

**POLYMAT**  
 Material Polimerikoen Unibertsitate-Institua  
 Institute for Polymer Materials  
 Instituto Universitario de Materiales Poliméricos



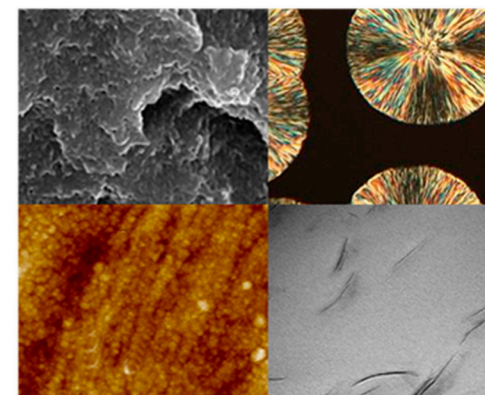
TESIS DOCTORAL 2012

M<sup>a</sup> ÁNGELES CORRES ORTEGA

Universidad del País Vasco - Euskal Herriko Unibertsitatea  
 Facultad de Química - Kimika Fakultatea  
 Departamento de Ciencia y Tecnología de Polímeros -  
 Polimeroen Zientzia era Teknologia Departamentua

# MEZCLAS Y NANOCOMPUESTOS de POLICAPROLACTONA Y RESINA FENOXI

caracterización, morfología  
 y propiedades de transporte.



TESIS DOCTORAL

M<sup>a</sup> ÁNGELES CORRES ORTEGA



Donostia - San Sebastián, 2012



UNIVERSIDAD DEL PAÍS VASCO - EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA

FACULTAD DE QUÍMICA - KIMIKA FAKULTATEA

DEPARTAMENTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS - POLIMEROEN  
ZIENTZIA ETA TEKNOLOGIA SAILA

**MEZCLAS Y NANOCOMPUESTOS de  
POLICAPROLACTONA y RESINA FENOXI:  
Caracterización, morfología y  
propiedades de transporte**

Memoria presentada por

**María de los Ángeles Corres Ortega**

Para optar al grado de Doctora en Ciencias Químicas

Donostia-San Sebastián, 2012









## AGRADECIMIENTOS

Llegado a este punto creo que es el momento de agradecer en primer lugar a mis directores de Tesis, la Dra. M. Milagros Cortázar y el Dr. Juan José Iruin, la oportunidad que me dieron para formar parte de la sociedad científica, así como la ayuda y apoyo prestados a todos los niveles.

Quería también agradecer el apoyo científico de otros profesores como Manoli Zubitur, Agurtzane Mugica o Agustín Etxeberria, con los que he tenido interesantes conversaciones en muchas discusiones de resultados.

Son muchos los profesores que, en una u otra medida, me han prestado igualmente su ayuda para resolver dudas de distinta índole y a los que estoy muy agradecida: Javier Areizaga, M. José Fernández- Berridi, Lourdes Irusta, Alba González, etc.

No quisiera olvidarme tampoco de tantos compañeros que han pasado por mi lado en estos años. En primer lugar, agradecer a Javi, Itxaso y Pedro, que fueron los primeros en enseñarme la forma de trabajar en el laboratorio. Más tarde, tengo mucho que agradecer a Sorkunde, que fue quien me metió el gusanillo de las propiedades de transporte y que ha soportado con paciencia infinita muchas de mis dudas. Y a Álvaro, que ha aportado una parte destacada de este trabajo.

Tampoco quería olvidarme de mis compañeros de nueva generación que siempre han estado dispuestos a ayudarme como Andrea, Maialen, Ana, Robert, Izaskun, Alex, Oihana,... y, sobre todo, a María por preocuparse de conseguir una adecuada estética en esta Memoria.

Institucionalmente, debo agradecer el apoyo técnico y humano prestado por los Servicios Generales de Investigación SGIker, así como a las Instituciones que los hacen posible (UPV/EHU, MICINN, GV/EJ, FEDER y FSE). Así mismo, quisiera agradecer el apoyo financiero recibido del Instituto POLYMAT a través de proyectos financiados por la Consejería de Industria del Gobierno Vasco y la Diputación Foral de Gipuzkoa.

Y, finalmente, como no, quiero mostrar mi más profundo y sincero agradecimiento hacia toda mi familia que tanto apoyo moral me ha brindado, tanto en los momentos buenos como en los no tan buenos, y que con tanta ilusión esperan la finalización de esta Tesis. Para ellos va especialmente dedicada, Ama, Aita, Ana y, sobre todo, Iker y la pequeña Luján. Gracias por haberme ayudado tanto y haberme hecho sentir tan especial.







# ÍNDICE GENERAL

<b>1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS</b>	<b>2</b>
1.1. INTRODUCCIÓN	2
1.2. POLICAPROLACTONA (PCL)	10
1.3. POLI (HIDROXI ÉTER DE BISFENOL A) (RESINA FENOXI, Ph)	12
1.4. ARCILLAS	15
1.4.1. Vermiculita (VMT)	17
1.4.2. Montmorillonita (MMT)	19
1.5. NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS	20
1.5.1. Características	20
1.5.2. Tipos de morfología	22
1.5.3. Procedimientos de preparación	24
1.5.4. Propiedades y Caracterización	28
1.6. POLÍMEROS CONDUCTORES Y SUS APLICACIONES	30
1.6.1. Pirrol (Py)	32
1.6.2. Polipirrol (PPy)	34
1.7. CONCEPTOS TEÓRICOS DE LA CRISTALIZACIÓN	37
1.7.1. Morfología Cristalina	40
1.7.2. Cinética de Cristalización	43
1.8. CONCEPTOS TEÓRICOS DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE	46
1.8.1. Sorción	48
1.8.2. Difusión Molecular	52
1.8.3. Permeabilidad	54
1.9. OBJETIVOS DEL TRABAJO	60
1.10. BIBLIOGRAFÍA	63
<b>2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>87</b>
2.1. MATERIALES EMPLEADOS	87
2.1.1. Policaprolactona (PCL)	87
2.1.2. Poli(hidroxi éter de bisfenol A)(resina fenoxi, Ph)	87
2.1.3. Vermiculita (VMT)	87
2.1.4. Montmorillonita sódica comercial (Cloisite®Na <sup>+</sup> )	87

2.1.5. Montmorillonita modificada comercial (Cloisite®10A)	88
2.1.6. Montmorillonita modificada comercial (Cloisite®20A)	88
2.1.7. Montmorillonita modificada comercial (Cloisite®30B)	89
2.1.8. Cloruro de oleil bis(2-hidroxietyl)metil amonio, (Ethoquad®)	89
2.1.9. Octadecilamina (OCT)	90
2.1.10. Pirrol (Py)	90
<b>2.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS</b>	<b>91</b>
2.2.1. Modificación de la vermiculita	91
2.2.2. Mezclado en fundido mediante mezclador de doble husillo	91
2.2.3. Mezclado en fundido mediante mezclador sencillo	92
2.2.4. Prensado en caliente	93
2.2.5. Mezclado en disolución	93
2.2.6. Recubrimiento por centrifugación	94
2.2.7. Polimerización química oxidativa en fase de vapor	94
<b>2.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES</b>	<b>95</b>
2.3.1. Estudio de la Dispersión de la Carga: Estructura y Morfología	95
2.3.1.1. <i>Termomicroscopía óptica (TOA)</i>	95
2.3.1.2. <i>Microscopía de fuerza atómica (AFM)</i>	96
2.3.1.3. <i>Microscopía electrónica de barrido (SEM)</i>	98
2.3.1.4. <i>Microscopía electrónica de transmisión (TEM)</i>	100
2.3.1.5. <i>Difracción de rayos X a altos ángulos (WAXS)</i>	100
2.3.1.6. <i>Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX)</i>	101
2.3.2. Estudio de Diversas Caracterizaciones	102
2.3.2.1. <i>Cromatografía de permeación en gel (GPC)</i>	102
2.3.2.2. <i>Medida de espesores</i>	103
2.3.2.3. <i>Medida de densidades</i>	104
2.3.2.4. <i>Espectroscopía de tiempos de vida de aniquilación de positrones (PALS)</i>	104
2.3.2.5. <i>Resistivimetría de cuatro puntas</i>	109
2.3.2.6. <i>Propiedades térmicas y ensayos de degradación</i>	112
2.3.2.6.1. <i>Calorimetría diferencial de barrido (DSC)</i>	112
2.3.2.6.2. <i>Termogravimetría dinámica (TGA)</i>	114
2.3.2.6.3. <i>Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)</i>	114
2.3.3. Técnicas para la Determinación Experimental de las Propiedades de Transporte	115
2.3.3.1. <i>Celda gravimétrica de permeabilidad</i>	115
2.3.3.2. <i>Celda manométrica de permeabilidad</i>	119
2.3.3.3. <i>Balanza Cahn</i>	122
2.3.3.4. <i>Balanza Hiden</i>	128
2.3.3.5. <i>Permeador Mocon</i>	132
<b>2.4. BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>134</b>

<b>3. NANOCOMPUESTOS DE POLICAPROLACTONA</b>	<b>142</b>
3.1. INTRODUCCIÓN	142
3.2. PREPARACIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS	142
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA VERMICULITA/ETHOQUAD® (VMT-ETO)	143
3.3.1. Análisis de la arcilla mediante difracción de rayos X a altos ángulos (WAXS)	143
3.3.2. Estabilidad térmica de la arcilla mediante termogravimetría dinámica (TGA)	145
3.3.3. Análisis de la arcilla mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)	156
3.4. DISPERSIÓN DE VMT-ETO EN LOS NANOCOMPUESTOS DE PCL: ESTRUCTURA Y MORFOLOGÍA	157
3.4.1. Análisis visual de los nanocompuestos	157
3.4.2. Análisis de la dispersión de la arcilla mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)	158
3.4.3. Análisis de los nanocompuestos mediante difracción de rayos X a altos ángulos (WAXS)	160
3.4.4. Análisis de los nanocompuestos a nivel microscópico por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM)	162
3.4.5. Análisis de los nanocompuestos mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX)	165
3.5. EFECTO DE LA VMT-ETO EN LAS PROPIEDADES DE LA PCL	168
3.5.1. Propiedades Térmicas	168
3.5.1.1. <i>Estabilidad térmica de los nanocompuestos mediante termogravimetría dinámica (TGA)</i>	168
3.5.1.2. <i>Estudios isoterms y dinámicos de calorimetría diferencial de barrido (DSC)</i>	172
3.5.1.3. <i>Morfología y del crecimiento de los cristales mediante termomicroscopía óptica (TOA)</i>	179
3.5.2. Propiedades de Transporte de los Filmes obtenidos a partir de Nanocompuestos con VMT-ETO	181
3.5.2.1. <i>Permeación al oxígeno (Permeador MOCON)</i>	182
3.5.2.2. <i>Permeación al vapor de agua (Celda gravimétrica)</i>	185
3.5.3. Propiedades de Transporte de los Filmes obtenidos a partir de otros Nanocompuestos con PCL	186
3.6. CONCLUSIONES	187
3.7. BIBLIOGRAFÍA	189

<b>4. NANOCOMPUESTOS DE POLI(HIDROXI ÉTER DE BISFENOL A)</b>	<b>198</b>
4.1. INTRODUCCIÓN	198
4.2. PREPARACIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS	199
4.3. CARACTERIZACIÓN DE CLOISITE®30B	199
4.3.1. Análisis de las arcillas mediante difracción de rayos X a altos ángulos (WAXS)	199
4.3.2. Estabilidad térmica de las arcillas mediante termogravimetría dinámica (TGA)	202
4.3.3. Análisis de la arcilla mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)	210
4.4. DISPERSIÓN DE VMT-ETO Y CLOISITE®30B EN LOS NANOCOMPUESTOS DE Ph: ESTRUCTURA Y MORFOLOGÍA	211
4.4.1. Análisis visual de los nanocompuestos	212
4.4.2. Análisis de la dispersión de las arcillas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)	213
4.4.3. Análisis de los nanocompuestos mediante difracción de rayos X a altos ángulos (WAXS)	215
4.4.4. Análisis de los nanocompuestos a nivel microscópico por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM)	218
4.4.5. Análisis de los nanocompuestos mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX)	221
4.5. EFECTO DE LAS ARCILLAS VMT-ETO Y CLOISITE®30B EN LAS PROPIEDADES TÉRMICAS DE LOS NANOCOMPUESTOS DE RESINA FENOXI	225
4.5.1. Estabilidad térmica de los nanocompuestos de VMT-ETO mediante termogravimetría dinámica (TGA) y su comparativa con los nanocompuestos de Cloisite®30B	225
4.5.2. Transiciones térmicas de los nanocompuestos de VMT-ETO y Cloisite®30B por calorimetría diferencial de barrido (DSC)	234
4.5.2.1. <i>Análisis de la capacidad calorífica de los nanocompuestos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)</i>	235
4.6. EFECTO DE LAS ARCILLAS VMT-ETO, CLOISITE®20A, CLOISITE®30B Y CLOISITE-OCT EN LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE LOS NANOCOMPUESTOS DE RESINA FENOXI	237
4.6.1. Permeación al vapor de agua (Celda gravimétrica)	238
4.6.2. Permeación al CO <sub>2</sub> a presión subatmosférica (Celda manométrica)	241
4.6.3. Permeación al CO <sub>2</sub> a presión subatmosférica (Balanza CAHN)	243
4.6.4. Permeación al oxígeno (Permeador MOCON)	244
4.7. CONCLUSIONES	247
4.8. BIBLIOGRAFÍA	250

<b>5. SISTEMA POLICAPROLACTONA/POLI(HIDROXI ÉTER DE BISFENOL A) (PCL/Ph) Y SUS NANOCOMPUESTOS</b>	<b>256</b>
5.1. INTRODUCCIÓN	256
5.2. PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS	256
5.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS	257
5.3.1. Determinación de los espesores de los filmes obtenidos	257
5.3.2. Determinación de la densidad	258
5.3.3. Estudio de la $T_g$ y la cristalinidad por calorimetría diferencial de barrido (DSC)	259
5.3.4. Medidas de volumen libre mediante espectroscopía de tiempos de vida de aniquilación de positrones (PALS)	261
5.4. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE LAS MEZCLAS	263
5.4.1. Estudio de la permeación al $CO_2$ a presión subatmosférica (Balanza CAHN)	263
5.4.2. Permeación del $CO_2$ a presión atmosférica (Celda manométrica)	269
5.4.3. Permeación del $CO_2$ a varias presiones (Balanza HIDEN)	270
5.4.4. Permeación del vapor de agua (Celda gravimétrica)	274
5.4.5. Permeación del vapor de agua a varias presiones (Balanza HIDEN)	275
5.4.6. Permeación al oxígeno (MOCON)	278
5.4.7. Permeación del oxígeno (MOCON) en nanocompuestos PCL/Ph/VMT-ETO	279
5.5. CONCLUSIONES	280
5.6. BIBLIOGRAFÍA	282
<b>6. SISTEMA POLICAPROLACTONA/POLIPIRROL (PCL/PPy)</b>	<b>286</b>
6.1. INTRODUCCIÓN	286
6.2. PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS	288
6.3. DETERMINACIÓN DE LAS INTERACCIONES INTERMOLECULARES	289
6.4. MORFOLOGÍA Y VELOCIDAD DE CRECIMIENTO DE ESFERULITAS	291
6.5. DISTRIBUCIÓN DE PPy EN LA MATRIZ DE PCL	293
6.6. MEDIDAS DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA	296
6.7. PROPIEDADES DE TRANSPORTE AL $CO_2$ DE MEZCLAS DE PCL/PPy	297

6.8.CONCLUSIONES	300
6.9.BIBLIOGRAFÍA	302
<b>ANEXO DE PUBLICACIONES</b>	<b>307</b>







## ***CAPÍTULO 1***

---

<b>1.INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....</b>	<b>2</b>
1.1. INTRODUCCIÓN .....	2
1.2. POLICAPROLACTONA .....	10
1.3. POLI (HIDROXI ÉTER DE BISFENOL A) (FENOXI, Ph) .....	12
1.4. ARCILLAS .....	15
1.4.1. Vermiculita (VMT) .....	17
1.4.2. Montmorillonita (MMT).....	19
1.5. NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS .....	20
1.5.1. Características .....	20
1.5.2. Tipos de morfología .....	22
1.5.3. Procedimientos de preparación .....	24
1.5.4. Propiedades y Caracterización .....	28
1.6. POLÍMEROS CONDUCTORES Y SUS APLICACIONES.....	30
1.6.1. Pirrol (Py) .....	32
1.6.2. Polipirrol (PPy) .....	34
1.7. CONCEPTOS TEÓRICOS DE LA CRISTALIZACIÓN .....	37
1.7.1. Morfología Cristalina .....	40
1.7.2. Cinética de Cristalización .....	43
1.8. CONCEPTOS TEÓRICOS DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE .....	46
1.8.1. Sorción.....	48
1.8.2. Difusión Molecular .....	52
1.8.3. Permeabilidad .....	54
1.9. OBJETIVOS DEL TRABAJO.....	60
1.10. BIBLIOGRAFÍA.....	63

# 1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

## 1.1. INTRODUCCIÓN

Según la definición propuesta por la IUPAC<sup>1</sup>, un material compuesto o *composite* es aquel constituido por más de un componente y que puede contener además múltiples fases diferenciadas, no gaseosas, al menos una de las cuales forma la matriz del material o fase continua. El resultado de la interacción entre los distintos componentes origina un efecto sinérgico que conduce a la mejora de las propiedades del material con respecto a las que muestran los componentes de forma individual. Cuando la fase dispersa en el continuo presenta al menos una dimensión en escala nanométrica<sup>2,3</sup>, estos materiales se denominan **nanocompuestos**. Las diminutas dimensiones de la fase dispersa condicionan una alta superficie específica de ésta y, por tanto, una elevada superficie interfacial en el nanocompuesto. La nanoestructuración incrementa el número de interacciones a nivel nanométrico dando lugar a materiales con propiedades muy superiores a las de los microcompuestos de similares componentes<sup>4,5</sup>.

Al igual que estos últimos, los nanocompuestos pueden clasificarse en tres categorías: nanocompuestos de matriz cerámica<sup>6</sup>, nanocompuestos de matriz metálica<sup>7</sup> y nanocompuestos de matriz polimérica. En estos últimos se centra esta Tesis Doctoral y, más concretamente, en los nanocompuestos formados por una fase continua de carácter polimérico y una fase dispersa de partículas inorgánicas nanométricas a base de arcillas y arcillas modificadas. Sin embargo, la última parte de la Tesis tiene que ver con materiales multicomponentes en los que dominios micro o nanoestructurados de un segundo componente minoritario, y también polimérico, se sitúan dentro de una matriz o componente base.

Dependiendo de las propiedades aportadas por los componentes, estos materiales pueden presentar propiedades funcionales adecuadas para muy diversas aplicaciones como catalizadores heterogéneos, materiales barrera para envase y embalaje, componentes de sensores químicos, dispositivos ópticos, opto-electrónicos, magnéticos y electromagnéticos<sup>8,9,10,11,12,13</sup>.

Aunque a día de hoy el número de aplicaciones que han alcanzado el nivel comercial con estos materiales es todavía limitado, existen ya diversos usos que aprovechan las excelentes propiedades estructurales y funcionales de los nanocompuestos en general y, específicamente, de los basados en arcillas y nanosílices.

Los nanocompuestos poliméricos comenzaron a aparecer en publicaciones científicas a finales de los años 80 del siglo pasado. Sin embargo, no fue hasta principio de los años 90 cuando la compañía Toyota<sup>14</sup> comercializó nanocompuestos poliméricos, utilizando para ello como relleno arcillas inorgánicas altamente dispersas<sup>15,16</sup>. Esta compañía desarrolló y patentó un sistema para la obtención de nanocompuestos de poliamida (nylon 6) y montmorillonita (MMT, una arcilla), merced a la polimerización *in situ* del monómero precursor de la poliamida.

A partir de esta primera investigación han sido numerosos los artículos y patentes relativos a la obtención y aplicaciones de nuevos nanocompuestos, utilizando arcillas o hidróxidos dobles laminares como relleno<sup>17,18,19</sup>. De hecho, se han obtenido nanocompuestos con casi todos los polímeros de amplio espectro (*commodities*), tales como el polipropileno (PP)<sup>20</sup>, polietileno (PE)<sup>21</sup>, poliestireno (PS)<sup>22</sup>, poli(etilen tereftalato)(PET)<sup>23</sup>, policarbonato (PC)<sup>24</sup>, resina epoxi<sup>25</sup>, etc.

En todos ellos, el principal objetivo es la mejora de las propiedades de la matriz polimérica con una pequeña adición de carga inorgánica<sup>4,26,27,28</sup>. Y ello se debe, entre otras razones, a la versatilidad de los polímeros en cuanto a diseño de nuevas arquitecturas moleculares y nuevas morfologías y a su viabilidad comercial, dadas sus buenas condiciones de procesado, su baja densidad y su bajo coste, lo que les permite adaptar sus propiedades a las necesidades de una aplicación concreta, ya sea por sus características intrínsecas o gracias a productos añadidos durante el procesado. Dado que las cantidades de las nanopartículas empleadas no son muy elevadas, el precio, en muchos casos, no se resiente lo suficiente como para contrarrestar el alto valor añadido de algunos de los productos así obtenidos.

Sin embargo, a pesar de los ejemplos que se han aducido en los párrafos anteriores, la consecución de un nanocompuesto de matriz polimérica que supere las propiedades de esta última no es una tarea fácil. De hecho, puede generalizarse el problema diciendo que, a pesar de las expectativas generadas por el descubrimiento de Toyota<sup>14</sup>, la consecución de un nanocompuesto de propiedades mejoradas es más una excepción que una regla. Las dificultades para conseguir que el componente inorgánico se disperse en la matriz polimérica hasta tamaños nanoscópicos son notables, dada la inherente incompatibilidad entre la fase orgánica (el polímero) y la inorgánica (el relleno).

En ese sentido, son varias las estrategias que se han empleado para conseguir la deseada dispersión hasta el nivel nanométrico de la carga inorgánica. Se han ensayado diferentes métodos de procesado mecánico<sup>29,30,31</sup>, se han sintetizado nanopartículas de tamaño adecuado, disponibles comercialmente<sup>32,33</sup> o, y éste es el ámbito de interés de esta Tesis, se han utilizado premezclas de componentes inorgánicos con los pocos polímeros existentes con alta capacidad para disgregarlos y dispersarlos, para obtener así formulaciones previas o *masterbatches*<sup>34</sup> que puedan después ser mezcladas con polímeros con baja capacidad para dispersar nanocargas inorgánicas. En el caso de esta Tesis, se han empleado dos polímeros en los que nuestro Grupo, y otros del Departamento, tienen una dilatada experiencia<sup>35,36,37,38,39</sup>: la llamada resina fenoxi (Phenoxy en terminología anglosajona) (Ph), un poliéter amorfo, y la policaprolactona (PCL), un poliéster biodegradable y altamente cristalino. Ambos polímeros tiene la doble característica que se mencionaba al principio de este párrafo: su alta capacidad para dispersar partículas inorgánicas de diversas arcillas y su bien probada miscibilidad con otros polímeros.

En cualquier caso, y a pesar de esa facilidad de ambos polímeros para disgregar arcillas, se necesita que éstas estén adecuadamente modificadas para favorecer el íntimo mezclado entre la fase orgánica y la inorgánica, provocando así la buscada dispersión de la arcilla en el polímero. De hecho, existen arcillas modificadas, comercialmente accesibles, en las que adecuados modificantes han alterado el medio natural existente entre las láminas de la

arcilla. Sin embargo, y como se verá, la inclusión de esos modificantes puede hacer que el polímero mayoritario sufra procesos de degradación que no ocurren en estado puro por lo que, de cara a su procesado en fundido, es fundamental una adecuada caracterización del efecto del modificante en la estabilidad térmica de la matriz polimérica, algo que va a constituir un apartado importante de esta Memoria.

Una de las potenciales aplicaciones que originariamente se adujeron para los emergentes nanocompuestos se situaba en el ámbito del envase y embalaje, un sector que consume prácticamente el 30 % de la producción total de termoplásticos. La versatilidad de los polímeros y la baja concentración de nanocarga necesaria, ya descritas anteriormente, proporcionaban una teórica estrategia, muy versátil, a la hora de preparar filmes y membranas con propiedades barrera a gases y vapores mejoradas. Pero, como ya se ha explicado antes a nivel general, muchas de esas expectativas se malograron ante la dificultad general de conseguir nanocompuestos con grados de dispersión adecuados.

La resina fenoxi es un material con intrínsecas propiedades barrera ante los gases y vapores atmosféricos. Ello, unido a su compatibilidad con nanocargas y a su miscibilidad con otros polímeros, hace interesante un estudio sobre las repercusiones que la introducción de aquéllas tiene en las propiedades de transporte de gases y vapores a través de los nanocompuestos de Ph. En ese sentido, la medida de dichas propiedades constituye otro de los pilares sobre los que se sustenta la organización de esta Tesis.

La inclusión en esta Tesis de la PCL, otro polímero compatible con arcillas, tiene además la peculiaridad adicional de tratarse de un polímero biodegradable, una alternativa cada vez más considerada frente al comportamiento de los polímeros convencionales, con largos tiempos de degradación y residuos muy difíciles de eliminar. La PCL forma parte de una reducida familia (los Biopolímeros) dentro de otra más extensa, los Biomateriales, desarrollados mayoritariamente en el siglo XX como respuesta a una necesidad de ofrecer tratamientos paliativos a un buen número de afecciones, accidentes traumatológicos o desastres, como es el caso de la

ingeniería de tejidos, los trasplantes de injertos, los implantes o los materiales bioactivos<sup>40</sup>.

El desarrollo de esta ciencia interdisciplinar ha ido produciendo, de forma paralela, materiales avanzados para otras aplicaciones que tenían poca relación con el organismo humano, pero que han supuesto la base del desarrollo de técnicas, metodologías, instrumentación y dispositivos de muy variada naturaleza, diseño y morfología. Quizás las más importantes por su incidencia en la producción total de termoplásticos en el mundo son, de nuevo, las relacionadas con el ámbito del envase y embalaje en materiales plásticos de alimentos y otros bienes de consumo. Hoy en día, diversos poliésteres biodegradables, ya derivados de la biomasa o ya del petróleo, entre los que se encuentra la PCL, se están introduciendo en este campo.

En el caso de los polímeros usados como biomateriales, un aspecto de importancia sobre las posibilidades de su aplicación es la necesidad de que sean tanto biodegradables como biocompatibles. La biocompatibilidad debe ser una propiedad inherente a cualquier tipo de material destinado a aplicaciones médico-quirúrgicas<sup>41</sup>. En un concepto más amplio, un biomaterial es un material diseñado y utilizado para confeccionar dispositivos biomédicos que interaccionan con el sistema biológico<sup>42</sup>, tales como la sangre, las células, las proteínas, etc.<sup>43,44,45,46,47,48,49,50,51,52</sup>. Debido a su funcionalidad múltiple y dispar, los biomateriales deben poseer una combinación de propiedades químicas, físicas, mecánicas y biológicas, adecuadas a cada tipo de aplicación en el medio fisiológico interno. Por eso también, en este ámbito, los materiales deben poseer características biodegradables ya que de esta forma se consigue eliminar el biomaterial, a través de una vía natural, después de haber concluido su función, o en un periodo de tiempo razonable.

En el ámbito del envase y embalaje, la sociedad está aceptando cada vez de peor grado los inconvenientes de las grandes cantidades de residuos que genera nuestro modo de vida. Entre ellos, los polímeros constituyen un importante porcentaje (9-10 % en peso) pero su impacto visual, debido a su baja densidad y su alta estabilidad frente a la degradación medioambiental, los hace aún menos deseables. Por ello, polímeros que se degraden con el



concurso del medio ambiente (agua, microorganismos), en periodos razonables de tiempo, serían altamente deseables, aunque la consecución de los mismos esté constituyendo una tarea muy problemática.

Sin embargo, algunos polímeros de origen natural, como la celulosa o el poliácido láctico (e incluso sus nanocompuestos) comienzan a sustituir parcialmente a los polímeros sintéticos, principalmente en el envasado de alimentos y aplicaciones biomédicas<sup>53,54,55,56</sup>. Gracias a su biodegradabilidad<sup>57</sup>, se reduce la producción de residuos y la contaminación ambiental. Los microorganismos son capaces de descomponer estos materiales en agua y dióxido de carbono, los cuales vuelven así a la naturaleza contribuyendo a un desarrollo sostenible.

La poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) es un polímero sintético, cuyo monómero se extrae del petróleo. Sin embargo, ello no impide su carácter biodegradable y biocompatible, adecuado para el desarrollo de múltiples aplicaciones, tales como material soporte para el crecimiento de injertos vasculares<sup>8</sup>, prótesis de vasos bioartificiales<sup>58</sup> o para el crecimiento de fibroblastos en su superficie<sup>59</sup>. Como se ha mencionado también, se trata de un polímero altamente miscible con otros polímeros, incluidos los biodegradables<sup>60,61,62</sup> empleados en aplicaciones ligadas al mundo del envase y embalaje.

La última parte de la Tesis tiene un carácter exploratorio más acusado y está relacionada con la repercusión que, sobre ciertas propiedades, incluidas las de transporte de gases y vapores, tiene la formación de nano y microestructuras organizadas en un polímero base merced a la inclusión de un segundo polímero minoritario y conductor.

La aparición, a finales del pasado siglo, de una nueva clase de polímeros orgánicos con la remarcable capacidad de conducir corriente eléctrica representa un alto potencial de aplicaciones futuras tanto a nivel científico como tecnológico<sup>63</sup>.

En 1977, Shirakawa<sup>64</sup> preparaba poliacetileno usando un catalizador de polimerización tipo Ziegler - Natta. Un fortuito accidente, causado por el paso del gas acetileno a través de una solución de n-heptano y el catalizador Ziegler  $Ti(OC_4H_9)_4/Al(C_2H_5)_3$ , desmesuradamente en exceso en relación a la

cantidad normalmente usada, dio lugar a una película policristalina, flexible, aislante y lustrosa muy distinta al polvo que usualmente se obtenía. Posteriormente, Shirakawa, MacDiarmid y Heeger descubrieron que la oxidación parcial con yodo u otros reactivos transformaba esa película de poliacetileno en un material  $10^9$  veces más conductor que el original<sup>64</sup>. Este proceso de transformación se denomina dopaje, por analogía al dopaje en semiconductores. El descubrimiento de este material y del mecanismo por el cual es posible aumentar su conductividad en varios órdenes de magnitud, mereció el premio Nobel de Química en el año 2000<sup>65,66,67,68,69</sup>, compartido por los tres investigadores arriba mencionados.

Los polímeros son, en general, materiales aislantes pero una vez demostrada su posibilidad de conducir la electricidad, la idea era atractiva, una vez más sobre la base de que, en general, los polímeros son relativamente baratos de producir, tanto a escala de laboratorio como a escala industrial, fácilmente procesables, etc. Si esas características se pudieran trasladar a polímeros conductores se abriría un abanico de potenciales aplicaciones en casi tantos campos como los que abarcan los plásticos aislantes y, principalmente, en aquellos en las que los conductores por excelencia, los metales, tienen problemas de uso por cualquier motivo.

Sin embargo, los polímeros conductores plantean muchos problemas que no se dan en los polímeros convencionales. Por ejemplo, y muy importante, los polímeros conductores muestran una muy pobre procesabilidad, es difícil que fundan sin descomponerse y tampoco son solubles en disolventes comunes. Ello es debido a la existencia de interacciones fuertes entre sus cadenas, provocadas por el solapamiento electrónico que permite la conductividad. Para paliar estos problemas se han usado diferentes estrategias<sup>70,71,72,73,74</sup>.

En los últimos años, parece emerger una alternativa a la hora de resolver esa falta de procesabilidad y las pobres propiedades mecánicas de los polímeros conductores. Se trata de incorporar a éstos una matriz polimérica aislante, a partir de procesos de síntesis química o electroquímica, con el objeto de obtener materiales compuestos o mezclas conductoras procesables

térmicamente. Para ello, el contenido del polímero conductor en las mezclas necesita alcanzar un valor óptimo, que supere el umbral de percolación exigido para proporcionar conductividad eléctrica al material final, a concentraciones suficientemente bajas como para evitar un efecto perjudicial en las propiedades mecánicas causado por la incorporación de las cadenas rígidas del polímero conductor.

Además, se ha observado que son las interacciones entre los componentes de la mezcla las responsables de la formación de redes conductoras a bajos contenidos del polímero conductor<sup>75,76</sup>. Puede deducirse, por tanto, que el nivel de conductividad eléctrica en estos materiales depende tanto de la concentración del polímero conductor como de las interacciones específicas entre el monómero, que dará lugar al polímero conductor, y la matriz en la cual tiene lugar la polimerización, interacciones que favorecen la solubilidad del monómero conductor en el polímero matriz.

Por otro lado, cuestiones ligadas a las microestructuras desarrolladas durante el mezclado pueden también jugar su papel. En particular, la cristalinidad del polímero matriz puede forzar la microestructura que adopta el polímero conductor en la matriz durante el proceso de polimerización, facilitando la necesaria red conductora a la que se hacía referencia anteriormente<sup>76</sup>.

Finalmente, puede aducirse que el empleo del polipirrol (PPy) como polímero conductor ha mostrado, debido a su carácter biocompatible, prometedoras aplicaciones biomédicas en el sistema nervioso<sup>77</sup>, tales como, en la regeneración de tejidos nerviosos periféricos<sup>78</sup> o en implantes para prótesis neuronales<sup>79</sup>. Sus mezclas con PCL podrían, en ese sentido, seguir siendo interesantes.

En esta Tesis Doctoral, hemos explorado materiales a base de un polímero cristalino matriz (de nuevo la PCL) y un polímero conductor, el PPy. La PCL, por un lado, da lugar a materiales biodegradables y, por otro, debido a su capacidad de cristalización, facilita al PPy la creación de una red conductora continua. Además, en el marco general de la Tesis, se han explorado las repercusiones que esa microestructura pudiera tener en las propiedades de

transporte de gases y vapores a través de estos nuevos materiales, toda vez que la estructura del PPy puede resultar particularmente atractiva para un gas atmosférico tan interesante como el CO<sub>2</sub>.

## 1.2. POLICAPROLACTONA

Los polímeros biodegradables pueden clasificarse en diferentes categorías<sup>80</sup>, dependiendo que se atienda a su origen (natural o sintético) o a su estructura química. En este trabajo, el interés se centra en la PCL, un poliéster biodegradable, perteneciente a una familia cuyos miembros más característicos se muestran en la Figura 1.1, materiales de gran interés en el campo de los biomateriales, debido a que el grupo éster es degradable hidrolíticamente.

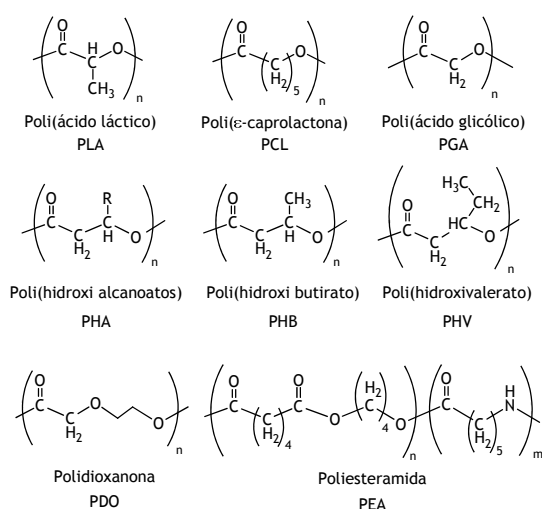


Figura 1.1. Estructuras químicas de diferentes poliésteres biodegradables.

En cuanto a las aplicaciones más conocidas de estos poliésteres biodegradables destacan su empleo en el ámbito de la medicina como suturas<sup>81</sup> o en el ámbito del envasado<sup>82</sup> y embalaje.

La PCL se obtiene por polimerización de adición por apertura del anillo de la ε-caprolactona<sup>83</sup>. Aunque la materia prima utilizada para su preparación no procede de una fuente renovable, sino de un derivado del petróleo, la PCL es un material completamente biodegradable, debido a que el enlace éster presente en su estructura es susceptible de ser hidrolizado<sup>84</sup>.

La polimerización se inicia normalmente por especies nucleofílicas como alcoholes y en presencia o ausencia de catalizador. Los catalizadores más empleados son los compuestos organometálicos como los derivados de estaño o zinc, que reaccionan *in situ* con el alcohol, dando lugar a alcóxidos, que van a ser las especies responsables de la polimerización del monómero según un mecanismo de coordinación-insertión (véase Figura 1.2<sup>85</sup>).

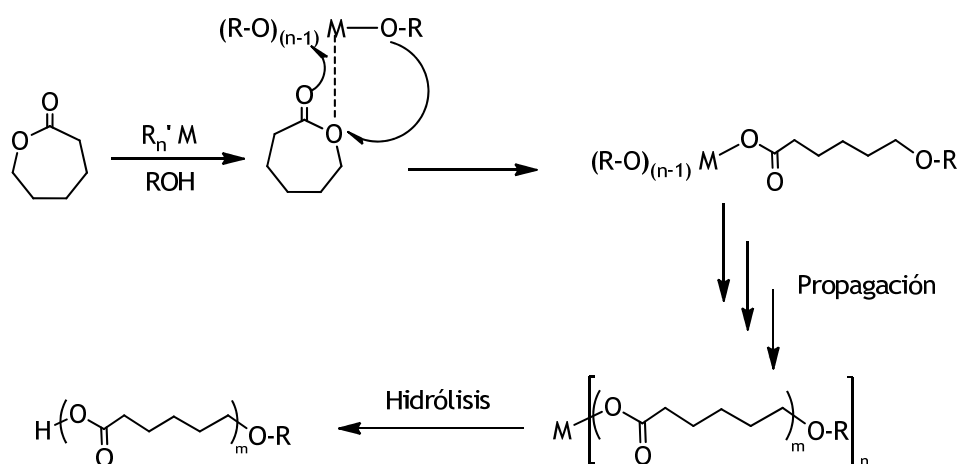


Figura 1.2. Esquema de la síntesis de PCL.

El polímero tiene una estructura regular y es semicristalino. La PCL cristaliza alrededor de un 50 % en forma de esferulitas<sup>86</sup>. Entre las fibras cristalinas las cadenas se ordenan en lamelas como cadenas extendidas en una conformación planar en zig-zag<sup>87,88,89</sup> de las secuencias de unidades  $CH_2$ . La celda unidad es ortorrómbica.

En cuanto a sus características físicas, la PCL tiene una densidad aproximada de  $1.145 \text{ g/cm}^3$ . Es un material de buenas propiedades para un procesamiento termoplástico, con una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de  $-60 \text{ }^\circ\text{C}$ , un punto de fusión ( $T_m$ ) alrededor de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , que varía según su cristalinidad, y una temperatura de descomposición elevada de unos  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se disuelve en un gran número de disolventes comunes tales como el benceno, el tolueno, el cloroformo, el cloruro de metilo, el 2-nitropropano, el 1,4-dioxano o el tetrahidrofurano.

Además de como homopolímero, la PCL se emplea como espaciador en la síntesis de poliuretanos termoplásticos, resinas para recubrimientos de superficies y adhesivos. Una de sus aplicaciones principales como biomaterial,

tanto como homopolímero como copolímero o mezcla de polímeros, radica en su empleo como matriz en sistemas de liberación controlada de fármacos<sup>83,90,91,92,93</sup>, formando parte de dispositivos quirúrgicos<sup>94,95</sup> como las suturas, y también en el campo de embalajes o envases biodegradables<sup>96,97,98,99,100,101,102</sup>. Sin embargo, su uso en este último sector está más limitado por presentar una baja elasticidad y un bajo punto de reblandecimiento<sup>103</sup>. Tokiwa y Suzuki<sup>104</sup> han analizado la hidrólisis de PCL y su biodegradación por hongos, mostrando que la PCL puede ser también degradada enzimáticamente.

### 1.3. POLI (HIDROXI ÉTER DE BISFENOL A) (FENOXI, Ph)

La resina fenoxi, un poliéter, es el otro polímero utilizado con profusión en esta Tesis. Las resinas de poliéter<sup>105,106</sup> son materiales termoplásticos o termoestables que contienen uniones del tipo éter (C-O-C) en la cadena polimérica. Dependiendo de la naturaleza de los reactantes y las condiciones de reacción a partir de las cuales se forman, pueden obtenerse un gran número de poliéteres desde plásticos ingenieriles hasta elastómeros con un amplio intervalo de estructuras y propiedades. Los principales grupos de poliéteres pueden verse en la Figura 1.3.

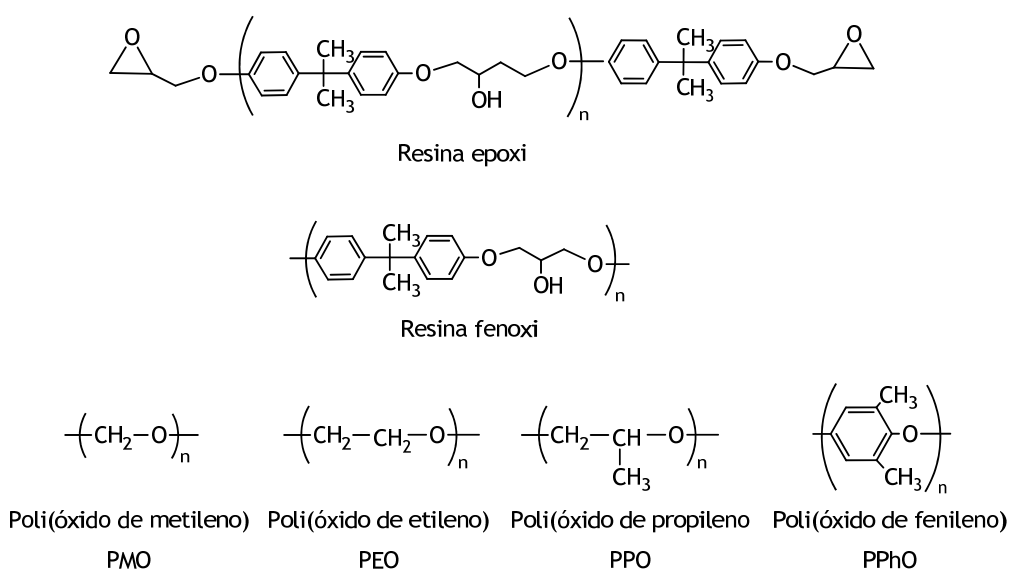


Figura 1.3. Estructuras químicas de diferentes poliéteres.

El poli(hidroxi éter de bisfenol A), comúnmente conocido como resina fenoxi, es un polímero termoplástico amorfo de estructura química muy

similar a la de las resinas epoxi de bisfenol A con dos salvedades: tiene un peso molecular más elevado, a pesar de ser de naturaleza casi lineal, y no contiene grupos epoxi terminales. Estas características son las que le convierten en un polímero térmicamente estable.

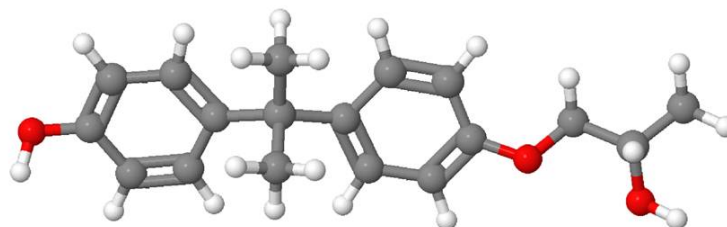


Figura 1.4. Estructura química de la resina fenoxi.

En la Figura 1.4 puede verse que la cadena polimérica presenta un grupo hidroxilo por cada unidad repetitiva. Dicho grupo funcional tiene capacidad para formar interacciones específicas, tipo enlace de hidrógeno, al ser mezclada con poliésteres, poliéteres, polisulfonas, etc., lo que le convierte en un interesante candidato para la formación de mezclas miscibles. Además, ese grupo hidroxilo puede dar lugar a ramificaciones y reticulaciones en presencia de isocianatos, anhídridos, triazinas o melamina.

La resina fenoxi se obtiene por reacción de condensación de bisfenol A y epiclorhidrina en una relación equimolar en solución y por catálisis básica, tal como se muestra en la Figura 1.5.

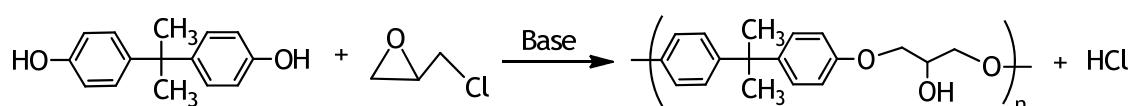


Figura 1.5. Reacción de síntesis de la resina fenoxi.

Además de esta síntesis comercial existen otras síntesis que permiten obtener resina fenoxi a partir de bisfenol A y un prepolímero de resina fenoxi como el diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)<sup>107</sup>.

La resina fenoxi es un polímero amorfo dotado de tres relajaciones térmicas<sup>108</sup>: (a) la relajación comprendida entre 70-100 °C, correspondiente a la temperatura de transición vítrea; (b) la relajación  $\beta'$  alrededor de 50 °C, ocasionada por los movimientos del grupo fenileno en la cadena polimérica; y (c) la relajación  $\beta$  alrededor de -70 °C, una relajación compleja en la que se

produce solapamientos de las señales ocasionadas por las relajaciones del grupo hidroxilo y otros segmentos de la cadena polimérica.

Tal y como ocurre en otros polímeros amorfos, la resina fenoxi es transparente pero con ciertas tonalidades. Se disuelve en disolventes aceptores de protones tales como tetrahidrofurano, dioxano, metil etil cetona, piridina, dimetil sulfóxido, dimetil formamida o cloroformo. Por otro lado, como consecuencia de la composición de la cadena polimérica, con enlaces del tipo C-C y C-O-C, es un polímero relativamente inerte al ataque de ácidos y bases.

Desde un punto de vista práctico, algunas de las características físicas de la resina fenoxi son su alta rigidez, ductilidad, resistencia al impacto y a la fluencia. Su baja permeabilidad a los gases<sup>109</sup> y a la humedad (atribuida al gran empaquetamiento entre las cadenas favorecido por interacciones de tipo enlace de hidrógeno<sup>110</sup>), su alta resistencia a los álcalis y su favorable dispersión de pigmentos y de impregnación de fibras, le han dado utilidad en el campo de los recubrimientos, adhesivos y envases, ya que es fácilmente procesable por inyección, soplado y extrusión. Su buena adhesión con sustancias inorgánicas ha permitido su empleo como compatibilizante en mezclas poliméricas con componentes inorgánicos<sup>111</sup>. En mezclas poliméricas suele utilizarse para modificar la temperatura de transición vítrea de otros polímeros, como es el caso de las mezclas con poli( $\epsilon$ -caprolactona), o para aumentar la viscosidad del sistema a bajas velocidades de cizalla y, así, evitar que el material se combe en aplicaciones de moldeo por soplado<sup>85</sup>, como en mezclas con policarbonato. Otras de las aplicaciones de la resina fenoxi son su utilización en equipamientos deportivos, utensilios del hogar, contenedores de alimentos y medicinas, etc.<sup>112</sup>. Un inconveniente de esta resina es su degradabilidad termooxidativa que comienza por encima de 250 °C<sup>113,114</sup>.



## 1.4. ARCILLAS

Una parte importante de este trabajo está basada en la preparación y estudio de nanocompuestos formados por una matriz polimérica y compuestos de carácter inorgánico como son las arcillas, por lo que en este punto es necesario dar introducción a las mismas.

Una arcilla es una roca sedimentaria consistente en mezclas de distintos materiales, esencialmente silicatos hidratados de aluminio, hierro o magnesio, junto con diversas impurezas en forma de partículas cristalinas pequeñas y en proporciones variables. Los silicatos son materiales ubicuos en el mundo mineral, no en vano una gran parte de la masa de la litosfera está constituida por silicatos, que se encuentran en todo tipo de rocas.

La unidad fundamental de la estructura de todos los silicatos consta de cuatro iones oxígeno situados en los vértices de un tetraedro regular que rodea al ion silicio tetravalente y coordinados por éste (véase Figura 1.6).

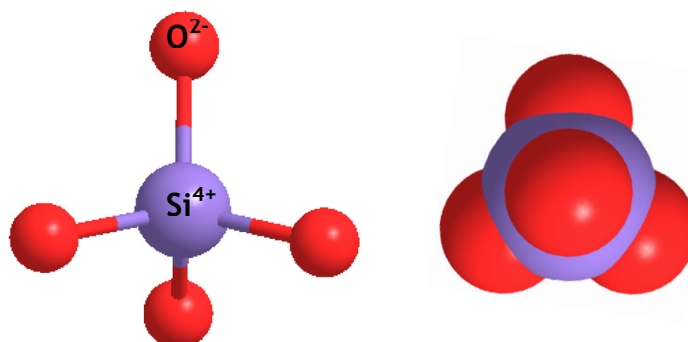


Figura 1.6. Representación espacial del tetraedro del  $\text{SiO}_4$ .

La agrupación  $\text{SiO}_4$  se puede encontrar sola o unida a otras agrupaciones idénticas, formando cadenas o estructuras tridimensionales en las que hay compartición de algún o algunos oxígenos de cada tetraedro. Dependiendo de ello, se puede considerar la siguiente clasificación estructural de los silicatos<sup>115,116</sup>: nesosilicatos, sorosilicatos, ciclosilicatos, inosilicatos, filosilicatos y tectosilicatos. De todos ellos, los más interesantes para la formación de los nanocompuestos son los filosilicatos, entre los que se encuentran las caolinita-serpentina, las pirofilita-talco, las micas, las cloritas, las esmécticas (destaca la montmorillonita), las vermiculitas, las sepiolitas, las astrofilitas o las apofilitas.

Los minerales de este grupo presentan estructuras de tetraedros de  $\text{SiO}_4$  en hojas de extensión indefinida en la que tres de los oxígenos están compartidos con tetraedros vecinos resultando una relación  $\text{Si/O}=2/5$ , con simetría senaria en cada hoja. Cada capa tetraédrica (T), en casi todos los filosilicatos, se asocia con otra agrupación también laminar de cationes ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), en coordinación octaédrica con aniones oxígeno y grupos OH. Los grupos OH se localizan en el centro de los anillos hexagonales de tetraedros, a la misma altura que los vértices no compartidos de los tetraedros ( $\text{SiO}_4$ )<sup>4-</sup>. Esta coordinación octaédrica se produce de forma que los aniones se disponen en torno a cationes ocupando los vértices de un octaedro en cuyo centro se sitúa el catión. Mediante la compartición de aniones entre los octaedros se origina una malla plana que se denomina capa octaédrica (O). Sin embargo, la combinación de estas dos capas, la tetraédrica y la octaédrica, puede dar lugar a filosilicatos de distinto tipo en cuanto a estructura<sup>117</sup>. Por un lado, existen filosilicatos planares y filosilicatos no planares o fibrosos. En el subgrupo de los filosilicatos planares se puede hacer una clasificación según el tipo de láminas (laminares (T), bilaminares (T-O), trilaminares (T-O-T)).

En todas las estructuras de las llamadas tipo 2:1 (T-O-T) un déficit de carga en las láminas puede producirse por la combinación de cuatro mecanismos básicos:

- La sustitución de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$  en posiciones tetraédricas.
- La sustitución de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$  en posiciones octaédricas.
- La existencia de zonas vacantes en posiciones octaédricas.
- La deshidroxilación de grupos  $\text{OH}^-$ .

Este déficit de carga es compensado por la entrada de cationes monovalentes o divalentes en el espacio que queda entre cada par de agrupaciones T-O-T, llamado espacio interlaminar o galería. Como el espacio interlaminar está ocupado por cationes, estas arcillas son calificadas como catiónicas.

Las estructuras resultantes (Figura 1.7) son eléctricamente neutras y forman unidades estructurales estables que se conectan entre sí por enlaces

de van der Waals. Como estos enlaces son muy débiles, es lógico que los filosilicatos sean minerales que presenten exfoliación basal perfecta (paralela a la disposición de las láminas) y fácil deslizamiento de unas respecto a otras.

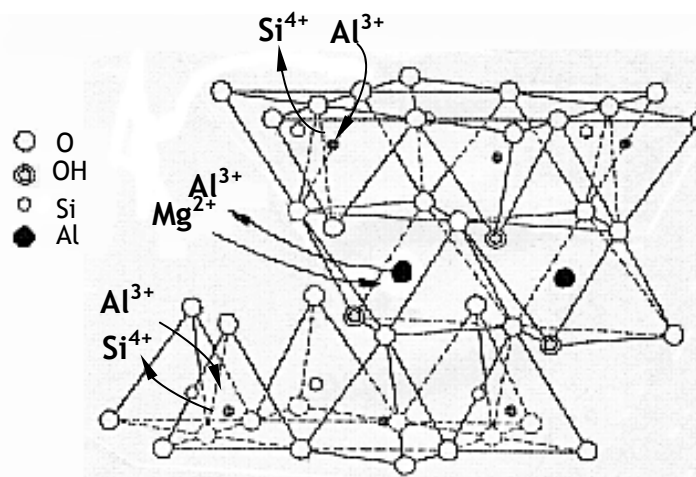


Figura 1.7. Esquema gráfico de la sustitución isomórfica.

A pesar de que hasta el momento se ha detallado únicamente las arcillas tipo filosilicatos existen también otros materiales laminares<sup>118</sup> como los hidróxidos dobles laminares (LDH) cuyos iones intercambiables son aniones, los dicalcogénidos laminares de metales de transición, los fosfatos metálicos en estado de oxidación IV o los ácidos silícicos laminares entre otros.

#### 1.4.1. Vermiculita (VMT)

Tal y como se acaba de mencionar los filosilicatos son arcillas interesantes para la preparación de nanocompuestos. Por ello, en esta Tesis Doctoral se han empleado dos tipos de filosilicatos como son la vermiculita (VMT) y la montmorillonita (MMT). En cuanto a la VMT se trata de un nombre genérico para designar a un mineral compuesto básicamente por silicatos de aluminio, magnesio y de hierro de fórmula general  $(\text{Mg,Fe,Al})_3(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . En su forma natural es de color pardo y estructura laminar, conteniendo agua intercalada.

Se trata de una arcilla catiónica, más concretamente un filosilicato trilaminar 2:1 (T-O-T), en la que la capa de aluminosilicato cargada negativamente está compuesta por una lámina octaédrica, que posee fundamentalmente cationes  $\text{Al}^{3+}$ , localizada entre dos láminas tetraédricas,

que poseen principalmente cationes  $\text{Si}^{4+}$  (véase Figura 1.8). La sustitución isomórfica de  $\text{Si}^{4+}$  por  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$ , preferentemente en las capas tetraédricas, le confiere una carga negativa superficial que es compensada por el intercambio con cationes hidratados interlaminares ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{H}^+$ ). La longitud de la lámina ronda los 200-300 nm<sup>119</sup> y tiene una capacidad de intercambio catiónico (CEC) de alrededor de 150 meq/100 g.

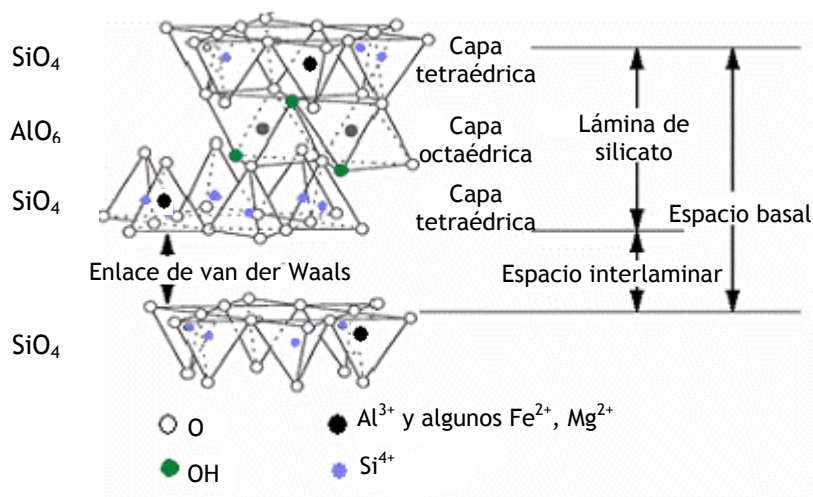


Figura 1.8. Estructura tridimensional de la vermiculita.

Si se analiza al detalle los cationes que posee la capa octaédrica, el empaquetamiento<sup>120</sup> que se origina de la misma puede ser más o menos compacto. Así, en la vermiculita se origina una estructura empaquetada sin espacios vacíos (véase Figura 1.9), con una alta superficie de adsorción. La fuerte interacción que establecen las dos capas de arcilla entre sí, convierte a la vermiculita en un difícil material para la exfoliación si previamente no es tratada con un agente modificante, sobre el que se hablará enseguida.

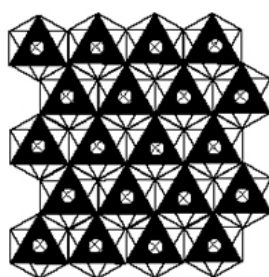


Figura 1.9. Empaquetamiento típico de la vermiculita.

### 1.4.2. Montmorillonita (MMT)

Al igual que ocurre con la vermiculita, la montmorillonita (MMT) ha sido otro tipo de filosilicato empleado en esta Tesis doctoral para preparar nanocompuestos. Se trata de un filosilicato trilaminar 2:1 (T-O-T) de fórmula general  $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , en la que la capa de aluminosilicato con carga negativa está compuesta por una lámina octaédrica, que posee cationes mayoritariamente  $\text{Al}^{3+}$ , localizada entre dos láminas tetraédricas, que poseen fundamentalmente cationes  $\text{Si}^{4+}$  (véase Figura 1.10). La sustitución isomórfica de  $\text{Al}^{3+}$  por  $\text{Mg}^{2+}$ , preferentemente en las capas octaédricas, le confiere una carga negativa en la capa interna, que no es tan accesible como en el caso de la VMT. La longitud de la lámina ronda los 70-150 nm<sup>121</sup> con una capacidad de intercambio catiónico de unos 100 meq/100 g.

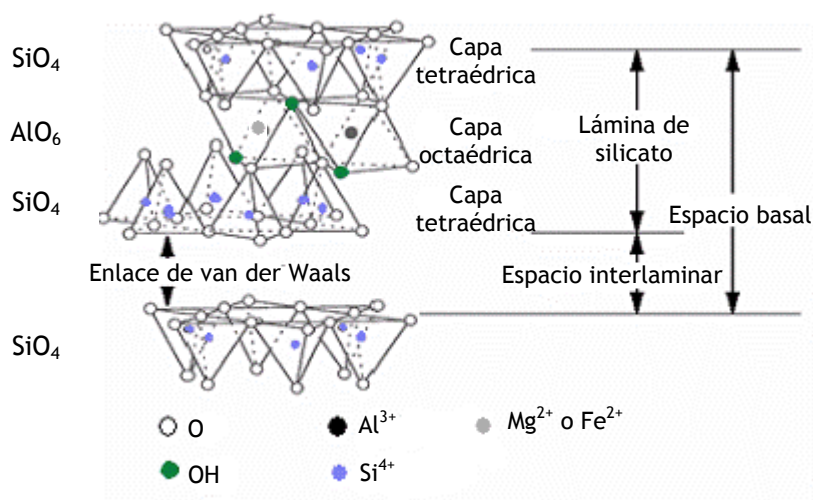


Figura 1.10. Estructura tridimensional de la montmorillonita.

La montmorillonita es una arcilla catiónica muy hidrófila que muestra un cambio notable de sus dimensiones cuando adsorbe agua. En cuanto al empaquetamiento que se origina en la capa octaédrica, la montmorillonita presenta una estructura poco empaquetada con espacios vacíos entre los octaedros, lo que da lugar a una mayor adsorción de agua y a un carácter más polar que la vermiculita (véase Figura 1.11).

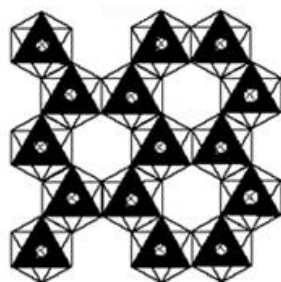


Figura 1.11. Estructura tridimensional de la montmorillonita.

Debido a la hidrofiliidad de la vermiculita y de la montmorillonita, ambas son muy difíciles de mezclar con polímeros en su estado natural, por lo que se suelen utilizar vermiculitas y montmorillonitas modificadas, para lo que se suele provocar un intercambio iónico en la superficie entre placas para aumentar la miscibilidad. Se añaden agentes de acoplamiento, moléculas con una parte hidrófila y otra organófila. Estos agentes aumentan el espacio entre placas y ayudan a la intercalación y exfoliación de la arcilla.

## 1.5. NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS

Ya hemos dado en la Introducción una definición bastante aceptada de lo que se entiende por nanocompuesto. Según Alexandre y colaboradores<sup>4</sup>, se trata de una nueva clase de materiales compuestos en los que al menos una de las dimensiones de las partículas del componente minoritario se encuentra en el intervalo de los nanómetros. La sencillez de esa definición esconde, sin embargo, la complejidad de estos materiales, tanto en su preparación como en sus características, lo que hace necesario, dado que se van a emplear en buena parte de esta Tesis, una profundización en esos aspectos.

### 1.5.1. Características

En el campo de los polímeros es frecuente emplear cargas o rellenos de naturaleza inorgánica, aunque hasta la aparición de los nanocompuestos se trataba de partículas a nivel micro destinadas a abaratar el producto. En el caso de los nanocompuestos, sin embargo, la consecución de sus peculiaridades implica una matriz polimérica, un constituyente inorgánico en una escala nanométrica y un acoplamiento entre ambos, también en escala nanométrica.

La proliferación de interfases carga inorgánica/polímero implica que un gran número de cadenas poliméricas se encuentren cerca de una superficie inorgánica. Ya que la interfase limita el número de conformaciones que pueden adoptar las moléculas de polímero, la movilidad molecular se ve alterada. Este esquema resulta aún más complicado en el caso de polímeros semicristalinos, puesto que la interfase altera el grado de ordenamiento y la perfección del empaquetamiento, y, por tanto, la cristalinidad y el crecimiento cristalino, la estructura y la organización de los dominios.

La segunda característica fundamental de los nanocompuestos viene determinada por el hecho de que cuando las dimensiones de los agregados o partículas en la matriz polimérica se aproximan a la escala nanométrica, pueden aparecer nuevas propiedades mecánicas, ópticas y eléctricas que no estaban presentes en el polímero matriz.

Como en cualquier otro compuesto, la disposición de los constituyentes determina el comportamiento del material. Estas posibilidades se ven ampliadas por los diferentes grados de asociación partícula-partícula, por sus agrupaciones, percolación (formación de una red interconectada) o distribución heterogénea de partículas. Las propiedades finales de un nanocompuesto dependen tanto de las propiedades individuales de los constituyentes como de las disposiciones relativas, y subsiguientes sinergias, entre los constituyentes.

Por tanto, en función del número de dimensiones que las cargas tengan en el intervalo de los nanómetros se pueden distinguir tres tipos de nanocompuestos:

- a) Nanopartículas isodimensionales, cuando las tres dimensiones se encuentran en el intervalo de los nanómetros, tales como las nanopartículas esféricas de sílice o los *nanoclusters* semiconductores.
- b) Nanopartículas bidimensionales, cuando dos dimensiones se encuentran en la escala de los nanómetros, tales como los nanotubos de carbono.

- c) Nanopartículas monodimensionales, cuando sólo una dimensión se encuentra en la escala de los nanómetros. Las partículas están presentes en forma de láminas de algunos nanómetros de espesor por cientos o miles de nanómetros de longitud. Es el caso de las arcillas y todos los materiales laminares detallados anteriormente.

### 1.5.2. Tipos de morfología

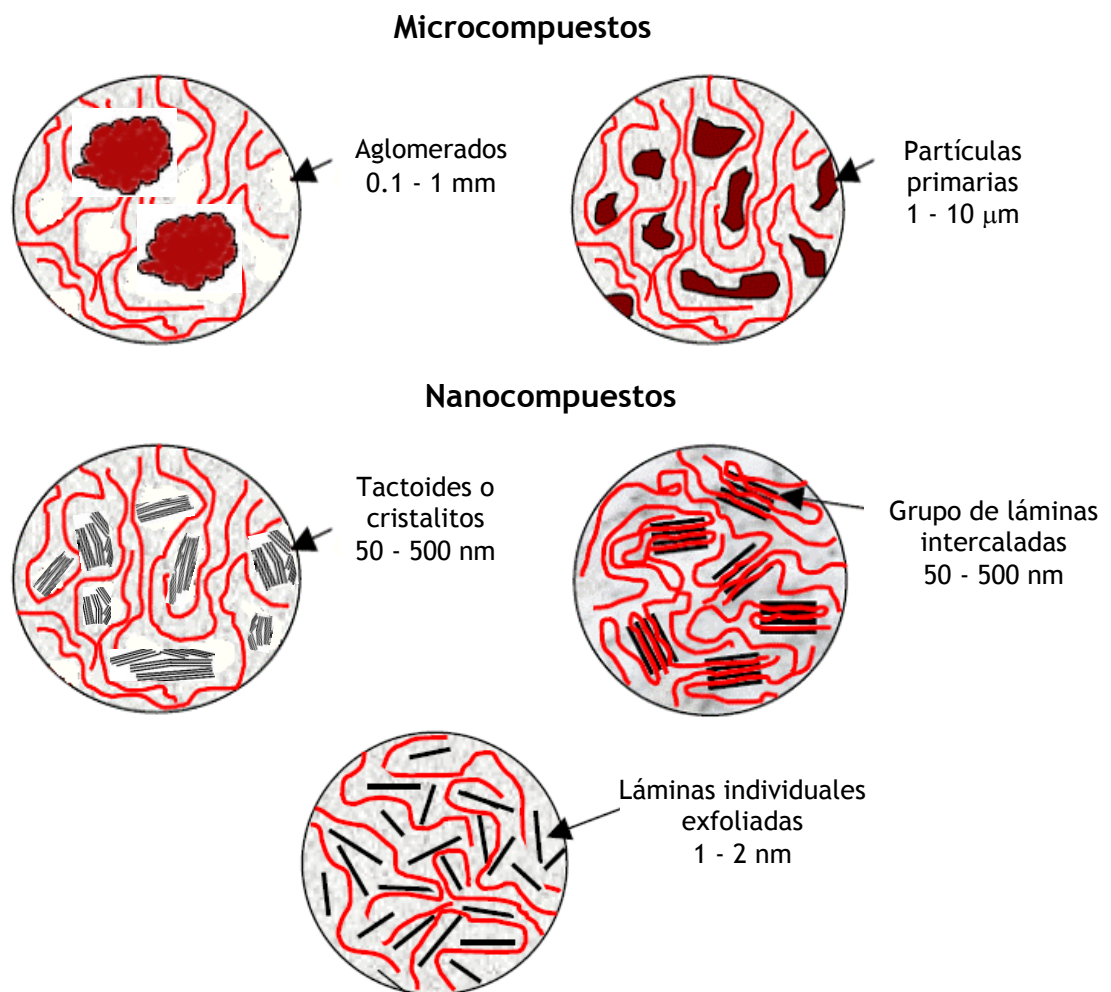
En lo referente a los compuestos laminares como son las arcillas, la estructura y las propiedades de un determinado nanocompuesto dependen en gran medida del grado de dispersión de sus láminas en la matriz polimérica<sup>122</sup>. A continuación se presenta la clasificación más utilizada de estos nanocompuestos, en la que se diferencian tres tipos en función de la dispersión, así como una pequeña comparativa con los microcompuestos relacionados, además de los tamaños relativos de sus cargas (véase Figura 1.12).

- Microcompuesto tradicional. El polímero no es capaz de insertarse entre las láminas de arcilla obteniéndose un compuesto de fases separadas, en las que la arcilla actúa como una carga convencional y las propiedades se asemejan a las de un microcompuesto tradicional, que puede aparecer en forma de aglomerados grandes (0.1 - 1mm) o incluso en forma de partículas primarias (1 - 10 $\mu$ m). Este tipo de estructura es común cuando el polímero y el sólido laminar son muy incompatibles<sup>28</sup>.
- Nanocompuesto con morfología agregada. Se origina cuando las cadenas poliméricas no son capaces de romper la estructura laminar de las nanocargas, intercalándose entre tactoides o cristalitos del tamaño de 50-500 nm y obteniendo un nanocompuesto con separación de fases. Esta morfología también se produce cuando la arcilla y el polímero son incompatibles. En estos casos se produce una dispersión incompleta y no uniforme de la arcilla y, por tanto, hay regiones puras de polímero sin carga, lo que repercute en un



empobrecimiento de las propiedades, pero de cualquier manera, las propiedades están mejoradas respecto a un microcompuesto.

- Nanocompuesto con morfología intercalada. En este caso, una o varias cadenas poliméricas están insertadas entre las capas de la arcilla manteniéndose la ordenación paralela de la estructura laminar como una morfología multicapas muy ordenada. Esta intercalación de cadenas poliméricas incrementa el espacio basal de las laminillas. En ocasiones se originan estructuras combinadas entre la morfología agregada y la intercalada, donde las láminas se encuentran prácticamente en estado intercalado aunque continúan observándose estructuras agregadas en forma de pequeños tactoides.



**Figura 1.12.** Estructura tridimensional de los micro y nanocompuestos polímero-arcilla.

- Nanocompuesto con morfología exfoliada. La estructura exfoliada se produce cuando el polímero consigue dispersar completamente las láminas de arcilla de tal forma que no existe interacción entre las capas de silicato individuales, obteniendo espesores del orden de 1 nm. En este tipo de morfología se pueden distinguir entre láminas exfoliadas ordenadas y desordenadas. La principal diferencia es que las primeras se detectan por difracción de rayos X, mientras que en las segundas, la separación de las láminas es tan grande (superior a 10 nm) que no pueden detectarse mediante esta técnica. Esta configuración es sumamente interesante, ya que maximiza las interacciones polímero-organosilicato, debido a que la superficie de las láminas se encuentra completamente disponible para interactuar con el polímero, lo que se refleja en un considerable incremento de las propiedades barrera, resistencia química, permeabilidad y retardo a la llama.

Habitualmente, los nanocompuestos formados por silicatos laminares no presentan un único tipo de estructura, sino que la morfología suele ser una combinación de la morfología agregada, intercalada y exfoliada.

### 1.5.3. Procedimientos de preparación

Los principales métodos de preparación<sup>123</sup> para la obtención de los nanocompuestos polímero-arcilla son:

- **Síntesis de la nanocarga *in situ***. Este método consiste en la formación *in situ* del silicato en una disolución acuosa que contiene disuelto el polímero. Es un método ampliamente utilizado en el caso de los nanocompuestos de hidróxidos dobles laminares (LDH)<sup>124</sup>. Es una técnica especialmente adecuada para polímeros solubles en agua tales como poli(vinil pirrolidona), poli(acrilonitrilo), etc<sup>125</sup>. Cabe destacar que en esta técnica el tamaño de las laminillas obtenidas no puede competir con el de las arcillas naturales, de tal manera que su longitud media suele estar en torno a una tercera parte de las naturales.

- Disolución.** Este método (Figura 1.13) consiste en suspender la arcilla en un disolvente polar donde sufre un proceso de hinchamiento. Posteriormente, el polímero es disuelto en dicho disolvente y es añadido a la suspensión anterior de tal manera que las cadenas poliméricas se intercalan entre las capas de arcilla, desplazando las moléculas de disolvente fuera de las galerías de la arcilla. En una última etapa, el disolvente es eliminado por evaporación a vacío o por sobrecongelación-liofilización obteniéndose el nanocompuesto. La principal ventaja de este método es que ofrece la posibilidad de sintetizar nanocompuestos intercalados basados en polímeros con poca o ninguna polaridad. Sin embargo, esta técnica es difícil de aplicar a nivel industrial, debido al problema de usar grandes cantidades de disolvente, negativo para el medio ambiente y la salud. Varios polímeros como el poli(alcohol vinílico) o el polietileno<sup>126,127</sup> han sido preparados para preparar nanocompuestos por medio de esta técnica.

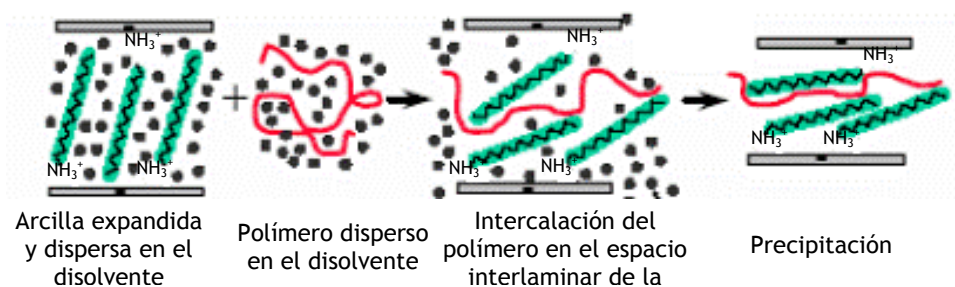


Figura 1.13. Representación esquemática del proceso en disolución.

- Polimerización *in situ*.** Este método (Figura 1.14) se basa en la intercalación de monómeros en estado líquido o en disolución en la galería interlaminar de la arcilla para, posteriormente, llevar a cabo una polimerización *in situ* en un reactor a altas presiones. En el caso de las resinas termoestables, se le añade un agente de curado o peróxido, para iniciar la polimerización. En el caso de los termoplásticos, la polimerización se puede iniciar bien por la adición de un agente catalítico o por un incremento de la temperatura<sup>128</sup>. Es fundamental controlar el proceso, de manera que el polímero se sitúe entre las láminas intercaladas y así

aumente la separación entre las láminas de arcilla. Durante la fase de mezclado, la alta polaridad de la superficie de los silicatos intercalados atrae a las moléculas de monómeros polares, de modo que se difunden entre las láminas de arcillas. Cuando se inicia la polimerización, el monómero intercalado comienza a reaccionar con el agente de curado en el caso de las matrices termoestables o con el agente catalítico en el caso de las matrices termoplásticas. Además, el agente también se difunde entre las láminas de arcilla. Esta reacción disminuye la polaridad de las moléculas intercaladas, desplazando el equilibrio termodinámico, de modo que un mayor número de moléculas polares se insertan entre las capas de arcilla. A medida que tiene lugar este mecanismo, las moléculas orgánicas van separando las láminas de arcilla. Algunos polímeros que han sido utilizados para preparar nanocompuestos por esta técnica son el poliestireno<sup>129</sup> o las resinas epoxi<sup>130</sup>.

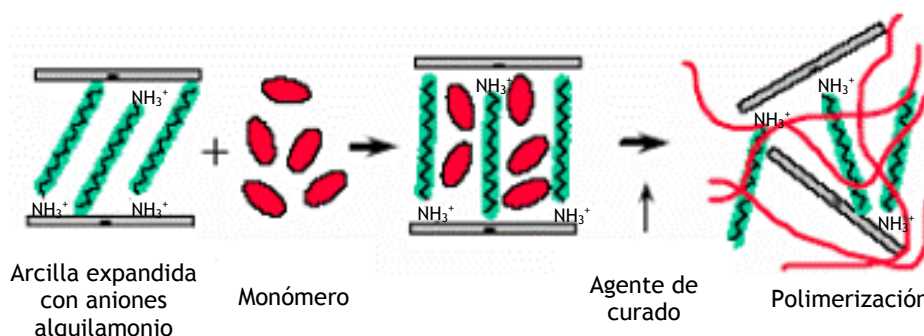
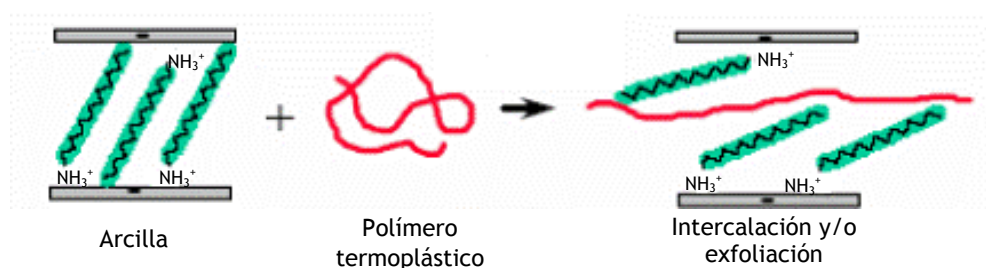


Figura 1.14. Representación esquemática del proceso de polimerización *in situ*.

- **Mezclado en fundido.** Esta técnica (Figura 1.15) se basa en el mezclado de la arcilla con el polímero en estado fundido. En estas condiciones, y si las superficies de las láminas son suficientemente compatibles con el polímero elegido, el polímero puede introducirse dentro del espacio entre las láminas y formar un nanocompuesto exfoliado o intercalado. Las cadenas poliméricas experimentan una notable pérdida de la entropía conformacional durante el proceso del mezclado. La forma habitual para preparar los nanocompuestos mediante esta técnica es mediante procesado en una extrusora de doble husillo. El calor y la fricción generados por los husillos de la

extrusora facilita la intercalación o la exfoliación de la arcilla. El empleo de este método ha aumentado durante los últimos años debido a la posibilidad de preparar estos materiales mediante un rápido procesado, tal como el moldeo por inyección o extrusión y porque no requiere de disolvente. Varios nanocompuestos<sup>131</sup> basados en poliamidas o polipropileno entre otros han sido preparados mediante esta técnica.



**Figura 1.15.** Representación esquemática del proceso de mezclado en fundido.

- **Precipitación o coagulación.** Esta técnica (Figura 1.16) se basa en preparar una disolución que contiene al polímero, y una dispersión que contiene la arcilla. El disolvente utilizado en la dispersión de la arcilla será el precipitante del polímero puro. La etapa de la mezcla debe hacerse muy lentamente para obtener un producto homogéneo. Posteriormente, se realiza la separación del precipitado de la solución madre empleando técnicas sencillas de separación tales como la decantación, el filtrado y/o la centrifugación. Una vez separado el sólido precipitado de la solución se procede a secarlo en un horno o estufa para eliminar el líquido remanente. Un baño de ultrasonidos puede ayudar a una buena exfoliación ya que proporciona una alta energía de agitación. Nanocompuestos de caucho natural<sup>132</sup> han sido preparados por medio de esta técnica.

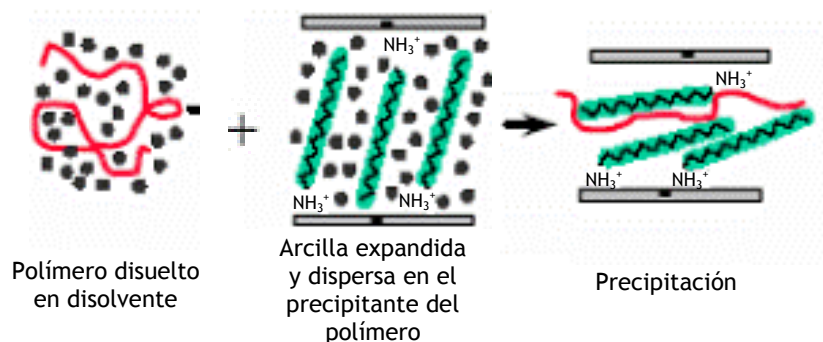


Figura 1.16. Representación esquemática del proceso de precipitación.

#### 1.5.4. Propiedades y Caracterización

El creciente interés en el desarrollo de los nanocompuestos basados en polímeros y arcillas, se debe a que la exfoliación de una pequeña cantidad de silicato permite modificar drásticamente las propiedades de la matriz que le acoge.

En diversos estudios bibliográficos realizados<sup>133,134</sup>, se deduce que la rigidez de los nanocompuestos está relacionada con el grado de exfoliación de la arcilla laminar en la matriz polimérica, posiblemente debido a un aumento de la interacción entre las capas de arcilla y polímero. Por otro lado, esa rigidez no aumenta linealmente con el contenido de carga, un comportamiento atribuido a que durante el proceso de preparación de los nanocompuestos tienen lugar, simultáneamente, mecanismos de exfoliación e intercalación, lo que podría producir un descenso de la fracción de partículas exfoliadas a mayores contenidos de carga en el compuesto.

En cuanto a sus propiedades mecánico-dinámicas, éstas dependen de la separación de láminas de la arcilla, así como de su contenido. En estructuras intercaladas, las interacciones entre el polímero y las láminas de arcilla son relativamente débiles, por lo que la evolución del módulo de almacenamiento frente a la temperatura apenas varía respecto al de polímero puro<sup>135</sup>. Sin embargo, a medida que aumenta la separación entre las láminas y el contenido de arcilla, se observa un aumento de la temperatura de transición vítrea, lo que sugiere que la movilidad de las cadenas poliméricas se ve muy afectada por la presencia de las capas de arcilla y por la separación entre las

láminas. Así, a mayor separación entre láminas, mayor es la resistencia a la movilidad de los segmentos en la interfase orgánica-inorgánica.

En referencia a la estabilidad térmica se ha observado una considerable mejora de la estabilidad térmica de los nanocompuestos cuando el polímero se encuentra intercalado entre las láminas y, más aún, cuánto mayor es la cantidad de nanopartículas en el material. Esta mayor estabilidad térmica se atribuye a una mayor restricción de la movilidad de las cadenas de polímero entre las láminas de arcilla y a una fuerte interacción entre el polímero y la arcilla. En otros casos, la estabilidad térmica no mejora e incluso se ve reducida debido, en muchos casos, a la baja resistencia a la temperatura del modificante utilizado para la arcilla. Además, los nanocompuestos poliméricos exhiben una baja inflamabilidad, ya que dan lugar a la formación de una capa carbonácea que mejora el comportamiento frente al fuego.

Por otro lado, se ha demostrado que la incorporación de nanopartículas aumenta el carácter barrera de los materiales frente a penetrantes como gases y vapores, disminuyendo su permeabilidad. Esto se atribuye a la gran relación de aspecto de la carga, lo que dificulta la vía de acceso de la fase gaseosa en el nanocompuesto<sup>136</sup>. Pero se atribuye también a la restricción de la movilidad de las cadenas poliméricas cercanas a las láminas de arcilla originada por la propia estructura del nanocompuesto, lo cual contribuye a un claro descenso de la permeabilidad del material<sup>137</sup>. Esta disminución de la permeabilidad permite la utilización de los nanocompuestos poliméricos en el ámbito del envasado y del embalaje.

Ópticamente, los nanocompuestos muestran, en general, un carácter opaco, debido a la dispersión de la luz que producen las nanopartículas incorporadas al polímero<sup>138</sup>. Sin embargo, el tamaño de las partículas es tan pequeño, que, en otros casos, pueden llegar a formar verdaderos compuestos moleculares muy transparentes que no dispersan la luz<sup>139,140</sup>.

Las apuntadas mejoras de propiedades de los nanocompuestos poliméricos respecto a los polímeros convencionales permiten su utilización en aplicaciones como en el envasado, automoción, plantas químicas, industria electrónica, transporte, medicina o industria farmacéutica, entre otras.

## 1.6. POLÍMEROS CONDUCTORES Y SUS APLICACIONES

Dado que entre los materiales preparados en este trabajo se encuentran los compuestos multicomponentes conductores es preciso realizar una pequeña introducción a los polímeros conductores. Para centrar el problema, es conveniente mostrar el intervalo de conductividades que presentan los polímeros conductores en comparación con otros materiales, tal y como se detalla en la Figura 1.17.

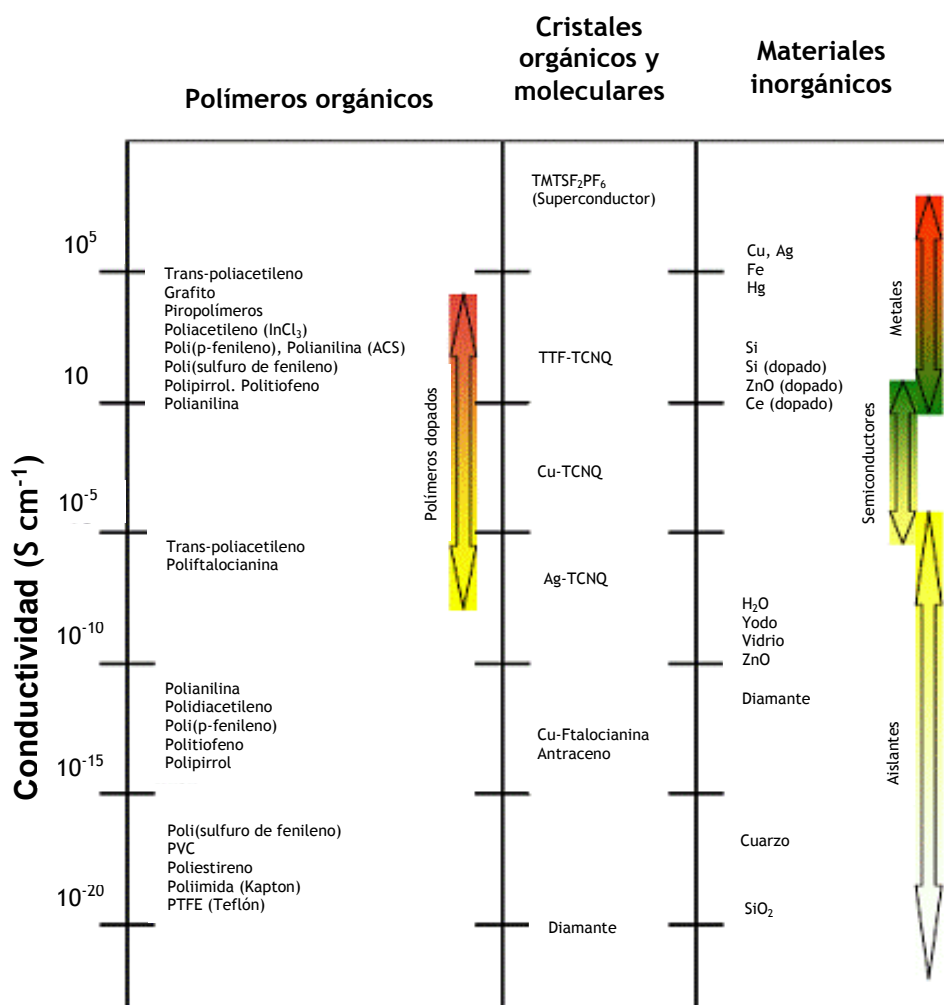


Figura 1.17. Clasificación de los materiales según su conductividad.

Los polímeros conductores pueden ser clasificados en dos grandes grupos: los conductores extrínsecos y los conductores intrínsecos<sup>4</sup>. Los primeros se obtienen por incorporación de cargas conductoras tales como negro de humo, polvos o fibrillas metálicas a polímeros convencionales (PE, PP, PS, poliamidas,...). La conductividad eléctrica se consigue por transferencia de



carga a través de las zonas conductoras dispersas en la matriz huésped, siendo, por tanto, los electrones de las partículas conductoras ocluidas los responsables de la conducción. En este tipo de materiales presentan valores de conductividad comprendidos entre  $10^{-8}$  y  $10^2$  S/cm.

Por su parte, los polímeros conductores intrínsecos se pueden clasificar en otros dos grupos, atendiendo al mecanismo de transporte de carga. Así, en el primer grupo, conocido como “polímeros conductores”, el transporte de carga es fundamentalmente electrónico y está formado por aquellos polímeros conjugados cuya estructura electrónica se puede modificar significativamente a partir de determinados procesos electroquímicos denominados “procesos de dopado”, que están basados en oxidaciones o eliminación de electrones  $\pi$  y reducciones o adición de electrones  $\pi$  en las cadenas de polímero. Ejemplos típicos de este tipo de polímeros son los mostrados en la Figura 1.18.

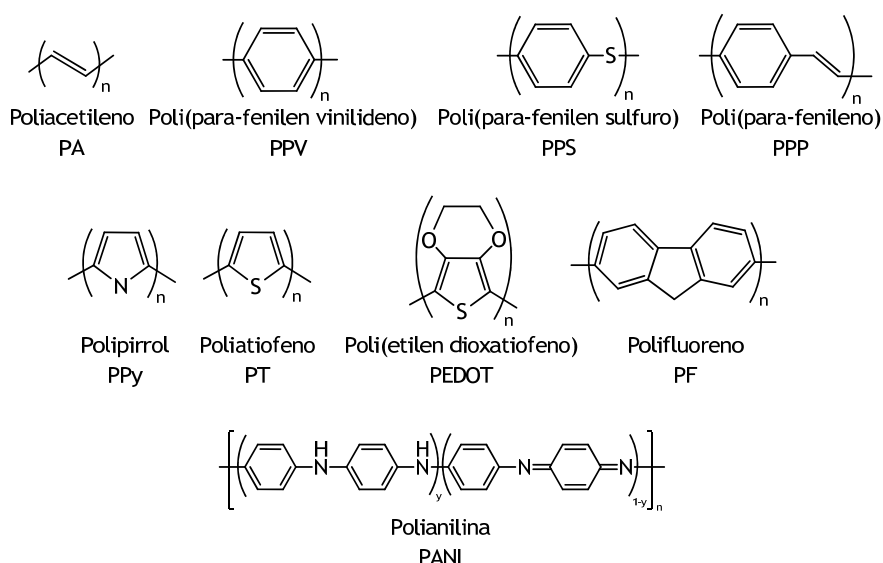


Figura 1.18. Polímeros conductores.

El segundo grupo conocido como el grupo de los electrolitos poliméricos o polímeros iónicos está caracterizado por un transporte de carga casi exclusivamente iónico. Se trata de polímeros que pueden ser descritos como sólidos macromoleculares polares, como es el caso de electrolitos poliméricos del tipo polióxido de etileno (PEO) acompañado con sales de litio ( $\text{LiX}$ ) o el caso de polímeros iónicos que contienen iones unidos químicamente a la cadena (ionómeros).

El interés en las investigaciones sobre los polímeros conductores se fundamenta en su electroactividad, que constituye una de las aplicaciones en el desarrollo de las baterías recargables<sup>141</sup> por su gran impacto en las aplicaciones tecnológicas tales como computadoras o dispositivos de comunicación, ya que permiten conducir la señal eléctrica. Actualmente, se trata de obtener polímeros conductores para su aplicación en las pilas de combustible destinadas a los vehículos eléctricos y con ello evitar la contaminación ambiental<sup>142,143,144</sup>. Otras aplicaciones se refieren a los escudos protectores contra la radiación electromagnética<sup>145</sup>, en pantallas de computadoras, biosensores<sup>146</sup>, etc.

La oxidación-reducción electroquímica de los polímeros conductores lleva asociado un cambio de volumen del material, permitiendo a estos materiales su empleo en el desarrollo de músculos artificiales<sup>147</sup> en aplicaciones para robótica, equipos quirúrgicos manejables al final de una sonda, catéteres<sup>148</sup> para controlar su flexibilidad y facilitar su penetración, equipos ópticos<sup>149</sup> como posicionadores, sensores<sup>150</sup> en sistemas de detección y alarma, etc. En el campo de las aplicaciones biomédicas y debido a su alta estabilidad y su carácter inerte, los polímeros conductores también podrían ser utilizados en prótesis neurológicas, nervios artificiales<sup>151</sup>, sistemas de liberación controlada de fármacos<sup>152</sup>.

Las aplicaciones relacionadas con el electrocromismo<sup>143,153</sup> permiten su empleo en ventanas inteligentes, espejos inteligentes, filtros ópticos o pantallas planas y dispositivos de visualización.

Otra de las aplicaciones importantes de los polímeros conductores es en recubrimientos anticorrosión<sup>154</sup>, recubrimientos antiestáticos o en membranas para depuración de aguas<sup>155</sup>.

### 1.6.1. Pirrol (Py)

Tal y como se ha detallado anteriormente, en la preparación de los materiales multicomponentes conductores se ha empleado el pirrol como monómero a polimerizar para la obtención del polipirrol. Así, el pirrol (Py) es un compuesto químico orgánico aromático y heterocíclico<sup>156</sup>, es un anillo de

cinco miembros formado por una unidad de butadieno cerrada por un heteroátomo como es el nitrógeno con pares de electrones no enlazantes. Presenta deslocalización electrónica en el núcleo aromático, con seis electrones en un sistema  $\pi$ . Entre sus características físicas destacan un peso molecular de 67.09 g/mol, una densidad de 0.967 g/cm<sup>3</sup>, un punto de fusión de -23 °C, una temperatura de ebullición de 129-131 °C, un índice de refracción a 20° de 1.5085, una constante dieléctrica de 8.00, un parámetro de solubilidad de 18.9 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>0.5</sup> y un momento dipolar de 1.74 D<sup>157</sup>. Su fórmula molecular es C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N. Y su representación puede observarse en la Figura 1.19.

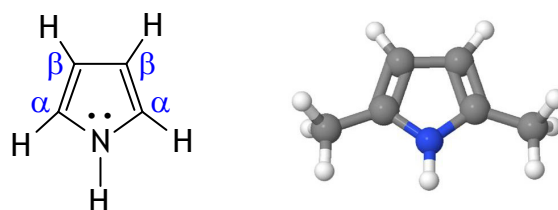


Figura 1.19. Fórmula del pirrol.

Por la simetría de la molécula, los carbonos que están en posición  $\alpha$  con respecto al nitrógeno y los que están en posición  $\beta$  son equivalentes entre sí, como puede comprobarse de la Figura 1.19. Su estructura electrónica posee una carga negativa cuyo par de electrones se deslocaliza a lo largo de los cuatro carbonos. El nitrógeno deslocaliza un par de electrones no enlazantes y para conseguir el máximo solapamiento, la hibridación de dicho nitrógeno es  $sp^2$  con un sustituyente, hidrógeno, en el plano de la molécula.

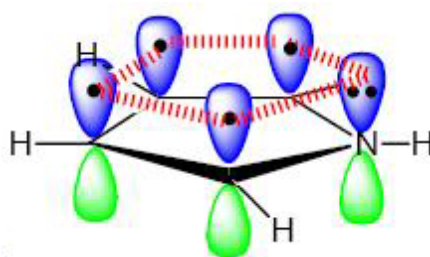


Figura 1.20. Representación de los orbitales moleculares del pirrol. La línea continua representa los enlaces  $\sigma$  y la discontinua representa los enlaces  $\pi$ .

Atendiendo a la deslocalización de la carga se pueden formar cinco estructuras resonantes diferentes donde la densidad de carga positiva va situándose sobre el nitrógeno y la densidad de carga negativa lo hace

sucesivamente sobre cada uno de los cuatro carbonos, tal como aparece en la Figura 1.21.

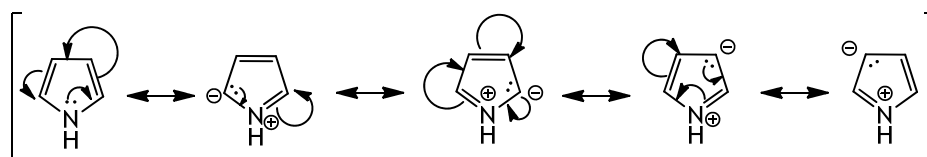


Figura 1.21. Estructuras resonantes del pirrol.

Otra de las características a destacar del pirrol es que recién destilado es un líquido incoloro pero con el paso del tiempo se torna a rojizo como consecuencia de la formación de una especie de complejo con el oxígeno, por lo que en la preparación de los materiales conductores es necesaria su destilación previa.

### 1.6.2. Polipirrol (PPy)

Los materiales conductores que han sido preparados en este trabajo están basados en poli( $\epsilon$ -caprolactona) y polipirrol. El polipirrol (PPy) es un polímero conductor intrínseco, sintetizado por primera vez en 1916 a partir de la oxidación del monómero pirrol con agua oxigenada ( $H_2O_2$ ) obteniéndose lo que entonces se conoció como negro de pirrol<sup>158</sup>. Desde entonces se han mejorado mucho los métodos de síntesis con el fin de optimizar las propiedades físicas y químicas del mismo.

A pesar de haber transcurrido muchos años desde su primera síntesis, la estructura química del polipirrol hoy en día aún no está muy clara<sup>159,160,161,162,163,164,165,166</sup> debido, fundamentalmente, al amplio rango de condiciones de síntesis existentes que dan lugar a polipirroles muy distintos. Entre las características que diferencian a unos polipirroles de otros se encuentran la morfología de las cadenas, los subproductos de la síntesis, los grupos funcionales unidos a las cadenas, etc.

La polimerización del polipirrol se puede realizar por dos vías principales: por polimerización electroquímica, que hasta ahora ha dado los mejores resultados en términos de conductividad del PPy resultante y por polimerización química, que permite una gran producción a bajo coste.

En la síntesis electroquímica el polímero se genera en estado dopado, en forma de película en una celda galvánica. Se produce una electrolisis de una disolución de monómero y electrolito, cuyo anión es el que actúa como contraión de la matriz polimérica. De esta manera se origina un material compuesto que lleva incorporado en su estructura el ión del dopante.

En cuanto a la síntesis química hay que señalar que el primer negro de pirrol se preparó a partir de agentes oxidantes del tipo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ , quinonas u ozono, consiguiendo materiales con conductividades del orden de  $10^{-10}$  S/cm a temperatura ambiente. Sin embargo, estos pirroles que inicialmente eran aislantes podían doparse con halógenos aceptores de electrones, como el bromo o el yodo, consiguiendo así conductividades del orden de  $10^{-5}$  S/cm<sup>167</sup>. Posteriormente, se han propuesto numerosas alternativas a esa síntesis original y, entre todas ellas, una de las más aceptadas es la síntesis química mostrada en la Figura 1.22<sup>168</sup>.

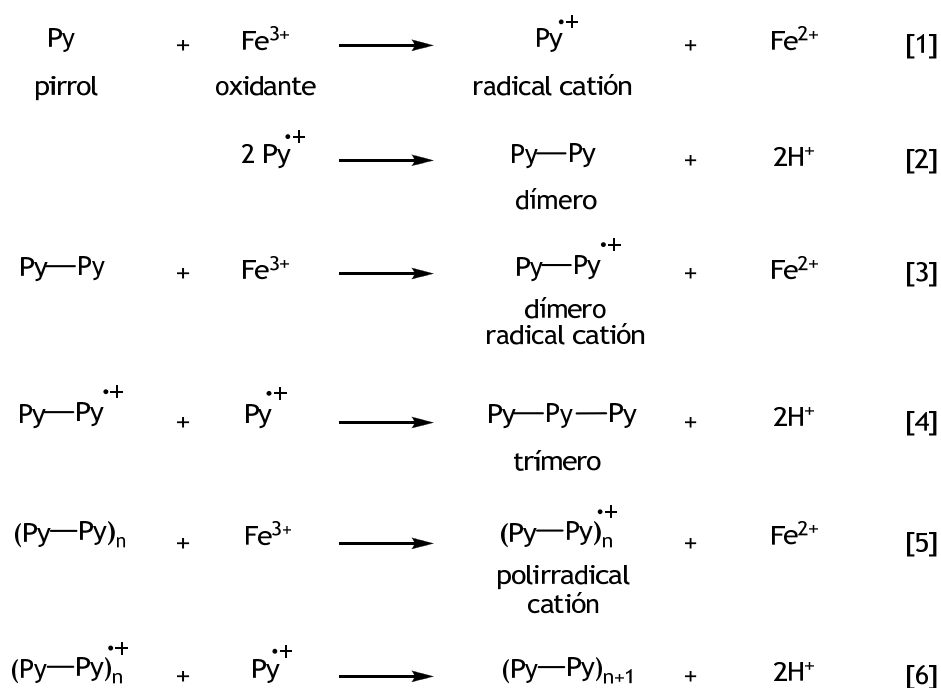


Figura 1.22. Esquema de la síntesis química del polipirrol.

La primera etapa corresponde a la oxidación del pirrol donde se obtiene un radical catión ( $\text{Py}^{\bullet+}$ ), que puede dimerizar para dar lugar a un bpirrol eliminando a su vez dos protones,  $2\text{H}^+$ , proceso producido en la segunda etapa. Como puede verse, la propagación se va produciendo seguidamente de

la tercera a la sexta etapa, al mismo tiempo que la cadena va sufriendo el proceso de dopado. Hay que tener en cuenta que en el mecanismo de síntesis son varias las sustancias que intervienen:

- Oxidante: sustancia que inicia la polimerización a través de una reacción redox captando electrones provenientes del monómero y reduciendo así su estado de oxidación.
- Dopante: cuya función es estabilizar la carga eléctrica de la cadena polimérica y que muchas veces suele ser el propio contraión de la sal metálica empleada como oxidante.
- Aditivo: cuya función es mejorar las propiedades de conductividad eléctrica, resistencia térmica o resistencia a la oxidación del polipirrol sintetizado y que puede quedar incorporado a la cadena polimérica.
- Disolvente: medio de reacción.

El pirrol, al tratarse de uno de los monómeros más fácilmente polimerizables, tiene una gran variedad de agentes oxidantes, aunque las sales férricas son los oxidantes más comúnmente utilizados en la síntesis para conseguir polipirroles altamente conductores<sup>167</sup>.

El proceso de dopado, por su parte, supone el desplazamiento de electrones de los enlaces  $\pi$  de las cadenas sin afectar para nada los enlaces  $\sigma$ , que son los que mantienen la unión de dichas cadenas. Así, se consigue la reordenación de los enlaces con la correspondiente formación de polarones (radicales cationes) y bipolarones (dicationes), que se encuentran distribuidos a lo largo de las cadenas poliméricas.

En el caso de los disolventes, han sido muchos los estudios realizados en la bibliografía. Los valores más altos de conductividad se han conseguido con disolventes próticos (poseen un grupo OH) como el agua o los alcoholes; mientras que menores conductividades se han obtenido en otros disolventes como acetona, acetonitrilo, THF, etc. ya que éstos reaccionan con el  $\text{FeCl}_3$ <sup>169</sup>.

La función de adicionar estabilizantes o aditivos reside en el hecho de que el polipirrol obtenido sin dicha adición suele perder propiedades con el

tiempo o al calentarlo, originando pérdidas de conductividad o menor resistencia a la temperatura o a la humedad. Estabilizantes de la conductividad eléctrica a temperaturas elevadas<sup>170,171</sup> suelen ser los propios dopantes si son del tipo sulfónico aromático voluminoso, ya que éstos son menos susceptibles a migrar (desdopar) que los aniones inorgánicos poco voluminosos.

En cuanto a la temperatura de la reacción, muchos autores afirman que polipirroles sintetizados a temperaturas de reacción bajas originan mayores conductividades<sup>169,172</sup>. Y esto tiene su explicación en el hecho de que al bajar la temperatura se está actuando sobre la constante cinética según la ley de Arrhenius, lo que permite disminuir todos los procesos reactivos competitivos con la reacción de polimerización.

En lo relativo a las aplicaciones del polipirrol, hay que destacar que ha sido profundamente estudiado como recubrimiento apantallante absorbente de microondas (antirradar) y como capa activa de dispositivos sensores. De esta forma, son de remarcar estudios de su aplicación en áreas de la salud como detectores de amoníaco y/o aminas<sup>173</sup>, materiales biocompatibles<sup>174</sup>, investigación del ADN<sup>175</sup>, narices electrónicas<sup>176,177</sup>; áreas de la electrónica como conmutadores flexibles<sup>178</sup>, blindaje electromagnético<sup>179</sup>; áreas de la electroquímica como circuitos impresos<sup>180</sup>, aumento de la conductividad de otras sustancias<sup>181,182,183,184</sup>, electrodeposición<sup>185</sup>, tecnología fotónica y fotoelectrónica<sup>186</sup>, membranas permeables para tratamiento de aguas<sup>187</sup>, recuperación/separación de metales<sup>188</sup>, etc. Y prueba de todo ello es la existencia de no menos de 350 patentes relacionadas con el polipirrol.

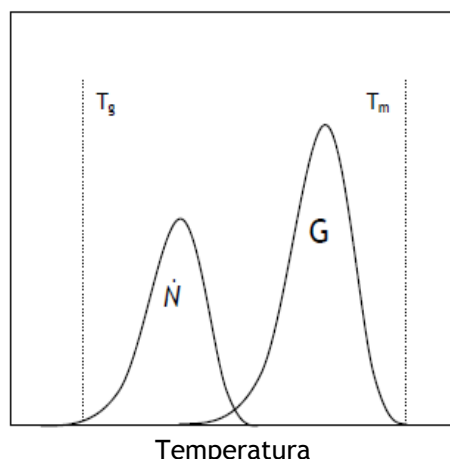
## **1.7. CONCEPTOS TEÓRICOS DE LA CRISTALIZACIÓN**

Una de las características más interesantes de una de las matrices poliméricas empleadas en la preparación de nanocompuestos en esta Tesis (la poli( $\epsilon$ -caprolactona)) es su capacidad de cristalización. El interés que despierta el fenómeno de la cristalización en polímeros es debido a que muchas de las propiedades térmicas y mecánicas de los polímeros semicristalinos dependen, en gran medida, del número, dimensiones y

organización de sus estructuras cristalinas. A pesar de que un polímero puede cristalizar durante la reacción de polimerización, o a partir de una disolución, la cristalización del polímero desde el fundido por enfriamiento es la más considerada, debido a su similitud con la mayoría de las técnicas de procesamiento industrial. En relación a la temperatura, la cristalización puede llevarse a cabo de forma isoterma, en la que el material es enfriado rápidamente desde el fundido y, posteriormente, mantenido a una temperatura constante, o bien de forma dinámica en la que el material es enfriado a una velocidad controlada. Durante el procesamiento industrial, la cristalización se desarrolla mayoritariamente de forma dinámica por lo que, en general, se obtiene una gran distribución de cristales de distinta calidad y estabilidad térmica. Por ello, para entender mejor el proceso de cristalización y el efecto que, a su vez, genera en la fusión, se tiende a estudiar la cristalización en condiciones isotermas y luego a extrapolar los resultados a procesos dinámicos.

La cristalización de un polímero puede producirse solamente en un intervalo limitado de temperaturas. En el límite inferior se halla la temperatura de transición vítrea, y, en el límite superior, la temperatura de fusión en equilibrio ( $T_m^0$ ). Entendemos como cristalización a la combinación de los procesos de nucleación (formación de núcleos de la nueva fase, la cristalina, a partir de la fase madre, fundido subenfriado) y crecimiento (posterior desarrollo de los núcleos, a partir de la fase fundida). Por debajo de la  $T_g$  la movilidad de las cadenas poliméricas está restringida, mientras que en las proximidades de la  $T_m^0$  queda inhibido el proceso de nucleación. Es sabido que la velocidad de nucleación,  $\dot{N}$ , y la velocidad de crecimiento,  $G$ , no dependen de la misma manera del grado de subenfriamiento. Generalmente, el máximo de  $\dot{N}$  aparece a mayores subenfriamientos y es menor que el máximo de  $G$  (véase la Figura 1.23). A menores temperaturas, la reducida movilidad segmental favorece la velocidad de nucleación, generándose un mayor número de cristalitos de pequeño tamaño. En cambio, a mayores temperaturas, el crecimiento cristalino se ve favorecido, formándose un menor número de cristales de mayor tamaño.





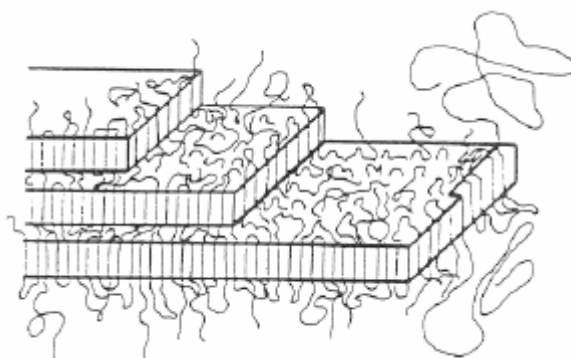
**Figura 1.23.** Representación esquemática de la velocidad de nucleación ( $\dot{N}$ ) y la velocidad de crecimiento cristalino ( $G$ ) en función de la temperatura.

La adición de un polímero amorfo a un polímero cristalizable modifica los parámetros cinéticos y termodinámicos que controlan el proceso de cristalización; dicha alteración, además, exhibe una estrecha relación con el grado de miscibilidad entre los componentes de la mezcla. En el caso de mezclas miscibles, la presencia del componente amorfo puede aumentar o disminuir la tendencia a cristalizar del cristalino en función del efecto de la composición de la mezcla en la temperatura de transición vítrea y en la temperatura de fusión en equilibrio del componente cristalizable. Si la  $T_g$  del componente amorfo es menor que la  $T_g$  del componente cristalizable, se produce un ensanchamiento del intervalo de cristalización ( $T_m^0 - T_g$ ) y la cristalización está favorecida. En el caso contrario, cuando la  $T_g$  del componente amorfo es mayor que la del cristalino, la  $T_g$  de la mezcla aumenta con el contenido en amorfo, reduciendo así el intervalo de temperaturas de cristalización. Ahora bien, en el caso de mezclas poliméricas inmiscibles, es previsible que su comportamiento cristalino se asemeje al del polímero semicristalino puro, el cual, tras la separación de fases, ha quedado relegado a regiones en las que la presencia del componente amorfo es escasa o prácticamente nula. Sin embargo, aunque ambas fases aparezcan físicamente separadas, en ocasiones se advierte una interrelación mutua, capaz de establecer una dependencia entre la cristalización y la morfología de separación de fases del sistema.

Por todo ello, la cristalización polimérica en general, y de las mezclas en particular, es un fenómeno complejo. Morfología cristalina, cinética de cristalización global, fenómenos de nucleación y crecimiento esferulítico, etc. son algunas de las cuestiones fundamentales que es necesario conocer a la hora de analizar el proceso de cristalización.

### 1.7.1. Morfología Cristalina

Cuando un polímero semicristalino fundido se coloca a temperaturas inferiores a su temperatura de fusión, se observan figuras más o menos redondeadas denominadas esferulitas que aparecen sobre un medio desordenado. Emergen como estructuras birrefringentes observables por el microscopio óptico de luz polarizada que, en ocasiones, muestran una figura de difracción característica, denominada Cruz de Malta, con brazos paralelos y perpendiculares a la dirección de polarización.



**Figura 1.24.** Disposición perpendicular de las cadenas poliméricas a la dirección radial del crecimiento de las laminillas cristalinas.

El concepto de cadena plegada, y sobre todo, el empleo de técnicas como la microscopía óptica y electrónica así como los rayos X, han permitido establecer que las esferulitas están formadas por agregados de cristales individuales que se orientan de forma radial. Cada entidad es un cristal, en forma de laminilla, donde las cadenas se disponen perpendicularmente a la superficie plana horizontal de la laminilla, y por lo tanto, también al radio de la esferulita y a la dirección de crecimiento (véase Figura 1.24). Este plegamiento de la cadena se produce gracias a los estados rotacionales favorecidos de los enlaces covalentes de la cadena principal y da lugar a la formación de laminillas con espesores comprendidos entre 100 y 500 Å.

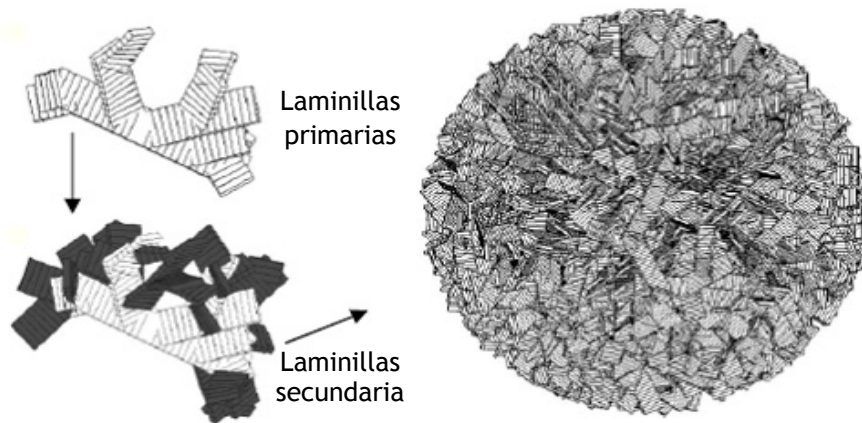


Figura 1.25. Sistema esferulítico simulado para el polietileno<sup>189</sup>.

Algunas de estas laminillas se extienden desde el centro hasta el final de la esferulita, pero la mayoría generan ramas divergentes mediante un mecanismo de dislocación tipo tornillo, propagándose también en otras direcciones, originando así la forma esférica tridimensional (véase Figura 1.25).

El espacio entre las laminillas queda ocupado por material amorfo, habiéndose demostrado que las fracciones de menor peso molecular, el material atáctico, o irregularidades en la secuencia de la cadena como las ramificaciones cortas tienden a ser rechazados por las laminillas mediante un fenómeno de segregación, pasando a formar parte de este material amorfo que las rodea. Además, autores como Keith y colaboradores<sup>190</sup> demostraron que el núcleo de la esferulita no es el único punto de conexión de las laminillas sino que existen conexiones interlaminares e interesferulíticas, responsables de la tenacidad de este tipo de materiales.

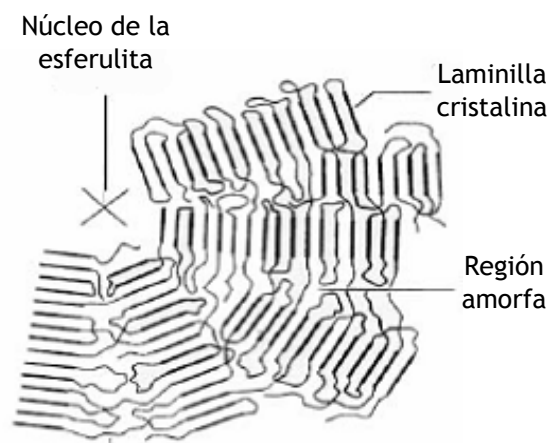


Figura 1.26. Crecimiento radial de la esferulita en dos dimensiones.

Desde el punto de vista de la morfología esferulítica, actualmente, se acepta el modelo propuesto por Mandelkern<sup>191</sup>, en el que definen tres regiones fundamentales (Figura 1.26): la primera, correspondiente a la región cristalina formada por las laminillas, la segunda, la región amorfa, de conformación totalmente desordenada y características similares a las del fundido, y una tercera, la región interfacial, de naturaleza confusa, formada por segmentos de cadena que forman parte de las laminillas, entrando y saliendo de esta región interfacial.

La diferencia de tamaño y morfología entre las esferulitas de diferentes polímeros depende de la naturaleza química, el peso molecular y su distribución, además de las condiciones de cristalización. Sin embargo, en las mezclas poliméricas formadas por un componente amorfo y otro cristalino, durante la cristalización desde el fundido, la difusión del material amorfo condiciona la morfología cristalina final del material. Así, durante la cristalización de una mezcla miscible intervienen dos tipos de transporte polimérico: la difusión del componente cristalizante hacia el frente de crecimiento y el simultáneo desplazamiento del componente amorfo fuera de éste, denominado segregación.

En cuanto a los tipos de morfologías son varios los que pueden desarrollarse dependiendo de la distancia de segregación: (a) segregación interlamelar, en la que el diluyente amorfo queda atrapado entre de las laminillas cristalinas, (b) segregación interfibrilar, donde el diluyente es segregado a mayores distancias, quedando relegado entre los haces de laminillas, dentro de la esferulita; (c) segregación interesferulítica, cuando el diluyente es segregado a largas distancias quedando totalmente excluido de las regiones internas de las esferulitas. Cualquier sistema mezclado no exhibe necesariamente un único tipo de morfología pudiendo coexistir diferentes localizaciones del diluyente amorfo. La morfología de segregación interlamelar es considerada como modelo de inclusión, mientras que las morfologías de segregación interfibrilar e interesferulítica son consideradas como modelos de exclusión. A su vez, la inclusión-exclusión del componente no cristalizante durante la cristalización depende principalmente de tres factores: (a) la interacción segmental de los componentes en la mezcla; (b) la

capacidad de difusión del componente no cristizable; (c) la velocidad de crecimiento del polímero cristizable, quedando ésta muy afectada por la concentración del diluyente y por su temperatura de transición vítrea. Así, si la velocidad de difusión del componente no cristizable es más lenta que la velocidad de crecimiento del cristal, las moléculas de diluyente pueden ser atrapadas dentro de las regiones interlamelares; sin embargo, si la velocidad de difusión del componente no cristizable es mayor, éste será segregado a regiones interesferulíticas, impidiendo incluso el choque de los frentes de crecimiento.

El uso de técnicas como la difracción de rayos X a altos y bajos ángulos (WAXS y SAXS), la microscopía óptica con luz polarizada (TOA) y de contraste de fases (PCM), e incluso la microscopía electrónica de transmisión (TEM), entre otras, ha permitido el estudio de dichas superestructuras cristalinas.

### 1.7.2. Cinética de Cristalización

La cinética de cristalización puede ser estudiada desde un punto de vista macroscópico, que analiza la transformación del líquido al sólido de una forma global, o desde un punto de vista microscópico, donde se analiza la transformación a nivel molecular. Entre las teorías macroscópicas, la de Avrami es una de las más extendidas, mientras que entre las teorías moleculares cabe destacar la de Lauritzen y Hoffman, basada en el plegamiento de la cadena.

La teoría general desarrollada por Avrami<sup>192,193</sup>, referida a sustancias de bajo peso molecular y enfocada a explicar los cambios de fase, fue posteriormente adaptada al caso de los materiales poliméricos por Meares<sup>194</sup> y Hay<sup>195</sup>. El análisis cinético planteado considera que el fenómeno de cristalización consta de dos procesos: nucleación primaria y crecimiento esferulítico. La nucleación primaria supone la formación de una nueva fase sólida tridimensional a partir de la fase fundida. Tradicionalmente, se distinguen dos tipos de nucleación: homogénea y heterogénea. En la nucleación homogénea, los núcleos se forman esporádicamente en posiciones al azar cuando, debido a fluctuaciones del fundido, unos pocos segmentos de cadena adoptan la misma configuración que tendría un verdadero cristal,

alcanzando un tamaño crítico que posteriormente crece. La nucleación heterogénea es la que tiene lugar sobre impurezas, superficies extrañas al medio, generalmente, de distinta naturaleza. En este caso, las posiciones de los núcleos vienen predeterminadas por estas heterogeneidades.

El proceso de crecimiento supone el posterior desarrollo de los núcleos, a costa de la fase madre. Este crecimiento puede desarrollarse en una, dos o tres dimensiones hasta que, como consecuencia del tamaño, las entidades cristalinas chocan. Durante el proceso de cristalización de un material polimérico pueden darse simultáneamente ambos fenómenos, nucleación y crecimiento.

Entre las consideraciones físicas tenidas en cuenta en el modelo de Avrami destacan: el suponer constante tanto la forma del cristal en crecimiento como la velocidad de crecimiento radial, la ausencia de tiempo de inducción, un único modo de nucleación, el homogéneo, y la completa cristalización de la muestra, durante la cual las entidades en crecimiento chocan, impidiéndose el posterior crecimiento de los cristales en la zona de colisión.

Mediante un tratamiento matemático riguroso se llega a la expresión:

$$X(t) = 1 - \exp(-k \cdot t^4)$$

Ecuación 1.1

en la que  $X$  representa la fracción en masa de material que ha pasado de una fase líquida a una fase cristalina sólida. El factor  $k$  es una constante denominada constante de velocidad global, que viene definida por la expresión:

$$k = \frac{\pi \cdot \dot{N} \cdot G^3 \cdot \rho_c}{3}$$

Ecuación 1.2

donde  $\dot{N}$  es la velocidad de nucleación por unidad de masa no transformada,  $G$  es la velocidad de crecimiento radial de la esferulita, y  $\rho_c$  es la densidad del material cristalino, todas ellas constantes. El exponente 4 (1+3) de la Ecuación 1.1, según las suposiciones iniciales de la teoría, corresponde a una

nucleación homogénea y crecimiento tridimensional con velocidad constante en el tiempo. La expresión de la constante de velocidad global,  $k$ , varía en función del mecanismo de cristalización. En polímeros, la cristalización de un material subenfriado nunca es total, ya que siempre existe una porción de material amorfo, por lo que en el caso de la cristalización polimérica el parámetro  $X(t)$  define la fracción de material cristalizado en un tiempo  $t$  respecto a la masa que es capaz de cristalizar, que naturalmente es inferior a la total.

Se ha comprobado que, en un gran número de homopolímeros cristalizados desde el fundido, se obtienen relaciones lineales entre la transformación y el tiempo en los instantes iniciales del proceso; es decir, a tiempos cortos. A tiempos largos de cristalización, la discrepancia entre los resultados previstos por la teoría y los experimentales es mayor, ya que la cristalización sucede más lentamente debido a la existencia de material cristizable atrapado en las esferulitas. Por ello, a la primera fase de la cristalización, asociada con el crecimiento de las esferulitas a partir de la matriz amorfa, se le llama cristalización primaria y a la última fase de la cristalización, se le denomina cristalización secundaria.

Siguiendo con el desarrollo matemático y teniendo en cuenta que el crecimiento puede darse en otras dimensiones y que la nucleación además de homogénea puede ser heterogénea, la Ecuación 1.1 puede escribirse de una forma más general como:

$$1 - X(t) = \exp(-k \cdot t^n)$$

Ecuación 1.3

donde  $n$  es el llamado exponente de Avrami, cuyo valor depende tanto del tipo de nucleación primaria como de la geometría de crecimiento de las entidades cristalinas. La Ecuación 1.3 se puede linealizar tomando logaritmos a ambos lados de la igualdad, lo que permite la determinación experimental de  $n$  y  $k$ .

Otro parámetro interesante que puede derivarse de la ecuación de Avrami es el del tiempo de semicristalización,  $\tau_{1/2}$ , esto es, el tiempo necesario para

que se desarrolle la mitad de la cristalización y que se relaciona con la constante de velocidad global de cristalización de la forma:

$$\tau_{1/2} = \left( \frac{\ln 2}{k} \right)^{1/n}$$

Ecuación 1.4

Este parámetro se utiliza a menudo como una aproximación cualitativa a la velocidad global de cristalización.

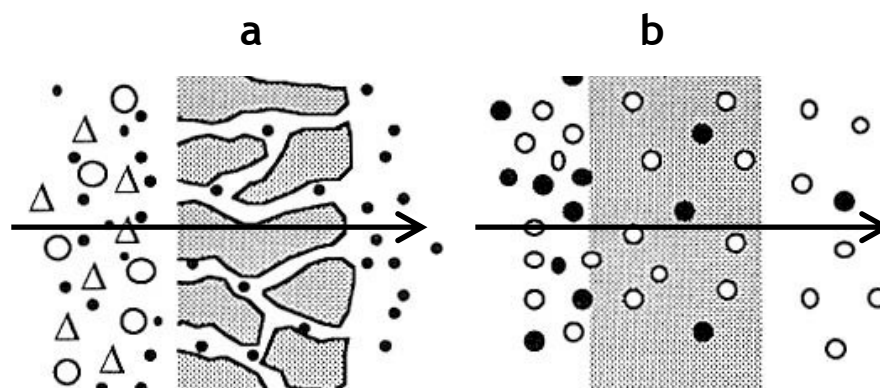
No obstante, hay que destacar que tanto  $k$  como  $n$  proporcionan más bien una idea del mecanismo y morfología de la cristalización. Un valor fraccional de  $n$  no puede interpretarse a partir de las suposiciones físicas consideradas por la teoría de Avrami. Suposiciones que, a menudo, no se cumplen durante la cristalización polimérica. Por consiguiente, en general, es complicado determinar la geometría de crecimiento y el tipo de nucleación que tiene lugar en la masa polimérica fundida a partir únicamente del exponente  $n$  siendo necesaria información adicional que puede ser obtenida a partir de microscopía óptica.

## 1.8. CONCEPTOS TEÓRICOS DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE

A muchos de los materiales preparados en este trabajo se les han medido las propiedades de transporte de sus membranas frente a la acción penetrante de gases y vapores por lo que, en este punto, parece necesario realizar una breve descriptiva de las mismas.

Para ello, es conveniente comenzar con una descripción macroscópica de lo que se considera una membrana, una lámina delgada que actúa como barrera separadora de dos medios distintos<sup>196</sup> con una determinada sustancia en forma de gas, vapor o líquido tratando de atravesar dicha frontera entre ambos medios. De acuerdo a la morfología de la membrana, se distinguen dos grandes tipos de membranas: porosas y no porosas o densas cuyas diferencias, de modo visual, puede apreciarse en el Esquema 1.1.



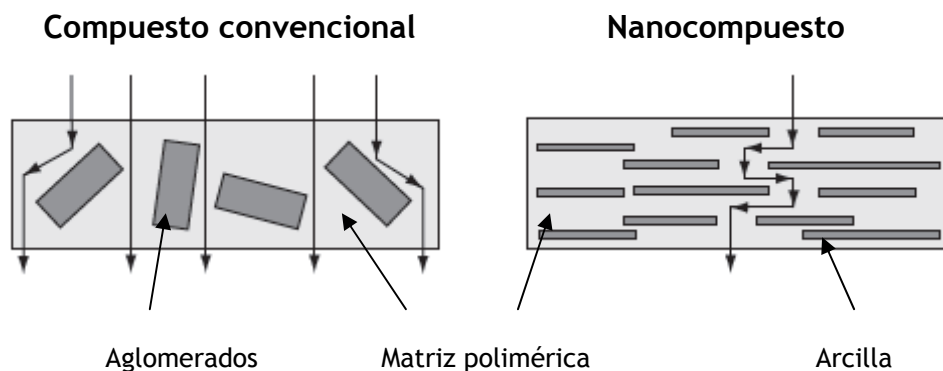


Esquema 1.1. Dibujo esquemático de una membrana porosa (a) y no porosa (b).

Las membranas porosas son las empleadas normalmente en procesos de filtración mientras que las densas, empleadas en este trabajo, son las utilizadas cuando la membrana actúa como material barrera o en procesos de separación de gases y vapores. En estas últimas, los poros se encuentran a nivel molecular y varían en el tiempo como consecuencia del volumen libre del material que confiere cierto movimiento a las cadenas poliméricas.

El mecanismo de transporte de pequeñas moléculas a través de membranas poliméricas de carácter denso es un proceso complejo. En general, el transporte de un gas o vapor a través de un polímero viene definido por las características de la membrana y del penetrante que la atraviesa durante un doble mecanismo de sorción y difusión<sup>197</sup>, ejecutado en tres pasos<sup>198</sup>, a una temperatura dada: la condensación o disolución del gas o vapor penetrante en la superficie de la membrana expuesta al mismo (sorción<sup>199</sup>), seguido por la difusión<sup>198,200</sup> del gas a través de la membrana debido a la diferencia de potencial químico entre las dos superficies de la membrana, para terminar con su evaporación en la otra superficie de la membrana (desorción<sup>201</sup>).

En el caso de los nanocompuestos es necesario tener en cuenta que el transporte de moléculas del penetrante tiene que atravesar la membrana por un camino tortuoso originado por la dispersión de la arcilla en la matriz polimérica (véase Esquema 1.2), toda vez que las partículas inorgánicas son impenetrables para el penetrante. Ello debe generar, en principio, materiales con un mayor carácter barrera.



**Esquema 1.2.** Dibujo esquemático del camino tortuoso que debe atravesar el penetrante en un compuesto convencional y en un nanocompuesto.

La sorción en la cara expuesta del filme o membrana es un proceso termodinámico en el que una cierta cantidad de penetrante es absorbido por la membrana en condiciones de estricto equilibrio termodinámico, proceso que viene regido por el denominado coeficiente de solubilidad.

A diferencia de la sorción, la difusión es un proceso cinético que vendrá regido por las leyes de Fick y el coeficiente de difusión. Al igual que en la solubilidad, en la difusión influyen multitud de parámetros, entre los que cabría destacar la naturaleza química de la membrana, su morfología, el espesor, la forma del penetrante, el tamaño del penetrante<sup>202</sup>, etc.

Desde un punto de vista de caracterización tecnológica, el transporte de un penetrante a través de una membrana polimérica se suele cuantificar en forma de la llamada permeabilidad o cantidad de penetrante que es capaz de atravesar una membrana por unidad de tiempo y de superficie a una presión determinada.

### 1.8.1. Sorción

La sorción, tal y como se ha comentado anteriormente, es un proceso termodinámico que ocurre cuando una determinada cantidad de gas, líquido o vapor se disuelve en el polímero hasta alcanzar una situación de equilibrio<sup>196</sup>.

El parámetro que caracteriza el proceso de sorción es el denominado coeficiente de solubilidad,  $S$ , que viene definido por la Ecuación 1.5.

$$S = \frac{C}{p}$$

Ecuación 1.5

donde  $C$  es la concentración de gas que se ha disuelto en el polímero y  $p$  es la presión ejercida por el gas o vapor durante el ensayo. Definido así, el coeficiente de solubilidad parece una constante de proporcionalidad entre la presión ejercida y la concentración final de gas en el polímero, pero existen diferentes comportamientos<sup>203,204</sup> que se escapan de esa definición sencilla. Si la anterior ecuación se cumple en un intervalo extenso de presiones, estamos ante una sorción tipo Henry :

$$C = p \cdot K_D$$

Ecuación 1.6

expresión en la que el coeficiente de solubilidad se identifica con  $K_D$  o coeficiente de Henry. Este tipo de sorción, que puede apreciarse en la Figura 1.27, se suele observar en polímeros que se encuentran a una temperatura superior a su  $T_g$ ; esto es, en polímeros en estado elastomérico, y con gases no interaccionantes tales como el  $O_2$ ,  $N_2$ , etc.; es decir, gases que, en general, tienen una solubilidad muy pequeña.

La sorción tipo Langmuir es típica de los fenómenos de solubilidad de gases sobre sólidos. En ella, la solubilidad va creciendo a medida que aumenta la presión hasta alcanzar un punto en el que el material no absorbe más y la concentración de gas sorbido alcanza un valor asintótico. En este caso, el proceso se describe según la Ecuación 1.7 y puede observarse, asimismo, en la Figura 1.27.

$$C = \frac{C_H \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p}$$

Ecuación 1.7

donde  $p$  es la presión,  $C$  es la concentración en equilibrio,  $C_H$  se relaciona con el volumen en exceso presente en la matriz y  $b$  es la denominada constante de afinidad de huecos; es decir, un parámetro de afinidad entre el gas o penetrante y la matriz<sup>205,206</sup>.

Los dos tipos de sorciones expuestas, la sorción tipo Henry y la sorción tipo Langmuir, son situaciones límite que se dan en muchos casos, si bien en polímeros en estado vítreo (por debajo de su  $T_g$ ), la situación se complica y habitualmente se observa un comportamiento mezcla de los dos anteriores que suele denominarse mecanismo de sorción dual<sup>203,204,207</sup>. Con esos polímeros en estado vítreo, la isoterma se curva, asemejándose a la del tipo de Langmuir pero a presiones mayores la isoterma no alcanza nunca el valor asintótico. Este comportamiento, al igual que los anteriores, se muestra en la Figura 1.27.

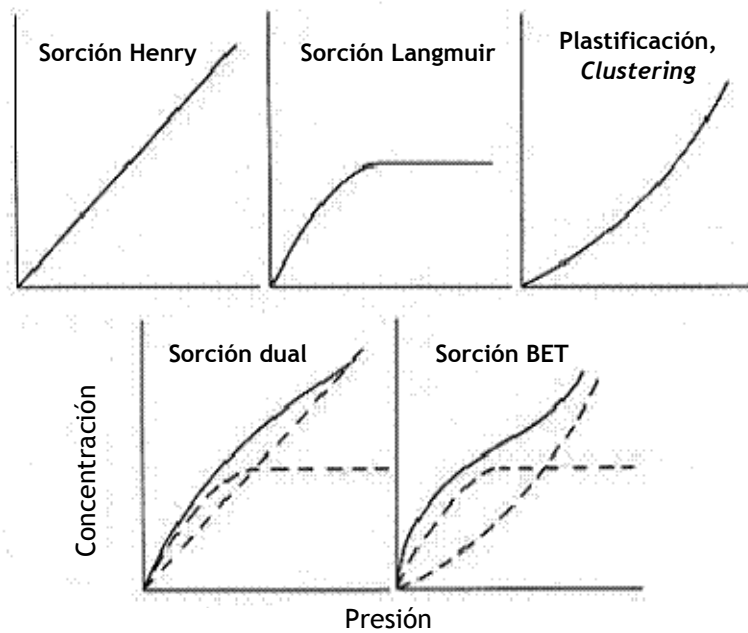
En la sorción dual la concentración de gas en el polímero se considera como la suma de los dos tipos de absorción anteriores; es decir, una combinación de Henry y Langmuir:

$$C = C_{Henry} + C_{Langmuir} \tag{Ecuación 1.8}$$

lo que da lugar a la siguiente expresión:

$$C = K_D \cdot p + \frac{C_H \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \tag{Ecuación 1.9}$$

De acuerdo con la Ecuaciones 1.8 y 1.9, un aumento de presión hará que la concentración de gas absorbido en el polímero aumente sin que llegue a alcanzarse en ningún momento un valor máximo.



**Figura 1.27.** Representación gráfica de los diferentes tipos de sorción en los sistemas poliméricos.

En el caso de la plastificación y del *clustering* tienen una mayor relevancia las interacciones existentes entre el penetrante y el polímero. Desde el punto de vista de la isoterma, ambos procesos no son fácilmente distinguibles. Así, en la plastificación, las moléculas de penetrante ya absorbido facilitan los movimientos de las cadenas poliméricas permitiendo una mayor absorción; mientras que en la formación de agregados, las moléculas de penetrante interaccionan fuertemente entre sí formando grupos donde éstas pueden quedar atrapadas y aumentando así progresivamente la solubilidad.

Para esos sistemas más interaccionantes, el modelo más adecuado es el basado en la teoría de Flory-Huggins, desarrollada para las disoluciones poliméricas y cuya expresión principal es la Ecuación 1.10.

$$\ln a_1 = \ln \phi_1 + (1-\phi_1) + \chi (1-\phi_1)^2$$

Ecuación 1.10

donde  $a_1$  es la actividad del disolvente en la atmósfera a la que se expone el polímero,  $\phi_1$  es la fracción en volumen del penetrante en el equilibrio y  $\chi$  es el parámetro de interacción entre el polímero y el penetrante. Esta ecuación se aproxima a la ley de Henry a bajas actividades, pero suele describir de una forma más adecuada los datos experimentales obtenidos a actividades más

altas en aquellos casos en los que polímero y penetrante interactúan de forma notoria.

Por último, en la sorción tipo BET, se obtienen isothermas que pueden desglosarse en una plastificación y una sorción tipo Langmuir.

A la hora de exponer las unidades empleadas para indicar las diferentes concentraciones del penetrante en el polímero, se han utilizado las unidades de  $\text{cm}^3 \text{ STP}/\text{cm}^3_{\text{pol}}$ ,  $\text{g}/\text{g}_{\text{pol}}$  y  $\text{mmol}/\text{g}_{\text{pol}}$ . Y en cuanto al coeficiente de solubilidad, definido como cantidad de penetrante absorbida por cantidad de polímero en la membrana a una presión de penetrante dada, la unidad empleada ha sido  $\text{cm}^3 \text{ STP}/(\text{cm}^3_{\text{pol}} \text{ cm Hg})$  para solubilidades de gases y  $\text{g}/(\text{g}_{\text{pol}} \text{ cm Hg})$  para solubilidades de vapores.

### 1.8.2. Difusión Molecular

El segundo parámetro que tiene gran relevancia en las propiedades de transporte es la difusión del penetrante a través de la membrana. Las moléculas de penetrante disueltas en la superficie expuesta de la membrana deben ir difundiendo a lo largo del espesor de la misma mediante un mecanismo de movimientos o saltos moleculares al azar, llegando a la cara opuesta de la membrana, para luego experimentar un proceso de desorción y pasar nuevamente a la fase gaseosa. Por tanto, al hablar de difusión se tiene en cuenta el aspecto cinético del fenómeno de transporte. La difusión se describe por el coeficiente de difusión,  $D$ , definido como el área que cubre un penetrante al desplazarse por unidad de tiempo. Una definición alternativa es la resistencia que ofrece el medio al movimiento del penetrante. Si esta resistencia es grande, el penetrante tardará más tiempo en cubrir o atravesar la misma área por lo que el coeficiente de difusión será menor.

A nivel cualitativo, el proceso de difusión puede ser explicado a través de distintos modelos teóricos propuestos en la literatura<sup>208,209,210</sup>. Se pueden distinguir los denominados modelos moleculares, que analizan los movimientos del penetrante y de las cadenas poliméricas junto con las fuerzas intermoleculares, y los denominados de volumen libre. Estos últimos modelos consideran que el coeficiente de difusión es una función del volumen libre del

sistema. Dicho volumen libre no es estático sino dinámico; es decir, su distribución irá variando a lo largo del tiempo dependiendo de la flexibilidad de la cadena, de la temperatura, del posible efecto plastificante del penetrante, etc. Una vez en el interior del polímero, el penetrante necesita huecos lo suficientemente grandes para poder ir moviéndose a través de la matriz polimérica. Dichos huecos van formándose gracias a los movimientos de las cadenas flexibles y permiten que, finalmente, el penetrante sea capaz de atravesar el filme.

La relación matemática que describe macroscópicamente el proceso de difusión es la llamada primera ley de Fick para la difusión<sup>211</sup>, que viene definida por la Ecuación 1.11.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

Ecuación 1.11

donde  $J$  es el flujo de penetrante por unidad de área,  $C$  es la concentración de penetrante,  $x$  es el espacio que ha sido recorrido por el penetrante y  $D$  es el coeficiente de difusión.  $\partial C / \partial x$  es el gradiente de concentración o fuerza impulsora y el signo negativo de la ecuación indica una disminución de la concentración en la dirección  $x$  del flujo.

La Ecuación 1.11 se emplea con la suposición de que la concentración de penetrante no varía a lo largo del tiempo; es decir, en estado estacionario. La segunda ley de Fick describe el estado no estacionario y proporciona el cambio de la concentración en función del tiempo y de la posición, tal y como muestra la relación siguiente:

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

Ecuación 1.12

Las Ecuaciones 1.11 y 1.12 se emplean cuando la difusión se produce únicamente en la dirección  $x$ . Esta condición es fácilmente asimilable en nuestro caso por tratarse de membranas delgadas donde la difusión ocurre fundamentalmente en la dirección perpendicular a la superficie de la membrana.

En el caso del coeficiente de difusión, las unidades que se suelen emplear generalmente son las de  $\text{cm}^2/\text{s}$ , dando a entender que es un parámetro que tiene en cuenta el flujo de gas que pasa a través de una membrana de área específica por unidad de tiempo.

### 1.8.3. Permeabilidad

La permeabilidad es el proceso que engloba la sorción y la difusión, y se puede definir como el transporte total del penetrante a través de una membrana de un espesor determinado por unidad de tiempo.

Considerando que, en las condiciones habituales de experimentación, el proceso de sorción está regido por la ley de Henry y que el coeficiente de difusión es constante, la primera ley de Fick se puede escribir<sup>212</sup>:

$$J = D \cdot S \frac{\Delta p}{\ell}$$

Ecuación 1.13

donde  $J$  es el flujo de gas a través de la membrana,  $D$  es el coeficiente de difusión,  $S$  es el coeficiente de solubilidad,  $\Delta p$  es la diferencia de presión existente entre los dos lados de la membrana y  $\ell$  es el espesor de la misma. Si se asume que:

- El fenómeno de sorción cumple la ley de Henry.
- El coeficiente de difusión no varía con la concentración de permeante en el medio.

es fácil demostrar que:

$$P = D \cdot S$$

Ecuación 1.14

En la Ecuación 1.14 se refleja que el coeficiente de permeabilidad depende de la facilidad que tiene el penetrante para desplazarse a través del material polimérico pero también depende de la capacidad que tiene el material polimérico para absorber dicho penetrante. Por lo tanto, esta expresión debe emplearse con precaución ya que su validez dependerá de si



se cumplen las condiciones antes mencionadas. En el caso de no disponer de datos directos de la permeabilidad, esta ecuación reducida proporciona una forma de estimar su valor.

El coeficiente de permeabilidad se expresa en muy diferentes unidades dependiendo del ámbito en que se emplee. Huglin y Zakaria<sup>213</sup> llegaron a anotar hasta 29 modos diferentes de expresar la permeabilidad pero, en general, en estudios de investigación, la unidad que se suele emplear es Barrer, cuyo definición viene expresada en la Ecuación 1.15, donde el coeficiente de permeabilidad ha sido normalizado en cuanto al espesor de la membrana, el área de exposición de la misma y la presión del penetrante a la que se realiza el ensayo.

$$Barrer = 10^{-10} \frac{cm^3 STP \cdot cm}{cm^2 \cdot cmHg}$$

Ecuación 1.15

Tal y como ya se ha comentado la permeabilidad engloba otros dos procesos como son la sorción y la difusión; por lo que cualquier variable que influya sobre ellos afectará a la permeabilidad. Algunos de estos factores van a ser detallados a continuación.

#### a) Características del penetrante

Una característica específica del penetrante<sup>214</sup> es su tamaño. Este factor influye más en el coeficiente de difusión que en la solubilidad, pero a través de ésta última y, lógicamente, el tamaño de penetrante afecta a la permeabilidad. De hecho, a medida que el tamaño de penetrante se hace mayor el coeficiente de difusión es menor<sup>215,216</sup>. De modo similar, también influye la forma de la molécula de penetrante<sup>217</sup>.

Otra de las características a tener en cuenta es la interacción que puede haber entre el penetrante y el polímero, que influye sobre todo en el coeficiente de solubilidad, el cual será mayor cuánto más intensa sea la interacción entre el penetrante y el polímero. Una medida de la capacidad de interacción de las moléculas de los penetrantes es su propia capacidad de interaccionar consigo mismos de cara a su condensabilidad. Y así, la

solubilidad del CO<sub>2</sub> es mayor que la solubilidad del O<sub>2</sub><sup>218</sup>, que condensa más difícilmente que el primero.

### b) Temperatura

La temperatura influye tanto en el coeficiente de difusión como en el de solubilidad<sup>219</sup>. El coeficiente de difusión y de solubilidad<sup>216,220</sup> se relacionan con la temperatura mediante una ecuación tipo Arrhenius<sup>221</sup>.

$$A = A_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$

Ecuación 1.16

Como norma general, la temperatura afecta de forma más importante a la difusión, por ello, a medida que la temperatura aumenta la permeabilidad también se hace mayor.

### c) Presión del penetrante

La relación entre solubilidad y presión ya se mencionó antes, así como los posibles y diferentes comportamientos<sup>222</sup>. La presión del penetrante actúa de distinta manera según se trabaje con polímeros en estado elastomérico (Henry) o en estado vítreo (dual) y según se trabaje con gases condensables o no condensables o si se producen fenómenos de plastificación<sup>223,224</sup> o *clustering*<sup>225</sup> incrementando sustancialmente la solubilidad.

La difusión también tiene diferentes comportamientos con la presión. Con gases no condensables (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>), generalmente poco solubles, y polímeros en estado elastomérico, la presión del penetrante no influye en la permeabilidad. Este resultado indica que la solubilidad se rige por la ley de Henry y el coeficiente de difusión es constante e independiente de penetrante<sup>226,227,228,229</sup>.

En el caso de los polímeros vítreos, la difusión suele aumentar con la presión por lo que la permeabilidad también lo hará.

### d) Volumen libre

Se conocen muchos casos en los que la permeabilidad a un determinado penetrante en distintos polímeros varía de forma acusada sin que las

diferencias estructurales sean tan notorias. Una de las razones que se proporcionan para explicar este comportamiento es la diferencia de volumen libre que puede haber de un polímero a otro. Por ejemplo, el hecho de comparar de polímero en estado vítreo con uno en estado elastomérico.

Por ello, un factor a tener en cuenta al estudiar los procesos de transporte de gases y vapores en polímeros es su temperatura de transición vítrea. De hecho, uno de los aspectos físicos que cambia en el polímero de forma drástica al atravesar su transición vítrea es la fracción de volumen libre que posee la matriz polimérica. En la Figura 1.28 viene representada la variación del volumen específico de la muestra respecto a la temperatura, donde  $V_0$  es el volumen ocupado y  $V_T$  nos muestra el volumen específico total del material. Se puede observar que en la  $T_g$ , se produce un cambio brusco del volumen total de la muestra debido a que aumenta de forma pronunciada la fracción de volumen libre, lo que supone un aumento de la movilidad de las cadenas poliméricas. También se observa que en estado vítreo, el polímero almacena un volumen libre en exceso respecto al estado de equilibrio. Ésta es la razón por la cual la historia térmica es tan importante en moléculas vítreas.

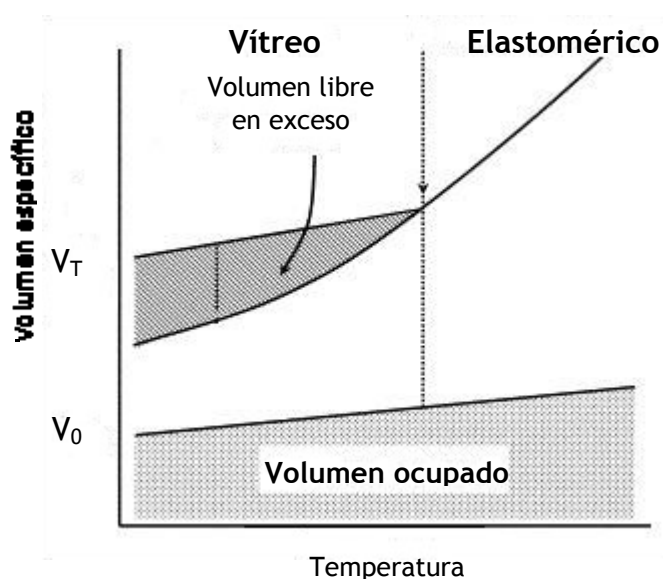


Figura 1.28. Variación del volumen libre de un polímero con la temperatura.

Habitualmente, el volumen libre se suele expresar como su fracción en el volumen total del material<sup>214</sup>:

$$FFV = \frac{V_T - V_0}{V_T} = \frac{V_F}{V_T}$$

Ecuación 1.17

donde  $V_F$  es el volumen libre del polímero. Usualmente  $V_0$ , que se conoce como volumen de máxima compactación, se calcula como a partir de la siguiente expresión:

$$V_0 = 1.3 V_w$$

Ecuación 1.18

donde  $V_w$  es el denominado volumen de Van der Waals, que se puede calcular mediante el método de contribución de grupos de Bondi<sup>230</sup>.

En cuanto a la relación del volumen libre con la permeabilidad, se puede observar que es la difusión la que varía más ostensiblemente dependiendo de si el polímero está por encima o por debajo de su  $T_g$ . Esto es debido, fundamentalmente, a que también hay una variación en la proporción del volumen libre, tal y como se ha observado en la Figura 1.28, por lo que a mayor volumen libre presente en el polímero mayor será el coeficiente de difusión. En bibliografía<sup>219</sup> se proponen relaciones entre el coeficiente de difusión y el volumen libre.

Ligado al volumen libre está la influencia de la historia térmica de la muestra y su influencia en ese volumen libre. Este hecho puede ser interesante, por ejemplo, para mejorar de forma controlada las propiedades barrera si el polímero es sometido a un recocido.

#### e) Cristalinidad y entrecruzamiento

En un semicristalino conviven zonas cristalinas junto con zonas amorfas y el transporte de gases y vapores a su través se da fundamentalmente a través de la zona amorfa ya que la fracción cristalina se suele considerar prácticamente impermeable a dichos gases o vapores<sup>222</sup>. Cuando se trabaja con membranas para la separación de gases, es preferible trabajar con membranas sin cristalinidad alguna debido a que la cristalinidad limita el flujo de gas. Sin embargo cuando lo que se busca es trabajar con materiales

barrera, la cristalinidad será un efecto deseable en muchos casos ya que aumentará el carácter barrera de la matriz polimérica.

#### g) Características del polímero

La introducción de grupos flexibles en las cadenas de polímero tales como el oxígeno o los metilenos favorecen la movilidad rotacional de las cadenas poliméricas, y a su vez, dinamizan los saltos moleculares entre huecos adyacentes<sup>230</sup>, lo cual facilita la difusión a través de la matriz. Todo lo contrario sucede si la cadena polimérica posee grupos rígidos como anillos aromáticos, que disminuyen la movilidad rotacional ralentizando la difusión del penetrante. Además, es preciso añadir que estos grupos rígidos, en ocasiones, tienen carácter polar, fortaleciendo, así, las interacciones entre cadenas, lo que añade un nuevo impedimento al proceso de difusión.

Sin embargo, la dependencia de la difusión con la movilidad de las cadenas<sup>231,232,233</sup> puede presentar complicaciones debido a la interferencia de factores ligados al volumen libre<sup>234</sup>. Por ejemplo, con la adición de grupos voluminosos a un polímero puede que a las cadenas les resulte más difícil compactarse y, por lo tanto, aumente el volumen libre del polímero, lo que hace que la difusión se vea favorecida. Por ello, habrá que tener en cuenta ambos factores y ver cuál es el predominante en cada caso.

Por otro lado, en polímeros de peso molecular elevado éste factor apenas influye en las propiedades de transporte. En cambio, en polímeros de peso molecular<sup>235,236,237</sup> pequeño, existe un mayor número de extremos de cadena que proporcionan movilidad al conjunto favoreciendo, así, la difusión.

#### h) Aditivos

Otra de las modificaciones aplicable a la matriz polimérica es la adición de aditivos o cargas tanto orgánicos como inorgánicos. En el caso de aditivos inorgánicos inertes, caso de las nanoarcillas, pueden afectar de diferente manera a la permeabilidad de la matriz polimérica dependiendo de su grado de cohesión con el polímero; si éste es alto, la permeabilidad se verá reducida, debido a la tortuosidad al paso del penetrante que estos aditivos provocan. En cambio si no son muy compatibles con el polímero, la

permeabilidad aumentará debido a que las cargas generan espacios interfaciales con el polímero que facilitan la difusión del penetrante.

Los aditivos orgánicos son los que conocemos por lo general como plastificantes y antiplastificantes y provocan variaciones de todo tipo en las propiedades de transporte<sup>238</sup>.

## 1.9. OBJETIVOS DEL TRABAJO

El objetivo principal de esta Tesis doctoral es desarrollar materiales multicomponentes de diversa índole, usando como matrices dos polímeros bien conocidos: la poli( $\epsilon$ -caprolactona) y la resina fenoxi, en tanto que son polímeros con una estimable capacidad de dispersión de arcillas laminares y tienen una demostrada miscibilidad con otros polímeros. Se trata de un estudio básico que pretende sentar las bases para el empleo de formulaciones previas (*masterbatches*) de nanocompuestos de uno y otro material, de cara a su posterior utilización en mezclas con otros polímeros de peores capacidades en cuanto a la dispersión de partículas de arcilla. El último capítulo escapa a esa definición general de materiales híbridos orgánico/inorgánico, pero comparte con ellos el intento de establecer la viabilidad de preparar nanocompuestos, en este caso a base de polímeros conductores como componente minoritario. En cualquier caso, en todos los sistemas estudiados, la propiedad final considerada es el transporte de gases y vapores atmosféricos a través de filmes preparados con estos materiales multicomponente y nanoestructurados.

Estos objetivos de carácter general se pretenden alcanzar mediante la preparación y el análisis de los materiales que se detallan a continuación.

- a) Desarrollo de nanocompuestos de Poli ( $\epsilon$ -caprolactona) con arcillas modificadas.

En este apartado se ha tratado de analizar el efecto que origina en una matriz polimérica cristalina, como la poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), la incorporación de un tipo de nanocarga laminar modificada orgánicamente en el laboratorio como la Vermiculita/Ethoquad® (VMT-ETO). La PCL, como ya se

ha mencionado en la discusión previa es un polímero que presenta interesantes propiedades en el ámbito de los nanocompuestos de matriz polimérica. Además de su carácter biodegradable y biocompatible, es uno de los pocos polímeros capaces de disgregar arcillas tanto en polimerizaciones *in situ* de su monómero, como en el procesado en fundido. Y, además, exhibe una estimable miscibilidad con diferentes familias de otros polímeros. Todo ello la convierte en una buena alternativa a la preparación previa de *masterbatches* de nanocompuestos que puedan luego mezclarse con un segundo polímero que no tenga esas capacidades de disgregación de arcillas.

Los aspectos más relevantes que se han considerado a la hora de mezclar PCL con arcillas como la VMT-ETO son los relativos a: la morfología final de las mezclas, las modificaciones generadas por la presencia de la arcilla en los fenómenos de cristalización de la PCL y las diferencias entre la PCL pura y sus nanocompuestos en lo que se refiere al transporte a su través de gases y vapores atmosféricos.

#### **b) Desarrollo de nanocompuestos de Poli (hidroxiéter de bisfenol A) con arcillas modificadas**

En este estudio se ha tratado de analizar la diferencia existente en la adición de dos tipos de nanocargas, una modificada orgánicamente en el laboratorio (VMT-ETO) y la otra modificada comercialmente (Cloisite®30B), a una matriz polimérica amorfa, la resina fenoxi, aprovechando su carácter miscible con otros muchos polímeros para, en un futuro, contemplar la viabilidad de nanocompuestos de tres componentes. Los estudios se han basado en la dispersión de las arcillas, estructura, morfología de los nanocompuestos obtenidos, así como el grado de mejora en las propiedades de resistencia térmica y de transporte de gases y vapores. Además, se han llevado a cabo estudios comparativos en las propiedades barrera con respecto a otros nanocompuestos obtenidos con una arcilla modificada comercial (Cloisite®20A) y otra modificada en el laboratorio con octadecilamina (CloisiteOCT).

**c) Análisis de mezclas de Poli( $\epsilon$ -caprolactona)/Poli(hidroxiéter de bisfenol A)**

En este estudio se ha tratado de conseguir modificaciones de la PCL por medio de mezclas miscibles con el otro polímero, poli(hidroxiéter de bisfenol A), con mejor carácter barrera a gases y vapores, obteniendo de esta manera materiales con mejores propiedades de transporte para su empleo en el campo del envasado. El estudio contiene también un primer apunte de nanocompuestos basados en mezclas de estos dos polímeros como polímero matriz.

**d) Análisis de mezclas de Poli( $\epsilon$ -caprolactona) con un polímero conductor (Polipirrol)**

En este estudio se ha tratado de incorporar un polímero conductor, el polipirrol, a la PCL por medio de polimerización *in situ* para la obtención de nanocompuestos biodegradables conductores. Así, el estudio se ha dirigido hacia la determinación de la morfología, las interacciones intermoleculares y la conductividad de los nanocompuestos obtenidos. Finalmente, el carácter especial que la red conductora imprime al material multicomponente preparado, ha sido investigado desde el punto de vista del papel que pueda jugar en las propiedades de transporte del mismo a gases y vapores.



## 1.10. BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup> W.J.Work, K.Horie, M.Hess, R.F.Stpeto, *Definitions of terms related to polymer blends, composites and multiphase polymeric materials (IUPAC Recommendations 2004)*, Pure and Applied Chemistry, **2004**, 76 (11), 1985-2007.
- <sup>2</sup> S.Komarneni, *Nanocomposites*, Journal of Materials Chemistry, **1992**, 2 (12), 1219-1230.
- <sup>3</sup> G.A.Ozin, *Nanochemistry: synthesis in diminishing dimensions*, Advanced Materials, **1992**, 4 (10), 612-649.
- <sup>4</sup> M.Alexandre, P.Dubois, *Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials*, Materials Science & Engineering, R: Reports, **2000**, R28 (1-2), 1-63.
- <sup>5</sup> E.Ruiz-Hitzky, A.van Meerbeek, *Clay mineral and organoclay polymer nanocomposite*, Developments in Clay Science, **2006**, 1(Handbook of Clay Science), 583-621.
- <sup>6</sup> A.Nakahira, K.Niihara, *Structural ceramics-ceramic nanocomposites by sintering method: roles of nano-size particles*, Journal of the Ceramic Society of Japan, **1992**, 100 (4), 448-453.
- <sup>7</sup> P.V.Kamat, M.Flumiani, A.Dawson, *Metal-metal and metal-semiconductor composite nanoclusters*, Colloid Surface A-Physicochemical and Engineering Aspects, **2002**, 202 (2-3), 269-279.
- <sup>8</sup> M.C.Serrano, R.Pagani, M.Vallet-Regí, J.Peña, A.Rámila, I.Izquierdo, M.T.Portolés, *In vitro biocompatibility assessment of poly( $\epsilon$ -caprolactone) films using L929 mouse fibroblasts*, Biomaterials, **2004**, 25 (25), 5603-5611.
- <sup>9</sup> E.Ruiz-Hitzky, *Conducting polymers intercalated in layered solids*, Advanced Materials, **1993**, 5 (5), 334-340.
- <sup>10</sup> E.Ruiz-Hitzky, P.Aranda, B.Casal, J.C.Galvan, *Nanocomposite materials with controlled ion mobility*, Advanced Materials, **1995**, 7 (2), 180-184.
- <sup>11</sup> P.Gómez-Romero, C.Sánchez, *Hybrid materials, functional applications, an introduction*, Functional Hybrid Materials, **2004**, 1-14.
- <sup>12</sup> C.Sánchez, B.Julian, P.Belleville, M.Popall, *Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites*, Journal of Materials Chemistry, **2005**, 15 (35-36), 3559-3592.

- <sup>13</sup> P.Aranda, M.Darder, R.Fernandez-Saavedra, M.Lopez-Blanco, E.Ruiz-Hitzky, *Relevance of polymer and biopolymer clay nanocomposites in electrochemical and electroanalytical applications*, Thin Solid Films, **2005**, 495 (1-2), 104-112.
- <sup>14</sup> A.Usuki, M.Kawasumi, Y.Kojima, A.Okada, T.Kuraruchi, O.J.Kamagaito, *Swelling behaviour of montmorillonite cation exchange for  $\omega$ -amino acids by  $\epsilon$ -caprolactam*, Journal of Materials Research, **1993**, 8 (5), 1174-1178.
- <sup>15</sup> Y.Kojima, A.Usuki, M.Kawasumi, A.Okada, Y.Fukushima, T.Kurauchi, O.Kamigaito, *Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid*, Journal of Materials Research, **1993**, 8 (5), 1185-1189.
- <sup>16</sup> Y.Kojima, A.Usuki, M.Kawasumi, A.Okada, T.Kurauchi, O.Kamigaito, Osami, *Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with  $\epsilon$ -caprolactam*, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, **1993**, 31 (4), 983-986.
- <sup>17</sup> T.J.Pinnavaia, G.W.Beall, *Polymer-clay nanocomposites*, Wiley Series in Polymer Science, John Wiley & Sons, Chichester, **2001**.
- <sup>18</sup> L.A.Utracki, *Clay-containing Polymeric Nanocomposites*, Shawbury, **2004**.
- <sup>19</sup> F.Wypych, K.G.Satyanarayana, *Clay Surfaces: Fundamentals and Applications*, **2004**.
- <sup>20</sup> M.Kawasumi, N.Hasegawa, M.Kato, A.Usuki, A.Okada, *Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids*, Macromolecules, **1997**, 30 (20), 6333-6338.
- <sup>21</sup> J.S.Bergman, G.W.Coates, H.Chen, E.P.Giannelis, M.G.Thomas, *Synthesis and characterization of polyolefin-silicate nanocomposites: a catalyst intercalation and in situ polymerization approach*, Chemical Communications, **1999**, 21, 2179-2180.
- <sup>22</sup> X.Fu, S.Qutubuddin, *Synthesis of polystyrene-clay nanocomposites*, Materials Letters, **2000**, 42 (1-2), 12-15.
- <sup>23</sup> G.Zhang, T.Shichi, K.Takagi, *PET-clay hybrids with improved tensile strength*, Materials Letters, **2003**, 57 (12), 1858-1862.
- <sup>24</sup> X.Huang, S.Lewis, W.J.Brittain, R.A.Vaia, *Synthesis of polycarbonate-layered silicate nanocomposites via cyclic oligomers*, Macromolecules, **2000**, 33 (6), 2000-2004.

- <sup>25</sup> J.M.Brown, D.Curliss, R.A.Vaia, *Thermoset-layered silicate nanocomposites, quaternary ammonium montmorillonite with primary diamine cured epoxies*, Chemistry of Materials, **2000**, 12 (11), 3376-3384.
- <sup>26</sup> R.A.Vaia, K.D.Jandt, E.J.Kramer, E.P.Giannelis, *Kinetics of polymer melt intercalation*, Macromolecules, **1995**, 28 (24), 8080-8085.
- <sup>27</sup> S.S.Ray, M.Okamoto, *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing*, Progress in Polymer Science, **2003**, 28 (11), 1539-1641.
- <sup>28</sup> E.T.Thostenson, C.Li, T.W.Chou, *Nanocomposites in context*, Composites Science and Technology, **2005**, 65 (3-4), 491-516.
- <sup>29</sup> U.Gurmendi, J.I.Eguiazabal, J.Nazabal, *Structure and properties of nanocomposites with a poly(trimethylene terephthalate) matrix*, European Polymer Journal, **2008**, 44 (6), 1686-1695.
- <sup>30</sup> I.Goitisoló, J.I.Eguiazabal, J.Nazabal, *Stiffening of poly(ethylene terephthalate) by means of polyamide 6 nanocomposite fibers produced during processing*, Composites Science and Technology, **2010**, 70 (5), 873-878.
- <sup>31</sup> P.Santamaría, J.I.Eguiazabal, *Structure and mechanical properties of blown films of ionomer-compatibilizer LDPE nanocomposites*, Polymer Testing, **2012**, 31 (3), 367-374.
- <sup>32</sup> I.Berra, L.Irusta, M.J.Fernández-Berridi, Y.R.de Miguel, *Comparison of synthetic procedures for the preparation of sol-gel derived phenoxy-silica hybrid materials*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, **2009**, 49 (1), 19-28.
- <sup>33</sup> H.Sardón, L.Irusta, M.J.Fernández-Berridi, M.Lansalot, E.Bourgeat-Lami, *Synthesis of room temperature self-curable waterborne hybrid polyurethanes functionalized with (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES)*, Polymer, **2010**, 51 (22), 5051-5057.
- <sup>34</sup> I.Goitisoló, J.I.Eguiazabal, J.Nazabal, *Structure and properties of an hybrid system based on bisphenol A polycarbonate modified by a polyamide 6/organoclay nanocomposite*, European Polymer Journal, **2008**, 44 (7), 1978-1987.

- <sup>35</sup> R.De Juana, R.Hernández, J.J.Peña, A.Santamaría, M.Cortázar, *Secondary relaxations in a miscible polymer system - poly(hydroxy ether of bisphenol A)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends*, *Macromolecules*, **1994**, 27 (23), 6980-6984.
- <sup>36</sup> R.De Juana, A.Etxeberria, M.Cortázar, J.J.Iruin, *A study of mixtures of poly(hydroxy ether of bisphenol A) and poly( $\epsilon$ -caprolactone) by inverse gas-chromatography*, *Macromolecules*, **1994**, 27 (6), 1395-1400.
- <sup>37</sup> R.De Juana, A.Jauregui, E.Calahorra, M.Cortázar, *Non-isothermal crystallization of poly(hydroxy ether of bisphenol A)/poly( $\epsilon$ -caprolactone), Ph/PCL blends*, *Polymer*, **1996**, 37 (15), 3339-3345.
- <sup>38</sup> I.González, J.I.Eguiazabal, J.Nazabal, *New clay-reinforced nanocomposites based on a polycarbonate/polycaprolactone blend*, *Polymer Engineering and Science*, **2006**, 46 (7), 864-873.
- <sup>39</sup> A.Granado, J.I.Eguiazabal, J.Nazabal, *Structure and mechanical properties of blends of poly( $\epsilon$ -caprolactone) with a poly(amino ether)*, *Journal of Applied Polymer Science*, **2008**, 109 (6), 3892-3899.
- <sup>40</sup> R.Sastre, S.de Aza, J.San Román, *Biomateriales*, Faenza Editrice Ibérica S.L CYTED, **2004**.
- <sup>41</sup> Congreso sobre Biomateriales, Chester UK, Williams, **1987**.
- <sup>42</sup> L.G.Griffith, *Polymeric biomaterials*, *Acta Materialia*, **2000**, 48 (1), 263-277.
- <sup>43</sup> L.Garrido, L.M.Ibarra, C.Marco, *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos*, CSIC, Madrid, **2004**.
- <sup>44</sup> T.Tsuruta, *Contemporary topics in polymeric materials for biomedical applications*, *Advances Polymer Science*, **1996**, 126, 1-151.
- <sup>45</sup> K.S.Katti, *Biomaterials in total joint replacement*, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2004**, 39 (3), 133-142.
- <sup>46</sup> D.F.Williams, *Definitions in Biomaterials: Proceedings of a Consensus Conference of the European Society for Biomaterials*, Elsevier, Amsterdam, **1987**.
- <sup>47</sup> R.Chandra, R.Rustgi, *Biodegradable polymers*, *Progress in Polymer Science*, **1998**, 23 (7), 1273-1279.
- <sup>48</sup> D.F.Williams, *Advanced applications for materials implanted within the human body*, *Materials Science and Technology*, **1987**, 3(10), 797-806.

- <sup>49</sup> R.Izquierdo Escrig, Tesis Doctoral, “*Desarrollo y caracterización de estructuras porosas tridimensionales en polímeros biodegradables*”. UJI, Castellón, **2007**.
- <sup>50</sup> B.D.Ratner, A.S.Hoffman, F.J.Schoen, J.E.Lemmons, *Biomaterial Science: an introduction to materials in medicine*, Elsevier Academic Press, Londres, **1996**.
- <sup>51</sup> S.Ramakrishna, J.Mayer, E.Wintermantel, K.W.Leong, *Biomedical applications of polymer-composite materials: a review*, Composites Science and Technology, **2001**, 61 (9), 1189-1224.
- <sup>52</sup> B.L.Seal, T.C.Otero, A.Panitch, *Polymeric biomaterials for tissue and organ regeneration*, Materials Science & Engineering R: Reports, **2001**, 34 (4-5), 147-230.
- <sup>53</sup> G.Ozin, A.Arsenault, *Biomaterials and Bioinspiration*, in *Nanochemistry: a chemical approach to nanomaterials*, Royal Society of Chemistry, London, **2005**.
- <sup>54</sup> Z.Tang, N.A.Kotov, S.Magonov, B.Ozturk, *Nanostructured artificial nacre*, Nature Materials, **2003**, 2 (6), 413-418.
- <sup>55</sup> H.M.Park, M.Misra, L.T.Drzal, A.K.Mohanty, “*Green*” *nanocomposites from cellulose acetate bioplastic and clay: effect of eco-friendly triethyl citrate plasticizer*, Biomacromolecules, **2004**, 5 (6), 2281-2288.
- <sup>56</sup> S.S.Ray, M.Okamoto, *Biodegradable polylactide and its nanocomposites: Opening a new dimension for plastics and composites*, Macromolecular Rapid Communications, **2003**, 24 (14), 815-840.
- <sup>57</sup> S.S.Ray, M.Bousmina, *Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: In greening the 21st century materials world*, Progress in Materials Science, **2005**, 50 (8), 962-1079.
- <sup>58</sup> K.Wulf, M.Teske, M.Löbler, F.Luderer, K.P.Schmitz, K.Sternberg, *Surface functionalization of poly( $\epsilon$ -caprolactone) improves its biocompatibility as scaffold material for bioartificial vessel prostheses*, Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials, **2011**, 98B (1), 89-100.
- <sup>59</sup> Z.G.Tang, R.A.Black, J.M.Curran, J.A.Hunt, N.P.Rhodes, D.F.Williams, *Surface properties and biocompatibility of solvent-cast poly( $\epsilon$ -caprolactone) films*, Biomaterials, **2004**, 25 (19), 4741-4748.

- <sup>60</sup> T.J.Wang, I.J.Wang, S.Cheng, Y.H.Cheng, T.H.Young, *The phenotypic response of bovine corneal endothelial cells on chitosan/polycaprolactone blends*, Colloid and Surfaces B: Biointerfaces, **2012**, 90 (1), 236-243.
- <sup>61</sup> C.de Kesel, C.Lefèvre, J.B.Nagy, C.David, *Blends of polycaprolactone with polyvinylalcohol: a DSC, optical microscopy and solid state NMR study*, Polymer, **1999**, 40 (8), 1969-1978.
- <sup>62</sup> M.E.Broz, D.L.VanderHart, N.R.Washburn, *Structure and mechanical properties of poly(D,L-lactic acid)/poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends*, Biomaterials, **2003**, 24 (23), 4181-4190.
- <sup>63</sup> H.S.Nalwa, *Handbook of organic conductive molecules and polymers*, John Wiley & Sons Inc, New York, **1997**.
- <sup>64</sup> H.Shirakawa, E.Louis, A.G.MacDiarmid, C.K.Chiang, A.J.Heeger, *Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>*, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, **1977**, 16, 578-580.
- <sup>65</sup> H.Shirakawa, *The discovery of polyacetylene film: the dawning of an era of conducting polymers (Nobel Lecture)*, Angewandte Chemie, International Edition, **2001**, 40 (14), 2575-2580.
- <sup>66</sup> A.G.McDiarmid, *"Synthetic metals": A novel role for organic polymers (Nobel Lecture)*, Angewandte Chemie, International Edition, **2001**, 40 (14), 2581-2590.
- <sup>67</sup> A.J.Heeger, *Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials (Nobel Lecture)*, Angewandte Chemie, International Edition, **2001**, 40 (14), 2591-2611.
- <sup>68</sup> Stinger-Smith, *Intrinsically electrically conducting polymers, synthesis, characterization and their applications*, Progress in Polymer Science, **1998**, 23 (1), 57-59.
- <sup>69</sup> T.Yamamoto,  *$\pi$ -conjugated polymers with electronic and optical functionalities: Preparation by organometallic polycondensation, properties, and applications*, Macromolecular Rapid Communications, **2002**, 23 (10,11), 583-606.

- <sup>70</sup> D.F.Acevedo, H.J.Salavigione, M.C.Miras, C.A.Barbero, *Synthesis, properties and applications of functionalized polyanilines*, Journal of the Brazilian Chemical Society, **2005**, 16 (2), 259-269.
- <sup>71</sup> H.J.Salavigione, D.F.Acevedo, M.C.Miras, A.J.Motheo, C.A.Barbero, *Comparative study of 2-amino and 3-aminobenzoic acid copolymerization with aniline synthesis and copolymer properties*, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, **2004**, 42 (22), 5587-5599.
- <sup>72</sup> C.A.Barbero, M.C.Miras, O.Haas, R.Kötz, *Electrochemical and ion exchange properties of polyaniline-poly(vinylsulfonate) composites in aqueous and nonaqueous media*, Journal of the Electrochemical Society, **1997**, 144 (12), 4170-4174.
- <sup>73</sup> R.E.Echeverria, Tesis de Maestría, UNCOMA, Neuquén, **2004**.
- <sup>74</sup> H.J.Salavigione, M.C.Miras, C.A.Barbero, *Chemical lithography of a conductive polymer using a traceless removable group*, Journal of the American Chemical Society, **2003**, 125 (18), 5290-5291.
- <sup>75</sup> M.A.Corres, A.Mugica, P.M.Carrasco, M.M.Cortázar, *Effect of crystallization on morphology-conductivity relationship in polypyrrole/poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends*, Polymer, **2006**, 47 (19), 6759-6764.
- <sup>76</sup> A.R.Hopkins, J.R.Reynolds, *Crystallization driven formation of conducting polymer networks in polymer blends*, Macromolecules, **2000**, 33 (14), 5221-5226.
- <sup>77</sup> J.M.Fonner, L.Forciniti, H.Nguyen, J.Byrne, Y.F.Kou, J.Syeda-Nawaz, C.E.Schmidt, *Biocompatibility implications of polypyrrole synthesis techniques*, Biomedical Materials, **2008**, 3 (3), 034124, 1-25.
- <sup>78</sup> X.Wang, X.Gu, C.Yuan, S.Chen, P.Zhang, T.Zhang, J.Yao, F.Chen, G.Chen, *Evaluation of biocompatibility of polypyrrole in vitro and in vivo*, Journal of Biomedical Materials Research Part A, **2004**, 68A (3), 411-422.
- <sup>79</sup> P.M.George, A.W.Lyckman, D.A.LaVan, A.Hegde, Y.Leung, R.Avasare, C.Testa, P.M.Alexander, R.Langer, M.Sur, *Fabrication and biocompatibility of polypyrrole implants suitable for neural prosthetics*, Biomaterials, **2005**, 26 (17), 3511-3519.

- <sup>80</sup> A.Calmon-Decriaud, V.Bellon-Maurel, F.Silvestre, *Standard methods for testing the aerobic biodegradation of polymeric materials. Review and perspectives*, Advances in Polymer Science, **1998**, 135, 207-226.
- <sup>81</sup> S.Nagarajan, B.S.R.Reddy, *Bio-absorbable polymers in implantation: an overview*, Journal of Scientific & Industrial Research, **2009**, 68 (12), 993-1009.
- <sup>82</sup> K.Leia, G.Lewandowicz, *Polymer biodegradation and biodegradable polymers: a review*, Polish Journal of Environmental Studies, **2010**, 19 (2), 255-266.
- <sup>83</sup> R.A.Clendinning, J.E.Potts, W.D.Niegisch (to Union Carbide Corp), US Patent N° 3850862, 3850863, 3844984, **1974**.
- <sup>84</sup> R.Chanda, R.Rustgi, *Biodegradable polymers*, Progress in Polymer Science, **1998**, 23 (7), 1273-1335.
- <sup>85</sup> M.P.Farr, R.F.Eaton, *Polymer modification using compatible phenoxies and polycaprolactones*, Compalloy '90 Proceedings of the International Congress on Compatibilization and Reactive Polymer Alloying 2nd, **1990**, 371-389.
- <sup>86</sup> C.G.J.Seefried, J.V.Koleske, *Lactone polymers. V. Viscoelastic properties of poly- $\epsilon$ -caprolactone and poly- $\epsilon$ -thiocaprolactone*, Journal of Macromolecular Science, Physics, **1974**, 10 (4), 579-589.
- <sup>87</sup> H.Bittiger, R.H.Marchessault, W.D.Niegisch, *Crystal structure of poly( $\epsilon$ -caprolactone)*, Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, **1970**, 26 (12), 1923-1927.
- <sup>88</sup> Y.Chatani, Y.Okita, H.Tadokoro, Y.Yamashita, *Structural studies of polyesters III, Crystal structure of poly( $\epsilon$ -caprolactone)*, Polymer Journal, **1970**, 1 (5), 555-562.
- <sup>89</sup> G.C.Eastmond, *Poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends*, Advances in Polymer Science, **1999**, 149, 59-223.
- <sup>90</sup> J.S.Chawla, M.M.Amiji, *Biodegradable poly( $\epsilon$ -caprolactone) nanoparticles for tumor-targeted delivery of tamoxifen*, International Journal of Pharmaceutics, **2002**, 249 (1-2), 127-138.
- <sup>91</sup> C.G.Pitt, T.A.Marks, A.Schindler, *Controller Release of Bioactive Materials*, R.Baker ed., Academic Press, New York, **1980**.



- <sup>92</sup> H.Jaffe, P.A.Giang, D.K.Hayes, J.A.Miller, B.H.Stroud, *Controlled Release Pesticides and Pharmaceuticals*, Plenum, New York, **1981**.
- <sup>93</sup> C.G.Pitt, M.M.Gratzl, A.R.Jeffcoat, R.Zweidinger, A.Schindler, *Sustained drug delivery systems II: factors affecting release rates from poly( $\epsilon$ -caprolactone) and related biodegradable polyesters*, Journal of Pharmaceutical Sciences, **1979**, 68 (12), 1534-1538.
- <sup>94</sup> A.Schindler, R.Jeffcoat, G.L.Kimmel, C.G.Pill, M.E.Wall, R.Zweidinger, *Biodegradable polymers for sustained drug delivery*, Contemporary Topics in Polymer Science, **1977**, 2, 251-289.
- <sup>95</sup> H.E.Kambic, S.Marabayashi, Y.Nose, *Biomaterials in artificial organs*, Chemical & Engineering News, **1986**, 64 (15), 31-42, 45-48.
- <sup>96</sup> J.E.Potts, *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Supplement volume, M.Grayson ed., Wiley-Interscience, New York, **1984**.
- <sup>97</sup> R.D.Fields, F.Rodriguez, R.K.Finn, *Microbial degradation of polyesters, polycaprolactone degraded by Pullularia pullulans*, Journal of Applied Polymer Science, **1974**, 18 (12), 3571-3580.
- <sup>98</sup> C.V.Benedict, C.V.Cook, P.Jarrett, J.A.Cameron, S.J.Huang, P.Bell, *Fungal degradation of polycaprolactones*, Journal of Applied Polymer Science, **1983**, 28 (1), 327-334.
- <sup>99</sup> C.V.Benedict, J.A.Cameron, S.J.Huang, *Polycaprolactone degradation by mixed and pure cultures of bacteria and a yeast*, Journal of Applied Polymer Science, **1983**, 28 (1), 335-342.
- <sup>100</sup> P.Jarrett, S.J.Huang, J.P.Bell, J.A.Cameron, C.Benedict, *Study of the biodegradation of crosslinked films of polycaprolactone*, Organic Coatings and Applied Polymer Science Proceedings, **1982**, 47, 45-48
- <sup>101</sup> D.Wasserman, US Patent N° 3375008, **1981**.
- <sup>102</sup> P.Jarrett, C.V.Cook, J.P.Bell, S.J.Huang, J.A.Cameron, *Study of the morphology of biodegraded polycaprolactone films using the scanning electron microscope*, Polymer Preprints, **1981**, 22 (2), 351-352.
- <sup>103</sup> S.Iannace, N.de Luca, L.Nicolais, *Physical characterization of incompatible blends of poly(methyl methacrylate) and polycaprolactone*, Journal of Applied Polymer Science, **1990**, 41 (11-12), 2691-2704.

- <sup>104</sup> Y.Tokiwa T.Suzuki, *Hydrolysis of polyesters by lipases*, Nature, **1977**, 270 (5632), 76-78.
- <sup>105</sup> J.A.Brydson, *Plastic Materials*, 7<sup>th</sup> ed., Butterworth-Heinemann, Newton, Massachusetts, **1999**.
- <sup>106</sup> G.W.Ehrenstein, R.P.Theriault, *Polymeric Materials: Structure, Properties, Applications*, Hanser Gardner, Munich, **2000**.
- <sup>107</sup> W.C.Shih, C.C.M.Ma, *Synthesis and characterization of phenoxy resins prepared from diglycidyl ether of bisphenol A and various aromatic dihydroxyl monomers*, Journal of Applied Polymer Science, **1999**, 73 (12), 2369-2376.
- <sup>108</sup> M.Ochi, H.Kageyama, M.Shimbo, Masaki, *Mechanical and dielectric relaxations of poly(hydroxy ethers): I. Low-temperature relaxations*, Polymer, **1988**, 29 (2), 320-324.
- <sup>109</sup> N.H.Reinking, A.E.Barnabeo, W.F.Hale, *Polyhydroxy ethers. I. Effects of structure on properties of high-molecular-weight polymers from dihydric phenols and epichlorohydrin*, Journal of Applied Polymer Science, **1963**, 7 (6), 2135-2144
- <sup>110</sup> T.A.Barbari, W.J.Koros, D.R.Paul, *Gas transport in polymers based on bisphenol A*, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, **1988**, 26 (4), 709-727.
- <sup>111</sup> C.N.Merriam, L.M.Robeson, *Add a batch of phenoxy to upgrade filter composites* Plastics Engineering, **1985**, 41 (11), 37-40.
- <sup>112</sup> T.L.Richardson, *Industrial Plastics: Theory and Application*, 2<sup>nd</sup> ed., Delmar Publishers, New York, **1989**.
- <sup>113</sup> B.D.Gesner, P.G.Kelleher, *Oxidation of bisphenol A polymers*, Journal of Applied Polymer Science, **1969**, 13, 2183-2191.
- <sup>114</sup> M.A.Corres, M.Zubitur, M.Cortázar, A.Mugica, *Thermal and thermo-oxidative degradation of poly(hydroxyl ether of bisphenol-A) studied by TGA/FTIR and TGA/MS*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **2011**, 92 (2), 407-416.
- <sup>115</sup> J.R.Hulbrut, S.Cornelius, K.Cornelis, *Manual de Mineralogía*, 4<sup>a</sup> ed., Reverté Barcelona, **2001**.
- <sup>116</sup> [www.uned.es/cristamine/inicio.htm](http://www.uned.es/cristamine/inicio.htm)

- <sup>117</sup> M.Suárez Barrios, *Avances en cristalografía de filosilicatos*, Revista de la Sociedad Española de Mineralogía, 13, 2010.
- <sup>118</sup> S.B.C.Pergher, A.Corma, V.Fornes, *Materiales laminares pilareados: preparación y propiedades*, Química Nova, 1999, 22 (5), 693-709.
- <sup>119</sup> S.C.Tjong, Y.Z.Meng, *Preparation and characterization of melt-compounded polyethylene-vermiculite nanocomposites*, Polymer, 2003, 41 (13), 1476-1484.
- <sup>120</sup> S.Hillier, *Clay mineralogy*, Encyclopedia of sediments and sedimentary rocks, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1993.
- <sup>121</sup> K.Kim, J.H.Kim, I.J.Chung, *Effect of the clay size on the dispersion morphology and emulsion stability of ABS/layered silicate nanocomposites*, Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119 (3), 1287-1296.
- <sup>122</sup> Q.T.Nguyen, D.G.Baird, *Preparation of polymer-clay nanocomposites and their properties*, Advances in Polymer Technology, 2006, 25 (4), 270-285.
- <sup>123</sup> C.Oriakhi, *Nano sandwiches*, Chemistry in Britain, 1998, 34 (11), 59-62.
- <sup>124</sup> C.O.Oriakhi, I.V.Farr, M.M.Lerner, *Thermal characterization of poly(styrene sulfonate)/layered double hydroxide nanocomposites*, Clays and Clay Minerals, 1997, 45 (2), 194-202.
- <sup>125</sup> K.A.Carrado, L.Xu, *In situ synthesis of polymer-clay nanocomposites from silicate gels*, Chemistry of Materials, 1998, 10 (5), 1440-1445.
- <sup>126</sup> N.Ogata, S.Kawakage, T.Ogihara, *Poly(vinyl alcohol)-clay and poly(ethylene oxide)-clay blends prepared using water as solvent*, Journal of Applied Polymer Science, 1997, 66 (3), 573-581.
- <sup>127</sup> H.G.Jeon, H.T.Jung, S.W.Lee, S.D.Hudson, *Morphology of polymer/silicate nanocomposites, high-density polyethylene and a nitrile copolymer*, Polymer Bulletin, 1998, 41 (1), 107-113.
- <sup>128</sup> P.B.Messersmith, E.P.Giannelis, *Synthesis and barrier properties of poly( $\epsilon$ -caprolactone)-layered silicate nanocomposites*, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1995, 33 (7), 1047-1057.
- <sup>129</sup> M.Okamoto, S.Morita, T.Kotaka, *Dispersed structure and ionic conductivity of smectic clay/polymer nanocomposites*, Polymer, 2001, 42 (6), 2685-2688.

- <sup>130</sup> O.Becker, R.Varley, G.Simon, *Morphology, thermal relaxations and mechanical properties of layered silicate nanocomposites based upon high-functionality epoxy resins*, *Polymer*, **2002**, 43 (16), 4365-4373.
- <sup>131</sup> R.A.Vaia, H.Ishii, E.P.Giannelis, *Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates*, *Chemistry of Materials*, **1993**, 5 (12), 1694-1696.
- <sup>132</sup> Y.P.Wu, Y.Q.Wang, H.F.Zhang, Y.Z.Wang, D.S.Yu, L.Q.Zhang, J.Yang, *Rubber-pristine clay nanocomposites prepared by co-coagulating rubber latex and clay aqueous suspension*, *Composites Science and Technology*, **2005**, 65 (7-8), 1195-1202.
- <sup>133</sup> A.Okada, M.Kawasumi, A.Usuki, Y.Kojima, T.Kurauchi, O.Kamigaito, *Nylon 6-clay hybrid*, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **1990**, 171, 45-50.
- <sup>134</sup> T.Lan, T.J.Pinnavaia, *Clay-reinforced epoxy nanocomposites*, *Chemistry of Materials*, **1994**, 6 (12), 2216-2219.
- <sup>135</sup> M.W.Noh, D.C.Lee, *Synthesis and characterization of PS-clay nanocomposite by emulsion polymerization*, *Polymer Bulletin*, **1999**, 42 (5), 619-626.
- <sup>136</sup> K.Yano, A.Usuki, A.Okada, *Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films*, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **1997**, 35 (11), 2289-2294.
- <sup>137</sup> T.Lan, P.D.Kaviratna, T.J.Pinnavaia, *On the nature of polyimide-clay hybrid composites*, *Chemistry of Materials*, **1994**, 6 (5), 573-575.
- <sup>138</sup> B.M.Novak, *Hybrid nanocomposite materials-between inorganic glasses and organic polymers*, *Advanced Materials*, **1993**, 5 (6), 422-433.
- <sup>139</sup> T.Lan, T.J.Pinnavaia, *Nanolayer ordering in an epoxy-exfoliated clay hybrid composite*, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, **1996**, 435, 79-84.
- <sup>140</sup> Z.Wang, T.J.Pinnavaia, *Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane*, *Chemistry of Materials*, **1998**, 10 (12), 3769-3771.
- <sup>141</sup> C.Wang, W.Zheng, Z.Yue, C.O.Too, G.G.Wallace, *Buckled, stretchable polypyrrole electrodes for battery applications*, *Advanced Materials*, **2011**, 23 (31), 3580-3584.

- <sup>142</sup> P.Argyropoulos, K.Scott, W.M.Taama, *Gas evolution and power performance in direct methanol fuel cells*, Journal of Applied Electrochemistry, **1999**, 29 (6), 661-669.
- <sup>143</sup> K.Hyodo, *Electrochromism of conducting polymers*, Electrochimica Acta, **1994**, 39 (2), 265-272.
- <sup>144</sup> A.Malinauskas, *Electrocatalysis at conducting polymers*, Synthetic Metals, **1999**, 107 (2), 75-83.
- <sup>145</sup> J.Avloni, R.Lau, M.Ouyang, L.Florio, A.R.Henn, A.Sparavigna, *Polypyrrole-coated nonwovens for electromagnetic shielding*, Journal of Industrial Textiles, **2008**, 38 (1), 55-68.
- <sup>146</sup> V.C.Ferreira, A.I.Melato, A.F.Silva, L.M.Abrantes, *Conducting polymers with attached platinum nanoparticles towards the development of DNA biosensors*, Electrochemistry Communications, **2011**, 13 (9), 993-996.
- <sup>147</sup> L.Valero, J.Arias-Pardilla, J.Cauich-Rodriguez, M.A.Smit, T.F.Otero, *Characterization of the movement of polypyrrole-dodecylbenzenesulfonate-perchlorate/tape artificial muscles, faradaic control of reactive artificial molecular motors and muscles*, Electrochimica Acta, **2011**, 56 (10), 3721-3726.
- <sup>148</sup> T.Shoa, J.D.W.Madden, N.R.Munce, V.Yang, *Analytical modeling of a conducting polymer-driven catheter*, Polymer International, **2010**, 59 (3), 343-351.
- <sup>149</sup> P.Camurlu, T.Durak, A.Balan, L.Toppare, *Electronic and optical properties of dibenzothiophen-S,S-dioxide and EDOT based conducting polymers*, Synthetic Metals, **2011**, 161 (17-18), 1898-1905.
- <sup>150</sup> M.R.Ganjali, P.Norouzi, M.Rezapour, *Electrochemical gas sensors based on metal oxides and conducting polymers*, Electrochemical Sensors, **2010**, 277-310.
- <sup>151</sup> C.Scott, D.Dyer, *Synthesis and characterization of a RGD-functionalized conducting polymer for the use as nerve guidance channel*, Polymer Preprints, **2010**, 51 (1), 171-172.
- <sup>152</sup> D.Svirskis, J.Travas-Sejdic, A.Rodgers, S.Garg, *Electrochemically controlled drug delivery based on intrinsically conducting polymers*, Journal of Controlled Release, **2010**, 146 (1), 6-15.

- <sup>153</sup> S.Satoh, H.Kajii, Y.Kawagishi, A.Fujii, M.Ozaki, K.Yoshino, *Tunable optical stop band utilizing thermochromism of synthetic opal infiltrated with conducting polymer*, Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters, **1999**, 38 (12A), L1475-L1477.
- <sup>154</sup> K.Ding, Z.Jia, W.Ma, R.Tong, X.Wang, *Polyaniline and polyaniline-thiokol rubber composite coatings for the corrosion protection of mild steel*, Materials Chemistry and Physics, **2002**, 76 (2), 137-142.
- <sup>155</sup> Y.Tao, G.Yu, X.Wang, Z.Wang, *Microporous membranes based on electro-conducting polymers*, International Journal of Polymeric Materials, **2011**, 60 (9), 706-719.
- <sup>156</sup> K.P.C.Volldhart, *Química orgánica*, Omega, Barcelona **1990**.
- <sup>157</sup> D.R.Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79<sup>th</sup>, CRC Press, Boca Ratón (Florida, EE.UU.), **1998-1999**.
- <sup>158</sup> A.Angeli, *Pyrrrole black. Preliminary note. I*, Gazzetta Chimica Italiana, **1916**, 46 (II), 279-283.
- <sup>159</sup> G.B.Street, *Handbook of Conducting Polymers*, Marcel Dekker ed., New York, **1986**.
- <sup>160</sup> E.T.Kang, K.G.Neoh, Y.K.Ong, B.T.G.Tan, *X-ray photoelectron spectroscopic studies of polypyrrole synthesized with oxidative iron(III) salts*, Macromolecules, **1991**, 24 (10), 2822-2828.
- <sup>161</sup> J.Lei, Z.Cai, C.R.Martin, *Effect of reagent concentrations used to synthesize polypyrrole on the chemical characteristics and optical and electronic properties of the resulting polymer*, Synthetic Metals, **1992**, 46 (1), 53-69.
- <sup>162</sup> R.Kostic, D.Rakovic, S.A.Stepanyan, I.E.Davidova, L.A.Gribov, *Vibrational spectroscopy of polypyrrole, theoretical study*, Journal of Chemical Physics, **1995**, 102 (8), 3104-3109.
- <sup>163</sup> V.P.Menon, J.Lei, C.R.Martin, *Investigation of molecular and supermolecular structure in template-synthesized polypyrrole tubules and fibrils*, Chemistry of Materials, **1996**, 8 (9), 2382-2390.
- <sup>164</sup> J.Joo, J.K.Lee, S.Y.Lee, K.S.Jang, E.J.Oh, A.J.Epstein, *Physical characterization of electrochemically and chemically synthesized polypyrroles*, Macromolecules, **2000**, 33 (14), 5131-5136.

- <sup>165</sup> I.Rabias, B.J.Howlin, *A combined ab initio and semi-empirical study on the theoretical vibrational spectra and physical properties of polypyrrole*, Computational and Theoretical Polymer Science, **2001**, 11 (3), 241-249.
- <sup>166</sup> J.Birgerson, N.Johansson, A.Pohl, M.Lögdlund, Y.Tsukahara, K.Kaeriyama, W.R.Salaneck, *Electronic structure of some conjugated polymers for electron transport*, Synthetic Metals, **2001**, 122 (1), 67-72.
- <sup>167</sup> F.J.Rodríguez, H.J.Grande, T.Fernández, *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers, Conductive Polymers: Synthesis and Electrical Properties*, Jhon Wiley & Sons, Chichester, **1997**.
- <sup>168</sup> R.B.Bjorklund, *Kinetics of pyrrole polymerization in aqueous iron chloride solution*, Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases, **1987**, 83 (5), 1507-1514.
- <sup>169</sup> S.Machida, S.Miyata, A.Techagumpuch, *Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole*, Synthetic Metals, **1989**, 31 (3), 311-318.
- <sup>170</sup> S.Takeoka, H.Tomitaro, Y.Kimihisa, E.Tsuchida, *Thermal stabilization of polypyrrole by incorporation of aromatic sulfonate derivatives as dopants*, Chemistry Letters, **1996**, 4, 253-254.
- <sup>171</sup> S.Rappi, V.Bocchi, G.P.Gardini, *Conducting polypyrrole by chemical synthesis in water*, Synthetic Metals, **1988**, 24 (3), 217-221.
- <sup>172</sup> J.C.Thiéblemont, J.L.Gabelle, M.F.Planche, *Polypyrrole overoxidation during its chemical synthesis*, Synthetic Metals, **1994**, 66 (3), 243-247.
- <sup>173</sup> N.Guernion, R.J.Ewen, K.Pihlainen, N.M.Ratcliffe, G.C.Taere, *The fabrication and characterization of a highly sensitive polypyrrole sensor and its electrical responses to amines of differing basicity at high humidities*, Synthetic Metals, **2002**, 126 (2-3), 301-310.
- <sup>174</sup> V.W.L.Lim, E.T.Kang, K.G.Neoh, *Surface modification of polypyrrole films via grafting of poly(ethylene glycol) for improved biocompatibility*, Synthetic Metals, **2001**, 119 (1-3), 261-262.
- <sup>175</sup> H.Korri-Youssoufi, B.Makrouf, *Synthesis of 3-derivatized pyrroles precursors polymers for functionalization with biomolecules toward biosensor devices*, Materials Science & Engineering, C: Biomimetic and Supramolecular Systems, **2001**, 119 (1-3), 265-266.

- <sup>176</sup> A.G.McDiarmind, *Polyaniline and polypyrrole: where are we headed?*, Synthetic Metals, **1997**, 84 (1-3), 27-34.
- <sup>177</sup> A.J.Riul, A.M.Gallardo Soto, S.V.Mello, S.Bone, D.M.Taylor, L.H.C.Mattoso, *An electronic tongue using polypyrrole and polyaniline*, Synthetic Metals, **2003**, 132 (2), 109-116.
- <sup>178</sup> Y.Sonoda, W.Takashima, K.Kaneto K, *Characteristics of soft actuators based on polypyrrole films*, Synthetic Metals, **2001**, 119 (1-3), 267-268.
- <sup>179</sup> Z.Cai, C.R.Martin, *Electronically conductive polymer fibers with mesoscopic diameters show enhanced electronic conductivities*, Journal of the American Chemical Society, **1989**, 111 (11), 4138-4139.
- <sup>180</sup> Y.C.Liu, K.H.Yang, M.D.Ger, *Mechanism of underpotential deposition of metal on conducting polymers*, Synthetic Metals, **2002**, 126 (2-3), 337-345.
- <sup>181</sup> B.Zhao, K.G.Neoh, E.T.Kang, *Enhancement of electrical stability of polyaniline films in aqueous media by surface modification with polypyrrole*, Synthetic Metals, **2001**, 119 (1-3), 297-298.
- <sup>182</sup> W.J.Lee, Y.J.Kim, M.O.Jung, D.H.Kim, D.L.Cho, S.Kaang, *Preparation and properties of conducting polypyrrole-sulfonated polycarbonate composites*, Synthetic Metals, **2002**, 123 (2), 327-333.
- <sup>183</sup> D.Abraham, T.S.Jyotsna, S.V.Subramanyam, *Polymerization of pyrrole and processing of the resulting polypyrrole as blends with plasticised PVC*, Journal of Applied Polymer Science, **2001**, 81 (6), 1544-1548.
- <sup>184</sup> C.Arribas, D.Rueda, *Preparation of conductive polypyrrole-polystyrene sulfonate by chemical polymerization*, Synthetic Metals, **1996**, 79 (1), 23-26.
- <sup>185</sup> M.Nakayama, J.Yano, K.Nakaoka, K.Ogura, *Electrodeposition of composite films consisting of polypyrrole and mesoporous silica*, Synthetic Metals, **2002**, 128 (1), 57-62.
- <sup>186</sup> G.de la Torre G, L.Sánchez, N.Martín, *Compuestos orgánicos con propiedades ópticas no lineales: hacia las nuevas tecnologías fotónica y fotoelectrónica*, Anales de la Real Sociedad Española de Química, **2002**, 4, 5-17.
- <sup>187</sup> C.Weidlich, K.M.Mangold, K.Jüttner, *Technical application of conducting polymers for water treatment*, Synthetic Metals, **2001**, 119 (1-3), 263-264.



- <sup>188</sup> J.Ding, V.Misoska, W.E.Price, S.F.Ralph, G.G.Wallace, *Metal separation using polypyrroles containing chelating agents*, *Synthetic Metals*, **2001**, 119 (1-3), 373-374.
- <sup>189</sup> A.Mattozzi, P.Serralunga, M.S.Hedenqvist, U.W.Gedde, *Mesoscale modelling of penetrant diffusion in computer-generated polyethylene-spherulite-like structures*, *Polymer*, **2006**, 47 (15), 5588-5595.
- <sup>190</sup> H.D.Keith, F.J.Padden, R.G.Vadimsky, *Intercrystalline links. Critical evaluation*, *Journal of Applied Physics*, **1971**, 42 (12), 4585-4592.
- <sup>191</sup> L. Mandelkern, *Crystallization of Polymers*, McGraw Hill, New York, **1964**.
- <sup>192</sup> M.Avrami, *Kinetics of phase change I, General theory*, *Journal of Chemical Physics*, **1939**, 7, 1103-1112.
- <sup>193</sup> M.Avrami, *Kinetics of phase change II, Transformation-time relations for random distribution of nuclei*, *Journal of Chemical Physics*, **1940**, 8, 212-224.
- <sup>194</sup> P.Meares, *Polymers: Structure and Bulk Properties*, Van Nostrand, Princeton, N.J., **1965**.
- <sup>195</sup> J.N.Hay, *Applications of the modified Avrami equations to polymer crystallization kinetics*, *British Polymer Journal*, **1971**, 3 (2), 74-82.
- <sup>196</sup> M.Mulder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer academic publishers, Dordrech, The Netherlands, **1991**.
- <sup>197</sup> R.Scheichl, M.H.Klopffer, Z.Benjelloun-Dabaghi, B.Flaconneche, B, *Permeation of gases in polymers: parameter identification and nonlinear regression analysis*, *Journal of Membrane Science*, **2005**, 254 (1-2), 275-293.
- <sup>198</sup> J.Cranck, G.S.Park, *Diffusion in Polymers*, Academic Press, Londres, **1968**.
- <sup>199</sup> S.A.Stern, S.Trohalaky, *Barrier Polymer and Structures*, W.J. Koros ed., ACS Symposium Series 423, Washington, DC, **1990**.
- <sup>200</sup> M.H.Klopffer, B.Flaconnèche, *Transport properties of gases in polymers: Bibliographic review*, *Oil & Gas Science and Technology*, **2001**, 56 (3), 223-244.
- <sup>201</sup> T.D.Naylor, *Comprehensive Polymer Science*, **1989**, 643.

- <sup>202</sup> K.S.Kwan, C.N.P.Subramaniam, T.C.Ward, *Effect of penetrant size, shape, and chemical nature on its transport through a thermoset adhesive II, Esters*, Polymer, **2003**, 44 (10), 3071-3083.
- <sup>203</sup> W.R.Vieth, J.M.Howell, J.H.Hsieh, *Dual sorption theory*, Journal of Membrane Science, **1976**, 1 (2), 177-220.
- <sup>204</sup> D.R.Paul, W.J.Koros, *Effect of partially immobilizing sorption on permeability and the diffusion time lag*, Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, **1976**, 14 (4), 675-685.
- <sup>205</sup> S.Kanehashi, K.Nagai, *Analysis of dual mode model parameters for gas sorption in glassy polymers*, Journal of Membrane Science, **2005**, 253 (1-2), 117-138.
- <sup>206</sup> M.M.López-González, V.Compañi, E.Saiz, E.Riande, J.Guzmán, *Effect of the upstream pressure on gas transport in poly(ether-imide) films*, Journal of Membrane Science, **2005**, 253 (1-2), 175-181.
- <sup>207</sup> J.H.Petropoulos, *Quantitative analysis of gaseous diffusion in glassy polymers*, Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, **1970**, 8 (10), 1797-801.
- <sup>208</sup> A.J.Hill, S.Weinhold, G.M.Stack, M.R.Tant, *Effect of copolymer composition on free volume and gas permeability in poly(ethylene terephthalate) - poly (1,4-cyclohexylenedimethylene terephthalate) copolyesters*, European Polymer Journal, **1996**, 32 (7), 843-849.
- <sup>209</sup> Y.Liu , A.K.Roy, A.A.Jones, P.T.Inglefield, P.Ogden, *An NMR study of plasticization and antiplasticization of a polymeric glass*, Macromolecules, **1990**, 23 (4), 968-977.
- <sup>210</sup> Q.L.Liu, Z.F.Cheng, *A new activity model for polymer solutions in the frame of lattice theory*, Industrial & Engineering Chemistry Research, **2006**, 45 (1), 365-371.
- <sup>211</sup> W.R.Vieth, *Diffusion In and Through Polymers*, Hanser, Munich, **1991**.
- <sup>212</sup> J.Crank, *The mathematics of diffusion*, 2<sup>nd</sup> Ed., Clarendon Press, Oxford, **1975**.
- <sup>213</sup> M.B.Huglin, M.B.Zakaria, *Comments on expressing the permeability of polymers to gases*, Angewandte Makromolekulare Chemie, **1983**, 117, 1-13.

- <sup>214</sup> W.M.Lee, *Selection of barrier materials from molecular structure*, Polymer Engineering and Science, **1980**, 20 (1), 65-69.
- <sup>215</sup> W.R.Brown, G.S.Park, *Diffusion of solvents and swellers in polymers*, Journal of Paint Technology, **1970**, 42 (540), 16-25.
- <sup>216</sup> R.T.Chern, W.J.Koros, B.Yui, H.B.Hopfenberg, V.T.Stannett, *Selective permeation of carbon dioxide and methane through Kapton polyimide: effects of penetrant competition and gas-phase nonideality*, Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, **1984**, 22 (6), 1061-1084.
- <sup>217</sup> G.J.van Amerongen, *Diffusion in elastomers*, Rubber Chemistry and Technology, **1964**, 37 (5), 1065-1152.
- <sup>218</sup> K.Ghosal, B.D.Freeman, *Gas separation using polymer membranes: an overview*, Polymers for Advanced Technologies, **1994**, 5 (11), 673-697.
- <sup>219</sup> P.Tiemblo, M.F.Laguna, F.García, J.M.García, E.Riande, J.Guzmán, *Gas transport properties of poly(2-ethoxyethyl methacrylate-co-2-hydroxyethyl methacrylamide)*, Macromolecules, **2004**, 37 (11), 4156-4163.
- <sup>220</sup> L.M.Robeson, W.F.Burgoyne, M.Langsam, A.C.Savoca, C.F.Tien, *High performance polymers for membrane separation*, Polymer, **1994**, 35 (23), 4970-4978.
- <sup>221</sup> W.J.Koros, M.W.Hellums, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2<sup>nd</sup> Ed., Supplement volume, Wiley, New York, **1989**, 724.
- <sup>222</sup> W.J.Koros, R.T.Chern, *Handbook of Separation Process Technology*, R.W.Rousseau, ed., John Wiley & Sons, **1987**.
- <sup>223</sup> Z.Zhikai, Z.Sixun, Y.Mi, *High-pressure DSC study of thermal transitions of a poly(ethylene terephthalate)/carbon dioxide system*, Polymer, **1999**, 40 (13), 3829-3834.
- <sup>224</sup> Y.P.Handa, S.Lamprom, M.L.O'Neill, *On the plasticization of poly(2,6-dimethylphenylene oxide) by CO<sub>2</sub>*, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, **1994**, 32 (15), 2549-2553.
- <sup>225</sup> R.J.Hernández, R.Gavara, *Sorption and transport of water in Nylon-6 films*, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, **1994**, 32 (14), 2367-2374.
- <sup>226</sup> H.L.Frisch, *Fundamentals of membrane transport*, Polymer Journal, **1991**, 23 (5), 445-456.

- <sup>227</sup> W.J.Koros, D.R.Paul, *Transient and steady-state permeation in poly(ethylene terephthalate) above and below the glass transition*, Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, **1978**, 16 (12), 2171-2187.
- <sup>228</sup> C.E.Rogers, S.Stenberg, *Transport through permselective membranes*, Journal of Macromolecular Science, Physics, **1971**, 5 (1), 189-206.
- <sup>229</sup> K.Toi, T.Ito, T.Shirakawa, I.Ikemoto, *Sorption and diffusion of gases in a polyimide*, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, **1992**, 30 (6), 549-556.
- <sup>230</sup> D.W.van Krevelen, *Properties of Polymers*. Elsevier. Amsterdam, **1990**.
- <sup>231</sup> T.H.Kim, W.J.Koros, G.R.HusK, K.C.O`Brien, *Relationship between gas separation properties and chemical structure in a series of aromatic polyimides*, Journal of Membrane Science, **1988**, 37 (1), 45-62.
- <sup>232</sup> C.E.Rogers, *Polymer Permeability*, J.Comyn Ed. Elsevier, London, **1985**.
- <sup>233</sup> R.T.Chern, F.R.Sheu, L.Jia, V.T.Stannett, H.B.Hopfenberg, *Transport of gases in unmodified and aryl-brominated 2,6-dimethyl-1,4-poly(phenylene oxide)*, Journal of Membrane Science, **1987**, 35 (1), 103-115.
- <sup>234</sup> R.T.Chern, L.Jia, S.Shimoda, H.B.Hopfenberg, *A note on the effects of mono and dibromination on the transport properties of poly(2,6-dimethylphenylene oxide)*, Journal of Membrane Science, **1990**, 48 (2-3), 333-341.
- <sup>235</sup> N.A.Weir, *The effect of molecular weight on diffusion coefficients for oxygen in anionically prepared polystyrene*, Journal of Macromolecular Science, Physics, **1975**, B11 (4), 553-563.
- <sup>236</sup> K.Toi, D.R.Paul, *Effect of polystyrene molecular weight on the carbon dioxide sorption isotherm*, Macromolecules, **1982**, 15 (4), 1104-1107.
- <sup>237</sup> B.D.Freeman, L.Bokobza, P.Sergot, L.Monnerie, F.C.De Schryver, *Effect of hydrostatic pressure on local polymer dynamics in poly(propylene oxide)*, Macromolecules, **1990**, 23 (9), 2566-2573.
- <sup>238</sup> A.K.Fritzche, R.E.Kesting; *Polymeric Gas Separation Membranes*, John Wiley & Sons, Inc. Ed., New York, **1993**.





## ***CAPÍTULO 2***

---

<b>2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>87</b>
2.1. MATERIALES EMPLEADOS.....	87
2.1.1. Poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) .....	87
2.1.2. Poli(hidroxi éter de bisfenol A)(resina fenoxi, Ph) .....	87
2.1.3. Vermiculita (VMT) .....	87
2.1.4. Montmorillonita sódica comercial (Cloisite®Na <sup>+</sup> ) .....	87
2.1.5. Montmorillonita modificada comercial (Cloisite®10A) .....	88
2.1.6. Montmorillonita modificada comercial (Cloisite®20A) .....	88
2.1.7. Montmorillonita modificada comercial (Cloisite®30B) .....	89
2.1.8. Cloruro de oleil bis(2-hidroxietil)metil amonio (Ethoquad®)....	89
2.1.9. Octadecilamina (OCT).....	90
2.1.10. Pirrol (Py).....	90
2.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	91
2.2.1. Modificación de la vermiculita.....	91
2.2.2. Mezclado en fundido mediante mezclador de doble husillo .....	91
2.2.3. Mezclado en fundido mediante mezclador sencillo .....	92
2.2.4. Prensado en caliente .....	93
2.2.5. Mezclado en disolución .....	93
2.2.6. Recubrimiento por centrifugación .....	94
2.2.7. Polimerización química oxidativa en fase de vapor.....	94

2.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	95
2.3.1. Estudio de la Dispersión de la Carga: Estructura y Morfología ..	95
2.3.1.1. Termomicroscopía óptica (TOA).....	95
2.3.1.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	96
2.3.1.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	98
2.3.1.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	100
2.3.1.5. Difracción de rayos X a altos ángulos (WAXS) .....	100
2.3.1.6. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX) .	101
2.3.2. Estudio de Diversas Caracterizaciones .....	102
2.3.2.1. Cromatografía de permeación en gel (GPC).....	102
2.3.2.2. Medida de espesores .....	103
2.3.2.3. Medida de densidades.....	104
2.3.2.4. Espectroscopía de tiempos de vida de aniquilación de positrones (PALS) .....	104
2.3.2.5. Resistividad de cuatro puntas .....	109
2.3.2.6. Propiedades térmicas y ensayos de degradación .....	112
2.3.2.6.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	112
2.3.2.6.2. Termogravimetría dinámica (TGA) .....	114
2.3.2.6.3. Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) .....	114
2.3.3. Técnicas para la Determinación Experimental de las Propiedades de Transporte .....	115
2.3.3.1. Celda gravimétrica de permeabilidad.....	115
2.3.3.2. Celda manométrica de permeabilidad .....	119
2.3.3.3. Balanza Cahn .....	122
2.3.3.4. Balanza Hiden .....	128
2.3.3.5. Permeador Mocon.....	132
2.4. BIBLIOGRAFÍA .....	134



## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1. MATERIALES EMPLEADOS

A continuación se detallan los distintos materiales empleados en este trabajo.

#### 2.1.1. Poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL)

La poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) empleada fue proporcionada en forma de grana por *Polysciences, Inc.* El peso molecular promedio ( $\overline{M}_w$ ) es de  $4.9 \cdot 10^4$  g/mol, medido por Cromatografía de Permeabilidad en Gel (GPC), utilizando patrones de poliestireno y tetrahidrofurano (THF) como eluyente y aplicando las correspondientes constantes de Mark-Houwink<sup>1</sup>.

#### 2.1.2. Poli(hidroxi éter de bisfenol A)(resina fenoxi, Ph)

El poli(hidroxi éter de bisfenol A) empleado fue suministrado en forma de grana por *Quimidroga* bajo el nombre comercial de *Resina phenoxy PKHH*. El peso molecular promedio ( $\overline{M}_w$ ) es de  $3.9 \cdot 10^4$  g/mol, medido por Cromatografía de Permeabilidad en Gel (GPC), utilizando patrones de poliestireno y tetrahidrofurano (THF) como eluyente y aplicando las correspondientes constantes de Mark-Houwink<sup>1</sup>.

#### 2.1.3. Vermiculita (VMT)

La vermiculita empleada ha sido la conocida como de grado 3, suministrada por *Sigma-Aldrich* en forma de granos laminares gruesos con una capacidad de intercambio catiónico teórica de 150 meq/100g. Previamente a su utilización fue triturada con un triturador Retsch ZM200 con un tamiz de 0.2.

#### 2.1.4. Montmorillonita sódica comercial (Cloisite®Na<sup>+</sup>)

La montmorillonita sódica empleada es una montmorillonita natural que no ha sido modificada y fue suministrada por la empresa *Southern Clay Products* bajo el nombre de Cloisite®Na<sup>+</sup>, en forma de un polvo blanquecino con una distancia basal de unos 1.17 nm.

### 2.1.5. Montmorillonita modificada comercial (Cloisite®10A)

La Cloisite®10A es una montmorillonita que fue modificada comercialmente a partir de la Cloisite®Na<sup>+</sup> con un modificador orgánico, el cloruro de amonio cuaternario de dimetil bencil cadena hidrocarbonada; es decir, se trata de una amina cuaternaria que está dotada, en los sustituyentes, de dos grupos metilos, un grupo bencilo y una cadena hidrocarbonada formada por mezcla de cadenas de 18, 16 y 14 carbonos, cuya estructura se muestra en la Figura 2.1.

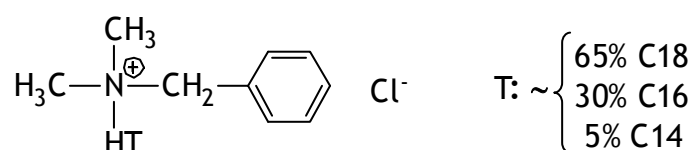


Figura 2.1. Fórmula del modificador de la arcilla Cloisite®10A.

La arcilla en forma de polvo blanquecino fue suministrada por *Southern Clay Products*, tiene una capacidad de intercambio catiónico teórica de 125 meq/100g y una distancia basal de unos 1.92 nm; es decir, el modificador arriba indicado ha conseguido aumentar el espacio interlaminar respecto a la arcilla natural.

### 2.1.6. Montmorillonita modificada comercial (Cloisite®20A)

La Cloisite®20A es también una montmorillonita que ha sido modificada comercialmente a partir de la Cloisite®Na<sup>+</sup>, en este caso con otro modificador orgánico, un cloruro de amonio cuaternario sustituido; es decir, se trata de una amina cuaternaria dotada, en los sustituyentes, de dos grupos metilos y dos cadenas hidrocarbonadas formadas por mezcla de cadenas de 18, 16 y 14 carbonos, cuya estructura se muestra en la Figura 2.2.

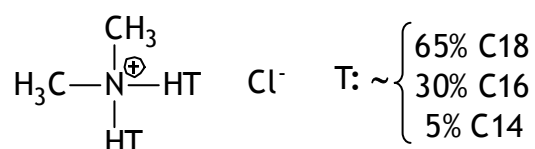


Figura 2.2. Fórmula del modificador de la arcilla Cloisite®20A.

Esta arcilla, al igual que la anterior, fue suministrada por *Southern Clay Products* en forma de polvo blanquecino con una capacidad de intercambio catiónico teórica de 95 meq/100 g y una distancia basal de unos 2.42 nm; es

decir, este nuevo modificante ha conseguido aumentar todavía más el espacio interlaminar respecto a la arcilla natural debido, fundamentalmente, a las dos cadenas hidrocarbonadas largas que posee en su estructura.

### 2.1.7. Montmorillonita modificada comercial (Cloisite®30B)

Al igual que las anteriores, la Cloisite®30B es también una montmorillonita modificada comercialmente a partir de la Cloisite®Na<sup>+</sup> con un nuevo modificante orgánico, un cloruro de amonio cuaternario sustituido; es decir, se trata de una amina cuaternaria dotada, en los sustituyentes, de un grupo metilo, dos grupos hidroxietilos y una cadena hidrocarbonada formada por mezcla de cadenas de 18, 16 y 14 carbonos, cuya estructura se muestra en la Figura 2.3.

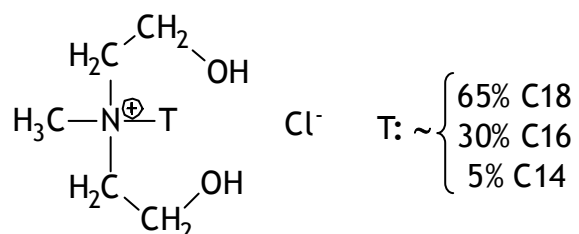


Figura 2.3. Fórmula del modificante de la arcilla Cloisite®30B.

Esta arcilla, fue también suministrada por *Southern Clay Products* en forma de un polvo blanquecino con una capacidad de intercambio catiónico teórica de 90 meq/100 g y una distancia basal de unos 1.85 nm. En este caso, el modificante además de aumentar el espacio interlaminar respecto a la arcilla natural es capaz de proporcionar a la arcilla cierto carácter polar, lo que puede hacerla más compatible al polímero al que posteriormente se añadirá para formar los nanocompuestos.

### 2.1.8. Cloruro de oleil bis(2-hidroxietil)metil amonio (Ethoquad®)

El cloruro de oleil bis(2-hidroxietil)metil amonio es el modificante de las arcillas comúnmente conocido como Ethoquad® y, en nuestro caso, se ha empleado para la modificación de la vermiculita. Tiene una estructura química muy similar al modificante de la Cloisite®30B con la diferencia de que la distribución de las cadenas alquílicas es 82 % C18, 12 % C16, 4 % C14 y 1 % C12. Además existe un doble enlace entre los carbonos en posición 9 y en

posición 10. Se trata de un líquido marrón oscuro que viene estabilizado con 2-propanol al 5 % y que ha sido suministrado por *Akzo Nobel*.

#### 2.1.9. Octadecilamina (OCT)

La octadecilamina es el organomodificante empleado en la modificación de la Cloisite®Na<sup>+</sup> para la obtención de la CloisiteOCT. Esta modificación ha sido realizada en el laboratorio y, posteriormente, la arcilla modificada se ha empleado para la preparación de los nanocompuestos de resina fenoxi, los llamados nanocompuestos Ph/CloisiteOCT. La octadecilamina es un sólido blanco de 97 % de pureza, suministrado por *Sigma-Aldrich*. Su fórmula química se muestra en la Figura 2.4.

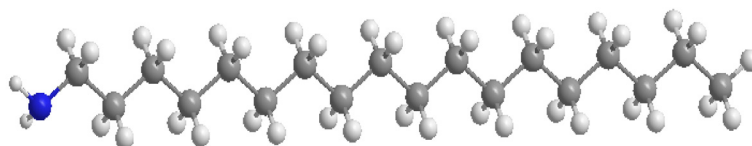


Figura 2.4. Fórmula de la octadecilamina.

De su estructura se deduce que se trata de una amina con una cadena hidrocarbonada de 18 carbonos, sustituyente voluminoso que permitirá abrir el espacio interlamilar.

#### 2.1.10. Pirrol (Py)

El pirrol, al 98 % de pureza, se presenta en forma de un líquido transparente sensible a la luz. Fue suministrado por *Sigma-Aldrich* y destilado previamente a ser utilizado en la polimerización del polipirrol.

Otros productos que también fueron utilizados en la polimerización del polipirrol se describen a continuación. Así, el cloruro de hierro hexahidratado ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) de 97 % de pureza fue empleado en forma de disolución 1M en agua bidestilada actuando como oxidante en la polimerización del pirrol y fue suministrado por *Panreac*. El metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) de 95 % de pureza suministrado igualmente por *Panreac* fue empleado para lavar el producto final, el polipirrol.

## 2.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

En este apartado se detallan las formas de preparación de las distintas muestras empleadas a lo largo de la Tesis.

### 2.2.1. Modificación de la vermiculita

El proceso de modificación se llevó a cabo por medio de una reacción de intercambio catiónico. Dicha reacción consiste en añadir la arcilla a una solución acuosa previamente preparada con agua ultrapura desionizada del modificante orgánico (Ethoquad®, ETO) en exceso y sometiendo la dispersión a una temperatura de 80 °C durante 24 h a reflujo<sup>2</sup>. En la reacción se produce la entrada los iones amonio cuaternario de la cadena larga (provenientes del ETO) y la salida de los iones Na<sup>+</sup>, formándose NaCl. Posteriormente, la dispersión fue filtrada varias veces y enjuagada con agua ultrapura desionizada. Para comprobar que se ha conseguido eliminar el exceso de ETO, se añadieron unas gotas de una disolución de AgNO<sub>3</sub> 0.1N a las aguas obtenidas del filtrado, que las convierte en turbias debido a la formación de AgCl. Una vez que las aguas fueron totalmente transparentes, la arcilla modificada obtenida se dejó secar al aire durante 24h. Y por último, tras deshacer los grumos de la misma, fue secada en estufa a vacío durante 24h a 60 °C hasta pesada constante.

### 2.2.2. Mezclado en fundido mediante mezclador de doble husillo

La extrusión es uno de los procesos más utilizados para preparar materiales plásticos. El polímero fundido es forzado a pasar a través de una boquilla, por medio del empuje generado por la acción giratoria de un husillo que gira concéntricamente en una cámara a temperatura controlada.

Los extrusores de doble husillo son, generalmente, empleados para mezclados en los que intervienen materiales que se encuentran en forma de polvo. De esta forma, se obtiene un grado de cizalla más elevado y, en el caso de las arcillas, se mejora la intercalación del polímero en las mismas.

En este caso, el mezclador de doble husillo empleado fue un *DSM Xplore 5&15 Micro Compounder* con giro de los husillos en el mismo sentido que tiene capacidad para unos 4 gramos de muestra.

Las muestras, una vez extrudidas, fueron transferidas a una inyectora de moldeo *DSM Xplore* de 3.5 cm<sup>3</sup> de volumen sobre un molde de probeta de tracción que sigue la norma ISO 527-1BA.

Previamente a su procesado en el mezclador, tanto los polímeros como las arcillas fueron triturados en un molino *Retsch ZM 200* con un tamiz de 0.2 con objeto de conseguir una mayor comodidad a la hora de preparar las mezclas.

Además, todos los componentes de los nanocompuestos fueron secados a vacío en las condiciones siguientes: la PCL a 40 °C durante 24 horas, la resina fenoxi a 80 °C durante 16 horas y las arcillas a 80 °C durante 24 horas, antes de ser procesados en el mezclador de doble husillo.

Las condiciones de procesado de los nanocompuestos de PCL con VMT-ETO fueron las siguientes: la temperatura, tanto de la extrusión como de la inyección, fue de 90 °C; la carga de material (dispersión macroscópica lo más homogénea posible de PCL y arcilla en sus distintas composiciones) se realizó a 50 r.p.m. para, a continuación, mantener el material en la cámara durante 10 minutos a 200 r.p.m. y, finalmente, inyectarlo en el molde. En el caso de los nanocompuestos de resina fenoxi las condiciones fueron las mismas a excepción de la temperatura que fue de 180 °C.

### **2.2.3. Mezclado en fundido mediante mezclador sencillo**

El mezclado en fundido mediante el mezclador sencillo se realizó en un mezclador de pistón modelo *CS-183 MMX de Customs Scientific Instruments, Inc. (CSI)*, denominado *Minimax*. El mezclador dispone de una cavidad que es calentada por medio de un horno con capacidad de 2 gramos de muestra. El movimiento continuo del pistón sobre su propio eje junto con el movimiento manual hacia arriba y hacia abajo permite la mezcla de los dos componentes. Posteriormente, el material mezclado sale de la cavidad por medio de una boquilla por la que se extrude una vez que es empujado por el pistón. Existe también la opción de colocar en la boquilla un molde en forma de disco, de tal manera que el material es inyectado en el mismo, obteniéndose discos de espesor constante, necesario para realizar medidas por la técnica de PALS, que se mencionará más tarde.

Este mezclador fue el empleado para preparar las mezclas PCL/Ph en fundido cumpliendo el protocolo siguiente: la temperatura fue de 180 °C; la dispersión del material en sus distintas composiciones se cargó en la cámara y se mantuvo termostatizándola durante 2 minutos para que se produjese la fusión del mismo; a continuación se mantuvo durante otros 2 minutos con el pistón en marcha en movimiento axial junto con el movimiento de vaivén hacia arriba y hacia abajo con objeto de que los dos polímeros se mezclasen homogéneamente; y finalmente, se extrudió el material con el pistón parado obteniéndose el mismo en forma de cilindro. Para el caso de las muestras necesarias para medidas de PALS se colocó a la salida de la boquilla un molde en forma de disco de 2 mm de espesor y 1 cm de diámetro.

#### 2.2.4. Prensado en caliente

El prensado en caliente es la técnica que se utiliza para la obtención de las membranas que posteriormente son caracterizadas por las medidas de transporte. Para ello, se ha empleado una prensa hidráulica manual de la marca *Graseby Specac* dotada de placas *GS15515* termostatizadas, empleando un molde *GS15640* con un aro metálico *D* para hacer filmes de espesor constante de un máximo de 100  $\mu\text{m}$ . Completando a la prensa se dispone de una unidad refrigerada con circuito de agua.

El procedimiento seguido fue el siguiente: se calienta el molde a la temperatura deseada, en materiales cristalinos 20 °C por encima de la temperatura de fusión ( $T_m$ ) y en polímeros amorfos 50 °C sobre la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ); a continuación, se introducen pequeños trozos de material, obtenido bien de la inyectora o bien del mezclador sencillo, en la parte central del molde y se coloca entre las placas calefactores durante 2 minutos, con el fin de que la muestra se funda; posteriormente, se aplica una presión en el molde de 2 toneladas durante otros 2 minutos para finalmente, pasar el molde a la unidad refrigerada durante otros 2 minutos.

#### 2.2.5. Mezclado en disolución

El mezclado en disolución es la técnica empleada en la preparación de los nanocompuestos de PCL con Cloisite®Na<sup>+</sup> y con Cloisite®10A. Para ello, se prepararon disoluciones de PCL en cloroformo al 3 % en peso y, a

continuación, se añadían los dos tipos de arcilla en sus distintas composiciones tratando de mezclarlas homogéneamente en un agitador magnético. Posteriormente, las mezclas se vertían en una placa *petri* para obtener los filmes por evaporación dejándolos secar, en primer lugar, a temperatura ambiente durante un día y, a continuación, a vacío a 40 °C durante una semana.

#### **2.2.6. Recubrimiento por centrifugación**

El recubrimiento por centrifugación ha sido la técnica empleada para la preparación de los filmes de PCL sobre los que posteriormente se polimerizó el PPy. Para ello, se empleó un *Spin coater KW-4A* de *Chemmat Technology* dotado de una bomba de vacío que sujeta el portaobjetos sobre el que se deposita la disolución del polímero.

La técnica consiste en preparar una disolución de PCL en tetrahidrofurano al 5 % en peso y depositar sobre el portaobjetos una pequeña cantidad de esa disolución. Una vez sujeto el portaobjetos por acción del vacío, el aparato extiende uniformemente la disolución sobre el mismo por centrifugación, la cual debe ser secada posteriormente a temperatura ambiente, durante un día, para eliminar todo el disolvente restante.

Las condiciones de centrifugación fueron: 18 segundos a una velocidad de comienzo de 2000 r.p.m. y otros 60 segundos a una velocidad de 8000 r.p.m.

#### **2.2.7. Polimerización química oxidativa en fase de vapor**

La polimerización química oxidativa en fase de vapor fue la técnica empleada para la preparación de los filmes de PCL/PPy<sup>3,4</sup>. La polimerización fue llevada a cabo a partir de la exposición de los filmes de PCL a los vapores de Py. Bajo condiciones ambientales se prepararon tres tipos diferentes de mezclas a tiempos de exposición que se extendían en un intervalo de 2 a 15 minutos.

La polimerización se concluyó sumergiendo los filmes en soluciones acuosas 1M de FeCl<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O durante 1h a -20 °C. Los filmes finalmente obtenidos fueron bien lavados en CH<sub>3</sub>OH hasta que la disolución residual



quedó transparente, antes de ser secados a vacío a temperatura ambiente durante una semana.

## **2.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES**

En este apartado se van a describir en detalle los dispositivos experimentales empleados en este trabajo. En primer lugar, se dará explicación a las técnicas que permitieron el estudio de la dispersión de la carga. En un segundo lugar, se detallarán los equipos utilizados para el estudio de las propiedades físicas. Y finalmente, se detallarán las técnicas empleadas para la determinación de las propiedades de transporte.

### **2.3.1. Estudio de la Dispersión de la Carga: Estructura y Morfología**

La estructura y morfología de los sistemas nanocompuestos obtenidos se han estudiado mediante difracción de rayos X a altos ángulos, microscopía electrónica de transmisión, microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de energía dispersiva de rayos X, termomicroscopía óptica y microscopía de fuerza atómica.

#### **2.3.1.1. Termomicroscopía óptica (TOA)**

El microscopio de luz polarizada es básicamente un microscopio óptico equipado con dos filtros polarizadores, situados uno por encima y otro por debajo de la muestra. Cuando los polarizadores se encuentran cruzados se permite el paso de luz únicamente en dirección ortogonal. Esto hace que la luz no se transmita a través del aparato cuando no hay muestra o cuando la muestra posea una estructura desordenada isótropa, caso de los polímeros amorfos o polímeros semicristalinos fundidos. En el caso en el que los polarizadores estén cruzados y trate de observarse un polímero semicristalino, una muestra birrefringente, se produce un fenómeno de interferencias provocando el paso del haz de luz a través del aparato. De esta forma, hay zonas de la muestra, las regiones anisótropas ordenadas, que se muestran brillantes e incluso coloreadas en un fondo oscuro, que es el que corresponde a la fracción de material amorfo o fundido. Por tanto, la microscopía óptica

polarizada constituye una técnica muy adecuada en el estudio cualitativo de regiones ordenadas de polímeros semicristalinos.

El microscopio óptico empleado ha sido un *Leitz Aristomet* equipado con analizador, polarizadores cruzados giratorios y cámara fotográfica digital *Leica DC420* dotada de un software *IM-1000*. El equipo está dotado también de una estación programable de calentamiento *Mettler Toledo FP80* con pletina calefactora *Mettler Toledo FP82 HT* que permite un buen control de la temperatura ( $\pm 0.4$  °C de precisión).

Para la calibración de dicha pletina calefactora se han utilizado muestras patrón de fenacetina y benzanilida de temperaturas de fusión de 134.5 y 163.0 °C respectivamente.

Las muestras se colocaban sobre un portaobjetos de vidrio y cubiertas por un cubreobjetos de vidrio e introducidas en la pletina calefactora, donde fueron calentadas a la máxima velocidad permitida por el equipo hasta 60 °C, temperatura a la que fueron mantenidas durante 10 minutos con objeto de destruir la historia térmica. Inmediatamente después, las muestras fueron enfriadas hasta los 26 °C, a la velocidad de enfriamiento máxima posible, para proceder a fotografiar las correspondientes esferulitas obtenidas.

### **2.3.1.2. Microscopía de fuerza atómica (AFM)**

La microscopía de fuerza atómica es una técnica mecano-óptica que, mediante la medida de fuerzas atractivas o repulsivas existentes entre una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica y la muestra, proporciona imágenes de resolución nanométrica de la superficie de la muestra<sup>5</sup>. Dicha sonda, además, está acoplada a un listón o palanca microscópica muy flexible de sólo unos 200  $\mu\text{m}$  de longitud. La técnica permite reconocer estructuras cuyos tamaños oscilan desde unos pocos nanómetros hasta varias micras.

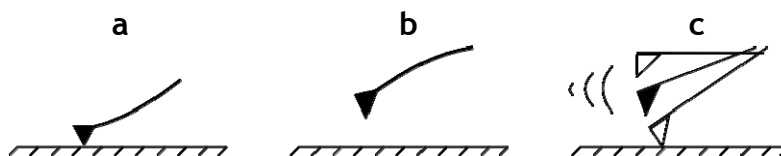
El microscopio de AFM puede realizar tres tipos de medidas: imagen, fuerza y fase. En el modo de imagen la superficie es barrida en el plano X-Y por la punta. Durante el barrido, la fuerza interatómica entre los átomos de la punta y los átomos en la superficie de la muestra provoca una flexión del listón. Esta flexión es registrada por un sensor adecuado y la señal obtenida se

introduce en un circuito de realimentación. Este último controla un actuador piezoeléctrico que determina la altura  $Z$  de la punta sobre la muestra de forma que la flexión del listón se mantenga a un nivel constante, elegido por el operador. Representando la altura de la punta  $Z$  frente a su posición sobre la muestra  $(X,Y)$  es posible trazar un mapa topográfico de la muestra  $Z=Z(X,Y)$ .

La fuerza interatómica se puede detectar cuando la punta está muy próxima a la superficie de la muestra. En medidas de fuerza, la punta se hace oscilar verticalmente mientras se registra la flexión del listón y la medida se expresa entonces representando fuerza  $F$  frente a altura  $Z$  sobre la muestra. Las medidas de fuerza son útiles en estudios de fuerzas de adhesión y permiten estudiar a nivel de una sola molécula interacciones específicas entre moléculas o caracterizar la elasticidad de la muestra. También es útil en estudios de indentación de materiales blandos, como los polímeros, lo que permite caracterizar propiedades elásticas de la muestra tales como el módulo de elasticidad o propiedades viscoelásticas.

Las medidas de fase permiten ver las diferencias de dureza y textura de las diferentes fases de una muestra.

Dentro de las medidas de imagen puede distinguirse dos categorías de modos de operación: modo de contacto y modos dinámicos o de vibración. En el modo de contacto (mostrado en el Esquema 2.1a) se mantiene una fuerza constante sobre la muestra, mientras en los modos dinámicos se hace vibrar el listón a su frecuencia de resonancia valiéndose para ello del actuador piezoeléctrico. Por otro lado, se pueden distinguir principalmente dos modos dinámicos: modo de no contacto o de frecuencia modulada (FM-AFM) (Esquema 2.1b) y modo de repiqueteo o *tapping mode* o de amplitud modulada (AM-AFM) (véase el Esquema 2.1c). En FM-AFM el circuito de realimentación mantiene constante el valor de la frecuencia de resonancia, mientras que en AM-AFM es la amplitud de ésta la que no varía.



Esquema 2.1. Dibujo esquemático de los modos de operación de la micropalanca.

La principal aplicación del FM-AFM es reproducir topografías de superficies duras a escala atómica, operando en vacío extremo o UHV, mientras que el AM-AFM se usa principalmente en medio líquido para obtener imágenes de muestras biológicas que sólo son estables en soluciones acuosas.

La resolución vertical del instrumento es de menos de 1 nm, y permite distinguir detalles tridimensionales en la superficie de la muestra con una amplificación de varios millones de veces. Un factor a tener en cuenta es que los mejores resultados se obtienen en muestras cuya superficie es relativamente lisa, con diferencias de altura inferiores a unos 100 nm. Por tanto, la obtención de unos resultados adecuados depende, muy significativamente, de la preparación de las muestras.

En este caso concreto, las imágenes fueron tomadas en modo *tapping* mediante un microscopio de fuerza atómica *Nanoscope IV* de *Digital Instruments Veeco Metrology Group*. Se trata de un modo de trabajo que permite obtener imágenes topográficas de alta resolución de muestras relativamente blandas sin producir daños sobre la superficie de la muestra. Las imágenes fueron obtenidas con un escáner tipo E, que permite un tamaño máximo de imagen de unas  $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ . Las puntas utilizadas, colocadas en la posición adecuada con ayuda de un microscopio óptico, fueron de silicio, al igual que los soportes, y poseen unas constantes de fuerza que oscilan entre 45 y 83 N/m. El tamaño de las micrografías obtenidas se encontraba en un intervalo de  $15 \mu\text{m}$  a 250 nm con una resolución de  $512 \times 512$  líneas.

### 2.3.1.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido se basa en aplicar un haz de electrones acelerados sobre la superficie de una muestra, de tal forma que la interacción de la misma con el haz de electrones dé como resultado una serie

de señales que aporten información sobre su morfología y su naturaleza química.

Los electrones del haz pueden ser dispersados por la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Ambos son recogidos por un dispositivo electrónico situado a los dos lados de la muestra. A medida que el haz de electrones barre la muestra, la imagen va siendo proyectada en el monitor.

Los electrones secundarios son electrones de baja energía, que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Por su parte, los electrones retrodispersados son electrones del haz incidentes que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material; es decir, depende de la topografía de la muestra. Con los electrones secundarios se obtiene una imagen de apariencia tridimensional de la muestra mientras que con los electrones retrodispersados se revelan diferencias en la composición química por diferencias de contraste.

En caso de los nanocompuestos, la microscopía electrónica de barrido permite el análisis de la dispersión de la arcilla en el seno de la matriz polimérica, detectándose la presencia o no de agregados de pequeño tamaño.

El estudio de SEM se ha llevado a cabo en un microscopio *Hitachi S-2700* con un voltaje de aceleración de 15 kV. La observación de la morfología se realizó sobre las superficies de probetas de tracción fracturadas criogénicamente.

Con carácter previo a la observación, las muestras se recubrieron con una fina capa de oro que, sin distorsionar el relieve a observar, minimiza el deterioro de la muestra por efecto de la radiación, proporciona una superficie conductora que permite la eliminación de las cargas eléctricas y favorece la reflexión de los electrones. Para este fin se utilizó un evaporador de oro *Sputter Coater Bio-Rad Microscience Division SC500* sobre una atmósfera inerte de nitrógeno.

#### **2.3.1.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)**

En la ciencia de los polímeros, el término morfología se refiere generalmente a la organización a un nivel superior al orden de los átomos y el término estructura se refiere a los detalles de la disposición de los mismos y de las moléculas. El término microscopía puede ser definido como el estudio y utilización de varios tipos de microscopios. Estos instrumentos varían desde el rango de un simple estereomicroscopio utilizado para examinar la apariencia superficial de los objetos, hasta el microscopio electrónico de transmisión más avanzado con alta resolución (TEM).

La técnica de TEM consiste en hacer incidir, sobre una muestra, un haz de electrones acelerados a una gran velocidad al aplicarles una elevada diferencia de potencial, produciéndose la dispersión de los mismos en diferentes trayectorias características de la ultraestructura del material observado. Colocando una barrera física de pequeña apertura angular por debajo del plano de la muestra, los electrones dispersados según ciertos ángulos, serán eliminados del haz, siendo la imagen formada menos intensa en aquellas zonas correspondientes a una mayor masa de la misma. La imagen digitalizada es aumentada y proyectada sobre una pantalla fluorescente para su visualización.

Para la obtención de las micrografías de TEM, se empleó un microscopio electrónico *Philips Tecnai 20* con un voltaje de 200 kV sobre una malla de cobre hexagonal. Las micrografías logradas fueron tomadas sobre secciones microtomadas de los nanocompuestos de unos 100 nm de espesor obtenidas de forma criogénica a partir de un ultramicrotomo *Leica EM UC6*.

#### **2.3.1.5. Difracción de rayos X a altos ángulos (WAXS)**

Las medidas han sido realizadas en un difractómetro de rayos X *Philips PW 1729 GXR*D de 45 kV y 50 mA con filtro de Ni y radiación  $\text{CuK}_\alpha$  a una longitud de onda de  $\lambda = 0.154$  nm.

El intervalo de ángulos  $2\theta$  medidos ha sido desde  $1^\circ$  hasta  $40^\circ$  cada  $0.01^\circ$  y 5 segundos de acumulación en cada punto.

Los difractogramas son simples gráficos que relacionan la intensidad de la radiación captada por el detector en función del ángulo de difracción, lo que aparece en forma de una serie de picos característicos de cada muestra. La posición de cada pico, su intensidad relativa, su forma y anchura proporcionan información valiosa sobre el sistema objeto de estudio. Así:

- **Posición del pico:** Determina la distancia entre dos planos de átomos capaces de difractar, a partir de la ley de Bragg ( $n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$ ). Esta información permite establecer las fases presentes, calcular los parámetros de la celda unidad y conocer el grupo espacial. Asimismo, su variación respecto a la posición natural aporta información sobre tensiones internas.
- **Intensidad relativa:** Permite la identificación de las fases y realizar cálculos cuantitativos sobre la abundancia de cada una de ellas, determinar la orientación preferente y el control de la cinética de reacciones y transiciones.
- **Forma y anchura:** La forma del pico aporta información sobre la perfección y el tamaño de la unidad que difracta. El parámetro que se suele utilizar para determinar la anchura de pico es su valor a media altura. La anchura del pico se ve afectada por la perfección en la red cristalina, de tal forma que las unidades de difracción más imperfectas presentarán espaciados menos homogéneos y más anchos.

#### **2.3.1.6. Espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX)**

La espectroscopía de energía dispersiva de rayos X es una técnica de microanálisis que aporta información acerca de la composición química de la muestra. La técnica consiste en acoplar un detector de rayos X a un microscopio electrónico y bombardear la muestra con el haz de electrones, produciendo choques elásticos e inelásticos de los mismos. A partir de los choques inelásticos se puede producir la ionización en una capa interna del átomo, de modo que un electrón de una capa externa ocupe su lugar vacante, emitiendo energía en forma de rayos X característicos del elemento químico.

Esta situación permite obtener información cuantitativa y cualitativa de la concentración de átomos de distintas especies atómicas.

Como ya se ha comentado, esta técnica necesita de un microscopio electrónico que, en este caso, ha sido un *Jeol JSM-6400* con filamento de wolframio de 3.5 nm de resolución, dotado de un espectrómetro de energía dispersiva de los fotones de rayos X *Pentafet de Oxford* con una resolución de 133 eV y con ventana de berilio. Además, al igual que en el caso anterior, para favorecer la reflexión de los electrones, las muestras fueron previamente recubiertas por una capa de carbono de unos 20 nm de espesor con un accesorio de evaporador de carbono *CEA 035* en un equipo de recubrimiento *Bal-Tec SCD 004 Sputtering System*. Las medidas de rayos X para las muestras analizadas han sido realizadas con tiempos de adquisición de 3 horas.

### **2.3.2. Estudio de Diversas Caracterizaciones**

Se han estudiado diversas propiedades de los sistemas empleados en esta Tesis Doctoral por medio de cromatografía de permeación en gel, espectroscopía de tiempos de vida de aniquilación de positrones, conductividad eléctrica, calorimetría diferencial de barrido, termogravimetría dinámica o espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier entre otros.

#### **2.3.2.1. Cromatografía de permeación en gel (GPC)**

La cromatografía de permeación en gel, también denominada como cromatografía de exclusión molecular, es una técnica de cromatografía líquida que evalúa la distribución de pesos moleculares de un polímero. La peculiaridad de esta cromatografía líquida reside en el hecho de que la fase estacionaria de sus columnas es capaz de separar los componentes en función del tamaño (volumen hidrodinámico) que las cadenas poliméricas ocupan en disolución. Las moléculas de mayor tamaño migran más deprisa a lo largo de la columna que las de pequeño tamaño, debido a que son demasiado grandes para introducirse en los poros de las partículas de gel polimérico que forman la columna y, por tanto, siguen una ruta más corta y directa a lo largo de la longitud de la columna. Por su parte, las moléculas de menor tamaño entran en los poros y su marcha a lo largo de la columna es más lenta. Ese tamaño



está relacionado, aunque de forma indirecta, con el peso molecular de las cadenas a separar, por lo que la técnica es la herramienta más útil para caracterizar la distribución de pesos moleculares de un polímero y sus diferentes promedios.

Los distintos pesos moleculares de los polímeros empleados en esta Tesis Doctoral se determinaron por cromatografía de permeación en gel utilizando un equipo *Waters®* compuesto por una bomba *Waters®* modelo 515 HPLC, un detector refractivo *Waters®* modelo 2410, con un inyector automático *Waters®* 717 y un horno *Waters®* column heater para el control de la temperatura de las tres columnas *Styragel®*, colocadas en serie y con un tamaño de poro de 0.1, 1 y 10  $\mu\text{m}$ . Para la adquisición de datos y su análisis, se empleó el sistema de *Waters®* Millenium 32.

Las condiciones cromatográficas utilizadas fueron: temperatura de 31 °C (detector y columnas) y tetrahidrofurano filtrado (*Lab-scan* grado HPLC) y desgasificado con helio, como fase móvil; flujo de 0.9 ml/min., tiempo de análisis de 40 min. y volumen de inyección de 100  $\mu\text{l}$ .

La recta de calibrado universal del sistema se realizó utilizando patrones monodispersos de poliestireno con pesos moleculares: 1060, 2050, 10850, 43900, 96500, 107500, 195000 y 2400000 (*Polymer Laboratories*) y las adecuadas constantes de Mark-Houwink para cada una de las muestras. Las muestras patrón y las muestras problema se prepararon con una concentración del 0.5 % (p/v) en tetrahidrofurano.

#### **2.3.2.2. Medida de espesores**

El espesor de la membrana es un parámetro necesario a la hora de determinar las propiedades de transporte de un material, ya que el espesor del filme es un parámetro requerido para el cálculo de la permeabilidad. El espesor de las muestras se ha medido con un medidor de espesores *MEGA-CHECK 5F-ST* de *Neurtek Instruments* que cumple la norma ISO 2178. Se trata de un palpador electromagnético que trabaja con una resolución es de 0.1  $\mu\text{m}$  y una precisión de 1  $\mu\text{m}$ .

### **2.3.2.3. Medida de densidades**

Las densidades de todos los compuestos sólidos empleados en este trabajo se han medido por medio de la columna de gradiente de densidades<sup>6</sup>.

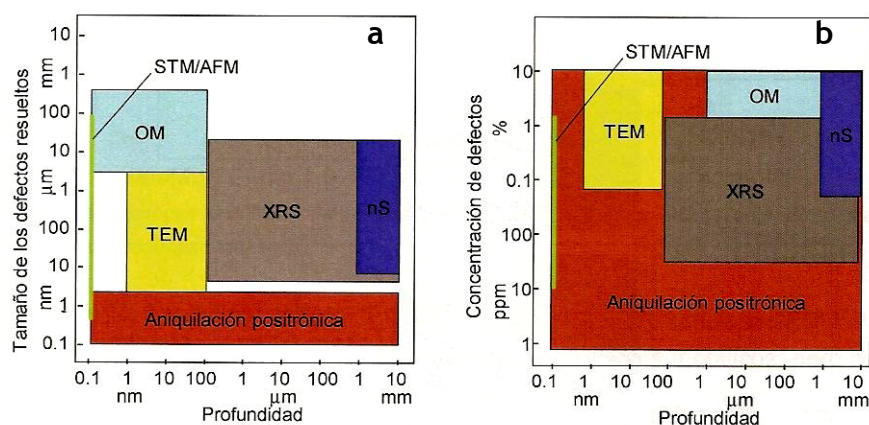
La columna de gradiente de densidades utilizada se preparó a partir de dos disoluciones de NaBr de concentraciones diferentes, una de densidad menor y otra de densidad mayor al intervalo de densidades esperado en el que se encuentren las muestras. Seguidamente, se mezclaron ambas disoluciones lentamente para conseguir un buen gradiente rellenando una columna que está graduada en altura. Una vez preparada la columna se introdujeron cuidadosamente los flotadores de densidad conocida a la temperatura indicada. Por medio de la graduación de altura de la columna y la densidad de los flotadores se obtuvo una recta de calibrado, que sirvió para determinar las densidades de las muestras a analizar. Toda la columna se encontraba dentro de un baño termostaticado a la temperatura a la que fueron calibrados los flotadores, que en este caso fue de 23 °C. Según el sistema en estudio se prepararon columnas de densidades de rangos diferentes, debido a que cada columna cubría como máximo un intervalo de 0.15 - 0.20 g/cm<sup>3</sup>.

### **2.3.2.4. Espectroscopía de tiempos de vida de aniquilación de positrones (PALS)**

En el Capítulo 1 ya se ha comentado que uno de los factores que intervienen directamente en la permeabilidad es el volumen libre. Su cuantificación puede llevarse a cabo a partir de medidas indirectas, tales como el volumen específico<sup>7</sup> o cálculos mediante modelos teóricos, como el del radio de Van der Waals<sup>8</sup>. Sin embargo, dichas medidas no están exentas de dificultad debido a que los huecos que forman el volumen libre son dinámicos y tienen un tamaño de unos pocos angstroms. A modo de ejemplo, si un polímero sufre un cambio de temperatura, las conformaciones de las cadenas poliméricas sufren cambios y eso hace que el volumen libre del material se adecúe también a dicho cambio<sup>9,10</sup>.

Existen diversas técnicas que se han solido considerar como adecuadas para la determinación del volumen libre, como la difracción de rayos X de

bajo ángulo (XRS) y difracción de neutrones (nS), el marcado fotocromico, la microscopía de efecto túnel (STM), la microscopía de fuerza atómica (AFM), la microscopía electrónica de barrido (SEM), o la microscopía electrónica de transmisión (TEM). Sin embargo, el volumen libre se mide en unidades de angstroms y ninguna de las técnicas anteriores alcanza dichos niveles, únicamente lo hace la técnica de aniquilación positrónica tal y como puede verse de los esquemas de la Figura 2.5.



**Figura 2.5.** Tamaño y concentración de huecos en función de la profundidad de la muestra para diferentes técnicas.

Además, en la gráfica b de la Figura 2.5 se muestra la concentración de defectos que deben existir en un material para que cada una de esas técnicas la detecte y, en este punto, la aniquilación positrónica es también la más idónea porque abarca, entre otras cosas, una mayor profundidad en la medida<sup>11</sup>.

La espectroscopía de aniquilación de vida media de positrones (PALS)<sup>12</sup>, hasta hace pocos años, era una técnica que se utilizaba para estudiar los defectos existentes en materiales metálicos, pero con su posterior desarrollo se ha ido ampliando a materiales semiconductores<sup>13</sup>, sólidos iónicos<sup>14</sup>, polímeros<sup>15,16,17</sup> etc. El PALS, en polímeros<sup>18,19,20,21</sup>, se utiliza generalmente para determinar el volumen libre de las muestras analizadas mediante la medida del tamaño medio de hueco y la densidad o número de los mismos.

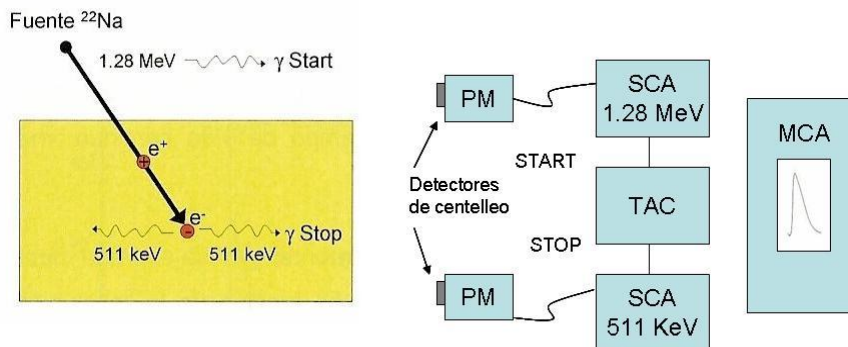
#### \* Base teórica de la técnica de PALS

La técnica de PALS está basada en los positrones o antielectrones ( $e^+$ ) que son partículas elementales que emiten ciertos isótopos y que poseen un

comportamiento peculiar en sistemas moleculares, ya que pueden aniquilarse directamente con los electrones del medio en que se encuentran o bien formar un estado ligado 'e<sup>-</sup>-e<sup>+</sup>' llamado positronio, 'Ps'. Éste, a su vez, puede encontrarse en dos estados diferentes: uno en estado singlete o para-positronio, 'p-Ps' y el otro en estado triplete u orto-positronio, 'o-Ps', dependiendo de la combinación de espines del electrón y del positrón. Positrones libres y positronios se aniquilan con los electrones que los rodean, pero lo hacen en un tiempo diferente en función de las características físico-químicas del medio en que se encuentren<sup>22,23</sup>. Así, los positrones libres tienen un tiempo de vida de 0.5-0.8 nanosegundos (ns), los 'p-Ps' tienen una vida media en vacío de 0.142 ns y por último los 'o-Ps' tienen un tiempo de vida mayor, que está alrededor de 140 ns. Del tiempo que transcurre hasta la aniquilación o desmaterialización de estos positrones se obtienen las medidas de volumen libre de la muestra.

**\* Procedimiento de medida de PALS**

Para realizar el experimento se necesitan dos muestras semejantes entre las que se coloca la fuente de radiación que consta del isótopo de <sup>22</sup>Na embebido en dos filmes de Kapton. Las muestras utilizadas deben tener un espesor mínimo de 500 μm y una superficie mayor de 1 cm<sup>2</sup> para asegurar que todos los positrones emitidos son atrapados por la muestra y no se produce aniquilación en el aire. En concreto, se han empleado muestras de espesor 1 mm y tiempos de adquisición de 10000 s. El proceso global que tiene lugar mediante esta técnica se muestra en el Esquema 2.2.



**Esquema 2.2.** Representación esquemática del espectrómetro de aniquilación de positrones.

En la figura anterior se muestra que cuando la fuente de  $^{22}\text{Na}$  emite un fotón de 1.28 MeV que es detectado por el detector de centelleo se pone en funcionamiento el reloj (START). La radiación de 1.28 MeV penetra en la muestra y sufre un proceso de termalización que dura 1 picosegundo (ps), tiempo despreciable en comparación con los tiempos de vida que se van a analizar. Una vez producida la termalización, el positronio difunde a lo largo de la muestra y queda atrapado en un hueco como consecuencia de que, en este punto, la densidad electrónica es menor. Generalmente, los positronios que alcanzan dichos huecos son los ‘o-Ps’, debido a que su tiempo de vida es mayor. Dicho ‘o-Ps’ se aniquilará con un electrón del medio y de dicha aniquilación se emitirán dos nuevos fotones  $\gamma$  de 511 KeV. Cuando uno de esos fotones es detectado el reloj se para y de este modo se sabe el tiempo que ha pasado desde que se ha formado el positronio hasta el momento de su aniquilación.

#### \* Tratamiento de datos de la técnica de PALS

Mediante la técnica de aniquilación de positrones se obtienen espectros que dependen del número de adquisiciones que se hagan en cada medida. La forma de dichos espectros es la que se observa en la Figura 2.6 donde se muestra de dónde se obtienen los valores correspondientes a los de los diferentes tipos de positronios (Ps, ‘p-Ps’ y el ‘o-Ps’) aniquilados.

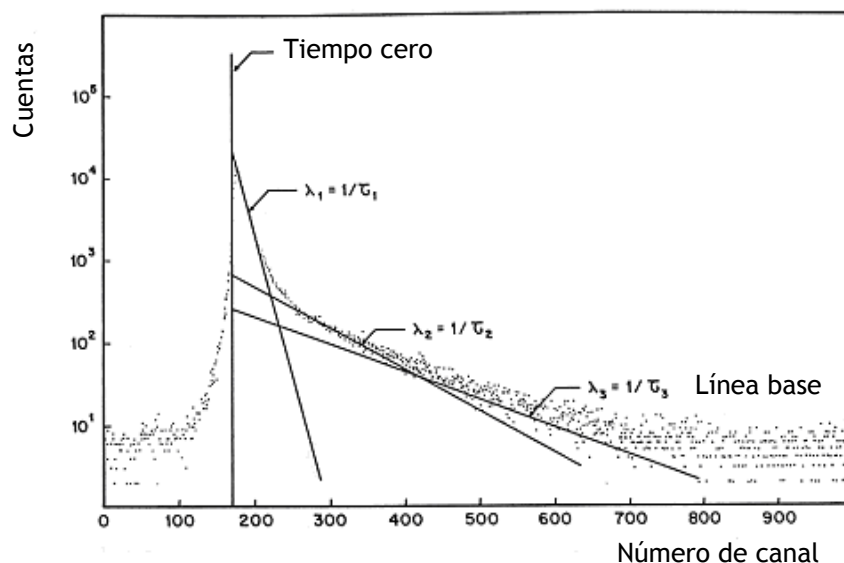


Figura 2.6. Deconvolución en tres tiempos de decaimiento de un espectro típico de tiempos de vida.

Generalmente, el espectro se descompone en tres componentes ( $n=3$ ), de las cuales solamente se tiene en cuenta, para el cálculo del volumen libre, la de mayor tiempo de vida correspondiente al 'o-Ps'. El análisis de los datos permite determinar el tiempo de vida de cada una de estas componentes, del positronio ( $\tau_1$ ), del 'p-Ps' ( $\tau_2$ ) y del 'o-Ps' ( $\tau_3$ ), así como la intensidad relativa de cada una de ellas ( $I_1$ ,  $I_2$  e  $I_3$ ). Cuando se realiza el análisis en materiales con huecos de volumen libre muy grandes se observa, en ocasiones, un tiempo de vida de los 'o-Ps' más largo<sup>24</sup> de lo habitual, y además, éstos presentan distribuciones bimodales, por lo que el espectro se suele dividir en cuatro componentes en vez de en tres, correspondiendo las tres primeras componentes al mismo tipo de aniquilación que cuando se descompone en tres y el  $\tau_4$  a esos elementos más grandes y duraderos en el tiempo<sup>25,26</sup>.

Siguiendo el modelo propuesto por Eldrup y colaboradores<sup>27</sup> para el cálculo de los tiempos de vida medios, y suponiendo que los huecos son esféricos, es posible deducir la siguiente ecuación semiempírica:

$$\tau_3 = 0.5 \left[ 1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{\text{sen} \left( \frac{2 \cdot \pi \cdot R}{R + \Delta R} \right)}{2 \cdot \pi} \right]^{-1}$$

Ecuación 2.1

donde  $R$  es el radio medio de hueco en Å y  $\Delta R$  es un parámetro empírico, cuyo valor se ha determinado en  $1.656 \text{ \AA}$ <sup>28,29</sup> para radios medios de hueco en el intervalo de 1.66 a 1.83 Å.

Tras el cálculo del radio de hueco medio, el volumen de los mismos se calcula suponiéndolos esféricos mediante la Ecuación 2.2.

$$V_H = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3$$

Ecuación 2.2

Una vez conocido el volumen de los huecos, con la intensidad  $I_3$ , magnitud relacionada con el número de huecos, se puede obtener la fracción de volumen libre existente en la muestra mediante la siguiente expresión:

$$FFV = c \cdot V_H \cdot I_3$$

Ecuación 2.3

siendo  $V_H$  el volumen de los huecos en  $\text{nm}^3$  calculado mediante la Ecuación 2.2,  $I_3$  la intensidad relativa en porcentaje de la aniquilación del 'o-Ps' y  $c$  una constante característica de cada material, cuyo valor oscila entre 0.001-0.002 y que se determina mediante un calibrado con otras propiedades físicas tales como el coeficiente de expansión térmica por encima o por debajo de la  $T_g$ <sup>30</sup>. Así se ha determinado la constante para la resina epoxi<sup>31</sup>  $c=0.0018$  y para el poliestireno<sup>32</sup>  $c=0.0014$ . Esta constante es diferente para cada polímero y por ello puede variar con la composición de una mezcla. Debido a la dificultad para conocer el valor de este parámetro se define la fracción de volumen libre aparente<sup>33</sup> ( $FFV_{ap}$ ) como:

$$FFV_{ap} = c \cdot V_H \cdot I_3$$

Ecuación 2.4

Por otro lado, hay que tener cierta cautela con la magnitud  $FFV_{ap}$  ya que además de haber obviado la constante característica de cada polímero o mezcla, suponiendo a priori que ante variaciones sustanciales de  $FFV_{ap}$  las pequeñas variaciones en  $c$  no son muy importantes, también hay que tener en cuenta que la magnitud  $I_3$  es un parámetro muy sensible a las condiciones en que se ha realizado el experimento. De hecho, depende de la actividad de la fuente de positrones, de la historia térmica de la muestra, de la composición química de la membrana<sup>34,35</sup> y de la  $T_g$  de la misma<sup>36</sup>. Por ello, a la hora de realizar un estudio comparativo se deben utilizar muestras que se hayan preparado de forma similar y se hayan estudiado en un intervalo corto de tiempo para, así, evitar variaciones en la fuente radioactiva.

### 2.3.2.5. Resistivimetría de cuatro puntas

En este trabajo se ha determinado la conductividad eléctrica de los nanocompuestos PCL/PPy mediante el método de las cuatro puntas, empleando para ello un resistivímetro FPP5000 de Miller Design & Equipment, INC<sup>37</sup>.

Este método ofrece buena reproducibilidad debido a la disposición equidistante de los electrodos, que minimiza las resistencias de contacto con la muestra. En el Figura 2.7 se muestra esquemáticamente la disposición de los distintos componentes en el equipamiento empleado. La corriente se hace pasar por las puntas externas, y la diferencia de potencial se mide a través de las puntas internas.

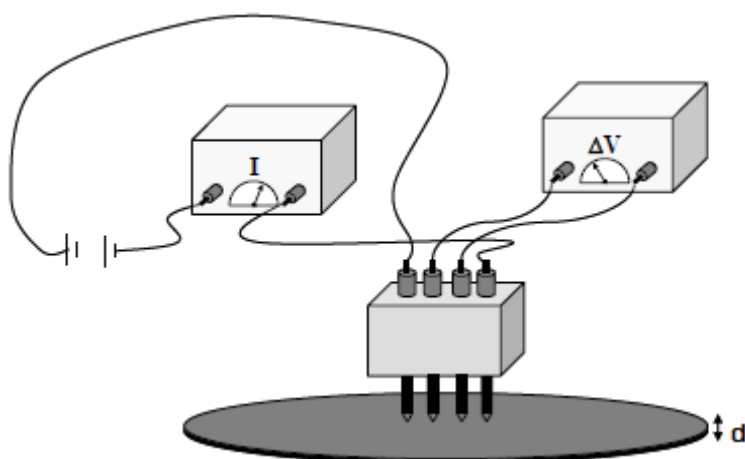


Figura 2.7. Representación esquemática del resistivímetro de cuatro puntas.

Para su empleo deben cumplirse las siguientes premisas<sup>38</sup>:

- Las puntas de la sonda son equidistantes.
- El espesor,  $d$ , es menor que la distancia entre las puntas de la sonda.
- La muestra se sitúa sobre una superficie no conductora.
- La superficie de contacto de las puntas es pequeña comparada con la distancia entre los electrodos.
- Las dimensiones de la muestra son grandes comparadas con las distancia entre los electrodos del equipo.

El equipo empleado es un resistivímetro que consta de una sonda de cuatro puntas bajo la cual se coloca la muestra para realizar la medida. Además, presenta otra sonda externa (la empleada en todas las muestras de esta Tesis Doctoral) de manera que las medidas pueden también realizarse sobre muestras con diferentes geometrías.



El equipo presenta tres modos de trabajo:

- *V/I*: el dato de salida del equipo es la relación  $\Delta V/I$  medida por el equipo.
- *Sheet*: el dato de salida del equipo es la resistividad superficial ( $\rho_s$ ), para lo cual el equipo aplica la siguiente fórmula:

$$\rho_s = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{\Delta V}{I}$$

Ecuación 2.5

- *Slice*: en este caso el dato de salida del equipo corresponde a la resistividad intrínseca de la muestra ( $\rho$ ) y se debe introducir en el equipo el espesor de la muestra,  $d$ . Así, la fórmula empleada por el equipo es la siguiente:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{\Delta V}{I}$$

Ecuación 2.6

La conductividad de la muestra ( $\sigma$ ), corresponde al inverso de la medida obtenida con este modo.

$$\sigma = \frac{I \ln 2}{\Delta V \pi d}$$

Ecuación 2.7

donde  $I$  es la intensidad de la corriente,  $\Delta V$  es la diferencia de potencial y  $d$  es el espesor de la muestra sobre el cual se realiza la medida.

De acuerdo a las especificaciones de equipo, éste presenta un amplio rango de medida, de manera que es capaz de medir resistividades superficiales entre  $10^{-6}$  y  $4.5 \times 10^5 \Omega/\text{sq}$ . En la práctica, para un espesor de  $50 \mu\text{m}$ , el equipo es capaz de medir conductividades a partir de  $2.8 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ .

En cuanto a la precisión de la medida, ésta corresponde al 0.5 % en el intervalo de medidas entre  $5 \times 10^{-3}$  y  $5 \times 10^3 \Omega/\text{sq}$ , y no superior al 8 % en los límites de medida. Sin embargo, en la práctica se observan errores en la medida próximos al 10 %. Esto es debido a las heterogeneidades que puede presentar la muestra, ya sea en el espesor o en imperfecciones en el film.

Las medidas se han realizado sobre filmes de unos 50  $\mu\text{m}$  de espesor preparados a partir de membranas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) sobre las que se ha polimerizado el pirrol.

### **2.3.2.6. Propiedades térmicas y ensayos de degradación**

Las propiedades térmicas y los ensayos de degradación de las muestras se han analizado por medio de calorimetría diferencial de barrido, termogravimetría dinámica y espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier.

#### **2.3.2.6.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica termoanalítica muy eficaz a la hora de determinar los cambios de entalpía en una sustancia. La técnica se basa en el principio de compensación de potencia.

Concretamente, un DSC consta de dos celdas: en una se sitúa la cápsula con la muestra y en la otra la cápsula de referencia. Dispone de dos circuitos de calentamiento que controlan la temperatura media y la diferencia de temperatura entre los dos hornos. El primer circuito cambia la temperatura de la muestra y de la referencia a una velocidad constante, la indicada en el programa. Y el segundo circuito elimina la diferencia de temperatura entre la muestra y referencia cuando se produce cualquier proceso exotérmico o endotérmico en la muestra manteniendo la temperatura de la muestra y de la referencia constante.

Como material de referencia se emplea un portamuestras vacío que debe ser de un material que no sufra cambios en su estructura y composición en el intervalo de temperaturas en el que trabaja el equipo, normalmente se emplean cápsulas de aluminio.

Esta técnica, aplicada al campo de polímeros, permite determinar cambios que sufren los polímeros en su estado físico o su composición química al variar la temperatura, tales como: la temperatura de fusión ( $T_m$ ), la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la temperatura de cristalización ( $T_c$ ), transiciones entre fases cristalinas, el porcentaje de cristalinidad de un material, así como las entalpías correspondientes a las transiciones

térmicas<sup>39,40</sup>. Además, posee la ventaja de requerir muy poca cantidad de muestra, aproximadamente 7 mg.

Las medidas calorimétricas se han llevado a cabo en un calorímetro diferencial de barrido *Perkin Elmer Pyris 1*, equipado con un sistema de enfriamiento *Intracooler 2P* y nitrógeno seco como gas de purga, con un flujo de 20 ml/min.

El calorímetro fue calibrado en temperatura y energía a partir de la fusión de patrones metálicos de indio ( $T_m = 156.61 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $\Delta H_m = 28.71 \text{ J/g}$ , valores proporcionados por *TA Instruments*).

Las condiciones de experimentación variaron en función del sistema a analizar. En el caso de los nanocompuestos de PCL, se realizaron barridos dinámicos e isoterms. Los barridos dinámicos constaban de una primera etapa de calentamiento a  $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  entre  $-60 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  seguida de una etapa isoterma de 10 min para conseguir la fusión completa del material que permite destruir su historia térmica. Posteriormente, las muestras fueron sometidas a un enfriamiento brusco desde el fundido hasta  $-60 \text{ }^\circ\text{C}$  manteniéndolas a esa temperatura durante 5 minutos, lo que asegura que todo el material haya alcanzado dicha temperatura. Y finalmente, se programó un calentamiento similar al inicial, a partir del cual se calcularon las temperaturas y entalpías pertinentes. A partir de los termogramas dinámicos se han obtenido las temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ), las temperaturas de fusión ( $T_m$ ), y las entalpías de fusión ( $\Delta H_m$ ). La temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , fue determinada en el valor medio del cambio de la capacidad calorífica durante la transición. La temperatura de fusión,  $T_m$ , fue calculada en el máximo de la endoterma de fusión y la entalpía de fusión,  $\Delta H_m$ , fue evaluada a partir del área del pico de fusión.

Para el estudio de la cristalización isotérmica se realizaron barridos dinámicos hasta temperaturas por encima de las de fusión, lo que permitió destruir la historia térmica del material. Tras ello, las muestras fueron sometidas a un enfriamiento brusco desde el fundido hasta las temperaturas de cristalización correspondientes, y donde las muestras fueron mantenidas el tiempo necesario hasta completarse el proceso. De estos termogramas se

obtuvieron los tiempos medios de cristalización ( $\tau_{1/2}$ ) a cada  $T_c$ .  $\tau_{1/2}$  se define como el tiempo en el que se ha alcanzado el 50 % de la cristalización y se calcula a partir del área de las exotermas de cristalización.

#### **2.3.2.6.2. Termogravimetría dinámica (TGA)**

El análisis termogravimétrico agrupa el conjunto de métodos que miden la variación que sufre el peso de una muestra sometida a un determinado tratamiento térmico. En general, la termogravimetría se ocupa de los procesos que van acompañados de cambios de peso en función de la temperatura o del tiempo en una atmósfera específica. Las curvas termogravimétricas son características de cada compuesto o sistema, debido a la secuencia singular de reacciones físico-químicas que se producen en determinados intervalos de temperatura, que son función de la estructura molecular de cada sustancia. Las variaciones de peso son el resultado de la ruptura y/o formación de enlaces físicos y químicos a temperaturas elevadas, que producen desprendimiento de materiales volátiles o productos de reacción más pesados. Con estas curvas se obtienen datos relacionados con la termodinámica y cinética de las reacciones químicas, de los mecanismos de reacción y de los productos intermedios y finales de reacción, por lo que proporcionan información cuantitativa en la preparación y caracterización de materiales<sup>41</sup>. Es interesante recalcar que es posible medir también el gradiente de variación de peso con la temperatura o el tiempo, es lo que se denomina como análisis termogravimétrico diferencial.

Las experiencias se realizaron en una termobalanza de *TA Instruments*, modelo *Q500*, que consta de una balanza electrónica colocada en el interior de un horno. El equipo está acoplado a un microprocesador donde se controla la temperatura del horno y se registran las variaciones en el peso que sufre la muestra.

#### **2.3.2.6.3. Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)**

La espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier analiza la interacción de los niveles de energía vibracionales de los enlaces covalentes

con la radiación infrarroja, por lo que permite detectar la presencia o ausencia de grupos funcionales.

La metodología utilizada para la realización de la espectroscopía infrarroja depende del tipo de muestra a analizar. Con muestras líquidas, el espectro se adquiere con el líquido colocado entre dos ventanas transparentes de una sal que no absorba en el infrarrojo (normalmente cloruro sódico). En el caso de muestras sólidas, el espectro puede hacerse en disolución, con un disolvente que absorba poco en el infrarrojo o incluso una vez que se haya eliminado por completo el disolvente obteniendo un filme, o bien en forma de dispersión sólida en bromuro potásico.

Las medidas de absorción infrarroja se han llevado a cabo en un espectrómetro FTIR *Nicolet Magna 560* realizando 64 barridos con una resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

Para los espectros realizados a varias temperaturas en el caso del sistema PCL/PPy (100, 150 y 200 °C) se ha utilizado una celda calefactora *Specac* acoplada al espectrómetro, con una precisión de  $\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Los espectros se realizaron tras un periodo de termostatación de 15 minutos a cada temperatura, con objeto de asegurar el equilibrio térmico de las muestras.

### **2.3.3. Técnicas para la Determinación Experimental de las Propiedades de Transporte**

A la hora de obtener de las propiedades de transporte a gases y vapores se pueden utilizar bien las técnicas de sorción o bien las técnicas de permeación. La principal diferencia entre estos dos tipos de técnicas radica en que las del primer tipo son técnicas donde se mide la cantidad del penetrante absorbido en un polímero mientras que en el segundo tipo se obtiene el flujo del mismo que atraviesa la membrana.

#### **2.3.3.1. Celda gravimétrica de permeabilidad**

La celda gravimétrica de permeabilidad es una técnica que permite determinar el coeficiente de permeabilidad directamente. La celda que se ha utilizado para realizar las medidas en esta tesis doctoral es de construcción sencilla y artesanal<sup>42</sup> y consta de dos piezas de teflón, material elegido por su

gran inercia química, lo cual permitirá por otro lado realizar medidas de permeación con cualquier tipo de disolventes orgánicos aunque, en este caso, se ha empleado únicamente con agua.

La parte de abajo de la celda es básicamente un pequeño contenedor donde se puede depositar una pequeña cantidad de un líquido llenándolo parcialmente. Un pequeño resalte permite colocar un filme polimérico de tamaño apropiado, quedando así cerrada la cavidad en la que se encuentra alojado el líquido y dejando un espacio libre para que se pueda establecer un equilibrio con el vapor procedente del mismo. La parte superior de la celda sirve para, mediante roscado, fijar firmemente la posición de la membrana polimérica y cerrar la celda. De esta manera, el vapor de agua sólo puede salir de la celda mediante la permeación a través de la membrana que se ha dispuesto para ello.

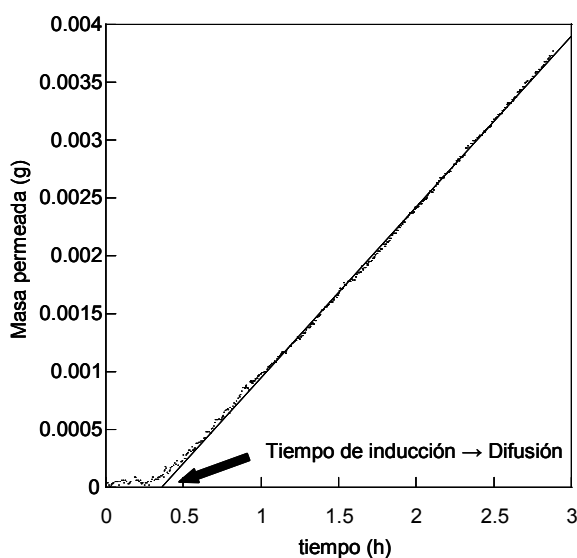
Para empezar con la medida, la celda se coloca en una balanza *Sartorius BP 210D* con una resolución de  $10^{-5}$  gramos, que está conectada a un ordenador donde se registran los datos de tiempo y pérdida de masa debido al vapor que ha permeado y salido de la celda. Todo el experimento se lleva a cabo en un armario termostatzado a 25 °C por medio de una resistencia.

Las medidas se llevaron a cabo con muestras previamente desgasificadas en estufa a vacío a 25 °C, y se repitieron 5 veces para cada mezcla con el fin de verificar la reproducibilidad de la medida.

#### Tratamiento de datos en la celda gravimétrica

La membrana separa la celda en dos entornos conteniendo vapor de agua a diferentes presiones o actividades, y dado que las presiones tienden a igualarse, el gas tratará de permear desde el lado de mayor presión hacia el lado opuesto de menor presión. En dichas condiciones, lo que se observa experimentalmente es que tras un cierto intervalo de tiempo, denominado tiempo de inducción, en el que no se detecta ninguna transmisión del penetrante a través de la película, la cantidad alojada en la celda va disminuyendo progresivamente hasta llegar a un estado estacionario de flujo constante.

Esta situación es particularmente interesante ya que ilustra claramente la diferencia entre el estado estacionario y el no estacionario de la permeación y es la base del método del tiempo de inducción, tiempo de retardo o *time-lag* para la determinación de los coeficientes de difusión, que se explica a continuación. En la Figura 2.8 aparece un ejemplo típico de permeación a través de un filme obtenido en la celda gravimétrica de permeabilidad.



**Figura 2.8.** Gráfica que se obtiene en la celda gravimétrica de permeación donde se observa el paso del estado no estacionario al estacionario.

De una gráfica como la mostrada en la Figura 2.8, se pueden obtener tanto el coeficiente de permeabilidad de la región del estado estacionario como el coeficiente de difusión a partir del tiempo de retardo. Si se trabaja con materiales que tienen un coeficiente de difusión muy alto usualmente no se puede obtener el tiempo de retardo con fiabilidad ya que está sometido a un gran error.

Desde el instante que el vapor de agua se pone en contacto con un lado de la membrana y antes de que se establezca el estado estacionario, el flujo y la concentración de penetrante en cualquier punto del filme varían con el tiempo. Si el coeficiente de difusión es constante y el permeante es eliminado en el lado de menor presión, entonces el flujo del permeante que la atraviesa viene dado analíticamente por la expresión<sup>43</sup>:

$$Q_t = \frac{D C_1}{\ell} \left( t - \frac{\ell^2}{6D} \right) - \frac{2 \ell C_1}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left( -\frac{D n^2 \pi^2}{\ell^2} t \right)$$

Ecuación 2.8

donde  $Q_t$  es la cantidad de vapor de agua que pasa a través del filme en el tiempo  $t$ ,  $C_1$  es la concentración en la parte de mayor presión, asumiendo que se alcanza un equilibrio instantáneo en dicha interfase,  $\ell$  es el espesor del filme y  $D$  es el coeficiente de difusión del penetrante en el filme. Cuando se ha alcanzado el estado estacionario, es decir, la concentración a ambos lados del filme polimérico es similar, se supone que el valor de  $t$  es lo suficientemente grande y por ello el valor de la exponencial prácticamente es despreciable. Por tanto, a tiempos largos, la expresión queda de la siguiente manera:

$$Q_t = \frac{D C_1}{\ell} \left( t - \frac{\ell^2}{6D} \right)$$

Ecuación 2.9

La extrapolación de esta recta hasta el eje de abscisas ( $t$ ) define una magnitud que se conoce como *tiempo de inducción* ( $\theta$ ) (véase Figura 2.8) cuyo interés reside en que es una magnitud directamente relacionada con el coeficiente de difusión a través de la relación<sup>43</sup>

$$\theta = \frac{\ell^2}{6D}$$

Ecuación 2.10

Como se ha reseñado anteriormente, del estado estacionario que se alcanza se puede lograr la magnitud WVTR (water vapour transmission rate), que está relacionado directamente con la permeabilidad. Esa WVTR puede calcularse a partir de las medidas experimentales según la Ecuación 2.11.

$$WVTR = 8.64 \cdot 10^5 \frac{pte \cdot \ell}{A(1 - a_{ext})}$$

Ecuación 2.11

siendo  $WVTR$  el flujo de vapor de agua que atraviesa el filme por unidad de tiempo en  $g \text{ mm} / (\text{m}^2 \text{ día})$ , donde  $pte$  se refiere a la pendiente de la relación



que existe entre el flujo de agua y el tiempo una vez alcanzado el estado estacionario,  $\ell$  al espesor del filme ( $\mu\text{m}$ ),  $A$  al área del filme que está expuesto al vapor de agua ( $2.54 \text{ cm}^2$ ) y  $a_{ext}$  a la humedad existente en la campana termostatzada en tanto por uno. Este último factor se introduce para tener en consideración que al otro lado de la membrana (lado en contacto con el aire), aunque en menor medida, también hay vapor de agua. Si en vez de trabajar con agua (presente en el ambiente) se trabajará con otro vapor usualmente no presente en la atmósfera no se debería de tener en cuenta este último parámetro.

La humedad se mide por medio de un higrómetro *HD 2017 TV* con exactitud de  $\pm 2.5 \%$  y que puede operar en el rango de  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Estrictamente *WVTR* no debe denominarse como coeficiente de permeabilidad, ya que no incluye la presión parcial del penetrante en el denominador, lo cual es un requisito derivado de su definición que se ha introducido en el Capítulo 1 de este trabajo, por lo que

$$P = \frac{WVTR}{p_v}$$

Ecuación 2.12

donde  $p_v$  es la presión de vapor de agua a la que se ha realizado el ensayo.

### **2.3.3.2. Celda manométrica de permeabilidad**

Otro equipo empleado para determinar el coeficiente de permeabilidad, en este caso de gases permanentes, está basado en el denominado método manométrico. Este método de permeación consiste en la medida de la presión que ejerce el gas permeado, una vez que éste alcanza lo que se denomina zona de baja presión. El gas permeado va a provocar, en esa zona, un aumento de presión que se mide experimentalmente en función del tiempo.

Se trata de un dispositivo artesanal, que se encuentra conectado a dos transductores de vacío por capacitancia, ambos modelo *Baratron 627B* de *MKS Instruments* que abarcan el rango desde  $0.001 - 1000 \text{ mbar}$ , con una precisión de  $0.15 \%$  en la medida y un transductor de presión por capacitancia, modelo *Baratron 740B* de *MKS Instruments* con un rango de medida de presión hasta  $8$

atmósferas, con una precisión de medida de  $\pm 1\%$  en la medida. Las medidas fueron realizadas a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  de temperatura controlado por un equipo *Conartec 4400*.

La celda propiamente dicha consiste en dos placas de acero inoxidable de  $2.85\text{ cm}$  de diámetro que forman una celda en cuyo interior se coloca una membrana de espesor conocido. Una vez cerrada la celda, ésta se ensambla, a través de conectores rápidos, a una línea por la que se hace vacío y a otra, por la que se produce la entrada del gas. Una vez hecho vacío en todo el sistema, se abre el paso de gas manteniendo constante su presión en la zona de alta presión mientras que el gas permeado pasa a una cámara de volumen constante registrándose un aumento progresivo de presión con la ayuda del transductor de presión. La presión constante de gas se mantiene hasta que se alcanza un estado estacionario, en el que no se observa variación de la pendiente de la gráfica presión frente a tiempo.

#### Tratamiento de datos en la celda manométrica

El cálculo de la permeabilidad, obtenido mediante medidas en este aparato, comienza con la definición del coeficiente de permeabilidad ( $P'$ ), definido como el número de moles gaseosos,  $N$ , que atraviese la membrana por unidad de tiempo,  $t$ , área,  $A$ , y gradiente de presión a una y otro lado del espesor,  $\ell$ , de la membrana ( $\Delta p / \ell$ ) (véase Ecuación 2.14).

$$P' = \frac{N}{t A \left( \frac{\Delta p}{\ell} \right)}$$

Ecuación 2.13

El número de moles de la ecuación anterior normalmente se exprese en función del volumen que ocupan, si el permeante fuera un gas ideal, en condiciones estándar de presión y temperatura ( $273.15\text{ K}$  y  $1\text{ atm}$ ):

$$V_{STP} = \frac{N R T_S}{p_S}$$

Ecuación 2.14

Por tanto, el número de moles gaseosos permeados por unidad de tiempo:

$$\frac{N}{t} = \frac{p_s V_s}{t R T_s} = \frac{\mu V_{STP}}{t}$$

Ecuación 2.15

donde  $\mu = \frac{p_s}{R T_s}$ . Habitualmente se trabaja con la llamada permeabilidad

equivalente:

$$P = \frac{P'}{\mu} = \frac{V_s \ell}{t A (p_a - p_b)}$$

Ecuación 2.16

tras sustituir  $\Delta p = p_a - p_b$ , donde  $p_a$  es la presión en la zona alta y  $p_b$  es la presión en la zona baja.

Cuando el gas atraviesa la membrana  $p_b$ , originalmente cero, empieza a crecer. Si el volumen muerto de esa zona de la presión baja es  $V_m$ , el número de moles de gas que entran en esa zona por unidad de tiempo.

$$\frac{N}{t} = \left( \frac{p_b}{t} \right) \frac{V_m}{R T} = \frac{B V_m}{R T}$$

Ecuación 2.17

siendo  $T$  la temperatura de medida y  $B$  la pendiente de la representación de la presión en el lado de la presión baja frente al tiempo cuando se alcanza el estado estacionario.

De las Ecuaciones 2.15 y 2.17 se deduce:

$$\frac{V_s}{t} = \frac{B V_m T_s}{T p_s}$$

Ecuación 2.18

que sustituida en la Ecuación 2.16 suponiendo que  $p_b \approx 0$  permite calcular la  $P$  de los datos experimentales según la Ecuación 2.19.

$$P = \frac{B V_m T_s \ell}{A T p_a p_s}$$

Ecuación 2.19

### 2.3.3.3. Balanza Cahn

La balanza Cahn es un dispositivo utilizado en el seguimiento de cinéticas de sorción. El uso de las balanzas, bien de espiral de cuarzo o bien de pesada<sup>44,45,46</sup> ha sido una de las técnicas más utilizadas tradicionalmente para la determinación de la sorción de gases y vapores sobre todo tipo de muestras.

El sistema de medida se basa en la compensación del par de fuerzas ejercido por el peso de la muestra sobre el brazo de la balanza, empleando para ello un electromotor situado en el punto donde se suspende el citado brazo de la balanza. Así, la corriente eléctrica aplicada al motor para conseguir dicha compensación es una medida directa del peso de la muestra.

La balanza Cahn utilizada en este estudio es una electrobalanza *D-200* con una resolución de 0.1 microgramos ( $10^{-7}$  gramos) cuya unidad de pesada está sujeta a un soporte antivibraciones, estando a su vez todo el conjunto en el interior de un armario termostatzado. El control de la temperatura en el mismo se realiza mediante un regulador automático *Conatec 4400* conectado a una resistencia de 1000 W que se regula por medio de un ventilador. Por otra parte, la presión de gas en el recinto se mide con un manómetro de capacitancia *Leybold Inficon CM3*, cuya precisión es de 1 mm Hg. La unidad de pesada está, además, conectada a una bomba de vacío *Varian DS102* y a una bala de dióxido de carbono de una pureza del 99.995 %, estos dispositivos pueden aislarse de la zona de medida mediante sendas válvulas.

El funcionamiento de este tipo de balanza es muy simple y el procedimiento que se sigue es el siguiente: se coloca la muestra polimérica en forma de filme de espesor homogéneo en uno de los cestillos y se abre la llave que conecta el sistema a la bomba de vacío. Una vez que la muestra haya desorbido y se alcance la pesada constante (dependiendo de la muestra el tiempo necesario varía), se aísla el sistema de la bomba de vacío y se tara la balanza. A continuación, se abre la bala de gas hasta alcanzarse en el interior del recinto la presión deseada y se procede a la toma de datos.

Lo que se observa es cómo va aumentando el peso de la muestra a medida que pasa el tiempo, lo que es registrado mediante el ordenador. El

experimento se da por terminado cuando se alcanza una pesada constante. La gráfica que proporciona el sistema es lo que denominamos una cinética de sorción, la cual necesita ser corregida ya que es necesario tener en cuenta dos efectos.

Una de las correcciones es la del empuje hidrodinámico ejercido por el gas sobre la muestra, debido al principio de Arquímedes, según el cual todo cuerpo sumergido en un fluido experimenta una fuerza vertical y hacia arriba equivalente al peso del volumen de fluido desalojado. Esta corrección es necesaria dado que en el momento de la tara de la balanza aún no se ha introducido el gas en el interior de la misma.

De hecho, el efecto del empuje hidrodinámico puede ser tan acusado que dependiendo del peso del filme a analizar, su capacidad de sorción y la presión aplicada, toda la cinética de sorción puede transcurrir en valores negativos.

El empuje hidrodinámico se calcula mediante la Ecuación 2.20 donde se tienen en cuenta las condiciones en las que se ha realizado la medida y se asume que el penetrante que se ha introducido en la balanza se comporta como un gas ideal, pues se trabaja a presiones relativamente bajas

$$m_e = \frac{P_{gas} \frac{m_{pol}}{\rho_{pol}} PM_{gas}}{RT}$$

Ecuación 2.20

donde  $P_{gas}$  es la presión de gas que se ha introducido en la balanza,  $m_{pol}$  es la masa de la muestra polimérica a ensayar,  $\rho_{pol}$  es la densidad en  $\text{g/cm}^3$  de la muestra,  $PM_{gas}$  es el peso molecular del gas que se ha ensayado,  $R$  es la constante de los gases ideales y  $T$  es la temperatura a la que se ha realizado el ensayo en grados Kelvin.

La otra corrección que es necesario aplicar es la correspondiente a la sorción del gas en la propia balanza, lo que se denomina como sorción del blanco. Esto ocurre debido a que los componentes de la balanza que están en contacto con el gas que se introduce pueden absorber algo de ese gas. Este

blanco se debe realizar en las mismas condiciones de presión y temperatura a las que se realiza la medida pero sin muestra en el interior de la balanza.

Una vez calculadas las dos correcciones, utilizando la Ecuación 2.21 se calcula la masa real absorbida por la muestra ensayada:

$$m_e = m_{abs} + m_E - m_{blanco}$$

Ecuación 2.21

donde  $m_{abs}$  es la masa que ha quedado registrada en el ordenador que está conectado a la balanza Cahn,  $m_e$  corresponde a la masa de empuje que se ha calculado mediante la Ecuación 3.1 y  $m_{blanco}$  es la masa que se registró en la sorción del blanco. Con todo esto se obtiene la  $m_{real}$ , que representando frente al tiempo nos proporciona una figura similar a la Figura 2.9 con los valores reales.

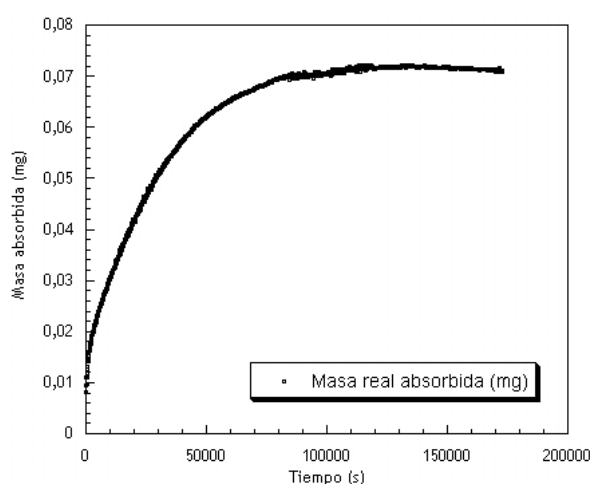


Figura 2.9. Curva típica de la balanza Cahn.

Se observa que al principio de la gráfica tenemos una ganancia rápida de masa en poco tiempo y luego se llega a un *plateau* o equilibrio. De la curva hasta el equilibrio es de donde se obtiene el valor del coeficiente de difusión, mientras que del estado de equilibrio se obtiene lo que denominamos  $M_{\infty}$  que nos indica la masa de gas absorbida por el polímero en el equilibrio en las condiciones específicas del ensayo.

#### Tratamiento de datos en la balanza Cahn

Una vez que se tiene el  $M_{\infty}$ , la masa de gas en el equilibrio, la ecuación que se utiliza para conocer la concentración de gas absorbido por el polímero

es la Ecuación 2.22 donde  $C$  es la concentración máxima de gas absorbida por el polímero en  $\text{cm}^3_{\text{STP}}/\text{cm}^3_{\text{pol}}$ , 22414 es el factor de conversión para obtener  $\text{cm}^3_{\text{STP}} / \text{mol}$  suponiendo que se trabaja con gases ideales en las condiciones estándar de 0 °C y 1 atm de presión y  $M_{\infty}$  es la masa máxima del gas absorbido por el polímero en miligramos.

$$C \left[ \frac{\text{cm}^3_{\text{STP}}}{\text{cm}^3_{\text{pol}}} \right] = \frac{22414 \frac{M_{\infty}}{PM_{\text{gas}}}}{\frac{m_{\text{pol}}}{\rho_{\text{pol}}}}$$

Ecuación 2.22

Sin embargo, dicha concentración obtenida mediante la Ecuación 2.12 dependerá de la presión de penetrante ejercida, por lo que es más interesante calcular lo que denominamos como coeficiente de solubilidad  $S$  en  $\text{cm}^3_{\text{STP}} / (\text{cm}^3_{\text{pol}} \text{ cm Hg})$ , partiendo de la concentración  $C$  anteriormente obtenida y de la presión  $p$  en cm Hg de penetrante que se ha introducido en la balanza, como se muestra en la Ecuación 2.23.

$$S = \frac{C}{p}$$

Ecuación 2.23

El otro parámetro que caracteriza el transporte de gas a través de un filme es el coeficiente de difusión,  $D$ . Para obtenerlo, es necesario resolver la segunda ley de Fick que ya ha sido introducida anteriormente en el Capítulo 1. Una de las maneras para simplificar la resolución de la segunda ley de Fick es trabajar con filmes poliméricos delgados, por lo que se considera que la difusión sólo ocurre en el eje perpendicular al plano y que la difusión que ocurre en los bordes es despreciable respecto al que se da en ese eje. Considerando todo esto se pueden escribir las siguientes expresiones

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-(2n+1)^2 \pi^2 D t}{\ell^2}\right)$$

Ecuación 2.24

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\ell} \left( \frac{D t}{\pi} \right)^{0.5} + \frac{8}{\ell} (D t)^{0.5} \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \left( \frac{n \ell}{2 (D t)^{0.5}} \right)$$

Ecuación 2.25

donde la Ecuación 2.24 converge rápidamente a tiempos largos mientras que la Ecuación 2.25 converge a tiempos cortos. En las dos ecuaciones  $M_t$  es la masa de penetrante absorbida en el tiempo  $t$ ,  $M_\infty$  es la masa absorbida cuando el tiempo es  $\infty$  o en el equilibrio,  $\ell$  es el espesor del filme polimérico y  $D$  es el coeficiente de difusión. Los métodos, que se describen a continuación, se emplean para obtener el coeficiente de difusión y se basan en las dos ecuaciones anteriores.

Método de tiempos cortos: Utilizando el primer término de la Ecuación 2.24 en tiempos suficientemente cortos se obtiene

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\ell} \left( \frac{D t}{\pi} \right)^{0.5}$$

Ecuación 2.26

de donde el coeficiente de difusión se obtiene de la pendiente resultante de la gráfica  $M_t/M_\infty$  vs  $t^{0.5}$ . Este método es utilizado cuando se alcanza el 50 % de la masa total absorbida en tiempos relativamente cortos.

Método de tiempos largos: En este caso se hace una aproximación del primer término de la Ecuación 2.24 a tiempos suficientemente largos obteniendo

$$\ln \left( 1 - \frac{M_t}{M_\infty} \right) = \ln \left( \frac{8}{\pi^2} \right) - \frac{\pi^2 D t}{\ell^2}$$

Ecuación 2.27

de donde se obtiene el coeficiente de difusión de la pendiente de  $\ln \left( 1 - \frac{M_t}{M_\infty} \right)$  vs  $t$ . En este método, la importancia de los datos es mayor cuando éstos se encuentran entre el 50-90 % de la masa total.

Método híbrido<sup>47</sup>: Este método tiene en cuenta tanto la expresión que se utiliza en el método de tiempos cortos como la expresión que se utiliza en la



expresión de tiempos largos. El método híbrido consta de una ecuación tipo a la de la Figura 2.10 que da mayor importancia en tiempos cortos de la cinética a la expresión de tiempos cortos mientras que a tiempos largos de la cinética da más importancia a la expresión de tiempos largos.

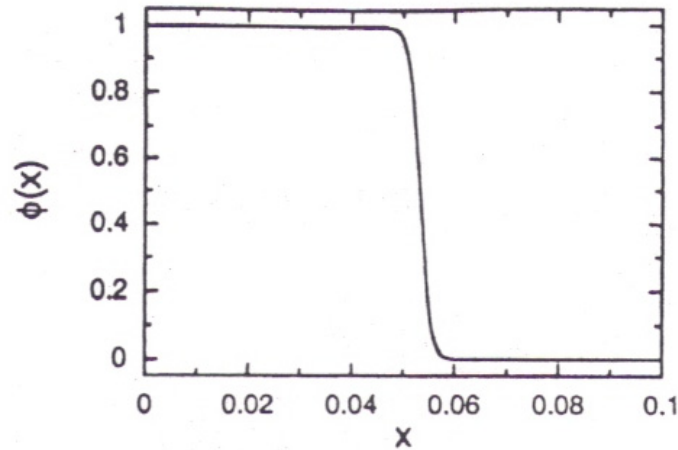


Figura 2.10. Curva típica de la balanza Cahn.

La ecuación matemática que propuso Balik<sup>47</sup> para el método híbrido, es

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \phi(x) f(x) + [1 - \phi(x)] g(x)$$

Ecuación 2.28

donde  $x = Dt/l^2$ ,  $f(x) = 4(x/\pi)^{0.5}$  (aproximación a tiempos cortos),  $g(x) = 1 - (8/\pi^2) \exp(-\pi^2 x)$  (aproximación a tiempos largos) y  $\phi(x)$  es una función donde contribuyen cada una de las dos funciones anteriores. Idealmente la función de  $\phi(x)$  viene definida por

$$\begin{aligned} \phi(x) &= 1 & x \leq 0.05326 \\ \phi(x) &= 0 & x > 0.05326 \end{aligned}$$

Ecuación 2.29

La introducción de una función discontinua en el software de análisis de datos complicaría la resolución y por ello se utiliza la conocida ecuación de Fermi<sup>48</sup> que se adecua al tipo de función propuesto por Balik

$$\phi(x) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{x - a}{b}\right)}$$

Ecuación 2.30

donde la transición de  $\phi(x)$  del valor de 1 al valor de 0 ocurre cuando  $x = a$  y la anchura de la región de la transición nos viene dado por  $b$ . Idealmente  $b$  debería tener un valor muy pequeño. Sin embargo si el valor es extremadamente bajo puede ocurrir que los valores del término de la exponencial de la Ecuación 2.29 sean tan grandes que nos lleven a un error durante la regresión. Por todo esto, el valor de  $b$  suele estar entre 0.001-0.004.

Como se ha observado, hasta el momento se han descrito tres métodos diferentes para la obtención del coeficiente de difusión. La utilización de cualquiera de ellos será posible siempre que el ajuste realizado por el método sea adecuado. Con esto, se quiere anticipar que, en cada caso, se utilizará el método que mejor ajuste la cinética en estudio.

Dado que este dispositivo no mide permeabilidades, la única alternativa es, tal y como ya se explicó en el Capítulo 1 y en condiciones adecuadas, estimar el coeficiente de permeabilidad a partir del coeficiente de difusión y del coeficiente de solubilidad según la Ecuación 2.31:

$$P = D \cdot S$$

Ecuación 2.31

#### **2.3.3.4. Balanza Hiden**

La base fundamental de este sistema es muy similar a la balanza Cahn que se acaba de describir, pero a diferencia de aquélla que estaba construida con acero y vidrio, la construcción de ésta es en acero inoxidable, por ello permite trabajar hasta 20 bar de presión.

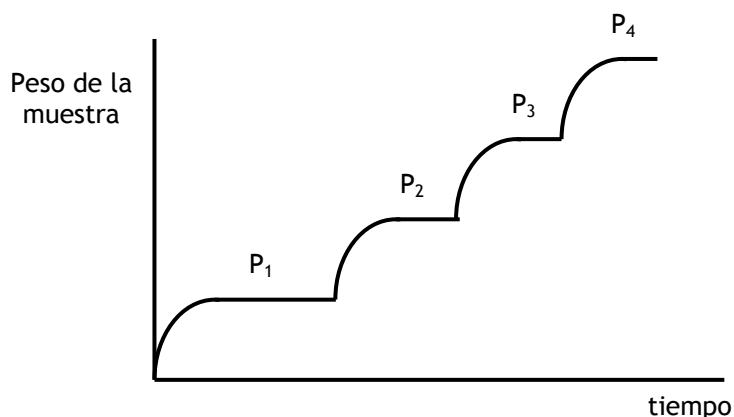
La balanza Hiden se compone de cavidades y electroválvulas de gran complejidad conectadas a una balanza romana, muy semejante a la balanza Cahn, una bomba rotatoria conectada a una bomba turbomolecular, para obtener niveles de vacío de hasta  $10^{-8}$  mbar, un baño termostático, el cual nos ayuda a tener la muestra a la temperatura deseada y un ordenador donde se registra en todo momento la ganancia de peso, la presión y la temperatura a la que se realiza la medida entre otros parámetros.

Las medidas se han llevado a cabo en una balanza IGA (*Intelligent Gravimetric Analyser*) de *Hiden Analytical Anti-condensation system* (véase Figura 2.32). La temperatura ha sido controlada por el equipo *Lauda Ecoline Staredition RE206* y la presión por una bomba turbomolecular *Varian DS102 V-70*.

Antes de explicar cómo se llevan a cabo las medidas en esta balanza, es oportuno recordar que por medio de la balanza Hiden se realizan cinéticas consecutivas con la misma muestra de forma automatizada (como las que se realizaban con la balanza Cahn) y con el conjunto de ellas se logra la isoterma. Esto es así debido a que en esta balanza se trabaja sin desorciones intermedias, siendo ésta una ventaja a la hora de trabajar con ella, pues el ahorro de tiempo en las diversas desorciones es un dato a tener en cuenta, y una de las principales diferencias existentes entre las dos balanzas.

Para llevar a cabo las medidas, las muestras son desgasificadas hasta conseguir una pesada constante. El resto de la experimentación está automatizado, pues se programan al inicio las diferentes presiones a las que se quiere trabajar. Se introduce el gas o vapor, según el penetrante a analizar, y se registra la ganancia de peso sufrida por la muestra desde la entrada de gas hasta que el sistema estima que se ha alcanzado un porcentaje de la cantidad disuelta en equilibrio. Dicho porcentaje se fija previamente y en este caso ha sido el 99 %. Se vuelve a incrementar o disminuir la presión para llevar a cabo la siguiente cinética y así, sucesivamente, hasta completar la isoterma previamente programada.

En realidad, lo que se obtiene de una balanza Hiden es la gráfica que se muestra en la Figura 2.11 donde se muestran las diferentes cinéticas que se han obtenido a distintas presiones y de cada cinética individual se puede obtener sus correspondientes coeficientes de difusión y solubilidad. De los *plateaus* de las diferentes cinéticas se toman los valores de masa absorbida en el equilibrio y con dichos valores se obtiene la isoterma.



**Figura 2.11.** Cinéticas de absorción típicas de la balanza Hiden a distintas presiones de penetrante.

Del mismo modo que en la balanza Cahn, en la balanza Hiden también se ha de realizar la corrección debida al empuje hidrodinámico. Por ello, la masa de penetrante absorbida en el tiempo  $t$  se calcula con la siguiente expresión

$$m_t = m_0 + \Delta m - DR + m_E \tag{Ecuación 2.32}$$

donde  $m_0$  es la masa de la muestra que se ha introducido al principio,  $\Delta m$  es la variación de masa de una presión a la siguiente presión,  $DR$  es la masa de la muestra una vez que se ha desgasificado o lo que se llamaría muestra seca y  $m_E$  es la masa correspondiente al empuje hidrodinámico (explicada anteriormente en la balanza Cahn). La estimación de la masa absorbida en el equilibrio ( $m_\infty$ ) se consigue ya que el sistema es capaz de ajustar la cinética a una ecuación de Avrami, que tiene la siguiente forma de la Ecuación 2.33, a medida que ésta está teniendo lugar

$$m_t = m_0 + \Delta m \left( 1 - \exp \left( \frac{-(t - t_0)^y}{k} \right) \right) \tag{Ecuación 2.33}$$

donde  $k$  es un factor de tiempo y se expresa en s y el valor de  $y$  puede variar entre 0-1. Si se da el caso de que el valor es  $y=1$  la predicción da lugar a un comportamiento fickiano pero en todos los demás casos se está alejando de dicho comportamiento. El software aplica el método de mínimos cuadrados para ajustar la cinética, véase la Ecuación 2.34, y cuando la masa absorbida llegue al porcentaje predeterminado citado antes (99.0 %) de la masa

estimada, el sistema da por terminada esa cinética y pasa a realizar la medida a otra presión concreta

$$\sum_{i=1}^n [y(\text{real}) - y(\text{teórico})]^2 = \text{mínimo}$$

Ecuación 2.34

Debe reseñarse que el coeficiente de difusión en este dispositivo a una presión dada, se calcula para el proceso en el cual la presión cambia desde una presión inicial, distinta de cero, y con una concentración del penetrante en la muestra hasta otra presión final y otra concentración, a diferencia de la balanza Cahn donde la presión y concentración iniciales son siempre cero. Por tanto, solamente a la primera presión programada ambos coeficientes son estrictamente comparables. No obstante, dependiendo del sistema membrana/penetrante si el coeficiente de difusión obtenido a distintas presiones toma un valor constante esa diferencia no tiene importancia<sup>49</sup>.

#### Tratamiento de datos en la balanza Hiden

A la hora de calcular las concentraciones máximas que absorbe el material, el propio software proporciona el valor de la concentración en mmol de penetrante/g polímero frente a la presión ejercida (mbar) sobre la muestra. Una vez que se tienen estos datos se puede observar el comportamiento de la sorción en el sistema estudiado. Posteriormente, se podrá obtener el coeficiente de solubilidad siguiendo los pasos que se han expuesto en la balanza Cahn teniendo en cuenta la Ecuación 2.23.

Cuando se trabaja con vapor de agua o algún vapor de un disolvente, las ecuaciones que se utilizan difieren un poco de las que se han mostrado hasta el momento. Habitualmente en estos casos se calcula el coeficiente de solubilidad  $S_w$  por medio de la siguiente expresión<sup>49</sup>:

$$S_w \left[ \frac{g}{g \text{ atm}} \right] = \frac{m_\infty}{m_{pol} p_0 a}$$

Ecuación 2.35

donde  $m_{\infty}$  es la masa máxima de penetrante absorbida en gramos,  $m_{pol}$  es la masa de la muestra,  $p_0$  es la presión de saturación del vapor en atm y  $a$  es la actividad a la que se ha realizado el ensayo.

Para el cálculo del coeficiente de difusión se puede utilizar el propio software, que nos proporciona el valor de  $k$  en segundos y se relaciona con el coeficiente de difusión de la siguiente manera:

$$D \left[ \frac{cm^2}{s} \right] = \frac{1}{k} \cdot \frac{\ell^2}{\pi^2}$$

Ecuación 2.36

La Ecuación 2.36 está relacionada con el método de tiempos largos que se ha descrito más ampliamente en el apartado referido a la balanza Cahn.

Se ha comprobado que en algunas ocasiones, como en el CO<sub>2</sub>, debido a varias razones (baja absorción, cinéticas no fickianas, o por la propia dispersión en los datos), el software no es capaz de ajustar adecuadamente las cinéticas. En ese caso, se ha considerado oportuno recurrir a los ajustes citados en la balanza Cahn (tiempos cortos, largos y método híbrido) a la hora de seleccionar el más apropiado a la hora de determinar el coeficiente de difusión.

Por último, se puede estimar el valor del coeficiente de permeabilidad utilizando la Ecuación 2.31 debido a que se han logrado los coeficientes de solubilidad y de difusión, como ya se ha descrito anteriormente.

### 2.3.3.5. Permeador Mocon

El permeador *MOCON OX-TRAN modelo 2/21* permite determinar la permeabilidad al oxígeno hasta cantidades no detectadas por otros permeadores.

El equipo consta de un módulo constituido por dos células que permite realizar medidas de dos membranas de forma simultánea, y de un detector electroquímico que presenta una gran sensibilidad al oxígeno que atraviesa el filme. El módulo empleado para este trabajo es el *MD Master*. Además, pueden realizarse medidas a presión atmosférica con temperaturas de trabajo entre 25 - 45 °C y humedades relativas entre 0 - 90 %.

La celda de medida del permeador está dividida en dos partes y fuertemente sellada para evitar cualquier tipo de fuga de gas en su interior. Su diseño permite estudiar filmes de hasta 50 cm<sup>2</sup> de área. Durante la medida, el oxígeno está continuamente pasando por la mitad exterior de la celda mientras el gas portador, que es una mezcla de nitrógeno e hidrógeno, circula por la parte interior.

El gas portador, que fluye a un lado de la membrana, arrastra el oxígeno permeado y alcanza el sensor de oxígeno, cuyo funcionamiento es muy similar al de una pila de combustible. Esto quiere decir que el hidrógeno del gas portador reacciona con el oxígeno permeado produciendo una corriente eléctrica proporcional al flujo de oxígeno permeado a través de la membrana. Previamente a la entrada en la celda, el gas portador es purificado utilizando un catalizador que permite eliminar de forma adecuada el oxígeno del mismo. De esta manera, el flujo medido por el sensor proviene exclusivamente del oxígeno permeado a través de la membrana.

#### Tratamiento de datos en el permeador MOCON

A partir del dato de flujo medido por el sensor se calcula el valor de la permeabilidad del material. El programa informático del equipo proporciona directamente el valor de la transmisión de oxígeno (OTR, volumen de gas en cm<sup>3</sup> por unidad de superficie en m<sup>2</sup>) de la membrana por el tiempo en días y el espesor de la muestra en milésimas de pulgada. Esta expresión está relacionada con el coeficiente de permeabilidad según la Ecuación 2.37.

$$P [\text{Barrer}] = \text{OTR} \left[ \frac{\text{cm}^3 \text{ mil}}{\text{m}^2 \text{ día}} \right] * \frac{0.29398}{p [\text{mm Hg}]}$$

Ecuación 2.37

Siendo  $p$  la presión de trabajo y 0.29398 el factor de conversión para obtener la permeabilidad en unidades de Barrer.

## 2.4. BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup> A.Schindler, Y.M.Hibionda, C.G.Pitt, *Aliphatic polyesters III, molecular weight and molecular weight distribution in alcohol-initiated polymerizations of  $\epsilon$ -caprolactone*, Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, **1982**, 20 (2), 319-326.
- <sup>2</sup> M.Zubitur, A.Fernández, A.Mugica, M.Cortázar, *Novel nanocomposites based on poly(p-dioxanone) and organically modified clays*, Physica Status Solidi A, **2008**, 6, 1515-1520.
- <sup>3</sup> J.Kim, D.Sohn, Y.Sung, E.R.Kim, *Fabrication and characterization of conductive polypyrrole thin film prepared by in situ vapor-phase polymerization*, Synthetic Metals, **2003**, 132 (3), 309-313.
- <sup>4</sup> D.V.Andreeva, Z.Pientka, L.Brozová, M.Bleha, G.A.Polotskaya, G.k.Elyashevich, *Effect of polymerization conditions of pyrrole on formation, structure and properties of high gas separation thin polypyrrole films*, Thin Solid Films, **2002**, 406 (1-2), 54-63.
- <sup>5</sup> www.veeco.com
- <sup>6</sup> A.González Vives, Tesis Doctoral, “*Miscibilidad y propiedades de transporte de mezclas de poli(3-hidroxitirato) (PHB)*”, UPV/EHU, San Sebastián, **2002**.
- <sup>7</sup> R.Simha, *Configurational Thermodynamics of the Liquid and Glassy Polymeric States*, Macromolecules, **1977**, 10 (5), 1025-1030.
- <sup>8</sup> A.A.Bondi, *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Crystals*. Wiley & Sons, New York, **1960**.
- <sup>9</sup> B.Haldar, R.M.Singru, S.Chandra, *Positron annihilation lifetime studies of free volume in a polymer electrolyte PEO complexed with NH4I*, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, **1998**, 36 (6), 969-976.
- <sup>10</sup> T.Suzuki, Y.Oki, M.Numajiri, T.Miura, K.Kondo, Y.Ito, *Positron annihilation in irradiated and unirradiated polyethylenes*, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, **1992**, 30 (6), 517-525.
- <sup>11</sup> E.E.Abdel-Hady, *Positron annihilation lifetime study of irradiated and deformed low density polyethylene*, Polymer Degradation and Stability, **2003**, 80 (2), 363-368.



- <sup>12</sup> G.Dlubek, J.Pionteck, V.Bondarenko, G.Pompe, Ch.Taesler, K.Petters, R.Krause-Rehberg, *Positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) for interdiffusion studies in dispersed blends of compatible polymers: A quantitative analysis*, *Macromolecules*, **2002**, 35 (16), 6313-6323.
- <sup>13</sup> P.Hautojärvi, C.Corbil, *Positron spectroscopy of defects in metals and semiconductors*, *Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"*, **1995**, 125th(Positron Spectroscopy of Solids), 491-532.
- <sup>14</sup> M.D.Zipper, A.J.Hill, *The application of positron annihilation lifetime spectroscopy to the study of glassy and partially crystalline materials*, *Materials Forum*, **1994**, 18, 215-33.
- <sup>15</sup> R.G.de Sousa, *Positron annihilation: A technique for studying the microstructural characterization of polymers*, *Revista de Plásticos Modernos*, **2004**, 88 (579), 265-272.
- <sup>16</sup> L.B.Liu, D.Gidley, A.F.Yee, *Effect of cyclic stress on structural changes in polycarbonate as probed by positron annihilation lifetime spectroscopy*, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **1992**, 30 (3), 231-238.
- <sup>17</sup> J.Algers, R.Suzuki, T.Ohdaira, F.H.J.Maurer, *Free volume and density gradients of amorphous polymer surfaces as determined by use of a pulsed low-energy positron lifetime beam and PVT data*, *Macromolecules*, **2004**, 37 (11), 4201-4210.
- <sup>18</sup> M.E.S.R.E.Silva, J.C.Machado, V.Mano, G.G.Silva, *Positron annihilation and differential scanning calorimetry studies of polyacrylamide and poly(dimethylacrylamide)/poly(ethylene glycol) blends*, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **2003**, 41 (13), 1493-1500.
- <sup>19</sup> L.Brambilla, G.Consolati, R.Gallo, F.Quasso, F.Severini, *Environmental degradation of isotactic polypropylene plates as studied by positron annihilation lifetime spectroscopy*, *Polymer*, **2003**, 44 (4), 1041-1044.
- <sup>20</sup> A.Buttafava, G.Consolati, L.di Landro, M.Mariani,  *$\gamma$ -Irradiation effects on poly(ethylene terephthalate) studied by positron annihilation lifetime spectroscopy*, *Polymer*, **2002**, 43 (26), 7477-7481.
- <sup>21</sup> Y.C.Jean, *Positron annihilation spectroscopy for chemical analysis: A novel probe for microstructural analysis of polymers*, *Microchemical Journal*, **1990**, 42 (1), 72-102.

- <sup>22</sup> B.G.Hogg, G.M.Laidlaw, V.I.Goldanskii, V.P.Shantarovich, *Table of positron annihilation data*, Atomic Energy Review, **1968**, 6 (1), 149-212.
- <sup>23</sup> .F.Magalhaes, J.C.Abbé, C.Duplatre, *Formation of positronium and kinetics of its quenching reactions in benzene solutions*, Chemical Physics, **1989**, 136 (1), 141-149.
- <sup>24</sup> Y.P.Yampol'skii, V.P.Shantorovich, F.P.Chernyakovskii, A.I.Kornilov, N.A.Plate, *Estimation of free volume in poly(trimethylsilylpropyne) by positron annihilation and electrochromism methods*, Journal of Applied Polymer Science, **1993**, 47 (1), 85-92.
- <sup>25</sup> G.Consolati, I.Genco, M.Pegoraro, L.Zanderighi, *Positron annihilation lifetime (PAL) in poly[1-(trimethylsilyl)propyne] (PTMSP): free volume determination and time dependence of permeability*, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, **1996**, 34 (2), 357-367.
- <sup>26</sup> T.C.Merkel, Z.He, I.Pinnau, B.D.Freeman, P.Meakin, A.J.Hill, *Sorption and transport in Poly(2,2-bis(trifluoromethyl)-4,5-difluoro-1,3-dioxole-co-tetrafluoroethylene) containing nanoscale fumed silica*, Macromolecules, **2003**, 36 (22), 8406-8414.
- <sup>27</sup> M.Eldrup, D.Lightbody, J.N.Sherwood, *The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid*, Chemical Physics, **1981**, 63 (1-2), 51-58.
- <sup>28</sup> H.Nakanishi, S.J.Wang, Y.C.Jean, *International Symposium positron annihilation studies of fluids*, S.C.Sharma Ed., World Scientific Publications, Singapore, **1988**.
- <sup>29</sup> D.M.Schrader, Y.C.Jean, *Introduction to positron and positronium chemistry*, Studies in Physical and Theoretical Chemistry, **1988**, 57, 1-26.
- <sup>30</sup> Y.Y.Wang, H.Nakanishi, Y.C.Jean, T.C.Sandreczki, *Positron annihilation in amine-cured epoxy polymers - pressure dependence*, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, **1990**, 28 (9), 1431-1441.
- <sup>31</sup> Y.C.Jean, *Free-volume mean sizes of polymers probed by positron annihilation spectroscopy: a correlation of results obtained by PAL and by ACAR methods*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, **1991**, 56-57 (1), 615-617.

- <sup>32</sup> J.Liu, Q.Deng, Y.C.Jean, *Free-volume distributions of polystyrene probed by positron annihilation: comparison with free-volume theories*, *Macromolecules*, **1993**, 26 (26), 7149-7155.
- <sup>33</sup> H.L.Li, Y.Ujihira, A.Nanasawa, Y.C.Jean, *Estimation of free volume in polystyrene-polyphenylene ether blend probed by the positron annihilation lifetime technique*, *Polymer*, **1999**, 40 (2), 349-355.
- <sup>34</sup> M.Welander, F.H.J.Maurer, *Decrease in o-Ps formation in polymers during positron lifetime measurements*, *Materials Science Forum*, **1992**, 105-110, 1811-1814.
- <sup>35</sup> L.X.Li, M.C.Boyce, *On the measurement of structural relaxation in polymers using positron annihilation lifetime spectroscopy*, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **1993**, 31 (7), 869-873.
- <sup>36</sup> P.Kindl, G.Reiter, *Investigations on the low-temperature transitions and time effects of branched polyethylene by the positron lifetime technique*, *Physica Status Solidi A: Applied Research*, **1987**, 104 (2), 707-713.
- <sup>37</sup> [www.miller-design.com](http://www.miller-design.com)
- <sup>38</sup> F.M.Smits, *Measurement of sheet resistivities with the four point probe*, *Bell System Technical Journal*, **1958**, 37, 711-718.
- <sup>39</sup> P.Gabbott, *Principles and Applications of Thermal Analysis*, Blackwell, Oxford, U.K., 1, **2008**.
- <sup>40</sup> M.Reading, D.J.Hourston, *Modulated temperature differential scanning calorimetry: theoretical and practical applications in polymer characterisation*, Springer, Dordrecht, Netherlands, **2006**.
- <sup>41</sup> M.E.Brown, *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **2001**.
- <sup>42</sup> C.J.Guo, D.De Kee, B.Harrison, *Diffusion of organic solvents in rubber membranes measured via a new permeation cell*, *Journal of Applied Polymer*, **1995**, 56 (7), 823-829.
- <sup>43</sup> J.Crank, *The mathematics of diffusion*, 2<sup>nd</sup> Ed., Clarendon Press, Oxford, **1975**.
- <sup>44</sup> S.A.Stern, U.M.Vakil, G.R.Mauze, *The solution and transport of gases in poly(n-butyl methacrylate) in the glass transition region. I. Absorption-*

*desorption measurements*, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, **1989**, 27 (2), 405-429.

- <sup>45</sup> S.X.Cheng, T.S.Chung, R.Wang, R.H.Vora, *Gas-sorption properties of 6FDA-durene/1,4-phenylenediamine (pPDA) and 6FDA-durene/1,3-phenylenediamine (mPDA) copolyimides*, Journal of Applied Polymer Science, **2003**, 90 (8), 2187-2193.
- <sup>46</sup> J.Seo, C.Lee, W.Jang, S.Sundar, H.Han, *Water sorption and diffusion behaviors in composite films of poly(ether imide) and bismaleimide*, Journal of Applied Polymer Science, **2006**, 99 (4), 1692-1697.
- <sup>47</sup> C.M.Balik, *On the extraction of diffusion coefficients from gravimetric data for sorption of small molecules by polymer thin films*, Macromolecules, **1996**, 29 (8), 3025-3029.
- <sup>48</sup> C.Kittel, *Introduction to Solid State Physics*; Ed. Wiley & Sons, New York **1968**, 205.
- <sup>49</sup> J.A.Alfageme, M.Iriarte, J.J.Iruin, A.Etxeberria, C.Uriarte, *Water-transport properties in polyetherimide blends with a liquid crystal polymer*, Journal of Applied Polymer Science, **1999**, 73 (3), 323-332.





<b>3. NANOCOMPUESTOS DE POLICAPROLACTONA.....</b>	<b>142</b>
3.1. INTRODUCCIÓN .....	142
3.2. PREPARACIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS .....	142
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA VERMICULITA-ETHOQUAD® (VMT-ETO) .....	143
3.3.1. Análisis de la arcilla mediante difracción de rayos X a altos ángulos (WAXS).....	143
3.3.2. Estudio de estabilidad térmica de la arcilla mediante termogravimetría dinámica (TGA) .....	145
3.3.3. Análisis de la arcilla mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	156
3.4. DISPERSIÓN DE VMT-ETO EN LOS NANOCOMPUESTOS DE PCL: ESTRUCTURA Y MORFOLOGÍA .....	157
3.4.1. Análisis visual de los nanocompuestos.....	158
3.4.2. Análisis de la dispersión de la arcilla mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).....	159
3.4.3. Análisis de los nanocompuestos mediante difracción de rayos X a altos ángulos (WAXS) .....	160
3.4.4. Análisis de los nanocompuestos por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....	162
3.4.5. Análisis de los nanocompuestos mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX).....	165
3.5. EFECTO DE LA VMT-ETO EN LAS PROPIEDADES DE LA PCL .....	168
3.5.1. Propiedades Térmicas.....	168
3.5.1.1. <i>Estabilidad térmica de los nanocompuestos mediante termogravimetría dinámica (TGA).....</i>	<i>168</i>
3.5.1.2. <i>Estudios isoterms y dinámicos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....</i>	<i>172</i>
3.5.1.3. <i>Morfología y crecimiento de los cristales mediante termomicroscopía óptica (TOA).....</i>	<i>179</i>
3.5.2. Propiedades de Transporte de los Filmes obtenidos a partir de Nanocompuestos con VMT-ETO .....	181
3.5.2.1. <i>Permeación al oxígeno (Permeador MOCON) .....</i>	<i>182</i>
3.5.2.2. <i>Permeación al vapor de agua (Celda gravimétrica) .....</i>	<i>185</i>
3.5.3. Propiedades de transporte de los filmes obtenidos a partir de otros nanocompuestos de PCL .....	187
3.6. CONCLUSIONES .....	188
3.7. BIBLIOGRAFÍA.....	190

## **3. NANOCOMPUESTOS DE POLICAPROLACTONA**

### **3.1. INTRODUCCIÓN**

Tal y como se ha comentado anteriormente en el Capítulo 2, la preparación de los nanocompuestos de polímero-arcilla mediante el proceso de mezclado en fundido requiere el empleo de arcillas que previamente hayan sido modificadas superficialmente con compuestos orgánicos (usualmente son sales de amonio), y en ocasiones con agentes compatibilizantes, con el objetivo de conseguir una buena interacción polímero-arcilla, lo que a su vez conlleva la obtención de estructuras parcial o completamente exfoliadas, que proporcionan mejoras significativas en las propiedades finales de los nanocompuestos.

En este capítulo se resume el estudio del efecto de la adición de un tipo de nanocarga laminar, modificada orgánicamente en el laboratorio, la vermiculita-Ethoquad® (VMT-ETO), en las propiedades de la poli( $\epsilon$ -caprolactona), como ya sabemos una matriz polimérica cristalina. Para ello, se analizará el grado de dispersión de la arcilla en el polímero, observando la estructura y morfología alcanzadas, así como el grado de mejora de las propiedades térmicas y las propiedades de transporte de gases y vapores de los nanocompuestos obtenidos.

### **3.2. PREPARACIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS**

La preparación de los nanocompuestos se realizó a partir del mezclado en fundido de los dos componentes, en sus correspondientes proporciones, en una microextrusora de doble husillo corrotatorio, trabajando de forma discontinua en una masa total de 4 gramos.

Algunos estudios de otros autores muestran que el contenido de arcilla tiene influencia sobre la morfología y las propiedades de los nanocompuestos de PCL<sup>1,2,3,4,5,6</sup>. Por lo que, para conseguir una visión general del efecto que produce la arcilla en las propiedades de los nanocompuestos a estudiar, se han preparado tres composiciones diferentes: 2 %, 5 % y 10 %.



### 3.3. CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA VERMICULITA-ETHOQUAD® (VMT-ETO)

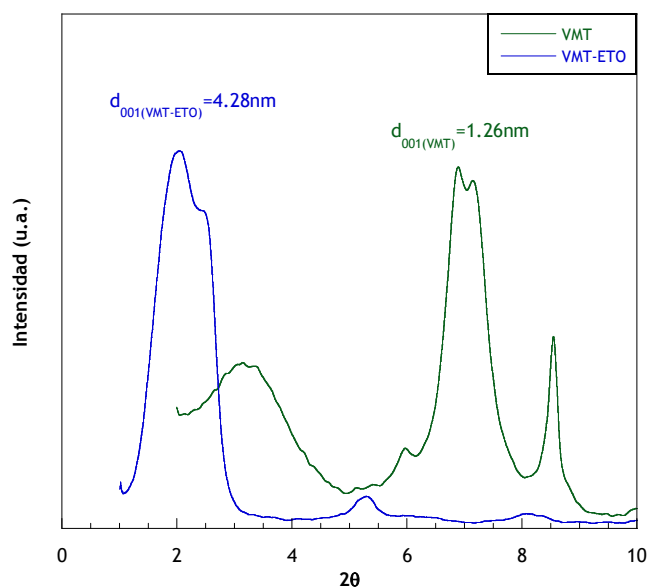
Previo al estudio de los nanocompuestos desarrollados, se han caracterizado algunas de las propiedades de la arcilla empleada en este capítulo. Dicha caracterización está basada en ensayos de difracción de rayos X a altos ángulos (WAXS), termogravimetría dinámica (TGA) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

#### 3.3.1. Análisis de la arcilla mediante difracción de rayos X a altos ángulos (WAXS)

La estructura de la vermiculita, basada en el apilamiento de láminas a una determinada distancia entre ellas, da lugar a unas reflexiones muy bien definidas en los difractogramas de rayos X que corresponden a este espacio interlaminar.

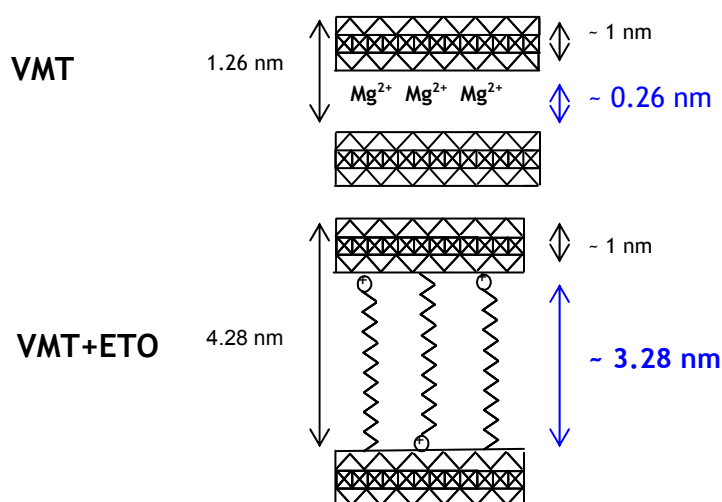
Como ya se ha explicado en el Capítulo 2 en el que se detalla el procedimiento experimental, la VMT-ETO es una vermiculita modificada orgánicamente con una sal de amonio cuaternaria (Ethoquad®, ETO). Esta modificación, que juega un papel muy importante en la preparación de nanocompuestos, permite la introducción de cationes más voluminosos entre las láminas de arcilla, lo que permite incrementar su espacio basal. Para confirmar la intercalación del modificante orgánico dentro de las láminas de arcilla, se han llevado a cabo medidas de WAXS. La Figura 3.1 muestra los difractogramas tanto de la arcilla original (VMT) como de la modificada (VMT-ETO) que van a ser interpretados teniendo en cuenta la posición del pico basal ( $d_{001}$ ), lo que a su vez depende de la distancia entre dos láminas de arcilla adyacentes.

El análisis del difractograma de la VMT muestra un pico a  $7.0^\circ$  que representa el espacio interlaminar, mientras que el pico ancho a  $3.5^\circ$  pertenece también al valor  $d_{001}$  de la arcilla intercalada por algunas impurezas tales como el agua<sup>7</sup>.



**Figura 3.1.** Difractogramas de la arcilla sin modificar (VMT) y modificada (VMT-ETO).

El difractograma de la VMT-ETO, sin embargo, muestra un desplazamiento del pico basal a valores del ángulo  $2\theta$  inferiores a los obtenidos para la VMT, lo que supone un aumento del espacio basal desde 1.26 nm ( $2\theta=7.00^\circ$ ) hasta 4.28 nm ( $2\theta=2.06^\circ$ ). Este incremento es debido a que los aniones alquilamonio han quedado anclados entre las láminas de la arcilla. Además, puede afirmarse que dichos aniones se alojan entre las capas del organosilicato de forma perpendicular<sup>8</sup>, ya que la distancia interlaminar calculada (3.28 nm) es mayor que la longitud de cadena alifática (2.45 nm), deducida por Le Pluart y colaboradores<sup>9</sup>. En este punto, debe puntualizarse que la ley de Bragg, a partir de la que se calcula el espacio basal, incluye el valor del espesor de la lámina de silicato; es decir, da el valor de la distancia entre dos láminas contiguas más el espesor de una de ellas. Así, suponiendo que el espesor de una lámina de vermiculita tiene aproximadamente 1 nm<sup>10</sup>, se puede afirmar que la modificación de VMT ha conseguido aumentar la distancia entre dos láminas contiguas desde 0.26 nm a 3.28 nm, tal y como queda reflejado en el Esquema 3.1.



**Esquema 3.1.** Dibujo esquemático de la disposición interlaminar de los cationes en la arcilla inicial y tras su modificación con ETO.

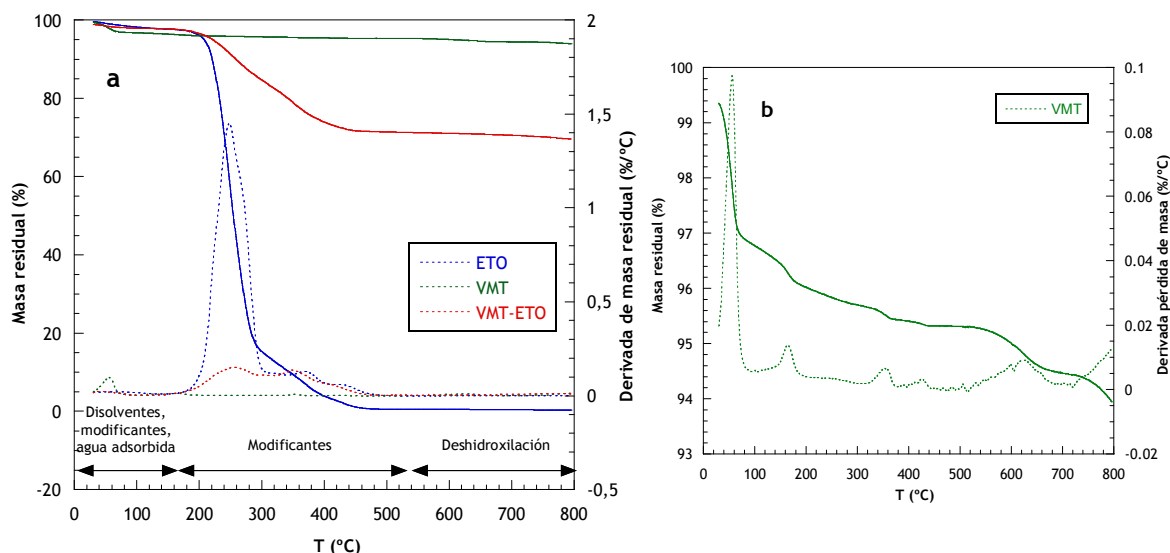
Otro aspecto a tener en cuenta es la anchura del pico basal que, siendo proporcional al número de láminas de arcilla que forman los grupos de tactoides, da idea del grado de dispersión de las láminas y del orden de las mismas. Así, un aumento de la anchura del mismo, como el que se produce en la VMT-ETO con respecto a la VMT, predice la existencia de tactoides formados por un menor número de láminas que el existente en la arcilla original y en definitiva menor orden<sup>11</sup>.

### 3.3.2. Estudio de estabilidad térmica de la arcilla mediante termogravimetría dinámica (TGA)

La degradación térmica del modificante, de la arcilla sin modificar y de la arcilla modificada ha sido analizada mediante ensayos de TGA realizados en dos atmósferas diferentes: una inerte de nitrógeno y la otra oxidativa de aire.

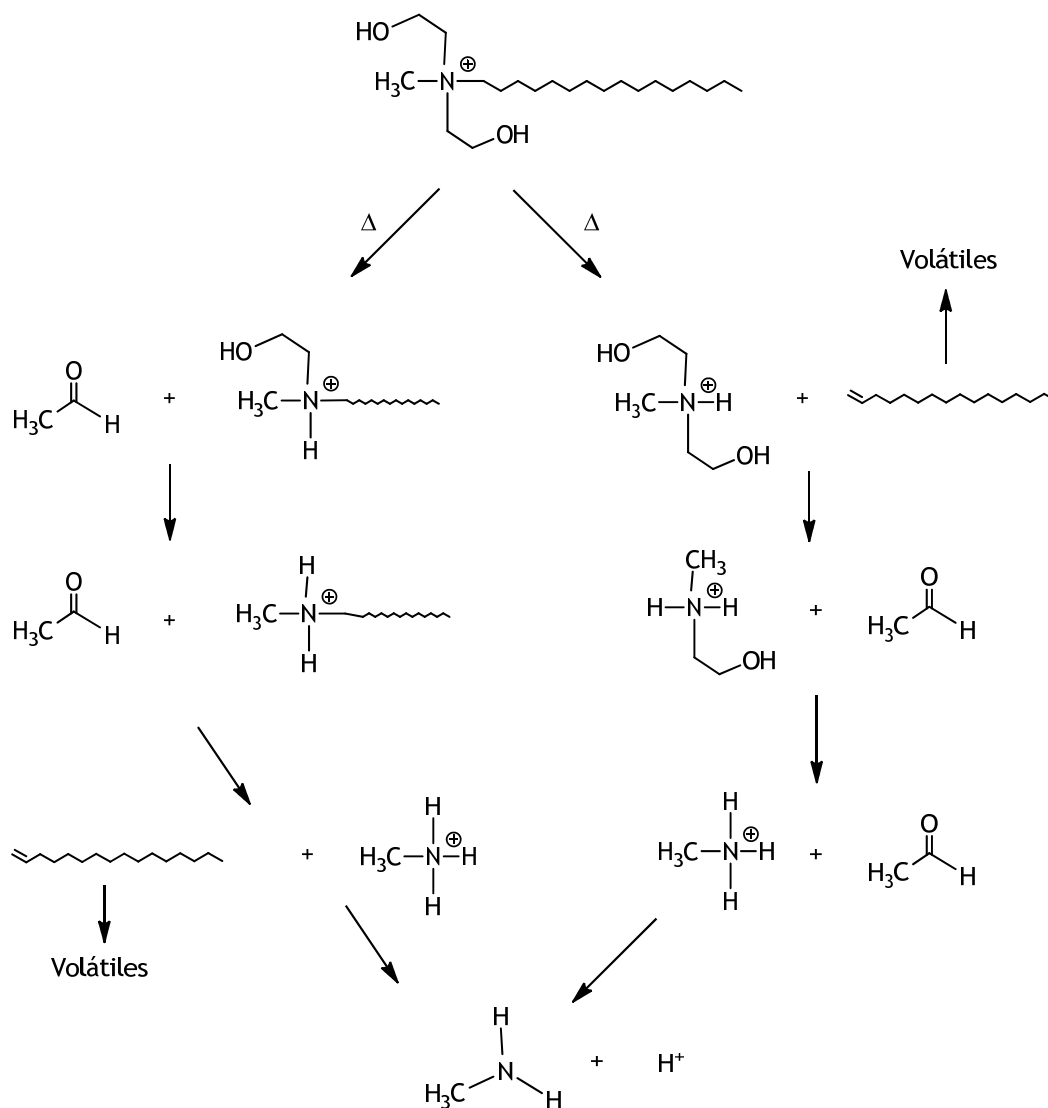
#### a) Atmósfera inerte de nitrógeno

Para realizar el estudio termogravimétrico en atmósfera inerte de nitrógeno de las arcillas, la VMT y la VMT-ETO fueron previamente secadas a vacío a 80 °C. Sin embargo, debido a la presencia de isopropanol (24 %) y agua (3 %) en su composición, el ETO fue secado a vacío a temperatura ambiente. Sus termogramas correspondientes se muestran en la Figura 3.2.



**Figura 3.2.** (a) Curvas termogravimétricas integrales y derivadas obtenidas en atmósfera de nitrógeno a 10 °C/min para muestras de modificante (ETO), arcilla original (VMT) y arcilla modificada (VMT-ETO) y (b) Ampliación del termograma correspondiente a la VMT.

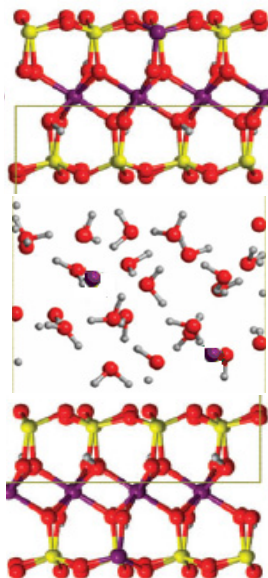
En cuanto a la curva de TGA correspondiente al ETO, la figura muestra con claridad que su descomposición principal ocurre en el intervalo de temperaturas comprendido entre 150 °C y 300 °C con un máximo a 250 °C. Estudios anteriores, realizados por medio de técnicas infrarrojas<sup>12</sup> sobre los compuestos volátiles que se desprenden, evidencian la formación de compuestos alquílicos, acetaldehído y alquilamina, que se generan mediante un mecanismo de degradación que puede resumirse en el Esquema 3.2.



Esquema 3.2. Mecanismo de degradación térmica del ETO.

La degradación de la VMT puede considerarse que se produce en dos etapas principales (véase Figura 3.2), no teniendo en cuenta la descomposición que tiene lugar a temperaturas por debajo de  $100\text{ }^\circ\text{C}$  correspondiente a la pérdida de agua adsorbida. La primera estaría comprendida aproximadamente entre  $100\text{-}350\text{ }^\circ\text{C}$  y se debe a la pérdida de moléculas de agua localizadas entre las láminas que se encuentran en contacto con los cationes de la región interlamilar<sup>7,12,13,14</sup>. La presencia de agua es común en las arcillas esmectitas y vermiculitas y, además, la cantidad perdida en el transcurso del ensayo depende del tipo de ion de intercambio presente en la arcilla, del pretratamiento de la muestra y de la estructura cristalina de la arcilla. Así, cuando la pérdida del agua adsorbida se produce en una etapa, el ion predominante es el  $\text{Na}^+$ , mientras que si se produce en

dos los iones predominantes pueden ser de carácter divalente, como el  $\text{Ca}^{2+}$  o el  $\text{Mg}^{2+}$ . A modo esquemático se representa su disposición espacial en el Esquema 3.5.



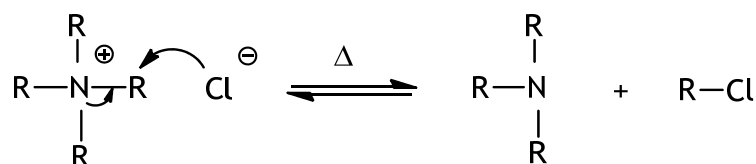
**Esquema 3.3.** Dibujo esquemático de la disposición del agua interlaminar solvando cationes de  $\text{Mg}^{2+}$  en la VMT.

La segunda etapa en la degradación de la VMT, que aparece a partir de 500 °C y continúa incluso por encima de 800 °C, es atribuida a la deshidroxilación o pérdida de agua estructural, que supone la rotura de la lámina del filossilicato<sup>7,8,15</sup> y que depende de la estructura cristalina de la arcilla, de la fuerza del enlace catión-OH y de la composición química de dicho filossilicato<sup>16</sup>.

La VMT-ETO, por su parte, tiene una degradación térmica que se produce en tres etapas principales. La región de temperaturas menores a 150 °C, que supone un porcentaje muy pequeño de pérdida de masa, se asocia a la pérdida de restos de disolventes, impurezas del modificante y agua físicamente adsorbida a la superficie de la arcilla, designada como agua libre. No obstante, la que se considera como primera etapa de degradación está comprendida entre 150-300 °C con una temperatura de degradación máxima de 255 °C, y se atribuye a la pérdida de moléculas de agua en contacto con los cationes de la región interlaminar<sup>13,14</sup> y a la descomposición de la fracción de modificante orgánico “libre” proveniente del ETO; es decir, surfactante haluro de alquilamonio que ha quedado fuera de la región interlaminar. La

segunda etapa, que corresponde al intervalo de temperaturas de 300-500 °C con una temperatura de degradación máxima de 350 °C, se debe a la descomposición de la fracción de modificante orgánico localizado entre las láminas de arcilla<sup>17,18</sup>. Y por último, la región localizada a temperaturas superiores a 500 °C corresponde a la deshidroxilación o pérdida de agua estructural, que da lugar a la rotura de la lámina del filosilicato<sup>14,15</sup>, y que depende de la estructura cristalina de la arcilla, de la fuerza del enlace catión-OH y de la composición química de dicho filosilicato<sup>16</sup>.

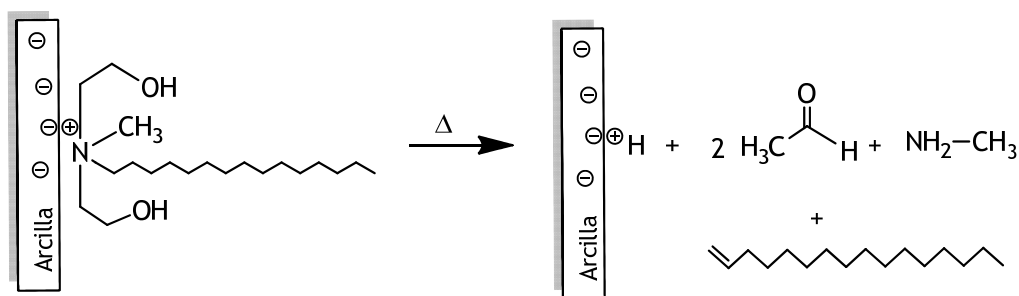
En cuanto a los productos que se originan en la descomposición de la VMT-ETO autores como Cui y colaboradores<sup>19</sup>, Cervantes y colaboradores<sup>20</sup> o Fornes y colaboradores<sup>21</sup>, proponen que los filosilicatos modificados con ETO sufren una degradación de las cadenas de alquilamonio por medio de reacciones de sustitución nucleofílica bimolecular S<sub>N</sub>2 (véase Esquema 3.4) o reacciones de eliminación tipo Hoffman (véase Esquema 3.5).



Esquema 3.4. Representación de la reacción de sustitución nucleofílica S<sub>N</sub>2.

Del esquema anterior puede deducirse que el mecanismo de la reacción de sustitución nucleofílica S<sub>N</sub>2 es del tipo de eliminación bimolecular, donde en una única etapa se produce el ataque del reactivo (Cl<sup>-</sup>) y la expulsión del grupo saliente, originando un cloruro de alquilo y una molécula de amonio trisustituido (habitualmente los grupos más susceptibles al ataque nucleofílico son los sustituyentes alquilo estéricamente más impedidos y/o grupos alquilo electrofílicos). Ésta es básicamente la reacción inversa a la síntesis de la mayoría de amonios cuaternarios.

Por otro lado, la reacción de eliminación de Hoffman se produce a temperaturas altas en presencia de un grupo hidroxilo, que extrae un átomo de hidrógeno de un β-carbono a un amonio cuaternario originando como consecuencia una α-olefina, una amina primaria y acetaldehído.



Esquema 3.5. Representación de la reacción de eliminación de Hoffman para el VMT-ETO.

La comparativa entre la VMT y la VMT-ETO supone que, durante dicha modificación, se produce la sustitución de los iones alcalinos y alcalinotérreos que se encuentran entre las láminas de arcilla, normalmente de forma hidratada, por iones de amonio cuaternario. El proceso permite variar la polaridad de las moléculas interlaminares haciéndolas más compatibles con las matrices poliméricas. Así, se obtienen modificaciones en la estructura química de las arcillas y, como consecuencia, la fortaleza de la interacción del catión orgánico con las moléculas de agua disminuye; es decir, las interacciones  $Mg^{2+}/H_2O$  o  $Na^+/H_2O$  que se eliminan son más fuertes que las que se obtienen tras la modificación, donde dichos cationes  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ , etc. son sustituidos por cationes alquilamonio que establecen interacciones intermoleculares débiles con los OH del agua consiguiendo, de esta forma, disminuir el porcentaje de agua interlaminar. Por esta razón, en la mayoría de las ocasiones, tras la modificación de la arcilla la cantidad de agua interlaminar suele considerarse despreciable.

Un dato interesante a calcular es la cantidad de contenido orgánico total que hay en la arcilla modificada. Así, teniendo en cuenta las derivadas de las curvas de pérdida de peso y la magnitud del peso perdido en la primera etapa, se puede obtener la parte del modificador que no se ha intercalado entre las capas de arcilla y que está unido a ellas por medio de interacciones débiles del tipo de van der Waals. Esta pérdida de peso corresponde a un 13 %. El segundo pico de la curva derivada, comprendido entre 300 °C y 450 °C, está relacionado, en este caso, con la descomposición del agente modificador orgánico que se ha intercalado dentro de las capas de arcilla unidas por medio de fuertes interacciones electrostáticas. De esta segunda etapa se puede obtener información del porcentaje de agente modificador



que está actuando eficazmente en la arcilla modificada; es decir, modificante que ha quedado anclado a las láminas de arcilla, y que en este caso es del 14 %. En consecuencia, el contenido orgánico total en la arcilla modificada supone el 27 %.

Y por último, en la tercera parte del termograma, a partir de 500 °C, se produce una pequeña pérdida de material correspondiente a la deshidroxilación de la arcilla, que corresponde a un 1 % a 800 °C.

Con el objeto de comparar de forma cuantitativa la degradación del ETO, la VMT y la VMT-ETO, en la Tabla 3.1 se muestran las temperaturas correspondientes al 5 % de pérdida de peso ( $T_5$ ), las temperaturas correspondientes a la velocidad máxima de descomposición ( $T_d$ ), la masa residual al final de cada etapa y el residuo a 800 °C.

Tabla 3.1. Temperaturas de degradación obtenidas por TGA en atmósfera de nitrógeno.

Muestra	$T_5$ (°C)	$T_d$ (°C)	Masa residual (%)	Residuo $_{T=800\text{ °C}}$ (%)
ETO	217	250	15	0
		373	5	
		430	0	
VMT	600	164	95	94
		*	94	
VMT-ETO	221	255	85 (87)	70
		350	71 (73)	
		*	70 (72)	

\*No se puede precisar porque ocurre en un intervalo amplio de temperaturas.

Los valores entre paréntesis corresponden a la masa residual obviando la humedad inicial.

Los valores recogidos en la Tabla 3.1 permiten ver que la degradación de la arcilla modificada se produce en tres etapas siguiendo lo anteriormente expuesto. Un apunte a tener en cuenta es el valor del residuo, que muestra que la VMT (arcilla sin modificar) origina, tras la degradación, una mayor cantidad de residuo que la VMT-ETO (modificada). Éste es un resultado esperado, al estar esta última modificada con sales de amonio cuaternarias, disminuyendo así el porcentaje de material inorgánico, que no pierde peso en

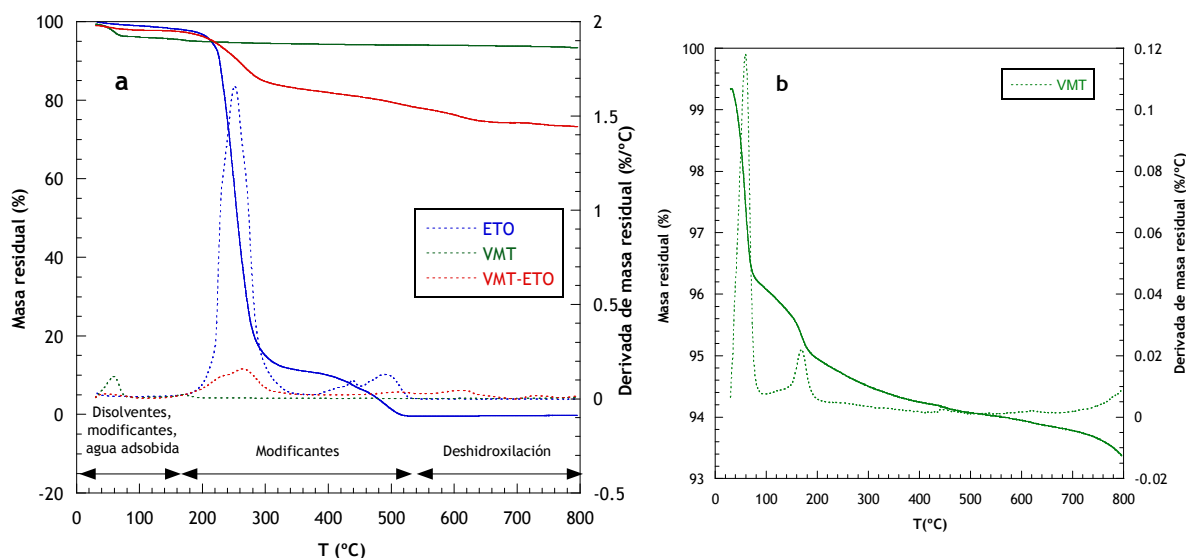
atmósferas inertes. Además, del dato de las  $T_5$  puede deducirse que la arcilla ejerce cierto efecto protector sobre el modificante, ya que se produce un aumento de unos 4 °C en la temperatura de descomposición de la VMT-ETO en relación con la del ETO puro.

En la Tabla 3.1 también se puede apreciar que la cantidad total de material orgánico (primera y segunda etapa) en la VMT-ETO es del 27 %, como ya se comentó anteriormente, y que la pérdida de masa en la tercera etapa es del 1 %, que correspondería a la deshidroxilación de la arcilla por rotura del filosilicato.

En cuanto a los productos de degradación en atmósfera inerte de la VMT-ETO puede afirmarse que, por similitud del modificante de la Cloisite®30B estudiado por Ramani y colaboradores<sup>22</sup>, se trata de hidrocarburos, 2-(etilmetilamino) etanol y agua, además de un resto inorgánico negro que indica la presencia de material carbonáceo<sup>23</sup>.

#### b) Atmósfera oxidativa de aire

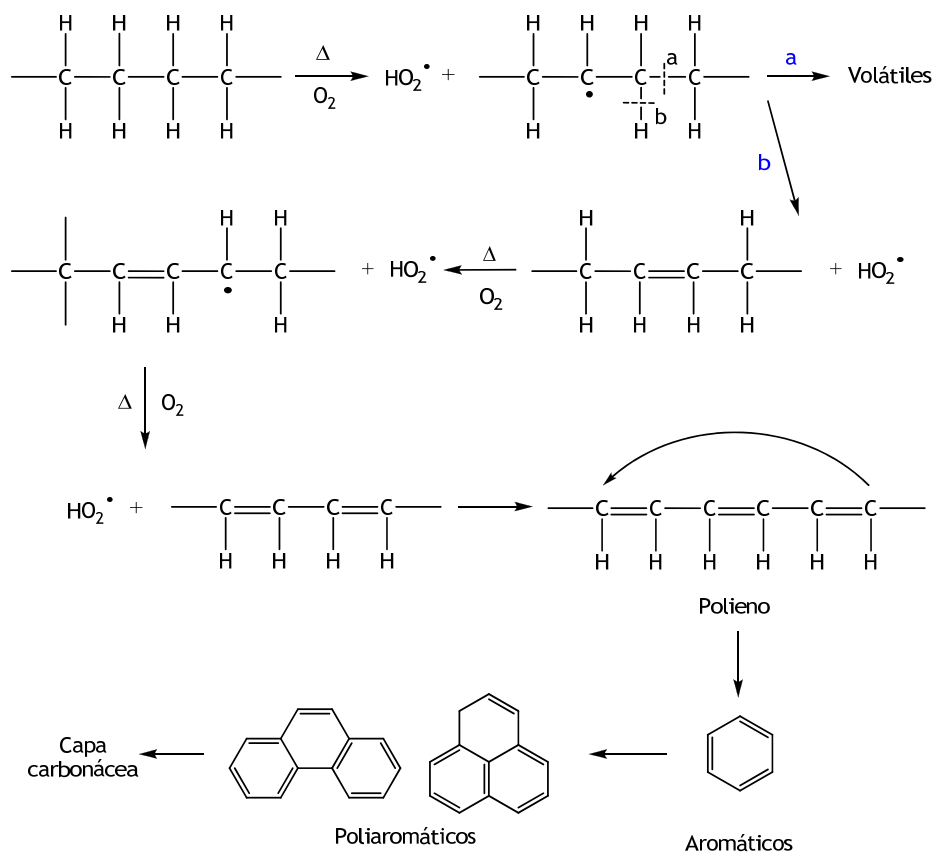
El estudio termogravimétrico en atmósfera de aire del ETO, la VMT y la VMT-ETO se llevó a cabo sometiendo a estas muestras al mismo tratamiento de secado previo que en el caso de la atmósfera inerte. Sus correspondientes termogramas se muestran en la Figura 3.3.



**Figura 3.3.** (a) Curvas termogravimétricas integrales y derivadas obtenidas en atmósfera de aire a 10 °C/min para muestras de modificante (ETO), arcilla original (VMT) y arcilla modificada (VMT-ETO) y (b) Ampliación del termograma correspondiente a la VMT.

En cuanto a la curva de TGA correspondiente al ETO se muestra que su descomposición principal ocurre en el intervalo de temperaturas comprendido entre 150 °C y 300 °C con un máximo a 251 °C, similar al obtenido en atmósfera inerte. En el termograma del ETO puede verse también otra etapa de degradación secundaria comprendida entre 300 °C y 550 °C, con una temperatura de degradación máxima de 493 °C que se asume debida a la descomposición de una capa carbonácea que se forma a temperaturas más bajas.

El análisis de los productos de degradación obtenidos para el ETO en atmósfera oxidativa, realizado por Belluci y colaboradores<sup>12</sup>, afirma la formación de hidrocarburos, acetaldehído, dióxido de carbono y alquilamina a temperaturas bajas entre 150 °C y 350 °C, así como la formación de una capa carbonácea obtenida entre 400 °C y 550 °C que se obtiene a partir de la formación previa de dobles enlaces, pasando por estructuras poliénicas y, finalmente, estructuras aromáticas combinadas junto con la liberación de hidroperóxidos. A modo más visual, el Esquema 3.6 muestra el mecanismo de degradación de las cadenas alquílicas que da lugar a la formación de dicha capa carbonácea.

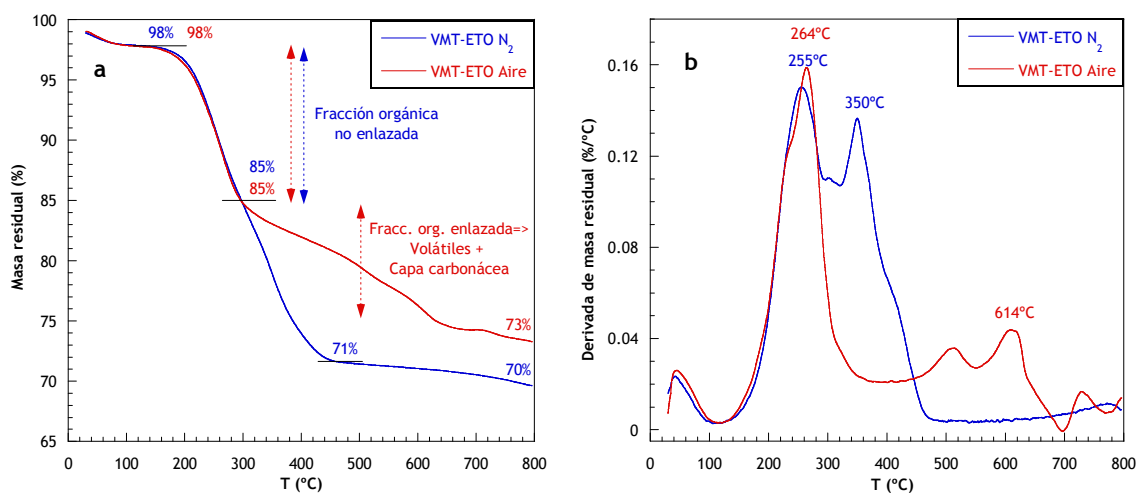


Esquema 3.6. Mecanismo de degradación de las cadenas alquílicas en atmósfera oxidativa.

La degradación en aire de la VMT es muy similar a la que se produce en atmósfera inerte, tal y como les ocurre a Belluci y colaboradores<sup>12</sup>.

En cuanto a la degradación en atmósfera oxidativa de la VMT-ETO, un análisis detallado permite ver dos etapas bien diferenciadas si bien no se considera la descomposición que tiene lugar a temperaturas por debajo de 100 °C correspondiente a la pérdida de agua adsorbida. Así, la primera etapa, comprendida entre 150 °C y 350 °C, con una temperatura de degradación máxima de 264 °C, engloba la degradación de la fracción de modificante orgánico que queda fuera de la región interlaminar. La segunda etapa, que tiene lugar a temperaturas superiores a 350 °C englobaría la degradación de la fracción de modificante orgánico localizado en la región interlaminar de la arcilla y la rotura del filosilicato debida a la pérdida de agua por deshidroxilación. Las temperaturas a las que se producen ambas descomposiciones son difíciles de delimitar ya que ambos procesos aparecen solapados como puede apreciarse en la Figura 3.3.

En este punto, puede ser interesante comparar gráficamente la degradación de la arcilla modificada en atmósfera inerte y oxidativa. Por ello, en la Figura 3.4 se muestran los termogramas correspondientes a dichas muestras.



**Figura 3.4.** Curvas termogravimétricas integrales (a) y derivadas (b) obtenidas en nitrógeno y en atmósfera de aire a 10 °C/min para muestras de arcilla modificada (VMT-ETO).

De las representaciones de la Figura 3.4 pueden sacarse varias conclusiones. En el caso de la arcilla modificada, la primera etapa de descomposición tiene lugar en el mismo intervalo de temperaturas y originando aproximadamente la misma pérdida de masa en atmósfera inerte que en oxidativa. En esta etapa se prevén los mismos productos volátiles en ambas atmósferas (cadenas alquílicas, metilamina y acetaldehído), dado que el intervalo de temperaturas en el que se produce es el mismo. Como ya se ha comentado anteriormente, es la etapa en la que se produce la descomposición de la fracción de modificador orgánico no enlazado iónicamente, es decir, el haluro de alquilamonio que no ha sufrido reacción de intercambio iónico.

En la segunda etapa de degradación de la VMT-ETO, la correspondiente a la descomposición de la fracción de modificador orgánico enlazado iónicamente a las capas de arcilla, es donde se aprecian diferencias entre nitrógeno y aire. En atmósfera oxidativa, la presencia de oxígeno junto con el efecto catalítico de la arcilla promueve la formación de un residuo carbonáceo relativamente estable que es oxidado a temperaturas superiores entre 450 °C y 800 °C y que es el responsable de la ralentización de la pérdida de peso como puede verse en la Figura 3.4.

Al igual que en el caso de la atmósfera de nitrógeno y a modo de resumen de los resultados ya comentados se recogen en la Tabla 3.2 las temperaturas correspondientes al 5 % de pérdida de peso ( $T_5$ ), las temperaturas correspondientes a la velocidad máxima de descomposición ( $T_d$ ), las masas residuales al final de cada etapa y el residuo a 800 °C para la degradación del ETO, la VMT y la VMT-ETO.

Tabla 3.2. Temperaturas de degradación obtenidas por TGA en atmósfera de aire.

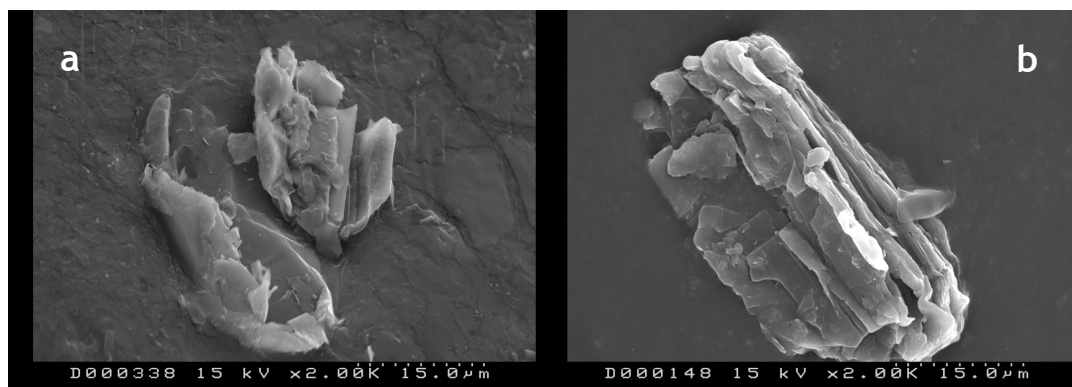
Muestra	$T_5$ (°C)	$T_d$ (°C)	Masa residual (%)	Residuo <sub>T=800 °C</sub> (%)
ETO	214	250	11	0
		493	0	
VMT	192	169	95	93
		*	*	
VMT-ETO	218	264	85 (87)	73
		614	73 (75)	

\*No se puede precisar porque ocurre en un intervalo amplio de temperaturas.  
Los valores entre paréntesis corresponden a la masa residual obviando la humedad inicial.

De acuerdo con los resultados de la Tabla 3.2 puede apreciarse que, en atmósfera de aire, la descomposición térmica tanto del ETO como de la VMT-ETO ocurre a temperaturas inferiores que en atmósfera de nitrógeno (véase  $T_5$ ), lo que es consecuencia de la acción del oxígeno sobre el mecanismo de descomposición del modificante orgánico. Además, se puede observar que, también en atmósfera oxidativa, las láminas de arcilla protegen al modificante orgánico.

### 3.3.3. Análisis de la arcilla mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía SEM ha sido ampliamente utilizada en el estudio de la morfología de arcillas permitiendo diferenciar estructuras de muy distinto tipo. Las arcillas más características en cuanto a su morfología son los hidróxidos dobles laminares, que son arcillas sintéticas aniónicas, y que originan superestructuras esféricas tipo caléndula<sup>24</sup>, tipo cinturón<sup>25</sup>, tipo placa hexagonal<sup>26</sup>, tipo flor<sup>27</sup>, tipo coral<sup>28</sup> o tipo caparazón agujereado<sup>29</sup> entre otras.



**Figura 3.5.** Imágenes de SEM de muestras de: (a) VMT y (b) VMT-ETO.

Sin embargo, en el caso de las arcillas esmectitas como la montmorillonita o las bentonitas<sup>30</sup>, o en el caso de la vermiculita que nos ocupa, las imágenes de microscopía obtenidas muestran la típica morfología lamelar compacta. Y si se comparan las imágenes de la vermiculita original (Figura 3.5a) con la vermiculita modificada (Figura 3.5b), se puede apreciar que, en esta última, los copos son menos compactos, más rugosos y rasgados en las esquinas, lo que supone una baja interacción entre las láminas. Estas características morfológicas (acordes a trabajos anteriores<sup>31,32</sup>) son consecuencia de la modificación sufrida. La menor compactación redundará, sin duda, en una mejor dispersión en los polímeros matrices.

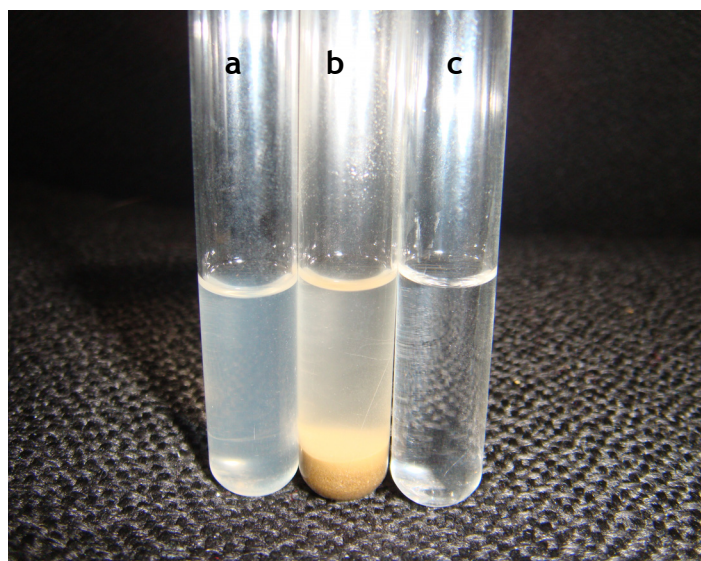
### **3.4. DISPERSIÓN DE VMT-ETO EN LOS NANOCOMPUESTOS DE PCL: ESTRUCTURA Y MORFOLOGÍA**

La estructura y morfología de los nanocompuestos de VMT-ETO con la matriz polimérica de PCL se han analizado mediante diferentes técnicas como la difracción de rayos X a altos ángulos (WAXS), la microscopía electrónica de transmisión (TEM), la microscopía electrónica de barrido (SEM) y la emisión de rayos X inducida por bombardeo de electrones (EDX). Todos estos estudios tienen especial importancia a la hora de tratar de explicar las propiedades al transporte de gases y vapores de estos nanocompuestos, ya que una buena dispersión de los mismos puede llegar a reducir su permeabilidad.

### 3.4.1. Análisis visual de los nanocompuestos

Una forma de analizar la dispersión de los nanocompuestos a escala macroscópica es la observación visual de disoluciones, en un disolvente común, de los nanocompuestos, de la mezcla física del polímero y la arcilla, y del polímero puro.

Para ese fin, se prepararon disoluciones al 5 % en peso en cloroformo del nanocompuesto PCL/VMT-ETO 5 %, de una mezcla física de PCL+VMT 5 %, y de PCL pura en cloroformo.



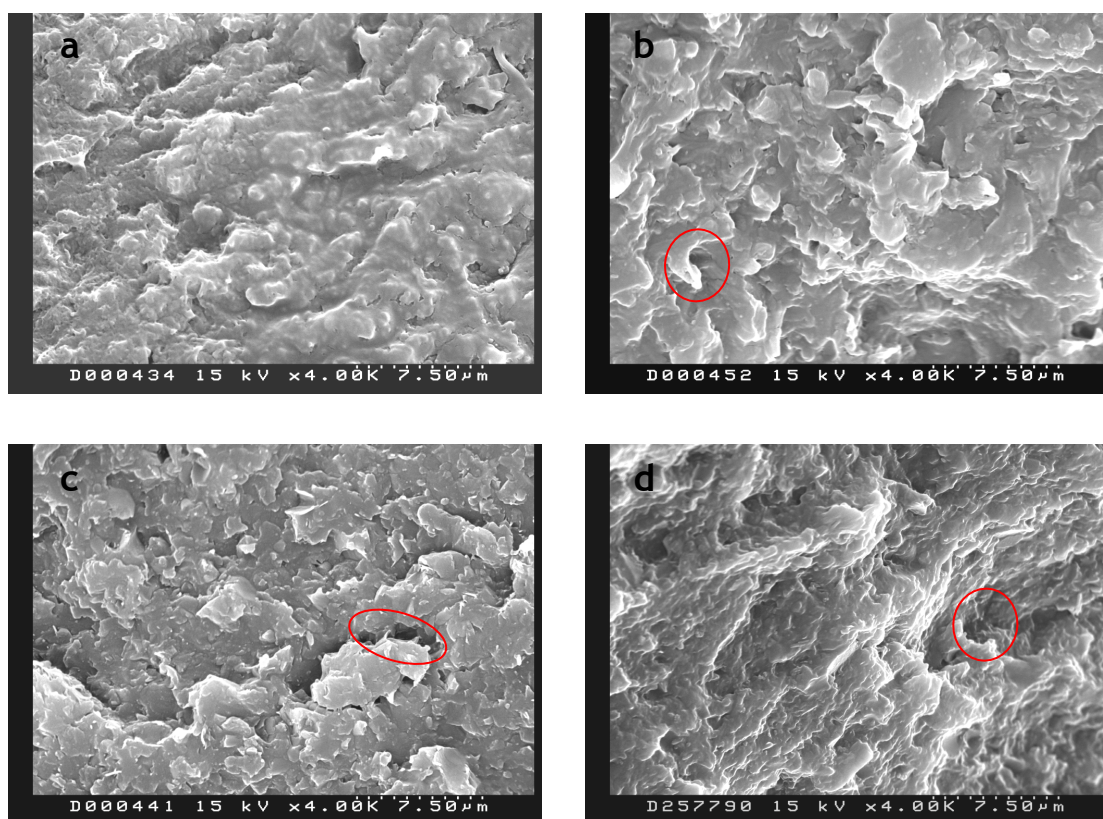
**Figura 3.6.** Fotografías de disoluciones de: (a) nanocompuesto PCL/VMT-ETO 5 %, (b) mezcla física PCL+VMT 5 % y (c) PCL pura.

De la Figura 3.6 puede deducirse claramente que tanto la PCL pura como su nanocompuesto dan lugar a dos disoluciones transparentes (Figura 3.6 a y c), mientras que la disolución de la simple mezcla física muestra menos transparencia e incluso parte de ella se encuentra precipitada, lo que apunta la posibilidad de que la arcilla modificada esté convenientemente dispersa en la matriz polimérica, tal como ocurre para los nanocompuestos de policarbonato de propileno con vermiculita organomodificada<sup>33</sup>.



### 3.4.2. Análisis de la dispersión de la arcilla mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)

Con objeto de poder comparar la morfología de la fractura del polímero puro y sus nanocompuestos de una forma preliminar, en la Figura 3.7 se muestran las fotografías de SEM de PCL pura y sus nanocompuestos con VMT-ETO preparados al 2 %, 5 % y 10 %.



**Figura 3.7.** Imágenes de SEM correspondientes a la superficie de fractura de: (a) PCL pura, (b) PCL/VMT-ETO 2 %, (c) PCL/VMT-ETO 5 % y (d) PCL/VMT-ETO 10 %.

En una primera visión de la Figura 3.7 cabe destacar la ausencia de aglomerados a nivel microscópico en todas las muestras analizadas, lo que puede dar idea de una buena dispersión de la nanoarcilla en la matriz polimérica. Además, en la Figura 3.7 pueden observarse las diferencias en la morfología de fractura entre el polímero puro y sus correspondientes nanocompuestos. Así, la PCL pura muestra una superficie relativamente lisa con la presencia de planos de fractura en forma de escalones. Sin embargo, los nanocompuestos muestran superficies más rugosas y con la presencia de un mayor número escalones (como ejemplo véanse las zonas enmarcadas en rojo). También es apreciable que a medida que aumenta el porcentaje de

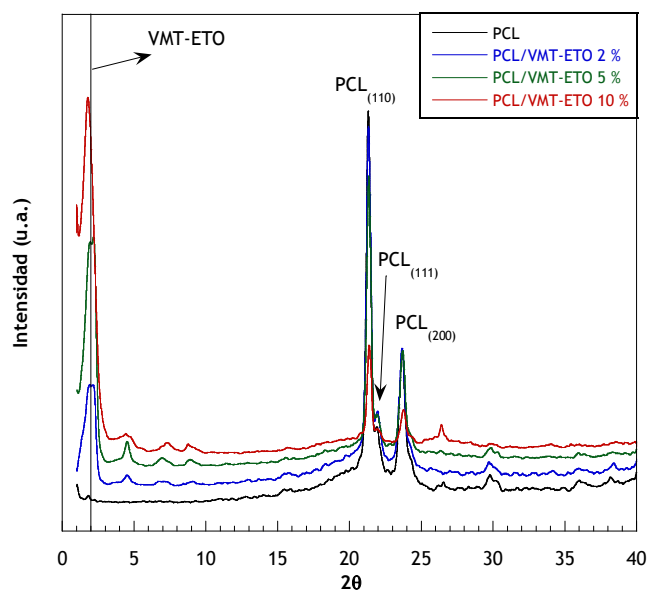
arcilla se produce un aumento del carácter rugoso. Este comportamiento de la matriz polimérica indica que la presencia de las láminas de nanoarcilla fuerzan a las grietas a propagarse por un camino mucho más tortuoso<sup>34</sup> que en ausencia de ellas.

### **3.4.3. Análisis de los nanocompuestos mediante difracción de rayos X a altos ángulos (WAXS)**

Anteriormente ya se ha comentado que la clave para obtener nanocompuestos poliméricos del tipo polímero-silicato laminado es conseguir una buena dispersión de las láminas de arcilla en la matriz polimérica. Como consecuencia de la mayor o menor dispersión pueden obtenerse estructuras intercaladas, es decir, cuando las cadenas de polímero se insertan entre las láminas de la arcilla o, en otros casos, estructuras exfoliadas en las que las láminas de arcilla se dispersan individualmente en la matriz.

Con el objetivo de estudiar el grado de dispersión de arcilla en la matriz de PCL se han analizado los difractogramas de los nanocompuestos. La intercalación de la PCL en los espacios interlaminares de la arcilla se debe manifestar como un desplazamiento del pico basal de la nanocarga hacia ángulos menores<sup>35</sup>; es decir, se deben obtener espacios mayores entre las láminas.

En la Figura 3.8 se muestran los difractogramas correspondientes a la matriz polimérica y sus respectivos nanocompuestos.



**Figura 3.8.** Diffractogramas de la matriz polimérica (PCL) y sus nanocompuestos a 2 %, 5 % y 10 %.

Una primera vista de los difractogramas indica que las posiciones de las reflexiones propias de los planos cristalinos de la PCL en los nanocompuestos no cambian con respecto a la PCL pura; es decir, que la introducción de la VMT-ETO no altera la estructura cristalina ortorrómbica no planar de la PCL<sup>36</sup>, la cual está caracterizada por las reflexiones de ángulo  $2\theta=21.4^\circ$ ,  $2\theta=22^\circ$ ,  $2\theta=23.7^\circ$  correspondientes a los planos (110), (111) y (200) del cristal ortorrómbico<sup>37,38</sup>.

En lo referente a los nanocompuestos, los picos de los difractogramas más interesantes son los que aparecen a ángulos bajos y que, para un mejor análisis, se han ampliado en la Figura 3.9. En ella se pueden realizar varias lecturas. En primer lugar hay que destacar que ninguno de los tres nanocompuestos está exfoliado, ya que esta situación hubiera conducido a la pérdida total del pico basal correspondiente a la arcilla modificada. Sin embargo, una desviación del pico basal hacia ángulos menores corrobora la idea de que los nanocompuestos obtenidos están intercalados, ya que esa desviación es consecuente con un aumento en la distancia interlaminar.

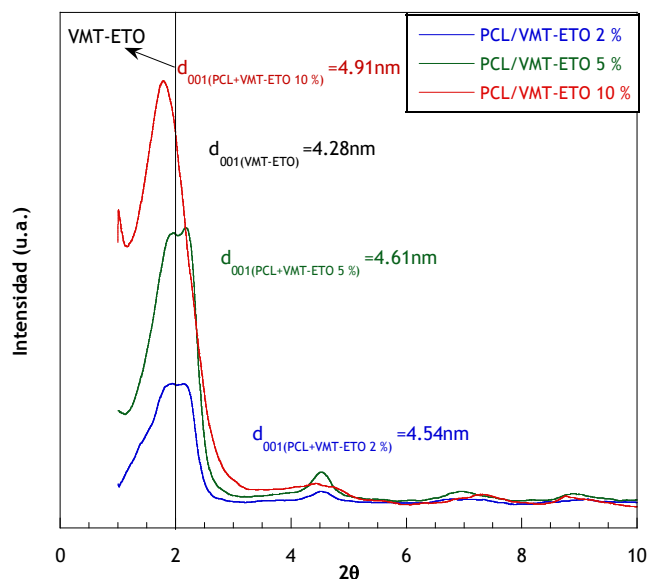


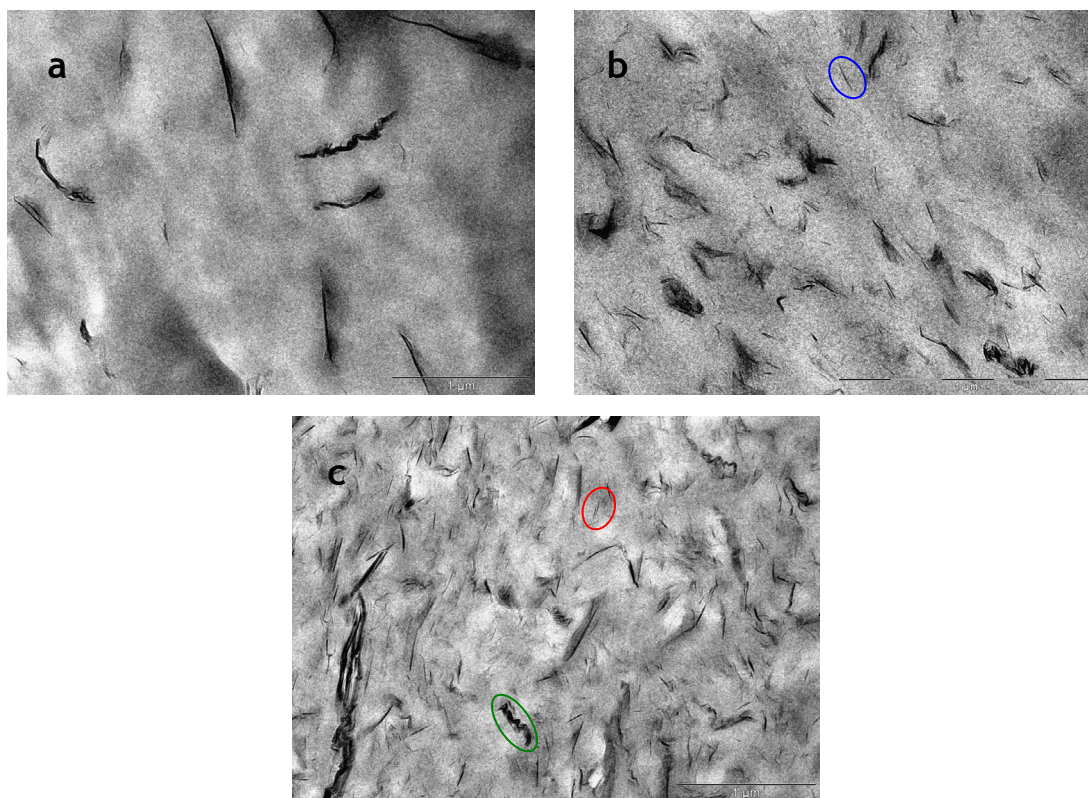
Figura 3.9. Sección ampliada de los difractogramas de los nanocompuestos de PCL 2 %, 5 % y 10 %.

Referente a la posición del pico basal de la VMT-ETO en los nanocompuestos respecto a la arcilla modificada pura, es apreciable que el espacio interlaminar se ve aumentado a medida que incrementa el porcentaje de arcilla en el nanocompuesto, de 4.28 nm ( $2\theta=7.0^\circ$ ) para la VMT-ETO a 4.54 nm ( $2\theta=1.91^\circ$ ) para el 2 %, 4.61 nm ( $2\theta=1.91^\circ$ ) para el 5 % y 4.9 nm ( $2\theta=1.8^\circ$ ) para el 10 %, lo que indica un mayor porcentaje de intercalación a medida que aumenta el porcentaje de arcilla en el nanocompuesto.

Hay que hacer notar que los picos correspondientes a los nanocompuestos de 2 % y 5 % de VMT-ETO presentan un doble máximo, al igual que lo presenta la VMT-ETO original. Además, los picos correspondientes al 2 % y 5 % son más anchos que el correspondiente al 10 %, lo que podría ser indicativo de un mayor desorden de las láminas de arcilla en estas muestras.

#### 3.4.4. Análisis de los nanocompuestos por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La difracción de rayos X vista en el apartado anterior no es una técnica que por sí sola proporcione información completa sobre la caracterización de la microestructura de los nanocompuestos, sino que proporciona información promediada de la estructura laminada. Por ello, la técnica de rayos X siempre debe complementarse con imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión.

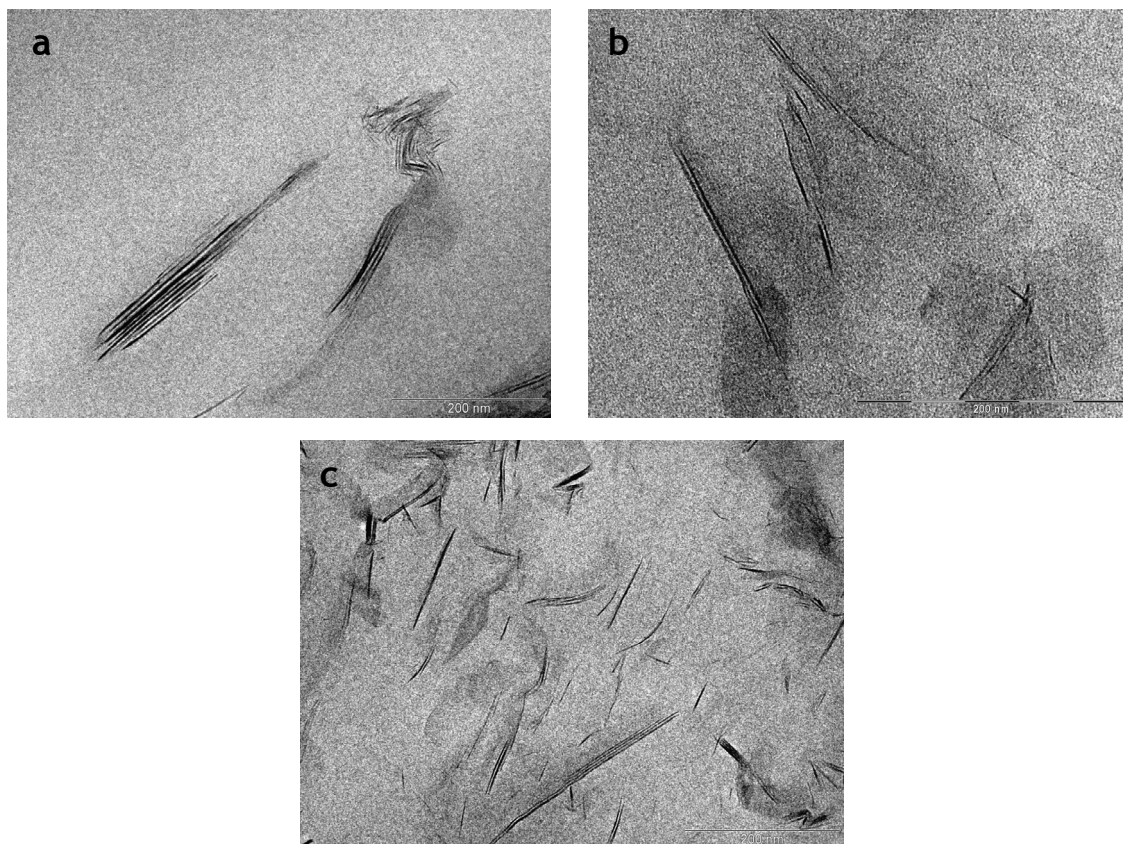


**Figura 3.10.** Imágenes de TEM de los nanocompuestos de PCL con VMT-ETO a varias concentraciones de arcilla modificada: (a) 2 %, (b) 5 % y (c) 10 %.

En la Figura 3.10 se muestran las imágenes de TEM de los nanocompuestos preparados. En una visión de conjunto se observa que las muestras tienen partes exfoliadas como láminas de arcilla individuales (señal azul), partes intercaladas como grupos de láminas de arcilla formando tactoides (señal roja) y partes de aglomerados de arcilla (señal verde), al igual que les ocurre a Broekaert y colaboradores<sup>39</sup> para un *masterbatch* de PCL con otro tipo de arcillas. Las conclusiones que se pueden sacar de las fotografías es que a medida que aumenta el porcentaje de arcilla se produce un aumento de los tres tipos de morfología que se han comentado: láminas exfoliadas, tactoides y aglomerados, en especial en la muestra PCL/VMT-ETO 10 %. Y en general se puede decir que hay una distribución bastante uniforme de la arcilla en la matriz polimérica para las tres composiciones estudiadas.

Un parámetro interesante es la distancia interlaminar de los tactoides, dato que puede compararse con el valor obtenido de la difracción de rayos X. Para ello, se necesitan imágenes a mayores aumentos como, por ejemplo, los mostrados en la Figura 3.11 a una escala de 200 nm. Las distancias entre las

láminas de arcilla de los tactoides se han medido y promediado de varias fotografías (de 10 medidas) como las mostradas en dicha figura.



**Figura 3.11.** Imágenes de TEM de los nanocompuestos de PCL con VMT-ETO a varias concentraciones de arcilla modificada: (a) 2 %, (b) 5 % y (c) 10 %.

**Tabla 3.3.** Valores medios de la distancia interlaminar de los tactoides.

Muestra	$\bar{l}$ (nm) Rayos X	$\bar{l}$ (nm) TEM
PCL/VMT-ETO 2 %	$3.54 \pm 0.05$	$3.54 \pm 0.03$
PCL/VMT-ETO 5 %	$3.61 \pm 0.05$	$3.48 \pm 0.02$
PCL/VMT-ETO 10 %	$3.91 \pm 0.06$	$3.70 \pm 0.04$

La Tabla 3.3 muestra una comparativa de los valores medios de la distancia entre las láminas de arcilla de los tactoides en los diferentes nanocompuestos estudiados. Como puede comprobarse y haciendo una comparativa con otros sistemas como los nanocompuestos de silicatos laminados de epoxi-amina curados<sup>40</sup>, los valores calculados a partir de la ley de Bragg se ajustan razonablemente a los medidos a partir de las imágenes de TEM. Dado que éstos últimos se han obtenido a partir de varias medidas en

diferentes tactoides a lo largo de toda la muestra, la Tabla 3.3 muestra los valores medios y sus respectivas desviaciones. Esto corrobora que las técnicas WAXS y TEM son dos métodos bastante complementarios para evaluar el espacio basal de silicatos laminados ordenados.

#### **3.4.5. Análisis de los nanocompuestos mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX)**

La espectroscopía de energía dispersiva de rayos X es una técnica que debe ir acoplada a un análisis de microscopía de transmisión o de barrido para obtener información sobre la dispersión de la arcilla en la matriz polimérica. Como ya se ha explicado en el Capítulo 2, la técnica permite calcular la energía de electrones retrodispersados que se libera cuando los electrones de las capas más externas saltan a las capas deficitarias internas, cuya deficiencia electrónica es debida a la ionización que se produce tras el bombardeo electrónico sobre la superficie de la muestra. Dicha energía manifestada en forma de rayos X es única para cada elemento, por lo que su análisis permite realizar mapas composicionales de los elementos químicos que se encuentran en mayor proporción. En este caso la microscopía empleada ha sido el SEM a partir del cual se ha hecho un barrido de la superficie de filmes con respecto a los elementos constituyentes de los silicatos laminares como son: el carbono, el oxígeno, el magnesio, el aluminio, el hierro y el silicio.

A modo de ejemplo en la Figura 3.12a se muestra la imagen de SEM para el nanocompuesto de PCL/VMT-ETO 10 % que da información del área de la muestra a partir de la cual se ha obtenido el espectro EDX de análisis elemental que se muestra en la Figura 3.12b.

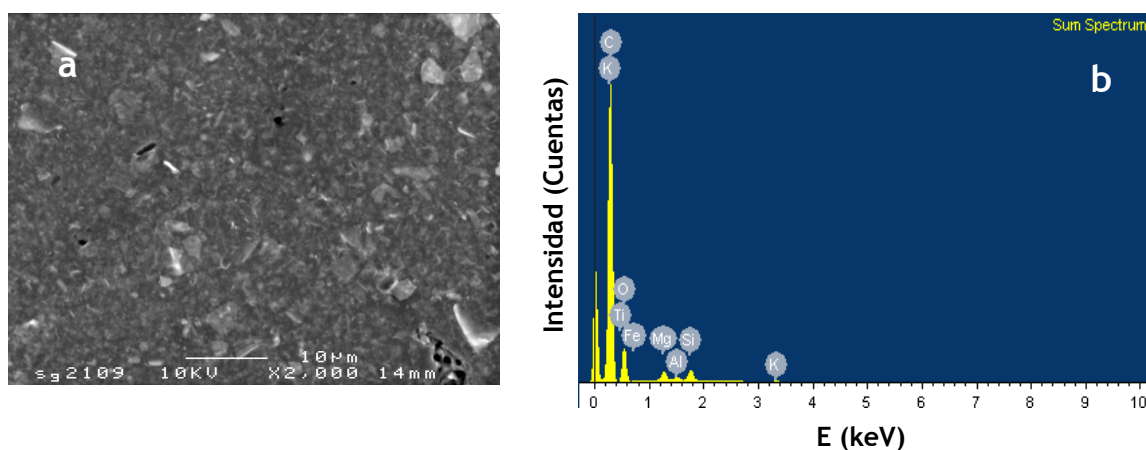
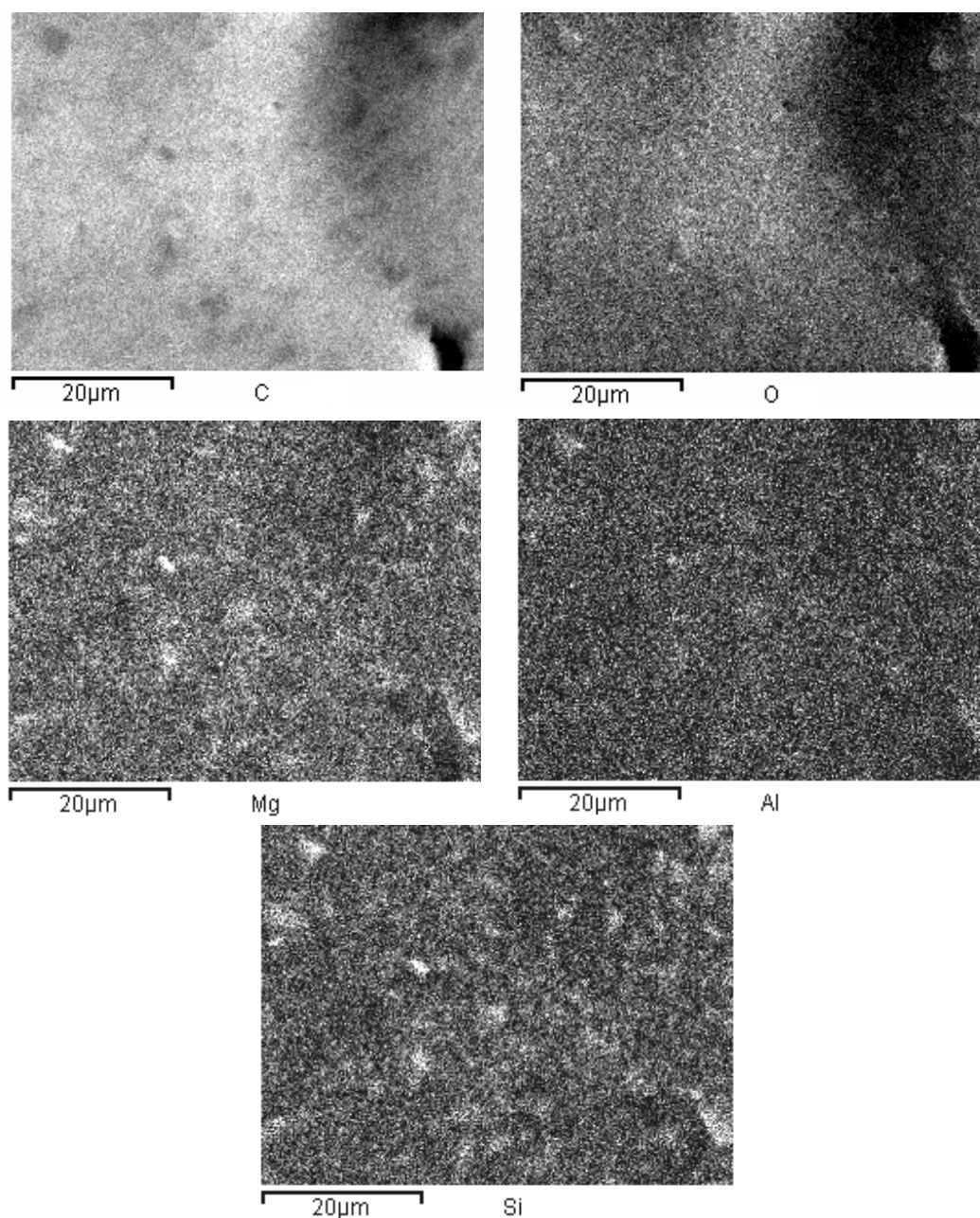


Figura 3.12. (a) Imágen de SEM de la muestra PCL/VMT-ETO 10 %. (b) Espectro EDX de análisis elemental de la misma área mostrada en (a).

El espectro EDX de la Figura 3.12b da lugar a los mapas composicionales que se muestran en la Figura 3.13. De los mismos se puede deducir que la arcilla se ha distribuido de manera prácticamente homogénea en la matriz polimérica durante el procesado en fundido<sup>41,42</sup>. Como puede observarse en los mapas correspondientes al carbono y al oxígeno se aprecia una gran intensidad, debido a que estos elementos son los que se encuentran en mayor proporción tanto por parte de la matriz polimérica (se trata de un poliéster) como por parte de la arcilla y su modificante. Sin embargo, el aluminio, el magnesio y el silicio son sólo elementos procedentes de la vermiculita. Además, es necesario destacar que en el espectro EDX aparece el hierro solapado junto con el oxígeno. Se encuentra en muy poca proporción (menos de 6 % en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )<sup>43</sup> por lo que se ha prescindido de su mapa composicional.





**Figura 3.13.** Mapa composicional EDX de los elementos más destacados: carbono, oxígeno, magnesio, aluminio y silicio del nanocompuesto PCL/VMT-ETO 10 %.

Sin embargo, a pesar de tener una matriz polimérica cristalina, como es la PCL, en los mapas composicionales apenas se aprecia acumulación de elementos procedentes de la arcilla en las zonas interesferulíticas tal como les ocurre a Krikorian y colaboradores con otra matriz polimérica como es el poli(L-ácido láctico)<sup>42</sup>.

### 3.5. EFECTO DE LA VMT-ETO EN LAS PROPIEDADES DE LA PCL

Las propiedades de la matriz polimérica de la PCL pueden verse alteradas por la presencia de organosilicatos, por lo que en este apartado se van a analizar algunas de las propiedades más interesantes de los nanocompuestos obtenidos, como es el caso de las propiedades térmicas o las propiedades barrera.

#### 3.5.1. Propiedades Térmicas

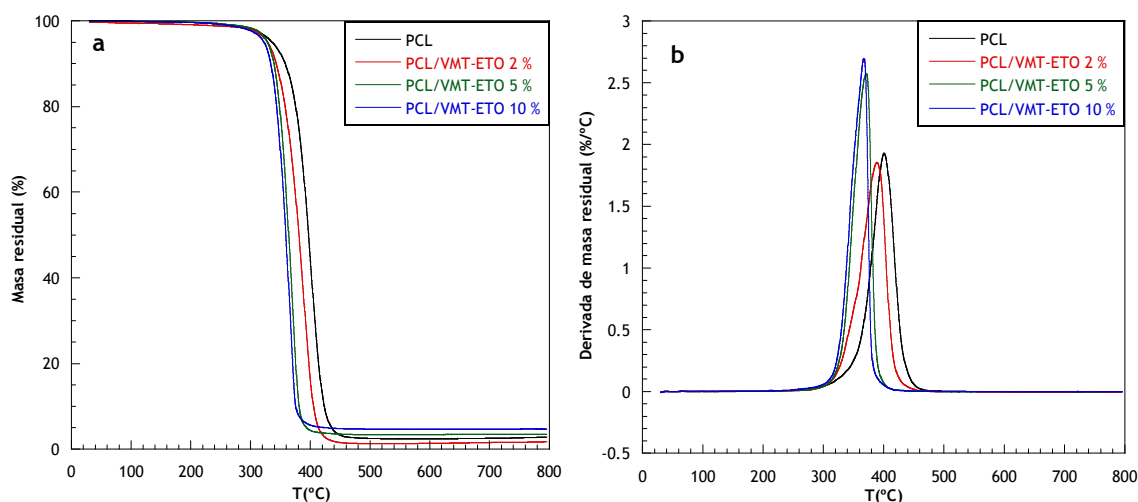
La caracterización térmica de los nanocompuestos obtenidos se ha llevado a cabo mediante termogravimetría dinámica (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termomicroscopía óptica (TOA).

##### 3.5.1.1. Estabilidad térmica de los nanocompuestos mediante termogravimetría dinámica (TGA)

El estudio de estabilidad térmica de los nanocompuestos realizado por TGA se ha efectuado tanto en atmósfera inerte de nitrógeno como en un ambiente oxidativo de aire.

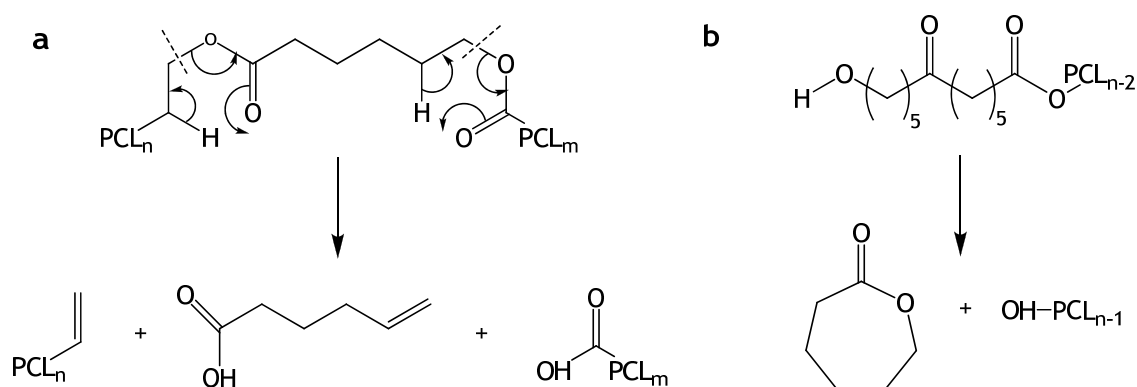
##### a) Atmósfera inerte de nitrógeno

El estudio termogravimétrico en atmósfera inerte de nitrógeno de la matriz polimérica y sus correspondientes nanocompuestos a diferentes porcentajes de arcilla se muestra en la Figura 3.14.



**Figura 3.14.** Curvas termogravimétricas integrales (a) y derivadas (b) obtenidas en atmósfera de nitrógeno a 10 °C/min para muestras de PCL y sus nanocompuestos a 2 %, 5 % y 10 %.

Antes de analizar la degradación de los nanocompuestos se va a hacer un pequeño inciso para explicar la degradación de la matriz polimérica de la PCL. Muchos son los estudios realizados para tratar de explicar su proceso de descomposición. Tal como se ve en el termograma y a pesar de que la degradación se produce en una sola etapa parece que la PCL se descompone mediante dos mecanismos, bien simultáneos o consecutivos<sup>44,45,46,47</sup>. A temperaturas bajas prevalece un mecanismo de escisión al azar de cadenas poliméricas, mediante reacciones de eliminación *cis* que producirían H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, ácido 5-hexanoico y olefinas como principales productos de degradación. Por el contrario, a temperaturas altas, sería la despolimerización, favorecida por los grupos hidroxilo extremos de cadena, la que gobierna el proceso degradativo. En el Esquema 3.8 se muestran las etapas iniciales de ambos mecanismos.



**Esquema 3.7.** Mecanismos de degradación térmica sugeridos para la PCL: a) Escisión al azar por reacción de eliminación *cis*, b) Despolimerización a través de los grupos hidroxilo finales.

Por otro lado, la degradación de los nanocompuestos tiene también lugar en una sola etapa, que transcurre a temperaturas más bajas que la correspondiente a la PCL pura, y sus temperaturas de degradación térmica máximas decrecen gradualmente con el incremento del porcentaje de arcilla. A modo comparativo pueden observarse los datos de las temperaturas a la máxima velocidad de descomposición ( $T_d$ ) que corresponden a los máximos de los picos de las curvas DTGA en Tabla 3.4. Según estos datos, esta tendencia inversa en la estabilidad térmica a medida que aumenta el porcentaje de arcilla en los nanocompuestos podría explicarse al menos de dos formas posibles: una debida a la descomposición de la sal de amonio, usada en la

modificación de la VMT, y la otra debida a una reacción de aminólisis que esta sal de amonio puede inducir en los poliésteres<sup>48</sup>. La aminólisis es muy probable por el hecho de que el nitrógeno del ETO es más electronegativo que el oxígeno de la PCL, lo que hace que el carbonilo pueda ser atacado y, por lo tanto, la PCL se degrade formando grupos amida. Resultados similares se han visto en bibliografía por Peng y colaboradores<sup>5</sup> o Chrissafis y colaboradores<sup>49</sup>.

Tabla 3.4. Temperaturas de degradación obtenidas por TGA en atmósfera de nitrógeno de ensayos realizados a velocidades de 10 °C/min.

Muestra	T <sub>5</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)	Residuo <sub>T=800 °C</sub> (%)
PCL	336	401	3
PCL/VMT-ETO 2 %	329	389	2
PCL/VMT-ETO 5 %	328	371	3.5
PCL/VMT-ETO 10 %	323	367	5

Si se analizan los datos obtenidos de los residuos, éstos son similares a los de la PCL pura, con la excepción del nanocompuesto del 10 %, donde ya es apreciable el residuo inorgánico que deja dicho nanocompuesto.

a) Atmósfera oxidativa de aire

El estudio termogravimétrico en atmósfera oxidativa de aire de la matriz polimérica y sus correspondientes nanocompuestos a diferentes porcentajes de arcilla se muestra en la Figura 3.15.

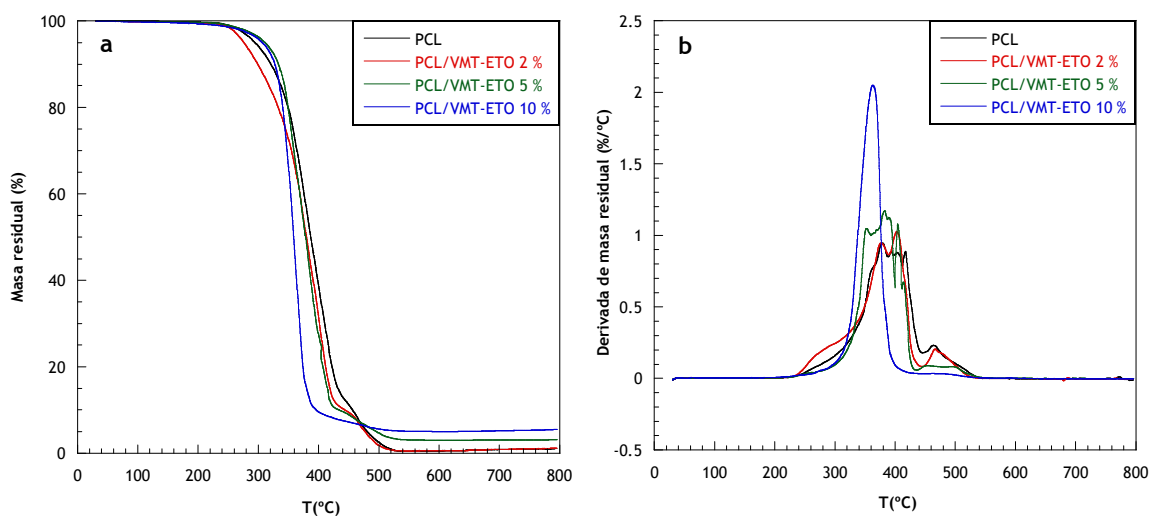


Figura 3.15. Curvas termogravimétricas integrales (a) y derivadas (b) obtenidas en atmósfera de aire a 10 °C/min para muestras PCL y sus nanocompuestos a 2 %, 5 % y 10 %.

En este caso, si analizamos la degradación de la PCL en atmósfera oxidativa de aire, podemos ver que la misma transcurre en varias etapas, indicando un mecanismo de descomposición mucho más complejo que en atmósfera inerte y dando lugar a similares productos de degradación que los obtenidos en atmósfera de nitrógeno, como CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O y ácidos de cadena corta<sup>46,50</sup>.

Tabla 3.5. Temperaturas de degradación obtenidas por TGA en atmósfera de aire de ensayos realizados a velocidades de 10 °C/min.

Muestra	T <sub>5</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)	Residuo <sub>T=800 °C</sub> (%)
PCL	295	378	1
		464	
PCL/VMT-ETO 2 %	276	377	1
		466	
PCL/VMT-ETO 5 %	311	353	3
		476	
PCL/VMT-ETO 10 %	307	364	5.5
		478	

Como puede verse (Figura 3.15), la degradación de los nanocompuestos tiene lugar en varias etapas produciéndose, también, una degradación mucho más compleja que en atmósfera inerte.

La degradación en atmósfera oxidativa de estos nanocompuestos de PCL con VMT-ETO muestra que a porcentajes del 5 % y 10 % la degradación se retrasa respecto a la PCL pura mientras que en el caso del nanocompuesto del 2 % se adelanta. Sin embargo, las temperaturas de degradación máxima disminuyen a medida que aumenta el porcentaje de arcilla (véase Tabla 3.5), por lo que solamente es visible una mejoría para el comienzo de la degradación y a porcentajes altos de la organoarcilla. Estos resultados obtenidos en atmósfera oxidativa no concuerdan con los obtenidos en bibliografía para PCL con montmorillonitas modificadas<sup>4,51</sup>, para el poli(ácido láctico)<sup>52</sup>, o para el polietileno y sus copolímeros con hidróxidos dobles laminares<sup>53,54</sup>, en los que el incremento en la estabilidad térmica se explica por medio de la formación de una barrera efectiva frente a la

permeación de oxígeno y de la liberación de productos volátiles en los nanocompuestos. En este caso, la estabilidad térmica inversa (Figura 3.15) ocasionada a medida que aumenta el porcentaje de arcilla puede explicarse del mismo modo que en atmósfera inerte; es decir, como debida a la descomposición del modificante y a la reacción de aminolisis que éste puede inducir en la PCL. En realidad el efecto barrera es aparentemente sólo efectivo a tiempos iniciales de la descomposición, tras los cuales es la aminolisis quien gobierna el proceso.

#### ***3.5.1.2. Estudios isotermos y dinámicos de calorimetría diferencial de barrido (DSC)***

Como ya se ha comentado anteriormente, la cristalinidad de la matriz polimérica de los nanocompuestos tiene especial importancia para tratar de explicar las propiedades barrera de los mismos. Además, el proceso de cristalización de la matriz polimérica puede verse influenciado por la presencia de las arcillas. Aunque la preparación de los nanocompuestos implica una historia térmica difícil de reproducir en muestras preparadas para estudiar esos procesos de cristalización, ha parecido procedente el realizar un estudio completo de dichos proceso desde un punto de vista básico.

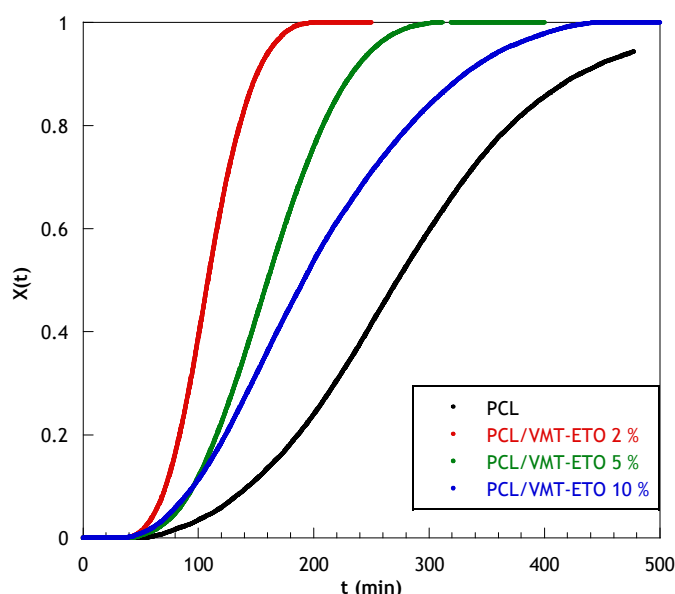
La caracterización térmica para la PCL pura y sus correspondientes nanocompuestos se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) a partir de ensayos isotermos y ensayos dinámicos en las condiciones descritas en el Capítulo 2.

##### **a) Ensayos isotermos**

Se va comenzar por analizar el comportamiento isoterma del polímero puro y sus nanocompuestos por tratarse de ensayos más sencillos que los dinámicos.

Una de las maneras más habituales de analizar la cristalización isoterma de un material es por medio de las curvas conversión frente al tiempo ( $X(t)$  v.s.  $t$ ). En este caso, tal y como se ha detallado en el Capítulo 2, los ensayos isotermos se han realizado a varias temperaturas de cristalización y, a modo de ejemplo, se muestra en la Figura 3.16 la gráfica correspondiente

para la matriz polimérica y sus nanocompuestos a una temperatura de cristalización de 52 °C.



**Figura 3.16.** Fracción cristalizada de PCL vs tiempo a 52 °C para PCL pura y sus nanocompuestos.

Para todas las muestras se observa la típica forma sigmoidal de las curvas, tanto para la PCL pura como para sus nanocompuestos. De dichas curvas puede decirse que las correspondientes a los nanocompuestos se desplazan por el eje horizontal hacia menores tiempos con respecto a la PCL pura, lo que demuestra una disminución del tiempo de inducción y, por lo tanto, un adelanto del inicio de la cristalización junto con un aumento de la pendiente, lo que da idea de un aumento en la velocidad global de cristalización. Por tanto, puede deducirse que la arcilla favorece la cristalización de la matriz polimérica.

Por otro lado, el análisis de las curvas de los nanocompuestos entre sí muestra un aumento del tiempo de inducción causado por un incremento en el porcentaje de arcilla. Por tanto, a bajos porcentajes de arcilla la cristalización de la PCL se ve favorecida, pero esta mejora disminuye a medida que el porcentaje de arcilla aumenta.

La cinética de cristalización isoterma de la PCL pura y sus nanocompuestos con VMT-ETO ha sido interpretada mediante la teoría de Avrami<sup>55,56</sup> tal y como está descrita en el Capítulo 1:

$$1 - X(t) = \exp(-k \cdot t^n)$$

Ecuación 3.1

Según la Ecuación 3.1, para la PCL pura se han obtenido valores del índice de Avrami,  $n$ , de  $3.2 \pm 0.2$  en el intervalo de temperaturas entre  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $52\text{ }^{\circ}\text{C}$ , valores análogos a los obtenidos por Goulet y Prud'Homme<sup>57</sup> para PCL pura y copolímeros de caprolactona con metilcaprolactona. No obstante, es preciso aclarar que valores fraccionarios de  $n$  no tienen mucho sentido a la hora de interpretar la geometría de crecimiento esferulítico y el tipo de nucleación únicamente basándose en las suposiciones físicas consideradas en la teoría de Avrami comentadas en el Capítulo 1. Liu y colaboradores<sup>58</sup>, que estudiaron la cristalización para nanocompuestos de PCL con attapulguita y también obtuvieron valores de  $n$  cercanos a 3, predicen procesos de cristalización con crecimiento de los cristalitas en tres dimensiones y mecanismos de nucleación heterogéneos. Sin embargo, para conocer los factores que influyen en el valor de  $n$  de la ecuación de Avrami es necesario analizar aspectos como la dependencia de la nucleación con el tiempo, las posibles variaciones en las velocidades de crecimiento esferulítico o el hecho de que se produzcan combinaciones de nucleaciones homogéneas y heterogéneas. Por todo ello, la termomicroscopía óptica será la técnica que posteriormente permitirá detallar mejor el tipo de cristalización.

Para el caso de los nanocompuestos se ha estudiado la cristalización en el mismo intervalo de subenfriamiento aplicado a la PCL pura. Así, se han obtenido los siguientes valores de  $n$  para los nanocompuestos, que se resumen en la Tabla 3.6.

**Tabla 3.6.** Índice de Avrami para los nanocompuestos de PCL con VMT-ETO.

Nanocompuesto	$n$
PCL/VMT-ETO 2 %	$3.5 \pm 0.2$
PCL/VMT-ETO 5 %	$3.3 \pm 0.3$
PCL/VMT-ETO 10 %	$3.3 \pm 0.3$

Estos resultados no demuestran que el mecanismo de nucleación y crecimiento de las esferulitas haya variado al pasar de la matriz polimérica a



los nanocompuestos pero, al igual que en el primer caso, será la termomicroscopía óptica la que dilucide mejor el tipo de cristalización.

Por otro lado, otra forma de medir la velocidad de cristalización global es por medio del tiempo de semicristalización,  $\tau_{1/2}$ , definido como el tiempo necesario para que se desarrolle la mitad de la cristalización total de la muestra. En la Figura 3.17 se representa  $\tau_{1/2}$  frente a varias temperaturas de cristalización para la PCL pura y sus nanocompuestos.

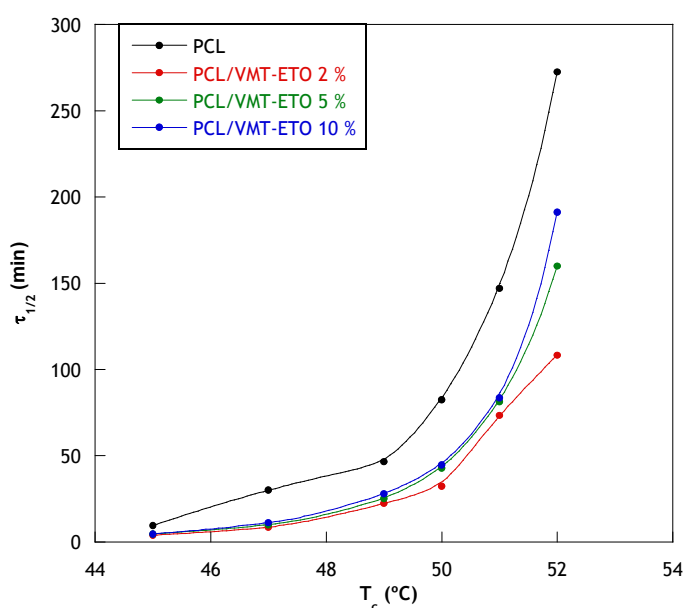


Figura 3.17. Tiempo de semicristalización de la PCL pura y sus nanocompuestos.

En el intervalo de temperaturas aquí analizado, y para todas las muestras, el tiempo de semicristalización, que está relacionado con la constante de velocidad global de cristalización según la Ecuación 1.4 del Capítulo 1, aumenta al aumentar la temperatura de cristalización.

La representación gráfica de la Figura 3.17 muestra, al igual que la figura anterior, que el tiempo de semicristalización es mayor para el polímero puro que para sus nanocompuestos. Y una comparativa de los nanocompuestos entre sí permite deducir que, salvo a temperaturas de cristalización bajas, donde apenas se aprecian diferencias, a medida que aumenta el porcentaje de arcilla la cristalización se hace más lenta, como puede observarse del aumento del tiempo de semicristalización.

La velocidad de cristalización isoterma global está gobernada por dos procesos: la difusión y la nucleación<sup>59</sup>. El proceso de difusión está relacionado con la energía libre de activación para que se produzca el transporte de segmentos de polímero hacia el frente de crecimiento del cristal. El proceso de nucleación está relacionado con el gradiente de potencial termodinámico ligado a la deposición de nuevas capas de cadenas sobre un cristal o superficie existente. Teniendo en cuenta estos dos procesos, pequeños porcentajes de arcilla hacen que sus láminas actúen como zonas de nucleación adicionales, mientras que elevados contenidos de arcilla retardan el proceso de crecimiento esferulítico. Esto se explica por el hecho de que, a bajas concentraciones de arcilla, la distancia entre las láminas dispersadas es mayor por lo que es relativamente fácil, para las zonas de nucleación adicionales, incorporar polímero adyacente. Sin embargo, a concentraciones altas de arcilla, la difusión de cadenas de polímero al cristal en crecimiento está dificultada por el elevado número de láminas de arcilla dispersas, e incluso por la presencia de grupos de láminas que no hayan podido dispersarse bien. Así, la combinación de un elevado número de zonas de nucleación y un crecimiento del cristal restringido puede explicar que, a elevados porcentajes de arcilla, la velocidad de cristalización se vea retrasada. Resultados similares con montmorillonita se han observado en bibliografía por Jiménez y colaboradores<sup>1</sup> para nanocompuestos de PCL y Fornes y colaboradores<sup>60</sup> para nanocompuestos de nylon 6.

#### b) Ensayos dinámicos

En los ensayos dinámicos se ha tratado de analizar, una vez destruida la historia térmica de las muestras, el comportamiento de su cristalización a partir del fundido enfriando a varias velocidades. Posteriormente, se ha realizado un calentamiento de las muestras para estudiar la fusión de los cristales formados en el enfriamiento.

A modo de ejemplo se muestran los valores para diversos parámetros significativos obtenidos tras cristalizar a una sola velocidad de enfriamiento, 10 °C/min (véase Tabla 3.7).

Tabla 3.7. Parámetros de fusión y cristalización de PCL y sus nanocompuestos.

Muestra	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> <sup>PCL</sup> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> <sup>PCL</sup> (J/g)	X <sub>c</sub> (%)
PCL	32.5	62	56.1	64	47
PCL/VMT-ETO 2 %	33.1	68	56.3	72	53
PCL/VMT-ETO 5 %	33.3	74	57.5	75	55
PCL/VMT-ETO 10 %	34.2	74	57.4	78	57

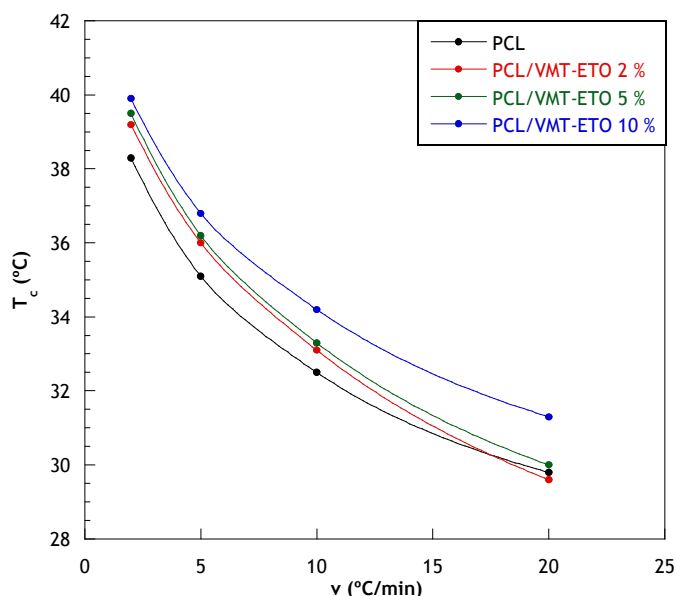
En general, las variaciones que se observan en las temperaturas tanto de fusión (T<sub>m</sub>) como de cristalización (T<sub>c</sub>) son pequeñas, apenas 2 °C de diferencia con respecto al polímero puro para la muestra con mayor porcentaje de arcilla, y aunque no es una variación destacable podría indicar un ligero efecto nucleante producido por las láminas de arcilla. No obstante, el análisis de las entalpías de cristalización (ΔH<sub>c</sub>) y fusión (ΔH<sub>m</sub>), comparadas con el polímero puro, sí muestra cambios apreciables en los nanocompuestos. Este comportamiento se traduce en un aumento moderado del grado de cristalinidad, X<sub>c</sub>, el cual se ha calculado a partir de la entalpía de fusión de la PCL para cada muestra, ΔH<sub>m</sub><sup>PCL</sup>, y la entalpía de fusión para una hipotética muestra de PCL completamente cristalina, ΔH<sub>m</sub><sup>0 PCL</sup>, que según bibliografía<sup>61</sup> tiene un valor de 136.46J/g. Así, X<sub>c</sub> se obtuvo según la Ecuación 3.2.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \cdot 100$$

Ecuación 3.2

Es sabido que el proceso de cristalización supone la adaptación que tienen que sufrir las moléculas de polímero de un estado desordenado (amorfo) a uno ordenado para formar parte del cristal. En el caso de los nanocompuestos es de esperar que la arcilla, de distinta naturaleza que el polímero, actúe, por un lado, como agente nucleante favoreciendo la cristalización a temperaturas más altas y aumentando la capacidad del material para cristalizar; lo que daría lugar a valores más altos de T<sub>c</sub> y X<sub>c</sub>. Por otro lado, la arcilla dificulta el movimiento de las cadenas hacia el frente de crecimiento. Este hecho tendrá también influencia en T<sub>c</sub> y T<sub>m</sub>. Sin embargo, los cambios observados en T<sub>c</sub> y T<sub>m</sub> de la Tabla 3.7 no son significativos en este sistema, y tampoco es sustancial

el aumento de la cristalinidad. Ello puede ser debido, al igual que en el caso de la cristalización isotérmica ya comentada, a la existencia de una compensación entre el proceso de nucleación y el transporte de segmentos de polímero hacia el frente de crecimiento del cristal.



**Figura 3.18.** Representación gráfica de la temperatura de cristalización frente a la velocidad de enfriamiento PCL y sus nanocompuestos.

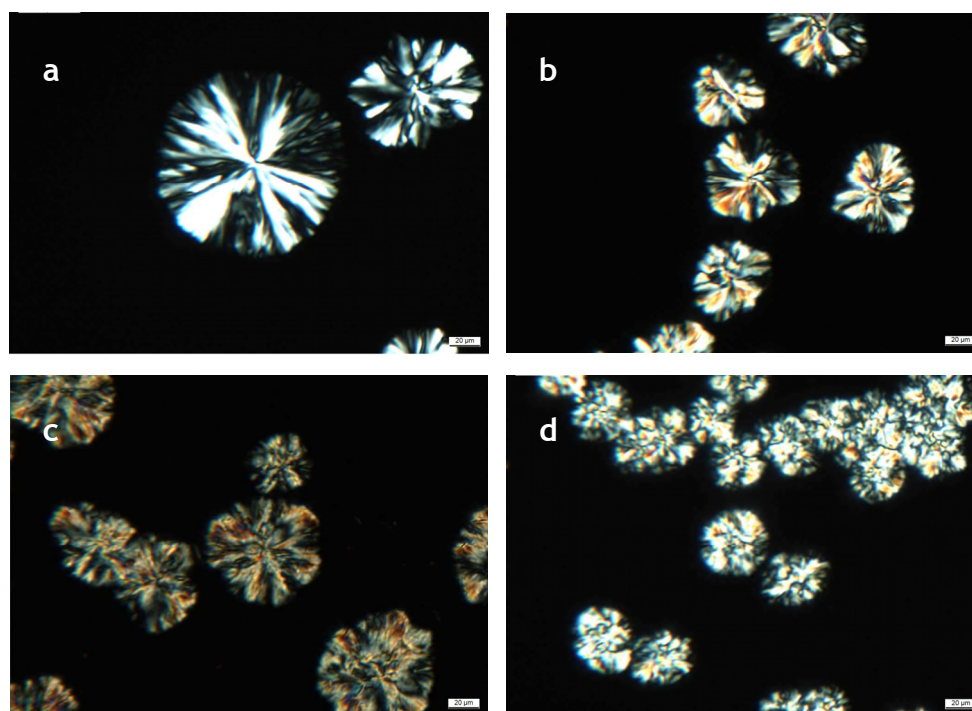
Analizando el comportamiento de la temperatura de cristalización frente a la velocidad de enfriamiento ( $T_c$  v.s.  $v$ ) (véase Figura 3.18) puede verse que para todas las velocidades de enfriamiento la  $T_c$  es menor para la PCL pura, lo que corrobora la idea de que las nanocargas favorecen la iniciación de la formación de cristales de PCL debido al efecto nucleante que generan.

A la hora de concluir este apartado es importante volver a mencionar que la preparación de las membranas de estos nanocompuestos para estudiar sus propiedades de transporte, requiere el empleo de tratamientos térmicos que es difícil reproducir en el tipo de estudio básico que se acaba de realizar. Además, en casos de penetrantes particulares, como el vapor de agua, su efecto plastificante puede inducir ulteriores cristalizaciones durante el ensayo de permeabilidad. Por todo ello, algunos de los comportamientos observados en este apartado en lo relativo a la cristalinidad, puede que no coincidan con los de las muestras empleadas en los ensayos de transporte de gases y vapores y, en todos los casos, será necesario determinar la cristalinidad concreta de todas las muestras en las que se estudie la permeabilidad.

### 3.5.1.3. Morfología y crecimiento de los cristales mediante termomicroscopía óptica (TOA)

Una vez realizado el estudio calorimétrico sobre la cristalización, es momento de comprobar la morfología de los cristales obtenidos por medio de la termomicroscopía óptica de luz polarizada (TOA).

La morfología de los cristales ha sido estudiada a varias temperaturas de cristalización y varios tiempos. A modo de ejemplo, en la Figura 3.19, se muestran las imágenes de esferulitas en crecimiento para muestras de polímero puro y sus nanocompuestos a diferentes porcentajes de arcilla, imágenes obtenidas a una temperatura de cristalización de 52 °C y tomadas a un mismo tiempo de cristalización de 120 minutos.



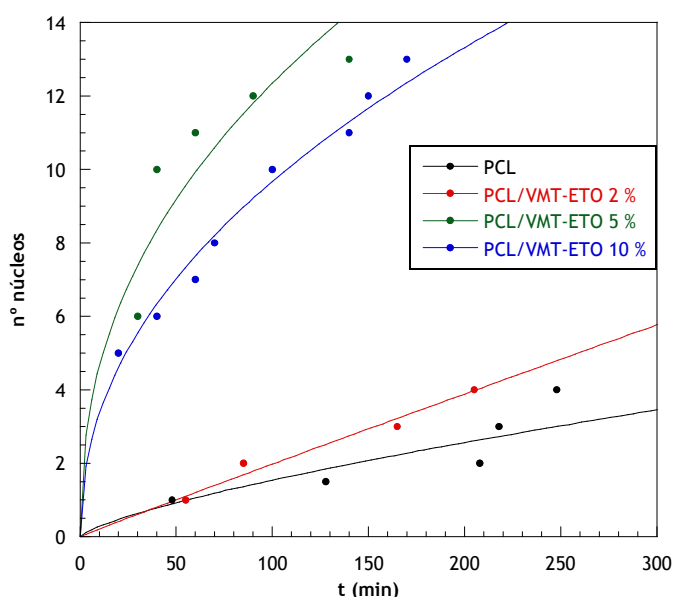
**Figura 3.19.** Imágenes de esferulitas tomadas con el objetivo de 20x y obtenidas a  $T_c=52$  °C de muestras de polímero puro y sus nanocompuestos: (a) PCL, (b) PCL/VMT-ETO 2 %, (c) PCL/VMT-ETO 5 % y (d) PCL/VMT-ETO 10 %.

Según se puede observar, la PCL pura cristaliza en estructuras birrefringentes con forma de esferulitas regulares, de bordes definidos y aspecto fibroso, con disposición radial desde un punto central, pudiendo apreciarse la característica cruz de Malta, Figura 3.19a.

La incorporación de arcilla en los nanocompuestos da lugar a un mayor número de núcleos de cristalización en crecimiento, el cual es tanto mayor a

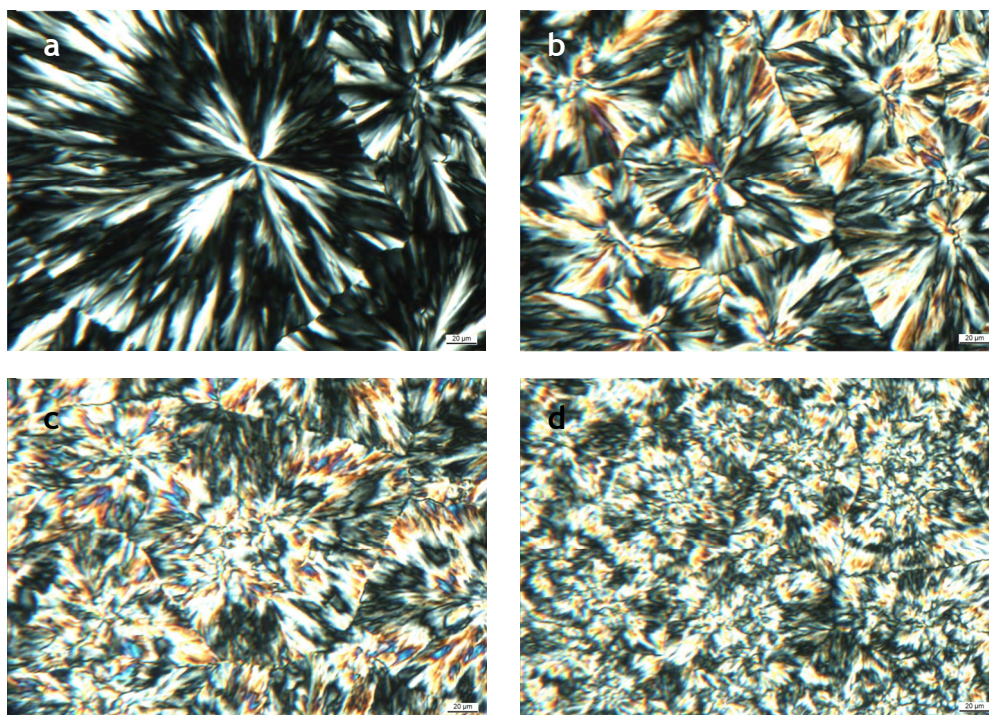
medida que aumenta el porcentaje de arcilla para un mismo tiempo de cristalización. Por otro lado, si se analiza la morfología de las esferulitas en los nanocompuestos, éstas muestran un desvanecimiento paulatino de la cruz de Malta transformándose en estructuras más toscas, sin forma definida y con bordes mal delimitados, lo que a su vez hace difícil de medir el tamaño de las mismas.

Para corroborar el efecto nucleante de las arcillas, se puede analizar la evolución del número de núcleos con el tiempo a una temperatura de cristalización dada (véase Figura 3.20).



**Figura 3.20.** Representación gráfica del N° núcleos frente al tiempo para muestras de PCL y sus nanocompuestos a varios porcentajes de arcilla obtenidos a una  $T_c=52$  °C.

Como ejemplo, en la Figura 3.21 se muestran resultados a una temperatura de cristalización de 52 °C, donde es claramente apreciable el carácter nucleante de la VMT-ETO que da lugar a un mayor número de núcleos respecto a la PCL pura.



**Figura 3.21.** Imágenes de esferulitas tomadas con el objetivo de 20x y obtenidas a cristalización total de muestras de polímero puro y sus nanocompuestos: (a) PCL, (b) PCL/VMT-ETO 2 %, (c) PCL/VMT-ETO 5 % y (d) PCL/VMT-ETO 10 %.

En las imágenes citadas puede verse claramente las diferencias arriba comentadas, tanto en la morfología de las esferulitas como en el tamaño de las mismas, de donde se deduce que a medida que aumenta el porcentaje de nanocarga se obtiene un mayor número de esferulitas; es decir, mayor nucleación, y una disminución de tamaño y perfección de las mismas. Todo esto corrobora la interpretación dada a los resultados obtenidos por calorimetría, los cuales son consecuencia del aumento en la nucleación y la dificultad en el crecimiento o posterior desarrollo de los cristales.

### 3.5.2. Propiedades de Transporte de los Filmes obtenidos a partir de Nanocompuestos con VMT-ETO

Como ya se ha comentado en el Capítulo 1, en los últimos años y dentro del notable desarrollo que ha tenido lugar en el campo de la nanociencia y la nanotecnología, el estudio de los nanocompuestos ha tenido una especial importancia debido a la mejora que la adición de las nanopartículas origina en algunas de las propiedades de las matrices poliméricas. Tal es el caso de las propiedades barrera de dichos nanocompuestos. Dicha mejora habitualmente se produce a bajos contenidos de arcilla, un interesante resultado ya que ese

bajo contenido no perjudica otras propiedades de interés de la matriz polimérica como la transparencia, algo que sí tiene lugar en los materiales compuestos convencionales (con cargas de tamaño micro).

Dado que las partículas de arcilla dispersas en la matriz polimérica tienen, al menos, una de sus dimensiones en el rango de nanómetro, ello hace que el área interfacial entre la nanocarga y el polímero aumente considerablemente, lo que explica la mejora observada en las propiedades del nanocompuesto, a pesar de que también influyen otros aspectos como el tamaño de la nanocarga o su grado de dispersión o la adhesión interfacial entre la parte orgánica y la inorgánica.

Teniendo en cuenta que la matriz polimérica analizada (PCL) posee deficientes propiedades barrera a los gases y vapores, sus mezclas en pequeñas proporciones con organosilicatos podrían permitir mejorar su permeabilidad y, así, convertirla en un material más útil en el campo del envasado.

En este apartado se resumen los resultados obtenidos de medidas directas de permeabilidad al oxígeno y al vapor de agua mediante dos tipos de permeadores distintos, ya que estos dos penetrantes son los que más problemática plantean a la hora de diseñar y dar uso a los envases poliméricos. Para ello, una vez obtenidos los nanocompuestos por medio de la extrusora de doble husillo, éstos han sido sometidos a un proceso de fusión-compresión para obtener filmes de espesores del orden de las micras.

#### **3.5.2.1. Permeación al oxígeno (Permeador MOCON)**

Tal y como se ha detallado en profundidad en el Capítulo 2, se ha empleado un permeador de alta sensibilidad que mide directamente los coeficientes de permeabilidad al oxígeno, con objetivo de analizar las propiedades de transporte de la matriz polimérica, PCL, y de sus nanocompuestos con arcilla modificada, VMT-ETO.

Las medidas fueron realizadas a presión atmosférica, tanto en atmósfera seca como con un 85 % de humedad relativa a una temperatura de 23 °C. En la Tabla 3.8 se muestran los valores de los coeficientes de permeabilidad



obtenidos junto con el grado de cristalinidad de las muestras (dato importante dado que en matrices poliméricas semicristalinas el penetrante sólo puede permear por la zonas amorfas) y sus espesores.

Tabla 3.8. Coeficiente de permeabilidad al oxígeno para PCL y sus nanocompuestos a 23 °C.

Muestra	$l$ ( $\mu\text{m}$ )	$X_{\text{crist}}$	OTR $\left(\frac{\text{cc mil}}{\text{m}^2 \text{ día}}\right)$	P (Barrer)
PCL	$304 \pm 3.1$	67 %	1172.123	$0.455 \pm 0.007$
PCL/VMT-ETO 2 %	$314 \pm 6.8$	63 %	998.839	$0.385 \pm 0.015$
PCL/VMT-ETO 5 %	$259 \pm 4.7$	50 %	1788.129	$0.690 \pm 0.014$
PCL HR 85 %	$224 \pm 2.1$	67 %	1883.470	$0.735 \pm 0.096$
PCL/VMT-ETO 5 % HR 85 %	$226 \pm 7.1$	50 %	1665.037	$0.466 \pm 0.022$

Como puede observarse de la tabla, los coeficientes de permeabilidad obtenidos en atmósfera seca no siguen una tendencia clara con la concentración de arcilla como consecuencia, probablemente, de dos efectos contrapuestos difíciles de cuantificar en una propiedad tan compleja como la permeabilidad. El nanocompuesto PCL/VMT-ETO 2 % sufre una disminución del orden del 15 % en la permeabilidad, un resultado más que prometedor, lo que podría explicarse como consecuencia de la reducción del coeficiente de difusión debido a que las láminas de arcilla, homogéneamente distribuidas en la matriz polimérica y en ausencia de aglomerados según se ha observado en ensayos previos, originan un incremento en la tortuosidad<sup>62</sup> al paso de las moléculas de oxígeno. En este caso, la cristalinidad no varía mucho y parece no influir excesivamente en el efecto ligado a la presencia de las nanopartículas. No deja de ser interesante de reseñar, sin embargo, que al contrario de lo que ocurría en los ensayos dinámicos, la cristalinidad de la PCL de los filmes preparados por compresión, para este tipo de medidas, es sustancialmente más alta y va descendiendo a medida que se incrementa el contenido de arcilla. Es evidente que la historia térmica suministrada durante la preparación de las muestras, modifica sustancialmente el contenido cristalino que se ha conseguido durante los procesos de cristalización y fusión

llevados a cabo en el calorímetro. Esas variaciones no son fáciles de interpretar pero los datos están ahí y son lo que se deben considerar a la hora de explicar los resultados de permeabilidad encontrados.

Al contrario de lo ocurrido con el nanocompuesto de concentración más baja en arcilla (2 %), el nanocompuesto PCL/VMT-ETO 5 % muestra un incremento considerable en el coeficiente de permeabilidad. Una posible hipótesis sería que al aumentar el porcentaje de arcilla, la presencia de ésta dificulta la cristalización de la matriz, aumentando el contenido en fracción amorfa, lo que daría lugar a que las moléculas de oxígeno pudiesen difundir más fácilmente a lo largo de la matriz polimérica. Por otro lado, una pequeña contribución a ese aumento pudiera derivarse de una mayor solubilidad del oxígeno en esa zona amorfa.

En cuanto al análisis de las muestras a humedades relativas altas pueden realizarse dos lecturas. La primera surge de la constatación de las diferencias en la permeabilidad de la PCL pura en atmósfera seca y húmeda, ilustrando el hecho de que el oxígeno tiene más facilidad para penetrar en un polímero hidrofílico como la PCL húmedo que en el mismo material seco, ya que, por un lado, el agua favorece la movilidad de las cadenas poliméricas debido a un efecto plastificante repetidas veces descrito en la literatura, como por ejemplo en los datos de Muramatsu y colaboradores<sup>63</sup> con un copolímero de etileno-alcohol vinílico. El efecto plastificante aumenta el volumen libre disponible en el material, lo que hace que aumente el coeficiente de difusión y, consiguientemente, la permeabilidad.

La segunda lectura permite analizar la disminución en la permeabilidad que se produce en el nanocompuesto PCL/VMT-ETO 5 % respecto a la PCL pura a 85 % de humedad relativa. Esa disminución en la permeabilidad podría ser atribuida, igual que antes, a que el nanocompuesto proporciona una mayor tortuosidad al paso del oxígeno a través de la membrana.

Sin embargo, la cuestión más compleja tiene que ver con las diferencias observadas para el nanocompuesto PCL/VMT-ETO 5 % cuando está en atmósfera seca y cuanto la humedad relativa de ésta es del 85 %. Se observa un descenso importante de la permeabilidad bajo atmósfera húmeda, que no

puede atribuirse ahora al papel plastificante del agua al que hemos recurrido en la PCL pura, pues el efecto sería justamente el contrario. La única explicación que puede aducirse es que ese papel plastificante, junto con la presencia de la arcilla, haya inducido una cristalinidad adicional que no es observable por DSC pero que, sin embargo, existe y provoca el descenso de permeabilidad observado.

En cualquier caso, es de destacar que el oxígeno es un gas de características peculiares ya que posee baja solubilidad a los materiales poliméricos, debido a tratarse de una molécula que interacciona poco, y una alta difusión ya que la molécula tiene tamaño pequeño y una disposición lineal fácilmente accesible por los huecos de volumen libre que dejen las cadenas poliméricas o los que se originen en las interfases polímero-arcilla.

#### ***3.5.2.2. Permeación al vapor de agua (Celda gravimétrica)***

El estudio de la permeabilidad al vapor de agua mediante medidas directas en la celda gravimétrica se ha comentado detalladamente en el Capítulo 2. Las medidas experimentales han sido realizadas a 30 °C bajo condiciones de humedad relativa de 0.096-0.279 sobre una media de cinco filmes por cada muestra proporcionando un resultado promediado final. En este caso, se ha querido comprobar el efecto barrera que origina la arcilla modificada sobre la matriz polimérica en un porcentaje del 5 %.

Hay que destacar que en este caso no se ha podido obtener el valor del coeficiente de difusión, que el dispositivo puede proporcionar en algunos casos, tal y como se ha mencionado en el Capítulo 2, ya que no se han obtenido tiempos de retardo cuantificables. En la Tabla 3.9 se muestran los resultados del flujo de vapor de agua a través de las muestras estudiadas junto con el cálculo del coeficiente de permeabilidad y el espesor de las membranas empleado.

**Tabla 3.9.** Flujo de vapor de agua y coeficiente de permeabilidad para PCL y su nanocompuesto con VMT-ETO a 30 °C.

Muestra	$l$ ( $\mu\text{m}$ )	$X_{\text{crist}}$	WVTR (g mm/m <sup>2</sup> día)	P (Barrer)
PCL	31.8 ± 1.1	67 %	20.6 ± 2.6	9335 ± 1178
PCL/VMT-ETO 5 %	55.9 ± 1.8	50 %	6.7 ± 1.2	3036 ± 544

La Tabla 3.9 muestra que la adición de la arcilla modificada hace disminuir la permeabilidad un 66 % aproximadamente respecto al polímero puro junto con una disminución importante en el grado de cristalinidad, un efecto ya mencionado en párrafos anteriores.

Esta disminución en el grado de cristalización aumentaría el contenido de fracción amorfa, lo que haría prever un aumento del coeficiente de permeabilidad ocasionado por una mejor difusión de las moléculas de agua a lo largo de la matriz polimérica. Sin embargo, la espectacular disminución de la permeabilidad en el nanocompuesto puede ser debida a la presencia de capas del silicato de gran relación de aspecto dispersas en la matriz polimérica, que son impermeables a las moléculas de agua. Estas moléculas de agua se ven forzadas a seguir un camino tortuoso a través del polímero rodeando las partículas de arcilla, incrementando, así, la longitud del camino efectivo para la difusión<sup>64</sup>. Gorrasi y colaboradores<sup>65</sup> realizaron estudios similares con nanocompuestos de PCL con Cloisite®Na<sup>+</sup> y Cloisite®30B obteniendo resultados parejos a los aquí expuestos.

Uno podría cuestionar el hecho de que un mismo nanocompuesto muestre descensos tan bruscos de la permeabilidad al vapor de agua y no lo haga con una molécula relativamente parecida en términos de tamaño como es el oxígeno. De hecho, en términos de volumen, considerando las moléculas esféricas, el oxígeno es 1.5 veces más grande que el agua y de ello parecería derivarse que debiera tener más dificultades ante un mismo nanocompuesto. El razonamiento debe matizarse porque ambas moléculas, aunque con volúmenes comparables, tiene diferentes geometrías. El oxígeno es una molécula lineal, mientras el agua tiene forma de angular, por lo que el primero necesita alinearse en la dirección adecuada para poder pasar

adecuadamente. Además, las moléculas de vapor de agua pueden interactuar con los alrededores del hueco mejor que el oxígeno haciendo que el paso tenga más dificultades, rebajando así la permeabilidad.

### **3.5.3. Propiedades de transporte de los filmes obtenidos a partir de otros nanocompuestos de PCL**

Como complemento al trabajo realizado con los nanocompuestos de PCL/VMT-ETO y en consonancia con lo que se verá en el siguiente capítulo, en un determinado momento del trabajo que aquí se resume, se planteó la posibilidad de extender el estudio a nanocompuestos de PCL con otras arcillas de la familia de las montmorillonitas, como una montmorillonita natural (Cloisite®Na<sup>+</sup>) y sus modificaciones comerciales (Cloisite®10A, Cloisite®20A y Cloisite®30B), cuyas características se detallaron en el Capítulo 1. Se realizaron diversos ensayos de permeabilidad de dichos nanocompuestos a penetrantes como el vapor de agua, el oxígeno o el CO<sub>2</sub>. En todos los casos, los resultados fueron poco prometedores ya que se observaron incrementos de permeabilidad con respecto a la PCL original, con excepción de los nanocompuestos de Cloisite®10A y Cloisite®30B que, frente al agua, mostraban comportamientos similares, dentro del error experimental, a los exhibidos por la PCL pura. Por razones de simplicidad, se ha optado por no incluir en esta Memoria dichos resultados, aunque a título orientativo, la Tabla 3.10 muestra, como representativos, las permeabilidades del agua en nanocompuestos de montmorillonita natural y una de las modificadas empleadas (Cloisite®10A).

Tabla 3.10. Flujo de vapor de agua y coeficiente de permeabilidad para PCL y su nanocompuestos con Cloisite®Na<sup>+</sup> y Cloisite®10A a 25 °C.

Muestra	$l$ ( $\mu\text{m}$ )	$X_{\text{crist}}$	WVTR ( $\text{g mm/m}^2 \text{ día}$ )	P (Barrer)
PCL	$60.8 \pm 2.8$	67 %	$8.05 \pm 0.09$	$3648 \pm 41$
PCL/Cloisite®Na <sup>+</sup> 1.5 %	$52.2 \pm 2.2$	57 %	$14.16 \pm 0.54$	$6417 \pm 245$
PCL/Cloisite®Na <sup>+</sup> 3.0 %	$61.0 \pm 2.4$	58 %	$14.70 \pm 0.54$	$6662 \pm 245$
PCL/Cloisite®Na <sup>+</sup> 4.5 %	$56.3 \pm 1.3$	55 %	$15.64 \pm 0.11$	$7088 \pm 50$
PCL/Cloisite®10A 1.5 %	$49.7 \pm 1.0$	53 %	$9.51 \pm 0.29$	$4310 \pm 131$
PCL/Cloisite®10A 3.0 %	$61.1 \pm 1.5$	49 %	$7.83 \pm 0.21$	$3549 \pm 95$
PCL/Cloisite®10A 4.5 %	$58.1 \pm 1.1$	56 %	$7.98 \pm 0.21$	$3617 \pm 95$

### 3.6. CONCLUSIONES

El estudio de los nanocompuestos de matriz polimérica de PCL con vermiculita modificada (VMT-ETO) preparados a partir del fundido ha dado lugar a una serie de conclusiones que, además de ser relevantes por sí mismas, van a tener sus implicaciones en otros capítulos de esta Memoria.

En primer lugar, estudios morfológicos y estructurales han demostrado que los nanocompuestos así preparados poseen la carga inorgánica homogéneamente distribuida a lo largo de la matriz polimérica y en ausencia de aglomerados, lo que da lugar a buenos grados de dispersión.

Los análisis calorimétricos de tipo dinámico realizados con muestras de nanocompuestos originalmente preparadas han permitido deducir que la adición de la arcilla modificada proporciona nanocompuestos con sólo aumentos moderados en el grado cristalinidad. Sin embargo, tras los tratamientos térmicos necesarios para la preparación de las membranas necesarias para los ensayos de permeabilidad, el efecto es el contrario. Mediante microscopía se ha observado que la adición de la arcilla modificada da lugar a la formación de un mayor número de esferulitas de menor tamaño al aumentar el contenido de nanocarga.

En cuanto al proceso degradativo, puede concluirse que la nanoarcilla no mejora la estabilidad térmica, ni en atmósfera inerte ni en atmósfera oxidativa, debido tanto a que el organomodificante degrada a temperaturas inferiores a las de la matriz como a que éste cataliza la descomposición de la misma.

Los ensayos sobre propiedades de transporte muestran que la permeabilidad al oxígeno empeora a porcentajes elevados de arcilla y se mantiene con pocos cambios a porcentajes bajos, lo que podría indicar una interfase polímero-arcilla deficiente. En cuanto a la permeabilidad al vapor de agua, ésta se ve mejorada por la adición de la arcilla. Otros ensayos llevados a cabo con montmorillonitas no muestran mejoras destacables con respecto a la PCL. Antes bien, en muchos casos, se ha observado un acusado empeoramiento de dichas propiedades.

### 3.7. BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup> G.Jiménez, N.Ogata, H.Kawai, T.Ogihara, *Structure and thermal/mechanical properties of poly( $\epsilon$ -caprolactone)-clay blend*, Journal of Applied Polymer Science, **1997**, 64 (11), 2211-2220.
- <sup>2</sup> L.N.Ludueña, A.Vázquez, V.A.Álvarez, *Crystallization of polycaprolactone-clay nanocomposites*, Journal of Applied Polymer Science, **2008**, 109 (5), 3148-3156.
- <sup>3</sup> L.N.Ludueña, V.A.Álvarez, A.Vázquez, *Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites*, Materials Science and Engineering A, **2007**, A460-A461, 121-129.
- <sup>4</sup> B.Lepoittevin, M.Devalckenaere, N.Pantoustier, M.Alexandre, D.Kubies, C.Calberg, R.Jérôme, P.Dubois, *Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/clay nanocomposites prepared by melt intercalation: mechanical, thermal and rheological properties*, Polymer, **2002**, 43 (14), 4017-4023.
- <sup>5</sup> H.Peng, Y.Han, T.Liu, W.C.Tjui, C.He, *Morphology and thermal degradation behavior of highly exfoliated CoAl-layered double hydroxide/polycaprolactone nanocomposites prepared by simple solution intercalation*, Thermochimica Acta, **2010**, 502 (1-2), 1-7.
- <sup>6</sup> H.E.Miltner, N.Watzeels, C.Block, N.A.Gotzen, G.V.Assche, K.Borghs, K.V.Durme, B.V.Mele, B.Bogdanov, H.Rahier, *Qualitative assessment of nanofiller dispersion in Poly( $\epsilon$ -caprolactone) nanocomposites by mechanical testing, dynamic rheometry and advanced thermal analysis*, European Polymer Journal, **2010**, 46 (5), 984-996.
- <sup>7</sup> X.S.Du, M.Xiao, Y.Z.Meng, T.F.Hung, A.V.Rajulu, S.C.Tjong, *Synthesis of poly(arylene disulfide)-vermiculite nanocomposites via in situ ring-opening reaction of cyclic oligomers*, European Polymer Journal, **2003**, 39 (8), 1735-1739.
- <sup>8</sup> M.Zubitur, A.Fernández, A.Múgica, M.Cortázar, *Novel nanocomposites based on poly(p-dioxanone) and organically modified clays*, Physica Status Solidi A: Applications and Materials Science, **2008**, 205 (6), 1515-1520.



- <sup>9</sup> L.Le Pluart, J.Duchet, H.Sautereau, J.F.Gérard, *Surface modifications of montmorillonite for tailored interfaces in nanocomposites*, The Journal of Adhesion, **2002**, 78 (7), 645-662.
- <sup>10</sup> C.F.Wang, H.Z.Gu, F.Zhou, *Investigation of inorganic-intercalated vermiculite by X-ray diffraction*, Advanced Materials Research, **2011**, 177, 602-605.
- <sup>11</sup> M.Zubitur, A.Mugica, J.Areizaga, M.Cortazar, *Morphology and thermal properties relationship in poly-(p-dioxanone)/layered double hydroxide nanocomposites*, Colloid and Polymer Science, **2010**, 288 (7), 809-818.
- <sup>12</sup> F.Belluci, G.Camino, A.Frache, A.Sarra, *Catalytic charring-volatilization competition in organoclay nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability, **2007**, 92 (3), 425-436.
- <sup>13</sup> L.A.Pérez-Maqueda, V.Balek, J.Poyato, J.L.Pérez-Rodríguez, J.Subrt, I.M.Bountsewa, I.N.Beckman, Z.Málek, *Study of natural and ion exchange vermiculite by emanation thermal analysis, TG, DTA and XRD*, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, **2003**, 71 (3), 715-726.
- <sup>14</sup> A.Campos, S.Moreno, R.Molina, *Characterization of vermiculite by XRD and spectroscopic techniques*, Earth Sciences Research Journal, **2009**, 13 (2), 108-118.
- <sup>15</sup> J.L.Pérez-Rodríguez, J.Poyato, M.C.Jiménez de Haro, L.A.Pérez-Maqueda, A.Lerf, *Thermal decomposition of  $\text{NH}_4^+$ -vermiculite from Santa Olalla (Huelva, Spain) and its relation to the metal ion distribution in the octahedral sheet*, Physics and Chemistry of Minerals, **2004**, 31 (7), 415-420.
- <sup>16</sup> I.E.Odom. *Smectite clay minerals: properties and uses*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Science, **1984**, 311 (1517), 391-409, 1 plate.
- <sup>17</sup> W.Xie, Z.Gao, K.Liu, W.P.Pang, R.Vaia, D.Hunter, A.Singh, *Thermal characterization of organically modified montmorillonite*, Thermochimica Acta, **2001**, 367-368, 339-350.
- <sup>18</sup> W.Xie, Z.Gao, W.P.Pang, D.Hunter, A.Singh, R.Vaia, *Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite*, Chemistry of Materials, **2001**, 13 (9), 2979-2990.

- <sup>19</sup> L.Cui, D.M.Khramov, C.W.Bielawski, D.L.Hunter, P.J.Yoon, D.R.Paul, *Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, part 1: surfactant degradation*, Polymer, **2008**, 49 (17), 3751-3761.
- <sup>20</sup> J.M.Cervantes-Uc, J.V.Cauich-Rodríguez, H.Vázquez-Torres, L.F.Garfias-Mesías, D.R.Paul, *Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA-FTIR*, Thermochemica Acta, **2007**, 457 (1-2), 92-102.
- <sup>21</sup> T.D.Fornes, P.J.Yoon, D.R.Paul, *Polymer matrix degradation and color formation in melt processed nylon 6/clay nanocomposites*, Polymer, **2003**, 44 (24), 7545-7556.
- <sup>22</sup> A.Ramani, M.Hagen, J.Hereid, J.Zhang, D.Bakirtzis, M.Delichatsios, *Interaction of phosphorous-based FR, a nanoclay and PA6-Part 1: Interaction of FR and nanoclay*, Fire and Materials, **2009**, 33 (6), 273-285.
- <sup>23</sup> M.A.Osman, M.Ploetze, U.W.Suter, *Surface treatment of clay minerals—thermal stability, basal-plane spacing and surface coverage*, Journal of Materials Chemistry, **2003**, 13 (9), 2359-2366.
- <sup>24</sup> H.Wang, C.Zheng, F.Li, *Biopolymer-induced microstructure-controlled fabrication of Ni-Al layered double hydroxide films*, Chemical Engineering Journal, **2010**, 158 (3), 633-640.
- <sup>25</sup> G.Hu, D.O'Hare, *Unique layered double hydroxide morphologies using reverse microemulsion synthesis*, Journal of the American Chemical Society, **2005**, 127 (50), 17808-17813.
- <sup>26</sup> B.Li, J.He, *Multiple effects of dodecanesulfonate in the crystal growth control and morphosynthesis of layered double hydroxides*, Journal of Physical Chemistry C, **2008**, 112 (29), 10909-10917.
- <sup>27</sup> B.Li, J.He, D.G.Evans, *Experimental investigation of sheet flexibility of layered double hydroxides: one-pot morphosynthesis of inorganic intercalates*, Chemical Engineering Journal, **2008**, 144 (1), 124-137.
- <sup>28</sup> P.Gunawan, R.Xu, *Synthesis of unusual coral-like layered double hydroxide microspheres in a nonaqueous polar solvent/surfactant system*, Journal of Materials Chemistry, **2008**, 18 (18), 2112-2120.
- <sup>29</sup> L.Li, R.Ma, N.Iyi, Y.Ebina, K.Takada, T.Sasaki, *Hollow nanoshell of layered double hydroxide*, Chemical Communications, **2006**, (29), 3125-3127.

- <sup>30</sup> F.Dellisanti, G.Valdré, *Study of structural properties of ion treated and mechanically deformed commercial bentonite*, Applied Clay Science, **2005**, 28 (1-4), 233-244.
- <sup>31</sup> G.S.Martynková, M.Valásková, P.Capkova, V.Matejka, *Structural ordering of organovermiculite: experiments and modelling*, Journal of Colloid and Interface Science, **2007**, 313 (1), 281-287.
- <sup>32</sup> L.Wang, Z.Chen, X.Wang, S.Yan, J.Wang, Y.Fan, *Preparations of organovermiculite with large interlayer space by hot solution and ball milling methods: a comparative study*, Applied Clay Science, **2011**, 51 (1-2), 151-157.
- <sup>33</sup> J.Xu, R.K.Y.Li, Y.Xu, L.Li, Y.Z.Meng, *Preparation of poly(propylene carbonate)/organo-vermiculite nanocomposites via direct melt intercalation*, European Polymer Journal, **2005**, 41 (4), 881-888.
- <sup>34</sup> K.Wang, L.Chen, J.Wu, M.L.Toh, C.He, A.F.Yee, *Epoxy nanocomposites with highly exfoliated clay: mechanical properties and fracture mechanisms*, **2005**, 38 (3), 788-800
- <sup>35</sup> S.S.Ray, M.Okamoto, *Polymer/layered nanocomposites: a review from preparation to processing*, Progress in Polymer Science, **2003**, 28 (11), 1539-1641.
- <sup>36</sup> V.Balsamo, L.M.Gouveia, L.Herrera, E.Laredo, B.Méndez, *Miscibilidad en mezclas de poli(estireno-co-anhídrido maleico) y poli( $\epsilon$ -caprolactona) (SMA/PCL)*, Revista Latinoamericana de metalurgia y Materiales, **2004**, 24 (1-2), 17-30.
- <sup>37</sup> E.C.Chen, T.M.Wu, *Isothermal crystallization kinetics and thermal behavior of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/multi-walled carbon nanotube composites*, Polymer Degradation and Stability, **2007**, 92 (6), 1009-1015.
- <sup>38</sup> S.M.Martins-Franchetti, T.A.Egerton, J.R.White, *Morphological changes in poly(caprolactone)/poly (vinyl chloride) blends caused by biodegradation*, Journal of Polymer Environmental, **2010**, 18 (1), 79-83.
- <sup>39</sup> C.Broekaert, S.Peeterbroeck, S.Benali, F.Monteverde, L.Bonnaud, M.Alexandre, P.Dubois, *Chlorinated polyethylene/layered silicate nanocomposites: poly( $\epsilon$ -caprolactone)-based "masterbatch" approach*, European Polymer Journal, **2007**, 43 (10), 4160-4168.

- <sup>40</sup> X.Kornmann, R.Thomann, R.Mülhaupt, J.Finter, L.Berglund, *Synthesis of amine-cured, epoxy-layered silicate nanocomposites: the influence of the silicate surface modification on the properties*, Journal of Applied Polymer Science, **2002**, 86 (10), 2643-2652.
- <sup>41</sup> A.K.Barick, D.K.Tripathy, *Effect of organoclay on the morphology, mechanical, thermal and rheological properties of organophilic montmorillonite nanoclay based thermoplastic polyurethane nanocomposites prepared by melt blending*, Polymer Engineering and Science, **2010**, 50 (3), 5112-5126.
- <sup>42</sup> V.Krikorian, D.J.Pochan, *Unusual crystallization behaviour of organoclay reinforced poly(L-lactic acid) nanocomposites*, Macromolecules, **2008**, 37 (17), 6480-6491.
- <sup>43</sup> S.C.Tjong, Y.Z.Meng, A.S.Hay, *Novel preparation and properties of polypropylene-vermiculite nanocomposites*, Chemistry of Materials, **2002**, 14 (1), 44-51.
- <sup>44</sup> M.Unger, C.Vogel, H.W.Siesler, *Molecular weight dependence of the thermal degradation of poly( $\epsilon$ -caprolactone): a thermogravimetric differential thermal Fourier transform infrared spectroscopy study*, Applied Spectroscopy, **2010**, 64 (7), 805-809.
- <sup>45</sup> O.Persenaire, M.Alexandre, P.Degee, P.Dubois, *Mechanisms and kinetics of thermal degradation of poly( $\epsilon$ -caprolactone)*, Biomacromolecules, **2001**, 2 (1), 288-294.
- <sup>46</sup> A.Draye, O.Persenaire, J.Brozek, J.Roda, T.Kosek, P.Dubois, *Thermogravimetric analysis of poly( $\epsilon$ -caprolactam) and poly[( $\epsilon$ -caprolactam)-co-( $\epsilon$ -caprolactone)] polymers*, Polymer, **2001**, 42 (20), 8325-8332.
- <sup>47</sup> G.Sivalingam, R.Karthik, G.Madras, *Kinetics of thermal degradation of poly( $\epsilon$ -caprolactone)*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, **2003**, 70 (2), 631-647.
- <sup>48</sup> S.R.Shukla, A.M.Harad, *Aminolysis of polyethylene terephthalate waste*, Polymer Degradation and Stability, **2006**, 91 (8), 1850-1854.
- <sup>49</sup> K.Chrissafis, G.Antoniadis, K.M.Paraskevopoulos, A.Vassiliou, D.N.Bikiaris, *Comparative study of the effect of different nanoparticles on the*

- mechanical properties and thermal degradation mechanism of in situ prepared poly( $\epsilon$ -caprolactone) nanocomposites*, Composites Science and Technology, **2007**, 67 (10), 2165-2174.
- <sup>50</sup> C.Vogel, H.W.Siesler, *Thermal degradation of poly( $\epsilon$ -caprolactone), poly(L-lactic acid) and their blends with poly(3-hydroxy-butyrate) studied by TGA/FT-IR spectroscopy*, Macromolecular Symposia, **2008**, 265 (1), 183-194.
- <sup>51</sup> N.Pantoustier, M.Alexandre, P.Degée, C.Calberg, R.Jérôme, C.Henrist, R.Cloots, A.Rulmont, P.Dubois, *Poly( $\epsilon$ -caprolactone) layered silicate nanocomposites: effect of clay surface modifiers on the melt intercalation process*, e-Polymers, **2001**, 9, 1-9.
- <sup>52</sup> M.A.Paul, M.Alexandre, P.Degée, C.Henrist, A.Rulmont, P.Dubois, *New nanocomposite materials based on plasticized poly(L-lactide) and organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study*, Polymer, **2003**, 44 (2), 443-450.
- <sup>53</sup> L.Qiu, W.Chen, B.Qu, *Morphology and thermal stabilization mechanism of LLDPE/MMT and LLDPE/LDH nanocomposites*, Polymer, **2006**, 47 (3), 922-930.
- <sup>54</sup> C.Manzi-Nshuti, P.Songtipya, E.Manias, M.M.Jimenez-Gasco, J.M.Hossenlopp, C.A.Wilkie, *Polymer nanocomposites using zinc aluminium and magnesium aluminium oleate layered double hydroxides: Effects of LDH divalent metals on dispersion, thermal, mechanical and fire performance in various polymers*, Polymer, **2009**, 50 (15), 3564-3574.
- <sup>55</sup> M.Avrami, *Kinetics of phase change. I. General theory*, Journal of Chemical Physics, **1939**, 7, 1103-1112.
- <sup>56</sup> M.Avrami, *Kinetics of phase change. II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei*, Journal of Chemical Physics, **1940**, 8, 212-224.
- <sup>57</sup> L.Goulet, R.E.Prud'Homme, *Crystallization kinetics and melting of caprolactone random copolymers*, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, **1990**, 28 (12), 2329-2352.
- <sup>58</sup> Q.Liu, Z.Peng, D.Chen, *Nonisothermal crystallization behaviour of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/attapulгите nanocomposites by DSC analysis*, Polymer Engineering and Science, **2007**, 47 (4), 460-466.

- <sup>59</sup> J.G.Fatou, *Crystallization, morphology and properties of polymers*, Macromolecular Chemistry and Physics, Supplement, **1984**, 7, 131-146.
- <sup>60</sup> T.D.Fornes, D.R.Paul, *Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites*, Polymer, **2003**, 44 (14), 3945-3961.
- <sup>61</sup> V.Crescenzi, G.Manzini, G.Calzolari, C.Borri, *Thermodynamics of fusion of poly( $\beta$ -propiolactone) and poly( $\epsilon$ -caprolactone). Comparative analysis of the melting of aliphatic polylactone and polyester chains*, European Polymer Journal, **1972**, 8 (3), 449-463.
- <sup>62</sup> L.Cabedo, J.L.Feijoo, M.P.Villanueva, J.M.Lagarón, E.Giménez, *Optimization of biodegradable nanocomposites based on aPLA/PCL blends for food packaging applications*, Macromolecular Symposia, **2006**, 233 (1), 191-197.
- <sup>63</sup> M.Muramatsu, M.Okura, K.Kuboyama, T.Ougizawa, T.Yamamoto, Y.Nishihara, Y.Saito, K.Ito, K.Hirata, Y.Kobayashi, *Oxygen permeability and free volume hole size in ethylene-vinyl alcohol copolymer film: temperature and humidity dependence*, Radiation Physics and Chemistry, **2003**, 68 (3-4), 561-564.
- <sup>64</sup> E.P.Giannelis, *Polymer layered silicate nanocomposites*, Advanced Materials, **1996**, 8 (1), 29-35.
- <sup>65</sup> G.Gorrasi, M.Tortora, V.Vittoria, E.Pollet, B.Lepoittevin, M.Alexandre, P.Dubois, *Vapor barrier properties of polycaprolactone montmorillonite nanocomposites: effect of clay dispersion*, Polymer, **2003**, 44 (8), 2271-2279.







<b>4. NANOCOMPUESTOS DE POLI(HIDROXI ÉTER DE BISFENOL A)..</b>	<b>198</b>
4.1. INTRODUCCIÓN .....	198
4.2. PREPARACIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS .....	199
4.3. CARACTERIZACIÓN DE LA CLOISITE®30B .....	199
4.3.1. Análisis de la arcilla mediante difracción de rayos X a altos ángulos (WAXS) .....	199
4.3.2. Estudio de la estabilidad térmica de la arcilla mediante termogravimetría dinámica (TGA) .....	202
4.3.3. Análisis de la arcilla mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	210
4.4. DISPERSIÓN DE VMT-ETO Y CLOISITE®30B EN LOS NANOCOMPUESTOS DE PH: ESTRUCTURA Y MORFOLOGÍA .....	211
4.4.1. Análisis visual de los nanocompuestos.....	212
4.4.2. Análisis del grado de dispersión de las arcillas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	213
4.4.3. Análisis de los nanocompuestos mediante difracción de rayos X a altos ángulos (WAXS) .....	215
4.4.4. Análisis de los nanocompuestos por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM) .....	218
4.4.5. Análisis de los nanocompuestos mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX).....	221
4.5. EFECTO DE LAS ARCILLAS VMT-ETO, CLOISITE®30B, EN LAS PROPIEDADES TÉRMICAS DE LOS NANOCOMPUESTOS DE RESINA FENOXI	225
4.5.1. Estabilidad térmica de los nanocompuestos de fenoxi y VMT-ETO mediante termogravimetría dinámica (TGA) y su comparativa con los nanocompuestos de Cloisite®30B.....	225
4.5.2. Transiciones térmicas de los nanocompuestos de VMT-ETO y Cloisite®30B por calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	234
4.5.2.1. <i>Análisis de la capacidad calorífica de los nanocompuestos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....</i>	<i>235</i>
4.6. EFECTO DE LAS ARCILLAS VMT-ETO, CLOISITE®20A, CLOISITE®30B Y CLOISITE-OCT EN LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE LOS NANOCOMPUESTOS DE RESINA FENOXI .....	237
4.6.1. Permeación al vapor de agua (Celda gravimétrica) .....	238
4.6.2. Permeación al CO <sub>2</sub> a presión subatmosférica (Celda manométrica).....	241
4.6.3. Permeación al CO <sub>2</sub> a presión subatmosférica (Balanza CAHN) .....	243
4.6.4. Permeación al oxígeno (Permeador MOCON) .....	244
4.7. CONCLUSIONES .....	247
4.8. BIBLIOGRAFÍA.....	250

## 4. NANOCOMPUESTOS DE POLI(HIDROXI ÉTER DE BISFENOL A)

### 4.1. INTRODUCCIÓN

Ya se ha mencionado en el Capítulo 1 que una de las estrategias utilizadas en el ámbito de nuestro Departamento<sup>1</sup>, a la hora de exfoliar nanoarcillas en un entorno polimérico, es la formulación previa de dichas arcillas en matrices poliméricas con altas capacidades exfoliantes para, posteriormente, incorporar ese preparado, o *masterbatch*, a un segundo polímero miscible con el empleado en la exfoliación. Se ha mencionado también que tanto la policaprolactona (PCL) del capítulo anterior como la resina fenoxi (Ph), objeto de este capítulo, se encuentran entre los raros polímeros con esa capacidad exfoliante frente uno de los componentes más habituales en nanocompuestos, las nanoarcillas.

En capítulos anteriores, ya se ha mencionado también que la preparación de los nanocompuestos de polímero-arcilla, mediante el proceso de mezclado en fundido aquí empleado, demanda el uso de arcillas que hayan sido modificadas superficialmente con compuestos orgánicos, algo que suele realizarse tanto a nivel de laboratorio como a nivel industrial. Habitualmente, las arcillas se emplean junto con agentes compatibilizantes, con el objetivo de conseguir una buena interacción polímero-arcilla. En ambos casos, lo que se pretende es obtener estructuras parcial o completamente exfoliadas que proporcionen mejoras significativas en las propiedades finales de los nanocompuestos.

En este capítulo se aborda, principalmente, el estudio del efecto que tiene la adición de dos tipos de nanocargas laminares, una modificada orgánicamente en el laboratorio (VMT-ETO) y otra modificada comercialmente (Cloisite®30B), en las propiedades de una matriz polimérica, la resina fenoxi (Ph), que a diferencia de la empleada en el capítulo anterior, la PCL, tiene carácter amorfo. Se analizará de forma comparativa la dispersión de ambas arcillas en el polímero, tanto en lo relativo a su estructura como a su morfología, junto con el grado de mejora que esa dispersión genera en las propiedades térmicas y de transporte de gases y vapores de los nanocompuestos así obtenidos. Aunque no se detallará de la misma forma su

caracterización, por entender que resultaría excesivamente repetitivo, en lo relativo a las propiedades barrera frente a varios penetrantes, se van a incluir en el estudio los datos de otras dos nanocargas, la Cloisite®20A (de carácter comercial) y la CloisiteOCT (una montmorillonita modificada en el laboratorio), ambas provenientes de la misma montmorillonita natural de la que procede la Cloisite®30B. Ello va a permitir tener una visión más general de distintos nanocompuestos a base de montmorillonitas modificadas en lo que a modificaciones del transporte de gases y vapores se refiere.

#### **4.2. PREPARACIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS**

La preparación de los nanocompuestos se realizó, al igual que los nanocompuestos de PCL, a partir del mezclado en fundido de los dos componentes (matriz polimérica y carga inorgánica) en distintas proporciones. Se utilizó para ello una microextrusora de doble husillo corrotatorio.

Dado que el contenido en arcilla tiene influencia tanto sobre la morfología como sobre las propiedades de los nanocompuestos de la Ph<sup>1,2,3,4</sup>, de cara a conseguir una visión general del efecto que ambas arcillas producen en las propiedades de los nanocompuestos a estudiar, se han preparado tres composiciones diferentes de los mismos en las que la arcilla se encuentra en proporciones de peso del 2 %, 5 % y 10 %.

#### **4.3. CARACTERIZACIÓN DE LA CLOISITE®30B**

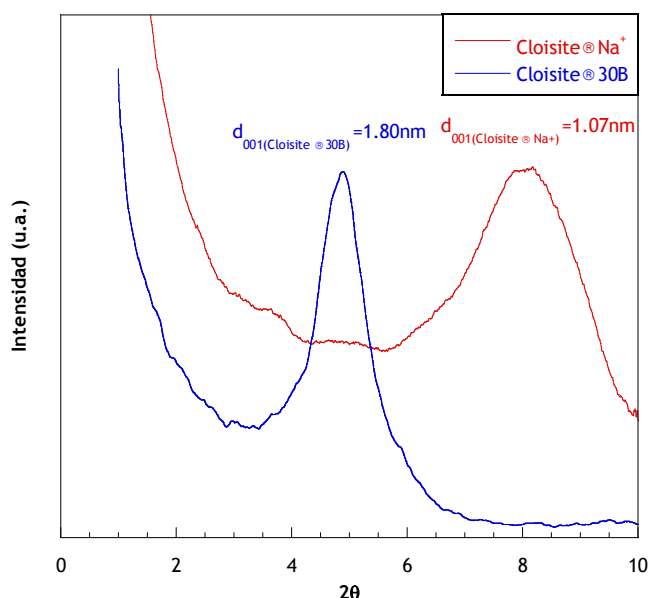
Al igual que se ha realizado en el Capítulo 3 con la vermiculita (VMT), y previamente al estudio de los nanocompuestos desarrollados, se ha efectuado un estudio previo de algunas de las propiedades de la montmorillonita más representativa de las empleadas en este capítulo, la Cloisite®30B. Dicha caracterización está basada en ensayos de Difracción de rayos X a altos ángulos (WAXS), termogravimetría dinámica (TGA) y microscopía electrónica de barrido (SEM).

##### **4.3.1. Análisis de la arcilla mediante difracción de rayos X a altos ángulos (WAXS)**

A pesar de que las dos arcillas estudiadas en este capítulo son filosilicatos laminares del tipo 2:1, poseen pequeñas diferencias en su composición y

estructura, tal y como se ha explicado en el Capítulo 1. Algunas de esas diferencias se encuentran en el apilamiento de las láminas, que originan reflexiones bien definidas en los difractogramas de rayos X, a partir de las cuales se puede llegar a calcular la distancia interlaminar.

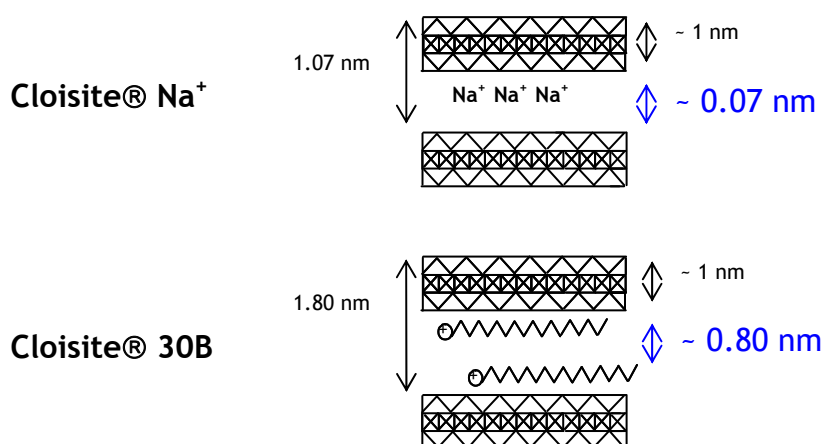
Tanto la VMT-ETO como la Cloisite®30B son arcillas modificadas orgánicamente con una sal de amonio cuaternaria (Ethoquad®). Dicha sal permite la introducción de cationes más voluminosos entre las láminas de arcilla, aumentando así el espacio interlaminar y, por tanto, facilitando la introducción de las cadenas de matriz polimérica en su interior. La verificación de la modificación para el caso de la VMT-ETO ha sido descrita anteriormente en el Capítulo 3 y realizada por medio de medidas de WAXS (véase Figura 3.1). En el caso de la montomorillonita, por tratarse de una arcilla comercial, Cloisite®30B, se han llevado a cabo medidas comparativas de WAXS de la arcilla original (la denominada Cloisite®Na<sup>+</sup> o arcilla sin modificar) y la Cloisite®30B (arcilla modificada) como puede verse en la Figura 4.1.



**Figura 4.1.** Difractogramas de las arcillas sin modificar (VMT y Cloisite®Na<sup>+</sup>) y modificadas (VMT-ETO y Cloisite®30B).

El difractograma de la arcilla modificada muestra un desplazamiento del pico basal a valores del ángulo 2θ inferior al obtenido por la arcilla sin modificar. Así, se observa un aumento del espacio basal desde 1.07 nm (2θ=8.26°) para la Cloisite®Na<sup>+</sup> hasta 1.80 nm (2θ=4.89°) para la Cloisite®30B.

Este aumento en la distancia interlaminar se debe a los iones alquilamonio, que han quedado anclados entre las láminas de arcilla, algo que también ocurre en el caso de la vermiculita. Sin embargo, en la Cloisite®30B, los iones se alojan entre las capas del organosilicato de forma paralela a las mismas, ya que la distancia interlaminar calculada de 0.8 nm es menor a la longitud de la cadena alifática del ETO (2.45 nm), deducida por Le Pluart y colaboradores<sup>5</sup>. Al igual que en el caso de la vermiculita, es preciso puntualizar que la ley de Bragg, ecuación a partir de la que se calcula el espacio basal, incluye el valor del espesor de la lámina de silicato; es decir, proporciona el valor de la distancia entre dos láminas contiguas más el espesor de una de ellas. Así, y con la suposición de que el espesor de la lámina de montmorillonita tiene aproximadamente 1 nm (0.98 nm según Kim y colaboradores<sup>6</sup>), puede confirmarse que la modificación de la Cloisite®Na<sup>+</sup> ha conseguido aumentar la distancia interlaminar de 0.07 nm a 0.80 nm, tal y como se muestra en el Esquema 4.1.



**Esquema 4.1.** Dibujo esquemático de la disposición interlaminar de los cationes en la arcilla inicial y tras su modificación.

Como puede comprobarse del Esquema 4.1, los iones alquilamonio procedentes del ETO neutralizan las cargas negativas colocándose en una disposición paralela a las láminas, lo que no permite abrir demasiado la distancia entre las mismas. Se intuye, por lo tanto y en principio, la dificultad que experimentará la matriz polimérica para penetrar en el espacio interlaminar y conseguir, así, una mejor exfoliación de los nanocompuestos. Posteriormente se verá, sin embargo, que hay más factores que pueden afectar el grado final de exfoliación.

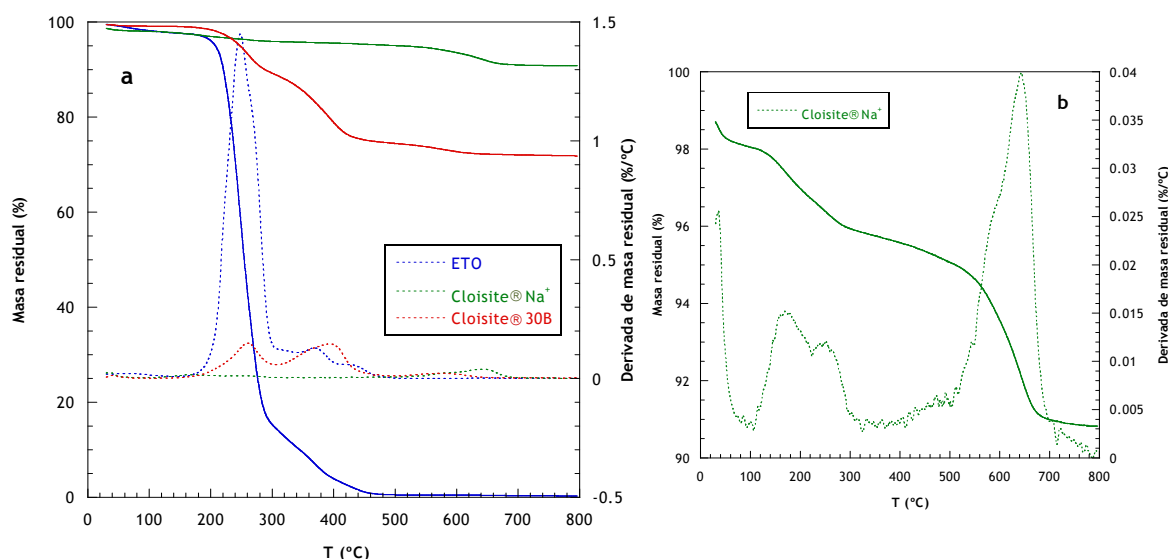
### 4.3.2. Estudio de la estabilidad térmica de la arcilla mediante termogravimetría dinámica (TGA)

Al igual que lo realizado en el Capítulo 3 con la VMT-ETO, se ha realizado un estudio similar de la degradación térmica de la Cloisite®30B, lo que ha implicado el estudio del modificante (ETO), de la arcilla sin modificar (Cloisite®Na<sup>+</sup>) y de la arcilla modificada (Cloisite®30B). Los ensayos se han realizado utilizando la técnica de termogravimetría dinámica (TGA), llevados a cabo en atmósfera inerte de nitrógeno y en atmósfera oxidativa de aire.

Como se ha visto en el Capítulo 3, un estudio de este tipo puede resultar de interés para explicar el comportamiento de los nanocompuestos durante su procesado en fundido. En dicho capítulo se ha comprobado que la PCL de un nanocompuesto puede degradarse térmicamente debido a la influencia del modificante incluido en la arcilla.

#### a) Ensayos en Atmósfera inerte de nitrógeno

Los termogramas del ETO, la Cloisite®Na<sup>+</sup> y la Cloisite®30B se han realizado en atmósfera de nitrógeno tras un adecuado proceso de secado a vacío a 80 °C y se muestra en la Figura 4.2.



**Figura 4.2.** (a) Curvas termogravimétricas integrales y derivadas obtenidas en atmósfera de nitrógeno a 10 °C/min para muestras de modificante (ETO), arcilla original (Cloisite®Na<sup>+</sup>) y arcilla modificada (Cloisite®30B) y (b) Ampliación del termograma correspondiente a la Cloisite®Na<sup>+</sup>.

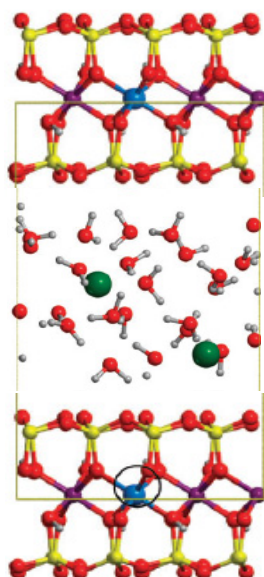
En referencia a la curva de TGA correspondiente al ETO, en el Capítulo 3 ya se ha mostrado que su descomposición principal ocurre en el intervalo de temperaturas comprendido entre 150 °C y 300 °C, con un máximo a 250 °C. Ya

se ha comentado que en estudios anteriores realizados por medio de técnicas infrarrojas<sup>7</sup> sobre los compuestos volátiles que se desprenden en el proceso, justifican la formación de compuestos alquídicos, acetaldehído y alquilamina, generados mediante un mecanismo de degradación que también se ha resumido en el Esquema 3.2 del Capítulo 3.

A partir de los trabajos realizados por Cui y colaboradores<sup>8</sup> y Cervantes y colaboradores<sup>9</sup> sobre muestras de Cloisite®30B que contienen, como ya se ha dicho, ETO como modificante orgánico, se puede afirmar que la degradación de la arcilla modificada tiene lugar por medio de reacciones de sustitución nucleofílica bimolecular  $S_N2$  o reacciones de eliminación de Hoffman. Una y otra ya han sido descritas en detalle en el Capítulo 3 (véanse Esquemas 3.4 y 3.5).

La degradación de la Cloisite®Na<sup>+</sup> original, no modificada, se produce en dos etapas. La primera está comprendida entre 150-300 °C, con una temperatura de degradación máxima de 169 °C, debida a la pérdida de moléculas de agua localizadas entre las láminas que se encuentra en contacto con los cationes de la región interlamina<sup>7,10,11</sup> y cuya disposición, a modo esquemático, se representa en el Esquema 4.2. La segunda etapa, comprendida entre 500 y 800 °C, con una temperatura de degradación máxima en 636 °C, es atribuida a la deshidroxilación o pérdida de agua de la estructura cristalina de la arcilla<sup>12</sup>.

En este punto, y viendo los termogramas de los dos tipos de arcillas sin modificar (vermiculita y montmorillonita), puede afirmarse que el tipo de degradación que muestran ambas arcillas es muy parecido, a pesar de que se diferencian claramente en cuanto a estructura, composición y disposición espacial. A modo de ejemplo se puede puntualizar el hecho de que la sustitución isomórfica en la vermiculita se produzca en la capa tetraédrica mientras que en la montmorillonita tenga lugar en la capa octaédrica. Además, el valor de la longitud de la lámina es de 200-300 nm<sup>13</sup> para la VMT y 70-150 nm<sup>14</sup> para la MMT, mientras que el valor de CEC es de 100-150 para la VMT y 90 para la MMT.



**Esquema 4.2.** Dibujo esquemático de la disposición del agua interlaminar solvatado cationes de  $\text{Na}^+$  en la Cloisite® $\text{Na}^+$ .

La Cloisite®30B, a su vez, tiene una degradación térmica que se produce en tres etapas principales. La región de temperaturas menores, a  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$  y que supone un porcentaje muy pequeño de pérdida de masa, atribuido a la pérdida de restos de disolventes, impurezas del modificante y agua físicamente adsorbida en la superficie de la arcilla, agua designada como libre. La presencia de dicha agua es común en las arcillas esmectitas y la cantidad perdida durante el ensayo depende del tipo de ion de intercambio presente en la arcilla, tal y como ya se ha comentado en el Capítulo 3. No obstante, la que se considera como primera etapa de degradación de la arcilla, propiamente dicha, está comprendida entre  $150\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con una temperatura de degradación máxima de  $263\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que se atribuye a la descomposición de la fracción de modificante orgánico que queda fuera de la región interlaminar. La segunda etapa, que corresponde al intervalo de temperaturas de  $300\text{-}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con una temperatura de degradación máxima de  $391\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se debe a la descomposición de la fracción de modificante orgánico localizado entre las láminas de arcilla<sup>8,15</sup>. Y por último, la región comprendida entre  $500\text{-}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ , con una temperatura de degradación máxima de  $557\text{ }^{\circ}\text{C}$ , corresponde a la deshidroxilación o pérdida de agua estructural, que origina la rotura de la lámina del filosilicato<sup>10,11</sup>.

La comparativa entre la Cloisite® $\text{Na}^+$  y la Cloisite®30B ilustra que, durante dicha modificación, los iones alcalinos y alcalinotérreos que se encuentran



entre las láminas de arcilla, normalmente de forma hidratada, son sustituidos por iones de amonio cuaternario. Este proceso hace variar la polaridad de las moléculas interlaminares, haciéndolas más compatibles con las matrices poliméricas. Se obtienen así modificaciones en la estructura química de las arcillas y, como consecuencia de ello, la fortaleza de la interacción del catión orgánico con las moléculas de agua disminuye consiguiendo, de esta forma, disminuir el porcentaje de agua interlaminar. Ésta es la razón por la cual, en la mayoría de las ocasiones, una vez modificada la arcilla, la cantidad de agua interlaminar suele considerarse despreciable.

Para poder comparar de forma resumida y cuantitativa la degradación del ETO, la Cloisite®Na<sup>+</sup> y la Cloisite®30B, la Tabla 4.1 muestra las temperaturas correspondientes al 5 % de pérdida de peso (T<sub>5</sub>), las temperaturas correspondientes a la velocidad máxima de descomposición (T<sub>d</sub>), la masa residual al final de cada etapa y el residuo a 800 °C.

Tabla 4.1. Temperaturas de degradación obtenidas por TGA en atmósfera de nitrógeno.

Muestra	T <sub>5</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)	Masa residual (%)	Residuo <sub>T=800 °C</sub> (%)
ETO	217	250	15	0
		373	5	
		430	0	
Cloisite®Na <sup>+</sup>	192	169	96	90
		650	90	
Cloisite®30B	248	263	90 (91)	70
		391	74 (75)	
		557	70 (71)	

Los valores entre paréntesis corresponden a la masa residual obviando la humedad inicial.

Los valores de la Tabla 4.1 permiten ver que la degradación de la arcilla modificada se produce en tres etapas, siguiendo lo anteriormente expuesto. Es necesario tener en cuenta el valor del residuo, que muestra que la Cloisite®Na<sup>+</sup> (arcilla sin modificar) origina, tras la degradación, una mayor cantidad de residuo que la Cloisite®30B (modificada). Algo esperado al estar esta última modificada con sales de amonio cuaternarias, disminuyendo así el

porcentaje de material inorgánico, que no pierde peso en atmósferas inertes. Además, de las  $T_5$  puede deducirse que la arcilla ejerce cierto efecto protector sobre el modificante, ya que se produce un aumento de unos 31 °C en la temperatura de descomposición de la Cloisite®30B respecto a la del ETO puro.

Por otro lado y centrando el análisis en la parte de la degradación de la Cloisite®30B debida al modificante, las derivadas de las curvas de pérdida de peso muestran, tal y como se ha descrito anteriormente, una primera etapa de pérdida de peso correspondiente a la parte del modificante que no se ha intercalado entre las capas de arcilla y que está unido a ellas por medio de interacciones débiles del tipo de van der Waals; el contenido de este modificante es del 9 %. El segundo pico a temperaturas mayores, comprendido entre 300 °C y 450 °C, relacionado, en este caso, con la descomposición del agente modificante orgánico que se ha intercalado dentro de las capas de arcilla unidas por medio de fuertes interacciones electrostáticas. De esta segunda etapa se puede obtener información del porcentaje de agente modificante que está actuando eficazmente en la arcilla modificada; es decir, modificante que ha quedado anclado a las láminas de arcilla y que, en este caso, es del 16 %. El contenido total de modificante resulta ser del 25 %.

Y por último, en la tercera parte del termograma, a partir de 500 °C, se produce otra pequeña pérdida de peso correspondiente a la deshidroxilación de la arcilla, que origina la rotura del filosilicato. En el caso de la Cloisite®30B el agua de deshidroxilación es alrededor del 4 % del peso total.

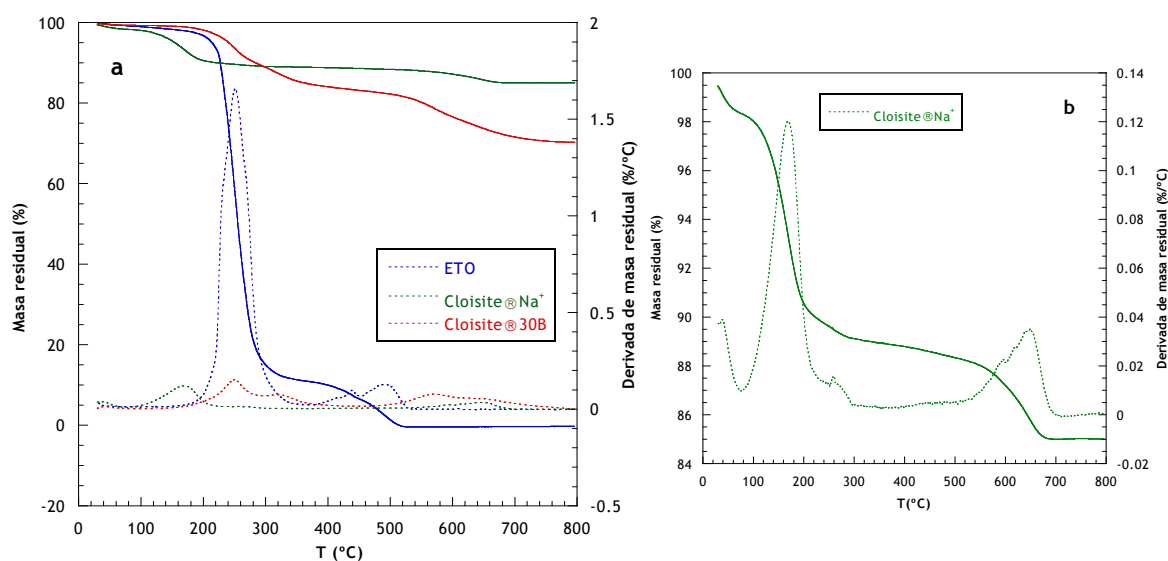
Dado que el modificante de la Cloisite®30B es prácticamente el mismo que el de la VMT-ETO es de esperar que los productos de degradación en atmósfera inerte sean similares en ambas arcillas, dichos productos fueron descritos en el Capítulo 3.

#### **b) Atmósfera oxidativa de aire**

El estudio termogravimétrico en atmósfera de aire del ETO, la Cloisite®Na<sup>+</sup> y la Cloisite®30B, previamente secados en estufa a vacío, se muestra en la Figura 4.3.

En cuanto a la curva de TGA correspondiente al ETO fue estudiado en el Capítulo 3 donde también se describió los productos de degradación obtenidos.

Un análisis del termograma de la Cloisite®30B muestra que su degradación termooxidativa se produce en tres etapas. La primera etapa tiene lugar en el intervalo de temperaturas 150-300 °C, con una temperatura de degradación máxima de 251 °C, que es debida a la degradación de la fracción de modificante orgánico libre, que se encuentra alrededor de la capas de arcilla, es decir, fuera de la región interlamilar. La segunda etapa comprendida entre 300-390 °C, con una temperatura de degradación máxima de 319 °C, supone la degradación de la fracción de modificante orgánico iónicamente enlazado a las láminas de arcilla, de ahí el hecho de que su degradación se produzca a temperaturas superiores. Y la tercera etapa engloba, entre otras cosas, la pérdida de peso ocasionada por el agua procedente de la deshidroxilación del filosilicato, que tiene lugar entre 450 °C y 800 °C, con una temperatura de degradación máxima de 571 °C.



**Figura 4.3.** (a) Curvas termogravimétricas integrales y derivadas obtenidas en atmósfera de aire a 10 °C/min para muestras de modificante (ETO), arcilla original (Cloisite®Na<sup>+</sup>) y arcilla modificada (Cloisite®30B) y (b) Ampliación del termograma correspondiente a la Cloisite®Na<sup>+</sup>.

Tal y como se ha realizado en el caso de la atmósfera de nitrógeno y con objeto de comparar de forma cuantitativa la degradación del ETO, la Cloisite®Na<sup>+</sup> y la Cloisite®30B la Tabla 4.2 muestra las temperaturas correspondientes al 5 % de pérdida de peso ( $T_5$ ), las temperaturas

correspondientes a la velocidad máxima de descomposición ( $T_d$ ), las masas residuales al final de cada etapa y el residuo a 800 °C de las mencionadas muestras.

Tabla 4.2. Temperaturas de degradación obtenidas por TGA en atmósfera de aire.

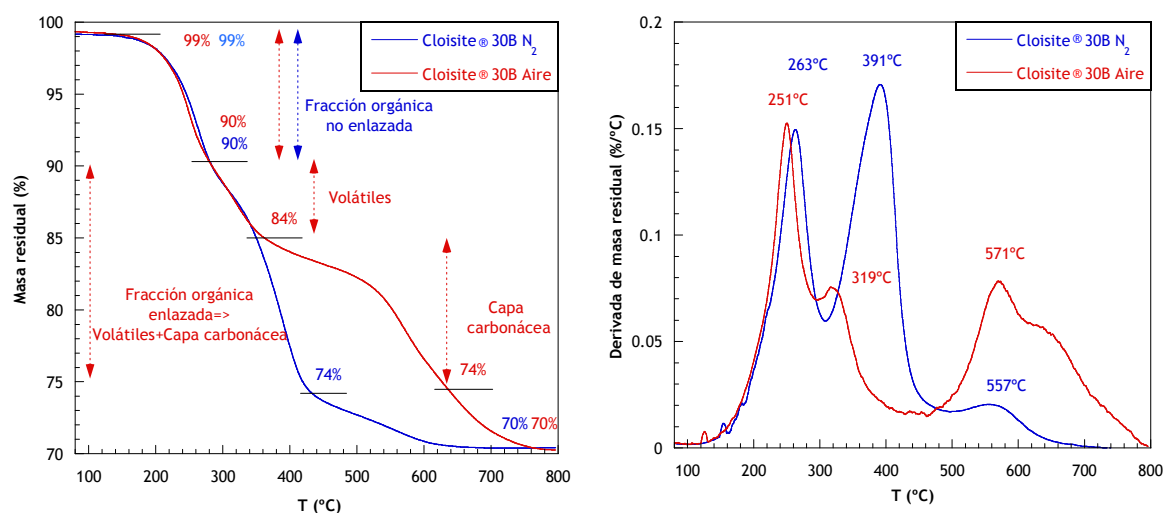
Muestra	$T_5$ (°C)	$T_d$ (°C)	Masa residual (%)	Residuo $_{T=800\text{ °C}}$ (%)
ETO	214	250	11	0
		493	0	
Cloisite®Na <sup>+</sup>	192	169	89	85
		650	85	
Cloisite®30B	241	251	90 (91)	70
		319	84 (85)	
		571	70 (71)	

Los valores entre paréntesis corresponden a la masa residual obviando la humedad inicial.

Comparando las temperaturas iniciales de degradación ( $T_5$ ) de la Cloisite®30B con el ETO puede decirse que las láminas de arcilla protegen la descomposición del modificante orgánico. Además, puede apreciarse que las temperaturas iniciales de descomposición en atmósfera oxidativa son inferiores a las encontradas en atmósfera inerte (véanse Tabla 4.1 y Tabla 4.2)

Cabe señalar que al igual tanto la vermiculita como la montmorillonita tienen cierto carácter ácido. Este carácter ácido proviene de los grupos SiOH, de los grupos OH localizados en los extremos de las láminas así como de los defectos cristalográficos entre las capas de arcilla que actúan como ácidos de Lewis, favoreciendo, de esta manera, la degradación por medio de reacciones de catálisis ácida.

En este punto, es interesante hacer una comparativa de la degradación de la arcilla modificada en atmósfera inerte y oxidativa. En la Figura 4.4 se muestran las termogravimetrías de la Cloisite®30B en ambas atmósferas.



**Figura 4.4.** Curvas termogravimétricas integrales y derivadas obtenidas en nitrógeno y atmósfera de aire a 10 °C/min para muestras de modificador (ETO) y arcilla modificada (Cloisite®30B).

En las representaciones gráficas de la Figura 4.4 se puede ver que la primera etapa de degradación de la Cloisite®30B, en la que se produce la descomposición de la fracción de modificador orgánico no enlazado iónicamente, se produce en el mismo intervalo de temperaturas y originando la misma pérdida de masa en atmósfera inerte que en oxidativa.

En la segunda etapa de degradación de la Cloisite®30B, correspondiente a la descomposición de la fracción de modificador orgánico enlazado iónicamente a las capas de arcilla, es donde se observan diferencias entre nitrógeno y aire. En atmósfera oxidativa tiene lugar la formación de un residuo relativamente estable, este residuo puede haber sido formado como consecuencia del efecto catalítico de la arcilla de acuerdo con el Esquema 3.6 del Capítulo 3. Posteriormente, este residuo carbonáceo se oxidaría dando lugar a la tercera etapa de degradación.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, de los porcentajes obtenidos en las termogravimetrías puede calcularse la cantidad de modificador efectivo en la arcilla. De esta forma, y puesto que el porcentaje de residuo al final de la primera etapa de degradación es el mismo en ambas atmósferas, se puede suponer que la fracción de modificador orgánico no enlazado iónicamente (que supone aproximadamente un 9 % del total de arcilla y un 36 % del total de organomodificador, ya que éste se encuentra en un 25 %), no produce residuo carbonáceo, que sólo es producido a partir de la

oxidación de los iones alquilamonio enlazados iónicamente a las capas de arcilla.

Comparando la segunda y la tercera etapa de degradación en atmósfera inerte y oxidativa, se puede obtener el porcentaje correspondiente al modificante orgánico enlazado iónicamente a las capas del organosilicato (16 % del total de arcilla y 64 % del total de organomodificante). También se puede calcular aproximadamente la cantidad de modificante que se descompone formando volátiles (alrededor de 6 %) y la que da lugar a la formación de la capa carbonácea (alrededor de 10 %).

A modo de resumen, y de forma comparativa, puede decirse que la degradación de la Cloisite®30B y de la VMT-ETO es bastante similar en cuanto al tipo de descomposición, los productos volátiles a los que dan lugar y la formación de la capa carbonácea. Este hecho es bastante predecible teniendo en cuenta que ambas arcillas son filosilicatos trilaminares de estructura similar, modificadas además con prácticamente el mismo organomodificante. Esa similitud es también la causa de que no se muestren aquí resultados obtenidos con otras montmorillonitas modificadas empleadas en otros apartados de este capítulo. Les diferencia, sin embargo, las temperaturas de descomposición iniciales siendo inferiores tanto en nitrógeno como en aire para el caso de la VMT-ETO. Este resultado puede ser explicado teniendo en cuenta que el organomodificante en la VMT-ETO se sitúa de forma perpendicular a las láminas de arcilla originando una separación entre láminas mayor que en el caso de la Cloisite®30B donde se sitúa de forma paralela. En consecuencia, el organomodificante está más protegido frente a la degradación en la montmorillonita que en la vermiculita.

#### **4.3.3. Análisis de la arcilla mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Al igual que en el caso de la VMT-ETO en el Capítulo 3, se ha realizado un estudio comparativo de la morfología de la Cloisite®Na<sup>+</sup> original y la Cloisite®30B modificada mediante microscopía SEM.

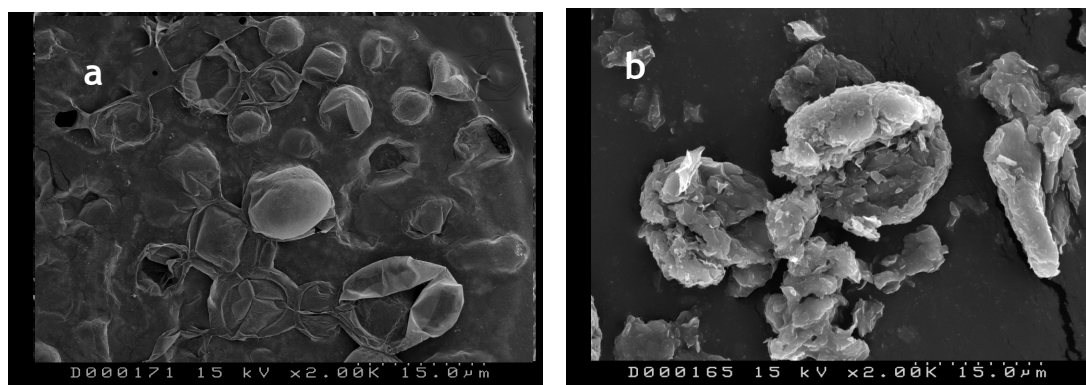


Figura 4.5. Imágenes de SEM de muestras de: (a) Cloisite®Na<sup>+</sup> y (b) Cloisite®30B.

En el caso de la montmorillonita, las imágenes de microscopía obtenidas muestran la típica morfología compacta. Y si se comparan las imágenes de la montmorillonita original (Figura 4.5a) con la montmorillonita modificada (Figura 4.5b), se puede ver que la primera aparece más compacta; sin embargo, en la modificada las partículas son menos compactas, más escamosas y rasgadas en las esquinas. Esto da a entender que existe una baja interacción entre las láminas, características morfologías acordes a trabajos anteriores<sup>7,16</sup>, que muestran claramente que la arcilla está modificada, lo que la hará más compatible con los polímeros.

Comparando mediante microscopía SEM las morfologías de VMT y MMT se observan diferencias. De hecho, si se comparan las imágenes de la Figura 3.5 del Capítulo 3 referentes a la vermiculita y las imágenes de la Figura 4.3 referentes a la montmorillonita se puede observar que la vermiculita aparece como una arcilla de morfología más laminar que la montmorillonita. Esta apreciación puede ser el resultado de que la vermiculita posee una mayor relación de aspecto (definida como la relación entre la longitud de la lámina y el espacio basal) que la montmorillonita.

#### 4.4. DISPERSIÓN DE VMT-ETO Y CLOISITE®30B EN LOS NANOCOMPUESTOS DE Ph: ESTRUCTURA Y MORFOLOGÍA

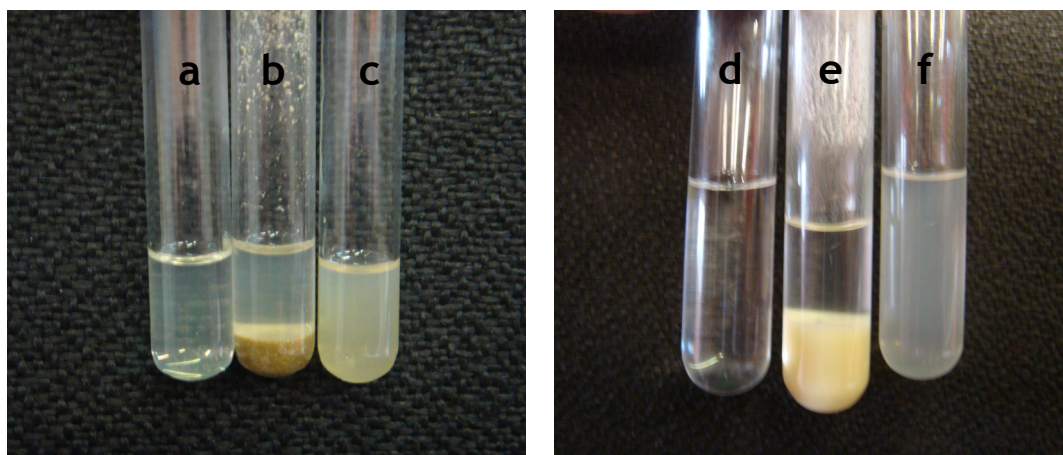
La estructura y la morfología de los nanocompuestos de VMT-ETO y Cloisite®30B basados en la matriz polimérica de fenoxi han sido analizadas mediante diferentes técnicas, en concreto mediante difracción de rayos X a altos ángulos (WAXS), microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y emisión de rayos X inducida por

bombardeo de electrones (EDX). Todos ellos son estudios previos de gran interés a la hora de explicar el transporte de gases y vapores de estos nanocompuestos (que se analizará más tarde), ya que una buena dispersión de las arcillas en la matriz polimérica puede llegar a reducir la permeabilidad de ésta y, por consiguiente, hacer de estos nanocompuestos materiales barrera que mejoren las ya intrínsecas propiedades barrera de la fenoxi.

#### 4.4.1. Análisis visual de los nanocompuestos

Una forma de analizar la dispersión de los nanocompuestos a escala macroscópica es comparar el aspecto visual de mezclas o disoluciones en un disolvente común tanto para los nanocompuestos, como para el polímero puro o las mezclas físicas del polímero y las arcillas.

Con ese objetivo se prepararon disoluciones en cloroformo al 5 % del nanocompuesto Ph/VMT-ETO 5 %, de una mezcla física de Ph con un 5 % de VMT y de Ph puro. Similares preparaciones se realizaron para sistemas conteniendo montmorillonita: el nanocompuesto Ph/Cloisite®30B 5 %, la mezcla física Ph+Cloisite®Na<sup>+</sup> 5 % y Ph puro.



**Figura 4.6.** Fotografías de disoluciones de: (a) Ph puro, (b) mezcla Ph+VMT 5 %, (c) nanocompuesto Ph/VMT-ETO 5 %, (d) Ph puro, (e) mezcla Ph+Cloisite®Na<sup>+</sup> 5 % y (f) nanocompuesto Ph/Cloisite®30B 5 %.

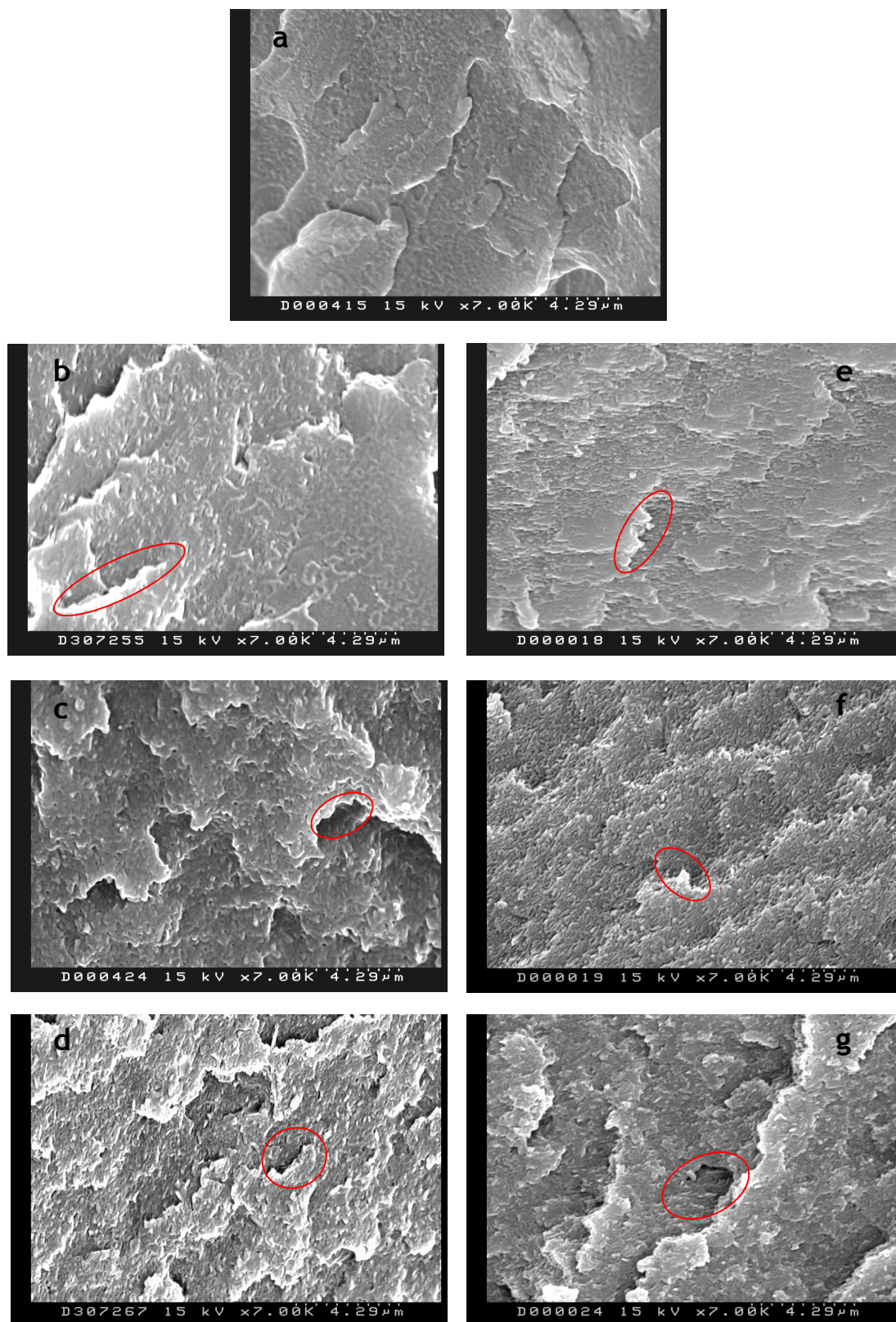
La Figura 4.6 muestra claramente que tanto la Ph pura como su nanocompuesto dan lugar a dos disoluciones relativamente transparentes (Figura 4.6 a-c y d-f), mientras que en el caso de las simples mezclas físicas aparecen precipitados. Este hecho, al igual que ocurría con los



nanocompuestos de PCL apoya la posibilidad de que las arcillas modificadas estén bien dispersas en la matriz polimérica.

#### **4.4.2. Análisis del grado de dispersión de las arcillas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM)**

Con idea de poder comparar la morfología de la superficie de fractura del polímero puro y de sus nanocompuestos, en la Figura 4.7 se muestran las fotografías de SEM de la Ph pura y sus nanocompuestos con VMT-ETO y con Cloisite®30B preparados al 2 %, 5 % y 10 %.



**Figura 4.7.** Imágenes de SEM correspondientes a la superficie de fractura de: (a) Ph pura, (b) Ph/VMT-ETO 2 %, (c) Ph/VMT-ETO 5 %, (d) Ph/VMT-ETO 10 %, (e) Ph/Cloisite®30B 2 %, (f) Ph/Cloisite®30B 5 % y (g) Ph/Cloisite®30B 10 %.

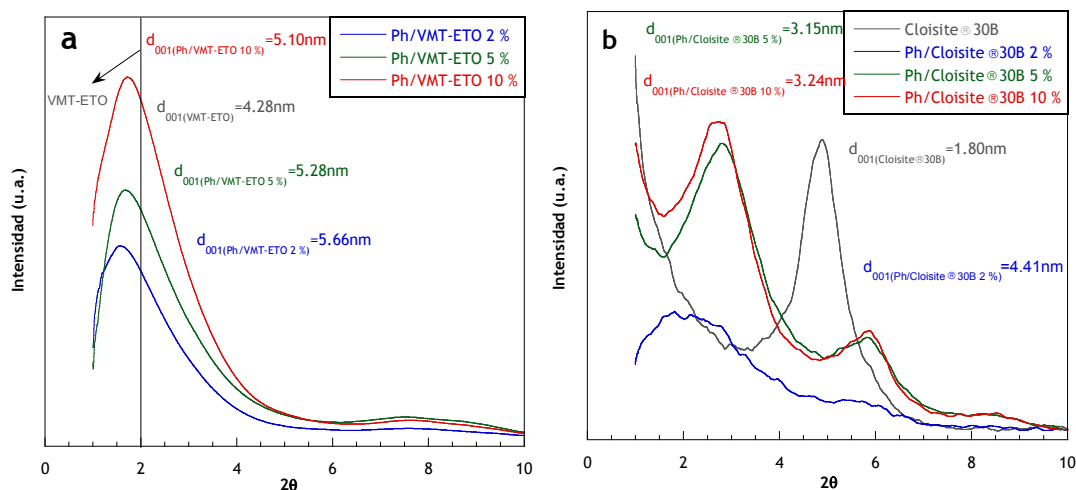
Aunque en principio sea destacable la ausencia de aglomerados a nivel microscópico, lo que da idea de una buena dispersión de la nanoarcilla en la matriz polimérica, las imágenes de SEM también muestran las diferencias en la morfología de fractura entre el polímero puro y sus correspondientes nanocompuestos. De esta manera, la fenoxi pura posee una superficie relativamente lisa con la presencia de planos de fractura en forma de escalones. Los nanocompuestos, sin embargo, muestran superficies más rugosas y con presencia de un mayor número de escalones (como ejemplo véanse las zonas enmarcadas en rojo). Además, para los dos tipos de nanocompuestos, es apreciable un aumento del carácter rugoso a medida que aumenta el porcentaje de arcilla. Este comportamiento de la matriz polimérica indica que la presencia de las láminas de nanoarcilla dirige la propagación de las grietas por un camino mucho más tortuoso<sup>17</sup> que en ausencia de ellas.

En cuanto al análisis comparativo de las imágenes de SEM de los nanocompuestos de VMT-ETO frente a los de Cloisite®30B, a idénticos porcentajes de arcilla, las imágenes no proporcionan gran información para poder sacar conclusiones relevantes en cuanto a sus diferencias y, por consiguiente, hará falta del empleo de otras técnicas de imagen de mayores aumentos para su análisis.

#### **4.4.3. Análisis de los nanocompuestos mediante difracción de rayos X a altos ángulos (WAXS)**

Como ya se ha comentado en el Capítulo 3, la clave para obtener nanocompuestos poliméricos del tipo polímero-silicato laminado es obtener una buena dispersión de las láminas de arcilla en la matriz polimérica.

Para poder estudiar el grado de dispersión de las dos arcillas en la matriz de Ph, se han analizado los difractogramas de los nanocompuestos correspondientes. Si se produce la intercalación de la Ph en los espacios interlaminares de la arcilla debe originarse un desplazamiento del pico basal de la nanocarga hacia ángulos menores<sup>18</sup>; es decir, se deben obtener espacios mayores entre dos láminas. En la Figura 4.8 se muestran los difractogramas correspondientes a la matriz polimérica y sus respectivos nanocompuestos obtenidos con ambas arcillas.



**Figura 4.8.** Difractogramas de la matriz polimérica (Ph) y sus nanocompuestos con: (a) VMT-ETO y (b) Cloisite®30B a 2 %, 5 % y 10 %.

De dicha figura puede inferirse que ninguno de los seis nanocompuestos está exfoliado, ya que esto debería haber conducido a la pérdida total del pico basal correspondiente a las arcillas modificadas. Sin embargo, una desviación del pico basal hacia ángulos menores confirma la idea de que los nanocompuestos obtenidos están intercalados, ya que se produce un aumento de la distancia interlaminar.

Comparando los nanocompuestos con VMT-ETO con respecto a la arcilla modificada pura, es apreciable que el espacio interlaminar aumenta merced a la incorporación de la arcilla en el nanocompuesto, pasando de 4.28 nm ( $2\theta=7.0^\circ$ ) para la VMT-ETO a 5.66 nm ( $2\theta=1.56^\circ$ ) para el nanocompuesto al 2 %, 5.28 nm ( $2\theta=1.67^\circ$ ) para el que contiene un 5 % y 5.10 nm ( $2\theta=1.73^\circ$ ) para el caso del 10 %. Sin embargo, los nanocompuestos de Ph tienen un comportamiento diferente al de la PCL (Capítulo 3) en lo que a distancia interlaminar se refiere. Aunque en ambos casos esa distancia interlaminar aumenta respecto a la de la VMT-ETO pura en todas las composiciones de los nanocompuestos, en el caso de la Ph, al contrario que en la PCL, esa distancia no aumenta al incrementar el porcentaje de arcilla en el nanocompuesto, sino que disminuye. Esto podría explicarse por el hecho de que al aumentar el porcentaje de arcilla se forman aglomerados de mayor tamaño, originando una peor dispersión, por lo que cadenas más voluminosas, como en este caso las compuestas por anillos aromáticos de la Ph, tienen un acceso más difícil, dando lugar a un espaciado interlaminar medio menor.

En el caso de los nanocompuestos con Cloisite®30B, el pico basal respecto a la arcilla pura se desplaza hacia ángulos bastante menores, aumentando así el espacio interlaminar desde 1.80 nm ( $2\theta=4.89^\circ$ ) para la Cloisite®30B a 4.41 nm ( $2\theta=2.00^\circ$ ) para los nanocompuestos al 2 %, 3.15 nm ( $2\theta=2.80^\circ$ ) para un 5 % y 3.24 nm ( $2\theta=2.72^\circ$ ) para un 10 %. En estos nanocompuestos es difícil dar una explicación de la tendencia que tienen en cuanto al valor del espacio interlaminar. Está claro que la incorporación de la matriz polimérica aumenta el espacio interlaminar de la arcilla modificada, siguiendo una tendencia parecida a los nanocompuestos de VMT-ETO. En general, se puede decir que la incorporación de la matriz polimérica supone un incremento del espacio interlaminar de la arcilla, incremento que es mayor en el caso de la Cloisite®30B que en el de la VMT-ETO. A modo de ejemplo se ha calculado que para los nanocompuestos al 2 % dicho espacio aumenta 2.61 nm en la Cloisite®30B frente a 1.38 nm en la VMT-ETO. Tales resultados podrían explicarse con las siguientes consideraciones. Por un lado, el modificante se coloca en una ordenación perpendicular en la vermiculita frente a una ordenación paralela a las láminas de arcilla en la montmorillonita, por lo que se podría pensar que a las cadenas voluminosas de fenoxi les fuera más difícil penetrar entre dos láminas contiguas en la MMT, al estar éstas más cercanas entre sí. Y por otro lado, la relación longitud-área es distinta, poseyendo la vermiculita láminas de arcilla de longitud claramente superior a las de la montmorillonita, lo que, a su vez, haría más difícil para las cadenas de Ph introducirse entre las láminas. Viendo los resultados obtenidos a partir de la difracción de rayos X parece que el efecto de la longitud de la lámina prevalece frente a la ordenación del modificante entre dos láminas de arcilla contiguas. Si bien es cierto que cuando se produce la entrada de la cadena polimérica el aumento del espaciado basal debe ser superior en la Cloisite®30B, cuyas láminas están más juntas, que en VMT-ETO, cuyas láminas están más separadas.

#### 4.4.4. Análisis de los nanocompuestos por medio de microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Tal y como ocurría en el Capítulo 3 la difracción de rayos X debe complementarse con imágenes obtenidas por microscopía electrónica de transmisión para obtener información más completa sobre la caracterización de la microestructura de los nanocompuestos.

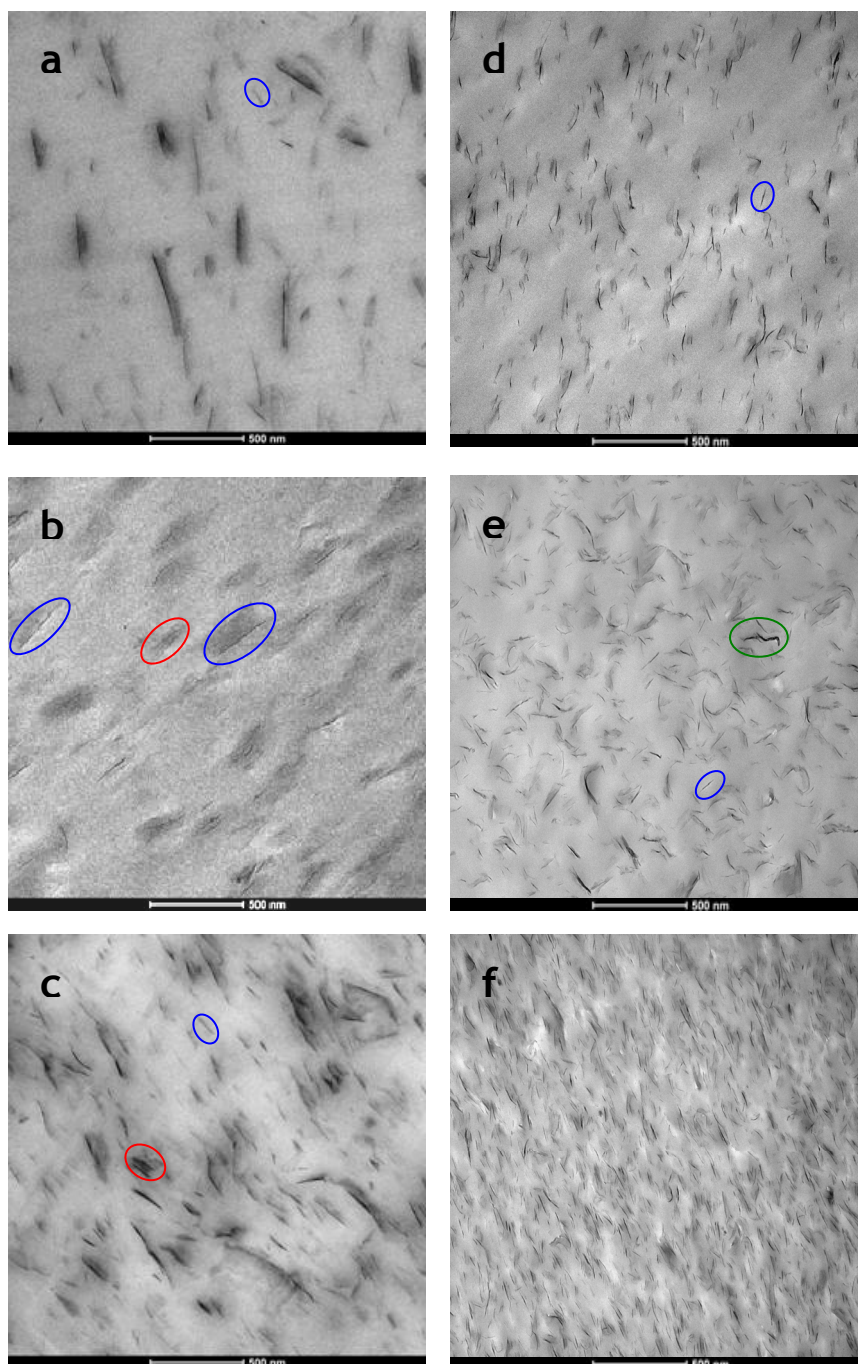
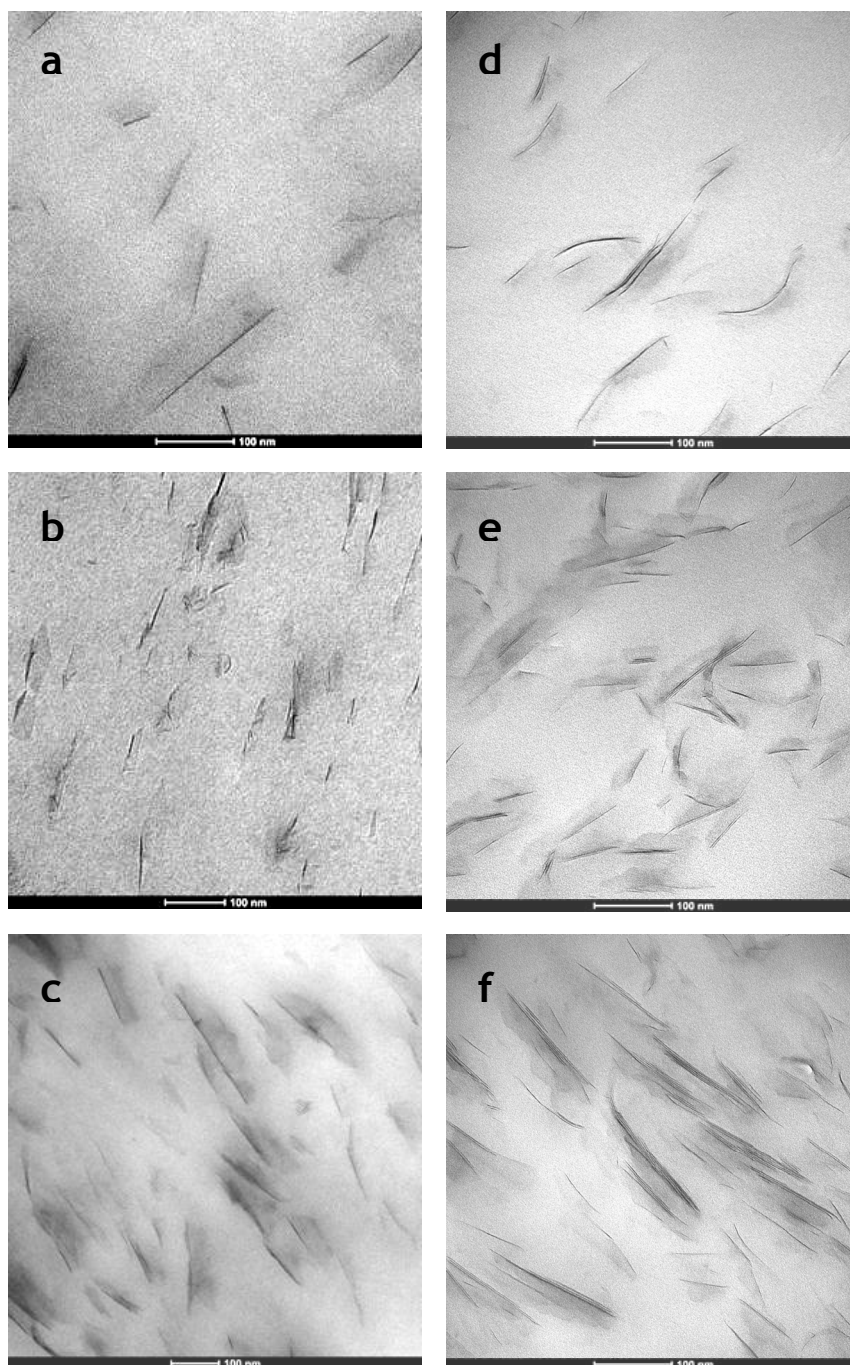


Figura 4.9. Imágenes de TEM de los nanocompuestos de Ph a varias concentraciones con VMT-ETO: (a) 2 %, (b) 5 % y (c) 10 % y con Cloisite®30B: (d) 2 %, (e) 5 % y (f) 10 %.

En la Figura 4.9 se muestran las imágenes de TEM de los nanocompuestos de Ph preparados con VMT-ETO (a, b, c) y Cloisite®30B (d, e, f). A primera vista, es posible observar que los dos tipos de muestras tienen zonas exfoliadas, láminas de arcilla individuales (señal azul), zonas intercaladas, grupos de láminas de arcilla formando tactoides (señal roja), y zonas de aglomerados de arcilla (señal verde), al igual que les ocurre a Broekaert y colaboradores<sup>19</sup> para nanocompuestos de polietileno con Cloisite®30B. A la vista de dichas imágenes puede concluirse que a medida que aumenta el porcentaje de arcilla se produce, como es lógico, un aumento de esos tres tipos de morfología; ello es particularmente visible en las muestras Ph/VMT-ETO 10 % y Ph/Cloisite®30B 10 %.

En general, puede también concluirse que hay una distribución bastante uniforme de las arcillas en la matriz polimérica para las tres composiciones estudiadas. Lo más destacable de estos dos tipos de nanocompuestos es la longitud de la lámina de arcilla, que es mayor para la VMT que para la MMT tal y como ya se ha comentado en el Capítulo 1, algo perfectamente apreciable en dichas imágenes. Las a, b y c (nanocompuestos Ph/VMT-ETO) muestran láminas de arcilla de mayor longitud que las observadas en las imágenes d, e y f (nanocompuestos de Ph/Cloisite®30B).

Además, es interesante calcular las distancias entre láminas contiguas de arcillas en los tactoides, calculables midiendo y promediando (sobre 10 medidas) los datos de varias imágenes realizadas a elevados aumentos. A modo de ejemplo se muestran en la Figura 4.10 las más significativas.



**Figura 4.10.** Imágenes de TEM de los nanocompuestos de Ph a varias concentraciones con VMT-ETO: (a) 2 %, (b) 5 % y (c) 10 % y con Cloisite®30B: (d) 2 %, (e) 5 % y (f) 10 %.

Los valores de las distancias interlaminares calculados a partir de las imágenes de TEM con sus correspondientes desviaciones han sido comparadas con las obtenidas a partir de los difractogramas de rayos X y a modo resumen se muestran en la Tabla 4.3.



Tabla 4.3. Valores medios de la distancia interlaminar de los tactoides.

Muestra	$\bar{\ell}$ (nm) Rayos X	$\bar{\ell}$ (nm) TEM
Ph/VMT-ETO 2 %	4.66 ± 0.05	4.14 ± 0.03
Ph/VMT-ETO 5 %	4.28 ± 0.05	3.82 ± 0.02
Ph/VMT-ETO 10 %	4.10 ± 0.06	3.78 ± 0.04
Ph/Cloisite®30B 2 %	3.41 ± 0.04	3.06 ± 0.05
Ph/Cloisite®30B 5 %	2.15 ± 0.05	2.05 ± 0.07
Ph/Cloisite®30B 10 %	2.24 ± 0.03	2.09 ± 0.02

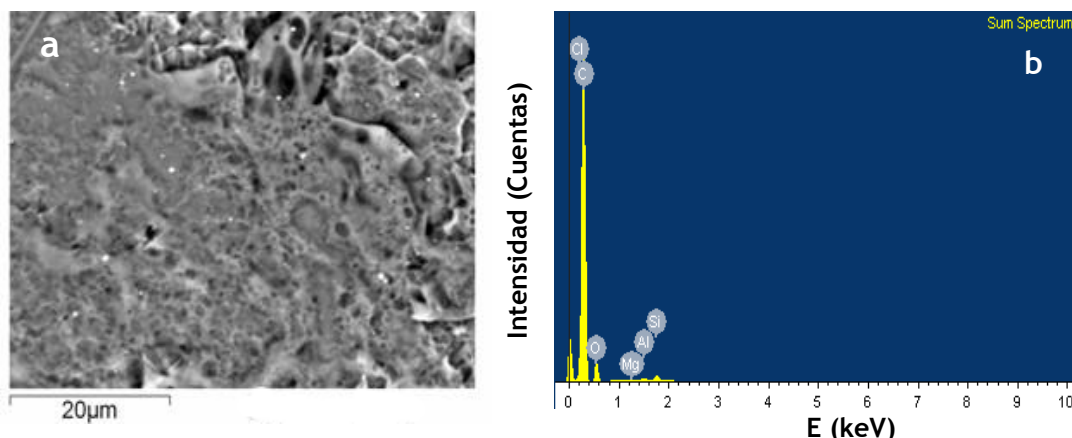
Una comparativa de los valores medios de la distancia entre las láminas de arcilla de los tactoides en los diferentes nanocompuestos estudiados se muestra en la Tabla 4.3. Como puede verse, y como ocurre con otros sistemas como los nanocompuestos de silicatos laminados de epoxi-amina curados<sup>20</sup>, los valores calculados a partir de la ley de Bragg son bastante concordantes con los medidos a partir de las imágenes de TEM. Por tanto, se vuelve a corroborar que las técnicas WAXS y TEM son dos métodos apropiados y complementarios para evaluar el espacio basal de silicatos laminados ordenados. Además, en las tres composiciones analizadas (2 %, 5 % y 10 %) la distancia interlaminar de los nanocompuestos de VMT-ETO son mayores que los producidos en la Cloisite®30B.

#### 4.4.5. Análisis de los nanocompuestos mediante espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX)

Una forma de obtener información acerca de la dispersión de las arcillas en la matriz polimérica es por medio de la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X. Esta técnica permite obtener mapas composicionales de los elementos químicos que se encuentran en mayor proporción. Al igual que en el Capítulo 3, se ha empleado la microscopía SEM, a partir de la que se ha hecho un barrido de la superficie de los filmes con respecto a los elementos constituyentes de los silicatos laminares, como son: el carbono, el oxígeno, el magnesio, el aluminio, y el silicio.

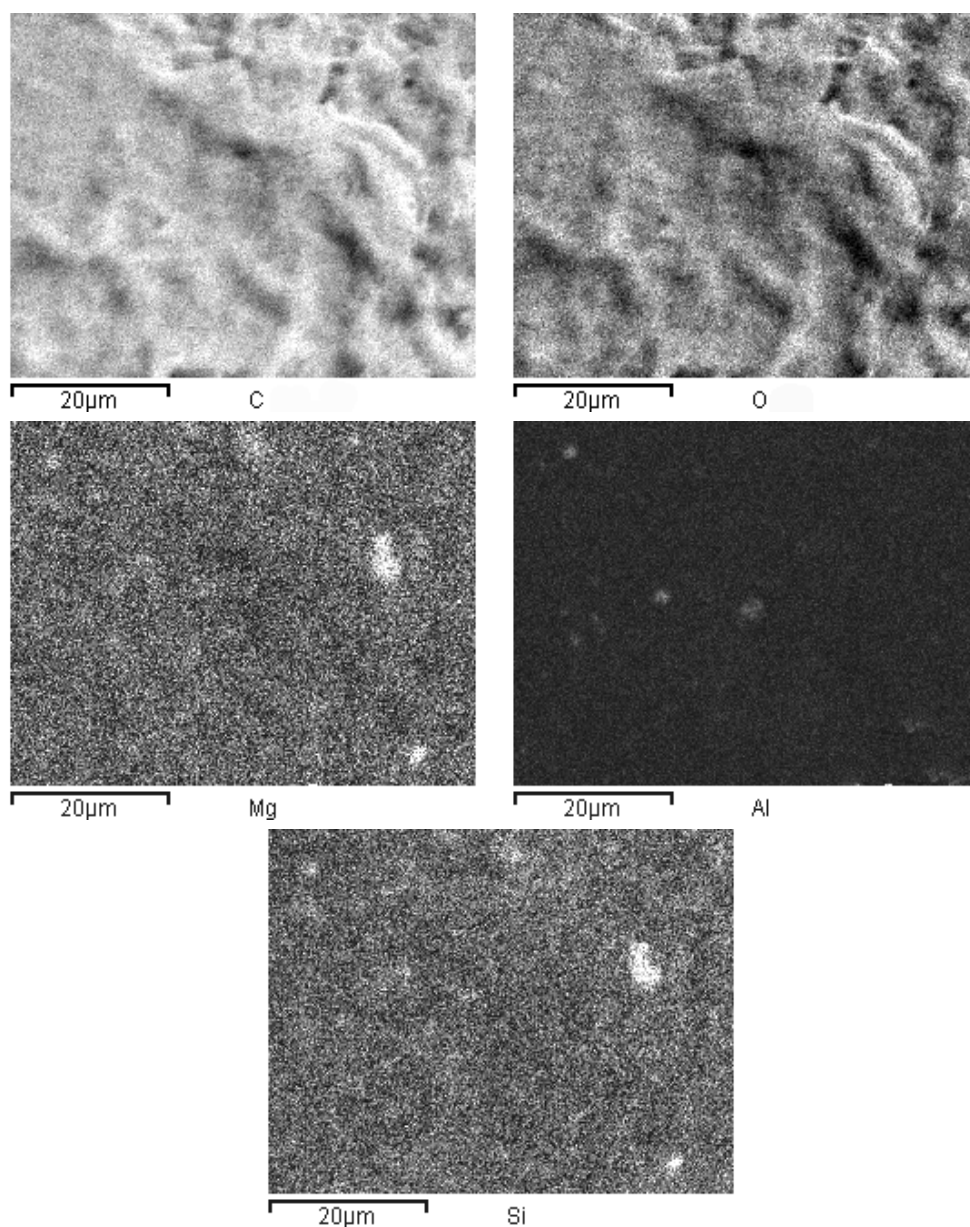
En la Figura 4.11a se muestra una imagen de SEM para el nanocompuesto de Ph/VMT-ETO 5 %, en la que se ilustra el área de la muestra a partir de la

cual se ha obtenido el espectro EDX que da información de los elementos químicos presenten en la muestra en mayor proporción, Figura 4.11b.



**Figura 4.11.** (a) Imágen de SEM de la muestra Ph/VMT-ETO 5 %. (b) Espectro EDX de análisis elemental de la misma área mostrada en (a).

De esta figura pueden obtenerse cada uno de los mapas composicionales que se muestran en la Figura 4.12. Así, se deduce que la VMT-ETO se ha distribuido de manera prácticamente homogénea en la matriz polimérica durante el procesado en fundido, tal y como les ocurre a Barick y colaboradores para nanocompuestos de poliuretano con montmorillonita<sup>21</sup> o a Krikorian y colaboradores para nanocompuestos de poli(ácido láctico) con montmorillonita<sup>22</sup>. En los mapas correspondientes al carbono y al oxígeno (véase Figura 4.11b) se aprecia una gran intensidad, debido a que estos elementos son los que se encuentran en mayor proporción, provenientes tanto de la matriz polimérica (se trata de un polihidroxiéter) como de la arcilla y su modificante. No obstante, el aluminio, el magnesio y el silicio proceden sólo de la vermiculita. El silicio procede de las láminas de arcilla, mientras que el aluminio y el magnesio proceden de las capas octaédricas y tetraédricas de esas láminas debido a las sustituciones isomórficas que se hayan producido y que pueden actuar estabilizando electrónicamente unas láminas con otras. Además, es necesario destacar que a pesar de que en el espectro EDX aparece el cloro, éste está solapado junto con el carbono y, en realidad, se encuentra en muy poca proporción, probablemente procedente de alguna traza de cloruro sin eliminar que ha quedado de la reacción de modificación tras el lavado, por lo que se ha prescindido de su mapa composicional.



**Figura 4.12.** Mapa composicional EDX de los elementos más destacados: carbono, oxígeno, magnesio, aluminio y silicio del nanocompuesto Ph/VMT-ETO 5 %.

A modo comparativo también se han realizado imágenes de SEM y mapas composicionales del nanocompuesto Ph con Cloisite®30B al 5 %. Así, en la Figura 4.13 se muestra la imagen de SEM a partir de la cual se ha obtenido el espectro EDX de análisis elemental de la Figura 4.13b.

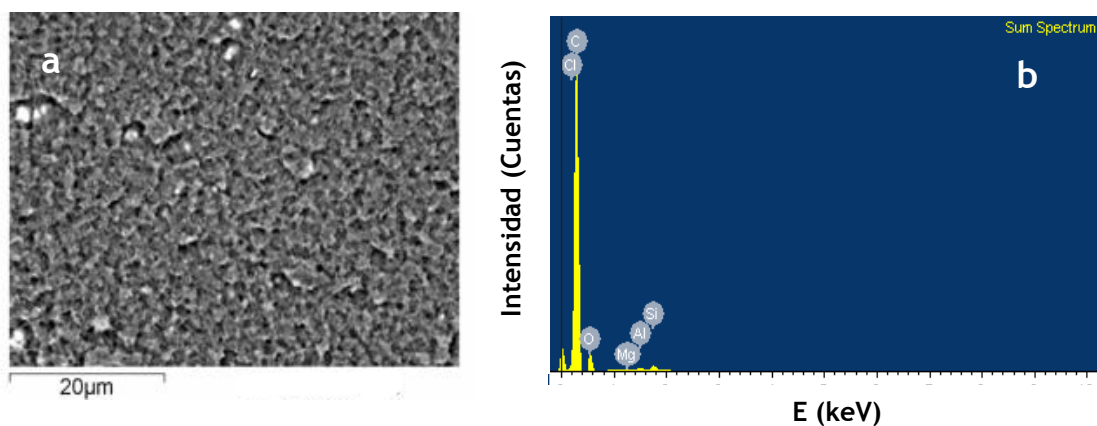


Figura 4.13. (a) Imágen de SEM de la muestra Ph/Cloisite®30B 5 %. (b) Espectro EDX de análisis elemental de la misma área mostrada en (a).

La Figura 4.13b muestra la distribución de los elementos más abundantes en el área analizada de la muestra Ph/Cloisite®30B 5 % y que, de forma separada, da lugar a cada uno de los mapas composicionales que se muestran en la Figura 4.14. De ellos se puede deducir que la Cloisite®30B también se ha distribuido de manera bastante homogénea en la matriz polimérica durante el procesado en fundido.

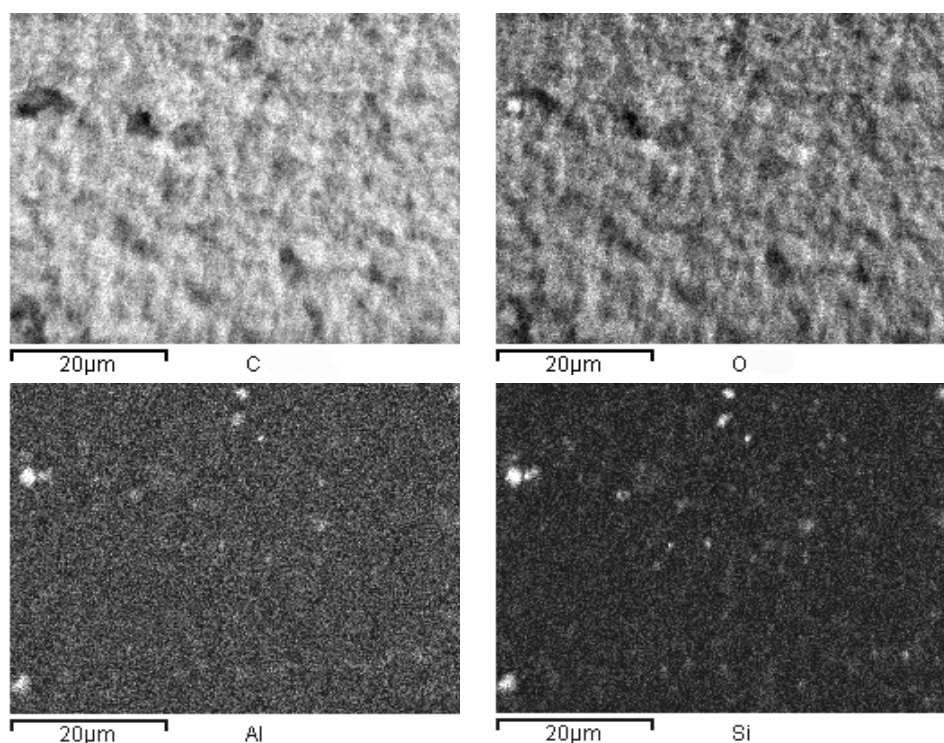


Figura 4.14. Mapa composicional EDX de los elementos más destacados: carbono, oxígeno, magnesio, aluminio y silicio.

La interpretación de los mapas composicionales del nanocompuesto de Ph/Cloisite®30B 5 % sería la misma que en el caso del nanocompuesto

Ph/VMT-ETO 5 %; es decir, los elementos carbono y oxígeno con señales de gran intensidad por encontrarse en mayor proporción ya que forman parte del polímero y de la arcilla, mientras que el aluminio y el silicio procedentes únicamente de la arcilla y el cloro, solapado a la señal del carbono, debido a posibles trazas de cloruro sin eliminar de la reacción de modificación.

#### **4.5. EFECTO DE LAS ARCILLAS VMT-ETO, CLOISITE®30B, EN LAS PROPIEDADES TÉRMICAS DE LOS NANOCOMPUESTOS DE RESINA FENOXI**

Como ya se ha comentado anteriormente, las propiedades de una matriz polimérica pueden verse alteradas por la presencia de arcillas. Es por ello que en los últimos apartados de este capítulo se van a analizar algunas de las propiedades más interesantes de los nanocompuestos de resina fenoxi con los dos tipos de arcillas modificadas orgánicamente que venimos empleando (vermiculita y montmorillonita), como son las propiedades térmicas y las propiedades barrera.

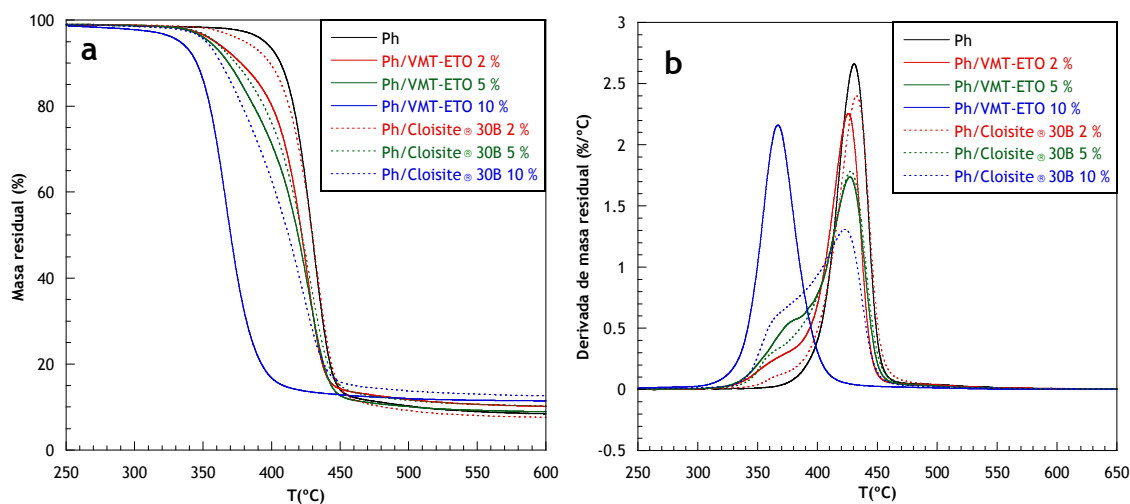
La caracterización térmica de los nanocompuestos obtenidos se ha llevado a cabo mediante Termogravimetría dinámica (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

##### **4.5.1. Estabilidad térmica de los nanocompuestos de fenoxi y VMT-ETO mediante termogravimetría dinámica (TGA) y su comparativa con los nanocompuestos de Cloisite®30B**

El estudio de estabilidad térmica de los nanocompuestos realizado por TGA se ha efectuado en una atmósfera inerte de nitrógeno y en un ambiente oxidativo de aire. El estudio es interesante desde el punto de vista de un posible procesado en fundido del nanocompuesto y las degradaciones que, por ello, pudieran generarse.

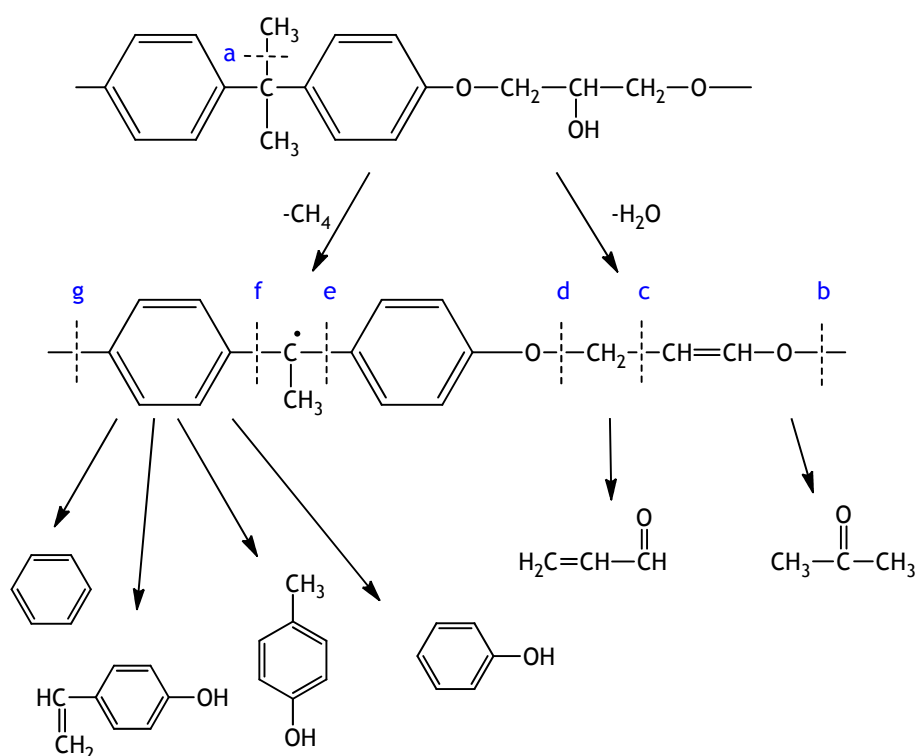
##### **a) Atmósfera inerte de nitrógeno**

El estudio termogravimétrico en atmósfera inerte de nitrógeno de la matriz polimérica y sus correspondientes nanocompuestos a diferentes porcentajes de ambas arcillas se muestra en la Figura 4.15.



**Figura 4.15.** Curvas termogravimétricas integrales (a) y derivadas (b) obtenidas en atmósfera de nitrógeno a 10 °C/min para muestras de Ph y sus nanocompuestos con VMT-ETO y Cloisite®30B a 2 %, 5 % y 10 %.

Previo al análisis de la degradación de los nanocompuestos es necesario hacer una puntualización para explicar la degradación de la resina fenoxi empleada como matriz y que se produce en una única etapa en atmósfera inerte. Además de trabajos como el de Guo y colaboradores<sup>23</sup>, y trabajos anteriores realizados en nuestro laboratorio sobre la degradación de la Ph, tanto en atmósfera inerte como oxidativa, identificaron sus productos de degradación más característicos como son, entre otros, benceno, p-vinilfenol, cresol, fenol, acroleína, acetona, metano y H<sub>2</sub>O<sup>24</sup>. Uno de los mecanismos propuestos se muestran en el Esquema 4.3, donde se intuyen dos posibles vías de comienzo de la degradación. Una es la correspondiente a la rotura homolítica del enlace C-CH<sub>3</sub> en la unidad de bisfenol A de la resina fenoxi (escisión a), debido a que la energía de disociación del enlace es relativamente baja comparada con las energías de otros enlaces en la unidad de bisfenol A<sup>25</sup>. La otra vía podría ser la deshidratación del grupo 2-hidroxipropilo de la resina fenoxi que, posteriormente, da lugar a las escisiones en b, c y d. No obstante, una vez identificados los productos de degradación, puede deducirse que las escisiones en e, f y g son también posibles, por lo que puede afirmarse que el mecanismo de degradación tras las etapas iniciales, en las que se produce la pérdida de CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O, se origina a partir de escisiones al azar de la cadena principal.



Esquema 4.2. Mecanismos de degradación térmica sugeridos para la resina fenoxi.

Una vez propuesto uno de los posibles mecanismos de degradación de la resina fenoxi, con sus correspondientes productos de degradación, parece lógico que el residuo carbonáceo que aparece al final de la etapa de degradación y que supone un 8 % de masa residual (véase Tabla 4.4), probablemente esté formado no sólo por carbonos unidos por medio de enlaces aromáticos sino que también pueda contener trazas de oxígenos funcionalizados.

En cuanto al análisis de la degradación de los nanocompuestos en atmósfera inerte se pueden realizar varias lecturas. Por un lado, la de los nanocompuestos Ph/VMT-ETO tiene lugar en una sola etapa, a temperaturas comprendidas entre 250 °C y 450 °C. Además, los nanocompuestos Ph/VMT-ETO a bajos porcentajes de arcilla, tales como 2 % y 5 %, muestran, en la DTGA (véase Figura 4.15b) un hombro a temperaturas más bajas que  $T_d$ , tanto mayor cuanto mayor es la cantidad de arcilla en el nanocompuesto, llegando incluso, en composiciones del 10 % de arcilla, a formar el pico principal. Los valores de  $T_5$  y  $T_d$ , por su parte, son muy parecidos entre sí en estos porcentajes bajos de arcilla, pero disminuyen de forma importante para el nanocompuesto Ph/VMT-ETO 10 %, lo cual podría explicarse por la

degradación térmica que sufre el modificante orgánico, más acusada cuando éste se encuentra en mayor proporción. El hombro podría estar asociado a la degradación del modificante orgánico de la arcilla como consecuencia de su relativamente baja estabilidad térmica, mientras que el pico principal puede ser debido a la descomposición de la mayor parte de las cadenas de resina fenoxi.

**Tabla 4.4.** Temperaturas de degradación obtenidas por TGA en atmósfera de nitrógeno de ensayos realizados a velocidades de 10 °C/min.

Muestra	T <sub>5</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)	Residuo <sub>T=800 °C</sub> (%)
Ph	395	431	8
Ph/VMT-ETO 2 %	359	363	9
		426	
Ph/VMT-ETO 5 %	354	377	8
		427	
Ph/VMT-ETO 10 %	333	367	11
Ph/Cloisite®30B 2 %	381	364	7
		433	
Ph/Cloisite®30B 5 %	359	361	10
		427	
Ph/Cloisite®30B 10 %	352	367	12
		423	

Por otro lado, los nanocompuestos de Ph/Cloisite®30B también degradan en una sola etapa en atmósfera inerte en el mismo intervalo de temperaturas (250-450 °C). Al igual que en los nanocompuestos de Ph/VMT-ETO, los nanocompuestos de Ph/Cloisite®30B, en todas sus composiciones, poseen un hombro a temperaturas inferiores a la T<sub>d</sub> aunque menos pronunciado. Además, los valores de T<sub>5</sub> y T<sub>d</sub> disminuyen a medida que aumenta el porcentaje de arcilla.

En definitiva, una comparativa entre los nanocompuestos Ph/VMT-ETO y Ph/Cloisite®30B muestra que ambas arcillas modificadas desestabilizan la matriz polimérica, lo que se traduce en una disminución de sus temperaturas



de descomposición, acelerando el proceso degradativo de la matriz. Este efecto es más pronunciado en los nanocompuestos preparados con vermiculita que con montmorillonita, como puede apreciarse claramente en las  $T_5$  y  $T_d$  de la Tabla 4.4.

La temprana descomposición de ambos tipos de nanocompuestos comparados con la fenoxi pura puede ser explicada teniendo en cuenta que los cationes alquilamonio, localizados en el espacio interlaminar, podrían sufrir descomposición térmica por medio de reacciones de eliminación de Hoffman, dando lugar a la volatilización de amoníaco,  $\alpha$ -olefinas y a la formación de zonas ácidas sobre las capas de arcilla. Estas zonas ácidas pueden catalizar la descomposición inicial de la matriz polimérica<sup>26</sup>. Además, como ya se ha comentado, la superficie de estas arcillas presenta cierto carácter ácido, debido a determinados grupos funcionales en su estructura. También se ha comentado que la descomposición térmica de la resina fenoxi se inicia por deshidratación y por escisión homolítica del grupo  $\text{CH}_3$  originando agua y metano, respectivamente. Ambos procesos pueden ser catalizados por las ya mencionadas zonas ácidas.

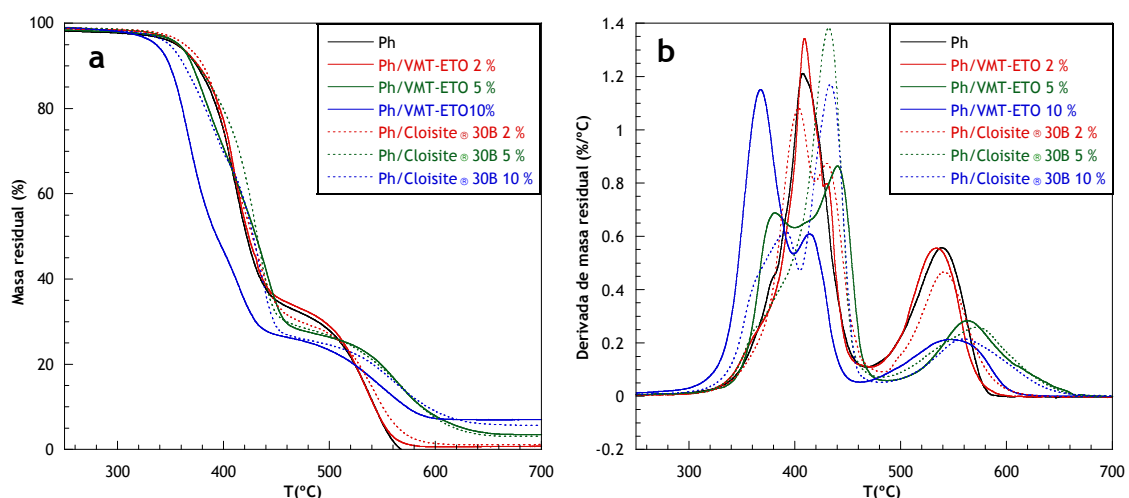
Teniendo en cuenta que las temperaturas de descomposición iniciales son menores en el caso de los nanocompuestos de Ph/VMT-ETO que en el caso de los nanocompuestos de Ph/Cloisite®30B, se podría pensar que existen otros factores diferentes a la naturaleza química del modificante orgánico y de la matriz polimérica que influyen en la descomposición térmica de los nanocompuestos. Debido al mayor valor de CEC (capacidad de intercambio catiónico) que tiene la VMT respecto a la Cloisite® $\text{Na}^+$  y teniendo en cuenta que la cantidad total de materia orgánica una vez modificadas es similar en ambas arcillas (27 % y 25 % respectivamente), en la VMT existen más sitios aniónicos que no se han intercambiado con el modificante, y en consecuencia, más cationes metálicos originales permanecen entre las láminas de silicato. Estos cationes metálicos pueden catalizar la descomposición de la organoarcilla<sup>27,28,29</sup> por lo que la descomposición de los nanocompuestos de Ph/VMT-ETO estaría favorecida. De hecho, se ha atribuido actividad catalítica en la descomposición de nanocompuestos formados por matriz polimérica y arcillas orgánicamente modificadas a cationes de sodio no

intercambiados<sup>27,28,29</sup>. Además, la sustitución isomórfica se produce en la capa tetraédrica en la vermiculita mientras que en la montmorillonita tiene lugar en la capa octaédrica, por lo que la VMT sería más eficaz para ocasionar la catálisis ácida<sup>30</sup>.

En cuanto a los datos obtenidos de los residuos, éstos son similares a los de la Ph pura a excepción de los nanocompuestos del 10 %, donde ya es apreciable el residuo inorgánico que deja dicho porcentaje. Dichos porcentajes de masa residual, por tanto, pueden explicarse por la existencia de un residuo carbonáceo procedente de la matriz polimérica, básicamente formado por compuestos carbonatados aromáticos, además de un resto inorgánico derivado de las arcillas.

#### a) Atmósfera oxidativa de aire

El estudio termogravimétrico en atmósfera oxidativa de aire de la matriz polimérica y sus correspondientes nanocompuestos a diferentes porcentajes de arcillas se muestra en la Figura 4.16 y en la Tabla 4.5.



**Figura 4.16.** Curvas termogravimétricas integrales (a) y derivadas (b) obtenidas en atmósfera de aire a 10 °C/min para muestras de Ph y sus nanocompuestos con VMT-ETO y Cloisite®30B a 2 %, 5 % y 10 %.

En este caso, se puede ver que la degradación de la resina fenoxi pura transcurre a temperaturas más bajas que en nitrógeno, lo que indica que la presencia de oxígeno da lugar a una pronta descomposición de la cadena. Además, ésta se produce en varias etapas, con un mecanismo de descomposición más complejo que en atmósfera inerte, a pesar de que los

productos de degradación sean, básicamente, los mismos<sup>24</sup>; es decir, benceno, p-vinilfenol, cresol, fenol, acroleína, acetona, metano y H<sub>2</sub>O, además de CO<sub>2</sub>. Se ha comprobado que se libera CH<sub>4</sub> y vapor de agua en los primeros estadios de la degradación, lo que demuestra que ésta se produce por deshidratación y por escisión del grupo metilo en la unión isopropilidénica de la resina fenoxi. Por tanto, el oxígeno actúa como acelerante del proceso, ya que es capaz de abstraer directamente los átomos de hidrógeno de los grupos hidroxilo y metilo de la cadena de fenoxi originando radicales, los cuales inician reacciones químicas complejas.

Teniendo en cuenta el residuo que deja la Ph tras la primera etapa de la descomposición<sup>24</sup>, es posible suponer que a temperaturas altas se produce la formación de grupos carbonilo que forman una capa superficial aislante, pudiendo actuar ésta como barrera de los productos degradados y permitiendo así reacciones de recombinación de radicales. Estos radicales son los responsables de la formación de estructuras entrelazadas que se descomponen, originando la segunda etapa de degradación en la que, finalmente, se liberan CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O.

En la Figura 4.16a se observa también que la degradación de los nanocompuestos tiene lugar en dos etapas principales, lo que es indicativo de una degradación más compleja que en atmósfera inerte. Una primera etapa tiene lugar a temperaturas entre 300 °C y 450 °C mientras que la segunda etapa de degradación se produce entre 450 °C y 600 °C.

La degradación en atmósfera oxidativa de los nanocompuestos de Ph con VMT-ETO muestra que la arcilla modificada acelera el proceso degradativo y, en especial, es apreciable para el nanocompuesto Ph/VMT-ETO 10 % donde la T<sub>5</sub> se adelanta unos 20 °C con respecto a la Ph pura (véase Tabla 4.5). Un hecho importante a tener en cuenta es que la primera etapa de descomposición se subdivide en otras dos para los nanocompuestos Ph/VMT-ETO 5 % y Ph/VMT-ETO 10 %, tal como puede comprobarse de los picos de DTGA (véase Figura 4.16b). Además, a medida que aumenta el porcentaje de arcilla el primer pico DTGA se hace mayor disminuyendo el segundo; este resultado permite suponer que la liberación de esos volátiles

iniciales se debe a la degradación del organomodificante, que se encuentra en mayor proporción para el nanocompuesto Ph/VMT-ETO 10 %.

**Tabla 4.5.** Temperaturas de degradación obtenidas por TGA en atmósfera de aire de ensayos realizados a velocidades de 10 °C/min.

Muestra	T <sub>5</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)	Residuo <sub>T=800 °C</sub> (%)
Ph	356	379	0
		408	
		539	
Ph/VMT-ETO 2 %	357	363	1
		409	
		534	
Ph/VMT-ETO 5 %	358	383	4
		440	
		563	
Ph/VMT-ETO 10 %	336	368	7
		414	
		549	
Ph/Cloisite®30B 2 %	364	404	1
		430	
		542	
Ph/Cloisite®30B 5 %	358	362	3
		432	
		573	
Ph/Cloisite®30B 10 %	349	391	6
		434	
		558	

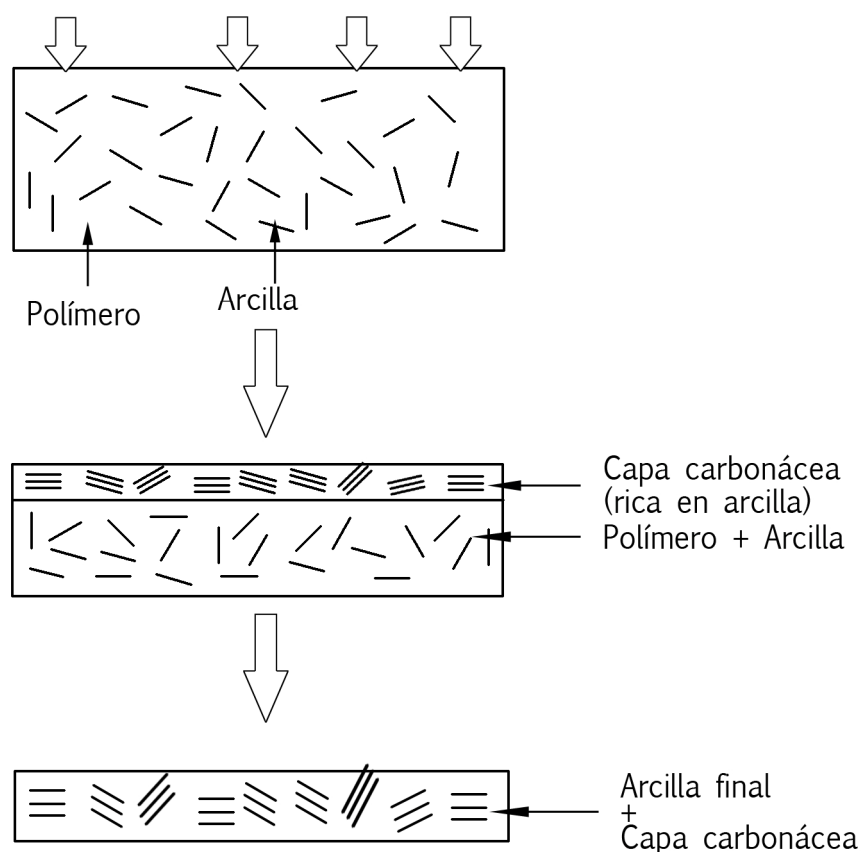
Por otro lado, la degradación termooxidativa de los nanocompuestos de Ph/Cloisite®30B sigue más o menos el mismo esquema que los de Ph/VMT-ETO, con la diferencia de que son termooxidativamente más estables, ya que sus T<sub>5</sub> son ligeramente superiores y las temperaturas de degradación

máxima de las dos etapas principales también son, por lo general, mayores que en el caso de los nanocompuestos con VMT-ETO. Este resultado en atmósfera oxidativa podría explicarse de la misma manera que en atmósfera inerte; es decir, que la degradación del nanocompuesto por medio de la catálisis ácida, ya comentada con anterioridad, es más acusada en los nanocompuestos de vermiculita que en los de montmorillonita.

Una comparativa entre las temperaturas de degradación de los dos tipos de nanocompuestos, Tablas 4.4 y 4.5, en ambas atmósferas sugiere que el comienzo de la rotura del enlace metilénico de las cadenas de fenoxi está promovido en gran medida por la presencia de oxígeno, ya que las temperaturas de descomposición son ligeramente inferiores en atmósfera oxidativa que en atmósfera inerte.

Al igual que en el caso de atmósfera inerte, las arcillas modificadas aceleran, en atmósfera oxidativa, la degradación de la resina fenoxi, debido a la descomposición que sufren los cationes alquilamonio localizados en el espacio interlaminar por medio de reacciones de eliminación de Hoffman, dando lugar a la volatilización de amoníaco,  $\alpha$ -olefinas y a la formación de zonas ácidas sobre las capas de arcilla. Estas zonas ácidas pueden catalizar la descomposición inicial de la matriz polimérica que se inicia por deshidratación y escisión homolítica del grupo  $\text{CH}_3$  originando agua y metano.

Observando la segunda etapa de la degradación termooxidativa de los nanocompuestos (Figura 4.16), ésta es más lenta en los nanocompuestos que en el caso de la fenoxi pura, lo que podría ser consecuencia de que al oxidarse la capa carbonácea se va originando sobre la muestra una superficie rica en arcilla que ralentiza su posterior combustión (véase Esquema 4.3).



**Esquema 4.3.** Mecanismo idealizado de la formación de la capa carbonácea por degradación termooxidativa en un nanocompuestos.

En referencia a los datos obtenidos de los residuos, en este caso son básicamente provenientes de la parte inorgánica derivada de las arcillas.

#### 4.5.2. Transiciones térmicas de los nanocompuestos de VMT-ETO y Cloisite®30B por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Uno de los aspectos interesantes a tener en cuenta a la hora de estudiar las propiedades de los nanocompuestos y sus posteriores aplicaciones es el conocimiento de las interacciones que se establecen entre la matriz polimérica y el relleno inorgánico. Merced a esas interacciones, se producen diferentes situaciones en cuanto a la movilidad de secciones importantes de las cadenas poliméricas empleadas.

Para obtener información sobre la movilidad de las diferentes secciones de las cadenas poliméricas, se necesitan métodos experimentales sensibles a transiciones térmicas de las cadenas de polímero, tales como la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

#### **4.5.2.1. Análisis de la capacidad calorífica de los nanocompuestos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

La existencia de heterogeneidades en una matriz polimérica, como es el caso de las arcillas en los nanocompuestos, modifica la dinámica de los segmentos de las cadenas de polímero en las proximidades de las nanopartículas.

La transición vítrea ( $T_g$ ), se emplea habitualmente para detectar cambios en la dinámica molecular de los polímeros. En el caso de los nanocompuestos, y en estudios precedentes, la  $T_g$  respecto a la del polímero puro se ha visto aumentada<sup>31</sup>, disminuida<sup>32</sup>, inalterada<sup>33</sup> o incluso no se observa<sup>34</sup>. En los estudios que perciben disminuciones en la  $T_g$ , éstas se interpretan como debidos a restricciones en la movilidad de las cadenas de polímero causadas por las nanopartículas. Estas restricciones no se extenderían a lo largo de todo el material, sino solamente a las cadenas o porciones de las mismas más cercanas a la nanocarga.

Mediante calorimetría, la  $T_g$  se observa como un salto o incremento en la capacidad calorífica. Como consecuencia de las restricciones en la movilidad de las cadenas, los nanocompuestos presentan un incremento menor en la capacidad calorífica que el polímero puro. Esto es consecuencia de que parte de las cadenas de polímero no contribuyen con su movimiento al incremento en la capacidad calorífica que se origina en la transición vítrea; por tanto, algunos segmentos de cadena quedan en una situación rígida formando parte de la llamada fracción amorfa rígida (RAF). La otra fracción de polímero amorfo, que sí contribuye a la capacidad calorífica, es la llamada fracción de polímero amorfo móvil (MAF). Así, se supone que la existencia de una fracción de polímero amorfo inmovilizado alrededor de las nanopartículas podría mejorar la adhesión arcilla-polímero y quizás podría dar explicación a los resultados obtenidos en las propiedades de transporte. Una posible representación esquemática de estas dos fracciones de material se muestra en la Figura 4.18, donde puede observarse que la fracción amorfa rígida es justo la correspondiente a la interfase entre la nanoarcilla y la matriz, mientras que la fracción amorfa móvil corresponde al resto de matriz polimérica situada en puntos más lejanos.

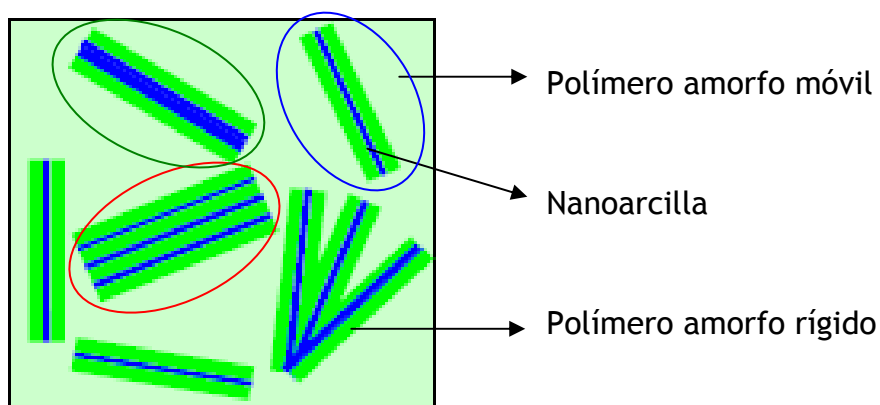


Figura 4.17. Dibujo esquemático de la localización de las fracciones amorfa móvil y amorfa rígida de un nanocompuesto.

En la Figura 4.18 se muestra, además, la forma en la que estarían localizadas ambas fracciones suponiendo láminas de arcilla exfoliadas (ovoide azul), tactoides (ovoide rojo) o formando aglomerados de láminas (ovoide verde).

Para identificar la fracción de polímero interfacial inmovilizada se puede determinar la fracción amorfa rígida (RAF) de la forma descrita por Wunderlich y colaboradores<sup>35,36</sup>. Las nanopartículas de arcilla no funden ni sufren otro tipo de transiciones de fase, alterando la interacción polímero-nanoarcilla, en el intervalo de temperaturas en el que el polímero es estable, por lo que los nanocompuestos son materiales muy adecuados para realizar estudios de transiciones vítreas de una capa inmovilizada en la interfase polímero-nanoarcilla.

Así, la fracción amorfa rígida (RAF) puede ser determinada a partir de las capacidades caloríficas obtenidas en el intervalo de temperaturas en que tiene lugar la  $T_g$ , según la Ecuación 4.1<sup>37</sup>:

$$RAF = 1 - X_{arcilla} - MAF \quad \text{Ecuación 4.1}$$

donde  $X_{arcilla}$  corresponde a la fracción en peso de arcilla y MAF se define como la fracción amorfa móvil que se calcula según la Ecuación 4.2:

$$MAF = \frac{\Delta C_p}{\Delta C_{p \text{ puro}}} \quad \text{Ecuación 4.2}$$



En este caso, los ensayos de relajación sobre la  $T_g$  de la resina fenoxi y sus nanocompuestos con VMT-ETO y Cloisite®30B se muestran en la Tabla 4.6.

**Tabla 4.6.** Parámetros calorimétricos tras ensayos de relajación en la  $T_g$  de la resina fenoxi y sus nanocompuestos.

Muestra	$\Delta C_{p(Ph)}$ (J/g°C)	MAF	RAF
Ph	0.412	–	–
Ph/VMT-ETO 2 %	0.362	0.879	0.101
Ph/VMT-ETO 5 %	0.335	0.813	0.137
Ph/VMT-ETO 10 %	0.314	0.762	0.138
Ph/Cloisite®30B 2 %	0.326	0.791	0.109
Ph/Cloisite®30B 5 %	0.340	0.825	0.125
Ph/Cloisite®30B 10 %	0.330	0.801	0.179

Como puede comprobarse de los datos de la Tabla 4.6, a medida que aumenta el porcentaje de arcilla se obtienen nanocompuestos con un menor contenido en fracción amorfa móvil (MAF) y, por tanto, un mayor contenido en fracción rígida amorfa (RAF). Si comparamos los dos tipos de nanocompuestos las diferencias entre ellos son bastante pequeñas.

#### **4.6. EFECTO DE LAS ARCILLAS VMT-ETO, CLOISITE®20A, CLOISITE®30B Y CLOISITE-OCT EN LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE LOS NANOCOMPUESTOS DE RESINA FENOXI**

En capítulos anteriores, se ha comentado ya que una parte del interés en el estudio de los nanocompuestos ha surgido de la mejora que la adición de nanopartículas inorgánicas origina, entre otras, en las propiedades barrera de filmes poliméricos al transporte de gases y vapores. Dicha mejora puede conseguirse con bajas concentraciones de dichas partículas, lo que permite mantener inalterables otras propiedades de la matriz polimérica que, como la transparencia, son importantes en aplicaciones en el ámbito del envase y embalaje. Muchas de esas propiedades interesantes pueden verse afectadas dramáticamente a esas mismas concentraciones si las partículas inorgánicas adicionadas tienen sus tamaños en el dominio de la microescala.

Como es bien sabido, las nanopartículas inorgánicas dispersas en una matriz polimérica tienen, al menos, una de sus dimensiones en el rango de nanómetro, haciendo que el área interfacial entre la nanocarga y el polímero aumente de forma considerable. Esta situación es la responsable de la mejora observada en las propiedades del nanocompuesto, a pesar de que existan otros aspectos que también influyen, como es el caso del tamaño de la nanocarga o su grado de dispersión.

La matriz polimérica empleada en este capítulo, la llamada resina fenoxi, posee un carácter barrera más que aceptable, pero no era descartable que sus mezclas en pequeñas proporciones con organosilicatos mejorasen aún más dichas propiedades, haciéndola aún más adecuada en el campo del envasado. Además, su carácter miscible con otros muchos polímeros abre la posibilidad de usar sus nanocompuestos como forma de introducir en otras matrices poliméricas nanopartículas previamente dispersas en la Ph.

En este apartado se resumen los resultados obtenidos de medidas directas de permeabilidad al oxígeno, al CO<sub>2</sub> y al vapor de agua (mediante tres tipos de permeadores distintos) de esos nanocompuestos, ya que estos penetrantes son los más relevantes a la hora de diseñar y dar uso a los envases poliméricos. Además, se han realizado también medidas de permeabilidad indirectas al CO<sub>2</sub> mediante procedimientos gravimétricos, en un intento de comprender mejor los fenómenos de solubilidad y difusividad que subyacen tras un valor determinado de permeabilidad a un penetrante dado.

#### **4.6.1. Permeación al vapor de agua (Celda gravimétrica)**

Al igual que en el Capítulo 3, el estudio de la permeabilidad al vapor de agua se ha llevado a cabo en la denominada **celda gravimétrica**, con objeto de analizar las propiedades de transporte de la matriz polimérica, Ph, y sus nanocompuestos con las arcillas modificadas estudiadas en apartados anteriores en detalle (VMT-ETO y Cloisite®30B) así como con otras dos relacionadas con ésta última, Cloisite®20A y CloisiteOCT, de las que se han obviado, por repetitivos, los estudios de caracterización de los apartados anteriores. Los datos relativos a sus parámetros más interesantes en este apartado están, además, contenidos en estudios previos de nuestro Departamento<sup>38</sup>.

Las medidas experimentales han sido realizadas a 25 °C bajo condiciones de humedad relativa entre 0.096 y 0.279, sobre una media de cinco filmes por cada muestra, proporcionando un resultado promediado final. Para cada arcilla se han seleccionado diferentes concentraciones de la misma, en un intento de comprobar el efecto de dicha concentración en las propiedades barrera de los nanocompuestos.

Debido al carácter hidrofílico de la matriz polimérica, las muestras toman agua rápidamente tras el inicio del experimento, lo que hace difícil obtener el llamado tiempo de retardo o *time-lag*, relacionado con el proceso y el coeficiente de difusión, por lo que, en este caso, no se ha podido obtener dicho coeficiente, tal y como se describía en la Ecuación 2.10 del Capítulo 2.

En la Tabla 4.7 se muestran los resultados del flujo de vapor de agua (WVTR) a través de las muestras estudiadas, de diferente espesor, junto con el coeficiente de permeabilidad calculado a partir del valor de WVTR correspondiente. La tabla muestra que la adición de arcillas modificadas hace disminuir la permeabilidad del polímero puro en diferente extensión que depende de la nanocarga utilizada y su composición. El descenso es más acusado en el caso de los nanocompuestos Ph/CloisiteOCT y Ph/Cloisite®30B.

Tabla 4.7. Flujo de vapor de agua y coeficiente de permeabilidad para Ph y su nanocompuestos a 30 °C.

Muestra	$l$ ( $\mu\text{m}$ )	WVTR ( $\text{g mm/m}^2 \text{ día}$ )	P (Barrer)
Ph	$22.5 \pm 1.7$	$1.04 \pm 0.47$	$471 \pm 213$
Ph/VMT-ETO 5 %	$55.2 \pm 1.6$	$0.92 \pm 0.17$	$417 \pm 77$
Ph/Cloisite®20A 3 %	$26.1 \pm 3.1$	$0.91 \pm 0.14$	$412 \pm 63$
Ph/Cloisite®20A 5 %	$24.9 \pm 3.2$	$0.85 \pm 0.20$	$385 \pm 91$
Ph/Cloisite®30B 3 %	$22.3 \pm 3.9$	$0.56 \pm 0.20$	$254 \pm 91$
Ph/Cloisite®30B 5 %	$23.7 \pm 3.3$	$0.46 \pm 0.15$	$208 \pm 68$
Ph/CloisiteOCT 3 %	$22.7 \pm 2.5$	$0.49 \pm 0.19$	$222 \pm 86$

La denominada Cloisite®30B es, de los cuatro tipos de arcilla estudiados, la más polar, ya que la estructura de su organomodificante posee dos grupos OH. Estos grupos funcionales tienen una gran tendencia a formar enlaces de

hidrógeno con los grupos hidroxilos de la resina fenoxi, consiguiendo uniones más fuertes, y por lo tanto, dando lugar a la formación de interfases matriz-arcilla de mejor calidad. Este hecho puede provocar un aumento en la tortuosidad<sup>39</sup> de los caminos preferentes por donde el penetrante pueda atravesar, lo que conlleva una disminución en el coeficiente de difusión del nanocompuesto. Éste es el motivo por el que los sistemas cargados con Cloisite®30B presenten una importante disminución en los valores de permeabilidad.

Es más complicado interpretar los resultados correspondientes a los nanocompuestos a base de las arcillas Cloisite®20A y CloisiteOCT. A pesar de que ambas poseen una polaridad más baja que la de la Cloisite®30B, debido el carácter apolar de todos los sustituyentes de sus modificadores, los resultados son dispares. El sistema formado por la resina Ph y la CloisiteOCT presenta un valor de permeabilidad sustancialmente menor que la resina pura y similar a la del sistema Ph/Cloisite®30B, mientras que nanocompuestos a base de Cloisite®20A tiene un mejor carácter barrera que la matriz polimérica pero alejada del de los dos anteriores.

Una hipótesis para este comportamiento, aunque difícil de demostrar, podría fundamentarse en el hecho de que la interacción polímero-arcilla sea más fuerte<sup>1</sup> en los nanocompuestos Ph/CloisiteOCT que en los Ph/Cloisite®20A, debido a que esta última posee el doble de cadenas alifáticas en su estructura y, por tanto, el doble de peso molecular. Esto hace que la superficie de la arcilla esté más protegida por el modificante e interactúe menos con la matriz polimérica originando una peor interfase polímero-arcilla.

Por último, el sistema Ph/VMT-ETO mejora más débilmente la permeabilidad de la matriz polimérica que las montmorillonitas arriba descritas. Si comparamos su comportamiento con el de los nanocompuestos Ph/Cloisite®30B, que tienen el mismo modificante (ETO) hay claras diferencias en el carácter barrera, a favor de la montmorillonita. Ya se ha comentado en la caracterización de ambas que las láminas de arcilla de la vermiculita son más largas que las de la montmorillonita, por lo que podría pensarse que, a igualdad en el nivel de dispersión de las partículas, la

VMT-ETO originaría un camino tortuoso más efectivo dando lugar a valores de permeabilidad menores. Pero también hemos visto que esa mayor longitud hace más complicada la introducción de la resina Ph en los espacios interlaminares, perjudicando el grado de dispersión. Ello podría dar lugar a deficiencias en la interfase polímero-arcilla, lo que permitiría la formación de huecos en dicha región interfacial por donde las moléculas de agua tuviesen menor resistencia al paso.

A la hora de comparar nuestros resultados con sistemas similares, estudios realizados por Jang-Kyo Kim y colaboradores<sup>40</sup> sobre la permeabilidad al vapor de agua en nanocompuestos basados en resinas epoxi-montmorillonita comercial, (Cloisite®20A y CloisiteOCT), a una temperatura de 40 °C y a una humedad relativa de 0.92, muestran un comportamiento similar a lo observado en este estudio; es decir, la permeabilidad al vapor de agua decrece sistemáticamente a medida que aumenta el contenido en arcilla.

#### **4.6.2. Permeación al CO<sub>2</sub> a presión subatmosférica (Celda manométrica)**

La medida directa de la permeabilidad al CO<sub>2</sub> se ha llevado a cabo en la denominada **celda manométrica** analizando así las propiedades de transporte de dicho gas en la matriz polimérica, Ph, y en sus nanocompuestos con las arcillas modificadas, VMT-ETO, Cloisite®20A, Cloisite®30B y CloisiteOCT.

Las medidas experimentales han sido realizadas a 25 °C y una atmósfera de presión sobre una media de cuatro filmes por cada tipo de nanocompuesto, proporcionando así un resultado final promediado. En la Tabla 4.8 se muestran los resultados del flujo estacionario de CO<sub>2</sub> a través de los filmes estudiados, de diverso espesor, flujo expresado en la siguiente columna en forma del coeficiente de permeabilidad.

Tabla 4.8. Coeficiente de permeabilidad al CO<sub>2</sub> para Ph y sus nanocompuestos a 25 °C.

Muestra	$l$ ( $\mu\text{m}$ )	Flujo estacionario (Torr/s)	P (Barrer)
Ph	$22.4 \pm 4.1$	$1.37 \cdot 10^{-4} \pm 0.65 \cdot 10^{-4}$	$0.28 \pm 0.02$
Ph/VMT-ETO 5 %	$56.8 \pm 1.9$	$4.04 \cdot 10^{-5} \pm 0.10 \cdot 10^{-4}$	$0.21 \pm 0.01$
Ph/Cloisite®20A 3 %	$20.2 \pm 3.7$	$1.62 \cdot 10^{-4} \pm 0.36 \cdot 10^{-4}$	$0.29 \pm 0.01$
Ph/Cloisite®20A 5 %	$23.6 \pm 3.3$	$1.28 \cdot 10^{-4} \pm 0.23 \cdot 10^{-4}$	$0.27 \pm 0.01$
Ph/Cloisite®30B 3 %	$22.1 \pm 3.7$	$5.54 \cdot 10^{-5} \pm 0.36 \cdot 10^{-4}$	$0.11 \pm 0.01$
Ph/Cloisite®30B 5 %	$28.3 \pm 4.3$	$4.40 \cdot 10^{-5} \pm 0.14 \cdot 10^{-4}$	$0.10 \pm 0.01$
Ph/CloisiteOCT 3 %	$22.8 \pm 4.1$	$6.55 \cdot 10^{-5} \pm 0.11 \cdot 10^{-4}$	$0.13 \pm 0.01$

La tabla 4.8 muestra que la adición de las arcillas modificadas provoca comportamientos dispares en la permeabilidad al dióxido de carbono, al compararla con la correspondiente a la del polímero puro, comportamientos que, además, no tienen una estricta correspondencia con los obtenidos con el vapor de agua.

Mientras que en el caso de la Cloisite®20A, la variación con respecto al polímero puro está dentro del error experimental, el sistema Ph/VMT-ETO mejora el coeficiente de permeabilidad de la matriz polimérica en un 25 %, hecho que podría explicarse, de nuevo, a partir de la formación de un camino tortuoso originado por la disposición de las láminas de arcilla a lo largo de la matriz polimérica. En este caso, esa dificultad podría incrementarse por la disposición angular de las moléculas de CO<sub>2</sub>.

Los nanocompuestos Ph/Cloisite®30B presentan valores de los coeficientes de permeabilidad por debajo del 50 % del característico de la Ph pura. Es también muy interesante el hecho de que un aumento del 3 % al 5 % no parece ofrecer ventajas adicionales desde el punto de vista del carácter barrera del material, lo que haría innecesario seguir incrementando la composición.

Por otro lado, el sistema formado por la resina Ph/CloisiteOCT, presenta un valor de permeabilidad menor que la resina pura, prácticamente tan eficaz como la mezcla Ph/Cloisite®30B y claramente superior al proporcionado por la mezcla Ph/Cloisite®20A.

Las diferencias existentes entre las tres montmorillonitas podrían explicarse con los mismos argumentos que se han empleado en el caso del transporte de vapor de agua.

#### 4.6.3. Permeación al CO<sub>2</sub> a presión subatmosférica (Balanza CAHN)

La balanza Cahn, detallada en el Capítulo 2, permite la obtención de los coeficientes de solubilidad y difusión a partir de los cuales puede realizarse un cálculo estimado del coeficiente de permeabilidad.

En este apartado se resumen las cinéticas de sorción realizadas con CO<sub>2</sub> a 30 °C y una atmósfera de presión, recogiendo datos cada 2 segundos hasta la obtención del estado estacionario. En la Tabla 4.9 se muestran los coeficientes de difusión y solubilidad y la permeabilidad estimada de las distintas muestras analizadas junto con sus espesores.

Tabla 4.9. Coeficientes de difusión, solubilidad y permeabilidad al CO<sub>2</sub> para Ph y sus nanocompuestos 30 °C.

Muestra	$l$ ( $\mu\text{m}$ )	$10^9 D$ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	$S$ ( $\text{cm}^3\text{STP}/\text{cm Hg}$ )	$P$ (Barrer)
Ph	$22.5 \pm 1.7$	$3.3 \pm 0.4$	$0.017 \pm 0.003$	$0.56 \pm 0.01$
Ph/Cloisite®20A 3 %	$26.1 \pm 3.1$	$1.7 \pm 0.2$	$0.018 \pm 0.004$	$0.31 \pm 0.02$
Ph/Cloisite®20A 5 %	$24.9 \pm 3.3$	$1.7 \pm 0.1$	$0.017 \pm 0.002$	$0.29 \pm 0.03$
Ph/Cloisite®30B 3 %	$22.3 \pm 3.9$	$0.6 \pm 0.3$	$0.022 \pm 0.002$	$0.13 \pm 0.01$
Ph/Cloisite®30B 5 %	$23.7 \pm 3.3$	$0.8 \pm 0.2$	$0.019 \pm 0.001$	$0.15 \pm 0.02$
Ph/CloisiteOCT 3 %	$22.7 \pm 2.5$	$0.5 \pm 0.3$	$0.021 \pm 0.003$	$0.11 \pm 0.03$

Analizando los datos de la Tabla 4.9, es evidente que no existen variaciones importantes en lo relativo a la solubilidad del CO<sub>2</sub> en los diferentes filmes, ya que todos ellos exhiben valores dentro del error experimental. Lo contrario ocurre con los coeficientes de difusión que, en todos los casos, disminuyen claramente con respecto al que se da en la resina Ph pura. El descenso es particularmente relevante en los casos de los nanocompuestos a base de Cloisite®30B y CloisiteOCT, explicando así el verdadero origen de la permeabilidad observada mediante medidas directas de la misma con la celda manométrica realizadas en el Apartado 4.6.2. Los descensos observados en la permeabilidad (última columna), calculada como

producto de los coeficientes de solubilidad y difusividad, con todas las suposiciones que ello implica y que ya se revisaron en el Capítulo 1, no son sino el fiel reflejo de la evolución del coeficiente de difusión con el tipo de arcilla y su composición.

Las diferencias observadas entre los valores de permeabilidad de esa tabla y los obtenidos de las medidas directas de permeabilidad a partir de la celda manométrica son razonables teniendo en cuenta los diferentes métodos experimentales y, sobre todo, las suposiciones, implícitas y ya mencionadas, en el cálculo de la permeabilidad a partir de  $D$  y  $S$ . El caso de los nanocompuestos de Cloisite®20A es en el que esas diferencias son más palpables y difíciles de justificar.

Es importante destacar que, en el caso de los nanocompuestos que contienen la Cloisite®30B, además de conferir a la Ph mejores propiedades barrera, ello va en paralelo con importantes mejoras en las propiedades mecánicas de sus filmes, frente a los de la Ph pura, tal y como demostraron Gurmendi y colaboradores<sup>2</sup> en su estudio acerca del comportamiento de las propiedades mecánicas de estos mismos materiales. Dichos autores han estudiado las propiedades mecánicas de la resina fenoxi reforzada con las tres montmorillonitas modificadas aquí empleadas. Las muestras de los nanocompuestos que contiene la arcilla Cloisite®30B son, de los tres tipos estudiados, los que presentan una mayor dispersión en la matriz polimérica, con una estructura parcialmente exfoliada. Esta morfología lleva asociada una mejora en el comportamiento mecánico de los nanocompuestos en unos porcentajes sólo alcanzados por nanocompuestos de nylon 6 con montmorillonita modificada con iones alquilamonio<sup>41</sup>, comportamiento que parece estar justificado por la estructura química del modificante (molécula muy polar debido a la presencia de dos grupos OH en su estructura), el tamaño molecular de la arcilla y la propia estructura química del polímero.

#### **4.6.4. Permeación al oxígeno (Permeador MOCON)**

El planteamiento a la hora de medir el carácter barrera de los nanocompuestos aquí estudiados frente al oxígeno es ligeramente diferente. Como ya se ha comentado en el Capítulo 2, el Grupo dispone de un permeador con un detector de alta sensibilidad y específico para el oxígeno (algo



diferente a lo que ocurre con la celda manométrica, utilizable con diferentes gases). Por otro lado, dicho permeador permite trabajar con filmes expuestos a diferentes humedades relativas entre una atmósfera seca y un 85 % de HR.

Con esas posibilidades, las medidas realizadas se plantearon con un doble objetivo. Por un lado, el mismo que con los otros penetrantes: verificar el efecto que tiene la adición de diferentes nanoarcillas a la matriz polimérica en su permeabilidad. Sin embargo, en este caso, se decidió también estudiar la influencia de la humedad relativa de la cámara de medida en la permeabilidad al oxígeno de los nanocompuestos. El agua puede actuar como plastificante, en especial con polímeros de carácter hidrófilico como la Ph, y ello puede repercutir en las propiedades de transporte de los filmes ensayados.

En este caso, las medidas se han realizado con los dos tipos de nanocompuestos que han sido caracterizados exhaustivamente en los apartados previos de este capítulo: los Ph/Cloisite®30B y los Ph/VMT-ETO.

Dado que las medidas anteriores han mostrado que los nanocompuestos formados con Cloisite®30B son los que mejores propiedades barrera proporcionan entre las montmorillonitas ensayadas con vapor de agua y dióxido de carbono, parece razonable el haberlos utilizado en los ensayos de permeabilidad más solicitados en el mercado del envase (los de oxígeno), incluyendo el papel de la humedad. Y así, se han realizado medidas de permeabilidad al oxígeno a presión atmosférica a 23 °C y a varias humedades relativas. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 4.10.

Tabla 4.10. Coeficiente de permeabilidad al oxígeno (en barrer) para Ph y sus nanocompuestos con Cloisite®30B a 30 °C y diferentes humedades relativas.

Muestra	Ph	Ph/Cloisite®30B 3 %	Ph/Cloisite®30B 5 %
$l$ ( $\mu\text{m}$ )	$22.5 \pm 1.7$	$22.3 \pm 3.9$	$23.7 \pm 3.3$
HR 0 %	$0.084 \pm 0.013$	$0.043 \pm 0.001$	$0.045 \pm 0.011$
HR 45 %	$0.047 \pm 0.001$	$0.036 \pm 0.012$	$0.034 \pm 0.005$
HR 65 %	$0.052 \pm 0.006$	$0.038 \pm 0.003$	$0.028 \pm 0.001$
HR 75 %	$0.041 \pm 0.002$	$0.047 \pm 0.015$	$0.030 \pm 0.009$
HR 85 %	$0.044 \pm 0.002$	$0.026 \pm 0.001$	$0.025 \pm 0.001$

Con las muestras secas (a humedad relativa 0 %), la adición de la nanoarcilla reduce significativamente la permeabilidad, en un porcentaje próximo al 50 %, como también ha ocurrido con el vapor de agua y el CO<sub>2</sub>. También como ocurría con el dióxido de carbono, la proporción de arcilla parece no ser un factor determinante, al menos, en el intervalo de composición analizado, ya que los valores obtenidos son muy similares.

Prestando atención al resto de humedades relativas, la tendencia en la permeabilidad al oxígeno de estos materiales es la misma que la descrita anteriormente, esto es, la incorporación de las arcillas a la resina fenoxi, mejora las propiedades de transporte y, salvo en una de las concentraciones a una humedad del 75 %, el descenso parece estar en el entorno del 50 %, el mismo que en las muestras secas.

Sin embargo, hay una segunda observación interesante en lo relativo al efecto de la humedad relativa en la permeabilidad al oxígeno. En todos los casos, se observa que un incremento en el porcentaje de humedad (hasta el 45 %), provoca una disminución en el coeficiente de permeabilidad, con respecto a la Ph pura. Resultados similares fueron obtenidos por García y colaboradores<sup>42</sup> que estudiaron el sistema formado por una poliamida amorfa (*Trogamid*) con una montmorillonita modificada con octadecilamina (*I.30TC*), el mismo modificante de los nanocompuestos Ph/CloisiteOCT aquí analizados. El resultado es interesante, toda vez que una acción plastificante del agua debiera causar el efecto contrario al observado, algo notorio, por ejemplo, en la pérdida del excelente carácter barrera del polialcohol vinílico al oxígeno cuando se expone a la humedad ambiental. Sin embargo, existen polímeros comerciales como el *Selar* de *DuPont*, una poliamida aromática amorfa que tiene un comportamiento parecido al que aquí hemos observado<sup>43</sup>.

Sin embargo, en el intervalo de humedad relativa siguiente, entre 45-75 %, ese descenso de la permeabilidad con la humedad no se mantiene. Un aumento de la humedad relativa del medio a valores superiores puede originar una situación especial en la que las moléculas de agua se unan entre sí formando agregados o *clusters*. La formación de estos agregados puede influir tanto en la sorción del oxígeno así como en la difusividad del mismo.

En lo que se refiere a los nanocompuestos de Ph con VMT-ETO, éstas medidas fueron realizadas a presión atmosférica, en atmósfera seca y a una temperatura de 23 °C. En la Tabla 4.11 se muestran los valores de los coeficientes de permeabilidad obtenidos junto con los espesores medios de las membranas.

Tabla 4.11. Coeficiente de permeabilidad al oxígeno para Ph y sus nanocompuestos con VMT-ETO a 23 °C.

Muestra	$l$ ( $\mu\text{m}$ )	OTR $\left(\frac{\text{cc mil}}{\text{m}^2 \text{ día}}\right)$	P (Barrer)
Ph	$51.6 \pm 1.5$	127.985	$0.048 \pm 0.004$
Ph/VMT-ETO 2 %	$52.3 \pm 1.6$	98.186	$0.037 \pm 0.003$
Ph/VMT-ETO 5 %	$54.7 \pm 1.5$	102.197	$0.040 \pm 0.007$

Como puede observarse de la Tabla 4.11, los coeficientes de permeabilidad obtenidos no siguen una tendencia, al igual que ocurre con los nanocompuestos de PCL, como consecuencia, probablemente, de dos efectos contrapuestos. Por un lado, el nanocompuesto Ph/VMT-ETO 2 % sufre una variación en la permeabilidad en torno al 25 % que podría explicarse por medio de la reducción del coeficiente de difusión debido a que las láminas de arcilla, homogéneamente distribuidas en la matriz polimérica y en ausencia de aglomerados observado según ensayos previos, originan un incremento en la tortuosidad al paso de las moléculas de oxígeno.

Por otro lado, el nanocompuesto Ph/VMT-ETO 5 % muestra un incremento en el coeficiente de permeabilidad con respecto al Ph/VMT-ETO 2 %. El efecto no es fácil de explicar toda vez que se ha incrementado el porcentaje de arcilla modificada (lo que debiera incrementar la tortuosidad) y, además, los datos de DSC muestran un incremento de la fracción RAF al pasar del 2 % al 5 %, lo que puede atribuirse a una mejora en la adhesión interfacial.

#### 4.7. CONCLUSIONES

Del estudio en este capítulo de los nanocompuestos de matriz polimérica de resina fenoxi con varias nanoarcillas, preparados a partir del fundido, pueden extraerse unas cuantas conclusiones relevantes.

En primer lugar, los estudios realizados acerca del grado de dispersión en cuanto a estructura y morfología de los dos tipos de nanocompuestos estudiados (Ph/VMT-ETO y Ph/Cloisite®30B) han demostrado que ambos poseen la carga inorgánica homogéneamente distribuida a lo largo de la matriz polimérica y en ausencia de aglomerados, lo que da lugar a buenos grados de dispersión. La diferencia fundamental entre los dos tipos de nanocompuestos reside en la distancia interlaminar. A pesar de que ambos nanocompuestos poseen el mismo organomodificante, la VMT-ETO da lugar a nanocompuestos en los que la distancia interlaminar es mayor que en los obtenidos a partir de la Cloisite®30B. Ello podría ser consecuencia de que mientras que, en el primer caso, el modificante adopta una disposición perpendicular a las láminas, en el segundo caso su disposición es paralela. Sin embargo, el efecto se contrarresta por el menor tamaño de las láminas de la montmorillonita con respecto a la VMT. Al final, y de cara a la introducción de la matriz polimérica entre las láminas, este segundo efecto parece tener un mayor peso específico.

En cuanto a la estabilidad térmica de los nuevos materiales, puede concluirse que los nanocompuestos obtenidos no son más estables térmicamente, ni en atmósfera inerte ni en oxidativa, que la matriz polimérica en estado puro. Y ello es debido fundamentalmente a la degradación del organomodificante presente en la arcilla, cuyos productos de degradación favorecen la degradación de la propia matriz polimérica transcurriendo ésta a temperaturas inferiores.

Los análisis calorimétricos han permitido demostrar que la adición de las arcillas modificadas proporciona nanocompuestos con un menor incremento en la capacidad calorífica, en la región de la transición vítrea, que la matriz. Ello es consecuencia de la creación de una fracción rígida amorfa de matriz polimérica localizada en los alrededores de las láminas de arcilla, lo que podría reflejar una mejora en la adhesión interfacial entre una y otras.

Los ensayos sobre la permeabilidad al vapor de agua indican una mejora a medida que se producen aumentos en el contenido de las arcillas, aunque existen diferencias sustanciales entre las distintas arcillas empleadas. Las

montmorillonitas modificadas con ETO y OCT son las que más mejoran las propiedades barrera al vapor de agua.

Las propiedades de transporte al CO<sub>2</sub> se han obtenido tanto de forma directa (permeador) como indirecta (balanza Cahn), obteniéndose valores en un más que razonable acuerdo, a pesar de las suposiciones implícitas en el segundo método. En ambos tipos de medidas se observan valores mejorados respecto a la matriz polimérica, siendo de mencionar, de nuevo, la existencia de diferencias importantes entre los nanocompuestos de las diferentes arcillas aunque, también en este caso, son las modificadas con ETO y OCT las que mejores resultados han proporcionado. Las medidas gravimétricas con la balanza Cahn han permitido demostrar que el descenso observado en la permeabilidad es exclusivamente debido al descenso en el coeficiente de difusión del CO<sub>2</sub> a través de la muestra, probablemente debido a la tortuosidad inducida en la trayectoria del penetrante por la presencia de las láminas de arcilla.

Y por último, en lo referente a las propiedades de transporte al oxígeno, de nuevo son los nanocompuestos Ph/Cloisite®30B los que mejores resultados han proporcionado, tanto en ambientes secos como a diferentes humedades relativas. Es de destacar que a partir de un 45 % de humedad, al que se produce un importante descenso en la permeabilidad con respecto a las muestras secas (un resultado no esperado por el carácter plastificante del agua), humedades más elevadas no parecen tener efectos ni positivos ni negativos en las propiedades barrera al oxígeno de esos nanocompuestos.

#### 4.8. BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup> U.Gurmendi, J.I.Eguiazabal, J.Nazabal, *Structure and properties of a new polymer nanocomposite based on a poly(hydroxy ether of bisphenol A) matrix*, Composites Science and Technology, **2006**, 66 (10), 1221-1228.
- <sup>2</sup> U.Gurmendi, J.I.Eguiazabal, J.Nazabal, *Morphology and mechanical properties of polymer nanocomposites with a poly(hydroxy ether of bisphenol A) matrix*, Polymer International, **2006**, 55 (4), 399-404.
- <sup>3</sup> I.Fernandez, A.Santamaría, M.E.Muñoz, P.Castell, *A rheological analysis of interactions in phenoxy/organoclay nanocomposites*, European Polymer Journal, **2007**, 43 (8), 3171-3176.
- <sup>4</sup> A.H.Bhat, H.P.S.Abdul Khalil, Irshad-ul-Haq Bhat, A.K.Banthia, *Development and characterization of novel modified red mud nanocomposites based on poly(hydroxy ether) of bisphenol A*, Journal of Applied Polymer Science, **2011**, 119 (1), 515-522.
- <sup>5</sup> L.Le Pluart, J.Duchet, H.Sautereau, J.F.Gérard, *Surface modifications of montmorillonite for tailored interfaces in nanocomposites*, The Journal of Adhesion, **2002**, 78 (7), 645-662.
- <sup>6</sup> Y.Kim, J.L.White, *Formation of polymer nanocomposites with various organoclays*, Journal of Applied Polymer Science, **2005**, 96 (5), 1888-1896.
- <sup>7</sup> F.Belluci, G.Camino, A.Frache, A.Sarra, *Catalytic charring-volatilization competition in organoclay nanocomposites*, Polymer Degradation and Stability, **2007**, 92 (3), 425-436.
- <sup>8</sup> L.Cui, D.M.Khramov, C.W.Bielawski, D.L.Hunter, P.J.Yoon, D.R.Paul, *Effect of organoclay purity and degradation on nanocomposite performance, part 1: surfactant degradation*, Polymer, **2008**, 49 (17), 3751-3761.
- <sup>9</sup> J.M.Cervantes-Uc, J.V.Cauch-Rodríguez, H.Vázquez-Torres, L.F.Garfias-Mesías, D.R.Paul, *Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA-FTIR*, Thermochimica Acta, **2007**, 457 (1-2), 92-102.
- <sup>10</sup> S.Mallakpour, M.Dinari, *Preparation and characterization of new organoclays using natural amino acids and Cloisite Na<sup>+</sup>*, Applied Clay Science, **2011**, 51 (3), 353-359.

- <sup>11</sup> W.Xie, Z.Gao, W.P.Pang, D.Hunter, A.Singh, R.Vaia, *Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite*, Chemistry of Materials, **2001**, 13 (9), 2979-2990.
- <sup>12</sup> I.E.Odom. *Smectite clay minerals: properties and uses*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Science, **1984**, 311 (1517), 391-409, 1 plate.
- <sup>13</sup> S.C.Tjong, Y.Z.Meng, *Preparation and characterization of melt-compounded polyethylene-vermiculite nanocomposites*, Polymer, **2003**, 41 (13), 1476-1484.
- <sup>14</sup> K.Kim, J.H.Kim, I.J.Chung, *Effect of the clay size on the dispersion morphology and emulsion stability of ABS/layered silicate nanocomposites*, Journal of Applied Polymer Science, **2011**, 119 (3), 1287-1296.
- <sup>15</sup> W.Xie, Z.Gao, K.Liu, W.P.Pang, R.Vaia, D.Hunter, A.Singh, *Thermal characterization of organically modified montmorillonite*, Thermochimica Acta, **2001**, 367-368, 339-350.
- <sup>16</sup> A.R.Ramadan, A.M.K.Esawi, A.A.Gawad, *Effect of ball milling on the structure of Na<sup>+</sup>-montmorillonite and organo-montmorillonite (Cloisite 30B)*, Applied Clay Science, **2010**, 47 (3-4), 196-202.
- <sup>17</sup> K.Wang, L.Chen, J.Wu, M.L.Toh, C.He, A.F.Yee, *Epoxy nanocomposites with highly exfoliated clay: mechanical properties and fracture mechanisms*, **2005**, 38 (3), 788-800
- <sup>18</sup> S.S.Ray, M.Okamoto, *Polymer/layered nanocomposites: a review from preparation to processing*, Progress in Polymer Science, **2003**, 28 (11), 1539-1641.
- <sup>19</sup> C.Broekaert, S.Peeterbroeck, S.Benali, F.Monteverde, L.Bonnaud, M.Alexandre, P.Dubois, *Chlorinated polyethylene/layered silicate nanocomposites: poly(*ε*-caprolactone)-based “masterbatch” approach*, European Polymer Journal, **2007**, 43 (10), 4160-4168.
- <sup>20</sup> X.Kornmann, R.Thomann, R.Mülhaupt, J.Finter, L.Berglund, *Synthesis of amine-cured, epoxy-layered silicate nanocomposites: the influence of the silicate surface modification on the properties*, Journal of Applied Polymer Science, **2002**, 86 (10), 2643-2652.

- <sup>21</sup> A.K.Barick, D.K.Tripathy, *Effect of organoclay on the morphology, mechanical, thermal and rheological properties of organophilic montmorillonite nanoclay based thermoplastic polyurethane nanocomposites prepared by melt blending*, Polymer Engineering and Science, **2010**, 50 (3), 5112-5126.
- <sup>22</sup> V.Krikorian, D.J.Pochan, *Unusual crystallization behaviour of organoclay reinforced poly(L-lactic acid) nanocomposites*, Macromolecules, **2008**, 37 (17), 6480-6491.
- <sup>23</sup> X.Guo, B.Huang, T.Dyakonov, Y.Chen, L.Padron, T.Vicstrom, J.Kuhn, J.Hodkiewicz, W.Stevenson, *Thermal volatilization analysis: a versatile platform for spectroscopic investigations of polymer degradation processes*, Applied Spectroscopy, **1999**, 53 (11), 1403-1411.
- <sup>24</sup> M.A.Corres, M.Zubitur, M.Cortázar, A.Múgica, *Thermal and thermo-oxidative degradation of poly(hydroxyl ether of bisphenol A) studied by TGA/FTIR and TGA/MS*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 92 (2), 407-416.
- <sup>25</sup> T.Lowry, K.S.Richardson, Chapter 2, Mechanism and Theory in Organic Chemistry, Third edition, Harper Collins Publications, **1987**.
- <sup>26</sup> S.R.Shukla, A.M.Harad, *Aminolysis of polyethylene terephthalate waste*, Polymer Degradation and Stability, **2006**, 91 (8), 1850-1854.
- <sup>27</sup> R.D.Davis, J.W.Gilman, D.L.VanderHart, *Processing degradation of polyamide 6/montmorillonite clay nanocomposites and clay organic modifier*, Polymer Degradation and Stability, **2003**, 79 (1), 111-112.
- <sup>28</sup> R.D.Davis, J.W.Gilman, T.E.Sutto, J.H.Callahan, P.C.Trulove, H.C.De Long, *Improve thermal stability of organically modified layered silicates*, Clays and Clay Minerals, **2004**, 52 (2), 171-179.
- <sup>29</sup> W.Xie, Z.Gao, W.Pan, D.Hunter, A.Singh, R.Vaia, *Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite*, Chemistry of Materials, **2001**, 13 (9), 2979-2990.
- <sup>30</sup> B.Sing, J.Patial, P.Sharma, S.G.Agarwal, G.N.Qazi, S.Maity, *Influence of acidity of montmorillonite and modified montmorillonite clay minerals for the conversion of longifolene to isolongifolene*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **2007**, 266 (1-2), 215-220.



- <sup>31</sup> I.M.Kalogerias, N.R.Neagu, *Interplay of surface and confinement effects on the molecular relaxation dynamics of nanoconfined poly(methyl methacrylate) chains*, The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics, **2004**, 14 (2), 193-204.
- <sup>32</sup> V.Arrighi, I.J.McEwena, H.Qiana, M.B.Serrano Prieto, *The glass transition and interfacial layer in styrene-butadiene rubber containing silica nanofiller*, Polymer, **2003**, 44 (20), 6259-6266.
- <sup>33</sup> Y.Miwa, A.R.Drews, S.Schlick, *Detection of the direct effect of clay on polymer dynamics: the case of spin-labeled poly(methyl acrylate)/clay nanocomposites studied by ESR, XRD, and DSC*, Macromolecules, **2006**, 39 (9), 3304-3311.
- <sup>34</sup> E.P.Giannelis, R.Krishnamoorti, E.Manias, *Polymer-silicate nanocomposites: model systems for confined polymers and polymer brushes*, Advances in Polymer Science, **1999**, 138, 107-147-
- <sup>35</sup> H.Suzuki, J.Grebowicz, B.Wunderlich, *Glass transition of poly(oxyethylene)*, British Polymer Journal, **1985**, 17 (1), 1-3.
- <sup>36</sup> B. Wunderlich, *Reversible crystallization and the rigid-amorphous phase in semicrystalline macromolecules*, Progress in Polymer Science, **2003**, 28 (3), 383-450.
- <sup>37</sup> A.Sargsyan, A.Tonoyan, S.Davtyan, C.Schick, *The amount of immobilized polymer in PMMA SiO<sub>2</sub> nanocomposites determined from calorimetric data*, European Polymer Journal, **2007**, 43 (8), 3113-3127.
- <sup>38</sup> U.Gurmendi Lostao, Tesis Doctoral, "*Síntesis y nanocompuestos de polímero/arcilla preparados en estado fundido*", UPV/EHU, Leioa, **2010**.
- <sup>39</sup> E.P.Giannelis, *Polymer layered silicate nanocomposites*, Advanced Materials, **1996**, 8 (1), 29-35.
- <sup>40</sup> J.K.Kim, C.Hu, R.S.C.Woo, M.L.Sham, *Moisture barrier characteristics of organoclay-epoxy nanocomposites*, Composites Science and Technology, **2005**, 65 (5), 805-813.
- <sup>41</sup> T.D.Fornes, D.L.Hunter, D.R.Paul, *Nylon-6 nanocomposites from alkylammonium-modified clay: the role of alkyl tails on exfoliation*, Macromolecules, **2004**, 37 (5), 1793-1798.

<sup>42</sup> A.García, S.Eceolaza, M.Iriarte, A.Etxeberria, *Barrier character improvement of an amorphous polyamide (Trogamid) by the addition of a nanoclay*, Journal of Membrane Science, **2007**, 301 (1-2), 190-199.

<sup>43</sup> P.Santamaría, J.I.Eguiazabal, A.González, J.J.Iruin, resultados a publicar.



## ***CAPÍTULO 5***

---

<b>5. SISTEMA POLICAPROLACTONA/POLI(HIDROXI ÉTER DE BISFENOL A) (PCL/PH) Y SUS NANOCOMPUESTOS.....</b>	<b>256</b>
5.1. INTRODUCCIÓN .....	256
5.2. PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS .....	256
5.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS .....	257
5.3.1. Determinación de los espesores de los filmes obtenidos.....	257
5.3.2. Determinación de la densidad .....	258
5.3.3. Estudio de la $T_g$ y la cristalinidad por calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	259
5.3.4. Medidas de volumen libre mediante espectroscopia de tiempos de vida de aniquilación de positrones (PALS) .....	261
5.4. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE LAS MEZCLAS.....	263
5.4.1. Estudio de la permeación del $CO_2$ a presión subatmosférica (Balanza CAHN) .....	263
5.4.2. Permeación del $CO_2$ a presión atmosférica (Celda manométrica) .....	269
5.4.3. Permeación del $CO_2$ a varias presiones (Balanza HIDEN) .....	270
5.4.4. Permeación del vapor de agua (Celda gravimétrica) .....	274
5.4.5. Permeación del vapor de agua a varias presiones (Balanza HIDEN) ...	275
5.4.6. Permeación al oxígeno (MOCON) .....	278
5.4.7. Permeación del oxígeno (MOCON) en nanocompuestos PCL/Ph/VMT-ETO .....	278
5.5. CONCLUSIONES .....	279
5.6. BIBLIOGRAFÍA.....	282

## 5. SISTEMA POLICAPROLACTONA/POLI(HIDROXI ÉTER DE BISFENOL A) (PCL/Ph) Y SUS NANOCOMPUESTOS

### 5.1. INTRODUCCIÓN

Una de las dos matrices poliméricas empleadas a la hora de dar origen a diferentes nanocompuestos en esta Tesis es la Policaprolactona, un polímero biodegradable<sup>1</sup> muy interesante por precio y propiedades. Sin embargo, y desafortunadamente, su carácter barrera ante la acción de gases y vapores es débil, lo que imposibilita su empleo en aplicaciones del ámbito del envase y embalaje. Por ello, es razonable tratar de conseguir nuevos materiales a base de PCL que, manteniendo total o parcialmente su carácter biodegradable, reúnan también propiedades de transporte adecuadas.

Es este capítulo se ha optado por una estrategia para conseguir esos objetivos que se basa en una modificación de la PCL sobre la base de mezclas con otro polímero con el que es miscible, la resina fenoxi, de conocido carácter barrera. Los materiales resultantes pierden en biodegradabilidad por la inclusión de este poliéter, pero pueden ganar considerablemente en propiedades barrera a diversos penetrantes como se verá a continuación. En una etapa final de este capítulo, y de forma tentativa, se explorarán algunos nanocompuestos de mezclas físicas de PCL y Ph con una de las arcillas empleadas en capítulos anteriores (VMT-ETO).

### 5.2. PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS

La preparación de las mezclas se realizó a partir del estado fundido de los dos componentes en un mezclador de pistón modelo *CS-183 MMX de Customs Scientific Instruments, Inc.* (CSI), denominado *Minimax*, en composiciones PCL/Ph que nominalmente denominaremos 0/100, 25/75, 50/50, 75/25 y 100/0.

Las mezclas han sido procesadas a 170 °C, una temperatura a la que ambos polímeros se encuentran en estado fundido, siguiendo un protocolo que implica la termostización de la mezcla durante dos minutos (sin movimiento alguno del tornillo del extrusor) para, posteriormente, permitir que el tornillo

gire en la cámara en la que se encuentra la mezcla durante otros dos minutos para facilitar su mezclado íntimo. Con posterioridad a esos dos procesos, la mezcla se extrude. Una vez obtenido el extrudido de cada mezcla, se procedió a su triturado en un molino centrífugo para, posteriormente, obtener los filmes mediante prensado en caliente.

En el caso de las mezclas destinadas al equipo de PALS, el material mezclado en el *Minimax* fue inyectado directamente a un molde en forma de disco de 2 milímetros de espesor y 1 centímetro de diámetro.

Los polímeros originales, en forma de grana, fueron previamente secados en estufa de vacío: la PCL a 40 °C durante 24 horas y la resina fenoxi a 80 °C durante 16 horas.

En lo que se refiere a las condiciones de procesamiento de los nanocompuestos de PCL con VMT-ETO se operó de la siguiente forma: se cargaba la mezcla física de PCL y Ph manteniendo el extrusor a 50 rpm y 170 °C. Se procesaba la mezcla a 200 rpm durante 10 minutos adicionales. A continuación y volviendo a las condiciones originales, se cargaba la arcilla, tras lo que se volvía a mantener el conjunto a 200 rpm durante 20 minutos más para, finalmente, inyectar la muestra a 110 °C.

### **5.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MEZCLAS**

La caracterización de las mezclas estudiadas ha consistido en la determinación de los espesores de los filmes obtenidos, su densidad, el estudio de las temperaturas de transición vítrea, la cristalinidad (especialmente importante a la hora de explicar las propiedades barrera de los filmes) y las medidas de volumen libre por medio de PALS.

#### **5.3.1. Determinación de los espesores de los filmes obtenidos**

Como ya se ha especificado en el Capítulo 2, la medida de los espesores se ha llevado a cabo con un medidor electromagnético DUO-CHECK ST-10, obteniéndose los valores promedio mostrados en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1. Valores promedio de los espesores de las muestras estudiadas.

Muestra	$\ell$ ( $\mu\text{m}$ )
PCL	$22.5 \pm 1.7$
PCL/Ph 0/100	$26.1 \pm 3.1$
PCL/Ph 25/75	$24.9 \pm 3.3$
PCL/Ph 50/50	$22.3 \pm 3.9$
PCL/Ph 75/25	$23.7 \pm 3.3$
PCL/Ph 100/0	$22.7 \pm 2.5$

### 5.3.2. Determinación de la densidad

Las medidas de densidad se llevaron cabo en una columna de gradientes de densidades, proporcionando los valores que se muestran en la Figura 5.1, en la cual se puede observar el comportamiento que tiene la densidad en las mezclas de diferentes composiciones.

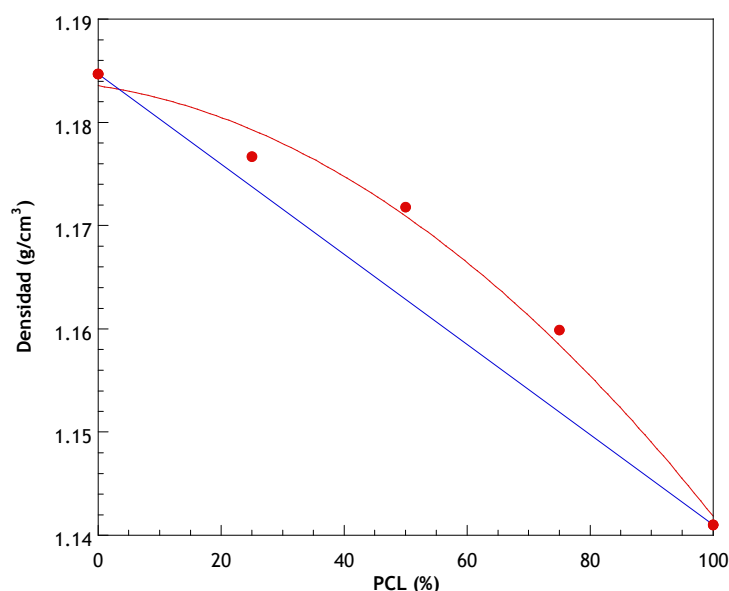


Figura 5.1. Densidades del sistema PCL/Ph en el intervalo de composiciones estudiado.

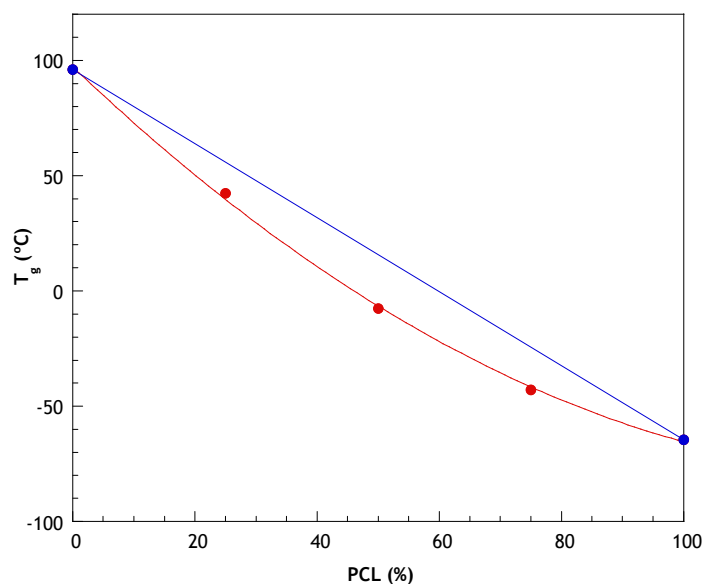
La Figura 5.1 muestra la diferencia entre el comportamiento real de la densidad de las mezclas (línea roja continua) y el hipotético comportamiento a que daría lugar la regla de la aditividad de los componentes puros (línea azul). Por tanto, puede apreciarse la densificación que se produce como consecuencia del mezclado, lo cual resulta interesante de cara al estudio de

las propiedades de transporte ya que una densificación supone una disminución del volumen libre disponible en el seno del material, lo que normalmente da lugar a una disminución en el coeficiente de permeabilidad aumentando, así, el carácter barrera del sistema respecto al polímero base. En cualquier caso, este argumento se matizará adecuadamente una vez que se expongan los resultados de las medidas de PALS, toda vez que el volumen libre realmente disponible para el transporte de penetrantes es el situado en las zonas amorfas del filme o membrana y no en las regiones cristalinas de la PCL, más densas pero impenetrables para esos penetrantes.

### 5.3.3. Estudio de la $T_g$ y la cristalinidad por calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El estudio de la transición vítrea del sistema permite corroborar la idea de que los polímeros que lo forman son miscibles<sup>2</sup>, dado que para cada mezcla analizada se ha obtenido una única  $T_g$ , tal y como se muestra en la Figura 5.2. En dicha gráfica puede observarse que el valor de la  $T_g$  se desvía de la regla de aditividad (línea azul) hacia valores inferiores tal y como les ocurre a Defieuw y colaboradores, que estudiaron este mismo sistema<sup>3</sup>. Este comportamiento es bastante habitual en mezclas miscibles de polímeros y ha sido atribuido a la existencia de interacciones entre los componentes. Cuanto más importantes son éstas, mayor es la curvatura de la relación entre temperatura de transición vítrea de las mezclas y la composición de las mismas. El que la  $T_g$  sea inferior a la aditiva es un indicativo de que las cadenas macromoleculares tienen más volumen libre para moverse, lo que parecería ir en contra de la densificación observada en la figura anterior. Sin embargo, ese tipo de conclusiones es, de nuevo, matizable, sobre la base del carácter más o menos cristalino de las muestras.





**Figura 5.2.** Temperaturas de transición vítrea de las mezclas PCL/Ph en el intervalo de composiciones estudiado.

Ese carácter más o menos cristalino es también muy importante a la hora de evaluar la solubilidad de los penetrantes en el material ya que, como hemos mencionado, las zonas cristalinas son impenetrables para las moléculas de los gases o vapores a los que se van a exponer las muestras. Como es bien sabido, la calorimetría DSC permite obtener los porcentajes de cristalinidad en muestras semicristalinas a partir de los picos exotérmicos de fusión. En la Tabla 5.2, se muestran los valores del grado de cristalinidad de las distintas mezclas estudiadas.

**Tabla 5.2.** Cristalinidad de las mezclas PCL/Ph.

Muestra	X <sub>c</sub> (%)
PCL/Ph 0/100	0
PCL/Ph 25/75	5
PCL/Ph 50/50	26
PCL/Ph 75/25	41
PCL/Ph 100/0	58

Como es lógico, al tratarse de una mezcla de polímeros en los que la resina fenoxi es amorfa y la PCL es semicristalina, un aumento en el contenido de la PCL dará lugar a un mayor porcentaje de cristalinidad.

### 5.3.4. Medidas de volumen libre mediante espectroscopia de tiempos de vida de aniquilación de positrones (PALS)

La caracterización en cuanto al volumen libre del sistema se llevó a cabo mediante la técnica de Aniquilación de Positrones (PALS), ampliamente detallada en el Capítulo 2, y que permite la obtención del radio medio de los huecos de volumen libre y el parámetro  $I_3$ , relacionado con el número de huecos de ese volumen libre existentes en el material. Dichos parámetros quedan englobados en el valor de la fracción de volumen libre (FFV) tal y como se muestra en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Parámetros obtenidos por PALS para la caracterización del volumen libre en las mezclas PCL/Ph.

Muestra	Radio (Å)	$V_H$ (Å <sup>3</sup> )	$I_3$ (%)	FFV <sub>ap</sub>
PCL/Ph 0/100	2.629	76.07	24.98	1.9
PCL/Ph 25/75	2.699	82.36	25.39	2.1
PCL/Ph 50/50	2.813	93.24	23.62	2.2
PCL/Ph 75/25	2.994	112.42	22.23	2.5
PCL/Ph 100/0	3.267	145.99	17.74	2.6

La tabla anterior revela que la adición de la resina fenoxi a la PCL origina una disminución del tamaño de hueco de volumen libre mientras que el valor  $I_3$  predice un aumento en el número de huecos de volumen libre. La Figura 5.3 muestra de una forma más visual el mismo hecho.

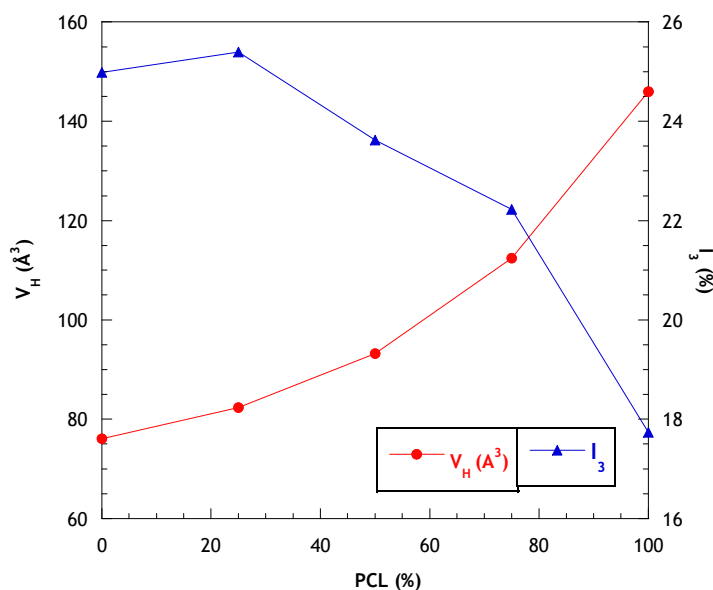


Figura 5.3. Relación del volumen de hueco medio y el parámetro  $I_3$  frente a la composición de las mezclas PCL/Ph.

La fracción de volumen libre aparente, que engloba tanto el volumen libre de huecos como el número de los mismos, concluye que la adición de la resina fenoxi hace disminuir el volumen libre total disponible debido, básicamente, a que los huecos son más pequeños aunque el número de estos haya aumentado. Esos resultados se muestran en la Figura 5.4.

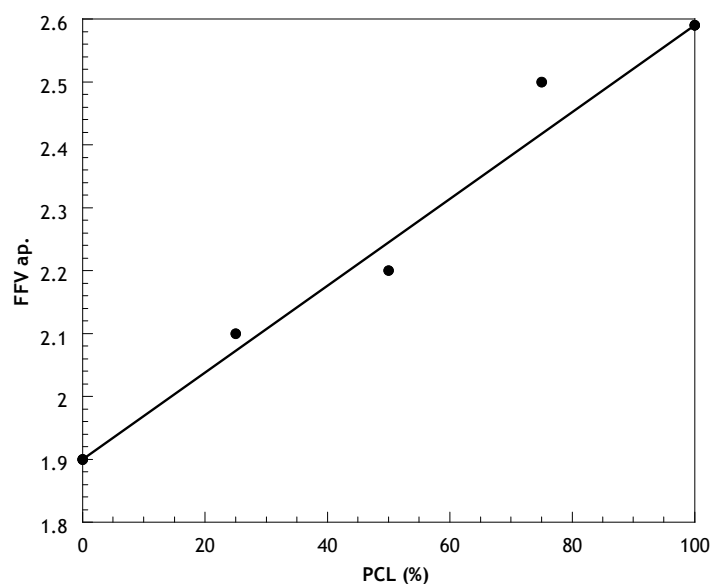


Figura 5.4. Relación de la fracción del volumen libre aparente con la composición de las mezclas PCL/Ph.

Un análisis de esa fracción de volumen libre aparente respecto a la composición de las mezclas no indica desviaciones constatables respecto a la regla de la aditividad al contrario de lo que ocurría en el caso de la densidad.

Sin embargo, es este parámetro (la fracción de volumen libre FFV) el que realmente resulta ilustrativo de lo que vaya a ocurrir en los procesos de transporte, al estar la densidad mediatizada por las zonas cristalinas existente en el material, zonas que, sin embargo, no son operativas en los procesos de transporte.

#### **5.4. ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES DE TRANSPORTE DE LAS MEZCLAS**

El estudio de las propiedades de transporte del sistema PCL/Ph trata de analizar la permeabilidad, difusión y sorción de tres tipos de penetrantes comunes en la atmósfera y, por tanto, muy importantes en el ámbito del envasado como son el dióxido de carbono, el vapor de agua y el oxígeno.

##### **5.4.1. Estudio de la permeación del CO<sub>2</sub> a presión subatmosférica (Balanza CAHN)**

La balanza Cahn, extensamente detallada en el Capítulo 2, permite la obtención de los coeficientes de solubilidad y difusión del penetrante en el filme expuesto a él, a partir de los cuales puede realizarse una estimación indirecta del coeficiente de permeabilidad, estimación sujeta a ciertas incertidumbres dependiendo del penetrante considerado.

Al realizar las medidas en la balanza Cahn con las diferentes mezclas PCL/Ph, se ha encontrado un fenómeno no muy común (aunque hay bibliografía al respecto) que dificulta la correcta evaluación de la concentración de equilibrio del penetrante en el filme así como el coeficiente de difusión del primero en el segundo, ambos obtenibles a partir de las cinéticas experimentales. Ese fenómeno es conocido como sobredisparo (*overshoot*) y se puede ver de forma gráfica en la cinética que se recoge en la Figura 5.5. En lugar del comportamiento habitual en el que la muestra va ganando peso como consecuencia de su exposición a gases o vapores, hasta llegar a la concentración de saturación, en el fenómeno del sobredisparo la muestra llega muy rápidamente hasta un máximo para luego empezar a perder peso hasta llegar al equilibrio tras tiempos que, en algunos casos, pueden ser extraordinariamente largos.

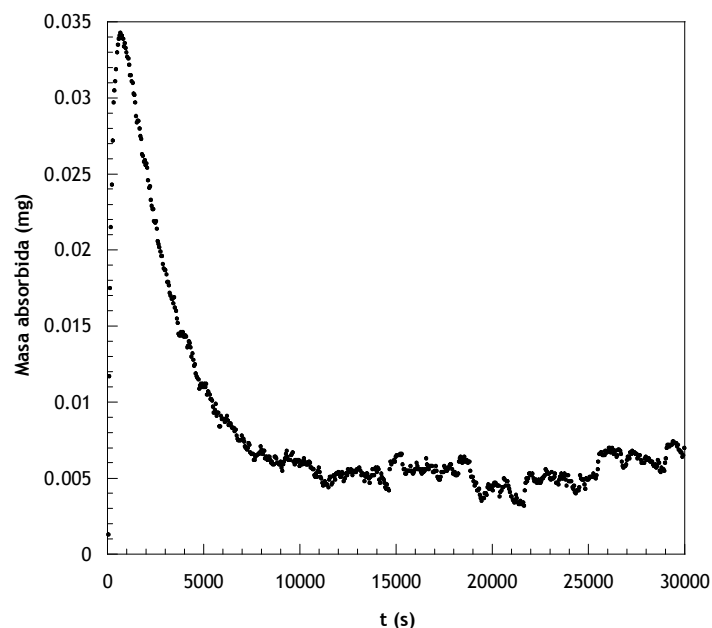


Figura 5.5. Cinética típica de una cinética con sobredisparo.

Dicho fenómeno ha sido descrito en bibliografía para diferentes sistemas polímero/penetrante<sup>4</sup>. En la mayoría de los casos, el sobredisparo ocurre en polímeros vítreos<sup>5,6</sup> y se supone que está relacionado con movimientos de relajación de cadenas a partir de equilibrios metaestables, habituales en enfriamientos de polímeros fundidos, y con procesos de cristalización inducidos por la acción del penetrante<sup>7,8</sup>.

La cristalización inducida por un penetrante ocurre en polímeros que cristalizan con dificultad a partir del fundido obteniéndose, normalmente, en forma amorfa, siendo el policarbonato<sup>5,9</sup> un ejemplo muchas veces citado de este tipo de comportamiento. Sin embargo, la cristalización puede ocurrir cuando el polímero ha absorbido cierta cantidad de disolvente. Es entonces cuando, debido a la plastificación que ejerce el disolvente, las cadenas aumentan su movilidad, se reordenan y dan lugar a regiones cristalinas en el seno del polímero. Este efecto hace que la solubilidad del penetrante disminuya por lo que tiene lugar un proceso de desorción de parte del mismo absorbido anteriormente. Otros casos en que se ha observado sobredisparo por cristalización inducida son los que se dan en experimentos de sorción llevados a cabo con poliestireno isotáctico<sup>10</sup> y con la poli (éter éter cetona)<sup>11</sup>.

En la bibliografía se ha encontrado algún ejemplo<sup>12</sup> de los movimientos de cadena relacionados con el sobredisparo, a pesar de ser un efecto que no es

típico de los polímeros que se encuentran por encima de la temperatura de transición vítrea.

Nuestro laboratorio tiene experiencia con fenómenos de sobredisparo en polímeros que tienen una marcada hidrofilia, como es el caso de ciertas poliamidas<sup>13</sup>. En ese caso, el sobredisparo se interpreta sobre la base de que moléculas de agua que puedan quedar en una muestra que no se ha secado totalmente, tienden a salir del material al tener frente a ellas una atmósfera en la que la presión de vapor del agua es prácticamente nula (en los experimentos se hace un vacío previo). En los primeros instantes, la absorción rápida del penetrante que estemos introduciendo en la cámara de medida enmascara esa salida del agua, muy lenta por otro lado. Pero una vez se ha alcanzado la concentración de equilibrio del penetrante empleado, el agua sigue saliendo durante largos períodos de tiempo a esa atmósfera prácticamente sin vapor de agua.

La experiencia previa con materiales hidrofílicos donde se daba el fenómeno del sobredisparo, obligó a recurrir a un secado previo más riguroso, toda vez que la PCL y, en menor grado la Ph, comparten ese carácter de avidez por el agua.

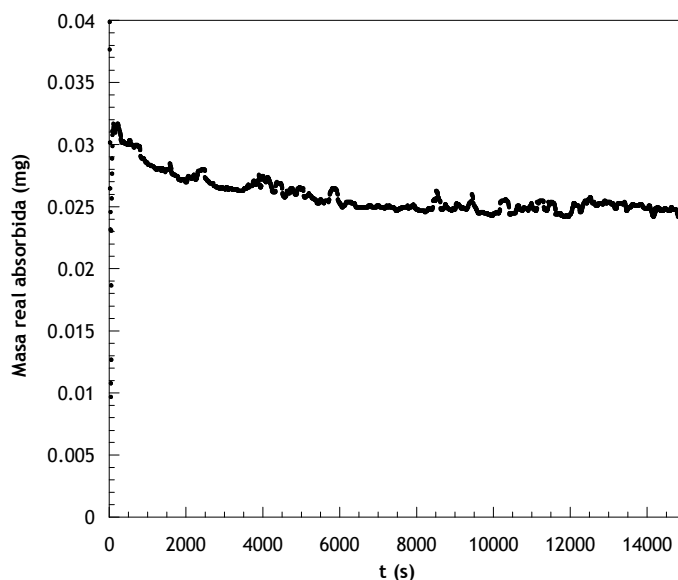


Figura 5.6. Cinética obtenida con la PCL pura tras un secado exhaustivo.

Así, la muestra a analizar siguió un protocolo de secado que consistía en mantenerla durante una semana a un alto vacío, obtenido con ayuda de una bomba turbomolecular acoplada a otra bomba rotatoria. Dicho proceso de

secado era previo a su introducción en la balanza Cahn para llevar a cabo los experimentos de sorción. A pesar de este tratamiento, no se pudo eliminar totalmente el fenómeno del sobredisparo en las mezclas ricas en PCL, como puede observarse en la Figura 5.6, por lo que los cálculos han tenido que ser realizados de forma distinta en función de la concentración de PCL en la mezcla.

En el cálculo del coeficiente de difusión en las mezclas PCL/Ph pobres en PCL ha sido utilizado tanto el método híbrido como el método de tiempos largos (véase Capítulo 2), seleccionando en cada caso el método que proporcionaba un mejor ajuste. Sin embargo, en mezclas ricas en PCL la concentración de penetrante absorbida en equilibrio se obtiene lógicamente de la ganancia de peso a tiempos cortos, es decir, en el pico inicial del sobredisparo. Para la obtención del coeficiente de difusión se tiene en cuenta la primera parte de la curva, es decir, hasta el máximo proporcionado por el sobredisparo. Esta elección se debe a que no existe ningún tratamiento de datos adecuado para considerar este tipo de cinéticas en su globalidad. Además, tras el máximo son los procesos de eliminación de agua los que gobiernan la pérdida de peso y no la difusión.

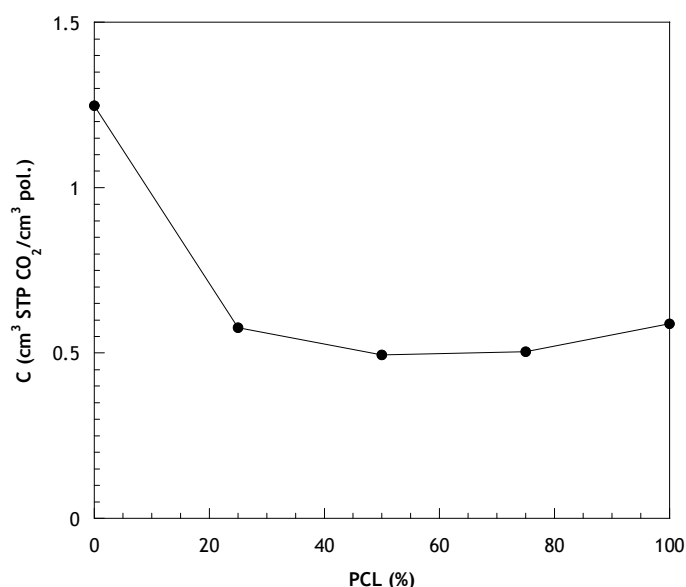
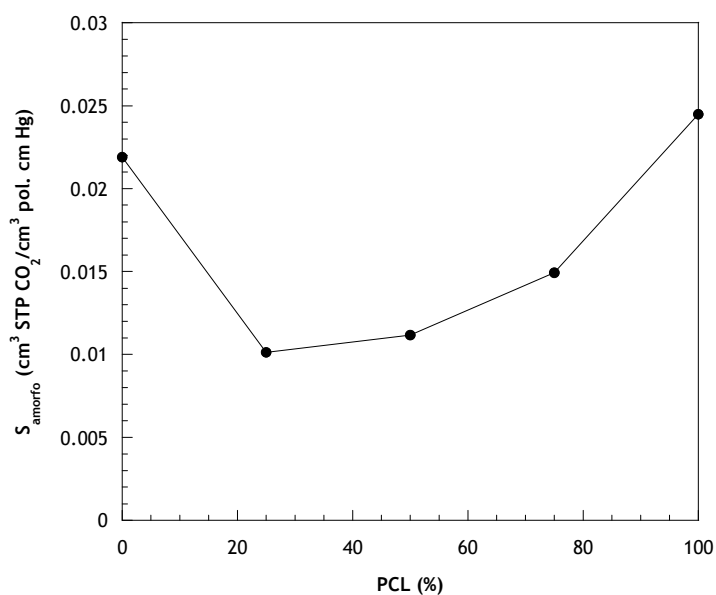


Figura 5.7. Coeficientes globales de solubilidad del CO<sub>2</sub> a 30 °C en las mezclas PCL/Ph.

Las medidas de sorción al CO<sub>2</sub> se han realizado a 30 °C y una atmósfera de presión recogiendo datos cada 5 segundos hasta la obtención del estado

estacionario. En la Figura 5.7 se muestran los coeficientes de solubilidad de las distintas mezclas respecto a su composición.

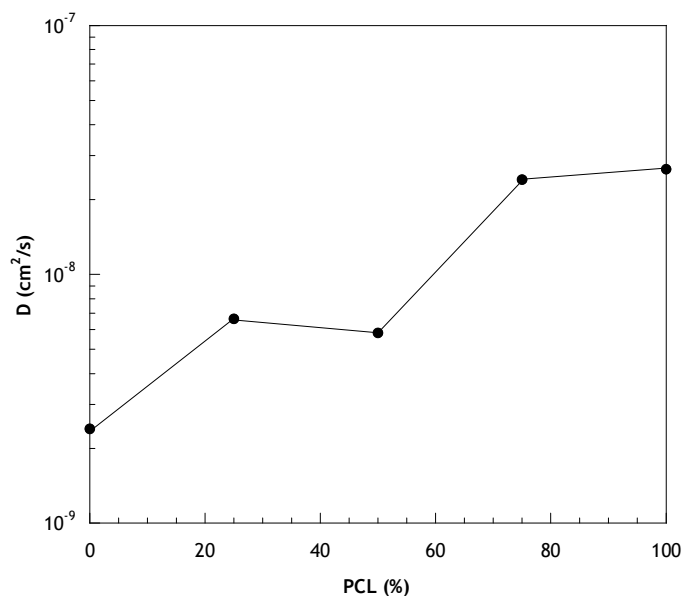
En esa figura, es apreciable que la adición de una pequeña cantidad de PCL a la resina fenoxi origina una disminución considerable de los valores de concentración del penetrante en el sistema, lo que aún es más palpable cuando se considera el coeficiente de solubilidad normalizado al contenido amorfo de las mezclas, es decir eliminando la parte de PCL en estado cristalino. Como se ve en la Figura 5.8, Ph y PCL amorfa tienen similares coeficientes de solubilidad que se ven drásticamente afectados por la presencia del segundo componente, mostrando un claro efecto sinérgico respecto a los polímeros puros. Dado que el  $\text{CO}_2$  es menos soluble en la mezcla que en los componentes puros, el factor ligado a la solubilidad mejora el carácter barrera de las mezclas.



**Figura 5.8.** Coeficientes de solubilidad del dióxido de carbono en la fase amorfa de las mezclas PCL/Ph a 30 °C .

El otro factor importante a la hora de determinar el carácter más o menos barrera de un material es el coeficiente de difusión, que se ha calculado a partir de las cinéticas de sorción, aplicando el método híbrido (véase Capítulo 2). Como resultado de esas medidas, en la Figura 5.9 se muestra la relación del coeficiente de difusión experimental con respecto a la composición de las mezclas.

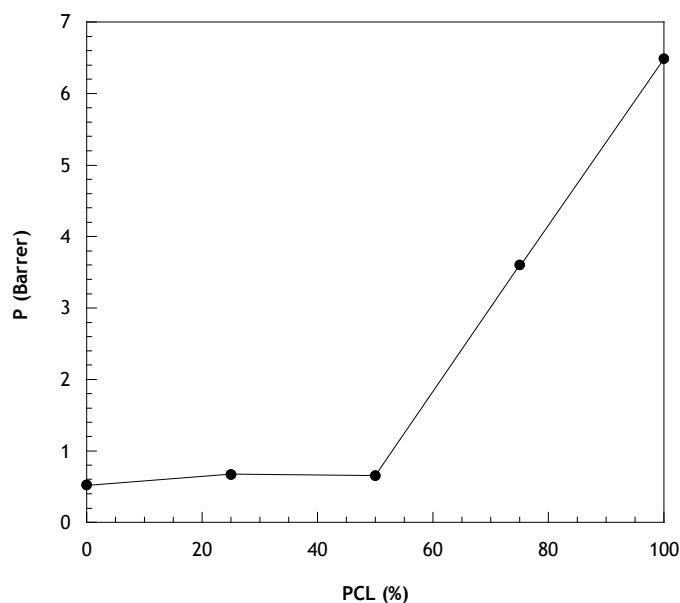




**Figura 5.9.** Relación del coeficiente de difusión del CO<sub>2</sub> a 30 °C con la composición de las mezclas PCL/Ph.

La gráfica muestra que los coeficientes de difusión al CO<sub>2</sub> obtenidos para el sistema PCL/Ph presentan, con un cierto grado de dispersión, valores centrados en torno a 10<sup>-8</sup> cm<sup>2</sup>/s que tienden a disminuir con la adición de la resina fenoxi a la PCL. Dicho resultado concuerda con el observado en las medidas del tamaño de hueco de volumen libre obtenido por PALS, Figura 5.4, en la que era notorio que un aumento del porcentaje de Ph en las mezclas hacía disminuir la fracción de volumen libre aparente.

Dado que la balanza Cahn permite la obtención simultánea, con un único experimento, de los coeficientes de solubilidad y difusividad, es posible derivar a partir de ellos, y de forma indirecta, la permeabilidad de los filmes, merced al empleo de la Ecuación 2.29. Cuando esa ecuación se discutió en el Capítulo 2, ya se advirtieron de los riesgos a la hora de aplicarla en la estimación de la permeabilidad de una muestra concreta. Aún con esas reservas, en la Figura 5.10, se muestra el comportamiento de la permeabilidad del CO<sub>2</sub> con respecto a la composición de las muestras ensayadas.



**Figura 5.10.** Relación del coeficiente de permeabilidad del CO<sub>2</sub> a 30 °C con la composición de las mezclas PCL/Ph.

La Figura 5.10 muestra la tendencia a disminuir que sufre el coeficiente de permeabilidad al CO<sub>2</sub> a medida que las mezclas PCL/Ph se ven enriquecidas en resina fenoxi. Una comparativa del coeficiente de permeabilidad de los componentes puros permite evidenciar el débil carácter barrera de la PCL respecto a la resina fenoxi, lo que está en la base (dada la miscibilidad de ambos) de la mejora conseguida al mezclar la primera con la segunda.

#### 5.4.2. Permeación del CO<sub>2</sub> a presión atmosférica (Celda manométrica)

La celda manométrica extensamente detallada en el Capítulo 2 permite la obtención del coeficiente de permeabilidad de forma directa, sin las suposiciones necesarias en la estimación que hemos realizado en el caso de la balanza Cahn.

Las medidas experimentales han sido realizadas a 25 °C y una atmósfera de presión sobre una media de cuatro filmes por cada muestra, proporcionando un resultado promediado final. En la Tabla 5.4 se muestran los resultados de la permeabilidad del CO<sub>2</sub> a través de los filmes estudiados, junto con el cálculo del coeficiente de permeabilidad y el espesor de las membranas empleado. La Tabla 5.4 muestra que la adición de la resina fenoxi hace disminuir de forma drástica la permeabilidad respecto a la matriz polimérica de PCL, resultados que corroboran los obtenidos en el apartado anterior.

Tabla 5.4. Coeficiente de permeabilidad al CO<sub>2</sub> para el sistema PCL/Ph a 25 °C.

Muestra	$l$ ( $\mu\text{m}$ )	pte (Torr/s)	P (Barrer)
PCL/Ph 0/100	$82.4 \pm 2.1$	$3.63 (\pm 0.26) 10^{-5}$	$0.28 \pm 0.02$
PCL/Ph 25/75	$85.7 \pm 1.4$	$5.20 (\pm 0.47) 10^{-5}$	$0.42 \pm 0.04$
PCL/Ph 50/50	$81.0 \pm 1.6$	$10.56 (\pm 0.98) 10^{-5}$	$0.80 \pm 0.07$
PCL/Ph 75/25	$74.4 \pm 0.5$	$45.61 (\pm 8.63) 10^{-5}$	$3.17 \pm 0.60$
PCL/Ph 100/0	$91.7 \pm 6.6$	$167.04 10^{-3} (\pm 29.70) 10^{-5}$	$14.33 \pm 2.55$

Sin embargo, es necesario reseñar que existen diferencias numéricas entre los valores obtenidos por uno y otro método, diferencias que pueden ser atribuidas a las diferentes formas de calcular el coeficiente de permeabilidad. En el caso de la balanza Cahn se ha utilizado la Ecuación 2.29, una forma indirecta de calcular P y que, como ya se ha dicho, implica la asunción de una serie de suposiciones más o menos discutibles en lo que se refiere al comportamiento de S y D con la composición. En el caso de la celda manométrica, la permeabilidad se determina de forma directa. Las diferencias entre los valores proporcionados por uno y otro método son más apreciables para la muestra del 100 % de PCL (también los incertidumbres). De cualquier modo, tanto de unos como otros resultados, es posible inferir que con sólo un 25 % de contenido de resina fenoxi en la mezcla, el coeficiente de permeabilidad al CO<sub>2</sub> se ve reducido a la cuarta parte. Por lo que queda de nuevo claro que las mezclas de PCL con resina fenoxi pueden convertirse en importantes materiales barrera, sin una pérdida excesiva de su carácter biodegradable.

#### 5.4.3. Permeación del CO<sub>2</sub> a varias presiones (Balanza HIDEN)

La balanza Hiden ha permitido realizar medidas de sorción al CO<sub>2</sub> a varias presiones, incluyendo valores inferiores y superiores a la presión atmosférica empleada en la balanza Cahn. Los ensayos para el sistema PCL/Ph han sido realizados a 30 °C a 759, 5000, 10000 y 15000 mbar sobre filmes preparados por mezclado en fundido.

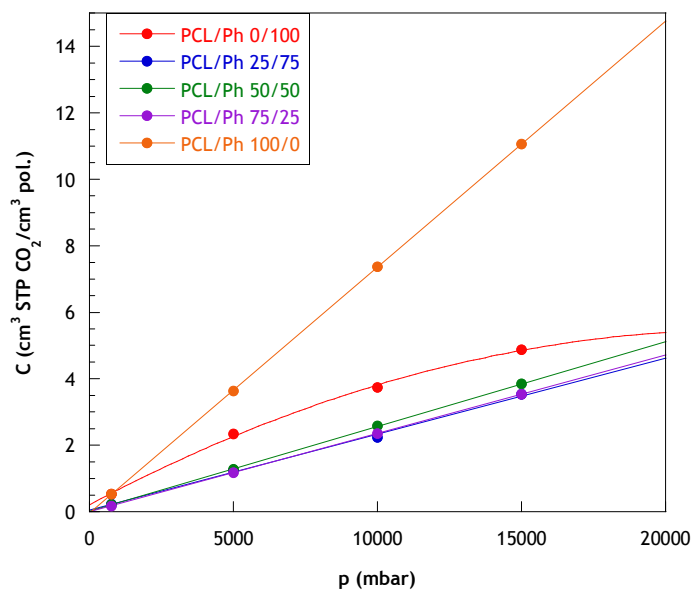
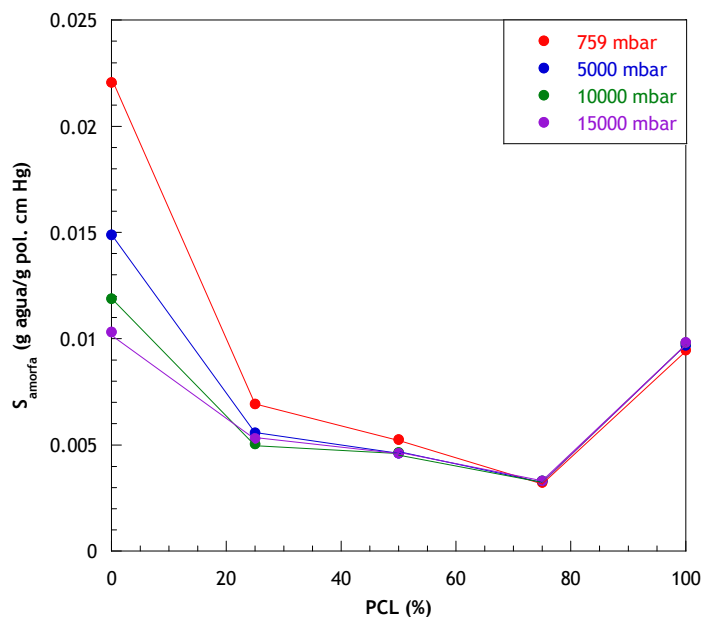


Figura 5.11. Isothermas de sorción del CO<sub>2</sub> a 30 °C para las mezclas PCL/Ph.

Los resultados obtenidos en la Figura 5.11 muestran las isothermas de sorción al CO<sub>2</sub> para las distintas mezclas PCL/Ph estudiadas. En dicha figura puede observarse que el comportamiento de todas las muestras cumplen la ley de Henry, ya que tienen un comportamiento lineal a excepción de la resina fenoxi pura que sigue un comportamiento tipo dual, típico de los polímeros en estado vítreo, situación lógica si se tiene en cuenta que la medida se ha realizado a una temperatura inferior a la T<sub>g</sub> la cual ronda los 100 °C.

A partir de las isothermas de sorción anteriores se pueden calcular los coeficientes de solubilidad de la fase amorfa y representarlos en función de la composición (véase Figura 5.12).



**Figura 5.12.** Coeficientes de solubilidad del  $\text{CO}_2$  en la fase amorfa a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  respecto a la composición de mezclas PCL/Ph a distintas presiones.

Los resultados de los coeficientes de solubilidad de la fase amorfa anteriores muestran que su comportamiento dentro de cada mezcla sigue la misma tendencia para cada una de las presiones. El resultado es consistente con las medidas realizadas en la balanza Cahn a presión atmosférica, si bien los resultados no son del todo similares.

Igual que en las medidas realizadas en la balanza Cahn, se observa una clara disminución del coeficiente de solubilidad de las mezclas respecto a los polímeros puros, algo que puede ser explicado a partir de las interacciones específicas que se dan entre los componentes de la mezcla polimérica y que se cree están en la base de su manifiesta miscibilidad. La existencia de esas interacciones intermoleculares entre grupos funcionales de Ph y PCL hace que esos grupos no estén disponibles a la interacción con el  $\text{CO}_2$ , lo que provoca una reducción de la solubilidad del mismo en las mezclas, reducción particularmente significativa en mezclas próximas al 50/50, que es en las que la probabilidad de las interacciones es máxima por razones estequiométricas.

El coeficiente de difusión, obtenido también a partir de las cinéticas de sorción, ha sido representado frente a la composición de las mezclas en la Figura 5.13.

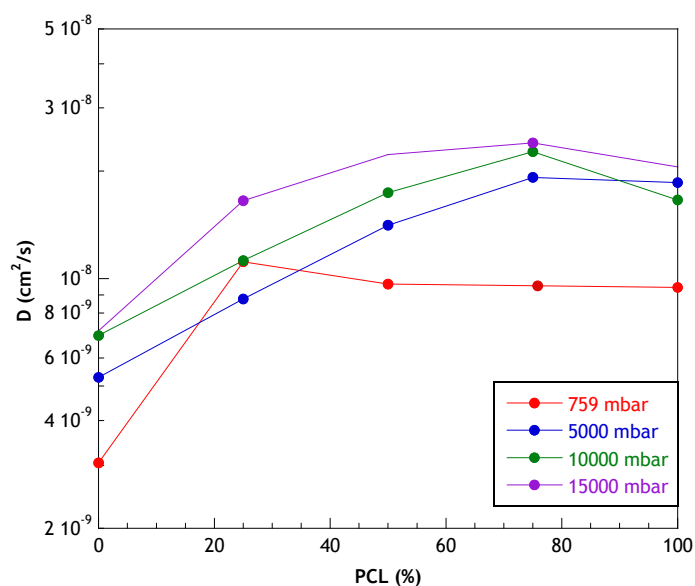


Figura 5.13. Coeficientes de difusión al  $\text{CO}_2$  a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  y varias presiones para las mezclas PCL/Ph.

De nuevo, los resultados son razonablemente consistentes con los obtenidos en la balanza Cahn, con valores en torno a  $10^{-8}\text{ cm}^2/\text{sg}$ , aunque con un comportamiento algo diferente. Así mismo, son consistentes con la idea de que la fracción de volumen libre (FFV) va disminuyendo al aumentar el contenido de resina fenoxi, algo observado en las medidas de PALS.

Como en el apartado anterior, la balanza Hiden permite la estimación del coeficiente de permeabilidad a partir de la difusión y la solubilidad según la Ecuación 2.29. Los resultados se muestran en la Figura 5.14.

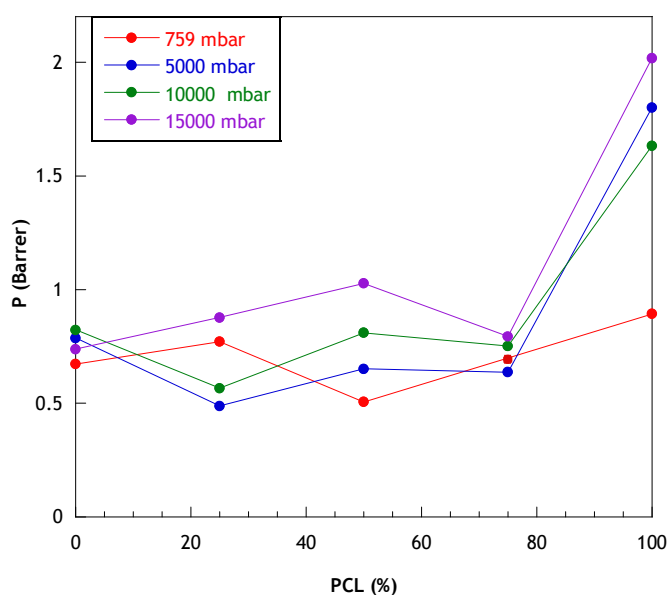


Figura 5.14. Coeficientes de permeabilidad al  $\text{CO}_2$  a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  y varias presiones para las mezclas PCL/Ph.

La figura anterior muestra que incluso con pequeñas cantidades de resina fenoxi la PCL mejora de forma considerable su carácter barrera al CO<sub>2</sub>, ya que el coeficiente de permeabilidad se ve disminuido en dos órdenes de magnitud, cumpliendo, así, uno de los objetivos que se planteaba en el trabajo.

#### 5.4.4. Permeación del vapor de agua (Celda gravimétrica)

Tal y como ya se ha detallado anteriormente en el Capítulo 2, el estudio de la permeabilidad al vapor de agua mediante medidas directas se ha llevado a cabo en la celda gravimétrica con objeto de analizar las propiedades de transporte de las mezclas PCL/Ph. Las medidas experimentales han sido realizadas a 25 °C bajo condiciones de humedad relativa de 0.096-0.279 sobre una media de cinco filmes por cada muestra proporcionando un resultado promediado final.

Debido al carácter hidrofílico de la matriz polimérica, ésta tiene más afinidad por las moléculas de agua no permitiendo un tiempo de retardo (time lag) detectable, por lo que, en este caso, no se ha podido obtener el valor del coeficiente de difusión. En la Tabla 5.5 se muestran los resultados del flujo de vapor de agua a través de las muestras estudiadas junto con el cálculo del coeficiente de permeabilidad y el espesor de las membranas empleado.

Tabla 5.5. Flujo de vapor de agua y coeficiente de permeabilidad para el sistema PCL/Ph a 25 °C.

Muestra	$\ell$ ( $\mu\text{m}$ )	WVTR (g mm/m <sup>2</sup> día)	P (Barrer)
PCL/Ph 0/100	82.7 ± 1.2	1.04 ± 0.47	630 ± 285
PCL/Ph 25/75	84.0 ± 1.1	2.08 ± 0.35	1259 ± 212
PCL/Ph 50/50	77.7 ± 1.2	1.88 ± 0.25	1138 ± 151
PCL/Ph 75/25	74.0 ± 0.9	3.92 ± 0.25	2374 ± 151
PCL/Ph 100/0	91.7 ± 2.7	8.63 ± 0.51	5526 ± 309

La Tabla 5.5 muestra que la adición de la resina fenoxi hace disminuir la permeabilidad, de forma considerable, respecto a la PCL. Al igual que en el caso de CO<sub>2</sub> como penetrante, en el caso del vapor de agua, la adición de un 25 % de resina fenoxi consigue disminuir el coeficiente de permeabilidad casi

a la mitad. Estos resultados vuelven a corroborar el carácter hidrofílico de la matriz polimérica de la PCL, lo que la convierte en un material de escaso perfil barrera.

#### 5.4.5. Permeación del vapor de agua a varias presiones (Balanza HIDEN)

Al igual que en el caso de la permeación al  $\text{CO}_2$  se han realizado en la balanza Hiden medidas de sorción al vapor de agua a varias presiones. Los ensayos se han realizado a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  y a 10, 20, 30 y 40 mbar sobre filmes preparados por mezclado en fundido.

En la Figura 5.15 se muestran las isothermas de sorción al vapor de agua para las distintas mezclas del sistema PCL/Ph.

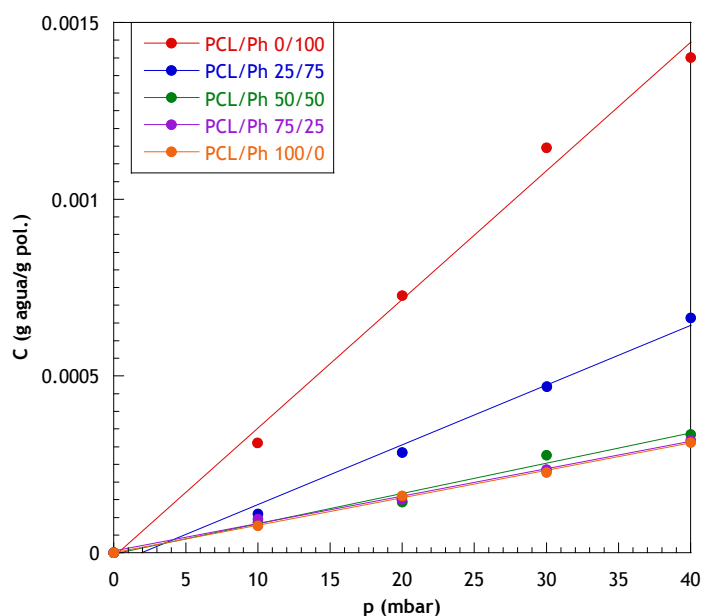


Figura 5.15. Isothermas de sorción de vapor de agua a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  en las diferentes mezclas PCL/Ph.

En la figura anterior se observa que todas las cinéticas tienen un comportamiento tipo Henry; es decir, se produce un aumento en la cantidad de agua absorbida en las muestras a medida que aumenta la presión de vapor del agua. Además, para una presión dada, la concentración aumenta con el contenido en fenoxi. Este comportamiento pudiera atribuirse a una mayor hidrofilia del Ph con respecto a la PCL, pero esa idea debe tomarse con cuidado dado el carácter cristalino, y por tanto impenetrable al agua, de la PCL.



La situación puede clarificarse cuando, a partir de los datos de las isotermas anteriores, se calculan los coeficientes de solubilidad de la fase amorfa en función de la composición de las mezclas en la Figura 5.16.

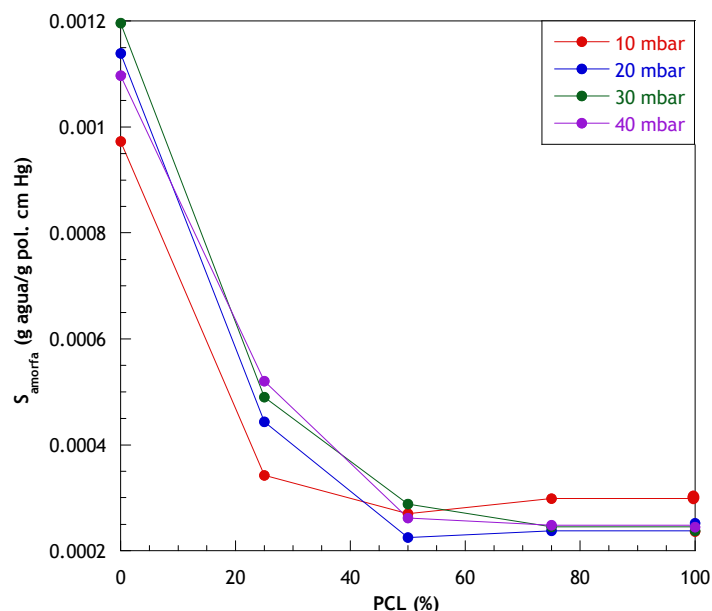


Figura 5.16. Isotermas de solubilidad del vapor de agua de la fase amorfa de diferentes mezclas PCL/Ph a 30 °C.

La Figura 5.16 muestra que el coeficiente de solubilidad de la fase amorfa es claramente inferior en las mezclas y en la PCL pura que el de la resina fenoxi pura para todo el intervalo de presiones estudiado. Tal y como se ha comentado anteriormente, la explicación reside en el hecho de que las interacciones entre ambos polímeros dificultan las interacciones que puedan originarse con las moléculas del penetrante consiguiendo, así, que el vapor de agua se solubilice en menor cantidad en las mezclas. También en este caso, se observa un carácter claramente sinérgico, como ocurría en el  $\text{CO}_2$ , al quedar en todos los casos los datos experimentales por debajo de la línea que une las solubilidades del vapor de agua en los componentes puros.

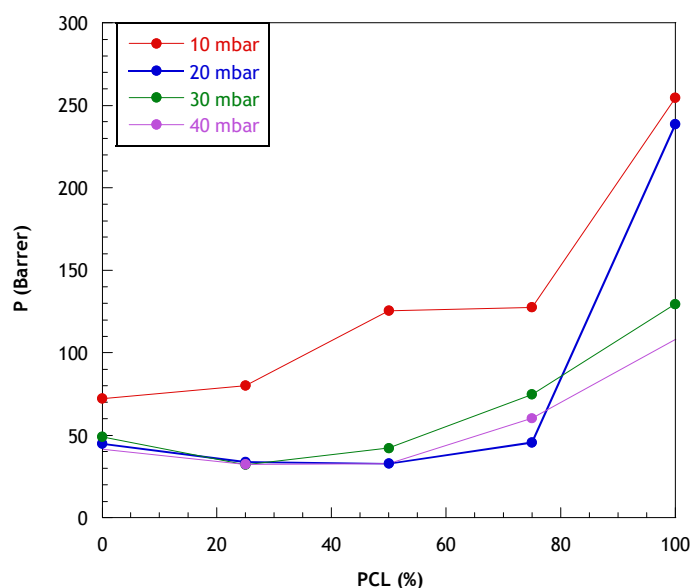
En la Figura 5.17 se recogen los coeficientes de difusión derivados de esos mismos experimentos, tal y como hemos hecho en los apartados anteriores.

Figura 5.17. Coeficientes de difusión del vapor de agua a 30 °C y varias presiones en las mezclas PCL/Ph.

En cuanto al coeficiente de difusión se aprecia una disminución más acusada en el caso de las mezclas respecto a la PCL pura que cuando el penetrante era el  $\text{CO}_2$ . Este resultado concuerda de alguna manera con los

obtenidos a partir de las medidas de PALS, donde se producía una disminución de la fracción de volumen libre en las mezclas respecto a la PCL pura, lo que proporciona, como consecuencia, una disminución del coeficiente de difusión.

Para finalizar el estudio de las propiedades de transporte al vapor de agua de este sistema PCL/Ph se han estimado los valores de los coeficientes de permeabilidad a partir de los valores de los coeficientes de difusión y solubilidad y el empleo de la Ecuación 2.29. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.18.



**Figura 5.18.** Coeficientes de permeabilidad del vapor de agua a 30 °C y varias presiones para las mezclas PCL/Ph.

En la figura anterior se aprecia, al igual que en el caso del CO<sub>2</sub> como penetrante, que una ligera adición de resina fenoxi provoca un descenso apreciable en el coeficiente de permeabilidad al vapor de agua consiguiendo, así, una mejora en el carácter barrera de la PCL por el mero hecho de mezclarlo con un polímero con mejores propiedades de transporte.

Es también reseñable el hecho de que los resultados obtenidos para el vapor de agua como penetrante en la balanza Hiden son del orden de los obtenidos con la celda gravimétrica, salvando las esperables diferencias que se atribuyen al hecho de que en este caso el coeficiente de permeabilidad se estima de forma indirecta a partir de los coeficientes de solubilidad y difusión mientras que en el caso de la celda gravimétrica se obtiene de forma directa.

A diferencia del CO<sub>2</sub>, en este caso, las suposiciones que se hacen para poder utilizar la Ecuación 2.29 son bastante más arriesgadas.

#### 5.4.6. Permeación al oxígeno (MOCON)

Para conocer las propiedades barrera al oxígeno se ha empleado un permeador de alta sensibilidad, específico para la determinación de la permeabilidad al oxígeno. Las medidas fueron realizadas en atmósfera seca a una temperatura de 23 °C. En la Tabla 5.6 se muestran los valores de los coeficientes de permeabilidad obtenidos junto con los espesores de las membranas medias.

Tabla 5.6. Coeficiente de permeabilidad al oxígeno para el sistema PCL/Ph a 23 °C.

Muestra	$l$ ( $\mu\text{m}$ )	OTR $\left(\frac{\text{cc mil}}{\text{m}^2 \text{ día}}\right)$	P (Barrer)
PCL/Ph 0/100	81.3 $\pm$ 1.1	129.26 $\pm$ 0.03	0.048 $\pm$ 0.004
PCL/Ph 25/75	85.1 $\pm$ 1.0	168.42 $\pm$ 0.63	0.065 $\pm$ 0.001
PCL/Ph 50/50	78.4 $\pm$ 1.3	221.58 $\pm$ 1.64	0.086 $\pm$ 0.001
PCL/Ph 75/25	75.4 $\pm$ 1.0	724.22 $\pm$ 8.88	0.280 $\pm$ 0.003
PCL/Ph 100/0	88.3 $\pm$ 1.5	2278.4 $\pm$ 79.7	0.881 $\pm$ 0.031

Como puede observarse de la Tabla 5.6, los coeficientes de permeabilidad obtenidos siguen una tendencia clara de disminución a medida que aumenta el porcentaje de resina fenoxi. Al igual que con los otros penetrantes, en oxígeno la adición de sólo un 25 % de resina fenoxi a la PCL consigue disminuir la permeabilidad una cuarta parte. Estos resultado vuelven a indicar el escaso carácter barrera de la PCL frente a la resina fenoxi convirtiendo sus mezclas en buenos candidatos como materiales barrera.

#### 5.4.7. Permeación del oxígeno (MOCON) en nanocompuestos PCL/Ph/VMT-ETO

En la Tabla 5.7 y a modo tentativo, se muestran los resultados de la permeabilidad al oxígeno de dos nanocompuestos, uno en el intervalo de las composiciones ricas en PCL en mezclas PCL/Ph y otro en el intervalo opuesto, en una composición de la mezcla PCL/Ph rica en Ph. En la tabla

se reproducen también los datos de permeabilidad al oxígeno de las mezclas físicas de PCL y Ph de idéntica composición pero desprovistas del 5 % de VMT-ETO. Los resultados son esclarecedores del potencial que la adición de nanoarcillas tiene en estos compuestos. En ambas composiciones extremas, la incorporación de la nanoarcilla provoca descensos de la permeabilidad al oxígeno del orden del 50 %, lo que de nuevo viene a confirmar el poder exfoliante de ambos polímeros y la compatibilidad de las fases orgánica e inorgánica en este tipo de materiales. Evidentemente, en este caso, sería necesario explorar con más detalle las mezclas ricas en PCL, como posibilidad de mejorar las propiedades barrera de este polímero biodegradable, pero los resultados expuestos parecen indicar que las mejoras van a ser, en general, destacables.

Tabla 5.7. Coeficiente de permeabilidad al oxígeno para el sistema PCL/Ph a 23 °C.

Muestra	$l$ ( $\mu\text{m}$ )	$X_{\text{cristalinidad}}$ (%)	OTR $\left(\frac{\text{cc mil}}{\text{m}^2 \text{ día}}\right)$	P (Barrer)
PCL/Ph 75/25	$75.4 \pm 1.0$	37	$724.22 \pm 8.88$	$0.280 \pm 0.006$
PCL/Ph 75/25 + VMT-ETO 5 %	$244.0 \pm 3.0$	36	$337.04 \pm 10.20$	$0.132 \pm 0.002$
PCL/Ph 25/75	$85.1 \pm 1.0$	-	$168.42 \pm 0.63$	$0.065 \pm 0.003$
PCL/Ph 25/75 VMT-ETO 5 %	$43.7 \pm 1.4$	-	$103.22 \pm 12.5$	$0.048 \pm 0.005$

## 5.5. CONCLUSIONES

El estudio en este capítulo de las mezclas de PCL/Ph y sus nanocompuestos con VMT-ETO, preparados a partir del fundido, ha dado lugar a las conclusiones que se describen a continuación.

El sistema formado por la mezcla poli( $\epsilon$ -caprolactona) y resina fenoxi es totalmente miscible en todo el rango de composiciones de la mezcla, como se ha corroborado mediante calorimetría diferencial de barrido, en la que se

aprecia, en todo ese rango de composiciones, una única  $T_g$  para cada muestra, indicativo claro de la miscibilidad del sistema.

En el mismo sistema PCL/Ph, la densidad muestra una desviación positiva respecto de la aditividad. Por tanto, se da una densificación de material lo cual implicaría una disminución del volumen libre de la mezcla que a su vez debería repercutir en una mejora de su carácter barrera.

Sin embargo, se ha comprobado mediante medidas directas de volumen libre por la técnica de aniquilación de positrones (PALS) que dicha fracción de volumen libre disminuye en la mezcla a medida que aumenta la concentración de la resina fenoxi. Aunque ese resultado parece ir contra la densificación apuntada en el párrafo anterior, ambos pueden ser consistentes, dado el carácter cristalino de muchas de las muestras investigadas.

Es importante recalcar que el anterior resultado, relativo a la fracción de volumen libre, es la consecuencia de dos factores que se contraponen. Las medidas indican que, al aumentar la concentración de fenoxi, el volumen medio de los huecos de volumen libre disminuye, pero su número aumenta. El resultado final parece indicar que la disminución en el volumen medio del hueco tiene más peso que el aumento en el número de tales huecos.

Las propiedades de transporte obtenidas para este sistema PCL/Ph reflejan un descenso de la permeabilidad de la poli( $\epsilon$ -caprolactona) tanto al  $\text{CO}_2$  como al vapor de agua y al oxígeno al aumentar el contenido en Ph en las mezclas. En todos los casos, aunque en mayor o menor medida, ello es el resultado de sustanciales reducciones en la difusividad de los penetrantes a través de los filmes, reflejo a su vez del descenso en la fracción de volumen libre a medida que la concentración de fenoxi aumenta. La adición de una pequeña cantidad de resina fenoxi muestra una mejora sustancial del carácter barrera del polímero base (PCL), lo que era uno de los objetivos planteados en el inicio del trabajo realizado.

Finalmente, se ha realizado un estudio preliminar de la permeabilidad al oxígeno de dos nanocompuestos a base de mezclas de composiciones extremas de PCL y Ph y un 5 % de VMT-ETO.

Los resultados muestran que, con independencia de la composición de la mezcla física considerada, la incorporación de la arcilla ocasiona descensos en la permeabilidad en torno al 50 %.

## 5.6. BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup> S.Wang, Q.Cai, J.Bei, *An important biodegradable polymer-poly lactone-family polymer*, *Macromolecular Symposia*, **2003**, 195 (1), 263-268.
- <sup>2</sup> G.L.Brode, J.V.Koleske, *Lactone polymerization and polymer properties*, *Journal of Macromolecular Science, Chemistry*, **1972**, 6 (6), 1109-1144.
- <sup>3</sup> G.Difieuw, G.Groeninckx, H.Reynaers, *Miscibility, crystallization and melting behaviour, and semicrystalline morphology of binary blends of polycaprolactone with poly(hydroxy ether of bisphenol A)*, *Polymer*, **1989**, 30 (12), 2164-2169.
- <sup>4</sup> S.Lee, K.S.Knaebel, *Effects of mechanical and chemical properties on transport in fluoropolymers I. Transient sorption*, *Journal of Applied Polymer Science*, **1997**, 64 (3), 455-476.
- <sup>5</sup> J.P.Mercier, G.Groeninckx, M.Lesne, *Aspects of vapor-induced crystallization of polycarbonate of bisphenol A*, *Journal of Polymer Science, Polymer Symposia*, **1967**, 16, 2059-2067.
- <sup>6</sup> G.Gorrasi, L.Tammaro, V.Vittoria, M.A.Paul, M.Alexandre, P.Dubois, *Transport Properties of Water Vapor in Polylactide/Montmorillonite Nanocomposites*, *Journal of Macromolecular Science: Physics*, **2004**, B43 (3), 565-575.
- <sup>7</sup> M.J.Smith, N.A.Peppas, *Effect of the degree of crosslinking on penetrant transport in polystyrene*, *Polymer*, **1985**, 26 (4), 569-574.
- <sup>8</sup> D.Kim, J.M.Caruthers, N.A.Peppas, *Penetrant transport in crosslinked polystyrene*, *Macromolecules*, **1993**, 26 (8), 1841-1847.
- <sup>9</sup> R.P.Kambour, F.E.Karasz, J.H.Daane, *Kinetic and equilibrium phenomena in the system acetone vapor and polycarbonate film*, *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition*, **1966**, 4 (3), 327-347.
- <sup>10</sup> P.B.Macedo, T.A.Litovitz, *The relative roles of free volume and activation energy in the viscosity of liquids*, *Journal of Chemical Physics*, **1965**, 42 (1), 245-256.
- <sup>11</sup> J.S.Vrentas, J.L.Duda, *Diffusion of small molecules in amorphous polymers*, *Macromolecules*, **1976**, 9 (5), 785-790.

- <sup>12</sup> J.S.Vrentas, J.L.Duda, *Diffusion in polymer-solvent systems I. Reexamination of the free-volume theory*, Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, **1977**, 15 (3), 403-416.
- <sup>13</sup> A. García Díaz, Tesis Doctoral, “*Sistemas poliméricos multicomponentes como materiales barrera*”, UPV/EHU, San Sebastián, **2004**.





## ***CAPÍTULO 6***

---

<b>6. SISTEMA POLICAPROLACTONA/POLIPIRROL (PCL/PPY) .....</b>	<b>286</b>
6.1. INTRODUCCIÓN .....	286
6.2. PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS .....	288
6.3. DETERMINACIÓN DE LAS INTERACCIONES INTERMOLECULARES.....	289
6.4. MORFOLOGÍA Y VELOCIDAD DE CRECIMIENTO DE ESFERULITAS .....	291
6.5. DISTRIBUCIÓN DE PPY EN LA MATRIZ DE PCL.....	293
6.6. MEDIDAS DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA .....	296
6.7. PROPIEDADES DE TRANSPORTE AL CO <sub>2</sub> DE MEZCLAS PCL/PPY.....	297
6.8. CONCLUSIONES .....	300
6.9. BIBLIOGRAFÍA.....	302

## 6. SISTEMA POLICAPROLACTONA/POLIPIRROL (PCL/PPy)

### 6.1. INTRODUCCIÓN

Las limitadas propiedades mecánicas de los pocos polímeros altamente conductores restringen sus aplicaciones a gran escala. Con objeto de obtener mezclas conductoras térmicamente procesables o *composites*, los polímeros conductores han sido incorporados a matrices poliméricas aislantes por síntesis química o electropolimerización<sup>1,2,3,4,5,6,7,8,9</sup>. Para adquirir un valor de conductividad eléctrica mínimamente medible<sup>1,3</sup>, el contenido de polímero conductor en una mezcla necesita alcanzar el llamado umbral de percolación. Por el contrario, la concentración de polímero conductor en la mezcla no puede alcanzar valores muy elevados si se quieren evitar efectos perjudiciales en las propiedades mecánicas, causadas por la incorporación de cadenas rígidas de polímero conductor en la matriz polimérica.

En algunas mezclas poliméricas conductoras las interacciones entre sus componentes juegan un papel importante en la determinación de la morfología y la conductividad de esos materiales<sup>7</sup>. Se ha propuesto que las interacciones entre los componentes de la mezcla son las responsables de su semi-compatibilización (aunque nunca verdadera miscibilidad) de modo que se promuevan esas necesarias redes conductoras a bajos contenidos del polímero conductor<sup>10</sup>. En mezclas preparadas por polimerización *in situ*, la baja solubilidad del monómero que da lugar al polímero conductor en la matriz aislante puede hacer difícil preparar mezclas con suficiente conductividad para ser materiales útiles. Teniendo en cuenta que el nivel de conductividad eléctrica en estos materiales depende de la concentración del polímero conductor<sup>11,12</sup>, las interacciones específicas entre el monómero y la matriz en la cual tiene lugar la polimerización podrían favorecer la solubilidad del monómero en el polímero soporte.

Las propiedades macroscópicas en las mezclas dependen no sólo de la concentración y las estructuras químicas de sus componentes sino también de las microestructuras morfológicas desarrolladas durante el mezclado. En este sentido, se han conseguido materiales poliméricos conductores, a bajos umbrales de percolación regulando la morfología del material mediante

polimerización *in situ* del monómero conductor. Y así, se ha conseguido que el polímero conductor se aloje dentro de los microdominios existentes en copolímeros de bloque<sup>13,14</sup>, dentro del espacio vacío de una matriz polimérica (micro o nano) porosa<sup>15,16,17</sup> o dentro de los dominios intersticiales de una matriz soporte cristalizable.

En particular, la cristalinidad del polímero soporte puede dirigir la microestructura que el polímero conductor adopta en la matriz durante el proceso de polimerización. Hopkins y Reynolds<sup>18</sup> analizaron la conductividad eléctrica de mezclas preparadas con polianilina y una poliamida como polímero soporte aislante, que puede presentarse tanto en forma cristalina como amorfa. Los autores pudieron comprobar que la conductividad usando la matriz polimérica cristalina era diez veces mayor que cuando se utilizaba la amorfa. Este resultado fue explicado a partir de la red conductora desarrollada con polianilina como consecuencia de la cristalización de la matriz. Los autores proponen el uso de la cristalización en la matriz soporte como un método para controlar la morfología afinando, así, las propiedades eléctricas finales de las mezclas poliméricas conductoras. A pesar de la importancia tecnológica que se desprende del párrafo anterior, se ha prestado poca atención a tratar de comprender mejor el papel que juega el proceso de cristalización en la conductividad eléctrica final de un material de este tipo. Y aún menos, a explorar las consecuencias que una red de ese tipo pudiera tener en las propiedades barrera de la matriz que la sustenta, algo que no parece desdeñable a la vista de la estructura nanoscópica que puede generarse en estos materiales en la que, a diferencia de los considerados en capítulos anteriores, es un segundo polímero (el conductor) el que genera las partículas nanoscópicas.

Este capítulo intenta, en primer lugar y en consonancia con las ideas arriba descritas, mostrar la morfología desarrollada en filmes formados por una prototípica matriz soporte cristalina, la poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), y un polímero conductor, el polipirrol (PPy). En el trabajo, se ha analizado, como parece obvio, la relación entre la conductividad eléctrica y la morfología creada durante la formación del filme. Pero a tono con el contenido general de la Memoria y dado que el proceso de formación del filme acaba generando

una estructura relativamente compleja, se ha optado por evaluar el papel que puede jugar esa estructura en las propiedades de transporte de las mezclas PCL y PPy.

Se han utilizado tanto la termomicroscopía óptica (TOA) como la microscopía de fuerza atómica (AFM) para caracterizar la morfología desarrollada, mientras que la espectroscopía de transformada de Fourier (FTIR) ha sido utilizada para analizar las interacciones específicas en las mezclas. Con unos y otros datos en la mano, se han tratado de justificar y extraer conclusiones de las medidas experimentales realizadas en torno a la conductividad de estos materiales y su permeabilidad al dióxido de carbono.

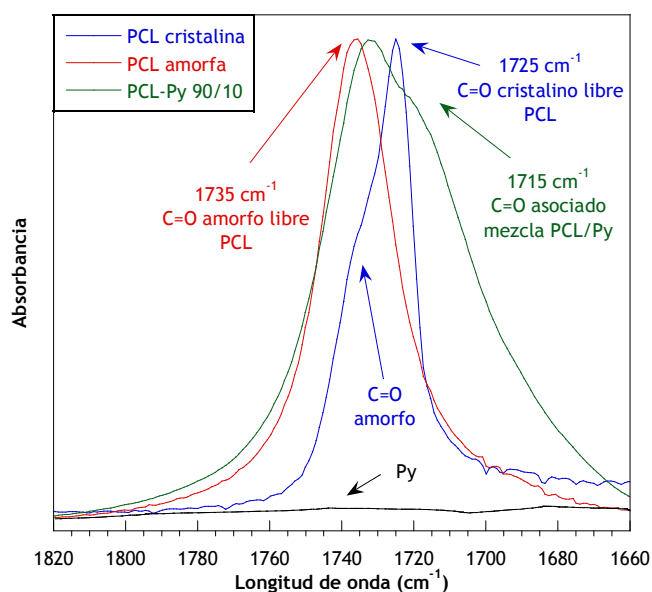
## 6.2. PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS

Los filmes de PCL pura fueron preparados por la técnica de recubrimiento por centrifugación (“*spin-coating*”) a partir de disoluciones de PCL en THF al 5 % en peso sobre sustratos de vidrio. Por otro lado, los filmes de PCL/PPy fueron preparados por polimerización química oxidativa en fase de vapor del pirrol<sup>19,20</sup>. La polimerización fue llevada a cabo a partir de la exposición de los filmes de PCL a los vapores de monómero pirrol (Py). Bajo condiciones ambientales se prepararon tres tipos diferentes de mezclas a tiempos de exposición que se extendían en un intervalo de 2 a 15 minutos. La polimerización se concluyó sumergiendo los filmes en soluciones acuosas 1M de FeCl<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O durante 1h a -20 °C. Los filmes finalmente obtenidos fueron lavados repetidamente en CH<sub>3</sub>OH hasta que la disolución residual quedó transparente. Posteriormente fueron secados a vacío a temperatura ambiente.

El contenido de polímero conductor en los filmes preparados fue estimado por medio del incremento del peso en los filmes de PCL y las correspondientes composiciones en peso, aunque variaban de unos filmes a otros, estaban en intervalos próximos a PCL/PPy 98/2, 95/5, 90/10 y 85/15.

### 6.3. DETERMINACIÓN DE LAS INTERACCIONES INTERMOLECULARES

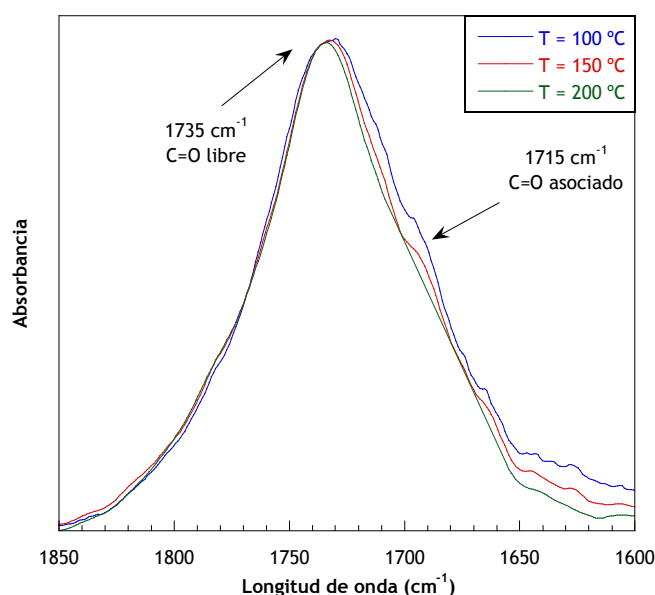
En mezclas poliméricas, las interacciones moleculares entre los distintos componentes determinan el mayor o menor nivel de miscibilidad así como el de la compatibilidad entre las fases presentes, si la miscibilidad no es completa. En consecuencia y centrándolo en este caso, cualquier interacción intermolecular puede influir en la homogeneidad de la distribución del pirrol en la matriz polimérica de PCL y, por tanto, influye también en la dispersión final del PPy en la misma. En estas mezclas hay una cierta probabilidad de que tengan lugar interacciones específicas del tipo enlace de hidrógeno, en las que toman parte el grupo carbonilo de la PCL y el grupo -NH- del Py<sup>21</sup>. Esto puede ser confirmado a partir de espectros FTIR realizados tanto para las mezclas de la PCL con el monómero Py, previamente a que se produzca la polimerización química oxidativa, como para las mezclas de polímeros PCL/PPy obtenidas tras dicha polimerización.



**Figura 6.1.** Espectro FTIR en la región de tensión del carbonilo de la PCL, el Py y la mezcla PCL/Py 90/10.

En la Figura 6.1 se muestra el espectro infrarrojo correspondiente a la región de tensión del carbonilo (1660-1820 cm⁻¹) para la PCL pura, el monómero Py puro y la mezcla de ambos PCL/Py 90/10, respectivamente. Como puede comprobarse la PCL pura muestra una banda de tensión del carbonilo mientras que el pirrol no muestra ningún tipo de absorción en esta región del infrarrojo. En consecuencia, variaciones observadas en esta región

deberían ser atribuidas directamente a cambios en el entorno del grupo carbonilo de la PCL, tales como la formación de enlaces de hidrógeno. A temperatura ambiente, la PCL exhibe una banda centrada en  $1725\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la vibración del carbonilo cristalino libre, y un hombro alrededor de  $1735\text{ cm}^{-1}$ , atribuido a la vibración del carbonilo amorfo libre. Cuando la PCL se calienta a  $110\text{ °C}$ , se obtiene un polímero completamente amorfo, observándose sólo la banda asignada a los grupos carbonilo amorfos libres (alrededor de  $1735\text{ cm}^{-1}$ ). Al mezclar el pirrol con la PCL aparece una nueva banda hacia  $1715\text{ cm}^{-1}$  que, presumiblemente, es inducida por la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre el poliéster y el pirrol<sup>22,23</sup>.



**Figura 6.2.** Espectro FTIR en la región de tensión del carbonilo de mezclas PCL/PPy 90/10 a varias temperaturas:  $100\text{ °C}$ ,  $150\text{ °C}$  y  $200\text{ °C}$ .

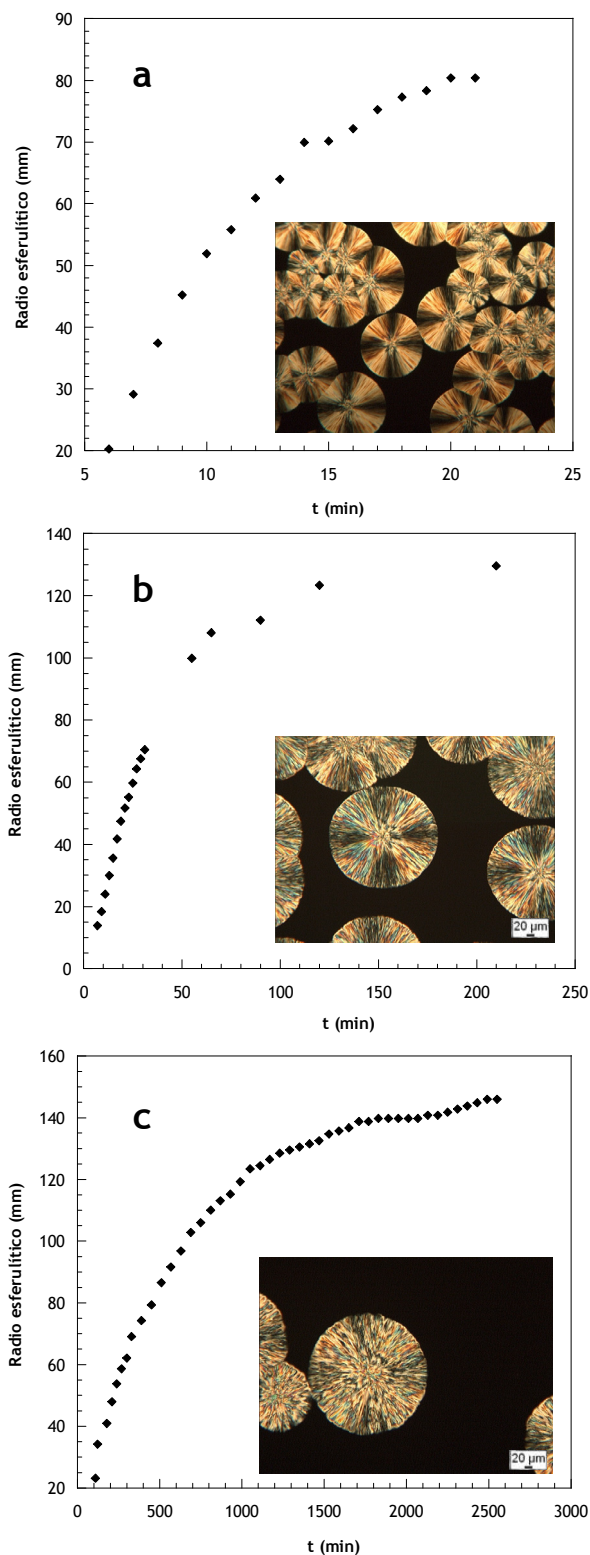
La Figura 6.2 ilustra el espectro correspondiente a la región de tensión del carbonilo para las mezclas PCL/PPy 90/10 a diferentes temperaturas tras haberse producido la polimerización del pirrol y haber dado lugar al polipirrol. La banda que puede apreciarse, centrada en  $1735\text{ cm}^{-1}$ , corresponde a la vibración de tensión de los grupos carbonilos libres y el hombro que se observa alrededor de  $1715\text{ cm}^{-1}$  es atribuido a los grupos carbonilo unidos a los grupos -NH- del PPy. Además, en esa misma figura, puede apreciarse que un incremento de temperatura de la mezcla hace disminuir la intensidad de la banda atribuida a la tensión del grupo carbonilo asociado, ya que el número

de enlaces de hidrógeno decrece al aumentar la temperatura<sup>21</sup>. Comparando el espectro infrarrojo de la mezcla PCL/Py de la Figura 6.1 y el espectro de la mezcla PCL/PPy de la Figura 6.2, se puede concluir que el nivel de interacciones intermoleculares entre la PCL y el PPy es menor que el número de enlaces de hidrógeno en las mezclas PCL/Py. A pesar de que el proceso de polimerización produce una disminución en las interacciones intermoleculares entre los componentes de la mezcla, las interacciones por enlace de hidrógeno remanentes juegan un papel muy importante en la morfología de la PCL, originando una distribución más homogénea del PPy durante la cristalización de la matriz y en consecuencia favoreciendo la conductividad de la mezcla PCL/PPy<sup>7,18</sup>.

#### 6.4. MORFOLOGÍA Y VELOCIDAD DE CRECIMIENTO DE ESFERULITAS

A partir de la microscopía óptica puede comprobarse que la PCL y las mezclas PCL/Py 95/5 muestran una morfología esferulítica, modelo birrefringente con “Cruz de Malta”, tal y como puede verse en la Figura 6.3a. Al incrementar el contenido de Py en las mezclas (véase Figura 6.3a-c), las esferulitas pierden gradualmente la forma de “Cruz de Malta” y exhiben una textura menos regular, probablemente como consecuencia de la progresiva presencia de material no cristizable en las regiones intraesferulíticas, interlaminares y/o interfibrilares<sup>24,25</sup>. En la Figura 6.3 también se muestran los resultados del crecimiento de los radios esferulíticos de las mezclas PCL/Py frente al tiempo, a partir de lo cual puede afirmarse que, en todas las composiciones de mezcla estudiadas, el radio esferulítico no aumenta linealmente con el tiempo.





**Figura 6.3.** Crecimiento esferulítico de mezclas de PCL/Py a 26 °C y sus correspondientes micrografías ópticas polarizadas de esferulitas cristalizadas isotérmicamente: (a) PCL/Py 95/5, (b) PCL/Py 90/10 y (c) PCL/Py 85/15.

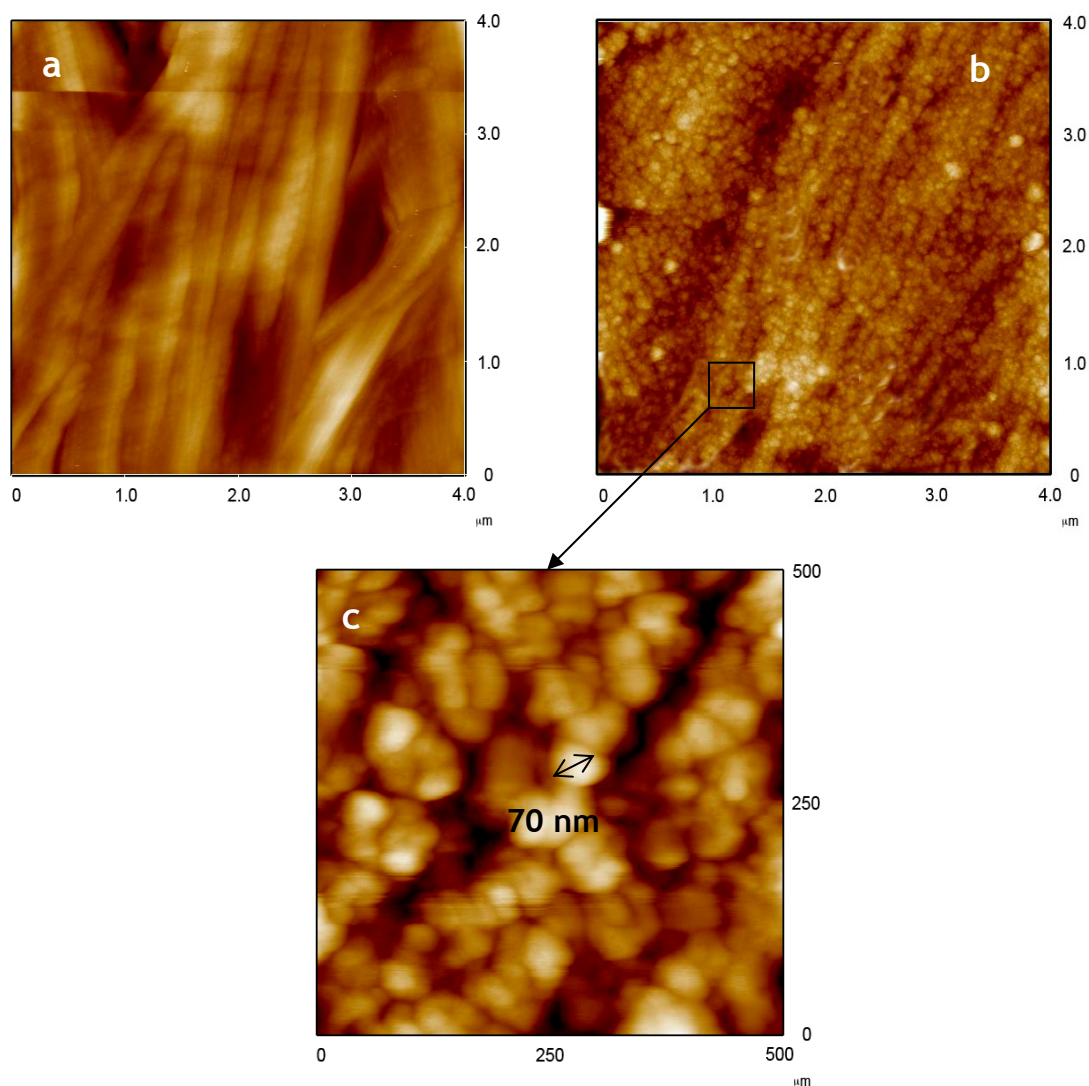
La velocidad de crecimiento esferulítico,  $G$ , para la PCL pura y para las mezclas de la PCL con el monómero, PCL/Py, puede obtenerse a partir de la variación de dichos radios esferulíticos con el tiempo. De dichos resultados se

deduce que existe una velocidad de crecimiento constante para el polímero puro mientras que en el caso de las mezclas G decrece a medida que aumenta el tiempo de cristalización, véase Figura 6.3a-c. En las mezclas, la velocidad de crecimiento esferulítico está regida, en primera instancia, por la composición del fundido en el frente de crecimiento<sup>26</sup>. De este modo, los resultados experimentales mostrados en la Figura 6.3 sugieren que la concentración de moléculas de PCL cristalizables en el frente de crecimiento disminuye durante el proceso de cristalización. Esto quiere decir que durante la cristalización, una porción de moléculas de Py es segregada incrementando la concentración de Py en el frente de crecimiento. Por tanto, son necesarios tiempos adicionales para que se produzca la cristalización completa en mezclas con altos contenidos de Py.

Atendiendo a los resultados revelados en la Figura 6.3, es de esperar que el Py esté situado en las regiones intraesferulíticas, interlamelares y/o interfibrilares, además de en las regiones interesferulíticas. Previsiblemente, la localización espacial del Py durante el proceso de cristalización será mantenida cuando tenga lugar la polimerización. Sin embargo, esta suposición requiere un estudio más completo para ser consolidada.

### **6.5. DISTRIBUCIÓN DE PPy EN LA MATRIZ DE PCL**

La Figura 6.4 muestra una comparación entre las morfologías desarrolladas en la PCL pura y en las mezclas PCL/PPy obtenidas por microscopía de fuerza atómica (AFM).

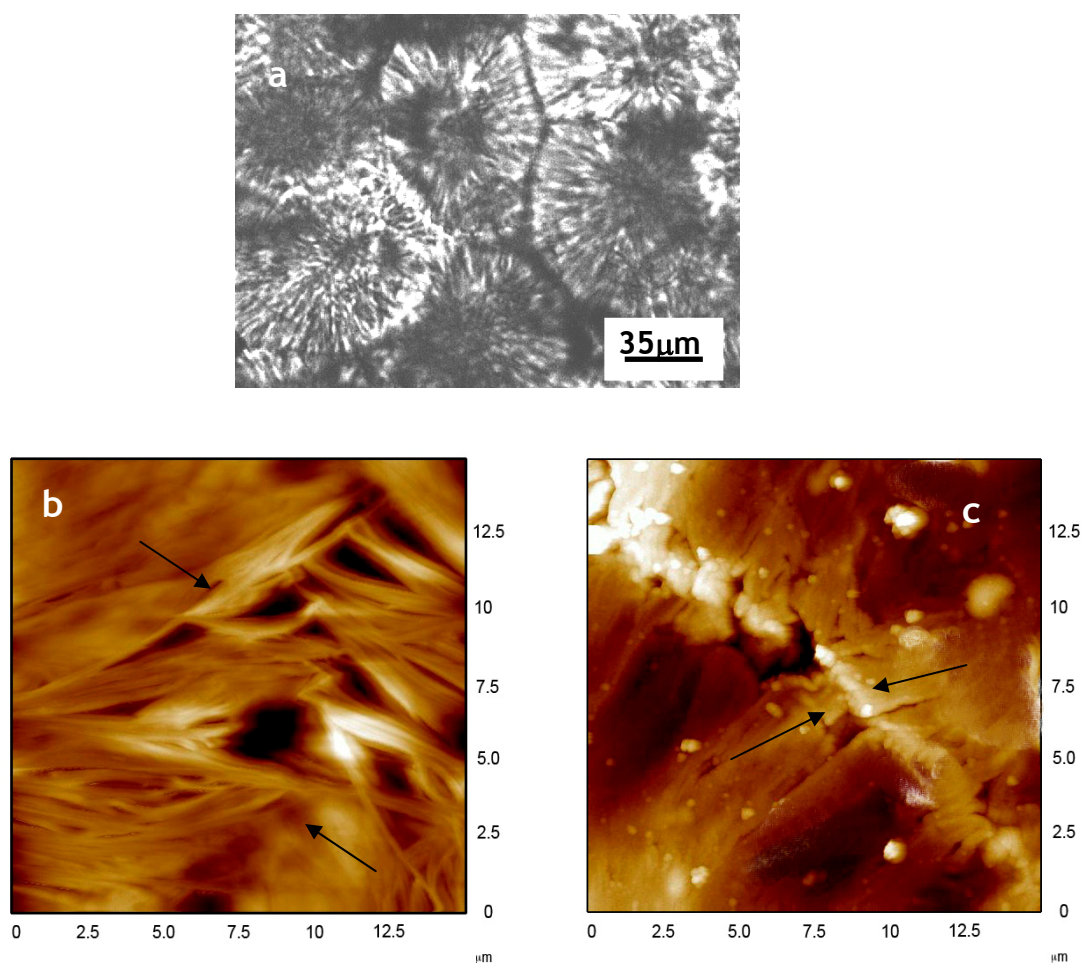


**Figura 6.4.** Morfología de la PCL y mezclas PCL/PPy 90/10 en la región intraesferulítica observada por AFM: (a) PCL, (b) mezcla PCL/PPy 90/10 y (c) región aumentada de la mezcla PCL/PPy 90/10.

En concreto, se exponen las lamelas de una parte de una esferulita para cada una de las muestras, donde puede apreciarse claramente sus bordes bien definidos y libres de heterogeneidades para el caso de la PCL (véase Figura 6.4a), mientras que en el caso de la PCL/PPy dichas lamelas aparecen cubiertas de pequeñas heterogeneidades aglomeradas (véase Figura 6.4b) debidas a la presencia del polímero conductor.

Además, las micrografías muestran que el PPy se encuentra homogéneamente distribuido en la matriz aislante sin apreciarse la presencia de dominios aislados de aglomerados de PPy. Una mayor ampliación de la superficie del film de PCL/PPy (véase Figura 6.4c) muestra que las nanopartículas de PPy son esféricas formando la típica morfología tipo

“coliflor”, habitual en el polipirrol, como también encontraron Higgins y colaboradores<sup>27</sup>, y que tienen un diámetro medio de 70 nm.



**Figura 6.5.** Morfología de la PCL y mezclas de PCL/PPy 90/10 en la región interesferulítica: (a) mezcla de PCL/PPy por TOA, (b) PCL por AFM y (c) mezcla PCL/PPy por AFM.

En las regiones interesferulíticas, indicadas por flechas en la Figura 6.5, se muestran diferencias notables entre el polímero puro y la mezcla. En concreto, la PCL pura presenta haces de laminillas de dos esferulitas contiguas que se entrelazan dejando huecos vacíos, mientras que en el caso de la mezcla esa región interlamelar se muestra mucho más compacta y no se observan los haces de laminillas entrelazadas, ya que toda esa zona aparece cubierta de los aglomerados de PPy. Además, se refleja parte del PPy que se ha formado a partir del Py segregado durante el proceso de cristalización. Hay datos bibliográficos que afirman que en sistemas formados por polianilina-ácido camforsulfónico con nylon 6, (PANI-HCSA)/nylon 6, la sal PANI-HCSA era rechazada de las regiones interlamelares y que ésta residía fundamentalmente en las regiones interesferulítica<sup>18</sup>. No obstante, como

puede verse en las micrografías de AFM para la mezcla PCL/PPy 90/10 (Figura 6.4b), el polímero conductor no solamente se concentra en las regiones interesferulíticas sino también en la región intraesferulítica. Es posible que las interacciones específicas entre el Py y la PCL eviten que el Py sea completamente excluido durante el proceso de crecimiento esferulítico, permaneciendo éste en el mismo sitio cuando se produce la polimerización.

Los resultados anteriores parecen indicar que la cristalización de la PCL conduce al PPy a desarrollar una microestructura más interconectada, favoreciendo, así, la formación de una red interensamblada de pequeñas partículas de PPy, que presumiblemente incrementen la conductividad eléctrica de las mezclas de polímero cristalino-conductor y tengan algún tipo de repercusión en las propiedades barrera del material.

## 6.6. MEDIDAS DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

En la Figura 6.6, se muestran los resultados de conductividad de diferentes mezclas PCL/PPy. Además de ser sensible a la morfología, en la bibliografía<sup>28,29</sup> se ha demostrado que la conductividad eléctrica es sensible a la concentración del polímero conductor en la mezcla<sup>17,18,30</sup>, lo cual también ocurre en nuestras mezclas. Y así, la variación de la conductividad de la mezcla PCL/PPy con la concentración de PPy alcanza un valor máximo alrededor de 1 S/cm.

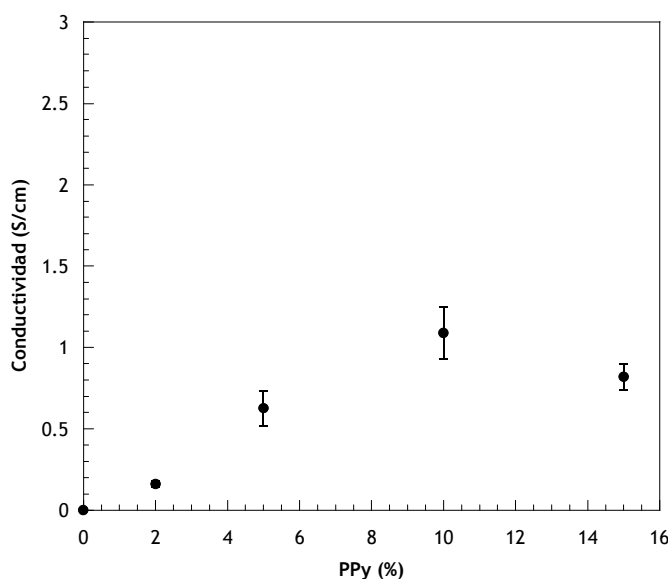


Figura 6.6. Conductividad en mezclas de PCL/PPy en función de la composición de PPy.

Además, las conductividades obtenidas para las mezclas de PCL/PPy son comparables a las medidas por Hopkins y Reynolds<sup>18</sup> para mezclas de polianilina con una poliamida. Los valores aquí mostrados son, sin embargo, mucho mayores que los obtenidos para similares concentraciones de PPy en matrices amorfas, como poliacetato de vinilo (PVAc), poliestireno (PS) o policloruro de vinilo (PVC), que poseen valores comprendidos entre  $10^{-4}$  y  $10^{-1}$  S/cm<sup>17,31,32,33</sup>. Este resultado puede atribuirse a la formación de caminos más organizados para las mezclas que contienen la matriz cristalina, tal y como ha sido mostrado en las micrografías de AFM.

### 6.7. PROPIEDADES DE TRANSPORTE AL CO<sub>2</sub> DE MEZCLAS PCL/PPy

La existencia de esa estructura nanométrica del PPy en la matriz de PCL induce a pensar en posibles repercusiones en el mecanismo de transporte de moléculas pequeñas de gases y vapores. El tamaño de las nanopartículas implica una superficie específica de las mismas bastante elevada, lo que unido a las interacciones específicas existentes, implicaría una buena adhesión interfacial entre las fases de PCL y PPy. En la Tabla 6.1 se muestran los resultados obtenidos con diferentes porcentajes de mezcla, resultados derivados del seguimiento gravimétrico en una balanza Cahn a 35° de la sorción de CO<sub>2</sub> bajo presión de una atmósfera.

Tabla 6.1. Solubilidades, difusividades y permeabilidades de CO<sub>2</sub> a 35 °C en PCL, PPy y algunas mezclas de ambos. Las solubilidades se refieren por volumen de polímero amorfo.

Muestra	S (cm <sup>3</sup> STP/cm Hg)	10 <sup>9</sup> D (cm <sup>2</sup> /s)	P (Barrer)
PCL/PPy 100/0	0.006	3.96	0.24
PCL/PPy 92/8	0.034	0.71	0.24
PCL/PPy 90/10	0.012	1.83	0.22
PCL/PPy 85/15	0.022	3.95	0.87
PCL/PPy 0/100	0.051	8.10	4.13

En la mencionada Tabla 6.1 puede observarse que la solubilidad del CO<sub>2</sub> en el PPy es casi 10 veces más elevada que en la PCL, probablemente como consecuencia de interacciones específicas que se producen entre la unidad repetitiva del PPy y el dióxido de carbono. La variación que se produce en la

Tabla 6.1 como consecuencia de la adición de PPy a la PCL no es fácil de interpretar de forma fiable. Debe anotarse aquí que, tal y como expresa la Tabla 6.1, las solubilidades se han calculado por unidad de volumen de polímero (PCL) amorfo para sí tener en cuenta el hecho de que las regiones cristalinas de la PCL son impenetrables para el penetrante gaseoso. Para llevar a cabo ese cálculo se han empleado las cristalinidades de las diferentes muestras (véase Tabla 6.2).

Tabla 6.2. Cristalinidad de las mezclas PCL/PPy.

Muestra	$X_c$ (%)
PCL/PPy 100/0	55
PCL/PPy 92/8	53
PCL/PPy 90/10	50
PCL/PPy 85/15	47

Las dificultades en la interpretación de datos de solubilidad, mencionadas en el apartado anterior nacen del efecto de sobretiro u *overshooting* que se produce en casi todas las cinéticas llevadas a cabo.

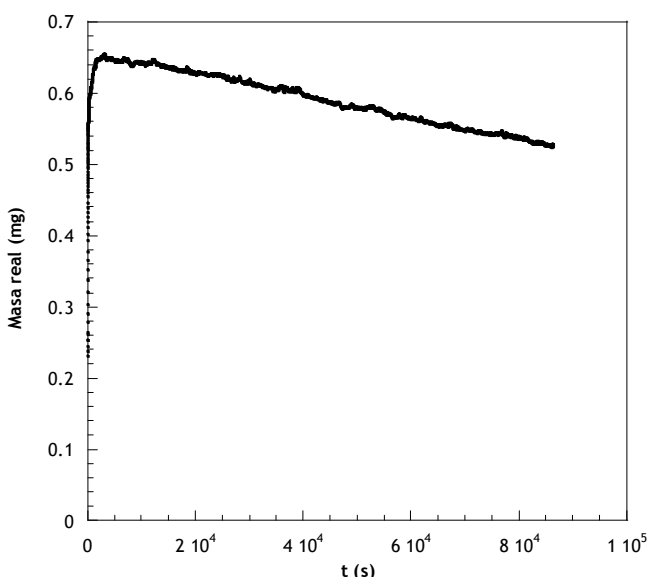
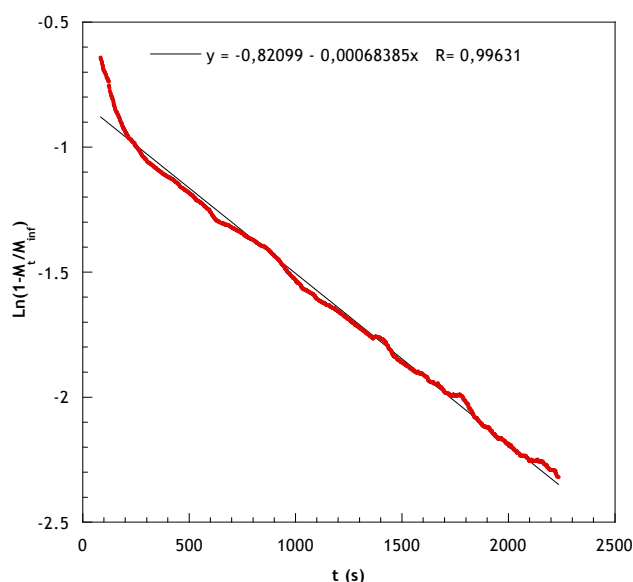


Figura 6.7. Cinética de sorción de dióxido de carbono a 35 °C en una mezcla 90/10 PCL/PPy.

Por ejemplo, la Figura 6.7, muestra la cinética de sorción de  $CO_2$  en la mezcla con un 10 % de PPy, donde es evidente que el equilibrio deseable para poder medir con precisión la solubilidad del  $CO_2$  en la mezcla está lejos de

poder alcanzarse, como consecuencia probablemente de una desorción concurrente del vapor de agua existente en la mezcla y que no se ha podido eliminar previamente del todo. Ese comportamiento, que también se ha dado en la mezcla al 15 % y, en menor medida, en la del 8 % de PPy, hace que la estimación de la solubilidad del gas esté sujeta a imprecisiones importantes.

Ese no es el caso del coeficiente de difusión, más fácil de obtener de la parte de la cinética anterior a la consecución del equilibrio o, en su caso, del máximo al que comienza el sobretiro. La Figura 6.8 muestra, como ejemplo, una clásica representación gráfica para obtener el coeficiente de difusión de la mezcla con un 8 % de PPy.



**Figura 6.8.** Obtención del coeficiente de difusión del CO<sub>2</sub> en una mezcla PCL/PPy 92/8, de acuerdo con la Ecuación 1.14.

Los datos de las difusividades así obtenidas, resumidas en la Tabla 6.1, muestran un mínimo en el coeficiente de difusión en el dato correspondiente a la concentración del 8 % en polipirrol, tras lo que la difusividad tiende hacia la del PPy puro, un comportamiento no muy distinto del que se observa en la relación entre la conductividad y la concentración, aunque en este caso con la presencia de un máximo.

El comportamiento no es fácil de explicar. En un principio, podría pensarse que las diferentes mezclas tuvieran diferentes grados de cristalinidad que implicaran diferentes grados de tortuosidad en las mismas al paso del penetrante. Pero como se puede comprobar en la Tabla 6.2, la cristalinidad



no varía sustancialmente en las muestras investigadas. Tampoco puede aducirse que las nanopartículas generadas de PPy actúen como suelen hacerlo las partículas inorgánicas, dado el coeficiente de difusión que exhiben en estado puro (véase Tabla 6.1). Problemas ligados, quizás, a variaciones de volumen libre a lo largo del intervalo de composición podrían estar en el origen de este comportamiento. Sin embargo, las muestras de PCL/PPy no son adecuadas para las preparaciones necesarias a la hora de llevar a cabo estudios de PALS similares a los realizados con otros sistemas en esta misma Memoria.

La Tabla 6.1 contiene también datos de las permeabilidades del CO<sub>2</sub>, obtenidas a partir del simple producto de solubilidades y difusividades, lo que, como ya se ha mencionado en la introducción a las medidas de transporte, implica una serie de suposiciones drásticas que no siempre están bien fundamentadas. En cualquier caso, el dato es poco relevante, dados los problemas que hemos explicado a la hora de obtener datos fiables del coeficiente de solubilidad. En ese sentido, el comportamiento a resaltar en estas mezclas es el del coeficiente de difusión, que parece que tiene algo que ver con las interacciones entre los componentes y la morfología que el proceso de cristalización induce.

## 6.8. CONCLUSIONES

La finalidad del presente capítulo ha sido analizar el efecto que origina el proceso de cristalización sobre la morfología, la conductividad y las propiedades de transporte de mezclas formadas por un polímero conductor, PPy, y una matriz polimérica cristalizante aislante, PCL. De los resultados obtenidos se han extraído algunas conclusiones.

Por un lado, la morfología desarrollada durante la cristalización de las mezclas PCL/PPy, que fue analizada por microscopía óptica, induce a pensar que el proceso de cristalización conduce al monómero Py hacia las regiones intra e interesferulíticas lo que, cuando se produce su polimerización para dar lugar al PPy, permite la formación de una red conductora polimérica en la mezcla.

Por otra parte, las interacciones intermoleculares que se establecen entre la PCL y el Py, debido a los enlaces de hidrógeno, impiden la formación de dominios aislados de PPy consiguiendo, de esta forma, altas conductividades eléctricas empleando bajos contenidos del polímero conductor. Por tanto, parecen confirmarse otros estudios previos, según los cuales, la combinación de un polímero conductor con otro polímero convencional, cristalizable y aislante, permite controlar las propiedades eléctricas del material final. En otras palabras, controlando el proceso de cristalización del polímero aislante, el componente conductor puede ser adecuadamente dispersado en la mezcla, manteniendo buena conectividad entre las partículas conductoras y, por consiguiente, mejorando la conductividad eléctrica del material empleando bajos contenidos del polímero conductor.

Sin embargo, es preciso realizar estudios más amplios para entender mejor los factores fundamentales en el diseño de la morfología de estos materiales conductores. Para este objetivo deben ser estudiados, entre otros, factores como la velocidad de cristalización, la movilidad del componente conductor o las interacciones entre el polímero conductor y la matriz cristalizable.

El capítulo ha mostrado también que esa distribución del polímero conductor en la matriz polimérica que lo sustenta, genera un efecto sinérgico en las propiedades de transporte del material y, más específicamente, en la difusividad de penetrantes como el dióxido de carbono. Las razones de ese comportamiento no están del todo claras y se hacen necesarios, también en este caso, nuevos estudios que permitan corroborar la universalidad del efecto en otras mezclas similares y que, a la vez, permitan explicar las razones últimas de ese comportamiento.

## 6.9. BIBLIOGRAFÍA

- <sup>1</sup> H.S.Nalwa (Editor), *Handbook of organic conductive molecules and polymers, Volume 2, Conductive polymers: synthesis and electrical properties*. New York, John Wiley & Sons, Inc., **1997**.
- <sup>2</sup> P.Chandrasekhar, *Conducting polymers, fundamental and applications: a practical approach*, Norwell, Kluwer Academic Publishers, **1999**.
- <sup>3</sup> T.A.Skotheim, R.L.Elsembaumer, J.R.Reynolds, *Handbook of Conductive Polymers*, Second edition, New York, Marcel Dekker Inc., **1998**.
- <sup>4</sup> M.A.De Paoli, W.A.Gazotti, *Conductive polymer blends: preparation, properties and applications*, Macromolecular Symposia, **2002**, 189, 83-103.
- <sup>5</sup> L.X.Wang, X.G.Li, Y.L.Yang, *Preparation, properties and applications of polypyrroles*, Reactive & Functional Polymers, **2001**, 47 (2), 125-139.
- <sup>6</sup> M.C.de Jesús, Y. Fu, R.A.Weiss, *Conductive polymer blends prepared by in situ polymerization of pyrrole: a review*, Polymer Engineering & Science, **1997**, 37 (12), 1936-1943.
- <sup>7</sup> P.Dyreklev, M.Granström, O.Inganäs, L.M.W.K.Gunaratne, G.K.R.Sendadeera, S.Skaarup, K.West, *The influence of polymerization rate on conductivity and crystallinity of electropolymerized polypyrrole*, Polymer, **1996**, 37 (13), 2609-2613.
- <sup>8</sup> M.A.Shenashen, T.Okamoto, M.Haraguchi, *Study the effect of phenylenediamine compounds on the chemical polymerization of aniline*. Reactive & Functional Polymers, **2011**, 71 (7), 766-773.
- <sup>9</sup> J.Molina, J.Fernandez, A.I. del Rio, J.Bonastre, F.Cases, F, *Electrochemical synthesis of polyaniline on conducting fabrics of polyester covered with polypyrrole/PW12O403-. Chemical and electrochemical characterization*, Synthetic Metals, **2011**, 161 (11-12), 953-963.
- <sup>10</sup> M.Zilberman, A.Siegmann, M.Narkis, *Melt-processed electrically conductive polymer/polyaniline blends*, Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, **1998**, 37 (3), 301-318.
- <sup>11</sup> C.Cassignol, M.Cavarero, A.Boudet, A.Ricard, *Microstructure-conductivity relationship in conducting polypyrrole/epoxy composites*, Polymer, **1999**, 40 (5), 1139-1151.

- <sup>12</sup> D.S.Vicentini, G.M.O.Barra, J.R.Bertolino, A.T.N.Pires, *Polyaniline/thermoplastic polyurethane blends : preparation and evaluation of electrical conductivity*, European Polymer Journal, **2007**, 43 (10), 4565-4572.
- <sup>13</sup> D.Mecerreyes, R.Stevens, C.Nguyen, J.A.Pomposo, M.Bengoetxea, H.Grande, *Synthesis and characterization of polypyrrole-graft-poly( $\epsilon$ -caprolactone) copolymers: new electrically conductive nanocomposites*, Synthetic Metals, **2002**, 126 (2-3), 173-178.
- <sup>14</sup> M.A.Hempenius, B.M.W.Laneveld-Voss, J.A.E.H.van Haare, R.A.J.Janssen, S.S.Sheiko, J.P.Spatz, M.Möller, E.W.Meijer, *A polystyrene-oligothiophene-polystyrene triblock copolymer*, Journal of the American Chemical Society, **1998**, 120 (12), 2798-2804.
- <sup>15</sup> J.Duchet, R.Legras, S.Demoustier-Champagne, *Chemical synthesis of polypyrrole: structure-properties relationship*, Synthetic Metals, **1998**, 98 (2), 113-22.
- <sup>16</sup> M.Granström, O.Inganas, *Electrically conductive polymer fibres with mesoscopic diameters: I. Studies of structure and electrical properties*, Polymer, **1995**, 36 (15), 2867-2872.
- <sup>17</sup> M.Chakraborty, D.C.Mukherjee, B.M.Mandal, *Interpenetrating polymer network composites of polypyrrole and poly(vinyl acetate)*, Synthetic Metals, **1999**, 98 (3), 193-200.
- <sup>18</sup> A.R.Hopkins, J.R.Reynolds, *Crystallization driven formation of conducting polymer networks in polymer blends*, Macromolecules, **2000**, 33 (14), 5221-5226.
- <sup>19</sup> J.Kim, D.Sohn, Y.Sung, E.R.Kim, *Fabrication and characterization of conductive polypyrrole thin film prepared by in situ vapor-phase polymerization*, Synthetic Metals, **2003**, 132 (3), 309-313.
- <sup>20</sup> D.V.Andreeva, Z.Pientka, L.Brozová, M.Bleha, G.A.Polotskaya, G.K.Elyashevich, *Effect of polymerization conditions of pyrrole on formation, structure and properties of high gas separation thin polypyrrole films*, Thin Solid Films, **2002**, 406 (1-2), 54-63.
- <sup>21</sup> M.M.Coleman, J.F.Graf, P.C.Painter, *Specific interactions and the miscibility of polymer blends*, Lancaster, Technomic, **1991**.

- <sup>22</sup> A.Garton, *Competitive equilibriums in miscible polymer blends and low molecular weight analogs: A Fourier transform infrared study*, Polymer Engineering and Science, **1983**, 23 (12), 663-668.
- <sup>23</sup> S.W.Kuo, C.F.Huang, F.C.Chang, *Study of hydrogen-bonding strength in poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends by DSC and FTIR*, Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, **2001**, 39 (12), 1348-1359.
- <sup>24</sup> R.de Juana, M.M.Cortázar, *Study of the melting and crystallization behavior of binary poly( $\epsilon$ -caprolactone)/poly(hydroxy ether of bisphenol A) blends*, Macromolecules, **1993**, 26 (5), 1170-1176.
- <sup>25</sup> G.Groeninckx, M.Vanneste, V.Everaert, In Utracki LA editor, *Polymer Blends Handbook*, volume 1, chapter 3, The Netherlands, **2002**.
- <sup>26</sup> D.R.Paul, C.B.Bucknall, editors, *Polymer Blends*, volume 1, chapter 1, New York, John Wiley & Sons, **1999**.
- <sup>27</sup> M.J.Higgins, S.T.McGovern, G.G.Wallace, *Visualizing dynamic actuation of ultrathin polypyrrole films*, Langmuir, **2009**, 25 (6), 3627-3633.
- <sup>28</sup> S.Demoustier-Champagne, P.Y.Stavaux, M.Delvaux, *Elaboration of conducting polymer nanostructures. applications as responsive materials in gas sensors and biosensors*, Polymeric Materials Science and Engineering, **2000**, 83, 498-499.
- <sup>29</sup> Y.Xia, A.G.McDiarmind, A.J.Epstein, *Camphorsulfonic acid fully doped polyaniline emeraldine salt: in situ observation of electronic and conformational changes induced by organic vapors by an ultraviolet/visible/near-infrared spectroscopic method*, Macromolecules, **1994**, 27 (24), 7212-7214.
- <sup>30</sup> M.C.de Jesús, R.A.Weiss, S.F.Hahn, *Synthesis of conductive nanocomposites by selective in situ polymerization of pyrrole within the lamellar microdomains of a block copolymer*, Macromolecules, **1998**, 31 (7), 2230-2235.
- <sup>31</sup> H.Hosseini, A.A.Entezami, *Conducting polymer blends of polypyrrole with polyvinyl acetate, polystyrene, and polyvinyl chloride based toxic gas sensors*, Journal of Applied Polymer Science, **2003**, 90 (1), 49-62.
- <sup>32</sup> D.Abraham, T.S.Jyotsna, S.V.Subramanyam, *Polymerization of pyrrole and processing of the resulting polypyrrole as blends with plasticised PVC*, Journal of Applied Polymer Science, **2001**, 81 (6), 1544-1548.

- <sup>33</sup> V.Mano, M.I.Feissberti, T.Matencio, M.A.De Paoli, *Thermal, mechanical and electrochemical behavior of poly(vinyl chloride)/polypyrrole blends (PVC/PPy)*, *Polymer*, **1996**, 37 (23), 5165-5170.



## ANEXO DE PUBLICACIONES

Los resultados presentados en esta tesis están avalados por varias comunicaciones en congresos de ámbito nacional e internacional, así como por dos artículos publicados incluidos en el Science Citation Index, otro enviado y uno más en fase final de redacción.

Las aportaciones a congresos presentadas hasta el momento son:

- *“Relación conductividad-estabilidad térmica en el polipirrol”*, M.A.Corres, M.Mugica, M.Cortázar. Póster. Congreso “Nuevas fronteras en polímeros”. IX Reunión grupo especializado de polímeros (RSEQ, RSEF). GEP 2005. Jaca (Huesca), 11-15 Septiembre 2005.
- *“Morfología de mezclas conductoras de polipirrol/poli( $\epsilon$ -caprolactona)”*, M.A.Corres, M.Mugica, M.Cortázar. Póster. Congreso “Avances en Materiales Poliméricos”. X Reunión grupo especializado de polímeros. GEP 2007, Sevilla, 16-20 Septiembre 2007.
- *“Transport properties through phenoxy resin and its clay nanocomposites”*, A.Etxeberria, A.González, M.A.Corres, J.J.Iruin, B.Pérez Allende. Póster. Congreso “Hybrid Materials 2009”, Tours, France, 15-19 March 2009.
- *“Nanocompuestos basados en vermiculita con resina fenoxi y PCL”*, M.A.Corres, M.Zubitur, M.Cortázar. Póster. Congreso “Ciencia de Polímeros: Retos globales-Nuevas estrategias”. XI Reunión del Grupo Especializado de Polímeros, GEP 2009, Valladolid, 20-24 Septiembre 2009.



- “*Morphology and fracture behaviour of phenoxy/layered silicate nanocomposites*”, M.A.Corres, M.Mugica, M.Zubitur, M.Cortázar. Póster. Congreso “European Polymer Congress 2011”. XII Reunión del Grupo Especializado de Polímeros, GEP 2011, Granada, 26<sup>th</sup> June - 1<sup>st</sup> July 2011.

Los artículos publicados:

- “*Effect of crystallization on morphology-conductivity relationship in polypyrrole/poly( $\epsilon$ -caprolactone) blends*”, M.A.Corres, A.Mugica, P.M.Carrasco, M.M.Cortázar, *Polymer*, **2006**, 47 (19), 6759-6764.
- “*Thermal and thermo-oxidative degradation of poly(hydroxy ether of bisphenol A) studied by TGA/FTIR and TGA/MS*”, M.A.Corres, M.Zubitur, M.M.Cortázar, A.Mugica, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **2011**, 92 (2), 407-416.

El artículo enviado:

- “*Influence of organoclay type on thermal decomposition of phenoxy/clay nanocomposites*”, M.A.Corres, M.Zubitur, M.Cortázar, A.Mugica, *Journal of Degradation and Stability*, **2012**.

El artículo en preparación:

- “*Gas and vapour transport properties through phenoxy resin and its clay nanocomposites*”, B.Pérez-Allende, A.González, M.A.Corres, A.Etxeberria, J.J.Iruin.



