

**Universidad del País Vasco/ Euskal Herriko
Unibertsitatea**

Facultad de Química/ Kimika Fakultatea

Grado en Química

TRABAJO DE FIN DE GRADO

Mezclas epoxi/PCL fotopolimerizadas: comparación de la morfología y propiedades de las mezclas procesadas mediante electrohilado en disolución, electrohilado en fundido e impresión 3D

Autor/a: Idoia Alayeto Martínez

Dirigido por: Lourdes Irusta Maritxalar y Alba González Vives

San Sebastián, octubre de 2020

1. RESUMEN

En este Trabajo de Fin de Grado se ha estudiado la mezcla de polímeros formada por la poli- ϵ - caprolactona (PCL) y el diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) curada por fotopolimerización catiónica. La mezcla se ha sintetizado mezclando en fundido estos dos polímeros junto con el 2,2- dimetoxi- 2- fenilacetofenona (DMPA) y el bis (4- tert- butilfenil)yodonio hexafluorofosfato, un iniciador y un sensibilizador de la luz UV, respectivamente.

Una vez sintetizada la mezcla, ésta se ha procesado por medio de diferentes técnicas, como son el Electrohilado en disolución (Electrospinning) y el Modelado por Deposición Fundida (MDF), más conocido este último como impresión 3D, obteniéndose muestras de la mezcla en estudio en cada una de las formas procesadas.

Finalmente, se han estudiado las propiedades físico- químicas y la morfología de las muestras a través de diferentes técnicas de caracterización. Por un lado, se ha empleado la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para estudiar el proceso de cristalización de la PCL. Esta misma técnica se ha empleado, también, junto con la técnica de Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier- Reflectancia Total Atenuada (FTIR- ATR), para estudiar el fotocurado de la resina epoxi (DGEBA). Por otro lado, las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) se han empleado para analizar la morfología resultante de la mezcla de polímeros tras ser procesada por las técnicas ya comentadas.

ABSTRACT

A polymer blend composed by poly- ϵ - caprolactone (PCL) and bisphenol A diglycidil ether (DGEBA) has been studied in this project. The cationic photopolymerization has been the curing process employed. The blend has been prepared by melt mixing of both polymers, PCL and DGEBA, with the 2,2-dimethoxy- 2- phenylacetophenone (DMPA) as an initiator, and the bis (4- tert-butylphenyl)iodonium hexafluorophosphate as a UV sensitizer.

Once the blend is obtained, it has been processed by different techniques, such as Electrospinning and Fused Deposition Modelling (FDM), more known the latter as 3D printing. In consequence, different samples of the polymer blend from each of the employed techniques have been produced.

Finally, physical- chemical properties and morphology of each of the samples have been studied using different characterization techniques. In the one hand, Differential Scanning Calorimetry (DSC) has been use to study the crystallization process of poly- ϵ - caprolactone. Together with the Fourier Transform Infrared Spectroscopy- Attenuated Total Reflection (FTIR- ATR), the DSC technique has been used to study the curing process of the epoxy resin (DGEBA). In the other hand, the morphology of the polymer blend has been studied using the Scanning Electron Microscopy (SEM) and Atomic Force Microscopy (AFM) techniques.

2. ÍNDICE

1. RESUMEN.....	3
2. ÍNDICE	5
3. INTRODUCCIÓN	6
Objetivo del proyecto.....	6
4. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	8
Resinas epoxi.....	8
Poli- ϵ - caprolactona (PCL).....	14
Mezclas resina epoxi/PCL.....	15
Estructura física de polímeros.....	18
Fabricación aditiva: Modelado por Deposición Fundida (MDF) (impresión 3D)...	25
Electrohilado en disolución (electrospinning)	27
5. PARTE EXPERIMENTAL	33
Materiales y reactivos.....	33
Preparación de la mezcla fotocurable en disolución. Electrohilado en disolución	33
Procesado mediante Fabricación Aditiva: Modelado por Deposición Fundida (MDF) (impresión 3D).....	36
Procedimiento de fotocurado.....	39
Técnicas de caracterización.....	41
6. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN.....	51
Propiedades térmicas de la mezcla fotocurable preparada en fundido	51
Estudio de la cristalinidad de la mezcla DGEBA/PCL en las diferentes formas procesadas.....	54
Estudio del fotocurado de la mezcla DGEBA/PCL en las diferentes formas procesadas.....	61
Estudio de la morfología de las mallas obtenidas por electrohilado en disolución	73
Estudios pendientes de hacer	81
7. CONCLUSIONES.....	84
8. BIBLIOGRAFÍA	87
9. ANEXO	93
Caracterización de los materiales de partida	93

3. INTRODUCCIÓN

Objetivo del proyecto

El presente trabajo versa sobre la mezcla constituida por la resina epoxi DGEBA y la poli- ϵ - caprolactona (PCL) curada por fotopolimerización catiónica. Estudios previos del grupo de investigación han mostrado que cuando la citada mezcla es fotopolimerizada por debajo de la temperatura de fusión de la PCL, se produce una reacción entre la resina epoxi y las partes amorfas de la PCL. Así, tras el fotocurado, la reticulación de la resina alrededor de las regiones cristalinas hace de plantilla de cristalización de la PCL, que debido a la presencia de la red termoestable a la que está químicamente unida, se ve forzada a cristalizar manteniendo la morfología inicial.

Además, las fibras obtenidas por electrohilado en disolución de esta mezcla poseen una peculiar morfología denominada Shish- Kebab. Se considera que esta morfología es la responsable de la excelente resistencia a los disolventes de las fibras obtenidas mediante esta técnica. Sin embargo, existen aspectos sobre los que se debe profundizar para entender la morfología y propiedades de estas fibras. Un aspecto que debe ser aclarado es si la morfología cristalina de las fibras se mantiene tras la fusión de las mismas. En cuanto a las mezclas epoxi/PCL procesadas por otras técnicas como la impresión 3D, la morfología cristalina obtenida debe ser caracterizada en profundidad.

Por todo lo expuesto, el principal objetivo de este proyecto es el estudio de la morfología cristalina y propiedades de la mezcla DGEBA/PCL 50/50 fotopolimerizada y procesada mediante diferentes técnicas como son el Electrohilado en disolución (Electrospinning) y Modelado por Deposición Fundida (MDF) (impresión 3D).

Los objetivos específicos del proyecto son:

1. Sintetizar la mezcla DGEBA/PCL 50/50 por mezclado en fundido, de forma que el polímero resultante posea propiedades características de los dos polímeros que la conforman y, también, que dicha mezcla sea capaz de adquirir diferentes formas mediante las técnicas de electrohilado en disolución e impresión 3D.
2. Determinar las propiedades térmicas de la mezcla de estudio en las diferentes formas procesadas mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), tales como la temperatura de fusión, temperatura de cristalización, sus correspondientes entalpías, y la temperatura de transición vítrea.
3. Estudiar la reacción de fotocurado mediante las técnicas de Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier- Reflectancia Total Atenuada (FTIR- ATR) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).
4. Estudiar el proceso de cristalización de la mezcla DGEBA/PCL 50/50 con los valores obtenidos mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), así como analizar la morfología resultante de dicho proceso por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

4. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Resinas epoxi

Las resinas epoxi son un tipo de polímeros termoestables. El término resina epoxi se aplica tanto al prepolímero de bajo peso molecular como al polímero reticulado resultante.

Las resinas epoxi del tipo prepolímero, se caracterizan por poseer dos o más grupos oxirano en su estructura, y la apertura de estos grupos supone el inicio de la reacción de polimerización. Sin embargo, cuando el término resina epoxi hace referencia a la resina curada, no necesariamente tiene que tener estos grupos característicos, ya que han podido reaccionar en su totalidad. En la Figura 1 se muestra la estructura química del mencionado grupo oxirano, también denominado grupo epoxi.



Figura 1. Estructura del grupo epoxi o grupo oxirano

Al tratarse de un termoestable, las resinas epoxi poseen gran estabilidad dimensional, térmica y química, así como una buena adhesión a múltiples sustratos y no liberan sustancias volátiles. También, se caracterizan por tener alta rigidez, resistencia a la fluencia y a la deformación bajo carga. Estos materiales pueden actuar, por ejemplo, como aislantes eléctricos y térmicos.

Desde el punto de vista químico, un parámetro importante de las resinas epoxi es su peso equivalente epoxi, que representa el peso en gramos de resina que contiene un grupo oxirano (g de resina/equivalente epoxi).

Las resinas epoxi se preparan mediante polimerización en dos etapas. La primera de ellas supone la preparación del prepolímero, un poliéter de bajo peso molecular, mientras que en la segunda se da la reticulación del prepolímero formado a través de un proceso de curado. El proceso de curado es el responsable de que las resinas epoxi adquieran la rigidez y la estabilidad dimensional que le permiten ser utilizadas en diversas y versátiles aplicaciones. ¹

En la Figura 2 se muestra un esquema de la primera etapa, en la que se hacen reaccionar un epóxido de alquileo bifuncional (epiclorhidrina) con un polialcohol (bisfenol A). La reacción es catalizada por una base, para mantener el pH neutro y evitar que se genere HCl. También, se emplea un exceso de monómero epóxido, para que el prepolímero resultante sea de bajo peso molecular y contenga grupos finales epóxido capaces de reaccionar durante el proceso de curado. Generalmente, suele alcanzarse un grado de polimerización (n) de 20 o inferior. ¹

Estos poliéteres de bajo peso molecular, contienen grupos epoxi finales y grupos hidroxilo colgantes en cada unidad repetitiva, que son los "centros activos" por los que se da la posterior reticulación. A pesar de que el prepolímero se considere lineal, las cadenas del mismo pueden contener una o más ramas como resultado de la reacción de los grupos hidroxilo alifáticos con el monómero epóxido. ¹

Debido a la mayor acidez de los grupos hidroxilo fenólicos, en comparación con los aniones alcóxido, existe mayor concentración de estos grupos, que en presencia de un catalizador básico serán ionizados a iones fenóxido. A elevadas conversiones de reacción, cuando la concentración de grupos hidroxilo fenólicos es baja, la formación y reacción de iones alcóxido llega a ser competitiva y puede tener lugar la ramificación de la cadena del polímero. ¹

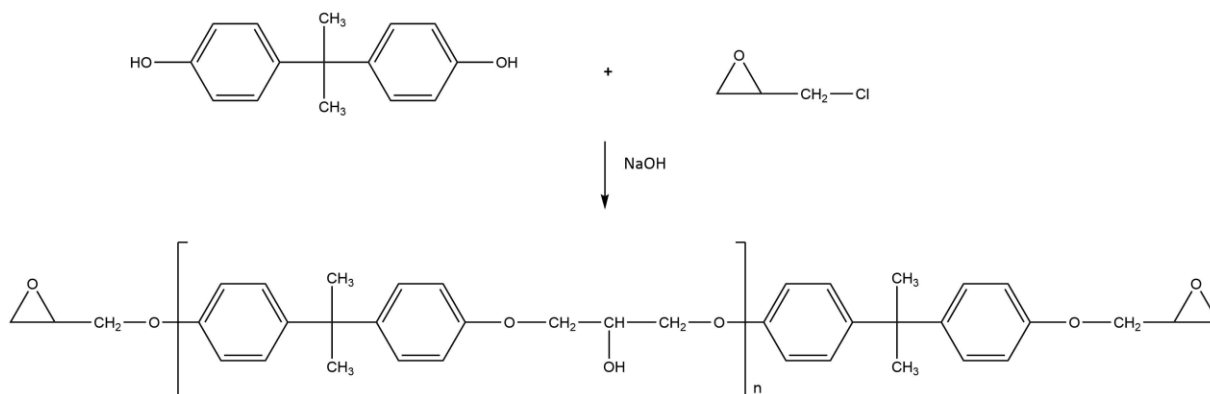


Figura 2. Obtención de la resina epoxi a partir de bisfenol A y epiclorhidrina

Reacción de curado de resinas epoxi

Para obtener un polímero termoestable, los prepolímeros epoxi formados en una primera etapa deben sufrir la reacción de reticulación o curado. Como ya se ha comentado anteriormente, los prepolímeros contienen grupos epoxi finales y grupos hidroxilo colgantes, que son los "centros activos" por los que tiene lugar el proceso de reticulación. Si sobre estos prepolímeros solo se aplica calor, el proceso es muy lento, por lo que generalmente se emplean determinadas sustancias químicas conocidas como agentes de curado. Son muchos los agentes de curado disponibles comercialmente y que han sido ampliamente estudiados en la bibliografía ², pero las aminas polifuncionales son los más habituales, y dentro de éstas, la trietilentetraamina (TETA) constituye la amina más típicamente usada.

En la Figura 3 se muestra el mecanismo de reticulación con diaminas. Como se puede observar, primero se da la rotura del grupo epoxi a través del enlace que une el átomo de oxígeno con el carbono terminal, que corresponde al carbono menos impedido. El nitrógeno de la diamina se enlaza con este carbono y, a su vez, pierde uno de sus hidrógenos que se enlaza con el oxígeno del grupo epoxi, formándose un grupo hidroxilo. El nitrógeno del compuesto producido, una amina secundaria, puede reaccionar con otro grupo epoxi, y así sucesivamente.

De esta forma puede formarse el retículo tridimensional característico de los polímeros termoestables.

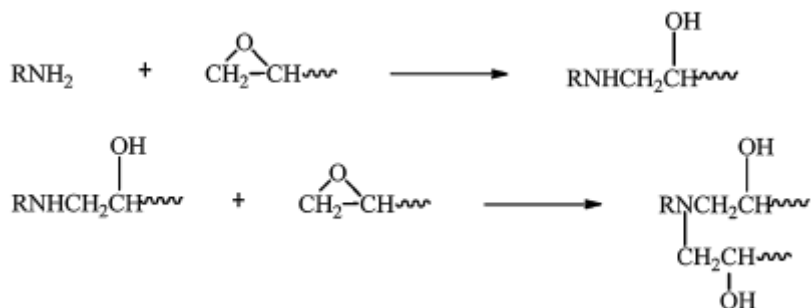


Figura 3. Mecanismo de la reacción de curado con diaminas ²

Además de con agentes de curado, las resinas epoxi son capaces de curar mediante el empleo de luz ultravioleta (UV). El curado UV presenta múltiples ventajas tanto económicas como medioambientales que hacen que esta tecnología esté en constante desarrollo. Entre las ventajas más destacadas se encuentran la reducción del tiempo de curado, ya que puede realizarse dicho proceso en minutos en vez de en horas, y el realizar el curado de la resina epoxi sin el empleo de disolventes contaminantes. En definitiva, el curado UV puede considerarse, siempre que sea posible, la vía más rápida y efectiva para transformar un monómero líquido sin disolventes en un polímero reticulado a temperatura ambiente. ³

Las polimerizaciones fotoinducidas son reacciones en cadena en las que la especie activa en propagación, ya sea un radical o un catión, reacciona con el monómero adicionándose al mismo o mediante un proceso de apertura de anillo. La diferencia entre la fotopolimerización y la polimerización "clásica", es el empleo de luz para generar la especie activa o iniciador. Es imprescindible, por lo tanto, el empleo de un fotoiniciador en las reacciones fotoinducidas, que absorba la luz en la región ultravioleta e inicie la reacción generando las especies activas. ³

El mecanismo de la fotopolimerización catiónica es por el que se produce la reticulación en el presente trabajo. Éste es similar al de la polimerización radical en etapas en cuanto a la etapa de iniciación, en la que la luz genera la especie activa que inicia la polimerización, y a la de propagación, en la que el crecimiento de cadena se lleva a cabo mediante una cinética y mecanismos convencionales. Sin embargo, difiere de la polimerización radical en las reacciones de terminación. Al propagarse iones de la misma carga, la terminación no puede ocurrir por combinación, por lo que generalmente se da por reacción con impurezas nucleófilas o básicas. Sin estas impurezas, se pueden obtener polímeros vivos, o puede ocurrir la terminación por desproporción y regeneración del iniciador. ⁴

Los epóxidos son los monómeros curados por fotopolimerización catiónica más empleados a nivel comercial. El fotoiniciador absorbe la luz en la región ultravioleta generando un catión como especie activa, que hace que la polimerización ocurra por apertura de anillo del epóxido a través de un ión oxirano intermedio (Figura 4). ³

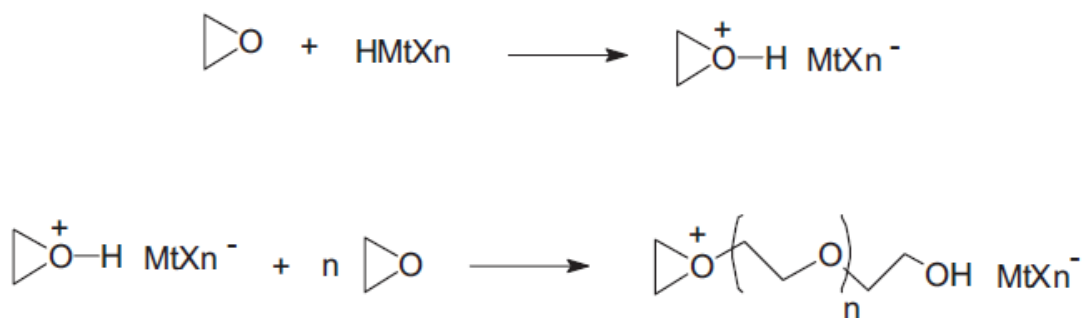


Figura 4. Mecanismo de la fotopolimerización catiónica por apertura de anillo del monómero epóxido ³

Los fotoiniciadores de la polimerización catiónica son sales con aniones no nucleofílicos, entre los que se encuentran el PF_6^- , AsF_6^- y SbF_6^- . Éstos evitan la tendencia que tiene la fotopolimerización catiónica a ser dominada por procesos de terminación y transferencia de cadena a temperatura ambiente. ⁴

La baja nucleofilicidad de estos aniones reduce los procesos de terminación, lo que hace que la fotopolimerización catiónica pueda seguir en condiciones ambientales. Además, pueden iniciar una nueva cadena polimérica catiónica al generar un ácido de Lewis de éstos, que son las auténticas especies iniciadoras. Estos sistemas poseen, también, bajas velocidades de terminación, por lo que la polimerización puede continuar si el sistema se expone de nuevo a luz UV. Aparte de lo ahora comentado, una de las principales ventajas que presenta la fotopolimerización catiónica es la ausencia de inhibición por aire. ⁴

En el presente trabajo, la fotopolimerización catiónica es la encargada de efectuar el proceso de curado de la resina epoxi. El anión no nucleofílico PF_6^- es el que está presente en la sal de yodo que se emplea en este estudio como especie fotoiniciadora.

Formación de redes tridimensionales: gelación ⁵

El proceso de curado de las resinas epoxi supone la formación de una estructura tridimensional rígida reticulada. El grado de entrecruzamiento influye directamente en las propiedades finales de dichas resinas. En el entrecruzamiento es necesario considerar dos procesos: antes del punto de gel (P_c) y después del punto de gel, definiendo éste como el punto en el que el entrecruzamiento ha alcanzado una conversión en la cual todas las cadenas del polímero están enlazadas entre sí, dando lugar a la red termoestable.

Antes de llegar al punto de gel, la resina es soluble en algunos disolventes y fusible a determinadas temperaturas, es decir, tiene un comportamiento característico de los materiales termoplásticos. A estos materiales se les llama prepolímeros, pues son polímeros de bajo peso molecular. Esta primera etapa se muestra en la Figura 5 a. Una vez que se sobrepasa el punto de gel, el polímero va curando paulatinamente. Inicialmente, aparecen ramificaciones en la estructura del

polímero (Figura 5 b), y éstas continúan creciendo originando retículos (Figura 5 c), hasta que se da la reticulación completa del polímero, que da lugar a un material insoluble e infusible, pues la resina está curada y se considera un material termoestable. En la Figura 5 d se muestra la estructura del polímero completamente curado. Cuando se adquiere este último estado, el material ya no puede manipularse para conferirle nuevas formas. Por lo tanto, el punto de gel es el punto crítico en el que ocurre la transformación del polímero, pasando de ser viscoso y manipulable, a no serlo, ya que se encuentra en estado sólido reticulado.

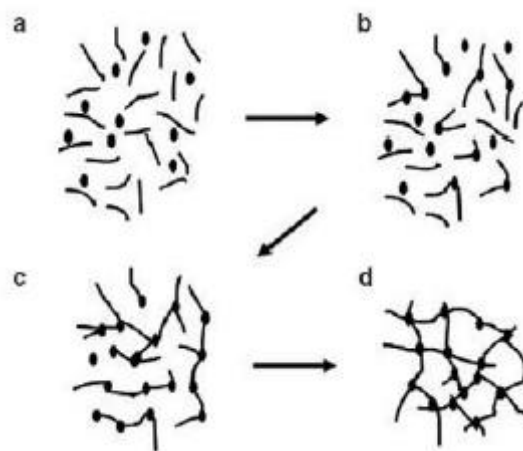


Figura 5. Etapas involucradas en la reticulación: a) prepolímero de bajo peso molecular; b) crecimiento lineal y ramificación; c) gelificación pero reticulación incompleta; d) polímero totalmente curado (termoestable) ⁵

Poli- ϵ - caprolactona (PCL)

La poli- ϵ - caprolactona (PCL) es un polímero biodegradable sintético, derivado del petróleo, y que fue sintetizado por primera vez a principios de 1930. Está formado por secuencias metilénicas entre las que se encuentran grupos éster. El polímero se obtiene mediante la polimerización por apertura de anillo de la ϵ -caprolactona, dando lugar a un polímero semicristalino, con un grado de cristalinidad en torno al 50 % y que marca notablemente las aplicaciones de este polímero. Su punto de fusión ronda los 59- 64 °C y tiene una temperatura de

transición vítrea de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$.⁶ En la Figura 6 se muestra un esquema general de la obtención del mismo.

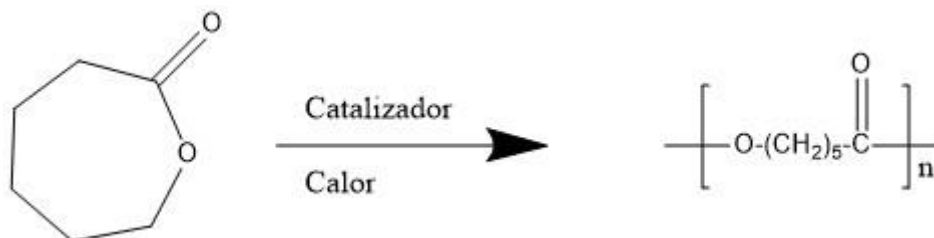


Figura 6. Obtención de la poli- ϵ - caprolactona (PCL) a partir de la ϵ - caprolactona

La presencia de los grupos metilenos en las cadenas del polímero confiere flexibilidad al mismo, y como consecuencia, presentan elevada elongación a la ruptura. Además, sus propiedades físicas y su gran disponibilidad comercial lo convierten en un polímero muy atractivo para la sustitución de polímeros no degradables e, incluso, para aplicaciones muy concretas entre las que destacan las biomédicas. Su relativa baja temperatura de fusión, en torno a los $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, puede verse modificada al ser mezclado con otros polímeros, ya que forma mezclas miscibles y, de esta forma, su rango de aplicación aumenta.

A temperatura ambiente, la PCL de bajo peso molecular es amorfa, blanca y gomosa. Sin embargo, puede cristalizar fácilmente debido a su estructura ordenada bajo unas condiciones específicas. Esta capacidad de cristalización, así como la forma/morfología/conformación que adquiere el polímero en este proceso, van a ser uno de los principales objetos de estudio en las diferentes técnicas desarrolladas durante el presente trabajo.

Mezclas resina epoxi/PCL

Las mezclas de polímeros son el resultado de la combinación física de dos o más polímeros, bien en disolución o bien en fundido, ya que se producen cuando los

monómeros polimerizan de forma independiente para formar diferentes macromoléculas. El principal objetivo de estas mezclas es la formación de nuevos materiales con propiedades de todos los componentes que formen parte de la misma, y así puedan fabricarse nuevos materiales a medida en función de la composición de cada uno de los componentes en la mezcla. Hoy en día, rara vez se utilizan materiales puros, por lo que la búsqueda de nuevos materiales ha conducido al desarrollo de mezclas de polímeros. Diferentes polímeros pueden ser combinados en un único material de formas muy distintas, originando un amplio rango de comportamientos de fase que influyen directamente en sus propiedades físicas y posteriores aplicaciones.

A lo largo de la historia, han sido ampliamente estudiadas las mezclas de polímeros formadas por un componente cristalino y otro no cristalino, especialmente la miscibilidad y la cinética de cristalización mostrada por dichas mezclas. Aunque la literatura recoge un comportamiento muy diverso, generalmente, al añadir el componente no cristalino se observa un descenso en el crecimiento de cristales del componente cristalino. Esta depresión ha sido atribuida a la disminución de la movilidad de las cadenas del polímero debido al aumento de la temperatura de transición vítrea (T_g) que las mezclas miscibles muestran, a la dilución del componente cristalizante en la zona de crecimiento de cristales, a los cambios en la energía libre de nucleación como resultado de ciertas interacciones, y a la competencia existente entre la formación de esferulitas y la difusión del componente no cristalino en las regiones interlamelares e interfibrilares.⁷

Sin embargo, las mezclas de polímeros en las que uno de los componentes es cristalino y el otro componente es un termoestable capaz de formar redes, no han sido tan estudiadas como las anteriores, y despiertan gran interés por las variaciones que puede haber en la cinética de cristalización y en las propiedades de la mezcla tras sufrir la reacción de curado. El curado da como resultado la reticulación, en mayor o menor medida, del polímero termoestable, y como consecuencia, se producen cambios en las propiedades químicas y físicas del mismo. El curado, por lo tanto, influye también en la movilidad de las cadenas y en

la energía libre de nucleación del polímero cristalino, y por ende, en el proceso de cristalización del componente cristalino.⁷

La poli- ϵ - caprolactona es un polímero semicristalino y, como ya se ha comentado, es miscible con muchos otros polímeros, como los termoestables.⁷ Las consideraciones termodinámicas sugieren que un aumento en el peso molecular de cualquiera de los dos polímeros de la mezcla miscible reducen la entropía de la mezcla y, como consecuencia, se espera que se produzca una separación de fases en la mezcla inducida por el proceso de reticulación en aquellos sistemas con una entalpía de mezcla positiva.⁸ Sin embargo, los estudios realizados por Q. Guo et al. acerca de la miscibilidad de la mezcla formada por la PCL y una resina epoxi, más concretamente el diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), demostraron que la PCL no solo era miscible con dicha resina, sino que también lo era con el agente de curado que emplearon, el 4,4- metilenbis(3- cloro- 2,6- dietilanilina), en todo el rango de composiciones, sin observarse ninguna separación de fases ni antes ni después de curar.⁷

Tras conocer la miscibilidad, posteriores estudios realizados por los mismos autores sobre la cinética de cristalización de esa misma mezcla, demostraron que la cristalización de la PCL desde el estado fundido está notablemente influenciada por la composición, la temperatura de cristalización y el proceso de curado. La adición de un componente no cristalino sobre la PCL causa, como ya se ha comentado anteriormente, una depresión en el proceso de cristalización y en la temperatura de fusión de los cristales. Sin embargo, la influencia que tiene el curado en la cristalización de la PCL es bastante más complicada. Generalmente, el curado da como resultado un aumento del grado de cristalización en las mezclas y un mayor descenso de la temperatura de fusión en el equilibrio.⁷

En el presente trabajo se estudian los efectos que ambos procesos, el proceso de cristalización y el proceso de curado, producen sobre la mezcla formada por la poli- ϵ - caprolactona y la resina epoxi DGEBA. No obstante, a diferencia de los

experimentos realizados por Q. Guo et al., en este caso la muestra en estudio se somete a un procedimiento de fotocurado.

Estructura física de polímeros

Morfología cristalina

Un polímero amorfo tiene un 0 % de cristalinidad, mientras que un polímero cristalino puro tiene una cristalinidad del 100 %. Sin embargo, los polímeros capaces de cristalizar no son completamente cristalinos, sino que son semicristalinos, y su grado de cristalinidad oscila entre 10 y 80 %. La cristalización de los polímeros es un proceso asociado a un ordenamiento parcial de las cadenas moleculares que lo componen, es decir, los términos cristalino y amorfo se utilizan para indicar las regiones ordenadas y desordenadas de los polímeros, respectivamente. En la Figura 7 se muestra un modelo simplificado de un polímero semicristalino como una combinación de cristales, parte ordenada, dispersa sobre una matriz amorfa, parte desordenada.



Figura 7. Estado sólido de polímeros

Transiciones térmicas: temperatura de transición vítrea (T_g) y temperatura de fusión (T_m)

Los materiales poliméricos se caracterizan, principalmente, por la temperatura de transición vítrea (T_g), que caracteriza la fase amorfa, y la temperatura de fusión (T_m), que caracteriza la fase cristalina. Que un polímero muestre ambas transiciones térmicas o una sola depende de su morfología. Así pues, los polímeros semicristalinos presentan ambas transiciones, mientras que los polímeros amorfos únicamente se caracterizan por la temperatura de transición vítrea. La Figura 8 muestra las transiciones presentes en los polímeros como una variación del volumen específico (volumen ocupado por unidad de masa) en función de la temperatura.

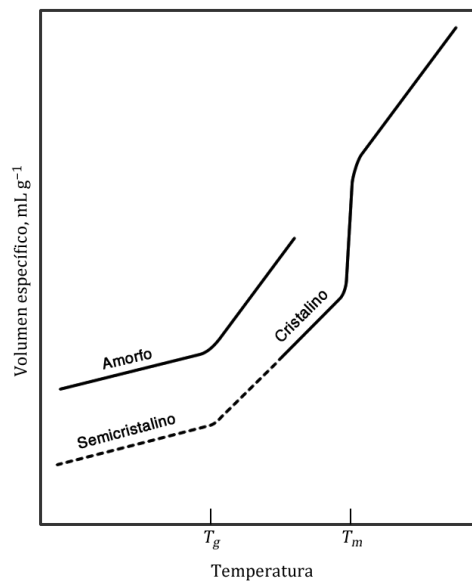


Figura 8. Variación del volumen específico en polímeros con la temperatura ¹⁰

En estado fundido, las moléculas del polímero se encuentran ovilladas y enmarañadas, a no ser que estén sometidas a alguna fuerza externa que las obligue a orientarse. Si la energía disponible es suficiente, las moléculas de las cadenas poliméricas podrán moverse y los átomos podrán rotar alrededor de los ángulos de enlace. La movilidad de las cadenas que conforman el polímero está

directamente relacionada con el volumen no ocupado por las cadenas (volumen libre), y en esta situación en la que las cadenas poliméricas tienen movilidad, el volumen no ocupado es alto. Por lo tanto, para que un segmento de una cadena polimérica se mueva respecto a otro, se necesita energía térmica, es decir, tiene que ser calentado.

A medida que la temperatura desciende y la energía disponible es menor, la movilidad de las moléculas está cada vez más impedida. El volumen libre va disminuyendo gradualmente, y a una temperatura determinada, las moléculas que conforman los polímeros son capaces de formar redes cristalinas sólidas. En función de la velocidad de enfriamiento, los polímeros semicristalinos son capaces de cristalizar, o no, a la temperatura de cristalización (T_c). Esta temperatura es característica de los polímeros semicristalinos, pues los polímeros amorfos no presentan dominios cristalinos en su estructura. La temperatura de fusión (T_m), corresponde a la temperatura en la que la transición se realiza desde el estado sólido al fundido, es decir, a la temperatura a la que los cristales de un sólido cristalino se funden, y es muy próxima a la T_c .

Los polímeros amorfos y las cadenas desordenadas de los polímeros semicristalinos, al enfriarse no son capaces de adquirir una conformación cristalina. De esta forma, en el estado sólido persiste la conformación desordenada típica de los líquidos. En estos polímeros existe una temperatura, la temperatura de transición vítrea (T_g), a partir de la cual el material sufre un importante cambio de propiedades. A temperaturas superiores a la T_g , los segmentos relativamente grandes de los polímeros se pueden mover con libertad de manera conjunta, pudiendo modificar su conformación. Sin embargo, por debajo de esta temperatura característica, únicamente pueden moverse los segmentos muy pequeños. Por debajo de la T_g , los polímeros semicristalinos presentan características típicas de los vidrios, es decir, son duros, rígidos y frágiles, mientras que los polímeros amorfos se comportan como elastómeros, y también son duros y rígidos.⁹

Los factores que afectan a la Tg son todos aquellos que conciernen a la movilidad de las cadenas poliméricas o segmentos de éstas, siendo los más importantes la rigidez o flexibilidad de la cadena y la magnitud de las fuerzas intermoleculares. La Tm, como también implica dar energía suficiente al polímero para que las cadenas que lo conforman se muevan en su totalidad, se ve afectada por la rigidez y las fuerzas intermoleculares, al igual que la Tg. Por lo tanto, un polímero con una Tg alta tendrá también una Tm alta. ¹¹

Relación estructura- cristalinidad- propiedades

Los principales factores que contribuyen a la cristalinidad de un polímero son la magnitud de las fuerzas secundarias y una estructura que permita un arreglo regular. ¹⁰ Además, la cristalización afecta a las propiedades ópticas, mecánicas, térmicas y químicas del polímero, y éstas a su vez están determinadas por el nivel de cristalinidad, tamaño y orientación de las cadenas que conforman dicho polímero. Existen diferentes modelos que explican cómo se organizan las cadenas poliméricas en regiones cristalinas.

El modelo de micela con flecos considera que las cadenas o segmentos de éstas se ordenan formando cristalitos dentro de una matriz amorfa (Figura 9 (a)). En otro de los modelos, el modelo de cadenas plegadas, la formación de cristales se da a partir de una disolución diluida. En disolución, se considera a las cadenas poliméricas separadas unas de otras, sin enmarañamientos que dificulten el proceso de cristalización. Este modelo propone que durante el proceso de cristalización, las regiones cristalinas cogen forma de placas delgadas, llamadas lamelas, en las que las cadenas están alineadas perpendicularmente a las caras planas de las láminas y plegadas repetidamente. Las cadenas plegadas, lamelas, forman hileras que se acoplan una tras otra para formar una laminita, y se conectan con otras laminitas por medio de las mismas cadenas que provienen de las regiones amorfas, como se muestra en la Figura 9 (b).

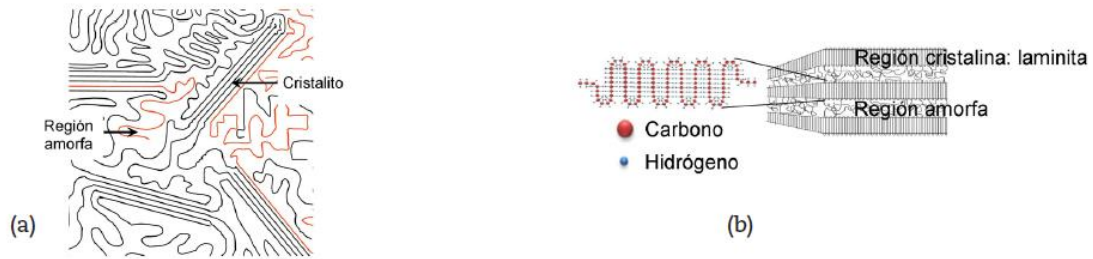


Figura 9. Modelos para explicar la cristalinidad de polímeros: (a) micela con flecos, y (b) cadenas plegadas ¹¹

Cuando un polímero semicristalino es subenfriado por debajo de la T_m desde el estado fundido, éste cristaliza en forma de agregados cristalinos. Dentro de éstos destacan los que desarrollan una morfología esférica, llamados esferulitas (Figura 10), y que están formados por un conjunto de laminitas que crecen a partir de un centro radial. Las lamelas son la base de las esferulitas, y están dispuestas en dirección perpendicular al radio de la esferulita. El espacio entre lamelas es material amorfo. Así pues, las lamelas son los elementos básicos estructurales de la mayoría de los polímeros. ¹¹

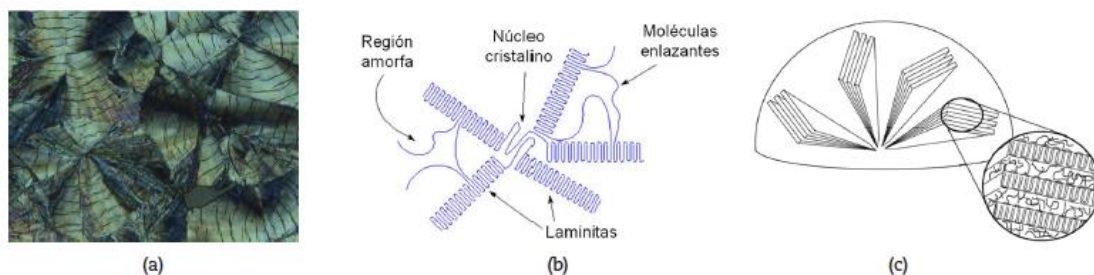


Figura 10. Esferulitas: (a) vista desde el microscopio óptico, (b) en dos dimensiones, y (c) en tres dimensiones ¹¹

Las diferentes técnicas de procesamiento de polímeros y las variaciones en las condiciones de éstas pueden dar lugar a polímeros con diferentes morfologías y, por ende, con propiedades diferentes. Aunque la esferulita sea la morfología más

frecuentemente obtenida para los cristales de los polímeros semicristalinos, no es la única existente. Además de las morfologías hasta ahora comentadas, existe otro tipo de morfología, no tan común pero de gran interés y con una forma muy peculiar, denominada Shish- Kebab. La misma ha sido observada en los polímeros procesados mediante electrohilado en disolución (electrospinning), por lo que la cristalización en este tipo de morfología ocurre por un estiramiento aplicado al polímero. La cristalización por estiramiento inducido ocurre en ciertos polímeros con cadenas regulares y orientadas, entre los que se encuentra la poli- ϵ -caprolactona, uno de los polímeros empleados en el presente trabajo.

La cristalización por flujo inducido es muy importante en el procesado de polímeros, pues está comprobado que los flujos externos son capaces de orientar y extender las moléculas que forman parte de una disolución o fundido polimérico, lo que afecta directamente a la cinética de cristalización, estructura y morfología del polímero. Se ha demostrado recientemente, que la morfología final obtenida en un polímero está determinada por el proceso de cristalización que sufren los cristales precursores bajo el flujo.¹²

En la morfología Shish- Kebab, las cadenas extendidas y orientadas por el flujo constituyen el denominado Shish. Éste contiene puntos de nucleación sobre los que crecen cadenas plegadas (lamelas) en perpendicular al Shish, y que se llaman Kebabs, de ahí su nombre. Es decir, existen dos tipos de morfologías distintas en un mismo polímero. Del mismo modo que para el resto de morfologías, se consideran dos etapas en el proceso de formación del Shish- Kebab: nucleación y crecimiento de cristales. En la primera de ellas se originan los cristales fibrilares, formados a partir del estiramiento de las cadenas amorfas. Estos cristales fibrilares actúan como núcleos en la formación de esferulitas, que vendría a ser la etapa de crecimiento de cristales.^{12, 13} En la Figura 11 se muestra un esquema de la formación del Shish- Kebab.

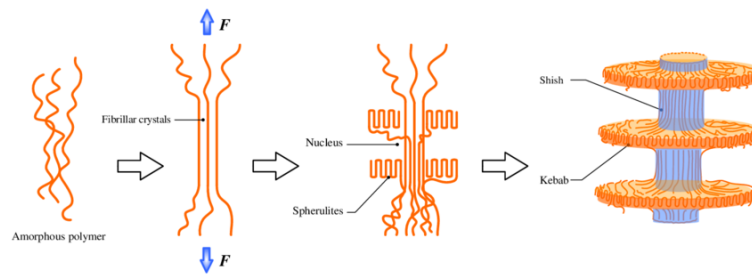


Figura 11. Proceso de formación de la morfología Shish- Kebab ¹⁴

Aunque esta morfología ha sido recientemente descrita, ya en los años 60 Pennings et al. la observaron para el hilado de una disolución polimérica de polietileno (PE). La morfología observada fue similar a la descrita en la Figura 11, la morfología Shish- Kebab. El Shish obtenido era muy estable, tanto que podía ser sobrecalentado, pues su temperatura de fusión era 15- 20 °C mayor a la obtenida para las esferulitas, lo que dio lugar al pensamiento de que el Shish estaba formado por los cristales formados por cristalización de todas las cadenas extendidas. Sin embargo, en estudios posteriores se determinó que el comienzo de la morfología Shish- Kebab se daba cuando comenzaba la inestabilidad hidrodinámica, o lo que es lo mismo, cuando el flujo comenzaba a ser inestable, y cuando se formaba el Cono de Taylor, es decir, cuando la gota de solución polimérica se estiraba. Sin embargo, los últimos estudios realizados establecen que el Shish- Kebab es capaz de formarse independientemente de las inestabilidades, y tanto en flujos elongacionales como de cizalla. El único requerimiento es que la velocidad del gradiente que se forma paralelo al eje de la cadena tiene que ser suficientemente grande, superior a un valor crítico de deformación. ¹²

La teoría más extendida es aquella en la que la cristalización y la morfología Shish-Kebab comienzan por el alineamiento de las cadenas en la dirección paralela a la del flujo, y continúan por el crecimiento de las lamelas en dirección perpendicular a la del flujo. La cristalización de las cadenas extendidas se debe a factores cinéticos y termodinámicos. En cuanto a la termodinámica, la entropía (desorden) es menor en cadenas extendidas que en cadenas enmarañadas, y esto hace que el punto de fusión de los posteriores cristales formados sea mayor. Desde el punto

de vista cinético, las cadenas extendidas se asimilan más a su estado en un cristal, por lo que la barrera cinética a superar es menor que si las cadenas estuviesen sin extender. Como la termodinámica y la cinética favorecen la cristalización de las cadenas extendidas, se origina el Shish. Posteriormente, el Shish se emplea como punto de nucleación para que crezcan las lamelas en la dirección perpendicular, los Kebabs. Mayoritariamente, este tipo de morfología se produce en flujos sometidos a un campo electrostático externo, aunque se ha demostrado que no es estrictamente necesario el uso de dicho campo, pudiéndose obtener el Shish-Kebab en ausencia del mismo.¹²

En este trabajo se dan las condiciones adecuadas para obtener este tipo de morfología, pues se trabaja con la PCL, que contiene cadenas regulares y ordenadas, y se emplea la técnica de electrohilado en disolución, la cual utiliza un flujo electrostático externo.

Fabricación aditiva: Modelado por Deposición Fundida (MDF) (impresión 3D)

La Fabricación Aditiva (FA), engloba a todas las técnicas de fabricación en las que el material, bien sea plástico, cerámico o metal, se deposita capa a capa de manera controlada. La impresión 3D se usa, en numerosas ocasiones, como sinónimo de Fabricación Aditiva, aunque en realidad no lo son.

La primera técnica de FA fue desarrollada por Charles Hull en 1986 en un proceso llamado estereolitografía (SL, del inglés Stereolithography). Tras ella, diversas técnicas de FA han surgido a lo largo de los años, entre las que se encuentran: Sinterizado Selectivo por Láser (SLS, Selective Laser Sintering), Manufactura de Objetos Laminados (LOM, Laminated Object Manufacturing), Modelado por Deposición Fundida (FDM, Fused Deposition Modelling), Máscara de Sinterización Selectiva (SMS, Selective Mask Sintering) e Impresión 3D (3DP, 3D- Printing).¹⁵ En el presente trabajo se utiliza la técnica de Modelado por Deposición Fundida (MDF) o, simplemente, impresión 3D.

El proceso de MDF fue comercializado a principios de los 90 por Stratasys, y es una de las técnicas de Fabricación Aditiva que más ha crecido en los últimos años. En esta técnica se emplean materiales termoplásticos, puesto que como su propio nombre indica, el material tiene que ser capaz de fundir. El polímero termoplástico debe estar en forma de filamento, que posteriormente es calentado y extruido por una boquilla en la que se controla la temperatura y que regula el paso del estado fundido al estado sólido. Esta boquilla se mueve por el plano XY siguiendo los parámetros de un modelo digital previamente establecido. Este plano corresponde a una plataforma con una temperatura controlada, sobre la que va depositándose el material capa por capa, ya sea sobre la plataforma o sobre las capas de polímero previamente depositadas. Finalmente, el material se endurece hasta obtener el objeto final. En la Figura 12 se muestra un esquema del proceso. La termoplaticidad del material es esencial, pues el filamento debe fundir y, posteriormente, solidificar al terminar la impresión. Se trata, por lo tanto, de un sistema en el que el material se deposita de forma directa, en el aire, aunque a veces se emplean soportes a su alrededor. Normalmente, el objeto final puede retirarse a mano de la plataforma.¹⁶

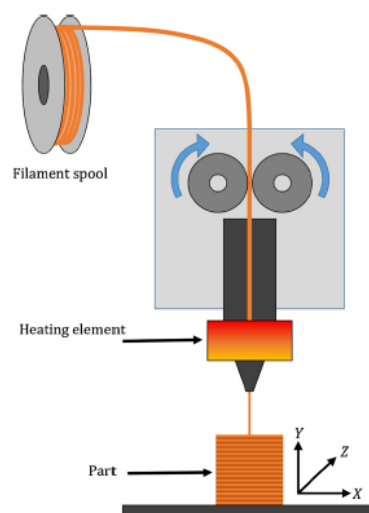


Figura 12. Modelado por Deposición Fundida (MDF) o Fused Deposition Modelling (FDM)¹⁷

Es muy importante conocer la temperatura de fusión (T_m) del material, así puede fijarse en el equipo una temperatura justo por debajo pero próxima a la de fusión, lo que permitirá al polímero fundir dentro del equipo y, además, si la temperatura no es muy lejana a la T_m , su posterior enfriamiento en la plataforma resultará más sencillo. Pero este no es el único parámetro que se debe controlar en esta técnica. El espesor, ancho y orientación de las capas depositadas junto con los espacios entre capas son los principales parámetros a controlar y que afectan de forma directa a las propiedades mecánicas de la pieza resultante. La temperatura de la plataforma, el diámetro de la boquilla, la velocidad de deposición, el flujo de material polimérico, etc., son también parámetros a fijar durante el MDF. ^{16, 18}

La Fabricación Aditiva (FA), por lo tanto, es capaz de sintetizar piezas con gran complejidad geométrica sin encarecer el proceso, personalizadas y en periodos cortos de tiempo, permitiendo esto último la adaptación a la demanda cambiante del consumidor de forma casi inmediata. Estas son algunas de las ventajas que presentan estas tecnologías 3D frente a las técnicas "convencionales" de fabricación, lo que han supuesto una revolución industrial en la última década, ya que mediante estas técnicas pueden realizarse piezas con aplicaciones en todos los sectores, desde el sector aeronáutico hasta el sector médico- sanitario. ¹⁹

Electrohilado en disolución (electrospinning)

A pesar de que existe una patente adjudicada a Formhals a principios de los años 30, no fue hasta los años 90 cuando la técnica de electrospinning (electrohilado) ganó popularidad. Inicialmente, se utilizó para la fabricación de nanofibras a partir de acetato de celulosa con fines textiles. Ya en 1990, Reneker et al., demostraron que podían obtenerse nanofibras a partir de diferentes polímeros. ²⁰ Hoy en día, es una de las técnicas cuyo interés crece de forma exponencial, puesto que pueden obtenerse fibras de diámetros nano y micrométricos que presentan una elevada relación superficie/volumen, haciendo que puedan ser utilizadas para un amplio abanico de aplicaciones, sobre las que despuntan las biomédicas.

Hasta ahora se han conseguido nanofibras de más de 100 polímeros diferentes, tanto sintéticos como naturales, entre los que destacan el colágeno, la elastina, los poliésteres, poliuretanos, etc.²⁰ Se pueden obtener largas fibras poliméricas a partir de esta técnica que pueden alcanzar los 40- 2000 nm de diámetro.²¹ Presentan, como se ha indicado anteriormente, mayor relación superficie/volumen o flexibilidad que otros materiales con formas distintas. Además, si a lo ahora comentado se le añade la simplicidad de la técnica y su bajo coste, hacen del electrospinning una de las técnicas punteras en la producción de pequeñas fibras.²²

En la Figura 13 se muestra un esquema de la instalación. Tres son los componentes que se necesitan para realizar este proceso: un tubo capilar en el que se deposita el polímero fundido o en disolución (habitualmente una jeringuilla), una fuente de energía de alto voltaje y un colector metálico. Durante el proceso, se aplica alto voltaje (corriente eléctrica) en la punta del capilar (en nuestro caso, una aguja) con ayuda de los electrodos de la fuente. Los iones libres de la solución polimérica generan una fuerza como respuesta a esta corriente aplicada, lo que da lugar a un "chorro/hilo/jet" de polímero cargado eléctricamente. Al aplicar alto voltaje en la punta del capilar, la "gota" de polímero que sobresale se deforma debido a las interacciones electrostáticas, y como la carga eléctrica aplicada es superior a la tensión superficial de la solución polimérica (o fundido polimérico), la "gota cargada" se estira en forma de hilo hasta alcanzar la forma de un cono, conocido como Cono de Taylor. Antes de llegar al colector, el disolvente se evapora ocurriendo la solidificación del polímero y la formación de fibras relativamente largas con diámetros del orden de las decenas o centenas de nanómetros que, finalmente, se recogen sobre la superficie del colector conectado a tierra.^{20,22}

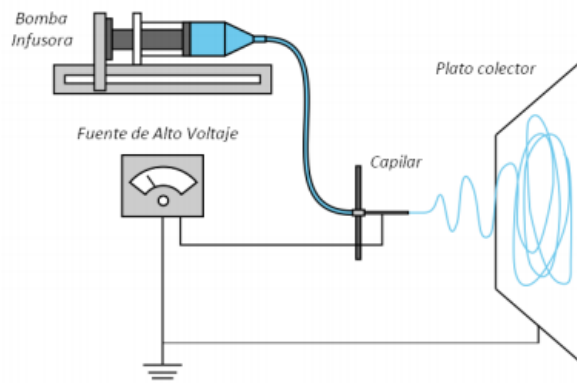


Figura 13. Esquema del proceso de electrohilado en disolución (electrospinning)²³

Son muchos los parámetros que afectan tanto al proceso de electrospinning como a la formación de las fibras poliméricas. Éstos están relacionados bien con las características de la disolución polimérica (concentración de polímero en la disolución, viscosidad de la disolución, peso molecular del polímero, tensión superficial y conductividad de la disolución, disolvente, etc.) o bien con los parámetros del proceso (voltaje aplicado sobre la disolución, distancia aguja-colector, flujo de salida de la disolución, etc.), los cuales pueden modificarse para lograr un proceso estable durante el hilado que dé lugar a fibras uniformes y de morfología reproducible.²⁰ También, las condiciones ambientales como la humedad relativa y la temperatura del medio en el que se lleve a cabo el mencionado proceso, influyen en el electrohilado en disolución.

La viscosidad es la principal determinante del diámetro y de la morfología de las fibras. Los polímeros con alto peso molecular, y por lo tanto, con mayor viscosidad en disolución, dan lugar a fibras con diámetros mayores, menos defectos en forma de gotas y más uniformes, aunque una viscosidad muy elevada puede obstaculizar la salida del flujo de la solución polimérica por la aguja. Sin embargo, una viscosidad muy baja puede hacer que el flujo se rompa por no haber suficientes enmarañamientos, recogiendo en el colector gotas de polímero en lugar de fibras. También, los polímeros con peso molecular bajo pueden dar lugar a gotas. Por lo tanto, es imprescindible encontrar la armonía entre los diversos parámetros para que la espinnabilidad sea la deseada.²⁰

La espinnabilidad de una solución (o fundido) polimérica está relacionada con la obtención de fibras uniformes y continuas. Sin embargo, no siempre se obtiene la espinnabilidad deseada, pues el "jet/hilo" que se forma durante el proceso de electrospinning puede desestabilizarse. Esto puede ocurrir por la inestabilidad de Rayleigh, que origina una perturbación en el hilo fluido y que se traduce en un flujo constante de gotas, conocido como electrospray (electrovaporización). La espinnabilidad también puede verse afectada por las tensiones a las que el "jet" está sometido, que algunas veces superan la tensión superficial. Por lo tanto, la espinnabilidad ocurrirá cuando haya suficientes fuerzas soportando el "jet" capaces de superar las limitaciones de la inestabilidad de Rayleigh (límite inferior de inestabilidad), y cuando el tiempo de relajación sea el suficiente para que el polímero presente el comportamiento viscoplastico típico, y evitar así la fractura del hilo (límite superior de inestabilidad). Esto es, existe un rango óptimo de fuerzas estabilizadoras para obtener dichas fibras uniformes y continuas.²⁴

Diferentes observaciones experimentales realizadas en torno al proceso de electrospinning, han confirmado que es necesaria una concentración mínima de polímero para que se dé la formación de la fibra. A esta concentración se le conoce como Concentración Mínima (o Crítica) de Hilado. Por debajo de este valor ocurre el electrospray, y la solución (o fundido) polimérica no forma un "jet" con los enmarañamientos suficientes como para formar fibras continuas. A medida que aumenta la concentración del polímero, la formación de gotas va desapareciendo originando, por el contrario, fibras poliméricas.²⁴

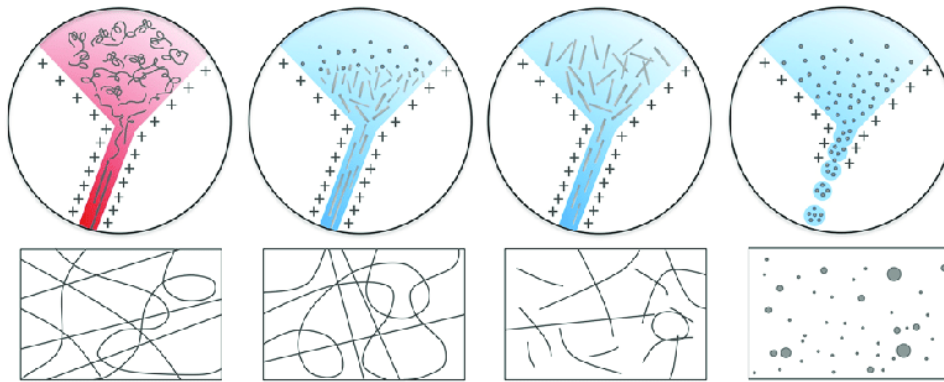


Figura 14. Efecto de los enmarañamientos en el Cono de Taylor y en el proceso de electrospinning (o electrospray) ²⁵

El efecto de la tensión superficial es origen de controversia. Según Doshi y Reneker, reduciendo la tensión superficial de la disolución polimérica, se obtienen fibras libres de defectos. Sin embargo, una tensión superficial baja no asegura la espinnabilidad y, como ya se ha mencionado anteriormente, ésta tiene que ser menor que el voltaje aplicado. ²⁰ Además, aquellas disoluciones con conductividad elevada tendrán mayor capacidad de transportar las cargas de la disolución, que origina también una disminución del diámetro de las fibras. ²⁶

En lo que respecta al disolvente, éste tiene que ser capaz, primeramente, de disolver correctamente al polímero. Además, debe emplearse un disolvente (o disolventes) volátil(es), que sea capaz de evaporarse entre la punta del capilar y el colector. La elección de éste es también determinante en la formación de las fibras y porosidad de las mismas. ²⁶

En cuanto a los parámetros relacionados con el proceso, el flujo de la disolución o del fundido, el voltaje aplicado a la disolución, y la distancia aguja- colector, son los parámetros que pueden ser regulados con el aparato. Un flujo bajo da lugar a fibras con diámetros menores que aquellas fibras procesadas a mayores flujos. Sin embargo, el empleo de altos flujos puede originar defectos, y teniendo en cuenta también los resultados obtenidos por Zuo et al., la evaporación del disolvente y el secado de las fibras es menos efectivo. Un aumento del voltaje

aplicado a la disolución dará lugar a fibras con diámetros menores y a la formación de mayor número de defectos, gotas, puesto que la disolución polimérica se estira más. ²⁰

5. PARTE EXPERIMENTAL

Materiales y reactivos

Para la obtención de fibras a partir del electrohilado en disolución, se emplearon como disolventes la acetona (para HPLC), suministrada por Sigma- Aldrich, y dimetilformamida (para UV, IR, HPLC, GPC), DMF, suministrada por PanReac AppliChem ITW Reagents, ambos con una pureza del 99,8 %.

Para preparar la mezcla fotocurable en fundido que fue posteriormente procesada por las diversas técnicas, se utilizaron como resina el diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), suministrado por Sigma- Aldrich y con un peso molecular de 340,41 g/mol, y la poli- ϵ - caprolactona (PCL), suministrada por Perstorp (CAPA™ 6500) y con un peso molecular de 50 kDa. Como fotoiniciador y sensibilizador de la luz UV, se emplearon el 2,2- dimetoxi- 2- fenilacetofenona (DMPA) y el bis (4- tert-butilfenil)yodonio hexafluorofosfato, respectivamente, los cuales fueron suministrados por Sigma- Aldrich. Todos los reactivos se utilizaron tal y como se recibieron.

Se utilizaron, para la preparación de la mezcla, un reactor de vidrio de borosilicato de 250 mL, un baño de aceite, una estufa IKA RET control/t y un agitador mecánico EUROSTAR digital IKA- WERKE acoplado a una varilla de agitación de tres palas. Además de estos materiales, se utilizó también el agitador magnético con placa calefactora de la casa Fisher Scientific; modelo 15002, para cuando se precisó de dichos procesos durante la realización del trabajo.

Preparación de la mezcla fotocurable en disolución. Electrohilado en disolución

Para la preparación de las disoluciones, se empleó la mezcla resina DGEBA/PCL en la proporción 50/50 (% en peso) y el sistema fotoiniciador/sensibilizador en una relación 1:1 en volumen (v/v). Se utilizaron los disolventes acetona/DMF en una relación 3/1, ya que se tuvieron en cuenta los resultados obtenidos en la tesis *Materiales con memoria de forma a partir de mezclas fotopolimerizables epoxi- PCL* (Jesús Álvaro Iregui), en la que analizados diferentes disolventes y en diferentes concentraciones, se comprobó que utilizando una mezcla de ambos disolventes en proporción 3/1 acetona/DMF se obtenían fibras homogéneas.²⁷ Para ello se prepararon 25 mL de cada una de las disoluciones, empleando 18,75 mL de acetona y 6,25 mL de DMF. Se prepararon disoluciones de concentraciones del 5, 10, 15 y 20 % en sólidos en envases de vidrio cubiertos con papel de aluminio, aplicando calor suavemente para conseguir la disolución total de todos los componentes. Las cantidades empleadas de cada componente se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Cantidades empleadas de cada uno de los componentes para la preparación de las disoluciones

	g DGEBA	g PCL	mg bis (4- tert-butilfenil)yodonio hexafluorofosfato	mg 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona
Disolución 5% sólidos	0,5948	0,5484	8,73	4,76
Disolución 10% sólidos	1,3479	1,1515	18,38	8,12
Disolución 15% sólidos	1,9364	1,8345	29,10	14,67
Disolución 20% sólidos	2,5828	2,5295	42,16	20,29

Para obtener las mallas se dispuso del montaje de electrohilado en disolución que se muestra en la Figura 15. Éste consistía en una fuente de alimentación de alto voltaje (SPELLMAN CZE1000R), una bomba perfusora de jeringa (Cole Parmer) y una placa colectora de aluminio cubierta con papel sulfurado para facilitar la

posterior separación de la malla. Se utilizaron jeringas desechables de plástico de 5 mL (Ecoject, Dispomed) y agujas de corte recto con un diámetro de 1,2 mm (BD Microlance 18G x 1 1/2).²⁷

Para comenzar el proceso de electrohilado, se introdujo en la jeringa la correspondiente disolución y se colocó sobre la bomba perfusora. En ésta, se fijó un flujo de 0,30 mL/h, y se colocó el colector a 20 cm de distancia de la punta de la aguja. Finalmente, se estableció un voltaje de entre 9- 10 kV en la fuente de alimentación para iniciar el proceso de electrohilado, asegurando la existencia de un flujo constante y estable entre el colector y la punta de la aguja. Este proceso transcurrió durante 8 horas, para asegurar la recogida suficiente de material para su adecuada caracterización.

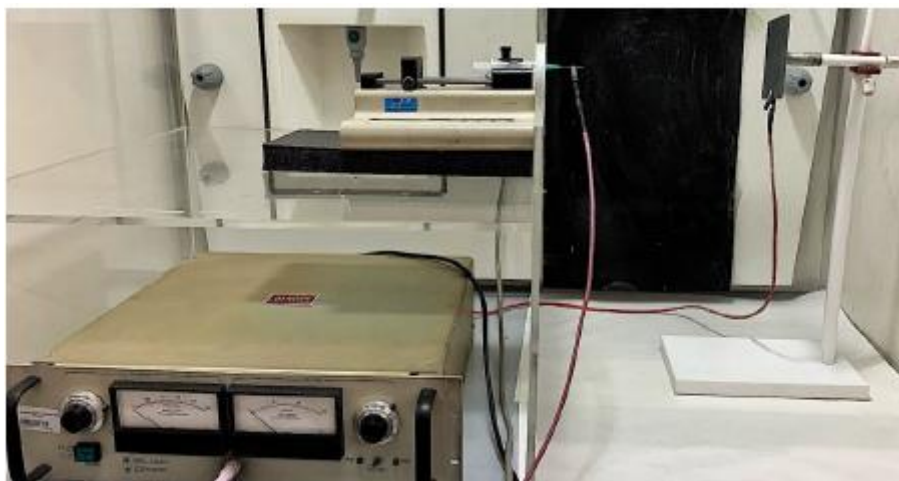


Figura 15. Montaje para la obtención de mallas por el proceso de electrohilado en disolución²⁷

La morfología de las mallas se estudió mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Para poder analizarla, fue necesario recoger muestra en los "soportes metálicos" adecuados para cada una de las microscopías utilizadas. Concretamente, para cada una de las microscopías se recogieron dos muestras diferentes durante 1 hora, pues se comprobó que con menos tiempo de recogida eran pocas las fibras o gotas que se depositaban sobre

los discos. Además, las muestras recogidas para cada una de las microscopías se almacenaron hasta el día siguiente expuestas al aire del extractor de la campana para asegurar la evaporación de los disolventes utilizados. Tras este tiempo, se procedió a fotocurar dichas muestras.

Procesado mediante Fabricación Aditiva: Modelado por Deposición Fundida (MDF) (impresión 3D)

Preparación de la mezcla fotocurable en fundido

Para llevar a cabo el proceso de MDF, coloquialmente conocido como impresión 3D, fue necesario obtener la mezcla resina DGEBA/PCL mediante mezclado en masa del fundido. Se trata de una técnica simple, que permite obtener materiales finales homogéneos en cuanto a composición se refiere. Una vez obtenida la mezcla final, ésta fue utilizada como materia prima en la obtención de las piezas mediante la técnica de manufactura aditiva antes citada.

Para ello se preparó una mezcla 50/50 (% en peso), que equivale a emplear 37,49 g de DGEBA y 37,49 g de PCL. Como mezcla fotoiniciador/sensibilizador se utilizó una mezcla equimolar de ambos compuestos. Concretamente, se utilizaron 0,596 g de bis (4- tert- butilfenil) yodonio hexafluorofosfato y 0,281 g de DMPA. El procedimiento llevado a cabo se explica a continuación.

Se calentó a 80 °C un reactor de 250 mL sumergido en un baño de aceite. Al alcanzar dicha temperatura, se mezclaron con un agitador mecánico la cantidad oportuna de resina DGEBA con la cantidad adecuada de ambos iniciadores. Se cubrió todo el montaje con papel de aluminio para evitar la descomposición del fotoiniciador por acción de la luz y, posteriormente, se agitó durante 1 hora a 200 rpm. Una vez transcurrido este tiempo y asegurada la completa disolución de la mezcla, se aumentó la temperatura del sistema hasta 120 °C y, cuando se alcanzó la misma, se fue añadiendo gradualmente la cantidad deseada de PCL, dejándose

agitar durante 2 horas más hasta que toda la mezcla estuvo completamente disuelta y homogénea. Al cabo de este tiempo, se depositó la mezcla del reactor sobre una bandeja cubierta de papel sulfurado, tapándose la mezcla con otra bandeja cubierta de la misma forma. Esta mezcla se dejó enfriar durante 24 horas, cubriendo de forma cuidadosa cualquier ranura por la que pudiese entrar luz, pues fue imprescindible almacenarla en ausencia de la misma.²⁷ La mezcla DGEBA/PCL 50/50, se dividió en piezas más pequeñas y se almacenaron en ausencia de luz a temperatura ambiente hasta su posterior uso como materia prima en los procesos de manufactura aditiva que se llevaron a cabo.

Obtención del filamento

Para llevar a cabo el proceso de impresión 3D es necesario alimentar al dispositivo la muestra fotocurable en forma de filamento, tal y como se ha visto anteriormente. La obtención del mismo se llevó a cabo en colaboración con investigadoras del Grupo de "Materiales + Tecnologías" de la Escuela de Ingeniería de Guipúzcoa.

En una mini extrusora (Haake MiniLab, Thermo Electron Corporation), se inyectó paulatinamente a través de una boquilla de alimentación 15 g de la muestra, aproximadamente, a una velocidad de 0,15 g/min. Se fijaron en la mini extrusora una temperatura de 55 °C y una velocidad de tornillo de 10 rpm como condiciones de trabajo. Conforme se fue extruyendo el filamento, el mismo se enfrió con aire exterior empleando un secador Philips JET SET CONTROL de 1900W, para conseguir así un único extruido de unos pocos metros de longitud y de 1,53- 1,54 mm de diámetro, que al igual que las muestras anteriores, se almacenó en ausencia de luz en un armario a temperatura ambiente. En la Figura 16 se muestra el esquema de la instalación (izquierda) así como el filamento obtenido (derecha).

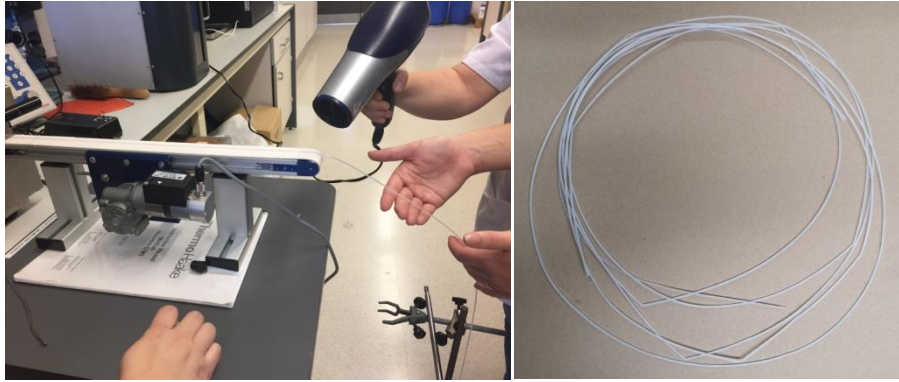


Figura 16. Proceso de obtención del filamento

Para llevar a cabo del proceso 3D y que éste pueda ser posteriormente reproducible, es necesario conocer la evolución de algunas propiedades físico-químicas en el tiempo del filamento obtenido. Esto permite establecer las condiciones de procesado óptimas para la obtención de las diferentes piezas. Es por ello que antes de emplear el filamento como materia prima en cualquier proceso de fabricación aditiva, es necesario, por un lado, determinar la cristalinidad del filamento, y por otro lado, observar si tiene lugar el fotocurado del mismo en las condiciones de almacenamiento antes descritas. Así se comprueba si estas propiedades evolucionan o no y, por consiguiente, se establecen las condiciones adecuadas para su posterior procesamiento. Como se mostrará en el apartado de *Resultados experimentales y discusión*, se comprobó que a los dos días, tanto la cristalización de la PCL como el fotocurado de la resina epoxi apenas cambiaban, por lo que se procedió a hacer las piezas pasado ese periodo de tiempo.

Procesado mediante impresión 3D

El filamento obtenido anteriormente se utilizó para obtener piezas impresas en 3D. Para ello se utilizó una impresora 3D (Tumaker, Voladora NX) mediante la cual se obtuvieron piezas de diferentes formas, unas de ellas con forma de disco y otras con forma de rejilla. Se obtuvieron discos con un diámetro de 1,5 cm, mientras que las dimensiones de las rejillas fueron de 2x2 cm, ambas piezas con

una altura de 1 mm. Se estableció una temperatura de trabajo de 65 °C, una velocidad de impresión de 6 mm/s y una distancia entre la boquilla, de 0,6 mm, y la cama de 0,4 mm. Estos parámetros fueron introducidos en el software Simplify3D incorporado en la impresora. Las piezas obtenidas, finalmente, se curaron y evaluaron con el procedimiento descrito en el apartado siguiente.

Procedimiento de fotocurado

Para obtener muestras con propiedades reproducibles y comparables, es fundamental establecer un procedimiento de curado en condiciones adecuadas y similares para las diversas muestras obtenidas a partir de los diferentes métodos. Por lo que una vez se obtuvieron las diferentes muestras por electrohilado en disolución e impresión 3D, se procedió a fotocurar y a evaluar el grado de curado que tuvo lugar. En todos los casos, el fotocurado de las muestras se realizó al día siguiente de su obtención.

Para que tuviese lugar el curado, fue necesario iniciarlo irradiando la muestra a estudiar con una lámpara UV. Para ello se dispuso de una caja negra de madera perforada en la cara basal, donde se incorporó la lámpara UV (THORLABS M365LP1; 365 nm), tal y como se muestra en la Figura 17. Con la ayuda de un radiómetro (UV TOUCH sglux), se midieron las condiciones con las que se irradió la muestra dentro de la caja. En nuestro caso, la muestra se colocó dentro de la caja a una altura de la lámpara UV tal que la radiación recibida por la misma fuese de una intensidad igual a 2 mW/cm². El proceso de curado tuvo lugar a una temperatura en torno a 29 °C. En estas condiciones, las muestras fueron irradiadas durante dos horas (una hora por cada una de sus caras), excepto las muestras preparadas sobre discos para su caracterización por las técnicas de SEM y AFM, que únicamente se irradiaron una hora por una de sus caras (por la cara a analizar). Una vez irradiadas, se almacenaron en ausencia de luz en un armario a temperatura ambiente.

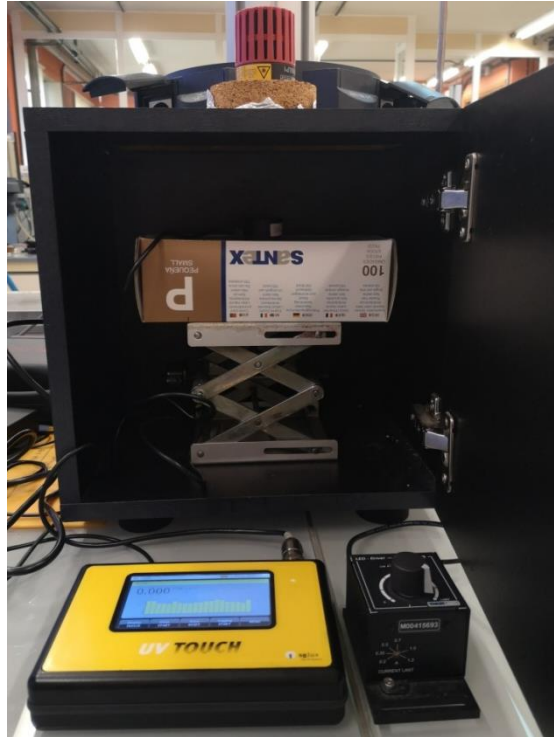


Figura 17. Montaje para el procedimiento de fotocurado

El seguimiento de la reacción de curado se llevó a cabo por las técnicas de Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier- Reflectancia Total Atenuada (FTIR- ATR) y por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC estándar). Para ello se analizaron las muestras mediante estas dos técnicas antes de iniciar el fotocurado y tras realizar el mismo durante el tiempo necesario hasta que tuvo lugar el curado completo.

Este procedimiento descrito se desempeñó del mismo modo para las muestras obtenidas mediante las diferentes técnicas. Es decir, el procedimiento de curado fue igual para las muestras de la mezcla DGEBA/PCL 50/50 preparada por fundido, las muestras obtenidas por la técnica de fabricación aditiva y para las mallas resultantes de la técnica de electrohilado en disolución. De esta forma, los resultados obtenidos para cada uno de los métodos pudieron ser comparados con la mayor exactitud posible.

Técnicas de caracterización

A continuación se detallan las técnicas de caracterización empleadas durante la realización del presente trabajo, así como sus condiciones de operación.

La caracterización de los reactivos de partida se realizó mediante Espectroscopía Infrarroja de Transformada Fourier (FTIR) acoplada a un accesorio de Reflectancia Total Atenuada (ATR), y por Calorimetría Diferencial de Barrido estándar (DSC), empleando también esta última técnica para determinar las propiedades térmicas de la mezcla DGEBA/PCL 50/50 en sus diferentes formas procesadas. También, se empleó el Análisis Termogravimétrico (TGA) para caracterizar la muestra DGEBA/PCL 50/50 preparada por fundido.

Asimismo, la evolución del fotocurado de la resina epoxi se realizó, principalmente, por las técnicas de FTIR- ATR y DSC estándar, aunque para determinadas muestras se empleó también la Fotocalorimetría Diferencial (foto-DSC). Por otro lado, la morfología de las mallas obtenidas por electrohilado en disolución fueron analizadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por Scanning Electron Microscope) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM, por Atomic Force Microscopy).

Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier- Reflectancia Total Atenuada (FTIR- ATR)

La Espectroscopía Infrarroja es una de las técnicas de espectroscopía molecular que permite obtener información estructural de la materia. Se basa en el hecho de que la mayoría de las moléculas absorben luz en el rango infrarrojo del espectro electromagnético, y esta absorción de luz provoca vibraciones de los átomos de la molécula, que son específicas a determinadas frecuencias de los enlaces químicos presentes en dicha molécula. Utilizando un espectrómetro, se registra continuamente la cantidad de luz absorbida por la molécula,

normalmente en un rango de longitudes de onda entre 4000- 400 cm^{-1} .²⁸ Como resultado, se obtiene la "huella" molecular o dactilar con la que se puede obtener información acerca de los grupos funcionales presentes en la estructura química del material analizado.

La obtención de los espectros infrarrojos, tanto de los reactivos como de las muestras fotocuradas, se llevó a cabo en un equipo Nicolet 6700; ThermoFisher, acoplado a un accesorio de ATR Golden GateMk II con cristal de diamante, que permite analizar la muestra sin una preparación previa de la misma. Una alícuota de la muestra se colocó directamente sobre el cristal de diamante, y para cada una de ellas se adquirieron un total de 5 espectros, mostrándose de cada muestra en el trabajo el espectro promedio. Cada espectro fue adquirido con un total de 10 barridos y con una resolución de 4 cm^{-1} .

La caracterización de las muestras que permite el seguimiento del proceso de curado se realiza identificando la banda a 915 cm^{-1} , que corresponde a la vibración de deformación del grupo oxirano de la resina epoxi. Debido a que la reacción de curado de la resina conlleva la apertura de estos grupos, para estudiar la cinética de curado en las muestras se analiza la disminución relativa del área de esta banda a medida que tiene lugar el curado. Matemáticamente, el grado de conversión se calcula a través de la Ecuación 1.

$$\text{Grado de conversión (\%)} = \left[1 - \frac{\left(\frac{A_{915}}{A_{3000-2700}} \right)_t}{\left(\frac{A_{915}}{A_{3000-2700}} \right)_{t_0}} \right] \times 100 \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde A_{915} , representa el área de la banda de 915 cm^{-1} antes descrita, y $A_{3000-2700}$, es el área de la banda correspondiente a la vibración de tensión de los grupos CH alifáticos y que se toma como referencia, ya que no cambia durante el curado de la muestra. Se relacionan dichas áreas entre los espectros obtenidos tras el curado a diferentes tiempos (t) y el espectro inicial de la muestra sin curar (t_0).

Análisis Térmico: Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA) ^{29,27}

El Análisis Térmico (TA) engloba a un conjunto de técnicas en las que se estudia cómo varía alguna propiedad del material con la temperatura. Cuando un material se calienta o se enfría, su estructura cristalina y su composición química pueden experimentar cambios, por lo que, a partir de estos análisis, se puede obtener información sobre las propiedades y transformaciones físicas y/o químicas del mismo. La Calorimetría Diferencial de Barrido estándar (DSC) y el Análisis Termogravimétrico (TGA), son las dos técnicas que se han empleado y de las más populares en lo que a los análisis térmicos concierne.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC estándar)

La Calorimetría Diferencial de Barrido es una técnica que mide el flujo de calor en función de la temperatura entre dos cápsulas de aluminio, una que contiene la muestra a analizar y la otra como referencia (vacía). Cada una de estas cápsulas se coloca en dos calefactores diferentes, separados y aislados térmicamente, y que contienen termómetros individuales para detectar la temperatura en cada una de las cápsulas. Por lo tanto, lo que hace el equipo es aportar energía en forma de calor para mantener la misma temperatura en ambos calefactores, es decir, se mide cuánto calor adicional debe suministrarse. Esto se traduce en un gráfico, llamado termograma, en el que se representa el flujo de calor (eje y/ordenadas) frente a la temperatura (eje x/abscisas). Un flujo exotérmico indica que calor sale de la muestra, mientras que un flujo endotérmico indica lo contrario, que la muestra recibe calor.

Así pues, se pueden estudiar las transiciones de fase (transiciones térmicas) de un material en general, y de un polímero en particular, ya sea en un proceso de calentamiento o de enfriamiento. Por lo tanto, el DSC permite cuantificar los

procesos endotérmicos (fusión/transición vítrea) y exotérmicos (cristalización/curado) que ocurren en la muestra cuando ésta se calienta o enfría en diferentes ciclos.

En el estudio llevado a cabo, se determinaron las propiedades térmicas de las muestras obtenidas por los diferentes métodos, y se analizó también el procedimiento de curado de la mezcla DGEBA/PCL/fotoiniciadores. Para ello se empleó un calorímetro de la casa TA Instruments, modelo Q2000 en atmósfera de nitrógeno utilizando una masa de 5 mg aproximadamente.

El análisis por DSC estándar se realizó mediante los barridos de temperatura siguientes: un primer calentamiento a 10 °C/min desde - 80 °C hasta 200 ó 350 °C, según la muestra; un enfriamiento hasta - 80 a 10 °C/min; y un segundo calentamiento a 10 °C/min desde - 80 °C hasta 200 ó 350 °C, según la muestra. Del primer calentamiento (1er barrido), se obtuvo información sobre la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de fusión (T_m), la temperatura de curado (T_{cur}) y sus respectivas entalpías. Mientras que del barrido de enfriamiento se obtuvieron el calor liberado durante la cristalización, la temperatura de cristalización (T_c) y su correspondiente entalpía. Finalmente, el segundo barrido de calentamiento permitió determinar las propiedades definidas en el primer barrido.

El fotocurado de las resinas epoxi, como muchas otras reacciones de polimerización, es una reacción exotérmica, es decir, libera calor. Además, en el caso de las resinas epoxi la cantidad de calor liberada es elevada, ya que el ciclo oxirano, por ser un anillo de tres miembros, presenta una conformación inestable. La entalpía de polimerización del anillo oxirano es de - 94, 5 kJ/mol, que se considera elevada, pues los ciclos más estables con anillos de cinco miembros, por ejemplo, presentan entalpías mucho menores.

La entalpía teórica ($\Delta H_{teórica}$) de polimerización de la resina a analizar se puede calcular a partir de la Ecuación 2.

$$\Delta H_{teórica} = \frac{f \cdot \Delta H_{epoxi}}{PM} \quad (Ec. 2)$$

Donde ΔH_{epoxi} es la entalpía de apertura del anillo oxirano (- 94,5 KJ/mol), f la funcionalidad de la molécula (número de grupos epoxi por molécula de DGEBA) y PM el peso molecular de la DGEBA.

Debido al calor liberado, la reacción de fotocurado se puede estudiar mediante la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). La base principal del DSC y por la que se aplica al curado de termoestables, es porque el flujo de calor ($\partial H/\partial t$) que la técnica de foto- DSC proporciona, está directamente relacionado con la velocidad de reacción mediante la Ecuación 3.

$$R_p = \frac{\partial[M]}{\partial t} = \frac{\partial H/\partial t}{\Delta H_{teórica}} \quad (Ec. 3)$$

Donde $\partial H/\partial t$ es el flujo de calor registrado por el equipo (W/g) y $\Delta H_{teórica}$ (J/g) la entalpía teórica de polimerización de la resina analizada, y cuyo cálculo ha sido ya descrito.

El DSC permite calcular también la conversión de los grupos epoxi en función del tiempo empleando la Ecuación 4.

$$\alpha_t = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{teórica}} \quad (Ec. 4)$$

Donde α_t es la conversión y ΔH_t es la entalpía liberada a cada tiempo (J/g), calculada a partir de la integración del área de la curva obtenida al representar el flujo de calor en el tiempo.

Además, el DSC nos permite calcular también el grado de cristalinidad de las muestras, pues la PCL es un polímero semicristalino, por lo que es capaz de cristalizar en determinadas condiciones. A partir de la entalpía de fusión (ΔH_m) obtenida del DSC, se puede calcular el grado de cristalinidad (X_c) de las muestras utilizando la Ecuación 5.

$$\text{Grado de cristalinidad, } X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,\text{teórico}}(\text{PCL}) \times f(\text{PCL})} \times 100 \quad (\text{Ec. 5})$$

Donde $\Delta H_{m,\text{teórico}}(\text{PCL})$ es el valor de la entalpía de fusión teórica de la PCL 100% cristalina, y $f(\text{PCL})$ la fracción polímero presente en la muestra a analizar.

Fotocalorimetría Diferencial (foto- DSC)

La técnica de foto- DSC permite evaluar in situ el proceso de curado de sistemas fotoiniciados. Se trata de una extensión del DSC estándar, que permite medir el flujo de calor en un material durante y después de exponerse a la luz ultravioleta, midiendo y cuantificando la reacción de fotocurado de dicho material.

El estudio se llevó a cabo empleando el calorímetro anteriormente descrito junto con dos lámparas diferentes. De esta forma, se pudo obtener información acerca de la influencia de la intensidad de la luz ultravioleta sobre el curado. Parte del estudio se realizó empleando el calorímetro acoplado a un accesorio Omnicure Series 2000, provisto de una lámpara UV con un rango de longitudes de onda de

entre 320- 500 nm y una intensidad de 25 mW/m², siendo la intensidad nominal la percibida por las muestras, y cuyos ciclos de encendido y apagado fueron regulados automáticamente por el ordenador del equipo. Mientras que la otra parte del análisis implicó el uso de la lámpara externa UV THORLABS M365LP1; 365 nm descrita anteriormente, la cual no está acoplada al DSC, por lo que el encendido y apagado de la misma se hizo de forma manual.

Aunque el funcionamiento resulta muy parecido al DSC estándar, existen varias diferencias a tener en cuenta en la preparación de las muestras y durante la realización de las medidas. Antes de comenzar el análisis, es necesario precalentar la lámpara de fotocurado durante 30 minutos, aproximadamente, encendiendo el accesorio previamente. De igual modo que en el DSC estándar, se precisan de dos cápsulas de aluminio, una que porte la muestra y la otra vacía de referencia, y se colocan sobre los calefactores. La diferencia está en que estas cápsulas no se cierran (sin tapa), pues justo encima de ellas se coloca bien la sonda que proviene de la lámpara UV y que las irradia, bien la lámpara exterior. En una experiencia de foto- DSC, la muestra se irradia con luz a una determinada longitud de onda (o un espectro de longitudes de onda), obteniendo la señal de DSC durante y después de la irradiación. Estas experiencias se realizan en modo isotérmico, ya que las reacciones ocurren muy rápido. Al igual que en el DSC estándar, la medida se hace bajo atmósfera inerte de nitrógeno, y el fundamento es el mismo, cuantificar el calor adicional que debe suministrarse para que ambas cápsulas estén a la misma temperatura, obteniéndose un termograma con los mismos parámetros que el anterior.

Análisis Termogravimétrico (TGA)

Se trata de una técnica en la que se mide cómo varía la masa de un polímero cuando éste está sujeto a una variación controlada de la temperatura en una atmósfera también controlada. Normalmente, los polímeros exhiben una pérdida de masa, pues suelen degradarse conforme se aumenta la temperatura en

función de la atmósfera utilizada. Esta medida proporciona información acerca de la composición del polímero, su grado de curado, estabilidad térmica, etc.

El corazón del TGA es la balanza, que permite monitorizar continuamente la masa de la muestra que está siendo analizada en función de la temperatura y/o tiempo. El equipo permite detectar la pérdida de masa que ocurre en la muestra, pero no puede establecer la naturaleza de los compuestos volátiles que se generan conforme se da el aumento de la temperatura, para ello es necesario acoplar la termobalanza a otro equipo, como por ejemplo al espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR).

El estudio de TGA se realizó en una termobalanza de la casa TA Instruments, modelo Q- 500, calentando la muestra desde 25 °C hasta 800 °C a 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno. Una vez alcanzado los 800 °C se introdujo aire para eliminar todo el componente orgánico de la muestra.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) ³⁰

La Microscopía Electrónica de Barrido, más conocida como SEM (de sus iniciales en inglés Scanning Electron Microscopy), es una técnica de análisis capaz de ofrecer multitud de información acerca de la superficie de la muestra, y es muy utilizada por sus posibilidades de resolución, magnificación y versatilidad de variantes que hace que pueda ser aplicada a diversidad de muestras.

Se trata de un microscopio electrónico que emplea un haz de electrones para generar una imagen de la muestra, a diferencia del microscopio óptico que emplea fotones. Cuando el haz de electrones impacta sobre la muestra, ésta produce una serie de señales que son recogidas en los diferentes detectores de los que consta el equipo, creando una imagen de la muestra de la que puede obtenerse información topográfica, morfológica, de composición química, de

cristalografía, etc. El microscopio permite mover el haz de electrones por todo el plano XY, lo que permite obtener una imagen completa de la muestra. Además, la resolución que puede alcanzarse por SEM es de hasta 2 nm.

Con este microscopio se analizó la morfología resultante de las mallas obtenidas por electrohilado en disolución. Para ello se empleó el microscopio SEM Hitachi, TM3030Plus; Tabletop Microscope a un voltaje de 15 kV. Se adquirieron imágenes con diferentes magnificaciones, de forma que pudiera verse la morfología de las mallas en diferentes dimensiones. Previamente, todas las muestras fueron doradas con el equipo SC 500 SPUTTER COATER con el fin de conseguir muestras conductoras.

Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)³¹

La Microscopía de Fuerza Atómica, más conocida como AFM (del inglés, Atomic Force Microscopy), es una técnica que permite obtener imágenes mediante una sonda de cualquier tipo de superficies, entre las que se incluyen polímeros, y la principal ventaja es que permite realizar medidas sin necesidad de preparar previamente las muestras a analizar. Además, esta técnica es capaz de proporcionar desde información topográfica hasta propiedades físicas, magnéticas o químicas de la superficie de análisis.

En la AFM, la sonda está unida a una micropalanca flexible que contiene un sensor para medir la flexión que dicha micropalanca experimenta. Esta flexión se registra mediante un haz de láser que se refleja en la parte delantera de la micropalanca para llegar, posteriormente, a un fotodetector. La sonda se pone en contacto con la superficie de la muestra a analizar, siendo capaz de actuar sobre dicha superficie de diferentes modos. En el caso de polímeros semicristalinos, se emplean, normalmente, el modo de contacto y el modo de repiqueteo (tapping). Como su propio nombre indica, el modo contacto mantiene un contacto constante punta- muestra, mientras que en el modo de repiqueteo, la

micropalanca oscila arriba y abajo a una frecuencia resonante, haciendo que la punta esté en contacto intermitente con la muestra. En el modo de contacto, se emplea el control de la posición vertical de la micropalanca para generar la imagen topográfica de la muestra de estudio, en cambio, en el modo de repiqueteo, es la amplitud de la oscilación el parámetro empleado para generar la imagen. Además, para seguir la cristalización de la mayoría de polímeros, es necesario controlar la temperatura de la muestra y, en ciertos polímeros susceptibles a la oxidación e hidrólisis a elevadas temperaturas, se precisa también de un control de la atmósfera de análisis mediante el uso simultáneo de vacío y un gas inerte.

Con el microscopio de fuerza atómica se analizó la morfología cristalina de las mallas obtenidas por electrohilado en disolución. Para ello se utilizó el equipo AFM (Nanoscopie IVa, Digital Instruments) de los Servicios Generales de la UPV/EHU (SGiker) empleando puntas estándar (TESP- V2, Bruker, $f= 320$ kHz, $k= 37$ N.m⁻¹).

6. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos en este proyecto se muestran a continuación para la mezcla DGEBA/PCL 50/50 en cada una de las formas procesadas.

Propiedades térmicas de la mezcla fotocurable preparada en fundido

El primer estudio realizado ha sido el de la mezcla DGEBA/PCL 50/50 obtenida mediante mezclado en fundido, que además ha sido la precursora de las muestras obtenidas mediante Modelado por Deposición Fundida (MDF). La caracterización térmica de esta muestra se ha llevado a cabo mediante DSC estándar, utilizando el protocolo de tres barridos anteriormente descrito y que ha permitido determinar sus propiedades térmicas. Cabe destacar que el estudio que a continuación se expone ha sido realizado con los datos obtenidos únicamente en el primer y segundo barrido, ya que el tercer barrido, correspondiente a un segundo calentamiento, se considera como un "segundo tratamiento" a la muestra. En la Figura 18 se muestra el barrido de calentamiento y enfriamiento para la muestra DGEBA/PCL 50/50 preparada por fundido.

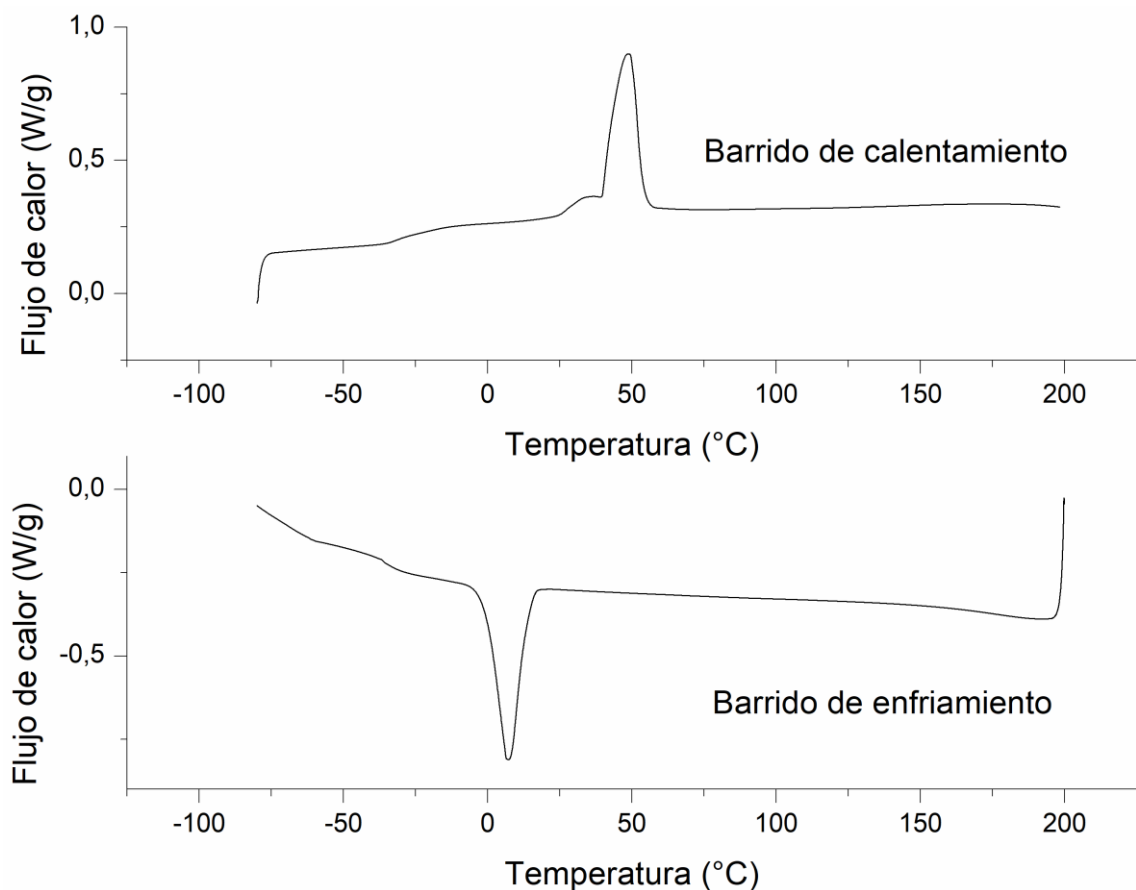


Figura 18. Termogramas DSC obtenidos para la mezcla DGEBA/PCL 50/50 preparada por fundido

Del primer calentamiento (10 °C/min) se obtiene la temperatura de fusión, T_m , y su correspondiente entalpía, ΔH_m , a través de las cuales es posible obtener información acerca de la cristalinidad de la muestra, y además, de ese mismo barrido, se obtiene también la T_g de la mezcla de polímeros. Posteriormente, se muestra el barrido de enfriamiento (10 °C/min) que manifiesta la temperatura de cristalización, T_c , y la entalpía de cristalización, ΔH_c , indicativas de la cristalización de la muestra.

Lo primero que se observa en dichos termogramas, es que la mezcla presenta una T_g de -30 °C, aditiva e intermedia entre las temperaturas de transición vítrea de la PCL y la DGEBA, que son de -62 °C y -19 °C, respectivamente. El segundo barrido, muestra la capacidad de cristalizar que tiene la mezcla. Con el valor numérico de la entalpía de fusión puede cuantificarse el grado de cristalinidad de una muestra

mediante la Ecuación 5, y para la mezcla DGEBA/PCL 50/50 preparada por fundido ha resultado ser del 58 %, aproximadamente.

La DGEBA es el otro polímero que conforma la mezcla. Al tratarse de una resina epoxi, es capaz de sufrir la reacción de reticulación o curado, es decir, es capaz de conferirle a la mezcla la capacidad de formar un polímero termoestable. Sin embargo, los termogramas correspondientes a la mezcla preparada por fundido (Figura 18) no han manifestado ningún tipo de curado residual en el intervalo de temperaturas estudiado. Este hecho indica que la mezcla DGEBA/PCL 50/50 no es capaz de sufrir la reacción de curado por sí sola, sin la acción de la radiación UV.

El Análisis Termogravimétrico (TGA) es la otra técnica que se ha empleado, además del DSC estándar, para evaluar el comportamiento de la muestra en estudio frente a la temperatura. La muestra se ha calentado en la termobalanza desde 25 °C hasta 800 °C a 10 °C/min en nitrógeno, tal y como se ha comentado anteriormente, y el termograma obtenido de dicho análisis se muestra en la Figura 19.

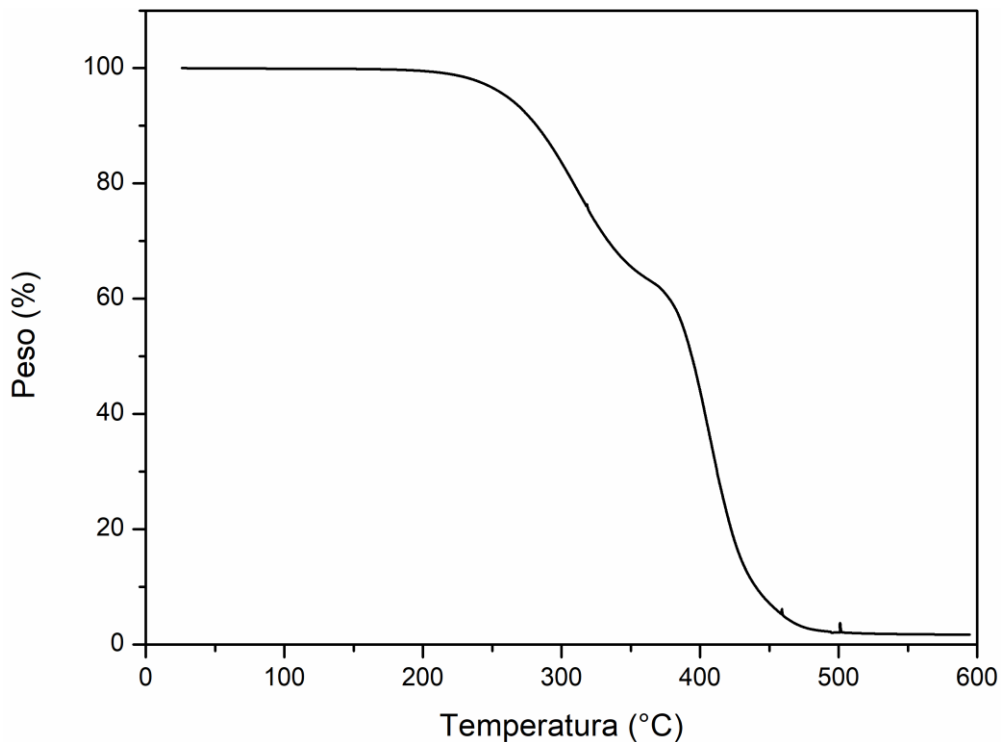


Figura 19. Termograma TGA obtenido para la mezcla DGEBA/PCL 50/50 preparada por fundido

Lo primero que se observa en el termograma, son las dos etapas diferenciadas de pérdida de masa. Esto se debe a que la muestra en estudio es una mezcla formada por dos polímeros, la poli- ϵ - caprolactona y el diglicidil éter de bisfenol A. Aparte de esto, se observa que en torno a 250 °C comienza la degradación térmica de la mezcla DGEBA/PCL 50/50 y, además, alrededor de 350- 400 °C, la mezcla de polímeros pierde la mitad de su masa a causa de la temperatura. Este es el motivo por el que los análisis mediante DSC han sido realizados hasta temperaturas de, como máximo, 350 °C.

Estudio de la cristalinidad de la mezcla DGEBA/PCL en las diferentes formas procesadas

Tal y como se ha comentado anteriormente, la mezcla en estudio ha sido capaz de cristalizar por ser el 50 % (en peso) PCL, que ha transferido su capacidad de formar cristales a la mezcla formada con la DGEBA. Cristalinidad es sinónimo de orden, por lo que resulta de gran interés el estudio de esta propiedad. A continuación, se

analizan los cambios en dicha propiedad que ha sufrido la muestra DGEBA/PCL 50/50 cuando ha sido sometida, por un lado, a un procedimiento de fotocurado, y por otro lado, cuando ha sido procesada mediante la técnica de manufactura aditiva anteriormente descrita.

Sin ningún tipo de tratamiento, la mezcla DGEBA/PCL 50/50 ha mostrado un grado de cristalinidad en torno al 58 %, valor que se ha visto afectado cuando la pieza preparada por mezclado en fundido ha sido fotocurada por el procedimiento anteriormente descrito. Los resultados obtenidos de este estudio mediante la técnica de DSC estándar se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados obtenidos del estudio de la cristalinidad por DSC estándar para la muestra DGEBA/PCL 50/50 sometida a un proceso de fotocurado

Muestra	Barrido de calentamiento (1er barrido)			Barrido de enfriamiento (2do barrido)		Grado de cristalinidad, Xc (%)
	Tg (°C)	ΔH_m (J/g)	Tm (°C)	ΔH_c (J/g)	Tc (°C)	
DGEBA/PCL 50/50 sin curar	-30,84	39,2	48,6	29,8	13,9	57,9
DGEBA/PCL 50/50 tras curado	-	43,0	62,9	12,7	18,1	63,6
DGEBA/PCL 50/50 24h tras curado	-	42,5	66,8	21,1	19,3	62,8
DGEBA/PCL 50/50 72h tras curado	-	47,8	64,4	20,7	20,2	70,6
DGEBA/PCL 50/50 144h tras curado	-	47,1	63,8	22,8	18,5	69,6

Al analizar los resultados de la Tabla 2, se ha observado que el pico de fusión se desplaza a temperaturas superiores en las muestras curadas. Este hecho indica

que la fusión de los cristales de la muestra de estudio ocurre antes si ésta está sin curar. Los valores de ΔH_m y T_m han mostrado una tendencia ascendente con el tiempo tras someter la muestra al procedimiento de fotocurado. Es decir, el proceso de fotocurado ha producido un aumento en la cristalinidad de la poli- ϵ -caprolactona, misma tendencia que la observada por Q. Guo et al., con la diferencia de que, en este caso, el curado ha tenido lugar mediante el empleo de luz UV en vez de con un agente de curado. Por lo tanto, se puede determinar que la cristalinidad de la PCL aumenta cuando la muestra es sometida a un procedimiento de curado, ya sea empleado un agente de curado o luz UV. Además, el retículo de la resina epoxi no impide el ordenamiento de las cadenas de la PCL, sino que hace que cristalice más. Este fenómeno se debe a que la presencia de la resina epoxi sin reticular plastifica la PCL, reduciendo su capacidad de cristalización y, por lo tanto, su T_m y % de cristalinidad. En la muestra curada, la resina epoxi no es capaz de plastificar la PCL, por lo que su capacidad de cristalizar aumenta.

A pesar de la tendencia ascendente mostrada por la muestra en los valores de ΔH_m y T_m , se ha determinado que las propiedades cristalinas de las muestras fotocuradas no varían con el tiempo de almacenamiento de las mismas, permitiéndonos trabajar con la pieza pensando que, a priori, la cristalinidad va a permanecer inalterable. Al igual que para la mezcla obtenida por fundido, se ha cuantificado el grado de cristalinidad (X_c) en cada una de las muestras. Obviamente, el grado de cristalinidad ha aumentado paulatinamente con el tiempo de almacenamiento, pero este aumento no resulta tan significativo como el observado tras irradiar la muestra con luz UV. Se determina, por lo tanto, que el curado ha sido el evento determinante, pues con él ha sido posible conseguir una mayor ordenación en la muestra de estudio. Finalmente, el grado de cristalinidad alcanzado por la muestra ha sido del 70 %, superior al de la muestra DGEBA/PCL 50/50 sin curar.

Con los barridos de enfriamiento realizados sobre la muestra DGEBA/PCL 50/50 sometida al procedimiento de fotocurado, se ha podido determinar que la temperatura de cristalización, T_c , aumenta de forma gradual conforme

evoluciona el curado en la muestra, aunque el mayor cambio en la T_c se haya observado nada más irradiar. Por lo tanto, se determina que a medida que la muestra cura, ésta cristaliza desde el estado fundido a temperaturas cada vez mayores, lo que es de nuevo reflejo de que la resina epoxi curada no puede plastificar la mezcla.

Otro proceso que también ha afectado a la cristalinidad de la muestra ha sido el procesado mediante la técnica de Modelado por Deposición Fundida (MDF). Como se ha explicado anteriormente, para la obtención de las muestras mediante esta técnica ha sido imprescindible alimentar al dispositivo con la muestra en forma de filamento. Los resultados obtenidos tras extruir el hilo se recogen en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados obtenidos del estudio de la cristalinidad por DSC estándar para el hilo extruido obtenido a partir de la mezcla DGEBA/PCL 50/50

Muestra	Barrido de calentamiento (1er barrido)			Barrido de enfriamiento (2do barrido)		Grado de cristalinidad, X_c (%)
	T_g (°C)	ΔH_m (J/g)	T_m (°C)	ΔH_c (J/g)	T_c (°C)	
DGEBA/PCL 50/50 sin curar	-30,84	39,2	48,6	29,7	13,9	57,9
Hilo extruido	-34,22	36,8	43,6	27,7	1,7	54,4
Hilo extruido 24h tras extruir	-33,49	36,9	48,0	23,8	0,7	54,4
Hilo extruido 72h tras extruir	-34,85	36,2	48,8	22,4	-0,1	53,5

El extruido ha producido en la cristalinidad el efecto contrario que el curado, pues como bien muestran los resultados de la Tabla 3, al extruir la muestra la cristalinidad ha disminuido de un 58 % a un 54 %. Este último valor se ha

mantenido constante en la muestra a lo largo de los días, por lo que, como en el anterior análisis, se ha determinado que la cristalinidad de la pieza no varía con el tiempo de almacenamiento de la misma. Además, el primer barrido muestra, también, un ligero descenso en el valor de la temperatura de transición vítrea del hilo extruido respecto a la muestra DGEBA/PCL 50/50 sin curar.

El comportamiento de la temperatura de cristalización, T_c , también ha sido contrario en el extruido y en el curado de la muestra. Mientras que la temperatura de cristalización ha aumentado progresivamente con el curado, la extrusión del hilo ha producido un enorme descenso en la misma. Este fenómeno no es fácil de explicar, ya que tras fundir y destruir la historia térmica, la capacidad de cristalizar del hilo debería ser similar a la de la mezcla. Se considera que en el proceso de obtención del hilo se ha podido producir una ligera reticulación que dificulta la cristalización de la PCL.

El hilo extruido ha sido solamente un paso intermedio para poder obtener las piezas de impresión 3D de geometrías diferentes (Figura 20). Como se acaba de apreciar, el curado y el procesado, realizados por separado, han producido efectos contrarios en la cristalinidad. No obstante, el estudio de estas piezas 3D ha permitido analizar estos dos efectos contrapuestos al unísono en una misma muestra, ya que el hilo extruido ha sido procesado por una técnica de manufactura aditiva para conseguir las piezas 3D, y posteriormente, éstas han sido fotocuradas. Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 4.



Figura 20. Piezas obtenidas por impresión 3D

Tabla 4. Resultados obtenidos del estudio de la cristalinidad por DSC estándar para el disco de impresión 3D obtenido a partir del hilo extruido

Muestra	Barrido de calentamiento (1er barrido)			Barrido de enfriamiento (2do barrido)		Grado de cristalinidad, Xc (%)
	Tg (°C)	ΔH_m (J/g)	Tm (°C)	ΔH_c (J/g)	Tc (°C)	
DGEBA/PCL 50/50 sin curar	-30,84	39,2	48,6	29,7	13,9	57,9
Hilo extruido	-34,22	36,8	43,6	27,7	1,7	54,4
Disco sin curar	-33,40	39,7	48,3	29,1	1,7	58,6
Disco tras curado	-	43,9	65,6	18,3	23,6	66,3
Disco 144h tras curado	-	44,4	67,3	20,4	23,2	65,6

Los resultados han mostrado que la pieza de impresión 3D tiene un grado de cristalinidad similar a la mezcla DGEBA/PCL 50/50 sin curar, en torno al 58 %. Es decir, al extruir el hilo se ha observado un descenso en la cristalinidad de la muestra. Este descenso se atribuye a que en el proceso de obtención del hilo se utilizó una velocidad de enfriamiento superior (se enfrió con aire). Sin embargo, cuando éste ha sido procesado por impresión 3D, se ha recuperado la cristalinidad alcanzando valores similares a los de la muestra DGEBA/PCL 50/50, ya que en

ambas técnicas la velocidad de enfriamiento fue similar (no se utilizó ningún medio de enfriamiento). Posteriormente, en el curado del disco se ha visto un aumento tanto en la temperatura de fusión como de la entalpía de fusión, manteniéndose, luego, constantes con el almacenamiento. Esto es, al curar el disco se ha observado el mismo comportamiento que para la mezcla DGEBA/PCL 50/50 al ser fotocurada. Además, la cristalinidad de la pieza 3D curada ha sido del 65 %, similar a la muestra DGEBA/PCL 50/50 curada.

El curado del disco de impresión 3D ha mostrado el mismo comportamiento en la temperatura de cristalización, T_c , que el observado para la mezcla DGEBA/PCL 50/50 al ser sometida al procedimiento de fotocurado. Es decir, la T_c aumenta gradualmente conforme evoluciona el curado en el disco de impresión 3D, observándose el mayor cambio nada más irradiar la pieza con luz UV, al igual en el los anteriores análisis.

En conclusión, el fotocurado de la mezcla DGEBA/PCL 50/50 produce un aumento tanto en la temperatura de fusión como en la entalpía de fusión de las muestras. La fusión de los cristales se produce a 62- 63 °C y se alcanzan grados de cristalinidad en torno al 70 % en las muestras curadas, a diferencia de la muestra sin curar, en la que la fusión se da en torno a 48 °C y la cristalinidad alcanzada es un 10 % menor que en la muestra fotocurada. El fotocurado también produce un aumento en la T_c de las muestras, independientemente de la forma en que se encuentren. Por otro lado, cuando la mezcla preparada por fundido es extruida, ocurre lo contrario, la cristalinidad disminuye hasta un 54 %. Esta disminución del 3- 4 % puede deberse a la mayor velocidad de enfriamiento empleada, ya que se ha enfriado con aire. Esta velocidad da como resultado una cinética de cristalización rápida y, habitualmente, impredecible, y es por eso por lo que la formación de nuevos cristales está impedida. A pesar de este descenso en la cristalinidad al extruir la muestra, puede considerarse que la PCL sigue manteniendo un elevado porcentaje de cristales. Además, en ambos procesos, curado y extrusión, el mayor cambio en las propiedades cristalinas ocurre nada más realizar dichos procesos, ya que después estas propiedades permanecen inalterables con el tiempo de almacenamiento. Finalmente, el análisis de la pieza

de impresión 3D, indica que el proceso de fotocurado es más determinante que el procesado en la cristalinidad de las muestras.

Estudio del fotocurado de la mezcla DGEBA/PCL en las diferentes formas procesadas

Hasta ahora los únicos resultados mostrados del efecto del curado han sido para evaluar su efecto en la cristalinidad de la muestra. A continuación se estudia el fotocurado de manera detallada. Para ello, se exponen y analizan los datos de curado extraídos de las diferentes técnicas empleadas en el análisis de la muestra DGEBA/PCL 50/50 en sus diferentes formas procesadas.

La técnica de FTIR- ATR ha permitido realizar una primera aproximación del curado evaluando el área de la banda de 915 cm^{-1} (Figura 21), ya que muestra si el curado se da y si éste evoluciona en el tiempo. Asimismo, la Tabla 5 recoge los resultados extraídos de los espectros infrarrojos realizados sobre la muestra DGEBA/PCL 50/50 sin curar y fotocurada con el procedimiento descrito en el Apartado 5.

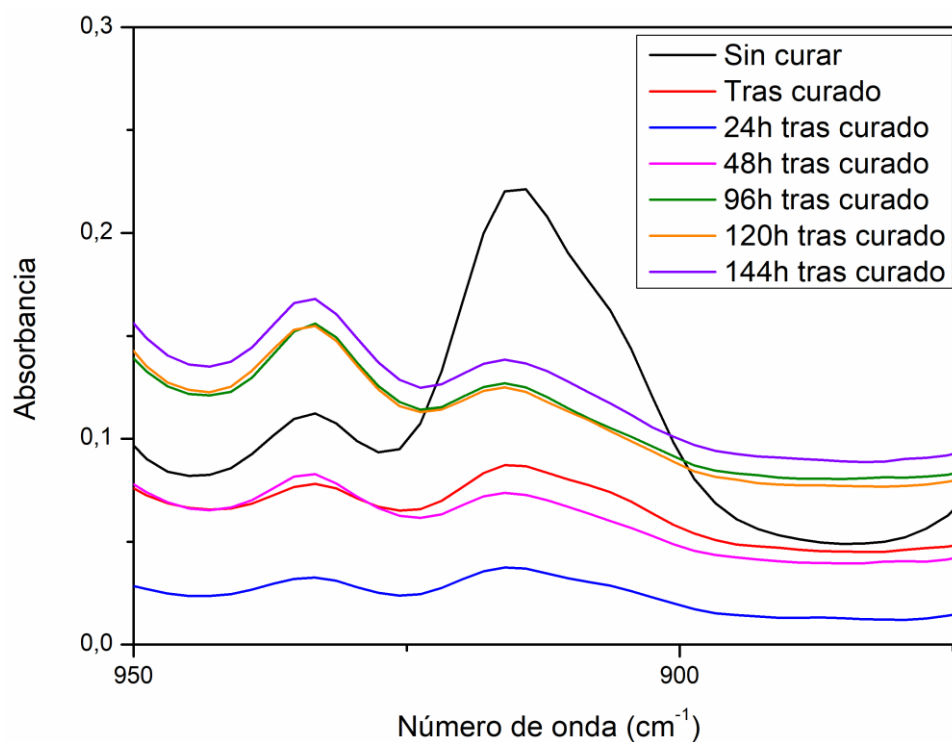


Figura 21. Evolución del área de la banda de 915 cm^{-1} con el fotocurado para la mezcla DGEBA/PCL 50/50

Tabla 5. Resultados de la técnica de FTIR- ATR para el proceso de fotocurado de la mezcla DGEBA/PCL 50/50

Muestra	Grado de conversión (%)
DGEBA/PCL 50/50 sin curar (t_0)	0
DGEBA/PCL 50/50 tras curado	62,1
DGEBA/PCL 50/50 24h tras curado	64,6
DGEBA/PCL 50/50 48h tras curado	80,7
DGEBA/PCL 50/50 96h tras curado	90,4
DGEBA/PCL 50/50 120h tras curado	89,6
DGEBA/PCL 50/50 144h tras curado	88,3

Lo primero que se observa es que el área de la banda de 915 cm^{-1} , característica del grupo oxirano que tiene la DGEBA, disminuye con los días tras haber irradiado la muestra, como bien se muestra en la Figura 21. Esto significa que el curado tiene lugar cuando la muestra se irradia con luz UV, pues anteriormente se ha visto que a falta de este estímulo de irradiación no se da ninguna reacción de curado en la muestra. Para cuantificar la conversión (Tabla 5) de curado alcanzada por la muestra se ha empleado la Ecuación 1. La mezcla DGEBA/PCL 50/50 ha mostrado una tendencia al alza del grado de conversión con el tiempo, sin llegar a alcanzarse el curado completo (100 %). A pesar de ello, el máximo de curado alcanzado ha sido del 88 %, considerándose un valor elevado. Cabe destacar que el mayor cambio en la conversión de curado ha ocurrido justo al irradiar la muestra con luz UV, ya que se ha pasado de una conversión del 0 a un 62 % de curado, siendo la irradiación el evento más destacado. Se ha demostrado, también, que en condiciones ambientales el curado sigue evolucionando en la muestra, como es característico en aquellos sistemas capaces de curar por fotopolimerización catiónica y que emplean sales con aniones no nucleofílicos como fotoiniciadores.

Esta misma muestra ha sido analizada, también, mediante el calorímetro diferencial de barrido, obteniéndose los termogramas que se muestran en la Figura 22.

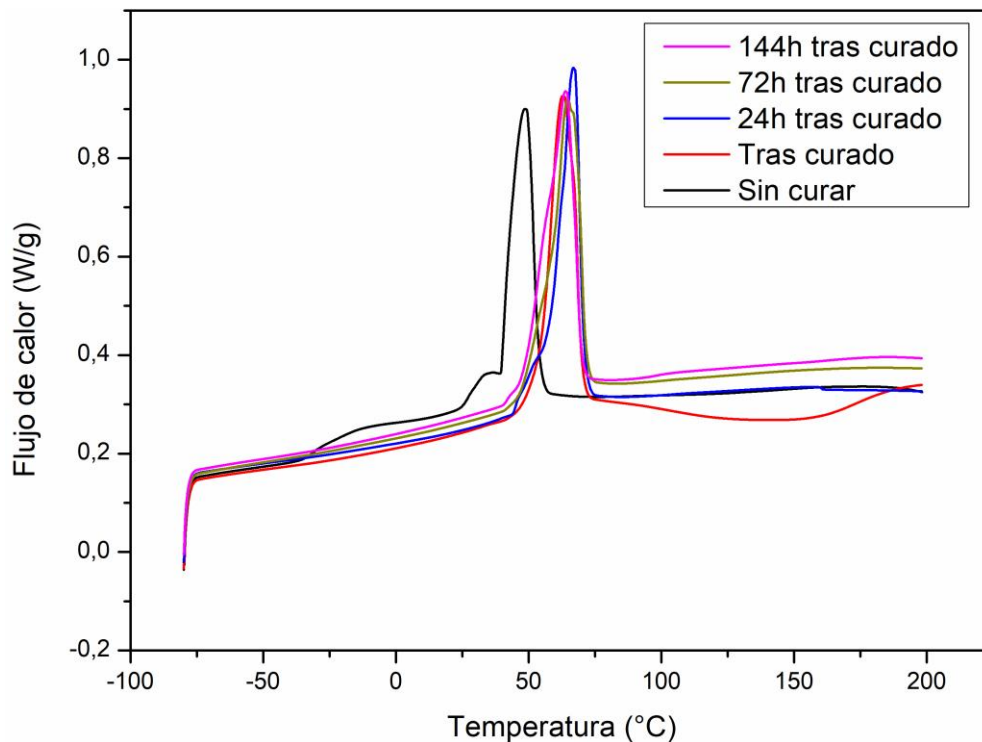


Figura 22. Termogramas obtenidos de la técnica de DSC estándar para el proceso de fotocurado de la mezcla DGEBA/PCL 50/50

En el primer barrido de la muestra DGEBA/PCL 50/50 tras curar, se observa una exoterma centrada a 120 °C, que puede ser asociada a un curado residual de la muestra, lo que quiere decir que el fotocurado, una vez iniciado, sigue activo. Este hecho, que se ha observado también en los resultados obtenidos por la técnica de FTIR- ATR, puede ser debido a la baja nucleofilicidad que el anión de la sal de yodo presenta, que reduce los procesos de terminación y hace que el curado siga activo tras haber irradiado la muestra con luz UV. Sin embargo, este curado residual ha disminuido con el tiempo, ya que la exoterma de curado ha desaparecido con los días tras haber sido irradiada la muestra. Mediante la Ecuación 4 se ha cuantificado en un 8,7 % el curado residual presente en la muestra, considerándose un valor bajo.

La evolución del curado en las piezas obtenidas por impresión 3D se ha realizado de forma similar. La Figura 23 muestra cómo evoluciona la banda característica del grupo oxirano que tiene la DGEBA a medida que ocurre el fotocurado,

mientras que la Tabla 6 muestra los resultados extraídos de dichos espectros de FTIR-ATR.

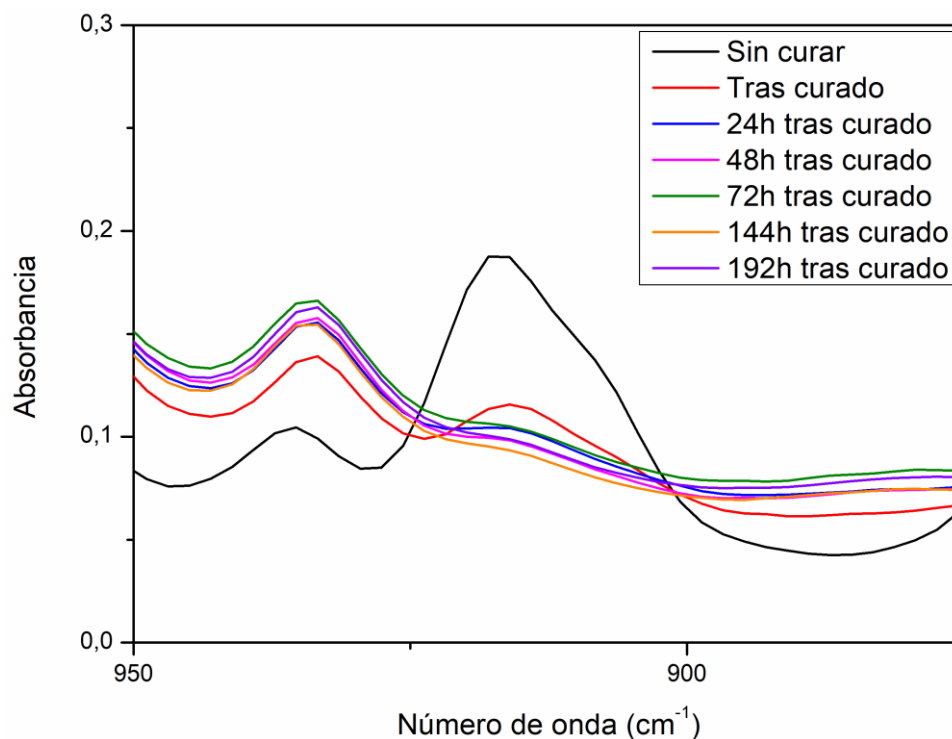


Figura 23. Evolución del área de la banda de 915 cm^{-1} con el fotocurado para el disco de impresión 3D

Tabla 6. Resultados de la técnica de FTIR- ATR para el proceso de fotocurado del disco obtenido mediante impresión 3D

Muestra	Grado de conversión (%)
Disco impresión 3D sin curar (t_0)	0
Disco impresión 3D tras curado	78,0
Disco impresión 3D 24h tras curado	94,7
Disco impresión 3D 48h tras curado	98,1
Disco impresión 3D 72h tras curado	99,0
Disco impresión 3D 144h tras curado	100,0

Al igual que en la mezcla original, el mayor cambio en el curado de la pieza 3D se ha observado nada más irradiar la misma. Sin embargo, el grado de conversión alcanzado ha sido mayor que en la muestra sin procesar, obteniéndose alrededor del 78 % de conversión nada más irradiar, un 10 % más de conversión que en la muestra inicial. La misma tendencia se ha visto en el curado final alcanzado por el disco, ya que se ha alcanzado el curado completo.

Una primera deducción general que se puede extraer, tanto en el estudio de la cristalinidad por la técnica de DSC estándar como en el estudio del curado mediante FTIR-ATR, es que el mayor cambio en las propiedades de una muestra sometida a un proceso de fotocurado como el realizado en el presente trabajo, se da justo en el momento en el que la muestra en estudio es fotocurada.

El disco de impresión 3D también se ha analizado mediante el DSC estándar, consiguiéndose los termogramas que se muestran en la Figura 24.

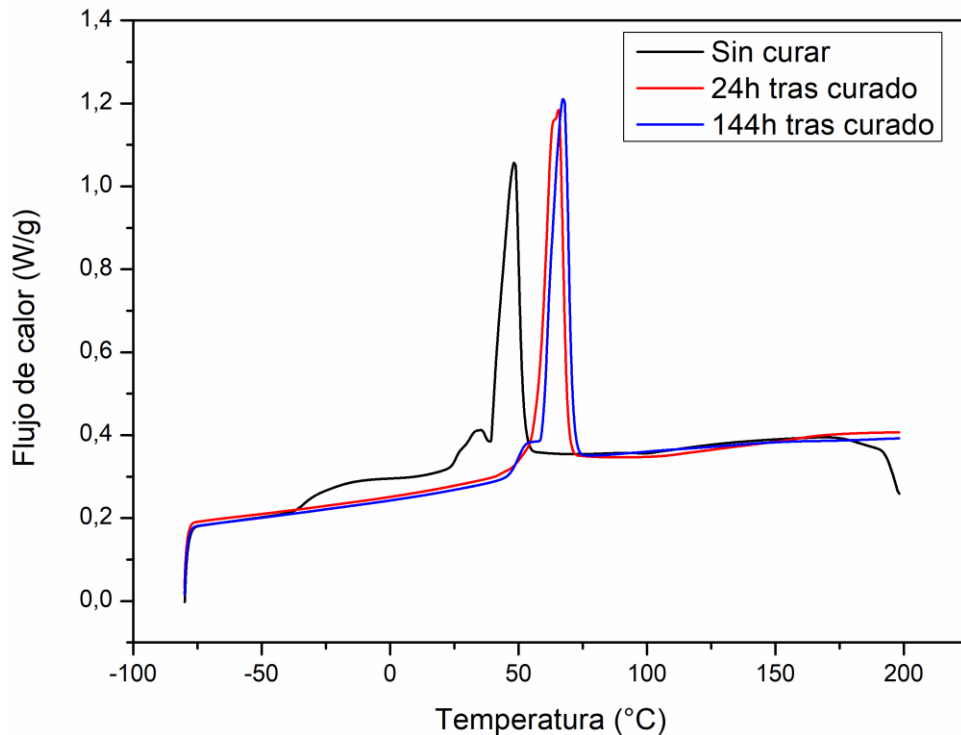


Figura 24. Termogramas obtenidos de la técnica de DSC estándar para el proceso de fotocurado del disco obtenido por impresión 3D

Como en la muestra original, en el disco de impresión 3D se ha observado un curado residual en torno a 100- 120 °C nada más ser irradiado, pero la diferencia con la muestra DGEBA/PCL 50/50 es que, en este caso, el curado residual ha sido mínimo, del 1,6 %.

Por lo tanto, y como conclusión de estos dos análisis, se puede determinar que la muestra en estudio, independientemente de la forma en que se encuentre, es capaz de dar lugar a la reacción de curado únicamente cuando se irradia con luz UV, ya que la sal de yodo solamente genera la especie activa de la fotopolimerización catiónica al ser irradiada. Sin embargo, esta reacción de curado no es igual para las diferentes formas en las que se dispone la muestra. Por un lado, se determina que la muestra preparada por fundido no llega a alcanzar un curado del 100 %, mientras que la misma muestra procesada mediante una técnica de manufactura aditiva sí alcanza el curado completo. Después de 144h tras haber sido fotocurada, la muestra DGEBA/PCL 50/50 mezclada en fundido alcanza una conversión de curado del 80 %, dándose por concluido el curado,

mientras que la pieza de impresión 3D alcanza el 100 % de conversión para ese mismo tiempo. Además, ambas muestras manifiestan un curado residual nada más ser irradiadas por luz UV, lo que indica que el curado sigue todavía activo, si bien éste va disminuyendo con el paso del tiempo en ambas muestras. Éste curado residual es de un 8- 9 %, aproximadamente, en la muestra preparada por fundido, mientras que en la muestra procesada es mínimo, entre el 1- 2 % de curado residual. Se demuestra, por lo tanto, que las sales de yodo son capaces de continuar con el proceso de curado en ambas muestras tras haber sido irradiadas con luz UV, consiguiéndose así conversiones mayores. No obstante, la diferencia expresada por ambas muestras en los valores de curado puede ser debida a que se produzca una ligera reticulación durante el proceso de obtención del hilo, tal y como han mostrado los resultados expuestos anteriormente. El espesor de las muestras también podría ser el origen de estas diferencias en los valores de curado. Mientras que en las piezas de impresión 3D se fija un espesor de 1 mm en el equipo y se consiguen piezas uniformes, la obtención por fundido de la mezcla DGEBA/PCL 50/50 se realiza depositando la misma entre dos bandejas con papel sulfurado, lo que da lugar a una muestra con espesores irregulares, entre 1 y 3 mm, aproximadamente.

La técnica de foto- DSC ha permitido evaluar, también, el proceso de fotocurado "in situ", es decir, sobre las muestras "vírgenes/sin curar". Como ya se ha comentado anteriormente, esta técnica permite obtener resultados de dicho proceso en periodos cortos de tiempo, lo que supone una ventaja importante sobre el estudio del fotocurado en el DSC estándar. En la Figura 25 se muestran el flujo de calor y la velocidad de polimerización (R_p) para el fotocurado de la mezcla DGEBA/PCL 50/50 en sus diferentes formas procesadas para una isoterma de 20 minutos a una temperatura de 25 °C.

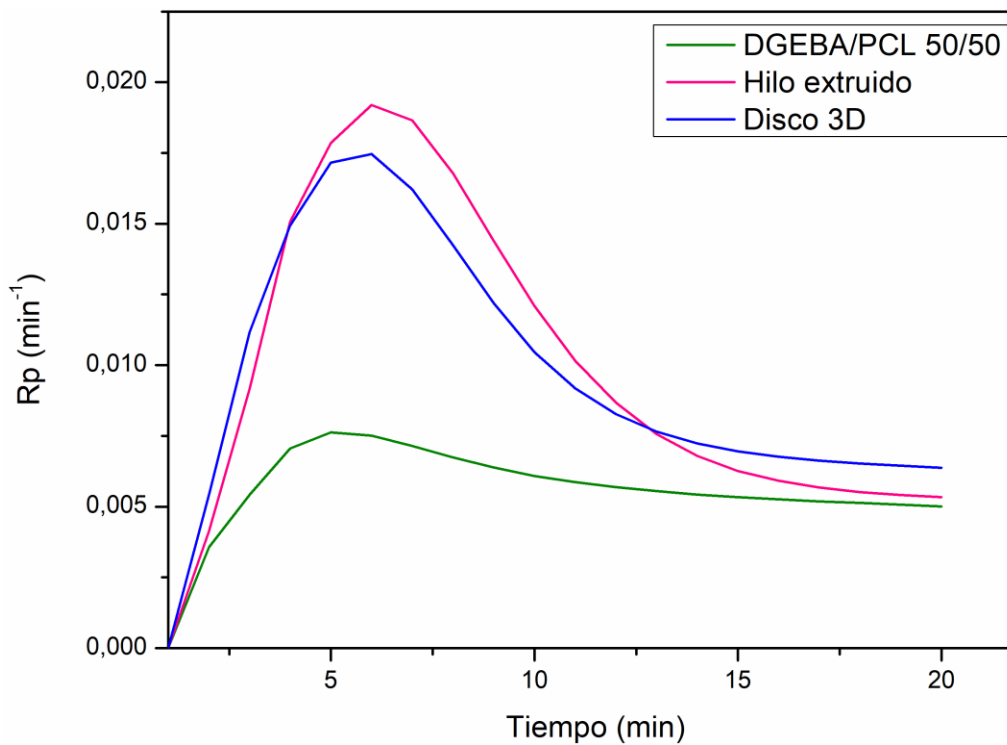
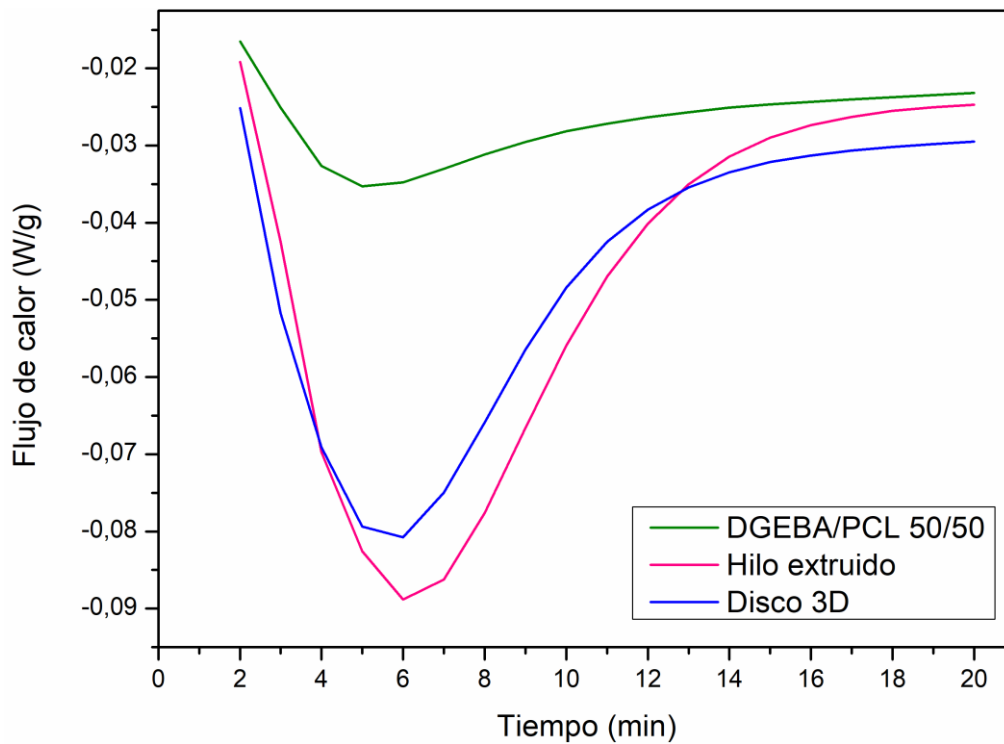


Figura 25. Flujo de calor y velocidad de polimerización (Rp) para el fotocurado de la mezcla DGEBA/PCL 50/50 en sus diferentes formas procesadas

Los resultados obtenidos de la técnica de foto-DSC reafirman lo comentado anteriormente para el fotocurado. Primero, se ha observado que la mezcla

DGEBA/PCL 50/50 preparada por fundido experimenta menor curado que esa misma muestra sometida a una técnica de procesado. Esto es, la muestra procesada da lugar a mayores valores de conversión de curado. Pero además de alcanzar mayores conversiones, el curado es más rápido, como bien se aprecia en la gráfica de la velocidad de polimerización. Los resultados obtenidos por foto-DSC han ratificado de manera cualitativa los determinados por DSC estándar. Sin embargo, al calcular la conversión de estas muestras mediante la Ecuación 4, los resultados observados han sido totalmente diferentes a los observados en el DSC estándar. La muestra DGEBA/PCL 50/50 mezclada en fundido ha dado, como resultado de esta experiencia de foto-DSC, una conversión del 3,2 %, muy lejos de la conversión del 88 % determinada en la técnica de FTIR-ATR. Si que se ha visto, al igual que se ha visto anteriormente, que las muestras procesadas han experimentado una conversión mayor que la muestra original, pero los valores obtenidos del foto-DSC han sido muy diferentes a los obtenidos mediante el espectrómetro infrarrojo. En este caso, el hilo ha dado lugar a una conversión del 10,7 %, mientras que el disco de impresión 3D ha alcanzado un 8,4 % de conversión.

Por lo tanto, lo que sí puede corroborarse con este estudio, es que las muestras procesadas dan lugar a un curado mayor que las muestras sin procesar y, además, éste ocurre más rápido en dichas muestras. Sin embargo, los resultados indican que debe existir otra diferencia en el proceso de curado de las muestras analizadas por FTIR-ATR con respecto a las muestras analizadas por foto-DSC. Así, hay que considerar que las lámparas utilizadas en ambos casos presentan características diferentes, lo que podría estar en el origen de estas diferencias.

Además de la diferencia en la intensidad de luz UV que cada una de las lámparas emplea, conviene recordar que la lámpara UV manual (THORLABS M365LP1; 365 nm) es monocromática, mientras que la lámpara incorporada en el DSC es policromática. Por este motivo, se han analizado dos muestras idénticas DGEBA/PCL 50/50 con las dos lámparas UV diferentes y con un mayor tiempo de irradiación, más concretamente con una isoterma de 40 minutos a una temperatura de 25 °C. La Figura 26 muestra el flujo de calor y la velocidad de

polimerización para el fotocurado de esta muestra con las dos lámparas UV empleadas para una isoterma de 40 minutos.

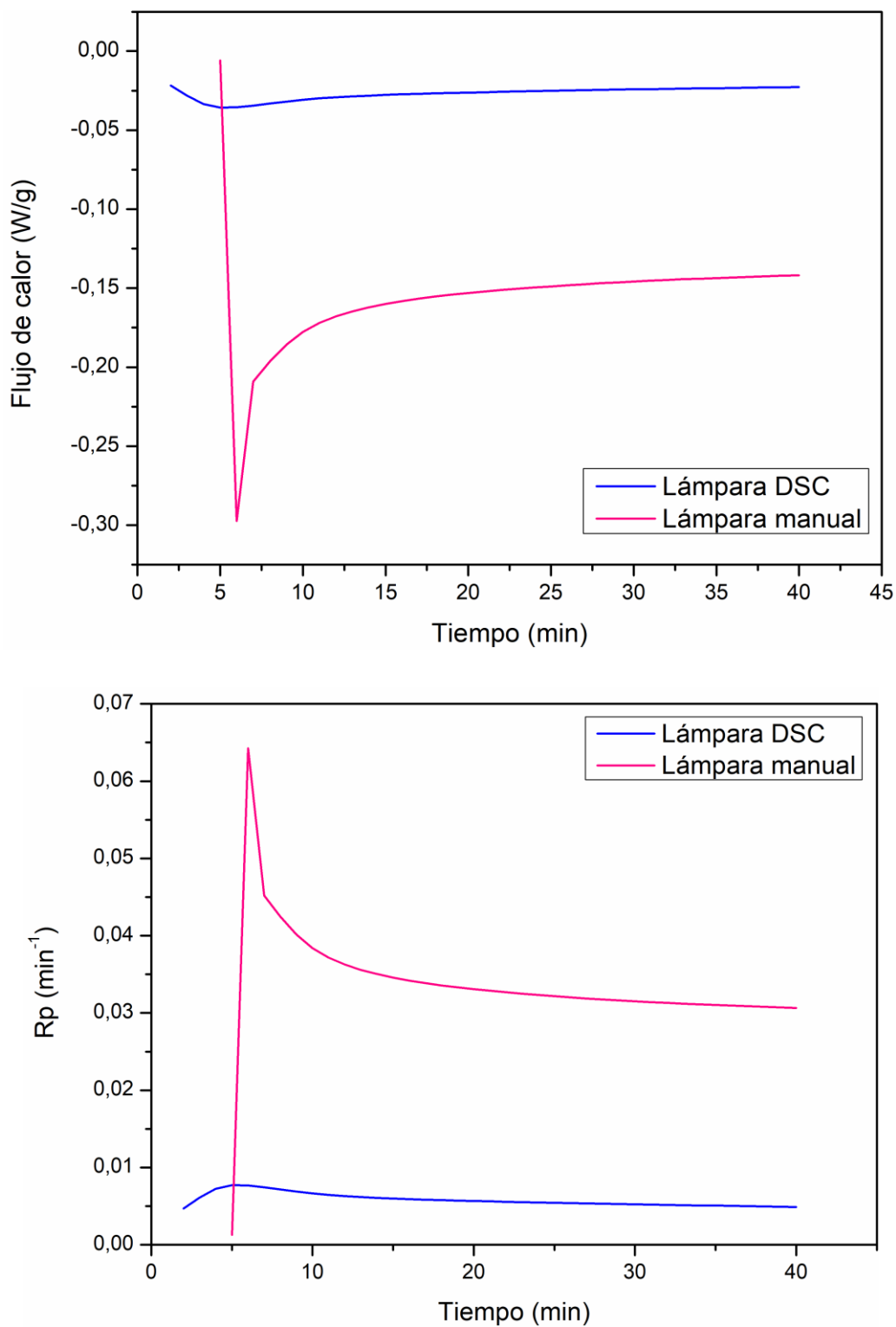


Figura 26. Flujo de calor y velocidad de polimerización (R_p) para el fotocurado de la mezcla DGEBA/PCL 50/50 con dos lámparas UV diferentes

Como bien puede apreciarse en la Figura 26, el empleo de una lámpara u otra en el fotocurado de la muestra en estudio ha dado lugar a diferencias importantes. La muestra irradiada con la lámpara que incorpora el calorímetro diferencial de barrido ha experimentado un curado muy pequeño, mientras que el fotocurado de la muestra irradiada con la lámpara manual ha sido mucho mayor y, además, más rápido. La conversión alcanzada por la muestra fotocurada con la lámpara manual ha sido del 68,8 %, un valor bastante alto en comparación con los obtenidos en las anteriores experiencias de foto- DSC, y teniendo en cuenta de que se trata de la muestra mezclada por fundido, que ya ha demostrado ser la que menos cura. Se ha calculado la intensidad de irradiación de la lámpara manual, resultando ser de 4 mW/cm^2 . También se ha comparado el efecto que tiene el tiempo de irradiación en la muestra, pues en esta experiencia las muestras se han irradiado el doble de tiempo que las de la experiencia foto- DSC anterior. La conversión que ha alcanzado la muestra irradiada con la lámpara del DSC ha sido del 4,4 %, un valor que no dista mucho del 3,2 % obtenido en el análisis foto- DSC anterior para la muestra DGEBA/PCL 50/50, en el que la isoterma ha sido de 20 minutos en lugar de 40 minutos. Es decir, no ha habido mucha influencia del tiempo de irradiación en el grado de conversión.

Por lo tanto, se puede concluir que la lámpara UV con la que se irradia la muestra es un factor muy importante a tener en cuenta en la capacidad de curado de la misma, ya que se pueden obtener conversiones muy altas si se emplea la intensidad y longitud/longitudes de onda adecuada. Por el contrario, el tiempo de irradiación de la luz UV no parece tener una gran influencia en el grado de conversión alcanzado.

En definitiva, del análisis del fotocurado de la mezcla DGEBA/PCL 50/50 preparada por fundido, puede determinarse que la muestra en estudio, independientemente de la forma en la que se encuentre, es capaz de dar lugar a la reacción de curado únicamente cuando se irradia con luz ultravioleta, ya que el fotoiniciador genera la especie activa de la fotopolimerización catiónica cuando es irradiado. Una vez iniciada la fotopolimerización, el curado es capaz de seguir

evolucionando incluso en ausencia de luz UV, es decir, en condiciones ambientales. Sin embargo, existen diferentes factores que hacen que la reacción de curado no sea igual en todas las muestras examinadas. Por un lado, se ha visto que la forma en la que se encuentra la muestra influye en el proceso de fotocurado, ya que las diferentes técnicas de caracterización nos han permitido determinar que las muestras procesadas mediante impresión 3D dan lugar a una conversión de curado mayor que la muestra DGEBA/PCL 50/50 obtenida por mezclado en fundido. Todo nos lleva a pensar a que estas diferencias en la conversión de curado se deben o bien a un pre- curado que ocurre durante el proceso de obtención del hilo, o bien a los diferentes espesores de las muestras analizadas. Por otro lado, se ha determinado que la intensidad UV con la que se irradia la muestra de estudio influye significativamente en la conversión de curado de la misma, obteniéndose conversiones elevadas a mayores intensidades de luz ultravioleta y en periodos cortos de tiempo.

Estudio de la morfología de las mallas obtenidas por electrohilado en disolución

Con el fin de evaluar el proceso de electrohilado en disolución de la mezcla DGEBA/PCL 50/50, todas las disoluciones preparadas con las diferentes concentraciones en sólidos han sido electrohiladas en las condiciones de flujo y voltaje anteriormente descritas, y posteriormente, han sido fotocuradas como el resto de muestras de este trabajo. En la Figura 27 se muestra una de las mallas obtenidas tras la recogida de muestra mediante esta técnica durante 8 horas y tras haber sido fotocurada.



Figura 27. Malla obtenida para la disolución del 20 % en sólidos tras ser electrohilada durante 8 horas y, posteriormente, fotocurada

Además de la obtención de las mallas, la recogida de muestra sobre los “soportes metálicos” antes citados, permite analizar la morfología de dichas mallas mediante las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

La Figura 28 muestra una vista general de las morfologías de las cuatro mallas con diferentes concentraciones tras haber sido irradiadas con luz UV durante una hora, pues la magnificación de todas ellas es x500, la más pequeña de todas las empleadas y que permite ver el entramado casi en su totalidad.

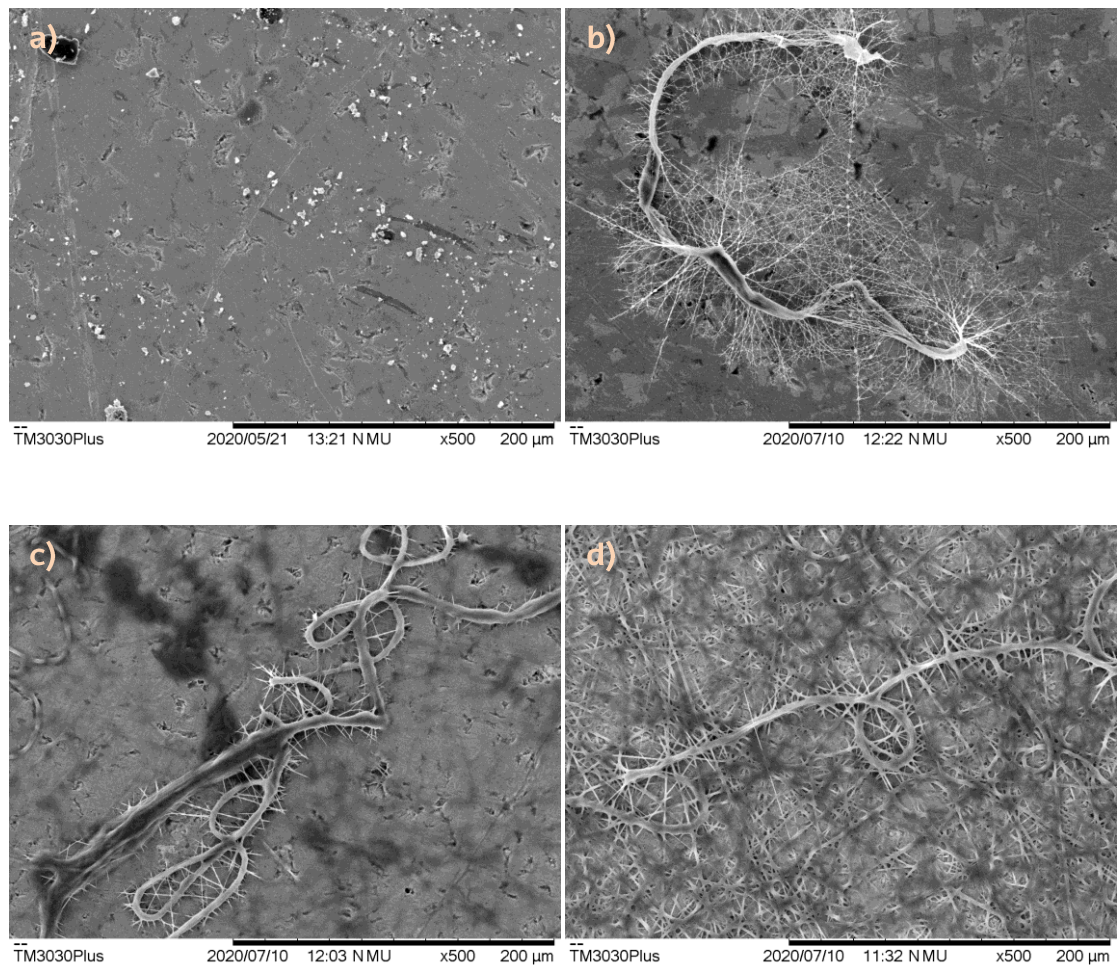


Figura 28. Morfología de las mallas del proceso de electrohilado obtenidas por SEM para las disoluciones con concentración en sólidos del: a) 5 %; b) 10 %; c) 15 % y d) 20 %

Lo primero a destacar es que las imágenes obtenidas no muestran la claridad esperada. Esto puede ser debido a que la evaporación de los disolventes empleados no ha sido completa, lo que ha dado lugar a la formación de un filme en el colector que deforma y/o disuelve las fibras obtenidas, haciendo que estas tengan mayor diámetro debido al ensanchamiento que experimentan. Y es que hay que tener en cuenta que la dimetilformamida (DMF) tiene un alto punto de ebullición (153 °C). Según los resultados obtenidos por Zuo et al., el empleo de altos flujos puede ser la causa por la que la evaporación del disolvente y el secado de las fibras poliméricas haya sido menos efectivo. A pesar de ello, las imágenes permiten realizar un análisis de las mallas obtenidas para la mezcla en estudio, que se detalla a continuación.

La Figura 28 muestra, además de lo arriba comentado, que la disolución con una concentración del 5 % en sólidos no es capaz de formar fibras, sino que forma gotas. Se deduce, por lo tanto, que no hay concentración de sólidos suficiente para que ocurran los enmarañamientos, dando lugar al fenómeno de electrovaporización en lugar del electrohilado. Sin embargo, al aumentar la concentración sí se observa, en principio, el fenómeno de electrohilado. A priori, la disolución con concentración del 10 % parece formar fibras. No obstante, al observar esta misma malla a mayores ampliaciones (Figura 29), se observa una morfología de fibras con gotas, muy típica del electrohilado. Esta morfología no se observa para las disoluciones con concentración de sólidos mayor (15 y 20 %), que hilan a la perfección formando fibras bien definidas, en ausencia de gotas.

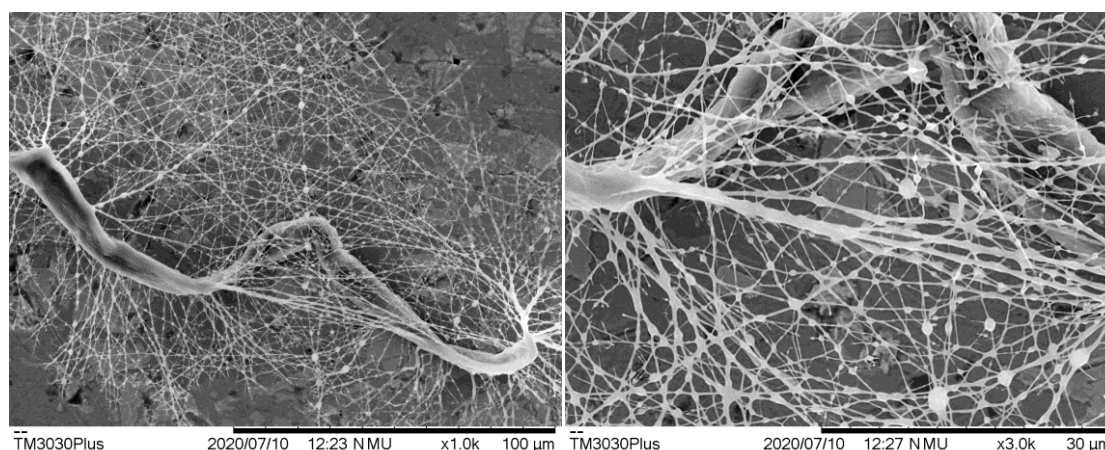


Figura 29. Morfología de las mallas de la disolución al 10 % en sólidos obtenida por SEM con magnificaciones de x1000 y x3000, respectivamente

Otro fenómeno que también se aprecia en la Figura 28, es que las disoluciones del 10 y 15 % en sólidos no forman tantas fibras como lo hace la disolución con una concentración en sólidos del 20 %, y a su vez, la disolución del 10 % no forma tantas fibras como lo hace la del 15 %. Además, a medida que aumenta la cuantía de las fibras, éstas están más interconectadas entre sí, como bien puede observarse en la malla del 20 % en sólidos. La Figura 30 expone claramente cómo las mallas del 15 y 20 % en sólidos forman fibras bien definidas, sin ninguna gota.

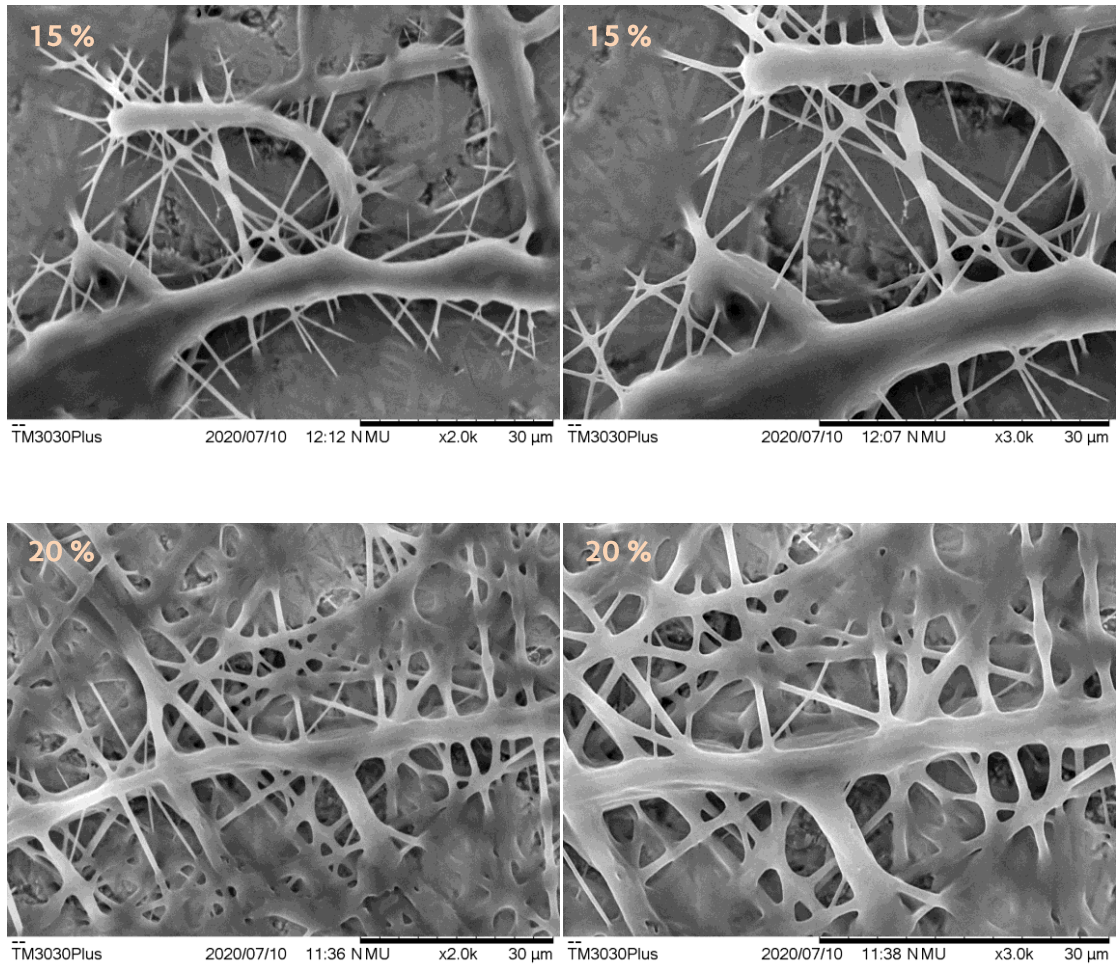


Figura 30. Morfología de las mallas de las disoluciones al 15 y 20 % en sólidos obtenidas por SEM con magnificaciones de x2000 y x3000, respectivamente

Además de lo hasta ahora comentado, en ambas mallas, tanto en la del 15 % como en la del 20 % en sólidos, se aprecian fibras de diferentes tamaños. Más concretamente, se observa una fibra gruesa sobre la que nacen numerosas fibras de diámetro más pequeño. La Figura 30 muestra, además, que a medida que aumenta la concentración de sólidos, el diámetro de las fibras aumenta, ya que el tamaño de las fibras en la malla con concentración en sólidos del 15 % es menor que en la del 20 %. Este es el resultado esperado, pues la mezcla DGEBA/PCL 50/50 procesada mediante electrohilado en disolución ha sido previamente estudiada por diversos investigadores del grupo.^{32, 33} Aproximadamente, el diámetro de las fibras pequeñas en la malla al 15 % en sólidos es de 5- 8 μm , mientras que en la

malla al 20 % en sólidos es de 10- 20 μm . Las fibras gruesas tienen un diámetro de 40- 42 μm en la malla con concentración en sólidos del 15 %, y de 44- 55 μm en la malla con concentración en sólidos del 20 %.

De este análisis se determina, por lo tanto, el valor de la Concentración Mínima de Hilado, que para la mezcla DGEBA/PCL 50/50 se encuentra entre el 10- 15 % en sólidos, ya que al 10 % las fibras están formadas por numerosas gotas, mientras que al 15 % de concentración las fibras que se observan son completamente uniformes. También se determina que a medida que aumenta la concentración de sólidos en la disolución, se forman mayor número de fibras y más interconectadas entre sí, y además, el tamaño de las fibras también aumenta al aumentar la concentración. Es decir, se ratifica que la viscosidad es la principal determinante del diámetro y de la morfología de las fibras, pues a medida que aumenta la viscosidad de la disolución, las fibras presentan diámetros mayores, menos defectos en forma de gotas y son más uniformes. No obstante, una viscosidad elevada puede obstaculizar la salida del flujo de la solución polimérica por la aguja, hecho que no ha ocurrido en este caso para la concentración del 20 % en sólidos, la de mayor viscosidad. Se establece, por lo tanto, que la concentración del 20 % en sólidos tiene la capacidad de formar fibras deseada, obteniéndose de dicha disolución fibras continuas y uniformes.

Una vez determinada la Concentración Mínima de Hilado, y tras haber establecido que las mallas con concentraciones del 15 y 20 % en sólidos forman fibras bien definidas, se analiza cómo es la morfología cristalina de las fibras formadas. Para ello se ha utilizado la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), y las imágenes obtenidas de dicha técnica se muestran en la Figura 31.

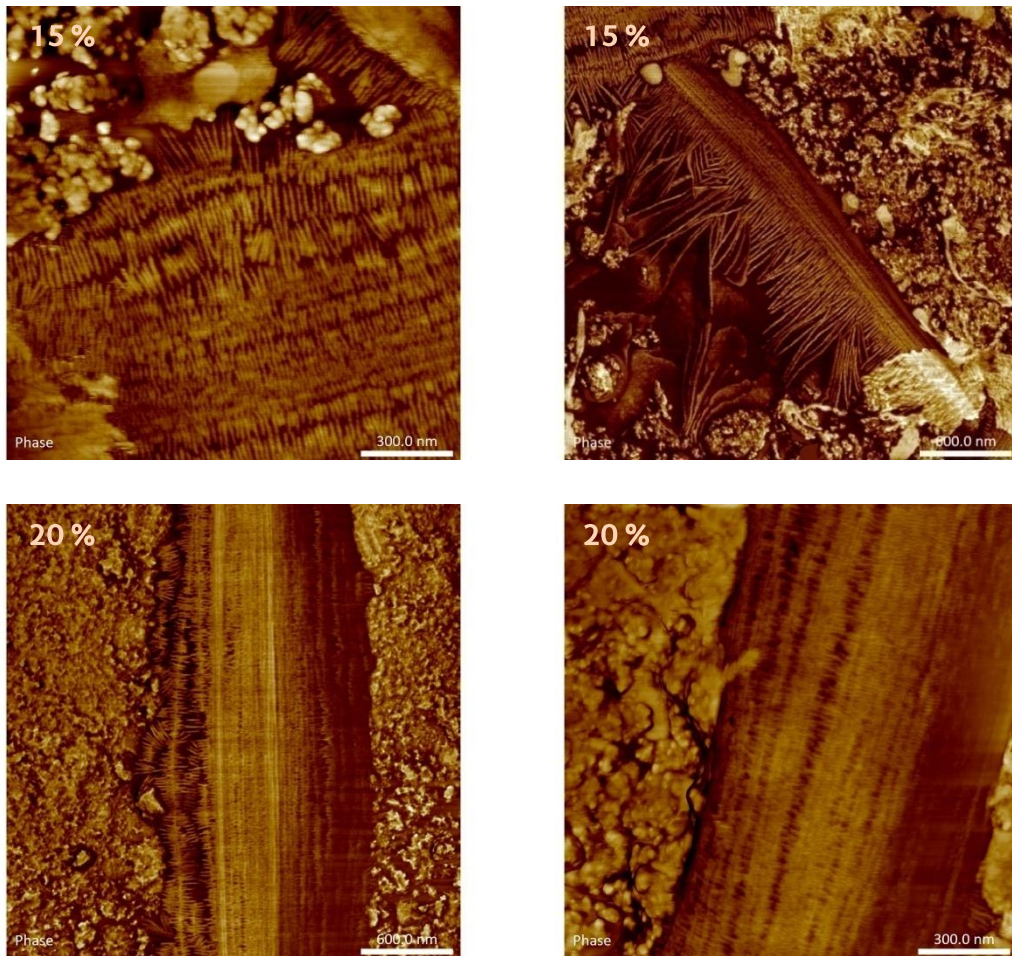


Figura 31. Morfología de las mallas de la disolución al 15 y 20 % en sólidos obtenidas por AFM, todas ellas correspondientes a imágenes de fase

Observando la Figura 31, conviene recordar la morfología Shish- Kebab previamente estudiada en la tesis *Materiales con memoria de forma a partir de mezclas fotopolimerizables epoxi- PCL* (Jesús Álvaro Iregui), y que es habitual en polímeros procesados mediante esta técnica de electrohilado en disolución. En este tipo de morfología, las cadenas extendidas y orientadas por el flujo constituyen el Shish, y es el primer estadio que se observa si el polímero que se está estudiando va a dar lugar a esta morfología. La segunda etapa corresponde a la formación de los Kebabs, lamelas que crecen en perpendicular al Shish. El Shish tiene que ser capaz proporcionar puntos de nucleación para que puedan formarse los Kebabs. Se demuestra que para la mezcla de polímeros DGEBA/PCL 50/50, las mallas capaces de formar fibras bien definidas y estables, es decir, las de concentraciones del 15 y 20 % en sólidos, dan lugar a este tipo de morfología tan

característica. La Figura 32 corresponde a una ampliación de las imágenes obtenidas por AFM para las mallas con concentraciones del 15 y 20% en sólidos, y en ellas se ilustra la morfología Shish- Kebab.

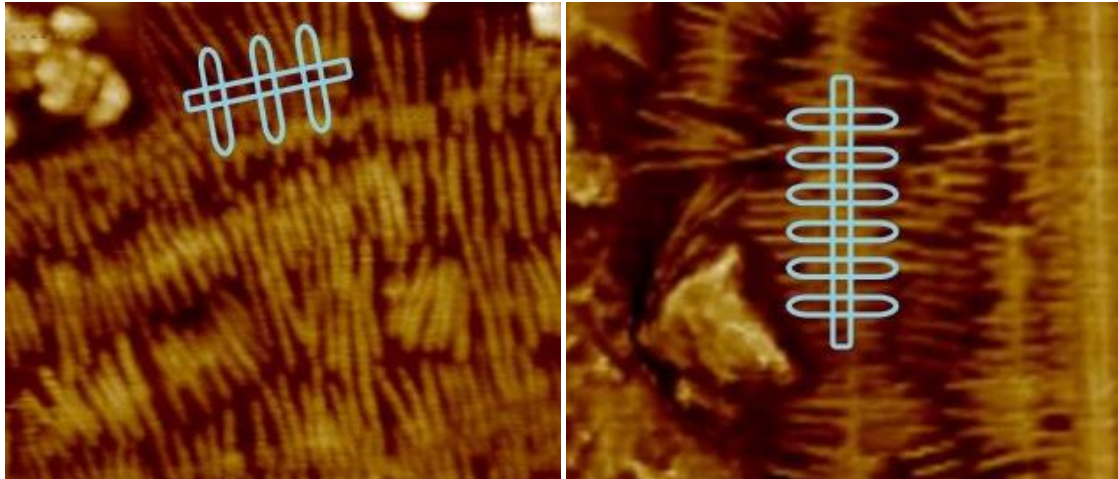


Figura 32. Esquema de la morfología Shish- Kebab para las mallas de la disolución al 15 y 20 % en sólidos, respectivamente, obtenidas por AFM y correspondientes a imágenes de fase

La Figura 32 muestra la morfología Shish- Kebab que presentan las fibras obtenidas mediante electrohilado en disolución para las mallas al 15 y 20% en sólidos. Se observa el "primer hilo" formado, correspondiente al Shish, y es el hilo central que se forma por el alineamiento de las cadenas en la dirección paralela a la del flujo. A partir de él subyacen el resto de "hilos", que crecen en dirección perpendicular a la del flujo y que corresponden a los Kebabs. La formación de esta morfología se debe, por un lado, al flujo inducido por la técnica de electrohilado en disolución, y por otro lado, a las cadenas regulares y orientadas de la poli- ϵ -caprolactona, presente en las disoluciones en un 50 % (en peso) y que, por lo tanto, se considera una proporción suficiente para que se dé la formación de la morfología Shish- Kebab en las mallas capaces de formar hilos bien definidos y estables.

Las conclusiones generales que se extraen en cuanto a la morfología de la mezcla DGEBA/PCL 50/50 son: que la Concentración Mínima de Hilado se encuentra entre el 10- 15 % en sólidos, y que a mayor concentración de sólidos, mayor es el número de fibras que se forman, más interconectadas están entre sí y mayor es el diámetro de dichas fibras. Es decir, se ratifica que la viscosidad es la principal determinante del diámetro y morfología de las fibras. Sin embargo, las fibras formadas para la concentración del 10 % no se consideran completamente estables, pues están formadas por un gran número de gotas. Esto no ocurre para las fibras formadas a partir de las disoluciones del 15 y 20 % en sólidos, que son continuas, más uniformes y están bien definidas, de ahí que sean capaces de dar lugar a la morfología Shish- Kebab. Por lo tanto, se concluye también que para las disoluciones capaces de formar fibras estables, como son las de concentraciones del 15 y 20 % en sólidos, la PCL presente en un 50 % en peso es suficiente para la formación de la morfología tan característica denominada Shish- Kebab.

Estudios pendientes de hacer

El 14 de marzo de 2020, se declaró el estado de alarma debido a la crisis sanitaria ocasionada por el COVID- 19. El laboratorio de Análisis de Polímeros se vio obligado a cerrar, impidiéndonos la asistencia al mismo a los estudiantes de grado hasta principios de julio. Como consecuencia de esto, en este Trabajo de Fin de Grado no han podido completarse todos los estudios programados. A continuación se detallan aquellos que han quedado pendientes de hacer:

- a) El proceso de electrohilado en disolución aumentando la distancia aguja-colector y/o modificando el flujo, para verificar si de esta forma la evaporación del disolvente resulta más efectiva, ya que las fibras anteriormente obtenidas se deformaban por la presencia del disolvente no evaporado. Asimismo, exponer las muestras al aire del extractor de la campana durante un periodo más largo de tiempo, teniendo en cuenta que en los estudios realizados las muestras han estado en torno a 15- 18 horas expuestas a dicho aire.

- b) El análisis mediante DSC de las fibras electrohiladas en disolución y el estudio de la reacción de fotocurado sobre las mismas, por lo que no se han podido comparar las propiedades de las muestras obtenidas mediante esta técnica con las de Modelado por Deposición Fundida (MDF).

- c) Un análisis en profundidad de la morfología Shish- Kebab, así como determinar si esta morfología persiste tras un tratamiento con calor.

- d) El estudio de la morfología cristalina presentada por los discos obtenidos por impresión 3D, no pudiéndose comparar la morfología de estos discos con la morfología Shish- Kebab obtenida mediante electrohilado en disolución.

- e) El procesado de la mezcla DGEBA/PCL 50/50 mediante electrohilado en fundido, resultando imposible comparar la mezcla DGEBA/PCL 50/50 mediante las tres técnicas de procesado inicialmente planteadas. La mezcla en estudio iba a ser procesada en colaboración con CIC nanoGune, quienes han desarrollado un equipo (NovaSpider Prolab 3D) de electrohilado en fundido para la obtención de nanofibras. Esta impresora 3D es la única que combina las técnicas de MDF, electrohilado en disolución y electrohilado en fundido en un mismo equipo, y es capaz de trabajar en un rango de temperaturas hasta 350 °C y con un voltaje máximo de 30 kV. Este equipo permite fabricar composites 3D de fibras de polímeros para aplicaciones en medicina regenerativa, energía, sector textil, etc. En la Figura 33 se muestra una de las mallas de electrohilado en fundido que se obtuvo con anterioridad y que fue estudiada en la tesis *Materiales con memoria de forma a partir de mezclas fotopolimerizables epoxi- PCL (Jesús Álvaro Iregui)*,

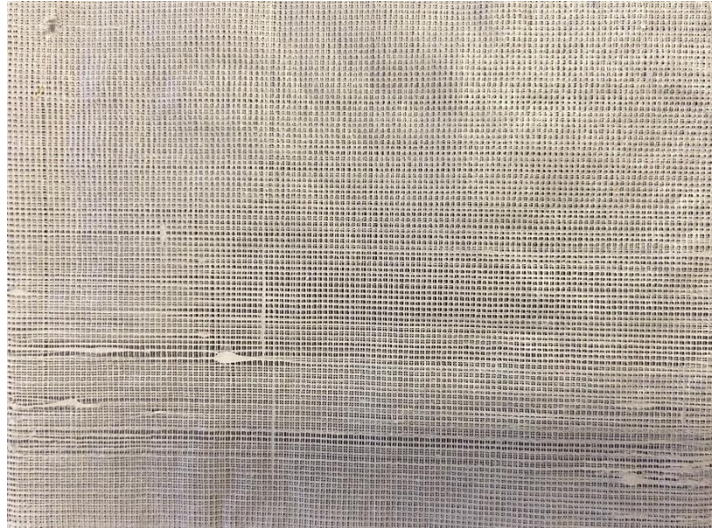


Figura 33. Malla obtenida con anterioridad mediante la técnica de electrohilado en fundido para la mezcla DGEBA/PCL 50/50

7. CONCLUSIONES

Tras haber analizado los resultados obtenidos en este proyecto se han llegado a las conclusiones siguientes:

- a) La mezcla DGEBA/PCL 50/50 obtenida por mezclado en fundido ha formado una mezcla con una Tg de - 30 °C, aproximadamente, intermedia entre la Tg de cada uno de los componentes puros. Además, la mezcla ha sido capaz de cristalizar, pues el 50 % en peso de la misma es PCL, que es semicristalina y que le confiere su capacidad de formar cristales a la mezcla de estudio. Inicialmente, la mezcla ha presentado un grado de cristalinidad del 58 %, similar al de la PCL. La DGEBA, el otro polímero que conforma la muestra, confiere a la mezcla la capacidad de sufrir la reacción de reticulación o curado, ya que se trata de una resina epoxi, lo que hace que puedan conseguirse mezclas de polímeros termoestables. Sin embargo, se ha determinado que la mezcla original es incapaz de sufrir la reacción de curado por sí sola, sin la acción de la radiación UV. Asimismo, se ha determinado que en torno 250 °C, comienza la degradación térmica de la mezcla DGEBA/PCL 50/50, perdiendo la mitad de su masa a causa de la temperatura alrededor de 350- 400 °C.

- b) El grado de cristalinidad de la muestra inicial se ha visto afectado al someter dicha muestra bien a un procedimiento de curado o bien a una técnica de procesamiento de manufactura aditiva, produciendo efectos contrarios en la cristalinidad cuando la muestra ha sido sometida a cada uno de estos procesos por separado. Mientras que con el fotocurado se ha alcanzado una cristalinidad del 70 %, con la extrusión la cristalinidad ha disminuido hasta un 54 %. Sin embargo, en ambas experiencias se ha visto que el mayor cambio en las propiedades de la muestra se da nada más irradiar la misma con luz UV, o justo tras extruirla, ya que con el almacenamiento el cambio en el grado de cristalinidad ha sido mínimo. Además, la Tm de las muestras curadas ha aumentado respecto a la muestra sin curar, es decir, los cristales formados en la muestra funden a

mayores temperaturas cuando ésta ha sido curada. El curado también ha aumentado la T_c de forma gradual, haciendo que las muestras cristalicen desde el estado fundido a mayores temperaturas con la evolución del mismo. Estos cambios en la T_m y T_c no se han visto para la muestra procesada. Además de estos dos estudios, se ha realizado un tercer análisis en el que la misma muestra ha sido sometida a curado y procesado, es decir, el hilo extruido se ha procesado mediante la técnica de impresión 3D y, posteriormente, ha sido fotocurado. Esta última experiencia nos ha permitido determinar que el fotocurado es más relevante que el procesado, pues el efecto en la cristalinidad de esta muestra ha resultado ser el mismo que el manifestado por la mezcla únicamente sometida al procedimiento de fotocurado.

- c) La reacción de curado ha sido estudiada en la muestra preparada por fundido y en las diferentes formas en las que se ha dispuesto la misma. La primera conclusión extraída de este estudio, es que es imprescindible irradiar la mezcla, o las formas derivadas de ésta, con luz ultravioleta para que ocurra la reacción de curado. Es decir, la mezcla DGEBA/PCL 50/50 es capaz de fotocurar. Además, se ha demostrado que en condiciones ambientales el curado sigue evolucionando en la muestra, como es característico en los sistemas que curan por fotopolimerización catiónica y emplean sales con aniones no nucleofílicos como fotoiniciadores. Sin embargo, esta reacción de curado no ha sido igual en las diferentes muestras estudiadas. Se ha determinado, en primer lugar, que las muestras sometidas a una técnica de manufactura aditiva dan lugar a una conversión de curado mayor que la muestra preparada por fundido, y además, más rápidamente. Y, en segundo lugar, se ha determinado que la intensidad de la luz UV con la que se irradia la muestra influye significativamente en la conversión de curado de la misma, consiguiéndose mayores conversiones con mayores intensidades de luz ultravioleta.
- d) En cuanto a la morfología de las mallas del proceso de electrohilado en disolución, lo primero que se ha determinado ha sido el valor de la

Concentración Mínima de Hilado, encontrándose entre el 10- 15 % en sólidos para la mezcla en estudio, ya que las fibras obtenidas de la disolución del 10 % están formadas por numerosas gotas, mientras que la del 15 % en sólidos forma fibras bien definidas. Además, se ha observado que a mayor concentración en sólidos, se forman mayor número de fibras, más interconectadas entre sí y con mayores diámetros. Es decir, se ha ratificado que la viscosidad es la principal determinante del diámetro y de la morfología de las fibras. Como consecuencia, las fibras formadas a partir de las disoluciones del 15 y 20 % en sólidos, han dado lugar a la morfología Shish- Kebab, y se ha considerado que la proporción presente de PCL ha sido suficiente para la formación de esta morfología.

8. BIBLIOGRAFÍA

- 1 Tema 5: Reacciones de sustitución nucleofílica. (2019). En M.J. Fernández (Comp.), *Química Macromolecular* (pp. 13- 15). Universidad del País Vasco.
- 2 Jin, F. L., Li, X., & Park, S. J. (2015). Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 29, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.026>
- 3 Sangermano, M., Razza, N., & Crivello, J. V. (2014). Cationic UV-curing: Technology and applications. *Macromolecular Materials and Engineering*, 299(7), 775–793. <https://doi.org/10.1002/mame.201300349>
- 4 Pozos Vazquez, C. (2000). Desarrollo de recubrimientos híbridos fotocurables epoxi- acrílicos usando la sal de p-benzoildifeniliodoniohexafluorofosfato como fotoiniciador [Tesis doctoral, Centro de Investigación en Química Aplicada]. <http://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1025/153>
- 5 Tema 2: Polimerización en etapas. Introducción. (2019). En M.J. Fernández (Comp.), *Química Macromolecular* (pp. 30- 31). Universidad del País Vasco.
- 6 Woodruff, M. A., & Hutmacher, D. W. (2010). The return of a forgotten polymer - Polycaprolactone in the 21st century. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 35(10), 1217–1256. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.04.002>

- 7 Guo, Q., & Zheng, H. (1999). Crystallization kinetics of thermosetting polymer blends of poly(ϵ -caprolactone) and unsaturated polyester resin. *Journal of Applied Polymer Science*, 74(2), 322–327. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19991010\)74:2<322::aid-app13>3.3.co;2-w](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19991010)74:2<322::aid-app13>3.3.co;2-w)
- 8 Guo, Q., Harrats, C., Groeninckx, G., Reynaers, H., & Koch, M. H. J. (2001). Miscibility, crystallization and real-time small-angle X-ray scattering investigation of the semicrystalline morphology in thermosetting polymer blends. *Polymer*, 42(14), 6031–6041. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00093-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00093-3)
- 9 Beltrán Rico, M., & Marcilla Gomis, A. (2012). *Tecnología de polímeros: Procesado y propiedades*. Universidad de Alicante.
- 10 López Carrasquero, F. (2004) *Fundamentos de Polímeros*. Universidad de Los Andes. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2573.0000>
- 11 Coreño- Alonso, J., & Méndez- Bautista, M.T. (2010). Relación estructura-propiedades de polímeros. *Educación Química*, 21(4), 291–299. [http://dx.doi.org/10.1016/S0187-893X\(18\)30098-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0187-893X(18)30098-3)
- 12 Somani, R. H., Yang, L., Zhu, L., & Hsiao, B. S. (2005). Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts. *Polymer*, 46(20), 8587–8623. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.06.034>

- 13 Liu, S., Zhang, F., Zheng, G., Dai, K., & Liu, C. (2016). Direct microscopic observation of shish-kebab structure in high-temperature electrospun iPP fibers. *Materials Letters*, 172, 149–152. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.02.111>
- 14 Dargazany, R., Khiêm, V. N., Poshtan, E. A., & Itskov, M. (2014). Constitutive modeling of strain-induced crystallization in filled rubbers. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 89(2). <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.89.022604>
- 15 Wendel, B., Rietzel, D., Ku, F., Feulner, R., & Schmachtenberg, E. (n.d.). *Additive Processing of Polymers*. 799–809. <https://doi.org/10.1002/mame.200800121>
- 16 Ngo, T. D., Kashani, A., Imbalzano, G., Nguyen, K. T. Q., & Hui, D. (2018). Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering*, 143(December 2017), 172–196. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>
- 17 Stansbury, J. W., & Idacavage, M. J. (2016). 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities. *Dental Materials*, 32(1), 54–64. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.09.018>
- 18 Popescu, D., Zapciu, A., Amza, C., Baci, F., & Marinescu, R. (2018). FDM process parameters influence over the mechanical properties of polymer specimens: A review. *Polymer Testing*, 69(April), 157–166. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.05.020>

- 19 Zahera, M. (2012). La Fabricación Aditiva, tecnología avanzada para el diseño y desarrollo de productos. En Resúmenes-Abstracts del XVI Congreso Internacional de Ingeniería de Proyectos, celebrado en Valencia del 11 al 13 de julio de 2012 (pp. 2088- 2098). <https://www.aepro.com/es/repository/func-startdown/3870/lang,es-es/>
- 20 Kai, D., Liow, S. S., & Loh, X. J. (2015). Biodegradable polymers for electrospinning: Towards biomedical applications. *Materials Science and Engineering, C(45)*, 659–670. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.04.051>
- 21 Reneker, D. H., & Chun, I. (1996). Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology*, 7(3), 216–223. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/7/3/009>
- 22 Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M., & Ramakrishna, S. (2003). A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 63(15), 2223–2253. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00178-7](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00178-7)
- 23 Duque Sánchez, L. M., Rodríguez, L., & López, M. (2014). Electrospinning: The Nanofibers Age. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 14(1), 10-27. <http://www.ehu.es/reviberpol/pdf/ENE13/duque.pdf>
- 24 Shenoy, S. L., Bates, W. D., Frisch, H. L., & Wnek, G. E. (2005). Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: Good solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit. *Polymer*, 46(10), 3372–3384. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.03.011>

- 25 Bittner, A. (2019). Electrospinning de péptidos y proteínas para fibras ultrafinas. *CIC Network, Diciembre (19)*, 14- 17. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.25107.22566>
- 26 Sill, T. J., & von Recum, H. A. (2008). Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials*, 29(13), 1989–2006. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.01.011>
- 27 Iregui Gómez, J.A. (2020). *Materiales con memoria de forma a partir de mezclas fotopolimerizables epoxi- PCL* [Tesis doctoral, Universidad del País Vasco].
- 28 Velandia, J. (2018). Identificación de polímeros por espectroscopía infrarroja. *Revista Ontare*, 5. <https://doi.org/10.21158/23823399.v5.n0.2017.2005>
- 29 Menczel , J.D., & Prime, R.B. (2009) *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*. Wiley.
- 30 Clavijo, J. (2013). Caracterización de materiales a través de medidas de microscopía electrónica de barrido (SEM). *Elementos*, 3. <https://doi.org/10.15765/e.v3i3.420>
- 31 Hobbs, J. K., Farrance, O. E., & Kailas, L. (2009). How atomic force microscopy has contributed to our understanding of polymer crystallization. *Polymer*, 50(18), 4281–4292. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.06.021>

- 32 Iregui, A., Irusta, L., Llorente, O., & Martin, L. (2017). Electrospinning of cationically polymerized epoxy / polycaprolactone blends to obtain shape memory fibers (SMF). *European Polymer Journal*, 94(March), 376–383. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.07.026>
- 33 Iregui, A., Irusta, L., Martin, L., & González, A. (2019). Analysis of the process parameters for obtaining a stable electrospun process in different composition epoxy/poly ϵ -Caprolactone blends with shape memory properties. *Polymers*, 11(3). <https://doi.org/10.3390/polym11030475>

9. ANEXO

Caracterización de los materiales de partida

Poli- ε- caprolactona (PCL)

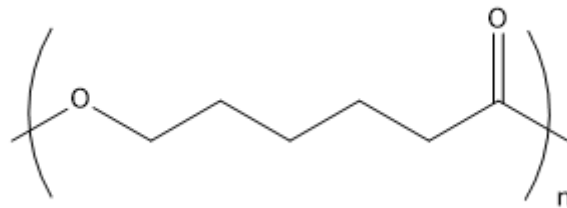


Figura A.1. Estructura química de la poli- ε- caprolactona

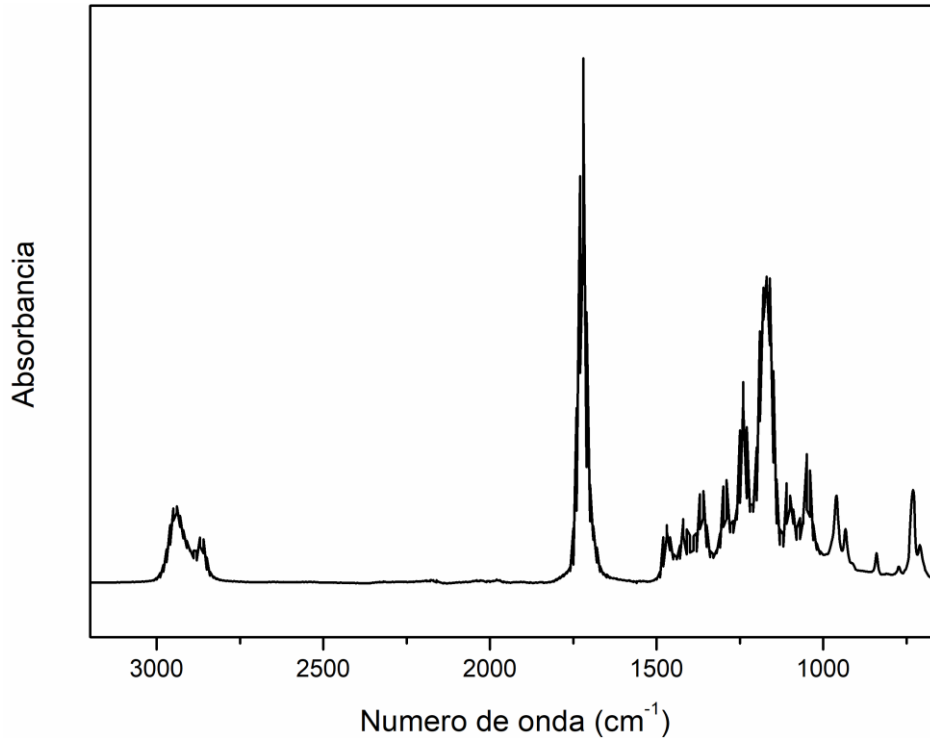


Figura A.2. Espectro infrarrojo de la poli- ε- caprolactona por FTIR- ATR

Tabla A.1. Asignación de las bandas características de la poli- ϵ -caprolactona por FTIR-ATR

Número de onda (cm ⁻¹)	Vibración
< 3000	Tensión C-H (alifática)
1725	Tensión C=O
1460	Deformación -CH ₂ simétrica (tijera)
1250	Tensión C-O-C asimétrica
1180	Tensión C-O-C simétrica
730	Deformación o.o.p -CH ₂ (CH ₂) ₃

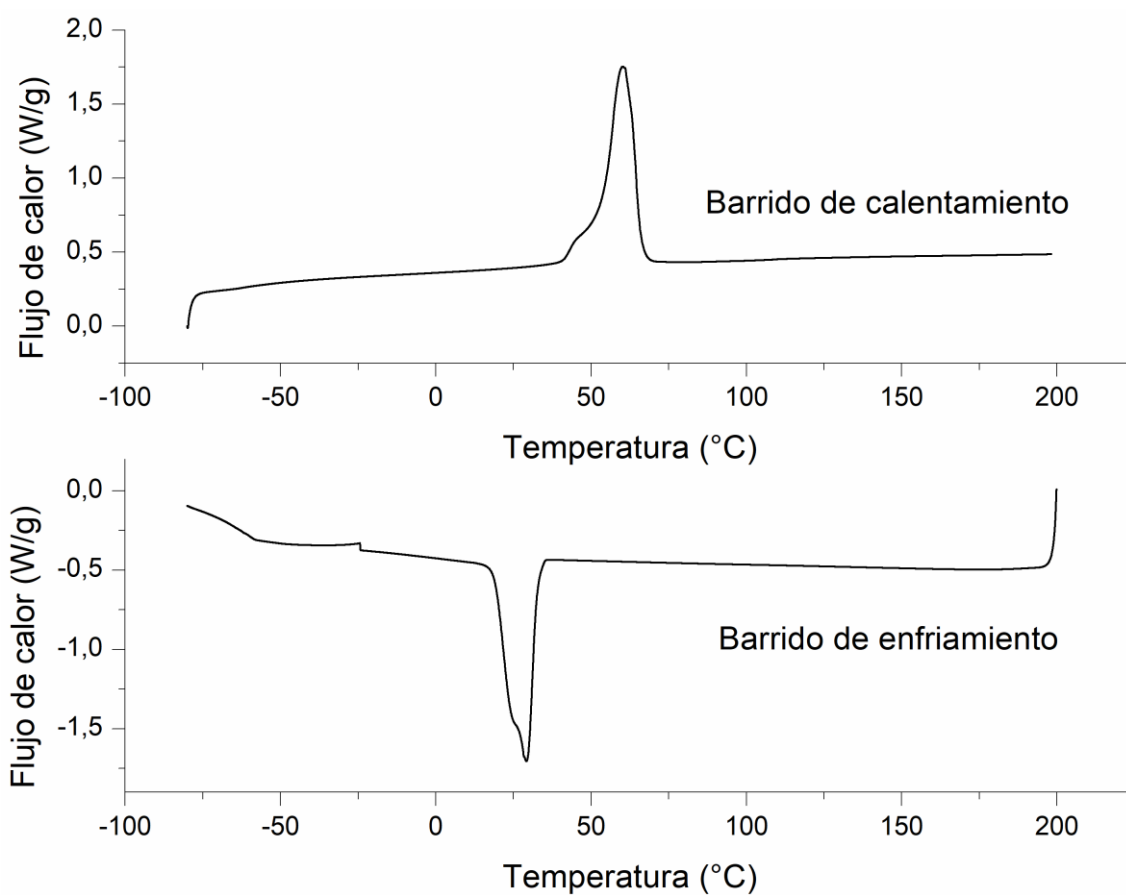


Figura A.3. Termogramas DSC (primer barrido de calentamiento y barrido de enfriamiento) de la poli- ϵ -caprolactona por DSC estándar

Diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)

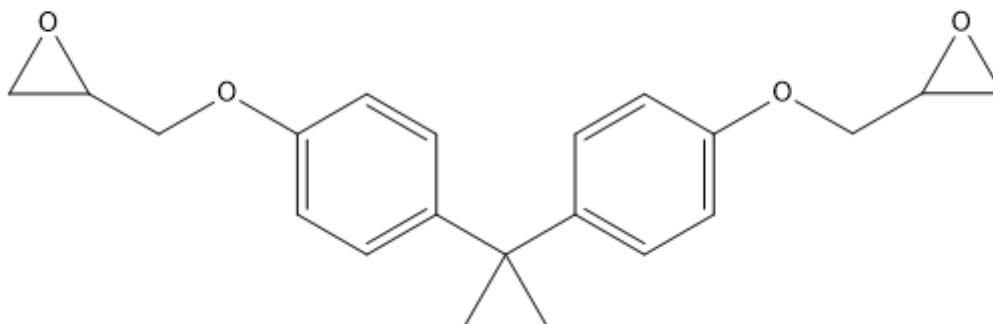


Figura A.4. Estructura química de la diglicidil éter de bisfenol A

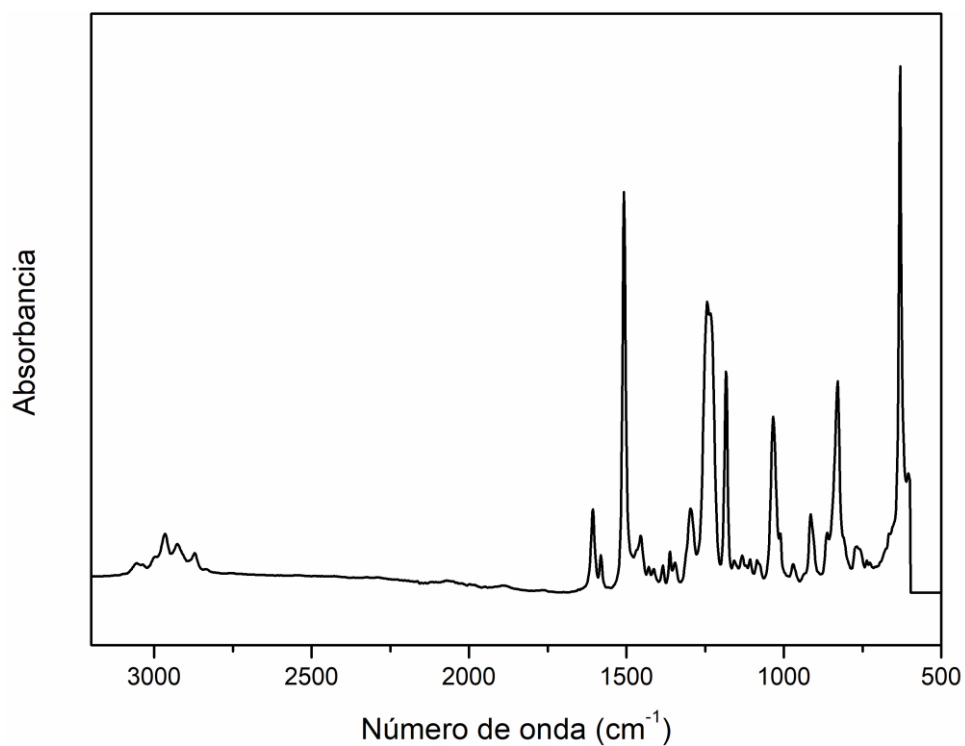


Figura A.5. Espectro infrarrojo de la diglicidil éter de bisfenol A por FTIR- ATR

Tabla A.2. Asignación de las bandas características de la diglicidil éter de bisfenol A por FTIR- ATR

Número de onda (cm ⁻¹)	Vibración
> 3000	Tensión C=H (aromático)
< 3000	Tensión C-H (alifática)
1600	Tensión C=C simétrica (aromático)
1500	Tensión C=C asimétrica (aromático)
1460	Tensión C=C asimétrica (aromático) + Deformación -CH ₂ simétrica (tijera)
1375	Deformación -CH ₃ simétrica (paraguas)
1200	Tensión Ar-O-R asimétrica
1020	Tensión Ar-O-R simétrica
915	Deformación C-O (grupo oxirano)
830	Deformación C-O-C (oxirano) + Deformación o.o.p =C-H (aromático-orto)

Bis (4-tert-butilfenil) yodonio hexafluorofosfato (sal de yodo)

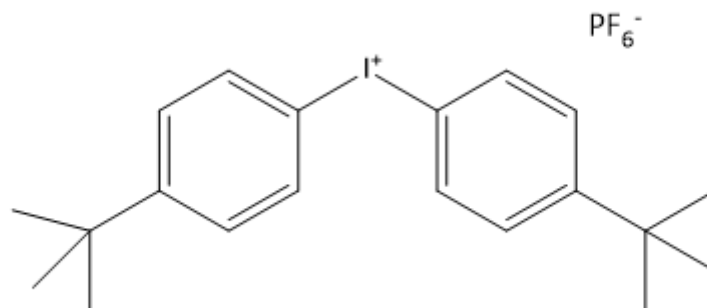


Figura A.6. Estructura química del bis (4-tert-butilfenil) yodonio hexafluorofosfato

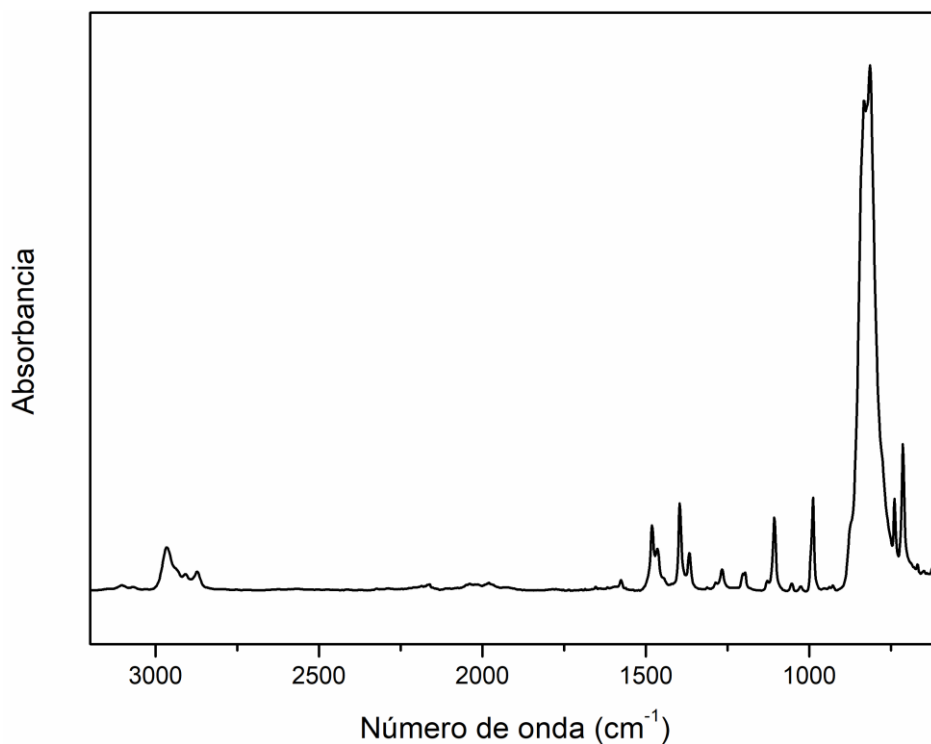


Figura A.7. Espectro infrarrojo del bis (4-tert-butilfenil) yodonio hexafluorofosfato por FTIR- ATR

Tabla A.3. Asignación de las bandas características del bis (4-tert-butilfenil) yodonio hexafluorofosfato por FTIR- ATR

Número de onda (cm ⁻¹)	Vibración
> 3000	Tensión C=H (aromático)
< 3000	Tensión C-H (alifática)
1500	Tensión C=C asimétrica (aromático)
1375	Deformación -CH ₃ simétrica (paraguas-desdoblada en t- butilo)
820	Deformación o.o.p =C-H (aromático-orto) + Tensión P-F

2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA)

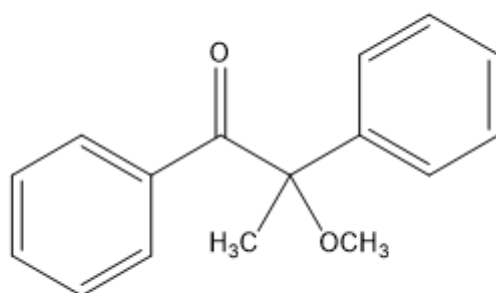


Figura A.8. Estructura química del 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona

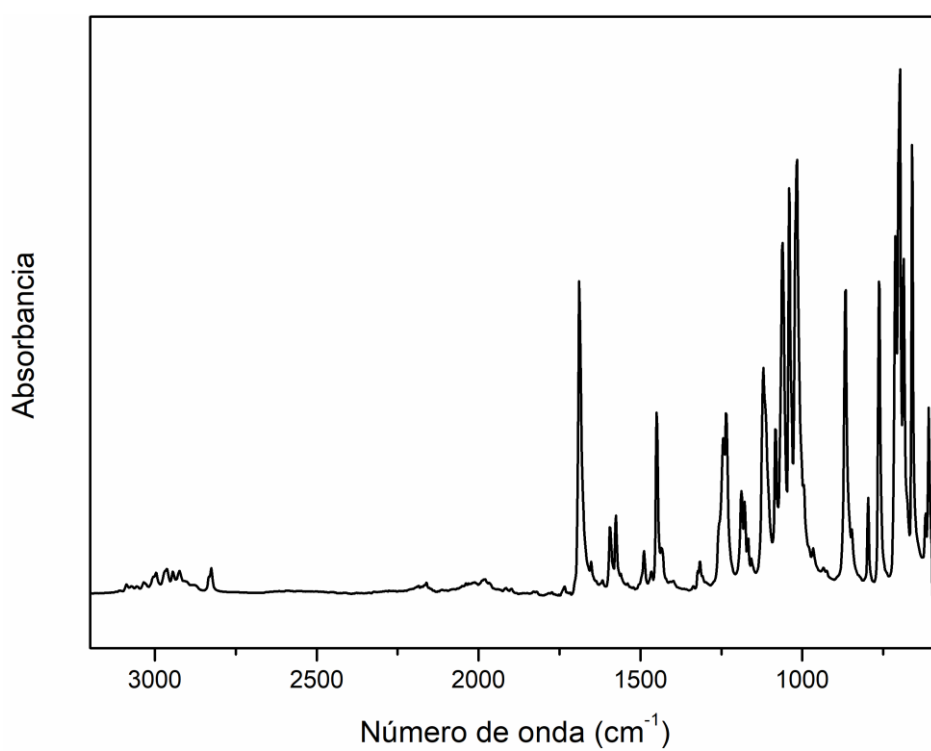


Figura A.9. Espectro infrarrojo del del 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona por FTIR-ATR

Tabla A.4. Asignación de las bandas características del 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona por FTIR- ATR

Número de onda (cm ⁻¹)	Vibración
> 3000	Tensión C=H (aromático)
< 3000	Tensión C-H (alifática)
1690	Tensión C=O
1600	Tensión C=C simétrica (aromático)
1500	Tensión C=C asimétrica (aromático)
1440	Tensión C=C asimétrica (aromático)
1240	Tensión Ar-O-R asimétrica
1000	Tensión Ar-O-R simétrica
760 + 700	Deformación o.o.p =C-H (aromático-mono)