sup>a</sup> Edición, W. H. Freeman and Company, New York and Basingstoke, New York (1978).
- [33]. R. Eisberg, R. Resnick. *Física cuántica, Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos y Partículas*. John Wiley & Sons, New Jersey (1985).
- [34]. Jeffrey I. Steinfeld. *Molecules and radiation: introduction to modern molecular spectroscopy*. Mineola, New York (2005).
- [35]. J. Pinto. *Fabricación de materiales poliméricos submicrocelulares a partir de polímeros nanoestructurados*. Tesis Doctoral, Universidad de Valladolid y Universidad de Bordeaux.
- [36]. E. Solórzano, J. Pinto, S. Pardo, F. García-Moreno, M. A. Rodríguez Pérez. *Application of a microfus X-ray imaging apparatus to the study of cellular polymers*. *Polymer Testing* (2013).32(2):321-329.
- [37]. E. F. Burton. *The electron microscope: and introduction to its fundamental principles and applications*. Reinhold, New York (1976).
- [38]. Miguel Aballe Caride [et al]. *Microscopía electrónica de barrido y análisis por rayos X*. CSIC, Madrid (1996).
- [39]. James L. Wayman. *New Methods of Measuring Normal Acoustic Impedance*. Naval Postgraduate School, Monterey California (1983).
- [40]. Bernardo J. Gómez, Carlos E. Repetto, Carlos R. Stia, Reinaldo J. Welti. *Sobre la utilización del método de las impedancias para el cálculo del coeficiente de transmisión y las autofrecuencias de sistemas finitos cuánticos, ópticos y acústicos*. Asociación Argentina de mecánica computacional, Rosario Argentina (2011).
- [41]. J.G. Proakis, D. G. Manolakis. *Tratamiento digital de señales. Principios, algoritmos y aplicaciones*. 4<sup>a</sup> edición, Pearson Prentice Hall, Estados Unidos (2010).

- [42]. D.C. Champeney. *A handbook of Fourier theorems*. Cambridge University, Cambridge (1990).
- [43]. V. Kumar, N. P. Shush. *Polymer Engineering and Science*.09/1990, 30(20):1323-1329.
- [44]. J. Pinto, E. Solórzano, M.A. Rodríguez Pérez, J. A. de Saja. *Journal of celular plastics*, 11/2013, 49 (6):554-574.
- [45]. M. Valente, H. H. Dunn, J. R. Roesser. *Audiology*. Thieme, Stuttgart, Germany. (2008).
- [46]. L. S. Lloyd. *Music and Sound*. Ayer Publishing, North Stratford, New Hampshire, United States.(1970).