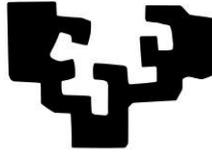


eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

Influencia de la topología de cadena y de la adición de nanocargas en la cristalización de la polilactida (PLA)

Nerea Zaldua Carazo

Tesis Doctoral

Departamento de Ciencia y Tecnología de Polímeros

Donostia 2017

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

Influencia de la topología de cadena y de la adición de nanocargas en la cristalización de la polilactida (PLA)

Presentado por

Nerea Zaldúa Carazo

y dirigida por

Prof. Alejandro Jesús Müller Sánchez,

y

Prof. María Manuela Zubitur Soroa,

Departamento de Ciencia y Tecnología de Polímeros

Donostia 2017

Índice

1. Capítulo

1.1	Introducción	3
1.2	Objetivos	4
1.3	Estructura de la tesis	5
1.4	Antecedentes Bibliográficos de los sistemas	6
	<i>1.4.1 Polilactida</i>	<i>6</i>
	<i>1.4.2 Nanocompuestos basados en Montmorillonita (MMT)</i>	<i>12</i>
	<i>1.4.3 Polímeros Lineales y Cíclicos</i>	<i>19</i>
	<i>1.4.3.1 Homopolímeros de PLA lineales vs cíclicos</i>	<i>22</i>
	<i>1.4.3.2 Copolímeros de PLA-b-PCL lineales vs cíclicos</i>	<i>29</i>
1.5	Bibliografía	31

2. Capítulo

2.1	Introducción	41
2.2	Morfología cristalina	42
2.3	Cinética de cristalización	47
	<i>2.3.1 Introducción</i>	<i>47</i>
	<i>2.3.2 Aspectos fundamentales de la nucleación</i>	<i>48</i>
	<i>2.3.3 Teorías de crecimiento cristalino</i>	<i>50</i>
	<i>2.3.4 Teoría de Lauritzen y Hoffman</i>	<i>51</i>
	<i>2.3.4.1 Velocidad de crecimiento</i>	<i>55</i>
	<i>2.3.5 Teoría de Avrami</i>	<i>60</i>
2.4	Bibliografía	66

3. Capítulo

3.1. Materiales	71
3.1.1. <i>Polilactida (PLA) Comercial (4032D)</i>	71
3.1.2. <i>L- lactida y D-lactida</i>	71
3.1.3. <i>ϵ- Caprolactona</i>	71
3.1.4. <i>Montmorillonita modificada comercial (Cloisite®30B)</i>	72
3.1.5. <i>Otros materiales</i>	73
3.2. Técnicas Experimentales	73
3.2.1. <i>Cromatografía de permeación en gel (GPC)</i>	73
3.2.2. <i>Resonancia magnética nuclear (RMN)</i>	74
3.2.3. <i>Microscopia electrónica de transmisión (TEM)</i>	74
3.2.4. <i>Difracción de rayos X a altos ángulos WAXS, a bajos ángulos SAXS</i>	75
3.2.5. <i>Termogravimetría dinámica (TGA)</i>	76
3.2.6. <i>Calorimetría diferencial de barrido (DSC)</i>	77
3.2.7. <i>Microscopía Óptica de Luz Polarizada (MOLP)</i>	82
3.3. Bibliografía	85

4. Capítulo

4.1. Introducción	89
4.2. Preparación y caracterización térmica de los nanohíbridos.	89
4.2.1. <i>Síntesis de los nanohíbridos</i>	89
4.2.2. <i>Medidas Termogravimétricas</i>	90
4.2.3. <i>Ensayos de DSC Estándares</i>	92
4.2.4. <i>Estudio mediante MOLP de la morfología, nucleación y el crecimiento esferulítico.</i>	94
4.2.4.1. <i>Nucleación</i>	96
4.2.4.2. <i>Velocidad de crecimiento</i>	98
4.2.5. <i>Ensayos Isotermos</i>	99

4.3. Preparación y Caracterización de Nanocompuestos	101
4.3.1. <i>Preparación de Nanocompuestos</i>	101
4.3.2. <i>Estructura y Morfología</i>	102
4.3.2.1. <i>Difracción de rayos X</i>	103
4.3.2.2. <i>Microscopía electrónica de transmisión (TEM)</i>	107
4.3.3. <i>Propiedades térmicas de los nanocompuestos PLA</i>	108
4.3.3.1. <i>Estabilidad térmica mediante termogravimetría dinámica</i>	109
4.3.3.2. <i>Estudio de la cristalización térmica</i>	112
4.4. Apéndice	128
4.5. Bibliografía	131

5. Capítulo

5.1. Introducción	137
5.2. Síntesis y caracterización de los homopolímeros cíclicos y lineales	137
5.2.1 <i>Preparación del precursor lineal PLLA y PDLA</i>	137
5.2.2 <i>Síntesis de los homopolímeros cíclicos PLLA y PDLA</i>	138
5.2.3 <i>Caracterización mediante GPC y RMN</i>	139
5.3. Estudio no isoterma	141
5.4. Medidas no isotérmicas de WAXS	145
5.5. Estudio isoterma	148
5.5.1 <i>Nucleación</i>	148
5.5.2 <i>Crecimiento</i>	152
5.5.3 <i>Velocidad de cristalización global</i>	154
5.6. Cálculo de la temperatura de equilibrio T_m^0	158
5.6.1 <i>Calculo de T_m^0 por extrapolación de cristal de espesor infinito</i>	159
5.6.1.1. <i>Extrapolación de Hoffman-Weeks</i>	159
5.6.1.2. <i>Teoría de Gibbs-Thomson</i>	161
5.6.2 <i>Calculo de T_m^0 por datos experimentales de cristal de espesor finito</i>	166
5.6.2.1. <i>Enfoque de Strobl</i>	166

5.6.2.2. <i>Muthukumar</i>	168
5.6.2.3. <i>Aproximación de T_m, final como T_m°</i>	169
5.6.2.4. <i>Aproximación de T_m, final tras la técnica de SSA como T_m°</i>	170
5.7. Aplicación de la Teoría de Cristalización de Lauritzen y Hoffman	172
5.8. Autonucleación	176
5.9. Autonucleación y Recocidos Sucesivos	181
5.10. Apéndice	185
5.11. Bibliografía	192

6. Capítulo

6.1 Introducción	197
6.2 Síntesis y caracterización de los copolímeros cíclicos	197
6.2.1 <i>Síntesis de los precursores lineales</i>	197
6.2.2 <i>Preparación de los copolímeros cíclicos (PCL-b-PL(D)LA)</i>	197
6.3 Cristalización no isoterma de los copolímeros lineales y cíclicos PCL-b-PLA	203
6.4 Morfología de los copolímeros lineales y cíclicos	210
6.5 Bibliografía	213

7. Capítulo

7.1 Conclusiones	217
7.2 Comunicaciones y artículos publicados	218

Capítulo 1

Introducción General

1.1	Introducción	3
1.2	Objetivos	4
1.3	Estructura de la tesis	5
1.4	Antecedentes Bibliográficos de los sistemas	6
1.4.1	Polilactida	6
1.4.2	Nanocompuestos basados en Montmorillonita (MMT)	12
1.4.3	Polímeros Lineales y Cíclicos	19
1.4.3.1	Homopolímeros de PLA lineales vs cíclicos	22
1.4.3.2	Copolímeros de PLA- <i>b</i> -PCL lineales vs cíclicos	29
1.5	Bibliografía	31

1.1 Introducción

Las cuestiones relacionadas con la sostenibilidad, la escasez y la fluctuación en los precios del petróleo, junto con el enorme aumento del uso de polímeros en ámbitos de gran demanda, como el envasado, han intensificado el desarrollo de nuevas alternativas más ecológicas, con el fin de reducir la dependencia del petróleo y evitar la acumulación de desechos plásticos. El objetivo de dichas alternativas, consiste en utilizar materiales con las funcionalidades necesarias durante su uso, pero que puedan sufrir degradación por estímulos ambientales después de su vida útil, tal y como lo hacen los bioplásticos.¹

El término bioplástico engloba aquellos plásticos que suponen una mejora para el medio ambiente, bien porque se obtienen a partir de fuentes renovables o bien porque sean biodegradables o ambas propiedades a la vez.² Los plásticos biobasados son aquellos en los que los precursores del bioplástico provienen de fuentes renovables. Por su parte, un polímero biodegradable es aquel que tiene la capacidad de convertirse en biomasa o subproductos inofensivos (CO_2 , H_2O , CH_4 , etc.) a través de una actividad microbiana.³

Dentro del grupo de los bioplásticos, derivados de fuentes renovables y biodegradables, el poli(ácido láctico) o polilactida (PLA) es uno de los materiales que mayor interés ha suscitado debido a que; el monómero ácido láctico se obtiene de fuentes renovables de relativamente bajo coste (sacarosa y almidón), se puede procesar en equipos de procesamiento de plásticos de uso general, puede ser reciclado o descomponerse mediante compostaje y posee un rango de propiedades mecánicas comparables a las de algunos polímeros de uso general. No obstante, existen principalmente dos inconvenientes que, hasta hoy, limitan el uso del PLA en ámbitos de gran consumo como puede ser el mercado de envases y embalaje; por un lado su baja temperatura de uso y por otro, su elevada fragilidad.^{4, 5} Es por ello que la mayoría de las investigaciones se centran en arrojar posibles soluciones a estas limitaciones, como es el caso del presente trabajo.

El PLA es un material que presenta una baja velocidad de cristalización desde el fundido, por lo que típicamente no cristaliza a las velocidades de enfriamiento utilizadas durante su procesamiento, y por tanto al vitrificar el material, éste permanece en estado amorfo. En

este estado vítreo, la temperatura máxima a la que el PLA conserva sus propiedades mecánicas viene determinada por su temperatura de transición vítrea (T_g), que en el caso del PLA se localiza alrededor de 55 °C. Una posible alternativa para solucionar este problema, consiste en añadir aditivos que sean capaces de acelerar la cristalización del PLA. De esta manera a temperaturas por encima de la T_g , los cristales actuarán como puntos de anclaje que restringen la deformación de la fase amorfa, conduciendo a un incremento de la rigidez del PLA y con ello la temperatura máxima de uso será mucho más elevada, debido a que la temperatura de fusión de los cristales de PLA está alrededor de los 160 °C. Con el fin de incrementar la capacidad o velocidad de cristalización de este polímero se han utilizado fundamentalmente dos estrategias, como son; la adición de agentes nucleantes para aumentar la densidad de nucleación y de plastificantes para incrementar la movilidad de la cadena.⁶

El estudio de la cristalización del PLA es importante tanto desde un punto de vista fundamental como por el interés en ampliar su mercado. Con este propósito, en la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) en el departamento de Ciencia y Tecnología de Polímeros se ha desarrollado el proyecto de investigación titulado: Influencia de la topología de cadena y de la adición de nanocargas en la cristalización de la polilactida (PLA).

1.2 Objetivos

Este trabajo se centra en estudiar las propiedades de cristalización de nuevos materiales de PLA preparados a escala de laboratorio, que presenten una mayor velocidad de cristalización en comparación a las polilactidas comerciales. En particular, por un lado, se estudiará la influencia de montmorillonitas modificadas y/o montmorillonitas con cadenas de PLLA de bajo peso molecular injertadas en su superficie. Por el otro, se estudiarán las influencias de las topologías cíclicas en comparación a sus análogas lineales, tanto en homopolímeros de PLA como en copolímeros de poli (ϵ -caprolactona-*b*-lactida) (PCL-*b*-PLA).

En este trabajo se persiguen los siguientes objetivos específicos:

- Preparar y caracterizar la arcilla modificada con cadenas de PLA de bajo peso molecular injertadas en la superficie de la misma (nanohíbridos, Cloisite30B-*g*-PLLA y Cloisite30B-*g*-PDLA).
- Analizar la influencia de la presencia de la arcilla en la velocidad de cristalización global de las cadenas de PLA de bajo peso molecular injertadas.
- Preparar mediante mezclado en fundido nanocompuestos basados en PLA y nanoarcilla o nanohíbridos. Estudiar la influencia de Cloisite30B-*g*-PLLA en una matriz polimérica comercial (PLA4032D). Para ello se analizará la dispersión de la arcilla modificada en la matriz polimérica, la estabilidad térmica del material y la velocidad de cristalización.
- Preparar y caracterizar las topologías cíclicas de los homopolímeros de PLA.
- Estudiar la diferencia de las topologías lineal y cíclica en relación a la cristalización del PLA.
- Preparar y caracterizar los copolímeros dibloque PCL-*b*-PLA, y sus correspondientes topologías cíclicas.
- Estudiar la influencia de la topología lineal o cíclica en la velocidad de cristalización de los copolímeros PCL-*b*-PLA.
- Además, en todos los casos se estudiará la diferencia que podría presentar el PLA en sus dos formas enantioméricas PLLA o PDLA.

1.3 Estructura de la tesis

Esta Tesis Doctoral se ha estructurado en siete capítulos. En el Capítulo 1, de introducción general, se presenta el problema de investigación y se plantean los objetivos para su posible solución. Posteriormente, tras presentar un esquema generalizado de cómo se ha organizado el trabajo, se revisan los antecedentes y el estado actual de las estrategias seguidas para la mejora del uso de la polilactida.

En el Capítulo 2, a modo de introducción teórica, se exponen los principales fundamentos teóricos en relación a la morfología y cinética de cristalización, con el fin de ayudar a un mejor entendimiento de la investigación que se ha realizado.

Los materiales utilizados y sus principales propiedades se presentan en el Capítulo 3. En este capítulo, además se incluyen las principales técnicas instrumentales y las condiciones empleadas en la experimentación.

Por su parte, los resultados alcanzados junto con su discusión se presentan en los tres capítulos independientes; los capítulos 4, 5 y 6. En el primero se presentan los nanocompuestos basados en el PLA y la arcilla, en el segundo y tercero se estudia la diferencia entre la morfología del material, cíclico/lineal tanto en los homopolímeros de PLLA o PDLA como en los copolímero dibloque PCL-*b*-PL(D)LA. En todos los capítulos se realiza un estudio profundo de la cristalización.

Finalmente, en el Capítulo 7 se presentan las conclusiones generales a las que se ha llegado tras el desarrollo de la presente investigación. En este capítulo, además se incluyen los artículos científicos a los que ha dado lugar el presente trabajo.

1.4 Antecedentes Bibliográficos de los sistemas

El objetivo de este apartado es establecer el marco científico y tecnológico actual en el que se encuadra este trabajo de investigación. La bibliografía existente es muy amplia ya que el estudio se centra en un polímero, PLA, que ha despertado gran interés científico en los últimos años. En esta revisión bibliográfica únicamente se muestran los resultados más significativos en relación al trabajo que se ha realizado. Y muchos de ellos han servido para argumentar y justificar de forma exhaustiva los resultados obtenidos.

1.4.1 Polilactida

La matriz polimérica que se emplea (PLA) fue sintetizada por primera vez en 1932 por Carothers.⁷ Inicialmente, por su elevado coste de producción, el PLA no recibió gran atención en el uso cotidiano, sin embargo consiguió abrirse campo en el ámbito de la medicina debido a su biocompatibilidad. Avances recientes en la tecnología de fermentación para la obtención de los monómeros, junto con el descubrimiento de nuevas vías de polimerización han permitido la producción a gran escala del PLA de forma económica.

En la actualidad es el bioplástico comercial más prometedor y recientes estudios de mercado señalan que la producción mundial llegará a duplicarse en el 2020.^{8,9}

Por otra parte, algunas de sus propiedades como la rigidez, la resistencia a la tracción y la permeabilidad a los gases son comparables a las de los termoplásticos convencionales derivados del petróleo, como se puede observar en la figura 1.1.¹⁰

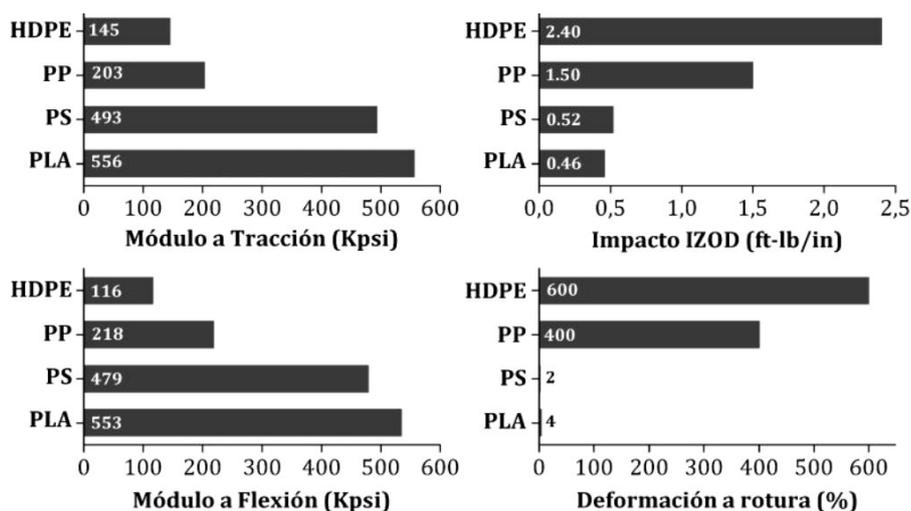


Figura 1.1. Comparación de las propiedades mecánicas del PLA con algunos de los plásticos más utilizados en el sector de envases y embalajes. (Tomado y adaptado de la referencia 10)

Además, el carácter renovable del monómero constituyente,^{11, 12} su completa biodegradabilidad, su naturaleza termoplástica, su sencilla procesabilidad y las buenas prestaciones que presenta, son las principales razones por las que el poli (ácido láctico) ha despertado un gran interés. En los últimos años, el PLA se ha convertido en el tercer bioplástico más producido del mundo y ha empezado a sustituir a diferentes polímeros convencionales en sectores industriales como el textil, envasado y embalaje. A pesar de ello aún queda mucho por hacer en relación a este polímero bioplástico para extender su uso a aplicaciones de alto valor añadido como la automoción y la electrónica.

El poli (ácido láctico) (PLA) pertenece a la familia de los poliésteres alifáticos termoplásticos derivados de α -hidroxiácidos y se obtiene a partir del ácido láctico (ácido 2-hidroxipropanoico). El ácido láctico se puede obtener por síntesis química o por fermentación.¹³ La conversión del monómero ácido láctico a PLA puede realizarse mediante dos

métodos;¹⁴ (i) la condensación directa o (ii) la polimerización por apertura de anillo (ROP) del dímero cíclico del ácido láctico o lactida.¹⁵ La figura 1.2 muestra las reacciones básicas de ambos métodos. La condensación directa requiere la utilización de disolvente y elevados tiempos de reacción, obteniéndose bajos pesos moleculares a menos que se utilicen extensores de cadena o se lleve a cabo una destilación azeotrópica. Por ello, la polimerización por apertura de anillo (conocida por sus siglas en inglés, ROP) es el método más utilizado. Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto, desde el punto de vista de la nomenclatura debería utilizarse el término polilactida en lugar de poli (ácido láctico). A pesar de ello, ambos términos se utilizan indistintamente en la literatura científica.

Debido a la naturaleza quiral del ácido láctico, el PLA posee una estructura estereoquímica compleja (figura 1.2), pudiendo obtenerse estructuras sindiotácticas, isotácticas o atácticas. La presencia de dos centros quirales hace que la LA (lactida) exista como dos isómeros ópticos: D,D-lactida y L,L-lactida. Además también existe la LA ópticamente inactiva, meso-lactida (figura 1.3).

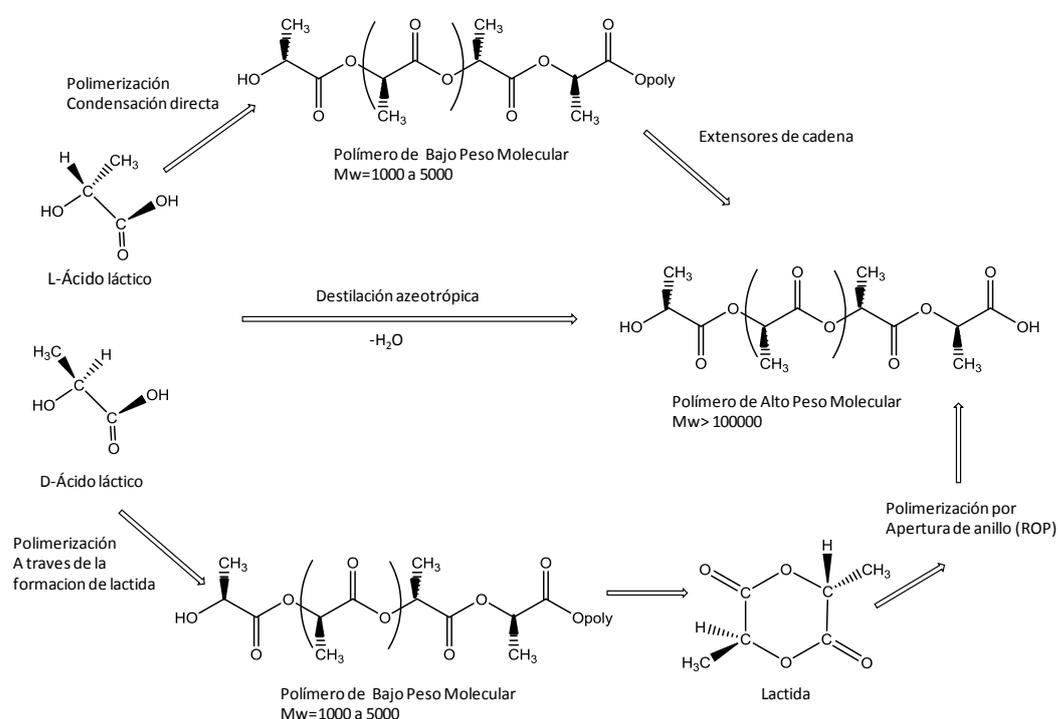


Figura 1.2. Síntesis del poli (ácido láctico) para obtener altos pesos moleculares. (Tomado y adaptado de la referencia 15)

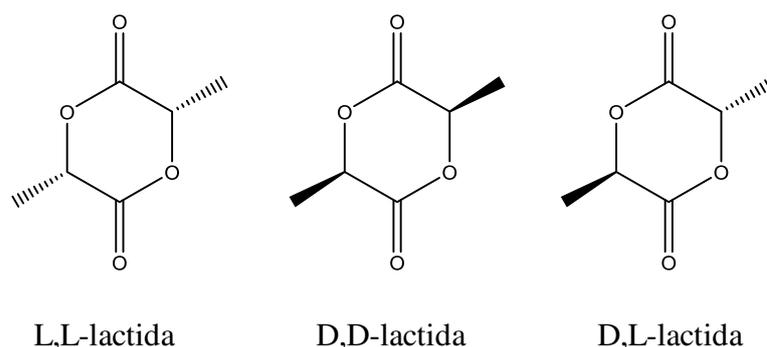


Figura 1.3. Estructuras químicas de D,D-lactida, L,L-lactida y D,L-lactida.

La polimerización por separado de los enantiómeros L o D, produce materiales con un elevado grado de estereoregularidad.¹⁰ Pero la inclusión de una pequeña fracción en peso del enantiómero D en un PLA formado mayoritariamente por el enantiómero L o viceversa provoca la pérdida de regularidad estructural.^{16, 17} De ese modo, es posible variar las propiedades finales del PLA mediante el control preciso de la composición óptica a través de la composición de los contenidos de enantiómeros L y D. Por otra parte, mediante el mezclado de PLLA y PDLA se puede obtener una estructura estereoregular conocida como estereocomplejos de PLA (sc-PLA) que consiste en estructuras cristalinas racémicas en las que las cadenas de PLLA y PDLA se empaquetan y se estabilizan mediante fuerzas de van der Waals. Como resultado, los estereocomplejos son materiales que presentan mejor estabilidad térmica, mayor resistencia mecánica y resistencia a la hidrólisis que el PLLA o PDLA.¹⁸

El PLA puede encontrarse en estado amorfo como resultado de la pérdida de regularidad estructural y por la aplicación de un enfriamiento rápido desde el fundido. En estado amorfo, desde el punto de vista de la aplicación, la temperatura de transición vítrea es la propiedad térmica más importante, ya que determina su temperatura máxima de uso. La T_g se localiza alrededor de 55 °C y depende del peso molecular y de la composición óptica del polímero. Se ha encontrado que la T_g aumenta con el incremento del peso molecular y con el incremento de la proporción del enantiómero L-láctico.¹⁹

Por otro lado, cuando los homopolímeros, PLLA y PDLA presentan una proporción del enantiómero mayoritario superior al 90 % el material es semicristalino.¹⁶ La temperatura

de fusión (T_m) del PLA es función de la composición óptica de las cadenas, los valores típicos de T_m mostrados por los grados comerciales de PLA se encuentran en el rango de 130-160 °C. Esto se debe principalmente a las diferencias en el contenido del enantiómero secundario, diferencias en peso molecular, racemizaciones e impurezas.

El PLA semicristalino es un material polimórfico que, en función de las condiciones de preparación, puede cristalizar en tres formas diferentes; la forma α , la forma β o la forma γ . La cristalización, desde el fundido o desde una solución diluida del PLA resulta en la forma α , ya que es la estructura cristalina más estable. La forma α está caracterizada por dos cadenas antiparalelas con una conformación tipo hélice 10_3 (10 unidades repetitivas en 3 vueltas de la hélice) empaquetadas en una celda unitaria ortorrómbica.^{11, 20, 21} En la figura 1.4 se muestra un esquema de la estructura cristalina de la forma α del PLA.

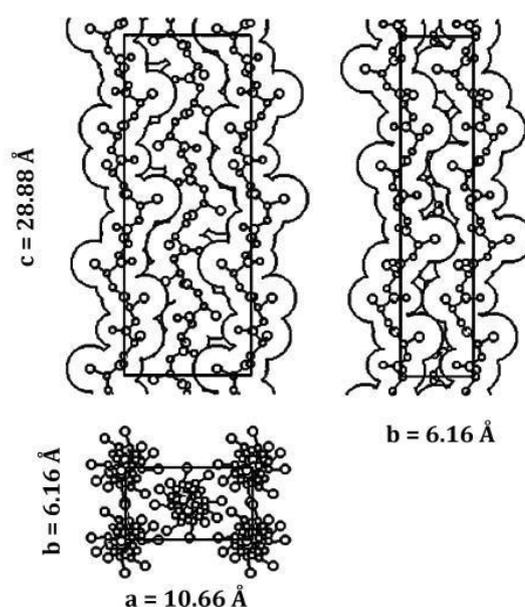


Figura 1.4. Estructura cristalina de la forma α del PLA. (Tomado de la referencia 21) Superior izquierda: proyección ac , superior derecha: proyección bc , debajo: proyección ab .

La forma β por su parte se obtiene por estiramiento de un PLA cristalizado con estructuras α a elevadas temperaturas y hasta elevados niveles de deformación. Hoogsteen et al.²² encontraron que la forma β está formada por una celda unitaria ortorrómbica, en la que se empaquetan seis cadenas con una conformación helicoidal 3_1 (tres unidades repetitivas en una vuelta). Las dimensiones de la celda unitaria son $a = 10,31 \text{ \AA}$, $b = 18,21 \text{ \AA}$ y $c = 9,00$

Å. Por su parte, la forma γ puede obtenerse mediante cristalización epitaxial en un sustrato de hexamitelenbenzeno.²³ Esta forma está caracterizada por dos hélices antiparalelas con una conformación 3_1 empaquetadas en una celda unitaria ortorrómbica. En este caso, los parámetros de la celda unitaria son: $a = 9,95 \text{ Å}$, $b = 6,25 \text{ Å}$ y $c = 8,80 \text{ Å}$.

Recientemente, Zhang et al.²⁴ han encontrado que en el PLA, cuando la cristalización se realiza a baja temperatura, se puede presentar otra modificación cristalina, conocida como α' . La forma α' presenta una celda unitaria ortorrómbica (pseudo-ortorrómbica), aunque con unos parámetros de red ligeramente mayores que la forma α , por lo que se le considera una modificación desordenada de esta última.^{25, 26} El reconocimiento de estas dos estructuras permitió explicar tanto la discontinuidad observada entre el comportamiento de cristalización del PLA a baja y elevada temperatura que ocurre en algunos casos, como la explicación del comportamiento de fusión múltiple observados en otros.

Las propiedades mecánicas del PLA semicristalino son adecuadas para aplicaciones de corto plazo como el envasado de alimentos.²⁷⁻³¹ Desafortunadamente, el uso del PLA en aplicaciones técnicas, realmente no es tan alto, ya que el PLA presenta una cristalización lenta y bajo grado de cristalización en comparación con muchos otros polímeros termoplásticos.^{32, 33} De hecho, se trata de alguna manera del “talón de Aquiles” del material, que limita su uso en aplicaciones de alto rendimiento. Por lo tanto, la búsqueda de nuevos materiales basados en PLA con propiedades mejoradas requieren un control y un aumento de la cristalinidad, pudiendo ampliar así su uso a los aparatos eléctricos y automotrices.^{33, 34} Este parámetro es particularmente esencial para controlar propiedades como la degradación, la resistencia térmica, óptica, mecánica y de barrera.^{6, 35} Por todo ello, se realizan grandes esfuerzos para obtener PLA de alta cristalinidad ya sea en la industria como a nivel académico. Además, este tema ha generado un amplio interés y un gran número de estudios y revisiones que se centran específicamente en la comprensión de la cristalización del PLA y sus propiedades.^{6, 36-40}

El proceso de cristalización consta de dos etapas principales: nucleación y posterior crecimiento de los cristales. Teniendo esto en cuenta la velocidad de cristalización global se puede incrementar añadiendo agentes nucleantes que aumentan la densidad de nucleación y/o plastificantes que aumentan la movilidad de las cadenas.⁶ Los agentes nucleantes se

pueden clasificar en agentes químicos y físicos, siendo estos últimos de tipo mineral, orgánico o híbrido. En el caso de los agentes nucleantes de tipo químico, como el benzoato de sodio, la nucleación procede a través de una reacción química con los enlaces éster del PLA.⁴¹ Entre los agentes nucleantes físicos utilizados con el PLA se encuentran agentes inorgánicos como el talco,⁴² arcillas,⁴³ nucleantes orgánicos como el estearato de sodio,⁴² nucleantes biobasados como la celulosa⁴⁴ o los cristales de nanocelulosa.⁴⁵ También se han utilizado nanotubos de carbono,⁴⁶ estereocomplejos de PLA⁴⁷ y agentes híbridos órgano-inorgánicos como el POSS (Silsesquioxano Poliédrico Oligomérico)⁴⁸ y los fosfonatos laminares metálicos.⁴⁹ En cuanto a los plastificantes el más estudiado en el caso del PLA es el polietilenglicol (PEG).⁵⁰

Otra de las estrategias que ha surgido con mayor interés es, el cambio de la topología de las cadenas poliméricas.

En el presente trabajo las estrategias utilizadas para aumentar la capacidad y velocidad de cristalización de la polilactida son la adición de una nanocarga inorgánica, como, la montmorillonita modificada y el cambio en la topología de la cadena polimérica en el caso de homopolímeros o copolímeros. Por ello, a continuación se detallarán las investigaciones más relevantes que se han realizado en relación a lo anteriormente citado.

1.4.2 Nanocompuestos basados en Montmorillonita (MMT)

Los nanocompuestos poliméricos son materiales multifásicos en los que una de las fases, denominada nanocarga, tiene al menos una dimensión en el rango de la nanoescala (<100 nm).⁵¹ Las propiedades mecánicas, eléctricas, ópticas, térmicas o magnéticas de los polímeros suelen verse mejoradas tras la adición de pequeñas cantidades de nanocarga (menores que el 5 %), especialmente si tiene una gran relación de aspecto, como es el caso de las arcillas o silicatos laminares.⁵²

Las arcillas catiónicas o silicatos laminares están formadas por láminas regulares de silicato con dimensiones de alrededor de 1 nm de espesor. Su carga negativa resulta de la sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} o Al^{3+} por Mg^{2+} en las láminas de silicato; esta carga es compensada por cationes inorgánicos tales como el sodio que se localiza entre las capas. Sin embargo, estas superficies laminares son originalmente hidrofílicas y tienen

que ser modificadas mediante tratamientos orgánicos con agentes intercalantes para hacerlas hidrófobas y compatibles con los polímeros. Un silicato laminar orgánicamente modificado u organoarcilla se obtiene cuando los iones sodio se reemplazan por cationes orgánicos de cadena larga, tales como iones alquil amonio, alquil fosfonio o aminoácidos protonados.⁵³

La estructura y las propiedades de un determinado nanocompuesto dependen en gran medida del grado de dispersión de las láminas en la matriz polimérica.⁵⁴ A continuación, se presenta la clasificación más utilizada de estos nanocompuestos, en función de la dispersión de la nanocarga (figura 1.5).⁵⁵

- Microcompuesto tradicional. El polímero no es capaz de insertarse entre las láminas de arcilla obteniéndose un compuesto de fases separadas, en las que la arcilla actúa como una carga convencional y las propiedades se asemejan a las de un microcompuesto tradicional, que pueden aparecer en forma de aglomerados grandes (0,1-1 mm) o incluso en forma de partículas primarias (1-10 μm).
- Nanocompuestos con morfología agregada. Se originan cuando las cadenas poliméricas no son capaces de romper la estructura laminar de las nanocargas, intercalándose entre tactoides o cristalitos del tamaño de 50-500 nm y obteniendo un nanocompuesto con separación de fases. En estos casos se produce una dispersión incompleta y no uniforme de la arcilla y, por tanto, hay regiones puras de polímero sin carga, lo que repercute en un empobrecimiento de las propiedades, pero de cualquier manera, las propiedades están mejoradas respecto a un microcompuesto.

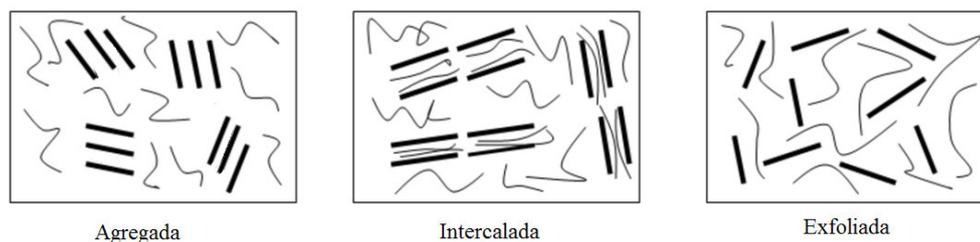


Figura 1.5. Esquema de la clasificación de los nanocompuestos, en función de la dispersión de la nanocarga.

- Nanocompuestos con morfología intercalada. En este caso, una o varias cadenas poliméricas están insertadas entre las capas de la arcilla manteniéndose la ordenación paralela de la estructura laminar como una morfología multicapas muy ordenada. Esta intercalación de cadenas poliméricas incrementa el espacio basal de las láminas. En ocasiones se originan estructuras combinadas entre la morfología agregada y la intercalada, donde las láminas se encuentran prácticamente en estado intercalado aunque continúan observándose estructuras agregadas en forma de pequeños tactoides.
- Nanocompuesto con morfología exfoliada. La estructura exfoliada se produce cuando el polímero consigue dispersar completamente las láminas de arcilla de tal forma que no existe intercalación entre las capas de silicato individuales, obteniendo espesores del orden de 1 nm. En este tipo de morfología se pueden distinguir entre láminas exfoliadas ordenadas y desordenadas. Esta configuración es sumamente interesante, ya que maximiza las interacciones polímero-arcilla, debido a que la superficie de las láminas se encuentra completamente disponible para interactuar con el polímero, lo que se refleja en un considerable incremento de las propiedades barrera, resistencia química, permeabilidad y retardo a la llama.

Habitualmente, los nanocompuestos formados por silicatos laminares no presentan un único tipo de estructura, sino que la morfología suele ser una combinación de la morfología agregada, intercalada y exfoliada. Además, la morfología de los nanocompuestos que se obtendrá dependerá del tipo de organoarcilla⁵⁶

La preparación de nanocompuestos se puede llevar a través de varios métodos: intercalación de las cadenas de polímero en estado fundido (o en solución) entre las láminas de la arcilla o por polimerización *in situ*

. En este caso, la arcilla se dispersa en el monómero antes de la polimerización.⁵⁷ La intercalación en fundido es el método más atractivo, debido a su versatilidad, compatibilidad con equipos de procesamiento de polímeros y además, porque es un proceso respetuoso con el medio ambiente que no requiere disolvente y es adecuado para usos industriales.

En los últimos tiempos, el interés y el volumen en la investigación del uso de arcillas, han aumentado significativamente. La investigación se ha concretado en el estudio de los efectos de la modificación de las arcillas sobre las propiedades térmicas y mecánicas de los polímeros.⁵⁸⁻⁶⁵

La motmorillonita (MMT) se encuentra dentro de las arcillas comúnmente utilizadas para la preparación de nanocompuestos. La MMT pertenece a la familia general de los silicatos laminares,⁶⁶ y su formulación química es $(Al_{1.67}Mg_{0.33})[(OH)_2Si_4O_{10}]_{0.33}\cdot Na_{0.33}(H_2O)$. En la figura 1.6 se representa un esquema de estos silicatos laminares.

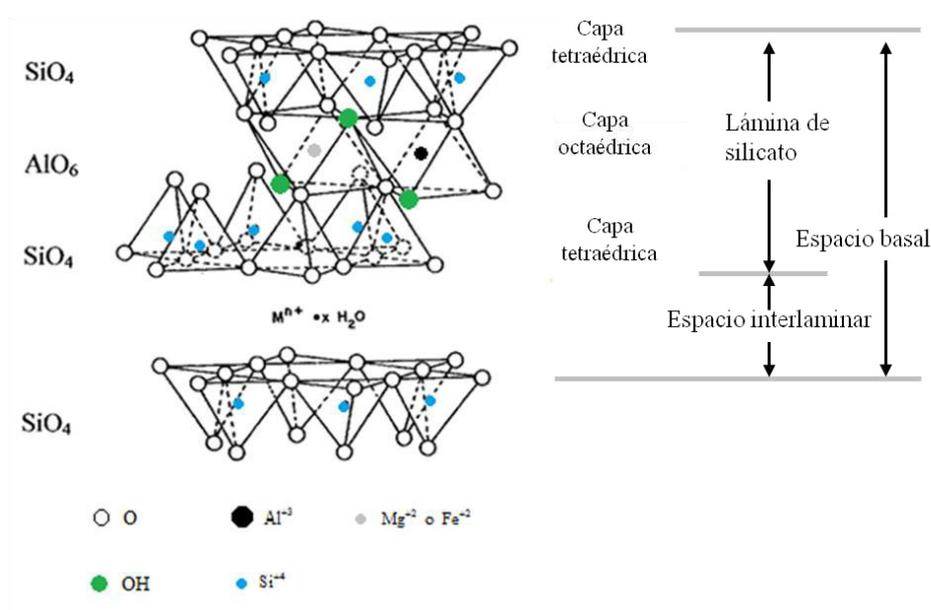


Figura 1.6. Estructura de la montmorillonita (MMT).

En el caso de montmorillonitas comerciales, tanto en nanocompuestos obtenidos en disolución como en fundido^{67,68, 69}, el mayor grado de dispersión se ha obtenido con una arcilla modificada con cadenas hidrogenadas de metil hidroxietil amonio, comercialmente conocida como Cloisite®30B. Esta arcilla fue la que mostró mayor afinidad con el PLA, como resultado de las interacciones entre los grupos carboxilo del modificador orgánico y los grupos carbonilo de las cadenas macromoleculares.⁷⁰ Krishnamachari et al.^{68, 69} analizaron el nivel de dispersión de montmorillonitas modificadas (oMMT) en nanocompues-

tos procesados en fundido en un mezclador. La Cloisite®30B fue la única de las arcillas que se exfolió por completo en la matriz de PLA.

A pesar de la buena afinidad existente entre el PLA y la Cloisite®30B, su mezclado ha dado lugar en general, a nanocompuestos intercalados, independientemente del contenido de arcilla. En algunos casos también se han obtenido nanocompuestos totalmente exfoliados,^{68, 69, 71-75} y en otros las láminas de oMMT se encuentran totalmente exfoliadas a bajos contenidos e intercalados a contenidos superiores.⁷⁶ También se ha conseguido convertir nanocompuestos intercalados en nanocompuestos totalmente exfoliados incrementando su tiempo de mezclado.⁷⁷ Merece la pena mencionar el denominado “ d-spacing collapse”, característica que observaron Filippi et al.⁷⁸ y que está relacionado con la dispersión de la arcilla Cloisite®30B. Se produce cuando en nanocompuestos polímero/Cloisite®30B procesados en fundido a temperaturas cercanas a 200 °C los modificadores orgánicos de esta nanoarcilla son capaces de cambiar su disposición espacial y tiende a compactarse, provocando que la distancia interlaminar entre las láminas de oMMT disminuya, empeorando el nivel de dispersión.

Además, en diferentes trabajos las láminas de oMMT actúan como agentes de nucleación del PLA y su poder nucleante suele estar directamente relacionado con su disposición dentro de la matriz de PLA. Generalmente, la densidad de nucleación del PLA y la cristalinidad son superiores en nanocompuestos intercalados que en nanocompuestos totalmente exfoliados,^{72, 76, 79} ya que las láminas de arcilla completamente exfoliadas dificultan las interacciones intermoleculares entre las diferentes cadenas de PLA, que son imprescindibles para la formación de los núcleos cristalinos.

Por otro lado, la adición de oMMT ha servido también para incrementar la estabilidad térmica del PLA.^{69, 71, 77, 80} Igualmente, la presencia de oMMT también puede variar la velocidad de degradación del polímero.⁸¹⁻⁸³

Respecto a las propiedades mecánicas de nanocompuestos PLA/oMMT son diversos los trabajos reportados. En algunos se midieron las propiedades mediante ensayos mecánodinámicos, en los que se observaron que el módulo de almacenamiento del PLA aumenta con el contenido de arcilla.^{80, 84, 85} Además, Lai et al.⁷⁶ y Jiang et al.⁸⁶, encontraron que los nanocompuestos con bajos contenidos de arcillas (2,5 %) son más deformables que el

PLA puro. A mayores contenidos (5 % y 7 %) las láminas de arcilla forman una red de percolación dentro de la matriz lo que restringe la movilidad de las cadenas durante el proceso de tracción, y la cantidad de aglomerados que se forman a mayores contenidos de arcilla facilita la fractura prematura de los nanocompuestos.

Zaidi et al.^{71, 87} por su parte también midieron propiedades de tracción de nanocompuestos de PLA/oMMT con 1, 3 y 5 % de arcilla. La adición de contenidos crecientes de arcilla dio lugar a un incremento progresivo del módulo de Young del PLA, acompañado de un descenso de la deformabilidad y de la resistencia a la tracción.

Sin embargo, para conseguir una mejora en las propiedades de los nanocompuestos de PLA/nanoarcillas se deben producir nanocompuestos exfoliados. En los últimos tiempos se ha desarrollado una forma exitosa de lograr este objetivo que consiste en injertar cadenas de polímero en la superficie de las láminas o capas de arcilla a través de la polimerización *in situ*.⁸⁸ Este procedimiento de injerto ha sido llevado a cabo con diferentes poliésteres.⁸⁹⁻⁹¹ Los resultados evidenciaron una mejor interacción entre las nanocargas y la matriz, dando lugar a nanocompuestos con un alto grado de exfoliación.

Incluso aunque la utilización del método de “injerto” es eficiente para obtener nanocompuestos de arcilla exfoliados, la mezcla en fundido es la técnica más empleada para el procesamiento de polímeros termoplásticos desde un punto de vista industrial. Por ello, una posible alternativa es el empleo de mezclas con masterbatch polímero/arcilla. En este método se obtiene una arcilla con polímero injertado y siendo el porcentaje de arcilla elevado. Esta arcilla se redispersa mediante mezclado en fundido en una matriz de PLA. Este proceso ha sido realizado con anterioridad con la poli(ϵ -caprolactona).^{92, 93}

Paul et al.⁹⁴ prepararon nanocompuestos de poli(L-lactida) (PLLA) y arcillas, mediante la intercalación por polimerización *in situ* del L-lactida en presencia Cloisite®30B. El nanocompuesto injertado obtenido se usó como masterbatch para el mezclado en fundido con una matriz de PLA comercial con un contenido en carga inorgánica del 3% en peso. Se encontró que el nivel de exfoliación obtenido con el masterbatch era mayor que el obtenido directamente por mezclado en fundido con Cloisite®30B. No observaron ningún cambio en la T_g de la matriz y mientras que en la mezcla en fundido convencional la matriz de PLA permaneció amorfa, en el caso del nanocompuesto con masterbatch se detectó una

entalpía relativamente baja de fusión para el PLA. Los autores sugirieron que este resultado es una consecuencia de la acción nucleante de las cadenas de PLLA de bajo peso molecular injertadas sobre el Cloisite®30B.

Urbanczyk et al.⁹⁵ utilizaron dióxido de carbono supercrítico como medio de polimerización, para la polimerización *in situ* de D, L-lactida en presencia de MMT modificadas. Los nanocompuestos obtenidos a partir Cloisite®30B que contenía cadenas de PLA injertadas, se mezclaron en fundido con PLA comercial hasta alcanzar un contenido del 3% en peso. En este caso el análisis de dispersión por la dispersión de rayos X y TEM demostraron el alto grado de exfoliación obtenido. Además, observaron aumentos en el módulo del PLA de hasta un 20 % y un ligero aumento en la resistencia al impacto. Otros autores han estudiado diferentes nanoarcillas injertadas en PLA.⁹⁶⁻⁹⁸

Recientemente, Lo Re et al.⁹⁹ prepararon nanohíbridos de MMT funcionalizada con poliésteres por polimerización de apertura de anillo (ROP) de L y D-lactida aprovechando la funcionalidad hidroxilo de la Cloisite®30B. En este caso utilizaron catalizadores libres de metal 1,8-diazabicyclo [5,4,0] undec-7-eno en lugar de catalizadores comunes. Los nanohíbridos basados en P(D)LLA se redispersaron en PLA de alto peso molecular mediante técnicas en fundido. El objetivo de este trabajo fue investigar el efecto de la adición de nanoarcillas y la estereocomplejación en propiedades térmicas, mecánicas y de barrera.

Lo Re et al.⁹⁹ encontraron que los nanocompuestos basados en arcillas con P(D)LLA injertado en la superficie presentan exfoliación casi completas en comparación con los nanocompuestos tradicionales basados en Cloisite®30B. El módulo de almacenamiento medido por DMTA mostró un aumento para los nanocompuestos a base de arcillas con polímero injertado a temperaturas por debajo de la transición vítrea, resultado relacionado con la dispersión mejorada de las láminas mediante el método del injerto o “grafting”. Los nanocompuestos de arcilla injertada mostraron una disminución de la permeabilidad relativa al oxígeno del 41 % en comparación con una disminución del 32 % para los nanocompuestos basados en Cloisite®30B sin injerto. La mejora en las propiedades fue mayor en las muestras que presentaban estereocomplejación.

La efectividad del aumento en la dispersión de la arcilla en la matriz de PLA a través de arcillas PLA injertada, y la consiguiente mejora en las propiedades ha sido estudiada en la

literatura. Sin embargo, bajo nuestro conocimiento no se ha encontrado en la literatura un estudio en profundidad del comportamiento cristalino. Por lo tanto en el Capítulo 4 de esta tesis, se han preparado nanocompuestos de PLA y arcilla, utilizando un nanohíbrido de PLLA injertada sobre MMT (PLLA-*g*-MMT), sintetizado mediante polimerización de L-lactida a través de los grupos hidroxilo que hay en la superficie de la arcilla Cloisite®30B. El nanocompuesto se ha preparado por mezclado en fundido de PLLA-*g*-MMT, en la matriz polimérica de PLA comercial. Posteriormente, se ha realizado una investigación detallada sobre el efecto de la adición de PLLA-*g*-MMT sobre la morfología y la cristalización de la matriz.

1.4.3 Polímeros Lineales y Cíclicos

Los polímeros cíclicos son materiales que difieren de sus análogos lineales en su falta de extremos de cadena. Sin embargo, esta diferencia topológica puede conllevar una diferencia muy grande en el comportamiento molecular.

El interés en relación a los polímeros cíclicos comenzó hace más de 50 años, concretamente en 1958 con una publicación de Jacob y Wollman¹⁰⁰ en la que se concluyó que el mapa genético de la *Escherichia coli* mostraba estructuras circulares. Posteriormente, se observaron diferentes macrociclos, en el ADN natural,¹⁰¹⁻¹⁰⁴ así como en péptidos¹⁰⁵ y proteínas.¹⁰⁶ De acuerdo a Semlyen¹⁰⁷ la ausencia de extremos de la cadena podría ser una ventaja en algunas aplicaciones, ya que las topologías circulares están diseñadas para prevenir cualquier posible reacción o interacción a través de los extremos de la cadena. El interés generado ha aumentado, debido a que las estructuras cíclicas, presentan propiedades únicas y mejoradas.^{108, 109} Sin embargo, la dificultad en la síntesis de polímeros cíclicos con una alta eficiencia de ciclación y purificación^{108, 109} ha provocado que la comprensión de las propiedades de los mismos se encuentre aún en desarrollo. A pesar de ello, se han podido establecer diferencias generales entre polímeros lineales y cíclicos.

Los polímeros cíclicos o anulares desarrollan menos enredos y presentan conformaciones moleculares más compactas que los análogos lineales. Como consecuencia, propiedades tales como la velocidad de difusión, la viscosidad en fundido y en solución, la nucleación, la cristalización y la cinética de degradación pueden ser dramáticamente diferentes para

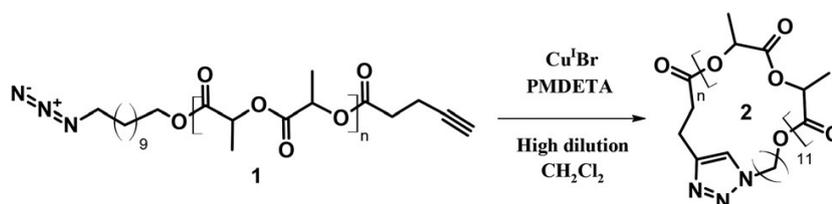
las cadenas cíclicas en comparación con sus análogos lineales. En esta tesis, nos centraremos en el efecto que producen las diferencias topológicas de las cadenas (cíclica versus lineal) en la morfología, nucleación y cristalización de los polímeros.

La cristalización de polímeros cíclicos es un tema complejo que necesita de mayor investigación, para comprender todos los factores relevantes involucrados. Los métodos de síntesis y purificación empleados en la producción de polímeros cíclicos con alta pureza han evolucionado durante décadas.¹¹⁰ Hoy en día, nuevos enfoques de la síntesis han permitido la preparación de un amplio tipo de polímeros cíclicos de gran pureza, así como de topologías cíclicas más complejas.¹¹¹⁻¹²⁹ Estos nuevos avances han permitido a los investigadores estudiar las diferencias entre las propiedades de los materiales cíclicos y lineales, tales como la temperatura de transición vítrea,^{107, 130} la viscosidad en fundido y difusión,^{107, 130, 131} morfología¹³²⁻¹³⁴ y cristalización.¹³⁵⁻¹⁴⁸

Los estudios de cristalización de varios polímeros cíclicos y lineales desvelan que los resultados obtenidos son diferentes entre sí. Por lo tanto, una interpretación global de los resultados no siempre es posible, entre otros la cristalización de las cadenas cíclicas depende del tipo de material empleado, además de otros factores como el nivel de pureza.

Los polímeros cíclicos son sintetizados principalmente a través de dos tipos de ciclación: (i) reacción de cierre de anillo¹⁴⁹ y polimerización por expansión de anillo.¹⁵⁰

Varios estudios se centran en las diferentes estrategias de síntesis que se utilizan,¹⁵¹⁻¹⁵³ que están más allá del alcance de este trabajo. En la siguiente imagen (Esquema 1.1 y 1.2) se ilustran las dos metodologías de síntesis cíclica mediante el polímero PLA, debido a que los PLA cíclicos han sido sintetizados tanto por la vía de reacción de cierre de anillo como por la vía de polimerización de expansión de anillo.¹⁵⁴

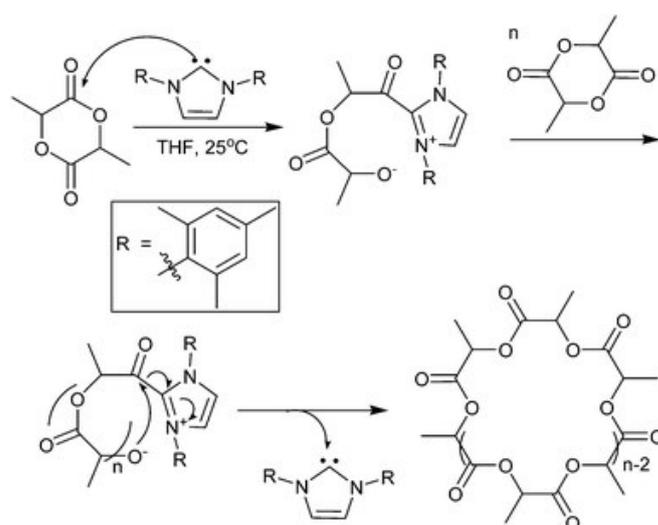


Esquema 1.1. Vía de síntesis empleada para obtener PLA cíclicas (c-PLA). (Tomado de la referencia 155)

Las reacciones de cierre de anillo se basan en rutas de acoplamiento tradicionales para la obtención del polímero cíclico a través de su precursor lineal en condiciones de alta dilución.¹⁵¹ Cabe mencionar que el cierre del anillo se ha mejorado gracias a las reacciones “click” con combinación de polimerizaciones radicales, autoensamblaje electrostático y fijaciones covalente (ESA-CF).¹⁵³ En una de las vías de síntesis de PLAs cíclicas en primer lugar se obtiene el precursor lineal (*l*-PLA-OH) por medio de la polimerización de apertura de anillo (ROP). Después, se realiza una ciclación bis-funcional con un catalizador de Cu(I) y una ciclo adición azida-alquino, que conduce al polímero cíclico de PLA, tal como se muestra en el esquema 1.1.^{148, 155, 156} Normalmente, la estructura química de la unidad de unión, es diferente de la unidad de repetición del polímero.

Para la polimerización de expansión de anillo, el monómero se inserta en un iniciador cíclico para formar anillos de mayor tamaño. El PLA también se ha obtenido por este método de síntesis.¹⁵⁷⁻¹⁵⁹ El esquema 1.2 ilustra la vía de síntesis utilizada para obtener *c*-PLA por polimerización zwitteriónica,¹⁵⁷ que es un proceso de encadenamiento en el que los iones y contraiones están contenidos en la misma cadena polimérica en presencia del carbeno.

Una de las ventajas de las técnicas de cierre de anillo es que los análogos lineales presentan pesos moleculares (M_n) y polidispersidades casi idénticas a las de las moléculas cíclicas. Esto se debe a que primero se sintetizan las moléculas lineales para que mediante la funcionalización con grupos que pueden reaccionar entre sí (reacción click) formen las cadenas cíclicas. Por otro lado, una vez el ciclo se cierra, un anillo de triazol permanece dentro de la estructura cíclica, grupo funcional que no está presente en las cadenas lineales. Esta técnica, generalmente produce muestras de alta pureza únicamente para oligómeros y pesos moleculares bajos e intermedios (es decir, valores de M_n entre 2-22 kg mol⁻¹) con polidispersidades muy bajas.



Esquema 1.2. Mecanismo de ciclopolymerización por expansión de anillo Zwitterionica de la lactida. (Tomado de la referencia 157)

Las técnicas de expansión de anillo, por otro lado, pueden producir moléculas cíclicas de alto peso molecular sin ninguna diferencia dentro de la cadena cíclica respecto a su lineal. Sin embargo, los análogos lineales deben sintetizarse separadamente lo que conlleva valores de M_n similares pero no idénticos a los de las moléculas cíclicas. Además, los valores de polidispersidad pueden ser también, ligeramente diferentes entre las moléculas cíclicas y lineales.

Aparte de las diferencias presentadas entre los polímeros cíclicos y lineales o los diferentes métodos de síntesis, el interés del presente trabajo radica en las diferencias de las propiedades térmicas y la cinética de cristalización. Estas no tienen una explicación general debido a que cada polímero tiene su comportamiento particular como se podrá observar a continuación y se ha mencionado anteriormente.

1.4.3.1 Homopolímeros de PLA lineales vs cíclicos

Los estudios realizados en relación a la cristalización de los polímeros cíclicos, han presentado una amplia gama de tendencias que en muchos casos son contradictorias, por lo que el comportamiento de estos polímeros no tiene una explicación general. A continuación, se han dividido en 3 grupos las tendencias reportadas de la literatura.

- En el grupo 1 se engloban los polímeros cíclicos que tienen mayor densidad de nucleación, puntos de fusión en equilibrio más bajos y menores tasas de crecimiento esferulítico (G) que los polímeros lineales de pesos moleculares similares. Los estudios reportados que se sitúan en este grupo fueron el polietileno (PE) por Kitahara et al.¹⁴⁰ y los poli(tetrahidrofuranos) (PTHF)s por Tezuka et al.¹³⁶ y Takeshita et al.¹⁴¹

Kitahara et al.¹⁴⁰ reportaron una temperatura de fusión en equilibrio termodinámico (T_m^0) de 145,2 °C para el PE lineal de 44 kg mol⁻¹ respecto a una T_m^0 de 139,4 °C para el PE cíclico. Respecto al seguimiento del crecimiento esferulítico, observaron una mayor velocidad de crecimiento esferulítico (G) del PE lineal respecto al PE cíclico, sin embargo, el PE cíclico presentó una mayor velocidad de nucleación.

El poli(tetrahidrofurano) PTHF fue estudiado por Tezuka et al.¹³⁶ y Takeshita et al.¹⁴¹ En los años 2008 y 2012, obtuvieron mayores T_m^0 , mayores valores de G y menor velocidad de nucleación para el PTHF lineal respecto al PTHF cíclico. Razonaron dicho comportamiento explicando que el PTHF cíclico al no poseer finales de cadena pierde la flexibilidad, por lo que muchas conformaciones son excluidas, con ello los arreglos dentro de la lamela del cristal se encuentran restringidos, dificultando el proceso de cristalización.

Además, Tezuka et al.¹³⁶ en PTHF, obtuvieron diferencias en la morfología de las esferulitas de PTHF lineal y cíclica, reportándose esferulitas normales y con banding, respectivamente. La presencia de banding indica la rotación de la indicatriz óptica a lo largo del eje radial. Una de las causas de esta rotación son los diferentes esfuerzos superficiales en superficies de pliegue de lamelas individuales opuestas.^{156, 160} De acuerdo a Tezuka et al.¹³⁶ el PTHF cíclico posee menos conformaciones para construir un pliegue respecto al PTHF lineal. El PTHF lineal al poseer un mayor número de conformaciones al formar un pliegue puede liberar esfuerzos residuales, evitando los esfuerzos superficiales en la superficie de pliegue. El PTHF cíclico adopta un menor número de conformaciones, produciéndose esfuerzos superficiales en la superficie de la lamela, lo cual puede generar el efecto banding.

- El grupo 2 contienen los estudios de los oligómeros de poli(oxietileno) POE cíclicos, reportados por Yu et al.¹³⁵ en 1997, Cooke et al.¹³⁴ en 1998 y Nam et al.¹³¹ en el 2008,

que presentaron menores puntos de fusión (T_m), mayores valores de G y mismos valores de T_m^o que sus equivalentes lineales. También se ha incluido en este grupo la poli(ϵ -caprolactona) de Li et al.¹¹⁸

En el POE, Yu et al.¹³⁵, Cooke et al.¹³⁴ y Nam et al.¹³¹ reportaron mayores valores de T_m para POE lineal respecto al POE cíclico, sin embargo, reportaron un mismo valor de T_m^o . Nam¹³¹ tras analizar los valores de G obtuvo que el POE cíclico cristaliza prácticamente dos veces más rápido que su análogo lineal.

Li et al.¹¹⁸ en el 2006, trabajaron con ciclos de PCL a los que les fueron injertados cadenas de PLLA para formar una arquitectura de poliéster tipo “tadpole”. La PCL lineal y cíclica empleadas poseían un M_n de $27,5 \text{ kg mol}^{-1}$. Li et al. encontraron que el proceso de ciclación conlleva un pequeño cambio sobre los valores de la T_g . En contraste, observaron un importante impacto en la cristalización, un decrecimiento en T_m de $7 \text{ }^\circ\text{C}$ ($51 \text{ }^\circ\text{C}$ para la lineal y $44 \text{ }^\circ\text{C}$ para la cíclica), y en el grado de cristalinidad (X_c) en un factor de 2 ($49,0 \%$ para la lineal y $21,5\%$ para la cíclica) de la PCL cíclica respecto a su contraparte lineal.

- Por último, el grupo 3 incluye los trabajos en los que se ha encontrado que los polímeros cíclicos tienen valores más altos de temperatura de cristalización (T_c), valores más altos de fusión (T_m) y/o mayores valores de G y/o mayores valores de velocidad de cristalización global ($1/\tau_{50\%}$). Este grupo contiene alcanos oligoméricos, reportados por Lee y Wegner et al.¹⁶¹, PE-s de Bielawski et al.¹⁶² y todos los estudios de PCL publicados por Schäler et al.¹³⁸, Córdova et al.¹³⁷, Shin et al.¹³⁹ Su et al.¹⁴³ y más recientemente por Pérez Camargo et al.^{144, 145}

Lee y Wegner¹⁶¹ en 1985 sintetizaron alcanos y cicloalcanos de un M_n de $3.5 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. La temperatura de fusión (T_m) de los alcanos era de $129 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que en cicloalcanos fue de $130 \text{ }^\circ\text{C}$.

En el 2002 Bielawski et al.¹⁶² sintetizaron muestras lineales y cíclicas de PE de M_n de $200 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ las cuales, fueron estudiadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC). El PE cíclico presentó una mayor temperatura de cristalización ($T_c=115 \text{ }^\circ\text{C}$) y fusión ($T_m=132 \text{ }^\circ\text{C}$) en contraste a su análogo lineal ($T_c=113 \text{ }^\circ\text{C}$ y $T_m=130 \text{ }^\circ\text{C}$), mientras que la entalpía de fusión para ambas muestras fue idéntica ($\Delta H_f \sim 100 \text{ J/mol.K}$). Atribuyeron estas

diferencias en las propiedades térmicas a un mayor desorden (entropía) del polímero lineal.

Schäler et al.¹³⁸ en el 2011, estudiaron la cristalización de sistemas de PCL lineales y cíclicas, de pesos moleculares comprendidos entre 50 y 80 kg·mol⁻¹. Se realizaron ensayos isotérmicos obteniéndose mayores cristalinidades para la PCL cíclica en comparación a la PCL lineal. Del mismo modo, realizaron ensayos estándares, en los que obtuvieron mayores valores de T_c para la PCL cíclica en comparación a la lineal (36,5 °C en comparación a 35,8 °C). Sin embargo, en estos últimos tipos de ensayo no encontraron diferencias significativas en la temperatura de fusión ni en el calor de fusión (48% en comparación a 47% de la PCL cíclica y lineal, respectivamente). Por otro lado, Schäler et al. plantearon el uso de un agente nucleante para separar la información del crecimiento cristalino de los efectos de nucleación. Al realizar dicho procedimiento y los ensayos estándares en un DSC, obtuvieron que T_c y X_c de la PCL cíclica fue mayor comparación a la PCL lineal, T_c de 45,6 °C en comparación a 43,7 °C y X_c de 51 % en comparación a 46% para PCL cíclica y PCL lineal respectivamente.

Córdova et al.¹³⁷ en el 2011, emplearon PCL cíclicas y lineales en un rango de M_n de 2 a 7.5 kg·mol⁻¹. Reportaron mayores T_c y T_m para las PCL cíclicas en comparación a los análogos lineales, además de una cinética de cristalización más rápida para las PCL cíclicas. Estas diferencias fueron atribuidas a una mayor difusión de las PCL cíclicas por la ausencia de finales de cadena.

En contraste a los resultados anteriores, Shin et al.¹³⁹ en el 2011 sintetizaron PCLs cíclicas por medio de una polimerización de apertura de anillo zwitteriónica con su contraparte lineal. Al estudiar la cinética de cristalización de PCL lineal y cíclica, obtuvieron que para M_n de 66 kg·mol⁻¹ esta fue similar para ambas PCL. Sin embargo, su estudio abarcó un rango de alto PM (66 a 168 kg·mol⁻¹), obteniendo cambios significativos entre PCL lineales y cíclicas a mayores PM. Al caracterizar las muestras por medio de SAXS obtuvieron que el espesor lamelar y la distancia repetitiva promedio fue similar para la PCL lineal y cíclica, sugiriendo que a altos PM los parámetros medidos no varían con la topología de la muestra. Shin et al.¹³⁹, sugieren que a los M_n estudiados, el espesor lamelar en PCL cíclica es solo una pequeña fracción de la longitud de la cadena totalmente extendida

(~700 nm), implicando que la PCL cíclica es capaz de someterse a múltiples pliegues por lamela y abarcar múltiples lamelas. Además, por medio de SAXS y DSC también determinaron una cristalización más rápida para la PCL cíclica en comparación a su contraparte lineal en cristalizaciones isotérmicas.

En un trabajo (año 2013) de Su et al.¹⁴³ consideraron que la PCL cíclica podría presentar una menor entropía respecto a la PCL lineal, razón por la cual desde el punto de vista termodinámico, el valor de T_m^0 para la PCL cíclica debería ser mayor respecto a su contraparte lineal, lo cual contrasta con los resultados obtenidos por Córdova et al.¹³⁷ y Shin et al.¹³⁹, que al aplicar la extrapolación lineal de Hoffman-Weeks en PCL-s cíclicas y lineales obtuvieron diferencias de 1 y 2,2 °C en T_m^0 entre ambos polímeros, siendo las PCLs cíclicas las que presentaban el mayor valor. Su et al.¹⁴³ debido a los errores que se pueden derivar de la extrapolación de Hoffman-Weeks calcularon el T_m^0 para PCLs de 7,5 kg.mol⁻¹ por medio de la teoría de Gibbs-Thomson, considerando que el sentido físico del T_m^0 no era aplicable a polímeros cíclicos, por lo que realizaron una modificación introduciendo la “energía libre de ciclación”, definida como la energía adicional para ciclar una cadena lineal. Al considerar la “energía libre de ciclación”, obtuvieron expresiones modificadas para la teoría de Gibbs-Thomson y la extrapolación lineal de Hoffman-Weeks. Por medio de ensayos de SAXS y la expresión modificada de Gibbs-Thomson, obtuvieron que la PCL-lineal posee un T_m^0 de 80°C y la PCL cíclica de 91,2 °C, lo que deja en evidencia que las diferencias en el subenfriamiento ΔT y en difusión podrían ser el origen de las diferencias observadas entre PCL lineales y cíclicas.

Más recientemente, desde 2014, Pérez-Camargo et al.^{144, 145} realizaron un exhaustivo estudio en relación a la cristalización de las PCL cíclicas y sus análogos lineales en un rango de pesos moleculares comprendidos entre 2 y 22 kg mol⁻¹. Ellos, concluyeron que las PCL cíclicas muestran mayor cristalización y temperaturas de fusión que sus análogos lineales. Mediante experimentos de microscopía óptica de luz polarizada (MOLP) revelaron una nucleación más rápida para cíclicas y mayores densidades de nucleación en comparación con los lineales bajo condiciones isotérmicas. Usando difracción de rayos X de ángulos pequeños (SAXS) y DSC, fueron capaces de determinar que las PCLs cíclicas tienen un punto de fusión de equilibrio más alto que las lineales. Por último, Pérez-

Camargo et al.¹⁴⁴ realizaron estudios de autonucleación (SN), encontrando una memoria cristalina inferior para las PCL cíclicas en comparación con sus análogos lineales, porque presentan una menor densidad de enredos moleculares y conformaciones más compactas en estado fundido. Los experimentos de autonucleación y recocido sucesivo (SSA) demostraron que las PCL cíclicas exhiben una notable propensión al recocido en comparación con sus análogos lineales. Este comportamiento se atribuye a la reducción de la formación de enredos y a la disminución de la tendencia a plegarse que facilita el engrosamiento de los cristales de las PCL cíclicas.

Wang et al.^{146, 163} mediante medidas de calorimetría diferencial de barrido “fast scan chip calorimeter” analizaron por un lado, la velocidad de cristalización entre PLCs cíclicas y lineales, revelando una nucleación homogénea más rápida para las cadenas lineales a bajas temperaturas, debido a su mayor movilidad de extremos de cadena libres. Mientras que a altas temperaturas, la mayor nucleación y cristalización global fue para los polímeros cíclicos, que lo atribuyen a puntos de fusión en equilibrio más altos y a una difusión más rápida. Por otro lado, estudiaron la dependencia del peso molecular en las velocidades de cristalización en PCLs lineales y cíclicas, donde obtuvieron un comportamiento parabólico tanto para las PCL cíclicas como lineales, como consecuencia de la competencia entre la nucleación de cristales para añadir una nueva capa en el frente de crecimiento (a bajos pesos moleculares) y la capacidad para extender la cadenas (a altos pesos moleculares).

Además de todos los trabajos mencionados hasta ahora donde se comparan propiedades de polímeros cíclicos y lineales, Lopez et al.¹⁶⁴ analizaron en un artículo reciente (2016) la influencia que presentan pequeñas cantidades de cadenas lineales de poli(ϵ -caprolactona) en la cristalización de PCL cíclicas. Los autores concluyeron que la adición de pequeñas cantidades de cadenas de PCL lineales a moléculas de PCL cíclicas producen una reducción dramática en la velocidad de cristalización de las moléculas cíclicas, debido al efecto de enhebrado que se establece entre las moléculas lineales y cíclicas que aumentan la densidad de enmarañamiento y reducen la difusión y relajación molecular. Por ello, las impurezas lineales pueden tener mucha influencia sobre las propiedades cristalinas y por eso, los resultados contradictorios que se presentan en la literatura podrían estar

relacionados con una menor o mayor proporción de cadenas lineales ya que, no todas las muestras tienen la misma pureza.

En el presente trabajo se emplearon polilactidas lineales y cíclicas, ya que, al contrario de la PCL, la influencia en las propiedades térmicas entre PLA lineales y cíclicas no ha sido tan estudiada. Shin et al.¹⁴² obtuvieron en poli(L-lactida) (PLLA) mayores T_m para los polímeros lineales respecto a los cíclicos.

Shin et al.¹⁴² en el 2012, realizaron mezclas de PLLA y (PDLA) con M_n de 15 y 19 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ con topologías cíclicas y lineales, y caracterizaron por medio de difracción de rayos X de ángulo pequeño (SAXS) la PLLA lineal y cíclica. Shin et al. observaron que el espesor lamelar y la distancia repetitiva promedio es 20 % mayor en la PLLA cíclica en comparación a su contraparte lineal. En el caso de la distancia repetitiva promedio de PLLA cíclica obtuvieron un valor de 20 nm, el cual está en el orden de la longitud de la cadena extendida (~37 nm considerando una hélice 10_3). Los autores atribuyeron los mayores espesores lamelares y distancias repetitivas promedio de la PLLA cíclica respecto a la PLLA lineal a una posible restricción topológica en el plegamiento de cadenas de la PLLA cíclica. Sin embargo, a pesar de las diferencias en espesor lamelar las T_m reportadas fueron de 150 y 135°C para la PLLA lineal y cíclica, respectivamente. La discrepancia entre los mayores espesores lamelares de la PLLA cíclica pero menores T_m respecto a la PLLA lineal no fue explicada por Shin et al.

En contraste, Sugai et al.¹⁶⁵ estudiaron PLA cíclicas que muestran valores de espesores lamelares menores que los homólogos lineales. Los autores atribuyeron los resultados a conformaciones más compactas en las cadenas cíclicas. Asimismo, utilizaron una ecuación no modificada de Thomson-Gibbs para determinar los puntos de fusión en equilibrio de sus muestras. Obtuvieron una energía libre interfacial (σ_e) menor para la PLLA cíclica que para el análogo lineal. Según sus autores, este resultado sugiere que la PLLA cíclica forma una estructura en bucles bien ordenada en la superficie del cristal que ayuda a estabilizar la interfaz del cristal y el estado amorfo, mientras que el PLLA lineal tiene extremos de cadenas que probablemente no estén tan organizados como en los cíclicos. En otro trabajo, Sugai et al.¹⁴⁷ reportaron que el cambio de la topología de un polímero entre cíclica y lineal tiene efectos en los picos de fusión presentando menores temperaturas de

fusión la topología cíclica, reportan valores de T_m 151 °C para las PLLA lineales y T_m de 147 °C para sus análogos cíclicos.

Sin embargo, ninguno de los trabajos publicados hasta ahora ha realizado bajo nuestro conocimiento un estudio detallado de las cinéticas tanto de nucleación como de crecimiento esferulítico y de cristalización global para PLLA cíclicas y lineales. Por lo tanto el Capítulo 5 de la presente tesis, se centrará en el estudio del comportamiento cristalino de PLAs tanto en topologías lineales como en sus análogos cíclicos.

1.4.3.2 Copolímeros de PLA-*b*-PCL lineales vs cíclicos

Por otro lado, otra de las estrategias que se ha utilizado para hacer frente a la baja y lenta velocidad de cristalización de la polilactida es la copolimerización.¹⁶⁶ La poli(ϵ -caprolactona) PCL al tratarse de otro poliéster biodegradable y flexible es un buen candidato a comonomero, y podría ser eficaz para mejorar las propiedades del PLA.¹⁶⁷ Los copolímeros dibloque PCL-*b*-PLA han atraído la atención de diversos estudios, ya que, las propiedades mecánicas, así como su biodegradabilidad se ven afectadas por la composición y la cristalinidad de cada bloque que lo constituye.¹⁶⁸⁻¹⁷⁷

Como ya se ha mencionado anteriormente los polímeros cíclicos son materiales interesantes con propiedades que se distinguen de sus homólogos lineales. Por lo tanto, se pretende estudiar el efecto de la ciclación en los copolímeros de PLA-*b*-PCL que presentan tanto interés.

En la literatura la síntesis de copolímeros cíclicos que contienen bloques de PCL solo se ha reportado recientemente,¹⁷⁸ así como los copolímeros cíclicos que contienen bloques PLA.^{165, 179} Durmaz et al.¹⁷⁸ obtuvieron copolímeros cíclicos con bloques de poliestireno y poli(ϵ -caprolactona) mediante la aplicación de reacciones de doble clic, azida-alquino y reacciones de Diels-Alder.

Por otro lado, Sugai et al.¹⁶⁵ reportaron la síntesis de segmentos de bloques estéreo de PLA cíclico por metátesis de cierre de anillo (RMC). Y Yamamoto et al.¹⁷⁹ sintetizaron copolímeros cíclicos de bloques PLA-*b*-PEO por polimerización de apertura de anillo y el catalizador Grubbs para la ciclación por click.

Grayson et al. sintetizaron copolímeros dibloque de poli etilenglicol y poli(ϵ -caprolactona) cíclicos mediante una combinación de polimerización de apertura de anillo (ROP) y ciclación en click.^{180, 181}

Viendo lo reportado en la literatura acerca de los copolímeros cíclicos de bloques PLA o PCL, el trabajo realizado en esta tesis reportará por primera vez la síntesis y la caracterización cristalina de copolímeros cíclicos de bloques de poli(ϵ -caprolactona) y poli(L (D) lactida) (C-PCL-*b*-PL(D)LA) mediante la combinación de polimerización por apertura de anillos (ROP) y una reacción química de click de los precursores lineales.

1.5 Bibliografía

1. V. Siracusa, P. Rocculi, S. Romani and M. D. Rosa, *Trends in Food Science and Technology*, 2008, **19**, 634-643.
2. <http://en.european-bioplastics.org/bioplastics/>.
3. A. Calmon-Decriaud, V. Bellon-Maurel and F. Silvestre, *Advances in Polymer Science*, 1998, **135**, 206-226.
4. A. R. McLauchlin and N. L. Thomas, *Polymer Degradation and Stability*, 2009, **94**, 868-872.
5. N. Ogata, G. Jimenez, H. Kawai and T. Ogihara, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 1997, **35**, 389-396.
6. S. Saeidlou, M. A. Huneault, H. Li and C. B. Park, *Progress in Polymer Science*, 2012, **37**, 1657-1677.
7. K. Masutani and Y. Kimura, in *Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications*, The Royal Society of Chemistry, 2015, pp. 1-36.
8. X. Pang, X. Zhuang, Z. Tang and X. Chen, *Biotechnology Journal*, 2010, **5**, 1125-1136.
9. L. Shen, E. Worrell and M. Patel, *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2010, **4**, 25-40.
10. J. R. Dorgan, H. Lehermeier and M. Mang, *Journal of Polymers and the Environment*, 2000, **8**, 1-9.
11. D. Garlotta, *Journal of Polymers and the Environment*, 2001, **9**, 63-84.
12. R. Mehta, V. Kumar, H. Bhunia and S. N. Upadhyay, *Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews*, 2005, **45**, 325-349.
13. H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, C. Jürgens and D. Wolter, *Macromolecular Symposia*, 1996, **103**, 85-102.
14. L. Avérous, in *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, ed. A. Gandini, Elsevier, Amsterdam, 2008, pp. 433-450.
15. L. Avérous and E. Pollet, in *Environmental Silicate Nano-Biocomposites*, eds. L. Avérous and E. Pollet, Springer London, London, 2012, pp. 13-39.
16. L. T. Lim, R. Auras and M. Rubino, *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 2008, **33**, 820-852.
17. A. P. Gupta and V. Kumar, *European Polymer Journal*, 2007, **43**, 4053-4074.
18. H. Tsuji, *Macromolecular Bioscience*, 2007, **7**, 1299-1299.
19. H. Urayama, T. Kanamori and Y. Kimura, *Macromolecular Materials and Engineering*, 2001, **286**, 705-713.
20. A. J. Muller, M. Avila, G. Saenz and J. Salazar, in *Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications*, The Royal Society of Chemistry, 2015, pp. 66-98.
21. S. Sasaki and T. Asakura, *Macromolecules*, 2003, **36**, 8385-8390.

22. W. Hoogsteen, A. R. Postema, A. J. Pennings, G. t. Brinke and P. Zugenmaier, *Macromolecules*, 1990, **23**, 634-642.
23. L. Cartier, T. Okihara, Y. Ikada, H. Tsuji, J. Puiggali and B. Lotz, *Polymer*, 2000, **41**, 8909-8919.
24. J. Zhang, Y. Duan, H. Sato, H. Tsuji, I. Noda, S. Yan and Y. Ozaki, *Macromolecules*, 2005, **38**, 8012-8021.
25. P. Pan, B. Zhu, W. Kai, T. Dong and Y. Inoue, *Macromolecules*, 2008, **41**, 4296-4304.
26. P. Pan, B. Zhu, W. Kai, T. Dong and Y. Inoue, *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, **107**, 54-62.
27. R. A. Auras, B. Harte, S. Selke and R. Hernandez, *Journal of Plastic Film and Sheeting*, 2003, **19**, 123-135.
28. R. Auras, B. Harte and S. Selke, *Macromolecular Bioscience*, 2004, **4**, 835-864.
29. R. M. Rasal, A. V. Janorkar and D. E. Hirt, *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 2010, **35**, 338-356.
30. M. Drieskens, R. Peeters, J. Mullens, D. Franco, P. J. Iemstra and D. G. Hristova-Bogaerds, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2009, **47**, 2247-2258.
31. G. Colomines, V. Ducruet, C. Courgneau, A. Guinault and S. Domenek, *Polymer International*, 2010, **59**, 818-826.
32. E. Ruiz-Hitzky and F. M. Fernandes, *Progress in Polymer Science*, 2013, **38**, 1391.
33. J.-M. Raquez, Y. Habibi, M. Murariu and P. Dubois, *Progress in Polymer Science*, 2013, **38**, 1504-1542.
34. M. H. Naitove, L. Florez and J. Caccese, *Plastics Technology*, 2011, **57**.
35. A. M. Harris and E. C. Lee, *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, **107**, 2246-2255.
36. K. S. Anderson, K. M. Schreck and M. A. Hillmyer, *Polymer Reviews*, 2008, **48**, 85-108.
37. Z. Gui, C. Lu and S. Cheng, *Polymer Testing*, 2013, **32**, 15-21.
38. M. L. Di Lorenzo, *European Polymer Journal*, 2005, **41**, 569-575.
39. K. S. Anderson and M. A. Hillmyer, *Polymer*, 2006, **47**, 2030-2035.
40. R. Pantani, F. De Santis, A. Sorrentino, F. De Maio and G. Titomanlio, *Polymer Degradation and Stability*, 2010, **95**, 1148-1159.
41. M. Penco, G. Spagnoli, I. Peroni, M. A. Rahman, M. Frediani, W. Oberhauser and A. Lazzeri, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **122**, 3528-3536.
42. H. Li and M. A. Huneault, *Polymer*, 2007, **48**, 6855-6866.
43. J. Y. Nam, S. Sinha Ray and M. Okamoto, *Macromolecules*, 2003, **36**, 7126-7131.
44. H. Li and M. A. Huneault, *International Polymer Processing*, 2008, **23**, 412-418.
45. A. Pei, Q. Zhou and L. A. Berglund, *Composites Science and Technology*, 2010, **70**, 815-821.
46. H.-S. Xu, X. J. Dai, P. R. Lamb and Z.-M. Li, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2009, **47**, 2341-2352.

47. S. Brochu, R. E. Prud'homme, I. Barakat and R. Jerome, *Macromolecules*, 1995, **28**, 5230-5239.
48. H. Pan and Z. Qiu, *Macromolecules*, 2010, **43**, 1499-1506.
49. P. Pan, Z. Liang, A. Cao and Y. Inoue, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2009, **1**, 402-411.
50. W.-C. Lai, W.-B. Liao and T.-T. Lin, *Polymer*, 2004, **45**, 3073-3080.
51. F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto and R. E. Gorga, *Journal of Composite Materials*, 2006, **40**, 1511-1575.
52. L. A. Utracki, *Clay-containing Polymeric Nanocomposites*, Rapra Technology Limited, 2004.
53. Y. C. Ke and P. Stroeve, in *Polymer-Layered Silicate and Silica Nanocomposites*, Elsevier Science, Amsterdam, 2005, pp. 1-67.
54. Q. T. Nguyen and D. G. Baird, *Advances in Polymer Technology*, 2006, **25**, 270-285.
55. R. A. Vaia and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, 1997, **30**, 8000-8009.
56. A. Ammala, A. J. Hill, K. A. Lawrence and T. Tran, *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, **104**, 1377-1381.
57. C. Oriakhi, *Chemistry in Britain*, 1998, **34**, 59-62.
58. S. Nazaré, B. K. Kandola and A. R. Horrocks, *Polymers for Advanced Technologies*, 2006, **17**, 294-303.
59. A. B. Morgan, L. L. Chu and J. D. Harris, *Fire and Materials*, 2005, **29**, 213-229.
60. D. S. Kim, J. T. Kim and W. B. Woo, *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, **96**, 1641-1647.
61. F. Yang and G. L. Nelson, *Polymers for Advanced Technologies*, 2006, **17**, 320-326.
62. S. G. Hatzikiriakos, N. Rathod and E. B. Muliawan, *Polymer Engineering and Science*, 2005, **45**, 1098-1107.
63. S. Mohanty and S. K. Nayak, *Polymer Composites*, 2007, **28**, 153-162.
64. M. Lewin, *Polymers for Advanced Technologies*, 2006, **17**, 758-763.
65. Z. Liu, P. Zhou and D. Yan, *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, **91**, 1834-1841.
66. S. Sinha Ray and M. Okamoto, *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 2003, **28**, 1539-1641.
67. V. Krikorian and D. J. Pochan, *Chemistry of Materials*, 2003, **15**, 4317-4324.
68. P. Krishnamachari, J. Zhang, J. Lou, J. Yan and L. Uitenham, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2009, **14**, 336-350.
69. P. Krishnamachari, J. Zhang, J. Yan, A. Shahbazi, L. Uitenham and J. Lou, 2009.
70. V. Krikorian and D. J. Pochan, *Macromolecules*, 2004, **37**, 6480-6491.
71. L. Zaidi, S. Bruzaud, A. Bourmaud, P. Médéric, M. Kaci and Y. Grohens, *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, **116**, 1357-1365.
72. V. Krikorian and D. J. Pochan, *Macromolecules*, 2005, **38**, 6520-6527.

73. N. V. Pogodina, C. Cerclé, L. Avérous, R. Thomann, M. Bouquey and R. Muller, *Rheologica Acta*, 2008, **47**, 543-553.
74. B. Wang, T. Wan and W. Zeng, *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, **121**, 1032-1039.
75. B. Wang, T. Wan and W. Zeng, *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, **125**, E364-E371.
76. S. M. Lai, S. H. Wu, G. G. Lin and T. M. Don, *European Polymer Journal*, 2014, **52**, 193-206.
77. M. Pluta, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2006, **44**, 3392-3405.
78. S. Filippi, M. Paci, G. Polacco, N. T. Dintcheva and P. Magagnini, *Polymer Degradation and Stability*, 2011, **96**, 823-832.
79. S. S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, Y. Fujimoto, A. Ogami and K. Ueda, *Polymer*, 2003, **44**, 6633-6646.
80. K. Fukushima, D. Tabuani and G. Camino, *Materials Science and Engineering C*, 2009, **29**, 1433-1441.
81. S. Sinha Ray, K. Yamada, M. Okamoto and K. Ueda, *Polymer*, 2003, **44**, 857-866.
82. K. Fukushima, C. Abbate, D. Tabuani, M. Gennari and G. Camino, *Polymer Degradation and Stability*, 2009, **94**, 1646-1655.
83. S. Li and S. McCarthy, *Macromolecules*, 1999, **32**, 4454-4456.
84. M. Pluta, M. A. Paul, M. Alexandre and P. Dubois, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2006, **44**, 299-311.
85. M. Pluta, M. A. Paul, M. Alexandre and P. Dubois, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2006, **44**, 312-325.
86. L. Jiang, J. Zhang and M. P. Wolcott, *Polymer*, 2007, **48**, 7632-7644.
87. L. Zaidi, M. Kaci, S. Bruzard, A. Bourmaud and Y. Grohens, *Polymer Degradation and Stability*, 2010, **95**, 1751-1758.
88. S. K. Kumar, N. Jouault, B. Benicewicz and T. Neely, *Macromolecules*, 2013, **46**, 3199-3214.
89. P. Bordes, E. Pollet and L. Avérous, *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 2009, **34**, 125-155.
90. B. Lepoittevin, N. Pantoustier, M. Devalckenaere, M. Alexandre, D. Kubies, C. Calberg, R. Jérôme and P. Dubois, *Macromolecules*, 2002, **35**, 8385-8390.
91. M. A. Paul, M. Alexandre, P. Degée, C. Calberg, R. Jérôme and P. Dubois, *Macromolecular Rapid Communications*, 2003, **24**, 561-566.
92. A. Kiersnowski and J. Pięłowski, *European Polymer Journal*, 2004, **40**, 1199-1207.
93. L. Liao, C. Zhang and S. Gong, *Macromolecular Rapid Communications*, 2007, **28**, 1148-1154.
94. M. A. Paul, C. Delcourt, M. Alexandre, P. Degée, F. Monteverde, A. Rulmont and P. Dubois, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2005, **206**, 484-498.

95. L. Urbanczyk, F. Ngoundjo, M. Alexandre, C. Jérôme, C. Detrembleur and C. Calberg, *European Polymer Journal*, 2009, **45**, 643-648.
96. J. T. Yoon, G. Jeong, S. C. Lee and B. G. Min, *Polymers for Advanced Technologies*, 2009, **20**, 631-638.
97. J. T. Yoon, S. C. Lee and Y. G. Jeong, *Composites Science and Technology*, 2010, **70**, 776-782.
98. A. L. Goffin, J. M. Raquez, E. Duquesne, G. Siqueira, Y. Habibi, A. Dufresne and P. Dubois, *Biomacromolecules*, 2011, **12**, 2456-2465.
99. G. Lo Re, S. Benali, Y. Habibi, J.-M. Raquez and P. Dubois, *European Polymer Journal*, 2014, **54**, 138-150.
100. F. Jacob and E. L. Wollman, *Symposia of the Society for Experimental Biology*, 1958, **12**, 75-92.
101. R. Dulbecco and M. Vogt, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of*, 1963, **50**, 236-243.
102. A. Vologodskii, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 1998, **95**, 4092-4093.
103. F. G. Harmon, J. P. Brockman and S. C. Kowalczykowski, *Journal of Biological Chemistry*, 2003, **278**, 42668-42678.
104. F. G. Harmon, R. J. DiGate and S. C. Kowalczykowski, *Molecular Cell*, 1999, **3**, 611-620.
105. I. Saska, M. L. Colgrave, A. Jones, M. A. Anderson and D. J. Craik, *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 2008, **872**, 107-114.
106. D. J. Craik, *Trends in Plant Science*, 2009, **14**, 328-335.
107. J. A. Semlyen, *Pure and Applied Chemistry*, 1981, **53**, 1797-1804.
108. H. W. Beckham, in *Complex Macromolecular Architectures: Synthesis, Characterization, and Self-Assembly*, 2011, pp. 791-821.
109. N. Hadjichristidis, A. Hirao, Y. Tezuka and F. Du Prez, *Complex Macromolecular Architectures: Synthesis, Characterization, and Self-Assembly*, 2011.
110. J. N. Hoskins and S. M. Grayson, *Polymer Chemistry*, 2011, **2**, 289-299.
111. M. Schappacher and A. Deffieux, *Macromolecules*, 1995, **28**, 2629-2636.
112. S. Beinart, M. Schappacher and A. Deffieux, *Macromolecules*, 1996, **29**, 6737-6743.
113. M. Kubo, T. Hayashi, H. Kobayashi and T. Itoh, *Macromolecules*, 1998, **31**, 1053-1057.
114. H. Oike, M. Washizuka and Y. Tezuka, *Macromolecular Rapid Communications*, 2001, **22**, 1128-1134.
115. H. Oike, M. Hamada, S. Eguchi, Y. Danda and Y. Tezuka, *Macromolecules*, 2001, **34**, 2776-2782.
116. Y. Tezuka, R. Komiyama and M. Washizuka, *Macromolecules*, 2003, **36**, 12-17.
117. Z. Jia, Q. Fu and J. Huang, *Macromolecules*, 2006, **39**, 5190-5193.

118. H. Li, R. Jérôme and P. Lecomte, *Polymer*, 2006, **47**, 8406-8413.
119. H. Li, R. Riva, R. Jérôme and P. Lecomte, *Macromolecules*, 2007, **40**, 824-831.
120. H. Li, R. Jérôme and P. Lecomte, *Macromolecules*, 2008, **41**, 650-654.
121. X. Pang, R. Jing and J. Huang, *Polymer*, 2008, **49**, 893-900.
122. G. Y. Shi and C. Y. Pan, *Macromolecular Rapid Communications*, 2008, **29**, 1672-1678.
123. G. Y. Shi, L. P. Yang and C. Y. Pan, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2008, **46**, 6496-6508.
124. Y. Q. Dong, Y. Y. Tong, B. T. Dong, F. S. Du and Z. C. Li, *Macromolecules*, 2009, **42**, 2940-2948.
125. D. E. Lonsdale and M. J. Monteiro, *Chemical Communications*, 2010, **46**, 7945-7947.
126. X. Fan, G. Wang and J. Huang, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2011, **49**, 1361-1367.
127. B. A. Laurent and S. M. Grayson, *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**, 13421-13429.
128. G. Wang, X. Fan, B. Hu, Y. Zhang and J. Huang, *Macromolecular Rapid Communications*, 2011, **32**, 1658-1663.
129. X. Fan, B. Huang, G. Wang and J. Huang, *Macromolecules*, 2012, **45**, 3779-3786.
130. H. R. Kricheldorf, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 2010, **48**, 251-284.
131. S. Nam, J. Leisen, V. Breedveld and H. W. Beckham, *Polymer*, 2008, **49**, 5467-5473.
132. K. S. Lee, G. Wegner and S. L. Hsu, *Polymer*, 1987, **28**, 889-896.
133. Z. Yang, G. E. Yu, J. Cooke, Z. Ali-Adib, K. Viras, H. Matsuura, A. J. Ryan and C. Booth, *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, 1996, **92**, 3173-3182.
134. J. Cooke, K. Viras, G. E. Yu, T. Sun, T. Yonemitsu, A. J. Ryan, C. Price and C. Booth, *Macromolecules*, 1998, **31**, 3030-3039.
135. G. E. Yu, T. Sun, Z. G. Yan, C. Price, C. Booth, J. Cook, A. J. Ryan and K. Viras, *Polymer*, 1997, **38**, 35-42.
136. Y. Tezuka, T. Ohtsuka, K. Adachi, R. Komiya, N. Ohno and N. Okui, *Macromolecular Rapid Communications*, 2008, **29**, 1237-1241.
137. M. E. Córdova, A. T. Lorenzo, A. J. Müller, J. N. Hoskins and S. M. Grayson, *Macromolecules*, 2011, **44**, 1742-1746.
138. K. Schäler, E. Ostas, K. Schröter, T. Thurn-Albrecht, W. H. Binder and K. Saalwächter, *Macromolecules*, 2011, **44**, 2743-2754.
139. E. J. Shin, W. Jeong, H. A. Brown, B. J. Koo, J. L. Hedrick and R. M. Waymouth, *Macromolecules*, 2011, **44**, 2773-2779.
140. T. Kitahara, S. Yamazaki and K. Kimura, *Kobunshi Ronbunshu*, 2011, **68**, 694-701.
141. H. Takeshita, M. Poovarodom, T. Kiya, F. Arai, K. Takenaka, M. Miya and T. Shiomi, *Polymer (United Kingdom)*, 2012, **53**, 5375-5384.
142. E. J. Shin, A. E. Jones and R. M. Waymouth, *Macromolecules*, 2012, **45**, 595-598.

143. H. H. Su, H. L. Chen, A. Díaz, M. T. Casas, J. Puiggali, J. N. Hoskins, S. M. Grayson, R. A. Pérez and A. J. Müller, *Polymer (United Kingdom)*, 2013, **54**, 846-859.
144. R. A. Pérez, M. E. Córdova, J. V. López, J. N. Hoskins, B. Zhang, S. M. Grayson and A. J. Müller, *Reactive and Functional Polymers*, 2014, **80**, 71-82.
145. R. A. Pérez, J. V. López, J. N. Hoskins, B. Zhang, S. M. Grayson, M. T. Casas, J. Puiggali and A. J. Müller, *Macromolecules*, 2014, **47**, 3553-3566.
146. J. Wang, Z. Li, R. A. Pérez, A. J. Müller, B. Zhang, S. M. Grayson and W. Hu, *Polymer (United Kingdom)*, 2015, **63**, 34-40.
147. N. Sugai, S. Asai, Y. Tezuka and T. Yamamoto, *Polymer Chemistry*, 2015, **6**, 3591-3600.
148. H. Takeshita and T. Shiomi, in *Topological Polymer Chemistry: Progress of Cyclic Polymers in Syntheses, Properties, and Functions*, 2012, pp. 317-328.
149. T. Josse, J. De Winter, P. Gerbaux and O. Coulembier, *Angewandte Chemie - International Edition*, 2016, **55**, 13944-13958.
150. Z. Jia and M. J. Monteiro, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2012, **50**, 2025-2097.
151. H. A. Brown and R. M. Waymouth, *Accounts of Chemical Research*, 2013, **46**, 2585-2596.
152. R. Elupula, B. A. Laurent and S. M. Grayson, in *Materials Science and Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2006.
153. Y. Tezuka, *Polymer Journal*, 2012, **44**, 1159-1169.
154. B. A. Laurent and S. M. Grayson, *Chemical Society Reviews*, 2009, **38**, 2202-2213.
155. T. Josse, J. De Winter, P. Dubois, O. Coulembier, P. Gerbaux and A. Memboeuf, *Polymer Chemistry*, 2015, **6**, 64-69.
156. H. D. Keith and F. J. Padden Jr, *Polymer*, 1984, **25**, 28-42.
157. D. A. Culkin, W. Jeong, S. Csihony, E. D. Gomez, N. P. Balsara, J. L. Hedrick and R. M. Waymouth, *Angewandte Chemie International Edition*, 2007, **46**, 2627-2630.
158. S. Roelens, A. Dalla Cort and L. Mandolini, *The Journal of Organic Chemistry*, 1992, **57**, 1472-1476.
159. H. R. Kricheldorf and S.-R. Lee, *Macromolecules*, 1995, **28**, 6718-6725.
160. B. Lotz and S. Z. D. Cheng, *Polymer*, 2005, **46**, 577-610.
161. K. S. Lee and G. Wegner, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, 1985, **6**, 203-208.
162. C. W. Bielawski, D. Benitez and R. H. Grubbs, *Science*, 2002, **297**, 2041-2044.
163. Z. Li, J. Wang, R. A. Pérez-Camargo, A. J. Müller, B. Zhang, S. M. Grayson and W. Hu, *Polymer International*, 2016, **65**, 1074-1079.
164. J. V. Lopez, R. A. Perez-Camargo, B. Zhang, S. M. Grayson and A. J. Muller, *RSC Advances*, 2016, **6**, 48049-48063.
165. N. Sugai, T. Yamamoto and Y. Tezuka, *ACS Macro Letters*, 2012, **1**, 902-906.

166. H. Z. Liu and J. W. Zhang, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2011, **49**, 1051-1083.
167. A. C. Vieira, J. C. Vieira, J. M. Ferra, F. D. Magalhães, R. M. Guedes and A. T. Marques, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2011, **4**, 451-460.
168. C. Zhang, T. Zhai, L.-S. Turng and Y. Dan, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, **54**, 9505-9511.
169. R. M. Ho, P. Y. Hsieh, W. H. Tseng, C. C. Lin, B. H. Huang and B. Lotz, *Macromolecules*, 2003, **36**, 9085-9092.
170. S. Huang and S. Jiang, *RSC Advances*, 2014, **4**, 24566-24583.
171. R. V. Castillo and A. J. Müller, *Progress in Polymer Science*, 2009, **34**, 516-560.
172. E. Laredo, N. Prutsky, A. Bello, M. Grimau, R. V. Castillo, A. J. Müller and P. Dubois, *European Physical Journal E*, 2007, **23**, 295-303.
173. I. W. Hamley, V. Castelletto, R. V. Castillo, A. J. Muller, C. M. Martin, E. Pollet and P. Dubois, *Macromolecules*, 2005, **38**, 463-472.
174. I. W. Hamley, P. Parras, V. Castelletto, R. V. Castillo, A. J. Muller, E. Pollet, P. Dubois and C. M. Martin, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2006, **207**, 941-953.
175. O. Jeon, S. H. Lee, S. H. Kim, Y. M. Lee and Y. H. Kim, *Macromolecules*, 2003, **36**, 5585-5592.
176. G. Maglio, A. Migliozi and R. Palumbo, *Polymer*, 2003, **44**, 369-375.
177. J. K. Kim, D.-J. Park, M.-S. Lee and K. J. Ihn, *Polymer*, 2001, **42**, 7429-7441.
178. H. Durmaz, A. Dag, G. Hizal and U. Tunca, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*, 2010, **48**, 5083-5091.
179. T. Yamamoto, K. Inoue and Y. Tezuka, *Polymer Journal*, 2016, **48**, 391-398.
180. B. Y. Zhang, H. Zhang, Y. J. Li, J. N. Hoskins and S. M. Grayson, *Acs Macro Letters*, 2013, **2**, 845-848.
181. J. N. Hoskins and S. M. Grayson, *Macromolecules*, 2009, **42**, 6406-6413.

Capítulo 2

Introducción Teórica de la Cristalización

2.1	Introducción	41
2.2	Morfología cristalina	42
2.3	Cinética de cristalización	47
2.3.1	Introducción	47
2.3.2	Aspectos fundamentales de la nucleación	48
2.3.3	Teorías de crecimiento cristalino	50
2.3.4	Teoría de Lauritzen y Hoffman	51
2.3.4.1	Velocidad de crecimiento	55
2.3.5	Teoría de Avrami	60
2.4	Bibliografía	66

2.1 Introducción

Gran parte del interés que tiene el fenómeno de la cristalización es debido a que muchas de las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales semicristalinos dependen, en gran medida, del número, dimensiones y organización de sus estructuras cristalinas. Aunque un polímero puede cristalizar durante su reacción de polimerización, o desde una disolución, la cristalización del polímero desde su propio fundido, es la más considerada, debido a su similitud con la mayoría de las técnicas de procesado industrial.

El estudio de la cristalización en relación a la temperatura puede llevarse a cabo de forma isoterma, en la que el material es enfriado rápidamente desde el fundido y posteriormente mantenido a una temperatura constante, o por el contrario de forma no isoterma en la que el material es enfriado a una velocidad controlada. Teniendo en cuenta que durante el proceso industrial, la cristalización se desarrolla mayoritariamente de forma no isoterma, obteniéndose una gran distribución de cristales con diferentes grados de perfeccionamiento y estabilidad térmica (mayor que la originada en los procesos isotermos) cabría esperar que el estudio se realizara en condiciones no isotermas. Pero para una mejor comprensión de la cristalización, muchos estudios se realizan en condiciones isotermas y luego se extrapolan las conclusiones a los procesos dinámicos o no isotermos.

La cristalización es la combinación de los procesos de nucleación y crecimiento. La cristalización de un polímero solamente puede darse en un intervalo limitado de temperaturas, en cuyo límite inferior se halla la temperatura de transición vítrea (T_g), y en el límite superior, la temperatura de fusión en equilibrio (T_m^o). Por debajo de la T_g la movilidad de las cadenas poliméricas está restringida, mientras que en las proximidades de la T_m^o queda inhibido el proceso de nucleación. Es sabido que la velocidad de nucleación, \dot{N} , y la velocidad de crecimiento, G , no dependen de la misma manera del grado de subenfriamiento. Generalmente, el máximo de \dot{N} aparece a mayores subenfriamientos (ver figura 2.1). A menores temperaturas, la reducida movilidad segmental favorece la velocidad de nucleación, generándose un mayor número de cristalitos de pequeño tamaño. En cambio, a ma-

yores temperaturas, el crecimiento cristalino se ve favorecido, formándose un menor número de cristales de mayor tamaño.¹⁻⁵

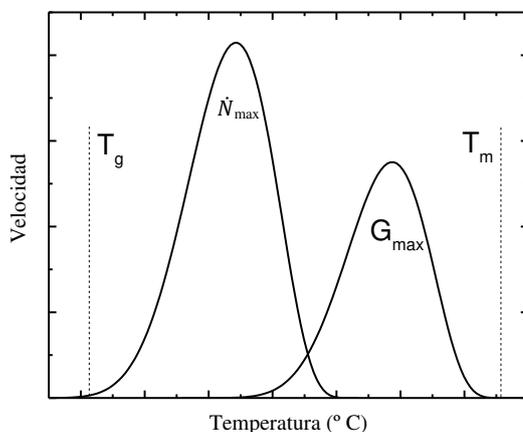


Figura 2.1. Representación esquemática de la velocidad de nucleación y la velocidad de crecimiento cristalino (G) en función de la temperatura. (Tomada y modificada de la referencia 6)

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

2.2 Morfología cristalina

Las primeras estructuras macromoleculares estudiadas por rayos X fueron las correspondientes a diferentes tipos de celulosas, así, en 1928 Hengstenberg y Mark estimaron que los cristales de celulosa tenían unas dimensiones de 55 Å de ancho por unos 600 Å de largo.⁷ De acuerdo a cálculos triviales, las macromoléculas de alto peso molecular alcanzan longitudes de 1000 Å, por lo que se preguntaron cómo estaban agrupadas las cadenas para implicarse en cristales de tamaño más reducido. Herrmann en 1930 fundamentó el modelo de *micela de flecos*, que se presenta esquematizado en la figura 2.2 y está basado esencialmente en un sistema de fase doble, caracterizado por regiones cristalinas y amorfas.⁸

De la figura 2.2 se evidencia que las regiones cristalinas están compuestas por apilamientos de corta longitud de diferentes cadenas macromoleculares alineados paralelamente entre sí. Por el contrario, las regiones amorfas están constituidas por secuencias desordenadas, que pueden interconectar dos regiones de cadenas ordenadas.

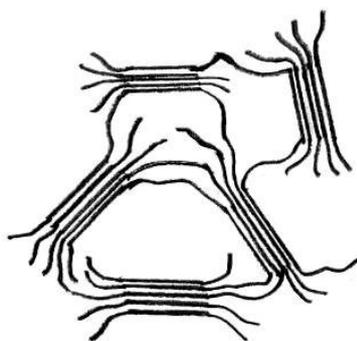


Figura 2.2. Esquema del modelo de micela de flecos.

Este modelo consiguió explicar, entre muchas otras, las propiedades de dureza y flexibilidad en base a los porcentajes amorfos y cristalinos del material, pero no fue capaz de predecir las propiedades ópticas. En 1938 Storks, introdujo el concepto de plegamiento de cadena, ya que concluyó que las cadenas del *trans*-poliisopreno semicristalino tenían que doblarse hacia adelante y hacia atrás al cristalizar.¹ Pero esta propuesta pasó desapercibida para la comunidad científica.

No fue hasta 1957 cuando Keller⁹ consiguió obtener cristales únicos o monocristales de polietileno a partir de una solución diluida de xileno. Los estudios por difracción de electrones de los monocristales mostraban que las cadenas poliméricas tenían su eje colocado perpendicularmente a las bases del monocristal, lo cual solo podía explicarse asumiendo un plegamiento de las cadenas en dirección perpendicular a las caras más extensas del cristal. Fischer,¹⁰ y Till¹¹ reportaron en el mismo año la obtención de cristales únicos poliméricos con morfologías lamelares muy parecidas a las reportadas por Keller. El concepto de cadena plegada propuesto ahora por Keller (ilustrado en la figura 2.3) supuso un avance importante en el entendimiento de la organización de cristales poliméricos obtenidos a partir de disolución.¹

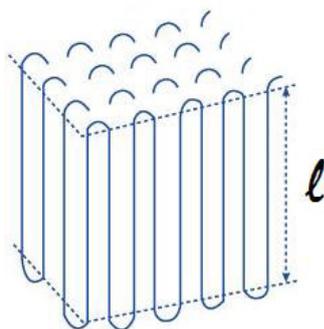


Figura 2.3. Ilustración del concepto de cadenas plegadas propuesto por Keller. (Referencia 9)

Se han ido desarrollando teorías y conceptos adicionales, pero estos nuevos conceptos no están plenamente explotados y son las teorías de mayor antigüedad las que están más consolidadas y por ello son las que se utilizan preferentemente para discutir la cristalización del polímero.

Sobre la base del modelo propuesto por Keller,⁹ las lamelas de cadena plegada son la unidad fundamental de las agrupaciones lamelares, que crecen hasta formar estructuras supramoleculares, como son las esferulitas, axialitas y hedritas.¹⁻³ Los polímeros de carácter flexible y con gran capacidad de cristalizar, forman agregados esféricos a la hora de cristalizar, conocidos como esferulitas. Dichas estructuras aparecen como estructuras birrefringentes observables por el microscopio óptico de luz polarizada y generalmente muestran patrones de extinción característicos denominados cruz de malta, con brazos paralelos y perpendiculares a la dirección de polarización. Un ejemplo típico de esferulitas se muestra en la figura 2.4.

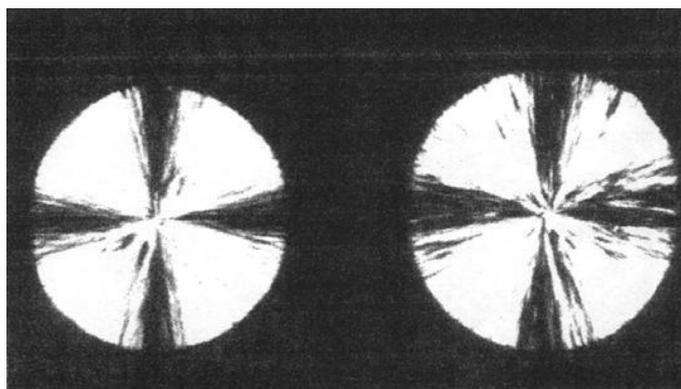


Figura 2.4. Esferulitas de poli (1-buteno) isotáctico.

Las observaciones de microscopía electrónica de transmisión de zonas internas de las esferulitas han comprobado que las mismas están constituidas por lamelas (separadas por zonas interlamelares amorfas) que crecen radialmente. Las cadenas se disponen perpendicularmente a la superficie plana horizontal de la lamela, y por lo tanto son tangenciales a la esferulita y a la dirección de crecimiento (ver figura 2.5).¹⁻³ El espesor de las lamelas típicas en polímeros oscila entre 100 y 500 Å.

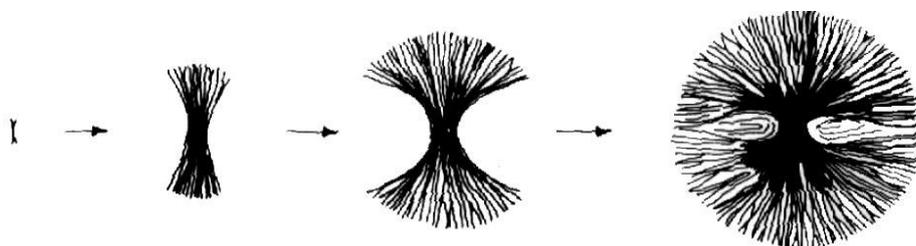


Figura 2.5. Esquema del desarrollo de una esferulita desde un núcleo homogéneo.

Las lamelas primarias (o “parent lamellae”) se extienden desde el centro hasta el final de la esferulita, pero a lo largo de su eje de crecimiento se van formando ramas constituidas por lamelas secundarias (o “daughter lamellae”).

El espacio interlamelar quedaría lleno de material amorfo, habiéndose demostrado que las fracciones de menor peso molecular, el material atáctico, las irregularidades en la secuencias de cadena, etc. tienden a ser rechazados por los cristales mediante un fenómeno de segregación molecular, pasando a formar parte de este material amorfo que las rodea.

Además, como demostraron Keith et al.¹² en 1971, el núcleo de la esferulita no será el único punto de conexión de las laminillas sino que existen conexiones interlaminares e interesferulíticas, responsables de la tenacidad observada en este tipo de materiales.

Desde el punto de vista de la morfología esferulítica, actualmente, se acepta el modelo propuesto por Mandelkern² en 1964, en el que se definen tres regiones fundamentales (figura 2.6): la primera, correspondiente a la región cristalina formada por lamelas; la segunda, la región amorfa, de conformación totalmente desordenada y características similares a las del fundido; y una tercera, la región interfacial, de naturaleza intermedia, formada por segmentos de cadena que forman parte de las laminillas, entrando y saliendo de esta región interfacial.

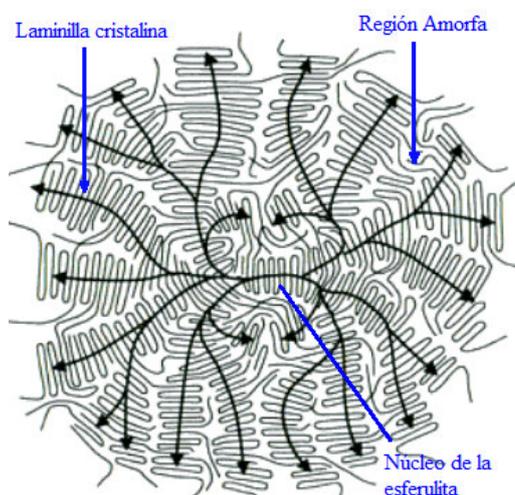


Figura 2.6. Crecimiento radial de la esferulita en dos dimensiones. Regiones amorfas y cristalinas.

La diferencia de tamaño y morfología entre las esferulitas de diferentes polímeros dependerá de la naturaleza química, el peso molecular y su distribución, de las condiciones de cristalización y de la densidad de núcleos activos presentes en el material.

El uso de técnicas como la difracción de rayos X a ángulos altos y bajos, la microscopía óptica con luz polarizada y de contraste de fases e incluso la microscopía electrónica de transmisión, entre otras, ha permitido el estudio de dichas superestructuras cristalinas. En el presente trabajo, la técnica más empleada ha sido la microscopía óptica de luz polari-

zada (MOLP), ya que proporciona una forma sencilla y útil, de visualizar directamente las morfologías cristalinas y de determinar, al mismo tiempo, las velocidades de crecimiento esferulítico y la densidad y cinética de nucleación.

2.3 Cinética de cristalización

2.3.1 Introducción

La cristalización de polímeros de cadena flexible ha sido durante muchos años uno de los problemas tanto prácticos como experimentales más estudiados en la física de polímeros. Sin embargo, la comprensión de este mecanismo es aún bastante limitada a pesar de las diferentes teorías, o modelos elaborados para la cristalización de pequeñas moléculas.

En este capítulo, se presentarán algunos aspectos fundamentales de la cristalización y se discutirán las teorías de nucleación y crecimiento más importantes, para ofrecer la información básica para una mejor comprensión del análisis cinético de los resultados que se presentarán a lo largo de esta memoria de tesis doctoral. Los datos de cinética de cristalización isotérmica se pueden analizar con una variedad de modelos para cuantificar las barreras de energía asociadas con la nucleación y crecimiento de cristales. Algunas teorías conocidas en el campo de polímeros son: (i) el modelo de Lauritzen y Hoffman (LH) que tiene la ventaja de proporcionar expresiones analíticas para el crecimiento en función del enfriamiento,¹⁻⁴ (ii) Sadler y Gilmer (SG), que se inspiran en el fenómeno de rugosidad térmica observado en moléculas de bajo peso molecular, donde la eliminación de tallos cortos es el factor que controla la cinética de crecimiento en materiales poliméricos,¹⁻⁴ (iii) Strobl ha promovido recientemente una discusión en relación a la cristalización de polímeros, basándose en la idea, de que tiene que formarse una fase precursora mesomórfica antes de la fase cristalina más estable. El autor concluyó que un bloque de este estado mesomórfico está unido al frente de crecimiento durante el curso de la cristalización del polímero. Este nuevo modelo se inspiró en la observación de la fase hexagonal desarrollada antes de la cristalización en sistemas cortos de n-alcános de cadena corta^{13, 14} y (iv) también se han presentado amplias simulaciones dinámicas, especialmente las de Muthukumar.¹⁵⁻¹⁷

A pesar de que el modelo de nucleación y crecimiento propuesto por Lauritzen y Hoffman (LA) ha sido objeto de muchas críticas últimamente en vista de hallazgos morfológicos recientes que prestan cierto apoyo a las teorías (ii) y (iv) mencionadas anteriormente, sigue siendo uno de los pocos modelos que proporciona expresiones matemáticas fáciles de usar que son capaces de describir bien los datos experimentales, y por lo tanto es ampliamente empleado. Por esta razón, una de las teorías en las que se centrará gran parte del capítulo es la teoría de Lauritzen- Hoffman y será también la que se empleará en el estudio de los resultados de la tesis.

2.3.2 Aspectos fundamentales de la nucleación

La formación de una nueva entidad cristalina a partir del fundido se considera como proceso de nucleación. El proceso de nucleación de los cristales ha sido extensamente descrito en la literatura y su cinética discutida en una gran cantidad de artículos y libros.^{2, 4, 18-22} Por lo tanto, en las siguientes líneas se presentará un resumen de los principales aspectos de la formación primaria de la nucleación.

La primera etapa de cristalización primaria implica la difusión tanto translacional como rotacional, de unidades cristalizables que forman un conjunto de elementos con orientación y posición apropiados (cluster) capaces de desarrollar un núcleo estable. Los cambios de subenfriamiento inducen estos agregados de unidades cristalizables (unidades de cadena). Este proceso es reversible hasta que se alcanza un tamaño de núcleo crítico, r^* . A partir de este punto cualquier adición de las cadenas ocurre de manera irreversible y el cristal comienza el proceso de crecimiento.

Respecto al tamaño crítico de cluster, se diferencian clusters intrínsecamente inestables (embriones) y agregados cinéticamente estables (núcleos). En el caso de agregados con geometría esférica, como es el caso de las superestructuras poliméricas a estudiar, el tamaño de núcleo crítico viene dado por ¹

$$r^* = \frac{2\sigma T_m^\circ}{\Delta H^\circ \Delta T} \quad 2.1$$

donde ΔH° es el calor de fusión, T_m° es la temperatura de fusión en el equilibrio termodinámico, σ es la energía libre del núcleo en la superficie y ΔT representa el subenfriamiento, definido como $(T_m^\circ - T_c)$. Del mismo modo, la barrera de energía libre que debe superarse para formar agregados se expresa mediante la siguiente ecuación

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3 T_m^{\circ 2}}{3\Delta h^{\circ 2} \Delta T^2} \quad 2.2$$

De las ecuaciones 2.1 y 2.2 se puede deducir que la nucleación se produce con mayor facilidad a temperaturas de cristalización más bajas, ya que el tamaño de núcleo crítico necesario es menor y la barrera de energía libre asociada al proceso también sería menor.

El ritmo de formación de los núcleos cristalinos, que superan el tamaño crítico y son susceptibles de crecer, viene dado por la siguiente ecuación propuesta por Turnbull y Fisher.²³ En la que se relaciona velocidad de nucleación, (\dot{N}), y la temperatura.

$$\dot{N} = N_0 e^{\left(\frac{E_D}{kT} - \frac{\Delta G^*}{kT}\right)} \quad 2.3$$

donde E_D es la energía de activación para el proceso de difusión de elementos a través de la superficie entre los agregados nano-ordenados y la matriz en desorden y ΔG^* representa la energía libre para la formación de un agregado con dimensiones críticas.

Al combinar la ecuación 2.2 y 2.3, está claro que durante el enfriamiento controlado a partir del estado fundido ΔG^* disminuye progresivamente y por consiguiente aumenta la formación de núcleos. Si la temperatura continúa disminuyendo el ritmo de formación de núcleos alcanza un valor máximo, a partir del cual, comenzará a disminuir a medida que se aproxime a su transición vítrea. La consecuencia principal de esta disminución es el aumento de la viscosidad del medio que conlleva una disminución de la difusión de las cadenas. Por todas estas causas, el efecto de la temperatura es un parámetro muy a tener en cuenta en relación a la nucleación. Así, el balance de estos efectos tanto a temperaturas altas como a temperaturas bajas condiciona a una temperatura intermedia la velocidad máxima de nucleación, como se observa en la figura 2.1.

La nucleación o nucleación primaria puede darse de diferentes maneras. Si el proceso de nucleación tiene lugar en todo el material con igual probabilidad se habla de nucleación homogénea, en la que los núcleos están formados únicamente por segmentos de cadenas poliméricas, y en la que se cumple la teoría anteriormente descrita. Si por el contrario, la nucleación se da en algunas zonas del material por la existencia de impurezas, partículas extrañas, etc. se habla de nucleación heterogénea. La nucleación heterogénea es la que comúnmente ocurre en polímeros, ya que es muy difícil producir un polímero sin heterogeneidades como restos de catalizador, impurezas en el solvente etc. Por otro lado, la nucleación heterogénea está favorecida termodinámicamente, ya que el polímero no tiene que formar todas las superficies necesarias para crear un núcleo tridimensional, sino que parte de una superficie pre-existente (la de la impureza) y la barrera energética para plegarse allí será menor que aquella para formar un núcleo nuevo por agregación espontánea de cadena. Así, todos los polímeros de interés comercial poseen nucleación heterogénea.

2.3.3 Teorías de crecimiento cristalino

Una vez constituidos los núcleos, estos crecen condicionados por diferentes factores: regularidad estructural, plastificantes, peso molecular, flexibilidad... Las teorías de crecimiento cristalino más importantes se dividen en teorías de equilibrio^{24, 25} y cinéticas.¹⁻⁴ Las primeras explican algunas características del estado semicristalino, como el espesor del cristal, sin embargo existe un consenso general de que los factores cinéticos controlan la velocidad de crecimiento y la morfología.

Las teorías cinéticas establecen que el estado final no presenta la menor energía libre, sino el estado cinéticamente más favorable. La tasa de crecimiento depende del espesor del cristal, l_c , y por lo tanto el resultado es una distribución de diferentes grosores del cristal que dependerá de la relación entre la velocidad de cristalización y el espesor del cristal a cada temperatura particular.

Las teorías cinéticas son principalmente de dos tipos: teorías entálpicas y entrópicas, siendo las primeras más aceptadas debido a que pueden ser relacionadas con los resultados obtenidos experimentalmente. Ambas teorías son capaces de predecir la dependencia

de la temperatura con la tasa de crecimiento, el grosor del cristal inicial, (l_c^*), y otros parámetros morfológicos importantes.

Existen varios métodos para estudiar la cinética de cristalización de polímeros, en el presente trabajo se han utilizado las teorías de Lauritzen y Hoffman y Avrami, las cuales se encuentran entre las más importantes.

2.3.4 Teoría de Lauritzen y Hoffman

La teoría de Lauritzen y Hoffman,^{1, 19, 20, 26-30} usualmente conocida como nucleación secundaria, es una de las teorías más empleadas en el estudio del crecimiento de cristales en los últimos 50 años. Mediante esta teoría descrita por Lauritzen y Hoffman y basada en la nucleación secundaria, ya que el crecimiento ocurre sobre una superficie cristalina preexistente, se obtienen tanto la expresión de energía libre asociada al desarrollo del cristal, como la ecuación donde se relaciona el crecimiento del cristal con el subenfriamiento.

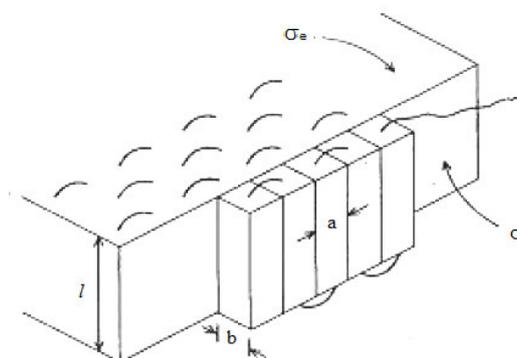


Figura 2.7. Modelo de crecimiento de un cristal lamelar de polímero a través de la sucesiva deposición de segmentos de cadena adyacentes. (Tomado y modificado de la referencia 31)

Para explicar dicha teoría se considerará el caso más sencillo, un homopolímero de baja masa molar. La figura 2.7 ilustra esquemáticamente el proceso de nucleación superficial y crecimiento de cristal de cadenas plegadas. Este proceso es similar a la nucleación primaria, pero la creación de una nueva superficie por unidad de volumen respecto a la nucleación primaria es mucho menor, y así la barrera de energía de activación es menor. El primer paso en la nucleación secundaria es la deposición de un segmento de cadena sobre

la superficie cristalina. Seguidamente, ocurre la adición de más segmentos a través de un proceso de plegamiento de cadena (solo macromoléculas de cadena flexible). Este proceso de nucleación secundaria es fuertemente influenciado por la velocidad de difusión macromolecular de las cadenas hacia la superficie del cristal en crecimiento.^{26, 27} De acuerdo al modelo de la figura 2.7, la nucleación secundaria en la superficie comienza cuando un segmento o un grupo de segmentos provenientes del fundido subenfriado se adhieren a la superficie del substrato. Luego, el segmento de polímero se ajusta dentro del registro cristalográfico correcto dictado por las reglas de simetría pertinentes.

Si se asume que las lamelas tienen una energía superficial de plegamiento σ_e , una energía superficial lateral σ y el cambio de energía libre de cristalización por unidad de volumen ΔG_v .³¹ Se pueden desarrollar las bases energéticas del proceso de cristalización.

Si en la nucleación secundaria ilustrada en la figura 2.7, se considera el incremento en la energía libre superficial involucrada en la deposición de “ n ” segmentos de longitud “ l ” será expresado de acuerdo a la ecuación 2.4

$$\Delta G_{n(\text{superficie})} = 2bl\sigma - 2nab\sigma_e \quad 2.4$$

Cada segmento tiene un área transversal de $a.b$. Ocurrirá una reducción de la energía libre, con la incorporación de segmentos moleculares en el cristal, lo que se expresa en la siguiente ecuación;

$$\Delta G_{n(\text{cristal})} = -nabl\Delta G_v \quad 2.5$$

El cambio de energía libre total cuando “ n ” segmentos están depositados se resume en la siguiente ecuación 2.6;

$$\Delta G_{n(\text{total})} = 2bl\sigma - 2nab\sigma_e - nabl\Delta G_v \quad 2.6$$

El valor de ΔG_v se puede estimar a partir de un simple cálculo. Se asume que los cristales tienen una temperatura de fusión en equilibrio T_m^0 , que es la temperatura a la que se fundiría un cristal sin ninguna superficie. ΔG_v se puede deducir de la siguiente ecuación

en función de la temperatura, $\Delta G_v = \Delta H_v - T\Delta S_v$, donde ΔH_v y ΔS_v son las entalpías y entropías de fusión por unidad de volumen, respectivamente.

Sin embargo, a temperatura de valor de T_m^0 donde tendremos un cristal idealizado sin bordes la energía libre no presenta cambios y por lo tanto $\Delta G_v = 0$ a esta temperatura, ya que la fusión y la cristalización son igual de probables, lo que se traduce en la siguiente ecuación $\Delta S_v = \Delta H_v / T_m^0$. Cuando la cristalización se produzca por debajo de esta temperatura, ΔG_v tendrá un valor finito y se considera que ΔS_v no será dependiente de la temperatura, por lo tanto a $T < T_m^0$, ΔG_v puede ser aproximado a $\Delta G_v = \Delta H_v - T\Delta H_v / T_m^0$. Como el grado de subenfriamiento ΔT viene dado por, $(T_m^0 - T)$, la ecuación de ΔG_v se puede reordenar de la siguiente forma;

$$\Delta G_v = \Delta H_v \Delta T / T_m^0 \quad 2.7$$

Si observamos la ecuación 2.6 se puede ver que para un valor de n , ΔG_n tiene un valor máximo cuando l es pequeño y disminuye a medida que l aumenta. Eventualmente, una longitud crítica l^0 , se alcanzará y el núcleo secundario será estable ($\Delta G_n = 0$). Además, generalmente, el valor de “ n ” es grande y por lo tanto el termino $2bl\sigma$ despreciable. Teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado y combinando las ecuaciones (2.6) y (2.7), se obtiene una ecuación final que relaciona aproximadamente l^0 con ΔT ;

$$l^0 \approx \frac{2\sigma_e T_m^0}{\Delta H_v \Delta T} \quad 2.8$$

En el caso de que el espesor lamelar $l=l^0$ (figura 2.8, curva B), la energía libre asociada a la adición de nuevos segmentos no conduce a un núcleo estable ya que ΔG , después de incrementar debido a la adición de un primer segmento, se mantiene constante. Similarmente, cuando $l < l^0$ la disminución de la energía libre asociada con la cristalización de nuevos segmentos de cadena no es suficiente para contrarrestar el incremento relacionado con el plegamiento de cadena y ΔG se incrementará (figura 2.8, curva C). Solo cuando el

espesor lamelar es mayor al espesor crítico ($l > l^0$) (véase curva A en la figura 2.8), después de la adición de algunos segmentos el valor de energía libre llega a cero y posteriormente tiene un valor negativo. Solo en este caso, la nucleación secundaria puede ser estable y puede tener lugar su crecimiento.

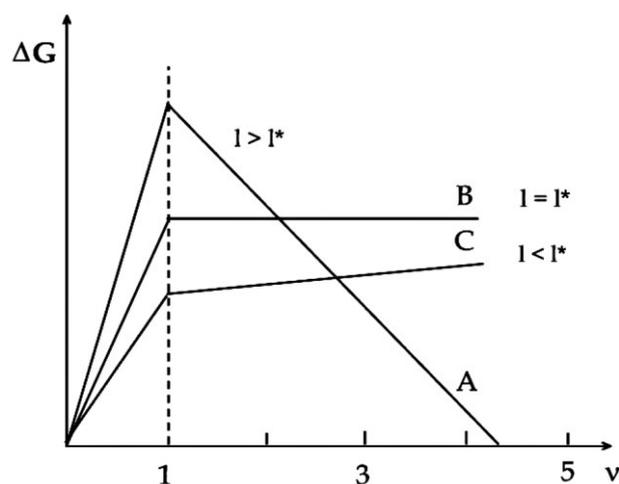


Figura 2.8. Energía libre asociada (ΔG) al proceso de nucleación secundaria en función del número de segmentos “n” para diferentes espesores lamelares.¹

Los aspectos anteriormente mencionados son tomados en cuenta en la teoría de Lauritzen y Hoffman (L-H), que establece que dadas las condiciones para que la estabilidad termodinámica del núcleo secundario se mantenga, el proceso de cristalización ocurrirá bajo diferentes regímenes de crecimiento que estarán dictados por la velocidad de los dos procesos antes mencionados, nucleación secundaria y propagación de crecimiento lateral.⁷ Representando la velocidad de deposición de núcleos secundarios como i y la velocidad de propagación de crecimiento en la superficie lateral como g , se pueden diferenciar tres regímenes diferentes que se ilustran en la siguiente figura 2.9. Los regímenes de crecimiento son definidos como:

Régimen I, la velocidad de nucleación es considerablemente menor a la velocidad de crecimiento lateral ($g \gg i$). Cada nueva superficie de nucleación crece y termina de crecer antes de la aparición de un nuevo núcleo como se ilustra en la figura 2.9. El régimen I puede ser encontrado a muy bajos subenfriamientos, altas T_c .³² Por lo tanto en este caso,

la velocidad de crecimiento perpendicular a las caras (G) del cristal es proporcional solamente a la velocidad de nucleación.¹

Régimen II, se presenta a subenfriamientos moderados,³² donde la velocidad de nucleación (i) y el crecimiento lateral (g) son del mismo orden de magnitud (figura 2.9). En este régimen la velocidad de nucleación es lo suficientemente alta como para que más de un núcleo comience a crecer sobre el mismo sustrato, ocurriendo nucleaciones múltiples, y por lo tanto, nuevas capas empiezan a nuclear antes de que se complete el crecimiento de la capa anterior. En este caso la velocidad de crecimiento (G) depende tanto de la velocidad de nucleación como de la velocidad de crecimiento lateral.¹

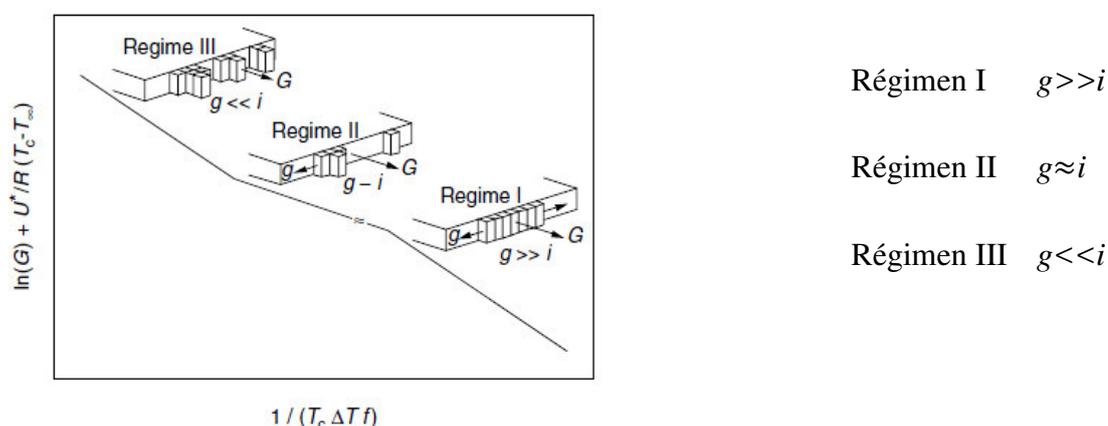


Figura 2.9: Análisis esquemático de los regímenes de la teoría de L-H.

Por último el régimen III, donde la velocidad de nucleación supera a la velocidad de crecimiento en el sustrato ($g \ll i$) ocurre a muy altos subenfriamientos.³² En este régimen la nucleación múltiple ocurre sobre una misma capa, de manera que la cristalización tiene lugar a ambos lados de cada núcleo entre los nichos que quedan vacíos. Cuando estos nichos de crecimiento tienen una longitud comparable al ancho molecular, la velocidad de crecimiento lateral y la velocidad de nucleación tienen la misma dependencia con la temperatura, y por lo tanto la misma dependencia que en el régimen I.¹

2.3.4.1 Velocidad de crecimiento

La velocidad de crecimiento, G , de un cristal que se desarrolla en la dirección perpendicular al frente de crecimiento, es proporcional a la velocidad del proceso de nucleación se-

cundaria.²⁰ Lauritzen y Hoffman propusieron que, dependiendo del régimen de crecimiento se obtendrían diferentes expresiones.

Cuando el régimen I es el predominante, la nucleación secundaria controla la velocidad de crecimiento. Bajo estas condiciones, en las que las capas se irán depositando en el sustrato una a una, la velocidad del crecimiento del cristal vendrá dada por

$$G_I = biL \quad 2.9$$

donde i es la velocidad de nucleación, L es la longitud del frente de crecimiento y b es el espesor de la capa. Para subenfriamientos intermedios, es decir cuando nos encontramos en el régimen II, la propagación de la cadena a lo largo del cristal, g , es comparable con la velocidad de nucleación, i . En este caso, la velocidad de crecimiento puede expresarse.³³

$$G_{II} = b(ig)^{1/2} \quad 2.10$$

Finalmente, para altos subenfriamientos, la nucleación múltiple prolífica característica del Régimen III viene dada por

$$G_{III} = (na)bi \quad 2.11$$

donde n es un número en el rango 2 a 2.5.

La teoría de Lauritzen y Hoffman, basada en los valores de i y g , predice que la velocidad de crecimiento en el proceso de cristalización $G(T)$ puede ser expresada en función del subenfriamiento, de acuerdo a la ecuación 2.12.^{19, 26, 34, 35}

$$G(T) = G_0 \exp\left(-\frac{Q_d}{RT}\right) \exp\left(-\frac{K_g}{fT_c \Delta T}\right) \quad 2.12$$

En la ecuación 2.12, G_0 es una constante de velocidad de crecimiento, que no depende de la temperatura, depende de la longitud de la cadena, de acuerdo con

$$G_0 = \frac{C_i}{n_u} \quad 2.13$$

en la cual C_i es un término constante cuyo valor depende del régimen de crecimiento y n_u representa el número de unidades repetitivas de la cadena macromolecular en el intervalo lineal. Por esta razón, basándonos en la ecuación 2.12, al aumentar el peso molecular, la velocidad de crecimiento del cristal disminuirá.³⁵

El parámetro Q_d en la ecuación 2.12 representa la energía de activación para el transporte de los segmentos macromoleculares del fundido a la superficie de nucleación. Es conocido, que la fluidez de un polímero en estado fundido varía con la temperatura de acuerdo a relación tipo Vogel-Fulcher o Williams-Landel-Ferry WLF:

$$\frac{Q_d}{RT} \cong \frac{U^*}{R(T - T_\infty)} \quad 2.14$$

donde U^* es la energía de activación para el transporte de cadenas hacia el núcleo en crecimiento, y su valor oscila entre 1000 y 2000 cal mol⁻¹. R es la constante universal de los gases y T es la temperatura de cristalización isotérmica. El parámetro T_∞ es una temperatura hipotética en la cual la movilidad de la cadena cesa y usualmente relacionada con la temperatura de transición vítrea por $T_\infty = T_g - C_2$ donde C_2 es una constante con un rango de valor entre 30 y 70 °C.

Volviendo a la ecuación 2.12, el parámetro f es un factor de corrección, que tiene en cuenta la dependencia del calor de fusión con la temperatura y se define como;

$$f = \frac{2T}{(T_m^0 - T)} \quad 2.15$$

Por otro lado, K_g es un término relacionado con la barrera energética asociada a la nucleación secundaria, o la nucleación en el frente de crecimiento, y está dado por la ecuación 2.16.^{1-3, 36, 37}

$$K_g^G = \frac{j b_0 \sigma \sigma_e T_m^0}{k \Delta h_f} \quad 2.16$$

en la que j toma un valor de 2 para el régimen II, y 4 para el régimen I y III, b_o es el espesor de la capa en crecimiento, σ es la energía libre interfacial lateral, σ_e es la energía libre

interfacial basal, k es la constante de Boltzmann, y Δh_f es el calor de fusión para un cristal perfecto.^{36, 37}

La expresión final de la ecuación de Lauritzen–Hoffman es la siguiente;

$$G(T) = G_0 \exp\left(\frac{U^*}{R(T - T_\infty)}\right) \exp\left(-\frac{K_g}{fT_c\Delta T}\right) \quad 2.17$$

Resumiendo en la ecuación (2.17) se pueden identificar dos términos. El primer término está relacionado con la difusión molecular, y representa la velocidad con que llegan nuevas moléculas a la superficie. Y el segundo término, es el de la nucleación secundaria. Es importante destacar la influencia que pueden tener las diferentes variables termodinámicas empleadas en el estudio de la teoría de L-H. La variación en T_m^0 tiene un mayor efecto en la forma del gráfico de la nucleación secundaria, sin alterar significativamente la temperatura de transición de regímenes. Por otro lado, pequeños cambios en los valores de U^* y T_g se traducen en un cambio en los valores de la curva hacia arriba o hacia abajo sin cambiar su forma.³²

Sin embargo, la manera de ajustar los datos experimentales con la teoría de Lauritzen y Hoffman es usando la siguiente ecuación 2.18,

$$\ln G + \frac{U^*}{R(T_c - T_\alpha)} = \ln G_0 - \frac{K_g}{fT\Delta T} \quad 2.18$$

o por medio del gráfico que se obtiene de dicha ecuación al representar $\ln G + \frac{U^*}{R(T_c - T_\alpha)}$ versus $\frac{1}{T\Delta T}$.

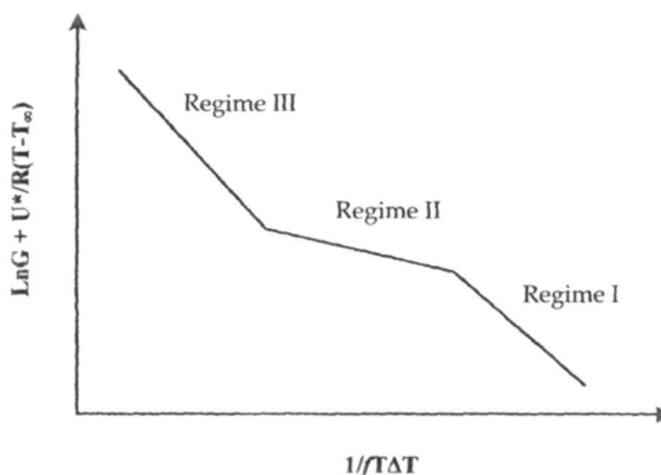


Figura 2.9. Linealización de la ecuación de Lauritzen-Hoffman. Dependencia esquemática de la velocidad de crecimiento esferulítico con la temperatura, para un polímero que presenta los tres regímenes de crecimiento.

Otro parámetro de relevancia evaluado dentro de la teoría de Lauritzen-Hoffman es q definido como el trabajo necesario para realizar un pliegue, que viene dado por la siguiente expresión;

$$q = 2ab\sigma_e \tag{2.20}$$

En ambas ecuaciones, ab es el área transversal de la cadena.

Sí la velocidad de cristalización es aproximada a los valores determinados experimentalmente del inverso del tiempo medio de cristalización ($1/\tau_{50\%}$), obtenidos por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), entonces K_g^τ es proporcional a la barrera energética para la nucleación y el crecimiento.³⁷ La dependencia de la temperatura con el inverso del tiempo medio de cristalización (véase ecuación 2.21) puede ser asumida con una forma similar a la de la ecuación 2.17 correspondiente a medidas de MOLP.^{6, 36}

$$\frac{1}{\tau_{50\%}}(T) = G_0^\tau \exp\left(\frac{-U^*}{R(T_c - T_\alpha)}\right) \exp\left(\frac{-K_g^\tau}{T\Delta T f}\right) \tag{2.21}$$

donde, $\tau_{50\%}$ es el tiempo medio de cristalización total determinado a través de DSC. El factor pre-exponencial y el término K_g tienen un subíndice τ para indicar que ahora son función de la nucleación y el crecimiento.^{6, 36}

Si se representa gráficamente:

$$\ln \frac{1}{\tau_{50\%}} + \left(\frac{U^*}{R(T_c - T_\alpha)} \right) \text{ vs } \left(\frac{1}{T_c \Delta T f} \right)$$

Los datos experimentales se pueden ajustar a la teoría de Lauritzen y Hoffman mediante líneas rectas.³⁷ Las ecuaciones 2.16 a 2.20 son aplicables, solo que en vez de emplear el valor de K_g^G se emplea el valor de K_g^τ .

2.3.5 Teoría de Avrami

La cinética de cristalización es la manifestación externa y medible del proceso de cristalización, refleja la ruta a través de la cual un polímero solidifica desde un estado de desorden. La cinética de cristalización de una muestra está gobernada por dos procesos: la velocidad de nucleación y la velocidad de crecimiento en el cristal.¹⁷

Una de las formas de seguir la cinética de cristalización es a través de ensayos isotérmicos, normalmente realizados en un DSC. Una de las teorías más conocidas para el estudio de la cinética de cristalización isotérmica es el modelo de Avrami, el cual permite obtener información acerca de la variación del contenido cristalino en el tiempo a una temperatura de cristalización (T_c) constante.

El modelo de Avrami es un tratamiento general de la cinética del cambio de fase propuesto independientemente por Evans, Kolmogoroff y Avrami en los años 1930 y 1940.³⁸⁻⁴¹

La ecuación de Avrami describe con éxito la fenomenología de cristalización de cadenas macromoleculares, sin embargo no da ningún detalle del proceso molecular involucrado en la nucleación y crecimiento de cristales poliméricos. El desarrollo de la teoría de Avrami, así como sus límites han sido descrito en detalle,^{1, 42} por lo que en el presente apartado se presentará la expresión general con el fin de proporcionar los instrumentos básicos para la comprensión de los resultados de la cinética de cristalización global. La ecuación de Avrami se puede expresar de la siguiente forma:⁴³

$$1 - V_c = \exp(-k(t - t_0)^n) \quad 2.22$$

En la ecuación 2.22, V_c es la fracción volumétrica cristalina del material, k es la constante relativa de velocidad de cristalización global o de Avrami, ya que es función de la velocidad de nucleación y el crecimiento y puede ser usada para obtener una descripción cuantitativa del proceso de cristalización. n es el índice de Avrami, el cual estará en un rango entre 1 y 4 dependiendo de las dimensiones en el crecimiento y el mecanismo de nucleación, t es el tiempo experimental y t_0 el tiempo de inducción.

Debido a que el modelo de Avrami, es un modelo de cambio de fase, el término $1 - V_c$ corresponde a la fracción amorfa.⁴⁴ En la ecuación 2.22, el término $1 - V_c$ es igual a 1 cuando el tiempo de cristalización es cero, de manera tal que cualquier valor menor a uno y mayores tiempos implican que la cristalización ha comenzado, por lo tanto, en términos matemáticos la ecuación solo está definida cuando la cristalización ha comenzado.⁴³ Una manera de expresar V_c en términos de la fracción másica del material que puede cristalizar (W_c), se presenta en la ecuación 2.23;

$$V_c = \frac{W_c}{W_c + \left(\frac{\rho_c}{\rho_a}\right)(1 - W_c)} \quad 2.23$$

siendo W_c la fracción másica del material, ρ_c la densidad del material 100% cristalino y ρ_a la densidad del material 100% amorfo. Mientras que W_c se calcula a partir de;¹

$$W_c = \frac{\Delta H(t)}{\Delta H_{total}} \quad 2.24$$

donde ΔH_{total} es la entalpia de cristalización máxima encontrada para el material, mientras que $\Delta H(t)$ es la entalpia de cristalización en función del tiempo de cristalización a una T_c dada.

A continuación se explicarán con más detalles dos parámetros fundamentales en el modelo de Avrami, como son la constante de Avrami k y el índice de Avrami n .

La constante de Avrami, k , es función de la velocidad de nucleación y crecimiento y presenta una dependencia con la temperatura en la zona de difusión que puede ser modelada por medio de una ecuación de Arrhenius.

$$k^{1/n} = k_0 \exp\left(\frac{E_D}{RT}\right) \quad 2.25$$

Siendo E_D la energía de activación y k_0 un factor pre-exponencial. Estos valores se podrán obtener al representar $k^{1/n}$ en función de $1/T$, donde la pendiente de la recta será igual a la energía de activación y la ordenada en el origen igual al valor de k_0 .⁴⁵ Esta energía de activación representará solo una parte del proceso. Para representar el proceso en su totalidad sería necesario plantear otra ecuación por separado del tipo Lauritzen y Hoffmaan.

Por otro lado, el índice de Avrami puede determinar el tipo de nucleación existente y la geometría de crecimiento del cristal según el valor de n , puede ser aproximada a la composición de dos términos como se muestra en la siguiente ecuación:⁴⁶

$$n = n_d + n_n \quad 2.26$$

donde n_d representa la dimensionalidad de los cristales en crecimiento, dicho término solo puede tener valores enteros, 1, 2 ó 3, correspondientes a la formación de entidades de una, dos y tres dimensiones. En el caso de polímeros generalmente solo se obtienen valores de n_d de 2 y 3 y representan axialitas (agregados lamelares de dos dimensiones) y esferulitas (superestructura en tres dimensiones de agregados lamelares radiales), respectivamente.

El término n_n representa la dependencia del tiempo de nucleación. En principio este término debe tomar los valores de 0 y 1, donde cero corresponde a una nucleación instantánea, y uno a una nucleación esporádica. Sin embargo, existen varios casos donde la nucleación se lleva a cabo en un punto, donde la nucleación no es completamente instantánea ni completamente esporádica, por lo que el índice de Avrami no entero puede explicarse por esa vía.⁴³

La combinación del término de dimensionalidad y el término de nucleación da cabida a varias situaciones que se presentan en la tabla 2.1

Tabla 2.1. Valores típicos del índice de Avrami^{43, 44}

Índice de Avrami (n)	Geometría del cristal (n_d)	Modo de Nucleación (n_n)	Descripción
1	1	0	Aguja Instantánea
2	1	1	Aguja Esporádica
2	2	0	Axialita Instantánea
3	2	1	Axialita Esporádica
3	3	0	Esferulita Instantánea
4	3	1	Esferulita Esporádica

La velocidad de cristalización puede ser expresada alternativamente como el inverso del tiempo medio de cristalización. El tiempo medio de cristalización, es el tiempo en que las esferulitas chocan y el proceso de cristalización secundaria comienza, o también puede ser definido como el tiempo necesario para alcanzar el 50 % de la conversión, y es calculado por medio de la ecuación 2.27:

$$\tau_{50\%} = \left(\frac{-\ln(1 - V_c)}{k} \right)^{1/n} \quad 2.27$$

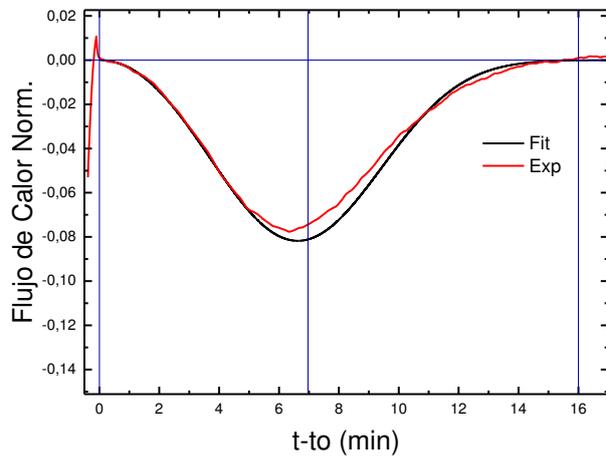
$$\tau_{50\%} = \left(\frac{-\ln 0.5}{k} \right)^{1/n} = \left(\frac{0.69315}{k} \right)^{1/n}$$

En la ecuación 2.27 es asumido que $1 - V_c = 0,5$ lo que equivale al 50 % de la conversión. Si se calcula el inverso de este tiempo, se tiene una medida de la velocidad global de cristalización ($1/\tau_{50\%}$) como se mencionó anteriormente. Hay que indicar que el tiempo medio de cristalización se determina experimentalmente a partir de la isoterma de cristalización a una T_c dada, como se muestra en la figura 2.11 a).

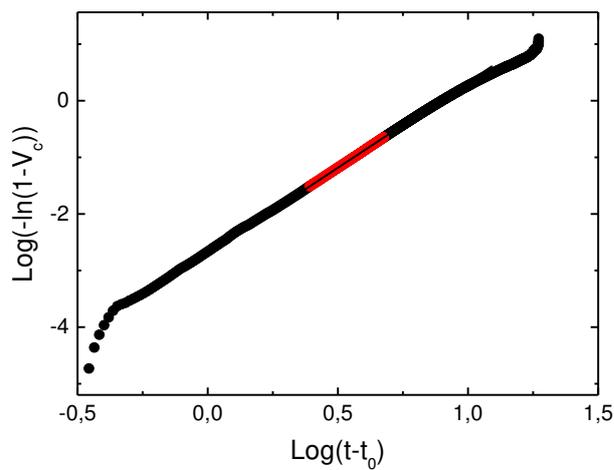
Para analizar experimentalmente los datos de la cinética de cristalización, la ecuación de Avrami es linealizada como se indica en la ecuación 2.28:

$$\log(-\ln[1 - V_c(t - t_0)]) = \log k + n \log(t - t_0) \quad 2.28$$

Con la linealización se obtienen rectas por cada temperatura estudiada, cuya pendiente representa el índice de Avrami. Por medio de una aplicación en Origin, desarrollada por Lorenzo et al.⁴³ se pueden obtener los gráficos de Avrami que se presentan en la figura 2.11. En la figura 2.11 b) se presenta la recta anteriormente mencionada en la ecuación 2.28.



(a)



(b)

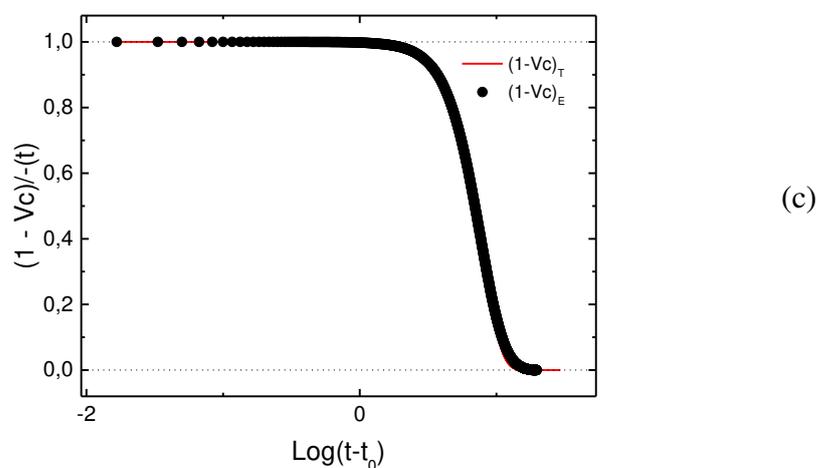


Figura 2.10. Gráficos de Avrami obtenidos por medio de la aplicación de Origin (a) Ajuste a isoterma (b) Representación de la ecuación de Avrami, (c) Porcentaje de transformación.

En la figura 2.11(a) se representa el ajuste de la ecuación de Avrami a una isoterma de cristalización obtenida por medio de DSC, mientras que en la figura 2.11(c) se muestra la transformación de material amorfo, que indica hasta qué porcentaje de transformación ajusta la ecuación. En ese sentido, es importante mencionar que el ajuste de la recta (véase figura 2.11 (b)) debe tener un R^2 cercano a 0.9990 de acuerdo a lo recomendado por Lorenzo et al.,⁴³ mientras que la ecuación de Avrami como se mencionó anteriormente debe ajustar hasta un 50% de transformación.

2.4 Bibliografía

1. U. W. Gedde, *Polymer physics*, Chapman & Hall, London; New York, 1995.
2. L. Mandelkern, *Crystallization of Polymers*, Cambridge University Press, Cambridge, 2 edn., 2004.
3. J. M. Schultz, *Polymer Crystallization: The Development of Crystalline Order in Thermoplastic Polymers.*, Oxford, Oxford University Press, 2001.
4. G. Reiter and G. R. Strobl, *Progress in understanding of polymer crystallization*, Springer, Berlin, 2007.
5. P. C. Hiemenz and T. P. Lodge, *Polymer Chemistry, Second Edition*, Taylor & Francis, 2007.
6. A. T. Lorenzo and A. J. Muller, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2008, **46**, 1478-1487.
7. L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science: Fourth Edition*, 2005.
8. O. Gerngross, L. Herrmann and W. Abitz, *Z Physik Chem*, 1930, **10B**, 371.
9. A. Keller, *Philosophical Magazine*, 1957, **2**, 1171-1175.
10. E. W. Fischer, *Z. Naturforsch*, 1957, **12a**, 753-754.
11. P. H. Till, *Journal of Polymer Science*, 1957, **24**, 301-306.
12. H. D. Keith, F. J. Padden Jr and R. G. Vadimsky, *Journal of Applied Physics*, 1971, **42**, 4585-4592.
13. G. Strobl, *The European Physical Journal E*, 2000, **3**, 165-183.
14. G. Strobl, in *Progress in Understanding of Polymer Crystallization*, eds. G. Reiter and G. R. Strobl, Springer Berlin Heidelberg, 2007, pp. 481-502.
15. M. Muthukumar, *The European Physical Journal E*, 2000, **3**, 199-202.
16. M. Muthukumar and P. Welch, *Polymer*, 2000, **41**, 8833-8837.
17. M. Muthukumar, in *Progress in Understanding of Polymer Crystallization*, eds. G. Reiter and G. R. Strobl, Springer Berlin Heidelberg, 2007, pp. 1-18.
18. P. J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, Ithaca : Cornell University Press, 1953., 1953.
19. J. D. Hoffman, G. T. Davis and J. I. Lauritzen, in *Treatise on Solid State Chemistry: Volume 3 Crystalline and Noncrystalline Solids*, ed. N. B. Hannay, Springer US, Boston, MA, 1976, pp. 497-614.
20. J. I. Lauritzen Jr and J. D. Hoffman, *The Journal of Chemical Physics*, 1959, **31**, 1959.
21. J. D. Hoffman and R. L. Miller, *Polymer*, 1997, **38**, 3151-3212.
22. A. Sharples, *Introduction to polymer crystallization*, Edward Arnold, 1966.
23. D. Turnbull and J. C. Fischer, *Journal of Chemical Physics*, 1949, **17**, 71-73.
24. F. C. Frank, *Discussions of the Faraday Society*, 1958, **25**, 19-28.

25. A. Peterlin, E. W. Fischer and C. Reinhold, *Journal of Polymer Science*, 1962, **62**, S59-S62.
26. J. D. Hoffman and J. I. Lauritzen, *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry*, 1961, **65**, 297-336.
27. J. I. Lauritzen and J. D. Hoffman, *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry*, 1960, **64**, 73-102.
28. J. D. Hoffman, *Polymer*, 1983, **24**, 3-26.
29. J. D. Hoffman and R. L. Miller, *Polymer*, 1997, **38**, 3151-3212.
30. J. I. Lauritzen Jr and J. D. Hoffman, *Journal of Applied Physics*, 1973, **44**, 4340-4352.
31. R. J. Young and P. A. Lovell, *Introduction to Polymers, Second Edition*, Taylor & Francis, 1991.
32. J. E. Mark, *Physical Properties of Polymers Handbook*, Springer-Verlag New York, 2007.
33. I. C. Sanchez and E. A. DiMarzio, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 1972, **76A**, 213.
34. M. Dosiere, M. C. Colet and J. J. Point, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1986, **24**, 345-356.
35. J. D. Hoffman and R. L. Miller, *Macromolecules*, 1988, **21**, 3038-3051.
36. A. J. Müller, J. Albuérne, L. Marquez, J. M. Raquez, P. Degée, P. Dubois, J. Hobbs and I. W. Hamley, *Faraday Discussions*, 2005, **128**, 231-252.
37. M. Trujillo, M. L. Arnal, A. J. Müller, M. A. Mujica, C. Urbina De Navarro, B. Ruelle and P. Dubois, *Polymer*, 2012, **53**, 832-841.
38. A. Ziabicki, *Fundamentals of Fibre Formation: The Sciences of Fibre Spinning and Drawing*, Wiley, London, 1976.
39. M. Avrami, *Journal of Chemical Physics*, 1939, **7**, 1103-1112.
40. M. Avrami, *Journal of Chemical Physics*, 1940, **8**, 212-224.
41. M. Avrami, *The Journal of Chemical Physics*, 1941, **9**, 177.
42. B. Wunderlich, in *Macromolecular Physics*, Academic Press, New York, 1973, pp. xiii-xiv.
43. A. T. Lorenzo, M. L. Arnal, J. Albuérne and A. J. Müller, *Polymer Testing*, 2007, **26**, 222-231.
44. P. C. Hiemenz, Lodge, T.P., in *Polymer Chemistry*, CRC Press, 2007.
45. J. D. Sierra and I. Katime, *Revista iberoamericana de polimeros*, 2006, **7 (1)**, 7-42.
46. A. J. Müller, V. Balsamo and M. L. Arnal, in *Block Copolymers II*, ed. V. Abetz, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005, pp. 1-63.

Capítulo 3

Parte Experimental

3.1. Materiales	71
3.1.1. Polilactida (PLA) Comercial (4032D)	71
3.1.2. L- lactida y D-lactida	71
3.1.3. ϵ - Caprolactona	71
3.1.4. Montmorillonita modificada comercial (Cloisite®30B)	72
3.1.5. Otros materiales	73
3.2. Técnicas Experimentales	73
3.2.1. Cromatografía de permeación en gel (GPC)	73
3.2.2. Resonancia magnética nuclear (RMN)	74
3.2.3. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	74
3.2.4. Difracción de rayos X a altos ángulos WAXS, a bajos ángulos SAXS	75
3.2.5. Termogravimetría dinámica (TGA)	76
3.2.6. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	77
3.2.6.1. Estudios no isoterms o ensayos estándares	78
3.2.6.2. Ensayos isoterms	78
3.2.6.3. Autonucleaciones	80
3.2.6.4. Autonucleaciones y Recocidos Sucesivos (SSA)	81
3.2.7. Microscopía Óptica de Luz Polarizada (MOLP)	82
3.2.7.1. Velocidad de Crecimiento Esferulítico (G)	83
3.2.7.2. Densidad de Núcleos ($\rho_{\text{núcleos}}$)	84
3.3. Bibliografía	85

3.1. Materiales

A continuación, se detallarán los distintos materiales empleados en los diferentes estudios que se realizaron.

3.1.1. Polilactida (PLA) Comercial (4032D)

La polilactida (PLA) es un poliéster alifático lineal y termoplástico que se sintetiza por polimerización de apertura de anillo de la lactida. Además, es completamente biodegradable y biocompatible, como se mencionó anteriormente. En la figura 3.1 se puede observar su estructura química.

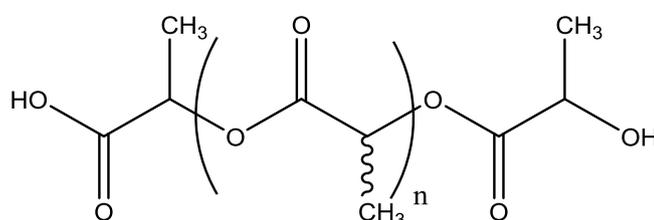


Figura 3.1. Estructura química del PLA

En este trabajo, el PLA comercial que se ha utilizado fue suministrado por *NatureWorks* bajo el nombre comercial PLA 4032D con un contenido de D-lactida de 2 % y un peso molecular de 123 kg mol^{-1} .

3.1.2. L- lactida y D-lactida

Purac fue el suministrador de la L y D-lactida, en el caso de la síntesis de la poli L y D-lactida en los nanohíbridos de nanoarcillas. En cambio, para la síntesis de la poli L-lactida o D-lactida en los homopolímeros y copolímeros cíclicos y lineales, la L-lactida y D-lactida fueron suministradas por Galactic. En ambos casos, las L y D lactidas se recrystalizaron tres veces en tolueno seco y se almacenaron en una cámara de guantes bajo atmósfera de nitrógeno seco ($\text{O}_2 < 5 \text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{O} < 1 \text{ ppm}$) antes de su uso.

3.1.3. ϵ - Caprolactona

La poli(ϵ -caprolactona), PCL, es un polímero termoplástico semicristalino obtenido a partir de la polimerización por apertura de anillo de la ϵ -caprolactona (figura 3.2), monómero sintético que,

aunque no proviene de una fuente renovable, permite obtener un polímero completamente biodegradable.²

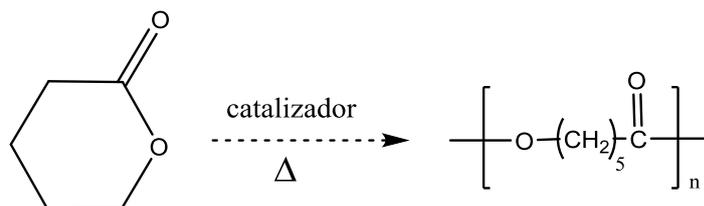


Figura 3.2. Esquema general de la síntesis, por apertura de anillo, de la PCL.

La PCL posee una cristalinidad inferior al 60 % y una temperatura de fusión bastante baja (~58-60 °C), lo que le confiere una reducida viscosidad y un fácil procesado ($T_g \sim -60$ °C).

En este trabajo, la (ϵ -caprolactona) a partir de la cual se sintetiza el polímero poli(ϵ -caprolactona), fue proporcionado por Galactic. Esta se secó sobre CaH_2 durante 48 horas a temperatura ambiente, se destiló a presión reducida y se almacenó en una cámara de guantes en atmósfera de nitrógeno seco. En la figura 3.2 se muestra la estructura química de la ϵ -caprolactona y la poli(ϵ -caprolactona) PCL.

3.1.4. Montmorillonita modificada comercial (Cloisite®30B)

La Cloisite®30B es una montmorillonita modificada comercialmente a partir de la Cloisite®Na⁺, con un nuevo modificador orgánico (figura 3.3), un cloruro de amonio cuaternario sustituido. Se trata de una amina cuaternaria dotada, en los sustituyentes de un grupo metilo, dos grupos hidroxilos y una cadena hidrocarbonada formada por mezcla de cadenas de 18,16 y 14 carbonos, cuya estructura se muestra en la figura 3.3.

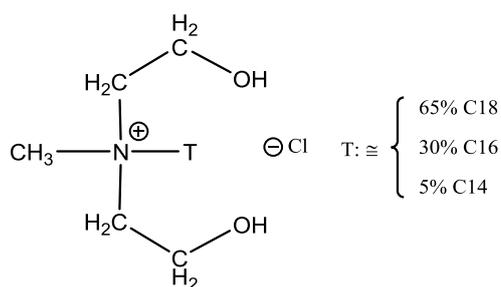


Figura 3.3. Formula del modificador de la arcilla Cloisite®30B

Esta arcilla, fue suministrada por Southern Clay Products en forma de un polvo blanquecino con una capacidad de intercambio catiónico teórico de 90 meq/100g y una distancia basal de unos 1.85 nm.³

3.1.5. Otros materiales

En este apartado se citarán el resto de materiales que se emplearon, tanto en la síntesis de los homopolímeros como en la de los copolímeros y en la síntesis de los nanohíbridos de arcilla.

Fluka suministró 1,8-diazabicyclo [5,4,0] undec-7-eno (DBU) y la resina de intercambio iónico Amberlyst®15. El DBU se secó con BaO, se destiló y se almacenó en la cámara de guantes. Por su lado la resina de intercambio iónico, Amberlyst®15, se secó durante una noche a 60 °C. El resto de reactivos fueron adquiridos a Aldrich. El reactivo 1-tert-butil-2,2,4,4,4-pentakis (dimetilamino) -2Λ5,4Λ5-catenadi (fosfazeno) (P2-t-Bu, ~ 2 M en THF) se secó en CaH₂ durante 48 h antes de la filtración y evaporación del tetrahidrofurano (THF) a vacío a temperatura ambiente. El bromuro de cobre (I) se purificó lavándolo con ácido acético. El 11-azido-1-undecanol se sintetizó tal como se describe en la bibliografía,⁴ a continuación, se secó con MgSO₄ anhidro previamente almacenado en la cámara de guantes. El anhídrido 4-pentinoico se sintetizó como se informa en la literatura.⁵ El tetrahidrofurano (Labscan, 99 %) que se utilizó, se secó usando un sistema de purificación de disolvente MBraun bajo atmosfera de nitrógeno.

3.2. Técnicas Experimentales

En este punto se van a describir en detalle los dispositivos experimentales empleados en este trabajo, su utilidad y la metodología aplicada.

3.2.1. Cromatografía de permeación en gel (GPC)

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

herramientas más útiles, para caracterizar la distribución de pesos moleculares de un polímero y sus diferentes promedios.

Los pesos moleculares se determinaron gracias a la colaboración con el instituto de Mons, ya que allí fue donde se sintetizaron todas las muestras a estudiar. El peso molecular de los nanohíbridos se determinó por cromatografía de permeación en gel utilizando un equipo Polymer Laboratories equipado con un desgasificador PL-DG802, una bomba HPLAC LC 1120 (flujo = 1 ml min⁻¹), un detector refractivo ERMA 7517, con un inyector automático Polymer Laboratories GPC-RI/UV y tres columnas: una PL gel de 10 µm y dos PL gel Mixed-B de 10 µm. Las condiciones de cromatografía utilizadas fueron una temperatura de 35 °C y cloroformo (CHCl₃) como fase móvil.

En el caso de la síntesis de los polímeros y copolímeros, cíclicos y lineales, los GPC fueron realizados en THF a 35 °C mediante un GPC Polymer Laboratories equipado con un desgasificador PL-DG802 una bomba HPLAC LC 1120 (flujo = 1 ml min⁻¹), un detector refractivo PL-DRI, con un inyector automático Marathon y tres columnas. En ambas cromatografías, el poliestireno fue utilizado como patrón para su calibración.

3.2.2. Resonancia magnética nuclear (RMN)

La resonancia magnética nuclear (RMN) es la técnica que mayor información estructural proporciona. Es decir, la técnica es capaz de observar los núcleos de los átomos y deducir la influencia de cada entorno molecular sobre cada uno de los átomos, y de este modo conocer la estructura general del material a estudiar.

Los átomos más abundantes en los compuestos poliméricos, H y C, se pueden observar fácilmente con cantidades no muy grandes de muestra. Por lo tanto, mediante esta técnica se puede llegar a deducir la estructura química del compuesto polimérico.

La resonancia magnética nuclear de protón (RMN-¹H) y carbono 13 (RMN-¹³C) se realiza a temperatura ambiente en cloroformo deuterado (CDCl₃) usando un espectrómetro Fourier Transform Bruker 300MHz modelo Advance 300DPX o un espectrómetro Bruker AMX 500 (500MHz). En todos los casos 10 mg de muestra fueron disueltos en 0,7 mL de disolvente.

3.2.3. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

En la ciencia de los polímeros, el termino morfología se refiere generalmente a la organización a un nivel superior al orden de los átomos y el termino estructura se refiere a los detalles de la disposición de los mismos y de las moléculas.

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

Para la obtención de las micrografías de TEM, se empleó un microscopio electrónico Tecnai G2 20 Twin con un voltaje de 200 kV sobre una malla de cobre hexagonal. Las micrografías logradas fueron tomadas sobre secciones microtomadas de las nanocompuestos de unos 30-40 nm de espesor obtenidas de forma criogénica a partir de un ultramicrotomo Leica EM UC6.

3.2.4. Difracción de rayos X a altos ángulos WAXS, a bajos ángulos SAXS

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, siempre que exista una disposición ordenada de átomos y si se cumple la condición que vienen dada por la Ley de Bragg. Esta ley, relaciona la longitud de onda y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad.

En el presente trabajo, la difracción de rayos X a altos ángulos (WAXS) nos ha facilitado información de la dispersión de las arcillas, así como, el conocimiento de las fases cristalinas presentes en cada muestra. Mientras que, la difracción a bajos ángulos (SAXS) nos ha permitido estudiar la distancia lamelar de las diferentes muestras.

Los experimentos de SAXS fueron realizados en el equipo Rigaku 3-pinhole PSAXS-L que opera a 45kV y 0.88 mA. El generador de rayos X MicroMax-002+ está compuesto por un tubo modulado microfoco y un generador de unidades de rayos X integrado, el cual produce una radiación CuK_α a una longitud de onda de $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Los rayos X dispersados se detectan en un detector bidimensional (Gabriel design, 2D-200X). Este tipo de detectores ofrece un área de 200 mm de diámetro activa con una resolución de 200 μm .

Las mediciones de WAXS se realizaron usando un difractómetro Bruker D8 Advance que trabaja en geometría de haz paralela. Mediante el uso de un espejo Göbel, el haz de rayos X incidente, originalmente divergente de un tubo de rayos X de enfoque de línea, (Cu que opera a 40 kV y 40 mA) se transforma en un haz intenso y paralelo que está libre de radiación K_{β} . La óptica de haz paralela que se requiere en la trayectoria del haz secundario se alcanza mediante una hendidura axial ecuatorial de Soller de $0,2^{\circ}$. El detector lineal utilizado, un LYNXEYE, presenta un área activa de 14,4 mm x 16 mm. Los ensayos se llevaron a cabo por reflexión (configuración θ - 2θ) variando 2θ de 4 a 30° con una etapa de $0,05^{\circ}$ y el tiempo de medición empleado fue de 10 s/punto.

Los difractogramas que se obtienen son simples gráficos que relacionan la intensidad de la radiación captada por el detector en función del ángulo de difracción, lo que aparece en forma de una serie de picos característicos de cada muestra.

3.2.5. Termogravimetría dinámica (TGA)

El análisis termogravimétrico agrupa el conjunto de métodos que miden la variación que sufre el peso de una muestra sometida a un determinado tratamiento térmico. En general, la termogravimetría se ocupa de los procesos que van acompañados a cambios de peso en función de la temperatura o del tiempo a una atmósfera específica. Las curvas termogravimétricas son características de cada compuesto o sistema, debido a la secuencia singular de reacciones físico-químicas que se producen en determinados intervalos de temperatura, que son función de la estructura molecular de cada sustancia. La variación en el peso es el resultado de la ruptura y/o formación de enlaces físico químicos a temperaturas elevadas, que producen el desprendimiento de materiales volátiles o productos de reacción más pesados.

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

La metodología aplicada en el análisis termogravimétrico fue la siguiente. Las muestras se calentaron de temperatura ambiente, 40°C , a 800°C a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ en condiciones inertes, es decir, bajo atmósfera de nitrógeno.

3.2.6. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

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

Concretamente, un DSC consta de dos celdas: en una se sitúa la cápsula con la muestra y en la otra la cápsula de referencia. Dispone de dos circuitos de calentamiento que controlan la temperatura media y la diferencia de temperatura entre los dos hornos. El primer circuito es responsable de cambiar la temperatura de los dos hornos, tanto el de la muestra como el de la referencia, a una velocidad constante indicada en el programa. El segundo circuito elimina la diferencia de temperatura entre los dos hornos, ya que, cuando se produce cualquier proceso exotérmico o endotérmico en la muestra este segundo circuito es capaz de compensar este desequilibrio en la temperatura y mantener la temperatura de la muestra y de la referencia constante.

Como material de referencia se utiliza un porta-muestras vacío que debe ser de un material que no sufra cambios en su estructura y composición en el intervalo de temperatura en el que se va a trabajar, normalmente se emplean capsulas de aluminio, al igual que en este trabajo.

Esta técnica, aplicada al campo de polímeros, permite determinar cambios que sufren los polímeros en su estado físico o su composición química al variar la temperatura, tales como: la temperatura de fusión (T_m), la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura de cristalización (T_c) o temperatura de cristalización fría (T_{cc}), transiciones entre fases cristalinas, el porcentaje de cristalinidad de un materias, así como las entalpías correspondientes a las transiciones térmicas citadas. Además, a partir de las correspondientes entalpías se calculará el grado de cristalinidad de las muestras mediante la siguiente ecuación;

$$W_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100\%}} \quad 3.1$$

donde ΔH_m es el valor de la entalpía de fusión y $\Delta H_{100\%}$ es la entalpía de fusión del polímero 100 % cristalino.

Las medidas calorimétricas se han llevado a cabo en un calorímetro diferencial de barrido Perkin Elmer Pyris 1, equipado con un sistema de enfriamiento *Intracooler 2P* y nitrógeno seco como gas de purga. El calorímetro fue calibrado en temperatura y en energía a partir de la fusión de patrón metálico indio ($T_m = 156.61$ °C y $\Delta H_m = 28.71$ J g⁻¹). La cantidad de muestra empleada será de 3 mg o 1 mg aproximadamente (por la poca cantidad de material del que se dispone).

Las condiciones experimentales empleadas según los estudios que se realizan se describirán en los siguientes apartados.

3.2.6.1. Estudios no isoterms o ensayos estándares

Los ensayos estándares realizados a las diferentes muestras estuvieron compuestos de los siguientes pasos:

1. Calentamiento de T_{amb} a una temperatura final (T_{final}) con una velocidad de calentamiento controla (dependiendo del sistema puede variar de 1, 5, 10 o 20 °C min⁻¹).
2. Borrado de historia térmica a esa T_{final} durante 3 minutos.
3. Enfriamiento de T_{final} a 0 °C a velocidad controlada.(1, 5, 10 o 20 °C min⁻¹)
4. Paso isotérmico durante 1 minuto a 0 °C.
5. Calentamiento de 0 °C a T_{final} a una velocidad de calentamiento controlada.

T_{final} será una temperatura a la cual, los cristales del material están fundidos y se borra el historial térmico, pero donde no sea tan alta como para degradar el material a estudiar. En el caso de los nanocompuestos esta temperatura será de 180 °C, mientras que en las muestras cíclicas tanto de homopolímeros como de copolímeros esta será de 165 °C.

A partir de los barridos dinámicos se han obtenido las temperaturas de transición vítrea (T_g), la temperatura de cristalización (T_c) o la temperatura de cristalización en frío (T_{cc}), la temperatura de fusión (T_m) y las correspondientes entalpías de cada uno de los materiales empleados.

3.2.6.2. Ensayos isoterms

Los procedimientos llevados a cabo para el estudio de la cristalización isoterma se presentan a continuación en los cuales se tuvieron en cuenta las recomendaciones realizadas por Lorenzo et al.⁶

1. Borrado de historia térmica a T_{final} durante 3 minutos.
2. Enfriamiento de T_{final} a T_c a 60 °C min⁻¹.
3. Paso isotérmico a T_c durante un tiempo suficiente para que se dé por finalizada la cristalización.
4. Calentamiento de T_c a T_{final} a 20 °C min⁻¹.

Las temperaturas de cristalización (T_c) que se utilizarán serán aquellas donde, durante el enfriamiento hasta dicha temperatura no se observe ninguna cristalización previa y en el que seamos capaces de medir la cristalización en el paso isoterma.

Los 4 pasos presentados representan el estudio de una única temperatura isoterma. Las siguientes temperaturas se escogen por encima de la temperatura de cristalización inicial (T_c) y por debajo de la temperatura de fusión de cada material.

El proceso de cristalización isoterma descrito hasta ahora se realiza desde el estado fundido, es decir, una vez que el material está fundido se enfría directamente a la temperatura de cristalización. Esta es la manera más común a la hora de realizar los estudios isoterms, pero en las muestras que se estudian en este trabajo la cristalización de dichas muestras es muy lenta, por lo que para ayudar a la cristalización y poder hacer el estudio isoterma, este se realizó desde el estado vítreo.

Cuando el estudio se realiza desde el estado vítreo significa que el material se enfría por debajo de la transición vítrea, con el fin de activar los núcleos de los cristales y a continuación, se calienta lo más rápido posible hasta una temperatura elegida de cristalización, como se describe en la figura 3.4. Durante este proceso de enfriamiento y calentamiento el material no debe empezar su proceso de cristalización.

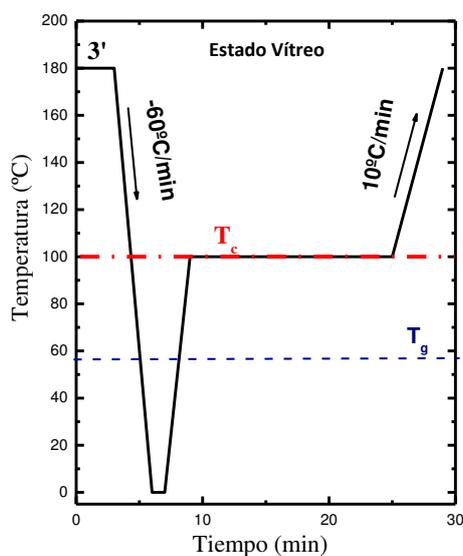


Figura 3.4. Programa térmico utilizado para el análisis isoterma desde el estado vítreo.

El procedimiento que se utiliza en los ensayos isoterms desde el estado vítreo es el siguiente:

1. Borrado de historia térmica a T_{final} durante 3 minutos.
2. Enfriamiento desde T_{final} a una temperatura $< T_g$, a $60^{\circ}\text{C min}^{-1}$.
3. Calentamiento desde temperatura anterior hasta T_c .

4. Paso isotérmico a T_c durante un tiempo suficiente para que se dé por finalizada la cristalización.
5. Calentamiento de T_c a T_{final} a 20 °C min^{-1} .

En la mayoría de los casos se ensayaron un total de 8 o 10 temperaturas isotérmicas con variaciones de 2 °C entre ellas.

3.2.6.3. Autonucleaciones

La autonucleación se llevo a cabo de acuerdo a los pasos establecidos por Fillon et al.⁷⁻⁹ de la siguiente manera, que también se observa en la figura 3.5:

- (a) Borrado de historia térmica durante 3 minutos.
- (b) Enfriamiento de 165 a 20 °C a 20 °C min^{-1} para crear una historia térmica “estándar”
- (c) Paso isotérmico a 20 °C durante 1 minuto.
- (d) Calentamiento a 20 °C min^{-1} desde 20 °C a una temperatura de autonucleación (T_s) por debajo de la temperatura de borrado de historia térmica del material
- (e) Paso isotérmico a T_s durante 5 minutos.
- (f) Enfriamiento desde T_s a 20 °C a 20 °C min^{-1} .
- (g) Paso isotérmico a 20 °C durante 1 minuto.
- (h) Calentamiento de 20 a 165 °C a 20 °C min^{-1} .

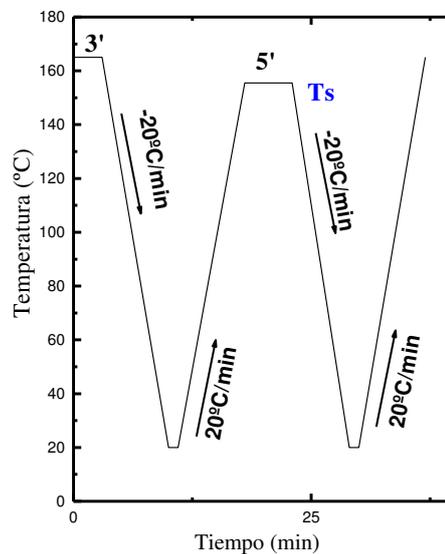


Figura 3.5. Programa térmico de autonucleación para una T_s .

Los efectos del tratamiento térmico se reflejarán en la cristalización (paso f) y fusión del material (paso h), de acuerdo a la T_s seleccionada. Si T_s es muy alta, la muestra fundida se dice que se encuentra en dominio I o dominio de la fusión completa, si T_s es lo suficientemente alta para fundir la muestra casi completamente pero lo suficientemente baja para inducir la autonucleación sin producir recocido, la muestra se encontrará bajo dominio II o dominio de autonucleación. Si T_s es lo suficientemente baja, solo parte de la población cristalina será fundida y por lo tanto los cristales no fundidos experimentarán recocido durante 5 minutos en el paso (e), durante el subsecuente enfriamiento el polímero fundido cristalizará autonucleado a partir de los fragmentos recocidos que no fueron fundidos, entonces se dice que la muestra se encuentra en dominio III o dominio de autonucleación y recocido.

3.2.6.4. Autonucleaciones y Recocidos Sucesivos (SSA)

La técnica de Autonucleación y Recocidos Sucesivos (SSA, por sus siglas en inglés Self-Nucleation and Annealing) fue desarrollada por Müller et al.^{8, 10-14} Tiene la función de incrementar el potencial de fraccionamiento molecular que ocurre durante la cristalización, mientras incentiva el recocido de los cristales no fundidos en cada paso del proceso, así los pequeños efectos pueden ser magnificados. El tratamiento térmico completo está constituido por los siguientes pasos, que se representa en la figura 3.6:

- (a) Borrado de la historia térmica del material en un paso isotérmico a 165 °C por 3 minutos.
- (b) Creación de una historia térmica “estándar” al enfriar hasta 20 °C a 20 °C min⁻¹.
- (c) Paso isotérmico a 20 °C por 1 minuto.
- (d) Barrido de calentamiento desde 0 °C hasta una temperatura de fusión parcial denotada como T_s (ideal).
- (e) Paso isotérmico por 5 minutos a T_s .
- (f) Barrido de enfriamiento a partir de T_s donde los efectos del tratamiento térmico serán reflejados en la cristalización del polímero.
- (g) Fusión final, donde la muestra será calentada desde 20 °C hasta 165 °C a 20 °C min⁻¹ y múltiples endotermas de fusión serán obtenidas.

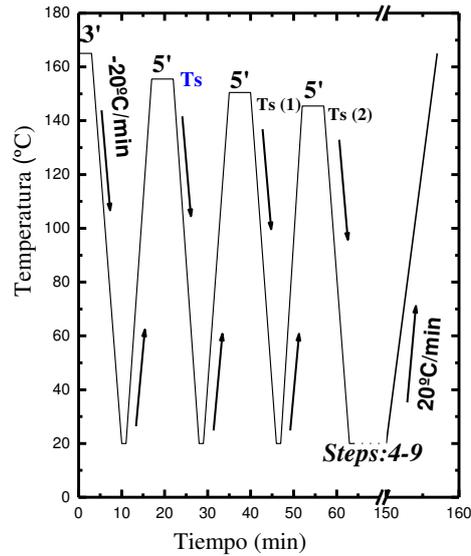


Figura 3.6. Programa térmico utilizado para el análisis SSA.

La primera T_s empleada en el paso (d) y (e), es la menor temperatura dentro del dominio II (o dominio de autonucleación) del polímero tomado como estándar para realizar comparaciones. Dicha temperatura debe causar solo autonucleación y no el recocido del material. En el SSA, los pasos de (d) al (f) son repetidos a T_s menores a la inicial, antes de la realización del paso (g). El número de repeticiones puede ser seleccionado teniendo como meta cubrir el rango de fusión completo del material obtenido en su ensayo dinámico. Para las muestras seleccionadas en este ensayo, la T_s óptima fue la correspondiente a la *c*-PLLA de 10 kg mol^{-1} ($155,5 \text{ }^\circ\text{C}$), la misma fue empleada para todas las muestras con el fin de realizar comparaciones entre los resultados obtenidos. Se emplearon ventanas de fraccionamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C}$, cubriendo los rangos de $155,5$ a $110,5^\circ\text{C}$.

3.2.7. Microscopía Óptica de Luz Polarizada (MOLP)

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

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

En este trabajo se utilizaron dos microscopios ópticos. Uno de los microscopios que se ha empleado ha sido un Leitz Aristomet equipado con un plato λ para determinar el signo de las esferulitas y cámara fotográfica digital Leico DC420 . El otro microscopio óptico utilizado fue un OLYMPUS BX51. Ambos equipos están dotados de una estación programable de calentamiento Mettler Toledo FP80 con una pletina calefactora Mettler Toledo FP82 HT.

En los equipo anteriormente descrito se realizaron dos tipos de ensayos, uno de ellos fue el seguimiento del crecimiento del radio esferulítico en función del tiempo, con el fin de obtener la velocidad de crecimiento esferulítico, y el otro la determinación de la densidad de núcleos en función del tiempo. Para la realización de dichos ensayos, se preparaba una disolución de las muestras en cloroformo con una concentración de 4 % en peso. Después se colocó una gota sobre un portaobjetos de vidrio y se esperó hasta la total evaporación de la muestra.

3.2.7.1. Velocidad de Crecimiento Esferulítico (G)

Para la determinación de la velocidad de crecimiento esferulítico (G) en función de la temperatura de cristalización (T_c) isotérmica fue necesario el seguimiento del radio esferulítico en función del tiempo, el estudio de este proceso se lleva a cabo mediante los siguientes pasos:

- (a) Borrado de historia térmica del material a T_{final} durante 3 minutos
- (b) Enfriamiento controlado desde T_{final} hasta una temperatura de cristalización (T_c) seleccionada.
- (c) Una vez alcanzada T_c se ubicó un núcleo aislado o una mayor cantidad de núcleos (dependiendo de la temperatura de cristalización a la que se trabaja). El crecimiento de los núcleos fue registrado en el transcurso del tiempo y fotografiado por medio de la cámara digital, hasta que las esferulitas chocaban.
- (d) Con el programa DIGIMIZER se procedió a la medición del radio de las esferulitas en las micrografías, teniendo en cuenta la escala empleada en las medidas.
- (e) Los procesos descritos desde el punto a) al d) se repetirán a diferentes temperaturas de cristalización (T_c) con el fin de conocer la velocidad de crecimiento esferulítico a diferentes temperaturas.

En este proceso al igual que en los ensayos de DSC la T_{final} y la T_c dependerán del sistema a estudiar. La velocidad de crecimiento esferulítico fue determinada de acuerdo a la ecuación 3.2

$$r = Gt \quad 3.2$$

donde r es el radio de la esferulita, y t es el tiempo. Para calcular G se realizaron medidas del radio de las esferulitas durante un tiempo t , antes de que las mismas chocaran. Estas medidas se realizaron a una T_c isoterma dada. Una vez obtenidos los datos del radio se graficó el mismo en función del tiempo, obteniéndose una línea recta cuya pendiente corresponde a G a dicha T_c .

3.2.7.2. Densidad de Núcleos ($\rho_{\text{núcleos}}$)

La densidad de núcleos en función del tiempo fue determinada mediante el conteo del número de núcleos en función del tiempo. Para ello se emplearon los pasos desde el (a) al (c) descritos en el apartado anterior. Con la diferencia, que estos ensayos una vez alcanzada T_c se procedió a realizar fotografías hasta llegar a la saturación del sistema, es decir, el punto donde todas las esferulitas chocan entre sí.

Con el programa DIGIMIZER y la medida de la escala se calculó el área de la micrografía realizada, adicionalmente se determinó el espesor de la muestra. Una vez conocido el espesor de la muestra junto con el área, se conocerá el volumen de muestra analizada y de ahí, el número de núcleos en ese volumen dado, o lo que es lo mismo, la densidad de núcleos ($\rho_{\text{núcleos}}$) en una temperatura de cristalización (T_c) seleccionada. Resumiendo, la densidad de núcleos fue determinada de acuerdo a la ecuación 3.3;

$$\rho_{\text{núcleos}} = N^{\circ}NucleosV \quad 3.3$$

3.3. Bibliografía

1. http://www.natureworksllc.com/~media/Technical_Resources/Technical_Data_Sheets/TechnicalDataSheet_4032D_general_pdf.
2. L. S. Nair and C. T. Laurencin, *Progress in Polymer Science* (Oxford), 2007, **32**, 762-798.
3. <https://intranet.ssp.ulaval.ca/cgpc/fsss/fichiers/loisite%2030B.pdf>.
4. J. Yang, Y. Wang, A. Rassat, Y. Zhang and P. Sinaÿ, *Tetrahedron*, 2004, **60**, 12163-12168.
5. M. Malkoch, K. Schleicher, E. Drockenmuller, C. J. Hawker, T. P. Russell, P. Wu and V. V. Fokin, *Macromolecules*, 2005, **38**, 3663-3678.
6. A. T. Lorenzo, M. L. Arnal, J. Albuerno and A. J. Müller, *Polymer Testing*, 2007, **26**, 222-231.
7. B. Fillon, J. C. Wittmann, B. Lotz and A. Thierry, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1993, **31**, 1383-1393.
8. A. J. Müller and M. L. Arnal, *Progress in Polymer Science*, 2005, **30**, 559-603.
9. A. T. Lorenzo, M. L. Arnal, J. J. Sánchez and A. J. Müller, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2006, **44**, 1738-1750.
10. A. J. Müller, A. T. Lorenzo and M. L. Arnal, *Macromolecular Symposia*, 2009, **277**, 207-214.
11. A. J. Müller, Z. H. Hernández, M. L. Arnal and J. J. Sánchez, *Polymer Bulletin*, 1997, **39**, 465-472.
12. M. L. Arnal, V. Balsamo, G. Ronca, A. Sánchez, A. J. Müller, E. Cañizales and C. Urbina de Navarro, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, **59**, 451-470.
13. M. L. Arnal, J. J. Sánchez and A. J. Müller, *Polymer*, 2001, **42**, 6877-6890.
14. A. T. Lorenzo, M. L. Arnal, A. J. Müller, A. Boschetti de Fierro and V. Abetz, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2006, **207**, 39-49.

Capítulo 4

Nanocompuestos PLA/Nanoarcillas

4.1. Introducción	89
4.2. Preparación y caracterización térmica de los nanohíbridos.	89
4.2.1. Síntesis de los nanohíbridos	89
4.2.2. Medidas Termogravimétricas	90
4.2.3. Ensayos de DSC Estándares	92
4.2.4. Estudio mediante MOLT de la morfología, nucleación y el crecimiento esferulítico.	94
4.2.4.1. Nucleación	96
4.2.4.2. Velocidad de crecimiento	98
4.2.5. Ensayos Isotermos	99
4.3. Preparación y Caracterización de Nanocompuestos	101
4.3.1. Preparación de Nanocompuestos	101
4.3.2. Estructura y Morfología	102
4.3.2.1. Difracción de rayos X	103
4.3.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	107
4.3.3. Propiedades térmicas de los nanocompuestos PLA	108
4.3.3.1. Estabilidad térmica mediante termogravimetría dinámica (TGA)	109
4.3.3.2. Estudio de la cristalización térmica	112
4.4. Apéndice	128
4.5. Bibliografía	131

4.1. Introducción

En este cuarto capítulo de la tesis se presentarán los resultados que se han obtenido en el estudio de los nanocompuestos de PLA/nanohíbridos. Para ello cabe mencionar que el estudio se realizó con la colaboración del grupo de Philip Dubois de la Universidad de Mons en Bélgica, ya que ellos fueron los responsables tanto de la síntesis de los nanohíbridos como de la preparación de los nanocompuestos. En primer lugar se estudiará la cristalización de las cadenas de PLA de bajo peso molecular cuando se encuentran injertadas en la superficie de la arcilla o libres como homopolímeros. Y en segundo lugar, y como punto más interesante desde un punto de vista industrial, el efecto del nanohíbrido (Cl30B-g-PLLA) en la velocidad de cristalización de la matriz polimérica comercial de PLA, PLA 4032D.

4.2. Preparación y caracterización térmica de los nanohíbridos.

4.2.1. Síntesis de los nanohíbridos

La síntesis de los nanohíbridos Cloisite30B-g-P(D)LLA se llevó a cabo mediante el injerto de las cadenas de PLLA o PDLA en la superficie de la arcilla. Dicho injerto se realizó por polimerización de apertura de anillo (ROP) del L o D-lactida en presencia de 1,8-diazabicyclo [5,4,0] undec-7-eno (DBU) como catalizador libre de metales, y lo llevó a cabo la Dr. Giada Lo Re, en el Centre d'Innovation et de Recherche en Matériaux Polymères CIRMAP, Service des Matériaux Polymères et Composites de la universidad de Mons, Bélgica.¹ El esquema general de la síntesis de estos nanohíbridos se presenta en la figura 4.1, en la que se observa como la polimerización se lleva a cabo a través de los grupos hidroxilo presentes en el modificante orgánico de esta montmorillonita comercial, Cloisite®30B (Cl30B).

En una cámara de guantes se disolvieron y mmol de L o D-lactida en $y/2$ mL de CHCl_3 seco. Una vez que la muestra se disolvió bajo condiciones de atmosfera de nitrógeno y temperatura ambiente, se le añadió un 10 % en peso de la nanoarcilla Cl30B junto con un

0,25 % en peso de DBU en relación al contenido de hidroxilo presente en la arcilla. Transcurridos 60 minutos tras el comienzo de la polimerización, se añadió una resina de intercambio iónico Amberlyst®15 para finalizar la polimerización de la lactida. El nanohíbrido sintetizado se recuperó por medio de la precipitación en n-heptano siendo posteriormente filtrado y secado a 55 °C durante una noche.¹ La cantidad de Cl30B en los nanohíbridos fue del 10 %, dato que se confirmó mediante las medidas de termogravimetría como se mostrará más adelante.

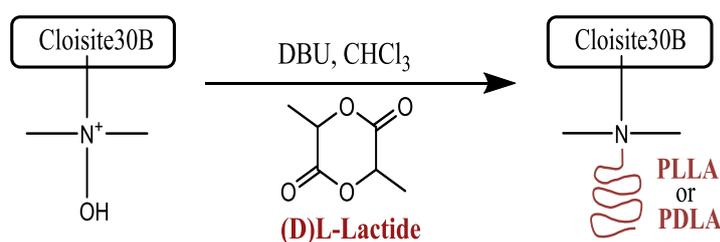


Figura 4.1. Representación esquemática de la formación de los nanohíbridos.

Para las caracterizaciones moleculares, los nanohíbridos resultantes se sometieron a un proceso de extracción Soxhlet en diclorometano, del que se obtuvieron las cadenas de bajo peso molecular que provienen de los nanohíbridos MMT-g-P(D)LLA. El peso molecular promedio en número medido por GPC para las cadenas de PLLA y PDLA extraídas fue de $9000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, que será igual al peso molecular de las cadenas injertadas en la superficie de la arcilla.

Además, estas cadenas de bajo peso molecular de PDLA y PLLA obtenidas a través de la extracción Soxhlet fueron estudiadas junto con los nanohíbridos PLLA-g-Cl30B y PDLA-g-Cl30B, para comprender mejor el efecto de las nanoarcillas en estos nuevos materiales sintetizados.

4.2.2. Medidas Termogravimétricas

En este apartado, se analizarán los resultados que se han obtenido a través de las medidas de TGA de los nanohíbridos sintetizados y de las cadenas de bajo peso molecular de PLLA y PDLA extraídas mediante Soxhlet. Las medidas se realizaron bajo condiciones

de atmosfera inerte. Los resultados de las medidas se presentan en la figura 4.2 y los datos que se derivan de las medidas se resumen en la tabla 4.1.

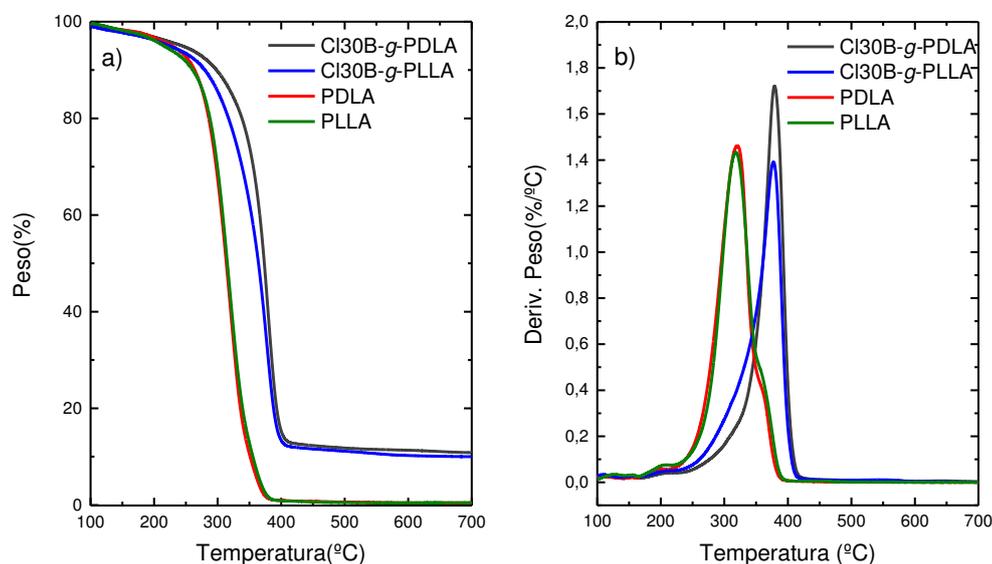


Figura 4.2. Curvas termogravimétricas integrales (a) y derivadas (b) obtenidas en atmosfera de nitrógeno a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ para nanohíbridos y sus homopolímeros extraídos correspondientes.

Como se puede observar, la degradación de los nanohíbridos y homopolímeros tiene lugar en una sola etapa, pero las temperaturas de degradación térmica se incrementan en presencia de la nanoarcilla. A modo comparativo pueden observarse los datos de las temperaturas de máxima velocidad de descomposición (T_{peak}) que corresponden a los máximos de las curvas DTGA en la tabla 4.1 y en la figura 4.2b. En ellos se corrobora que los nanohíbridos CI30B-g-PDLA y CI30B-g-PLLA presentan un valor mayor de T_{peak} 379 y 377 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente, es decir mayor estabilidad térmica, que los homopolímeros extraídos, PDLA y PLLA con valores de 320 y 318 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Estos últimos valores son más bajos a los reportados en la literatura para PLA con altos pesos moleculares.²⁻⁴ ya que, con el incremento del peso molecular la estabilidad térmica aumenta.^{5,6}

El aumento de la estabilidad térmica con la presencia de arcilla ha sido reportado en la literatura, y es debido a que las nanoarcillas actúan como barrera, disminuyendo la difusión del oxígeno o de las sustancias volátiles producto de la degradación, y en consecuencia mejoran la estabilidad térmica de la matriz polimérica.^{3,7} Aunque generalmente este aumento se ha observado para nanocompuestos basados en nanoarcillas y no para nanohí-

bridos, donde las cadenas de polímeros están injertadas en la superficie de las arcillas, se puede concluir que el resultado es similar en los dos casos.

Tabla 4.1. Temperaturas de degradación obtenidas por TGA en atmosfera de nitrógeno de ensayos realizados a velocidades de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

	$T_{\text{peak}}\text{ [}^{\circ}\text{C]}$	Residuo $T=700^{\circ}\text{C}$ [%]
Cl30B-g-PDLA	379	10,6
Cl30B-g-PLLA	377	9,9
PDLA	320	0,4
PLLA	318	0,5

Por otro lado, los valores del residuo, estimados a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, muestran que el contenido inorgánico teórico alcanzado para ambos nanohíbridos fue del 10 %. Los resultados confirman que las cadenas poliméricas injertadas sobre la superficie de arcilla muestran un comportamiento muy similar para ambos estereoisómeros sintetizados, lo que sugiere un buen control de la reacción de polimerización.

4.2.3. Ensayos de DSC Estándares

Se realizaron ensayos estándares con DSC, tanto para los nanohíbridos PLLA-g-Cl30B y PDLA-g-Cl30B como para los homopolímeros PLLA y PDLA obtenidos a partir de los nanohíbridos por extracción. Los barridos de enfriamiento y calentamiento obtenidos a una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ se presentan en la figura 4.3a y b, respectivamente.

En general, un polímero semicristalino al ser enfriado desde el fundido, antes de que ocurra la transición vítrea, experimenta un proceso de cristalización que puede identificarse por la presencia de una señal exotérmica. En la figura 4.3a se puede observar como ninguna de las muestras ha conseguido cristalizar desde el fundido, lo que nos indica que su velocidad de cristalización desde el fundido es más baja que la velocidad de enfriamiento utilizada, una observación relativamente común en los polímeros de PLA.^{8,9} Como resultado, al final de esta etapa tanto los nanohíbridos como los homopolímeros extraídos se encuentran en un estado completamente amorfo. Sin embargo, si se observa el subsi-

guiente calentamiento de PDLA y PLLA extraídos o sus nanohíbridos correspondientes, todos ellos exhiben cristalización en frío durante el barrido seguido por un pico de fusión doble.

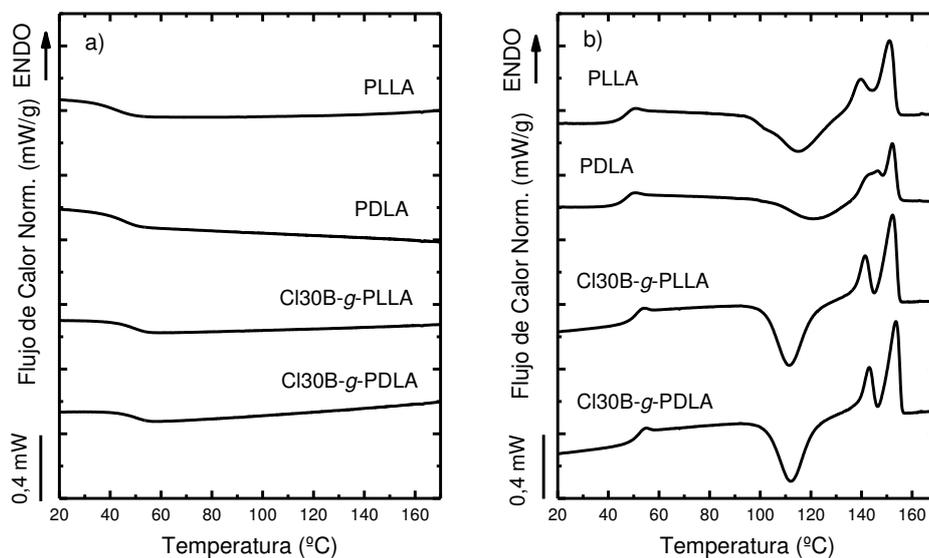


Figura 4.3. Barridos de DSC obtenidos a) en el enfriamiento y b) en el segundo calentamiento a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, para los nanohíbridos y cadenas extraídas.

A partir de los barridos estándares presentados en la figura 4.3 se obtuvieron las temperaturas de transición vítrea, cristalización en frío y fusión (T_g , T_{cc} y T_m), así como las entalpías correspondientes (ΔH_{cc} y ΔH_m), las cuales se presentan en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Parámetros de fusión y cristalización de todas las muestras estudiadas.

	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
CI30B-g-PDLA	49	112	-27,8	143/153	26,1
CI30B-g-PLLA	48	111	-28,3	141/152	26,8
PDLA	43	120	-12,3	146/152	15,2
PLLA	42	115	-21,1	140/150	23,5

Si nos centramos en los valores de la temperatura de transición vítrea (T_g), los nanohíbridos presentan una T_g alrededor de $49\text{ }^{\circ}\text{C}$ en ambos estereoisómeros mientras que los homopolímeros extraídos de $43\text{ }^{\circ}\text{C}$, es decir, la T_g disminuye en $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. La temperatura de

transición vítrea marca la temperatura a partir de la cual se activa el movimiento traslacional de grandes segmentos de cadena, siendo esta temperatura dependiente de la movilidad de las cadenas poliméricas y de su volumen libre. De ese modo, cuanto mayor es la movilidad molecular, mayor es el volumen libre y menor la temperatura a la que ocurre la transición vítrea. Por lo tanto, en el caso de los nanohíbridos, las cadenas poliméricas están injertadas en la superficie de la nanoarcilla por uno de sus extremos, por lo que el movimiento de las cadenas poliméricas estará restringido, cosa que no ocurre en los homopolímeros extraídos y de ahí la diferencia en los valores de T_g .

Al estudiar los valores de T_m no se observan grandes cambios entre las diferentes muestras estudiadas, sin embargo, sí se observan diferencias en los valores de cristalización en frío. Las cadenas de PLLA y PDLA extraídas presentan valores de T_{cc} mayores, lo que se traduce en una velocidad de cristalización más lenta durante los barridos estándares o dinámicos. Las razones de este aumento en la velocidad de cristalización en el caso de los nanohíbridos se estudiarán más adelante mediante ensayos isotermos y medidas de crecimiento esferulítico. Además de esto, los picos de cristalización en frío de los nanohíbridos se presentan más agudos y con mayor definición en comparación a los de las cadenas extraídas.

Por último, en la figura 4.3 se puede observar que el pico de fusión en todos los casos presenta dos picos, los cuales están relacionados con la reorganización de los cristales durante el calentamiento.^{11, 12}

4.2.4. Estudio mediante MOLP de la morfología, nucleación y el crecimiento esferulítico.

Mediante las imágenes de MOLP se pueden observar cambios en la morfología cristalina de los materiales a estudiar. Para ello, se prepararon disoluciones de las muestras a estudiar, como se explicó en el capítulo 3 de la parte experimental, con el fin de realizar estudios isotermos. En la figura 4.4 se muestran las esferulitas obtenidas a 120 °C.

En la figura 4.4 se puede observar como todos los materiales presentan unas superestructuras cristalinas, conocidas como esferulitas. Además, tanto los nanohíbridos como las cadenas extraídas de ellos, presentan una morfología esferulítica con signo negativo y el

característico patrón de cruz de malta, algo común en los poliésteres.¹³ Aun así, cabe destacar que las muestras C130B-g-PLLA y C130B-g-PDLA muestran un fondo granuloso que no se observa en las muestras extraídas PLLA y PDLA.

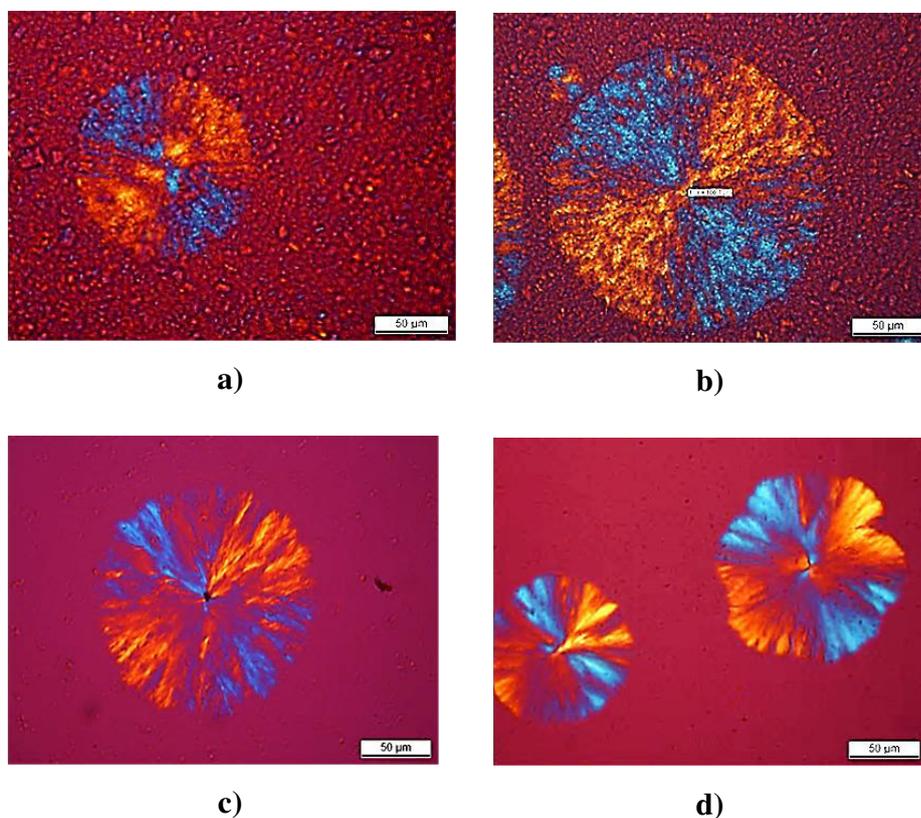


Figura 4.4. Morfología esferulítica de las muestras a) C130B-g-PDLA, b) C130B-g-PLLA, c) PDLA y d) PLLA desde el fundido a 120 °C. Todas las imágenes fueron obtenidas con los mismos aumentos.

La principal diferencia en la composición de las muestras reside en la presencia de la arcilla, por lo tanto el fondo granuloso que se observa estará relacionado con la presencia de aglomerados de arcilla, recordando que se encuentra en un 10 %. Similares observaciones se han reportado en la literatura para cantidades elevadas de arcilla.¹⁴ La arcilla en este caso (bajo condiciones isotermas a 120 °C) no parece estar actuando como un agente nucleante muy eficiente, a juzgar por el tamaño y número de esferulitas presentes.

4.2.4.1. Nucleación

Las diferencias en nucleación fueron determinadas por microscopía óptica de luz polarizada (MOLP) mediante la observación del número de núcleos en saturación, es decir cuando todos los núcleos han chocado.

En la figura 4.5 se presentan las micrografías tomadas por MOLP para los nanohíbridos y homopolímeros extraídos a una temperatura de cristalización de 90 °C, una vez alcanzada la saturación.

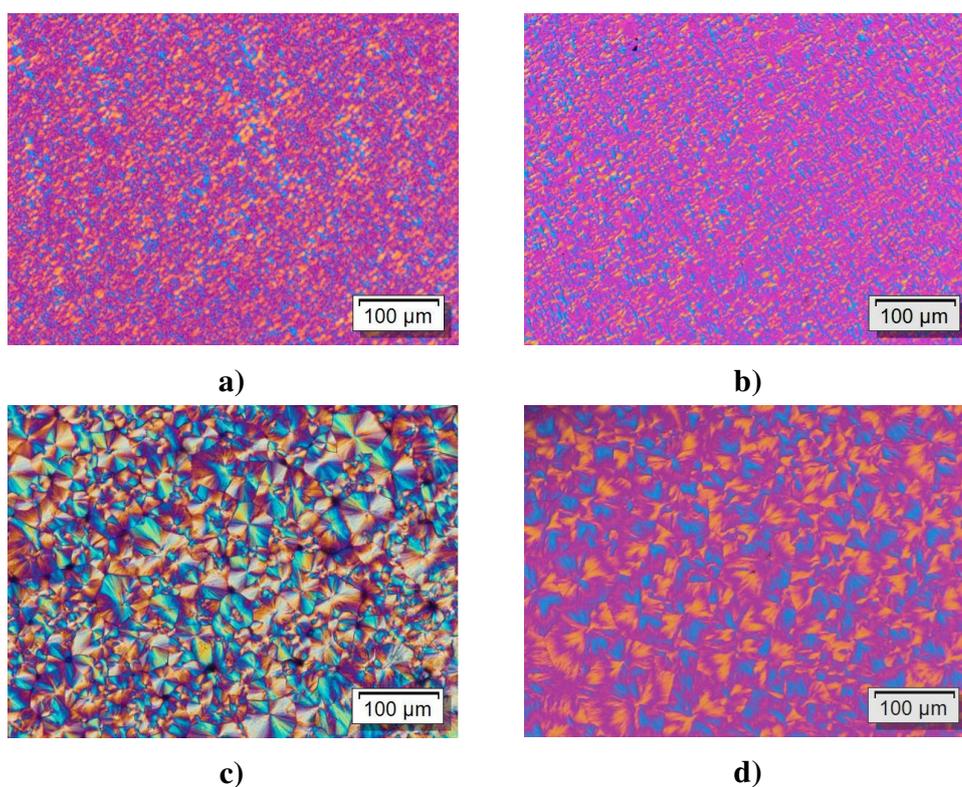


Figura 4.5. Micrografías ópticas polarizadas de esferulitas cristalizadas isotérmicamente a 90 °C a) Cl30B-g-PDLA b) Cl30B-g-PLLA c) PDLA d) PLLA.

En estas micrografías se pueden notar diferencias en tamaños y número de núcleos entre las muestras con arcilla y sin arcilla. Los nanohíbridos poseen un mayor número de núcleos y menor tamaño esferulítico en comparación a las muestras de PLLA y PDLA (c y d). Los resultados obtenidos, indican que la presencia de la nanoarcilla en los nanohíbridos Cl30B-g-PLLA y Cl30B-g-PDLA tiene un cierto efecto nucleante en las cadenas

poliméricas. Estos resultados están en concordancia con lo publicado por otros autores en la literatura.^{15,14}

En la siguiente figura 4.6, se presenta el efecto nucleante medido desde el estado vítreo. Para ello las muestras se enfriaron rápidamente a 40 °C (temperatura que se encuentra debajo de la T_g) y posteriormente se calentaron rápidamente a 120 °C, donde se mantuvieron hasta que las superestructuras chocaran y se alcanzase una saturación de la cristalización.

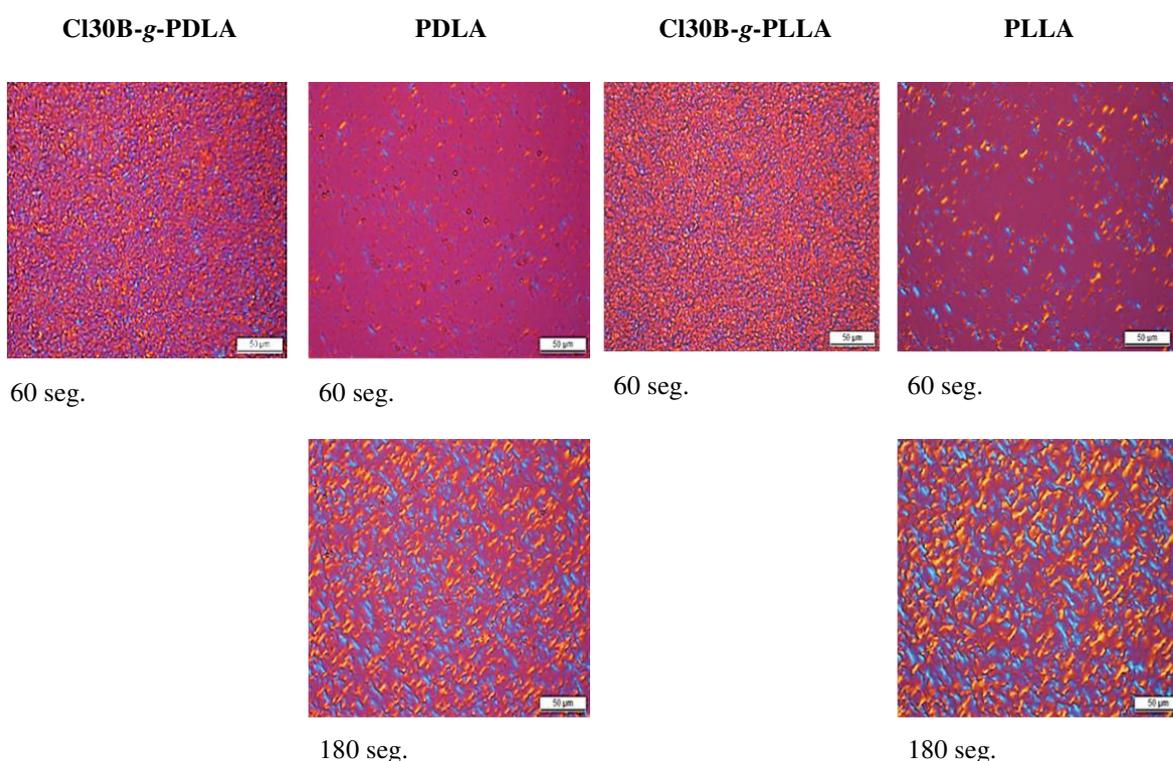


Figura 4.6. Micrografías obtenidas desde el estado vítreo a 120 °C de las muestras que se indican en la figura. La escala es de 50µm.

Las micrografías tomadas tras un minuto de isoterma a 120 °C, corroboran el efecto nucleante de la arcilla sobre las cadenas de PLA de bajo peso molecular, ya que en este lapso de tiempo de un minuto las muestras con arcilla han llegado a la saturación cristalina, mientras que las cadenas libres de PLLA y PDLA presentan gran cantidad de núcleos pero hasta los 3 minutos no se observa la saturación. Además, si se comparan las micrografías obtenidas desde el estado vítreo con las obtenidas desde el estado fundido (figura

4.5 y figura 4.6), se puede observar con claridad que al pasar por el estado vítreo se activan mas núcleos que desde el estado fundido, los cuales son capaces de comenzar la cristalización.

4.2.4.2. Velocidad de crecimiento

En los procesos de cristalización, la etapa inicial de nucleación es seguida por una etapa de crecimiento o nucleación secundaria. Este proceso fue estudiado por medio del PLOM, para los nanohíbridos (CI30B-*g*-PLLA y CI30B-*g*-PDLA) y para las cadenas extraídas mediante Soxhlet, del mismo peso molecular, (PLLA y PDLA). Las micrografías a través de las cuales se midieron los puntos experimentales del crecimiento no se presentan, debido a que no reflejan rasgos adicionales en comparación a los observados en las micrografías anteriores ya estudiadas.

Los puntos experimentales, obtenidos de acuerdo a lo citado en la parte experimental en relación a la velocidad de crecimiento (véase el capítulo 3 dedicado a la parte experimental), se presentan en la figura 4.7, así como unas líneas de tendencia para guiar el ojo.

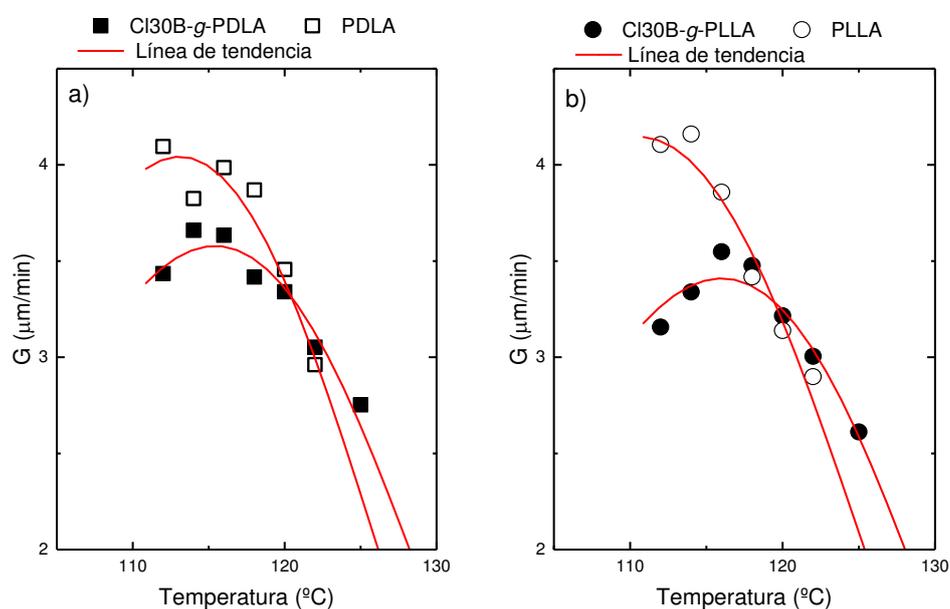


Figura 4.7. Velocidad de crecimiento esferulítico (G) en función de la temperatura de cristalización (T_c) para (a) CI30B-*g*-PDLA y PDLA, (b) CI30B-*g*-PLLA y PLLA.

En la figura 4.7a y b se observa que el nanohíbrido presenta una velocidad de crecimiento menor en comparación con sus análogos de cadenas extraídas, tanto en el estereoisómero

D como en el L. Los valores que se aportan gracias a los experimentos se encuentran en un rango de 4 a 2,5 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ a T_c de 110 a 125 °C en todas las muestras. Son valores de crecimiento esferulítico bajos si se compara con otros poliésteres como la PCL pero en la literatura se presentan valores similares para polilactidas de bajo peso molecular.

El comportamiento de G que se presenta, denota una influencia de la presencia de arcilla. Hay que recordar, que la parte capaz de cristalizar en ambas muestras son las cadenas de PLA de 9000 g mol^{-1} , la única diferencia que hay entre ellas es que, en los nanohíbridos, uno de los extremos de las cadenas de PLA están ancladas en la superficie de las láminas de arcillas, mientras que en las muestras extraídas ambos extremos de cadena están libres. Por lo tanto, en el caso de los nanohíbridos al estar parte de las cadenas ancladas por uno de sus extremos el movimiento de las mismas está restringido y con ello la difusión para el crecimiento de los cristales. Por ello, aunque la diferencia no es muy grande, un 0,2 %, los nanohíbridos presentan una menor velocidad de crecimiento esferulítico si se compara con las cadenas libres de PDLA y PLLA extraídos.

4.2.5. Ensayos Isotermos

El proceso de cristalización global fue estudiado por medio de ensayos isotérmicos empleando técnicas de DSC. A través de estos ensayos llevados a cabo desde el estado vítreo, como se explica en el capítulo 3 de la parte experimental, se obtuvieron isotermas a distintas T_c .

Mediante la integración de la isoterma de cristalización a una T_c isotérmica determinada, como se presenta en la figura 4.8 (ejemplo Cl30B-g-PDLA a T_c 110 °C), se obtiene el valor de tiempo medio de cristalización ($\tau_{50\%}$). La integral representará la transformación cristalina del material. A partir de la transformación cristalina del material en función del tiempo de cristalización, se puede determinar el tiempo al cual el material se transformó un 50 %. En otras palabras, a partir de las integrales de las isotermas obtenidas por medio de DSC, se puede obtener el $\tau_{50\%}$ cuyo inverso corresponde con la velocidad de cristalización global ($1/\tau_{50\%}$).

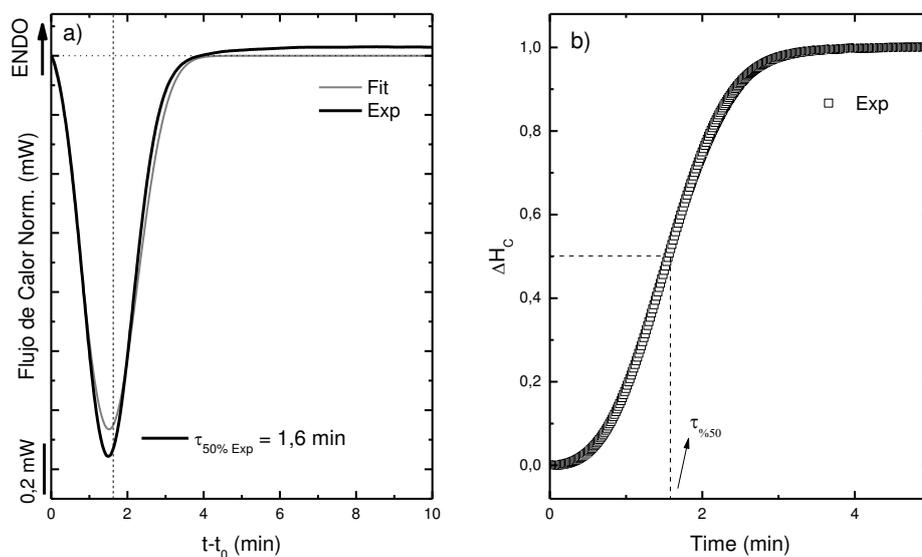


Figura 4.8. a) Gráfico de Cl30B-g-PDLA como ejemplo de la curva de calor en función del tiempo a T_c 110 °C, b) Integral de la curva presentada en (a).

La curva de $1/\tau_{50\%}$ vs T_c corresponde a la cristalización global del material, la cual engloba la nucleación y el crecimiento, se representa en la figura 4.9 para todos los materiales a estudiar.

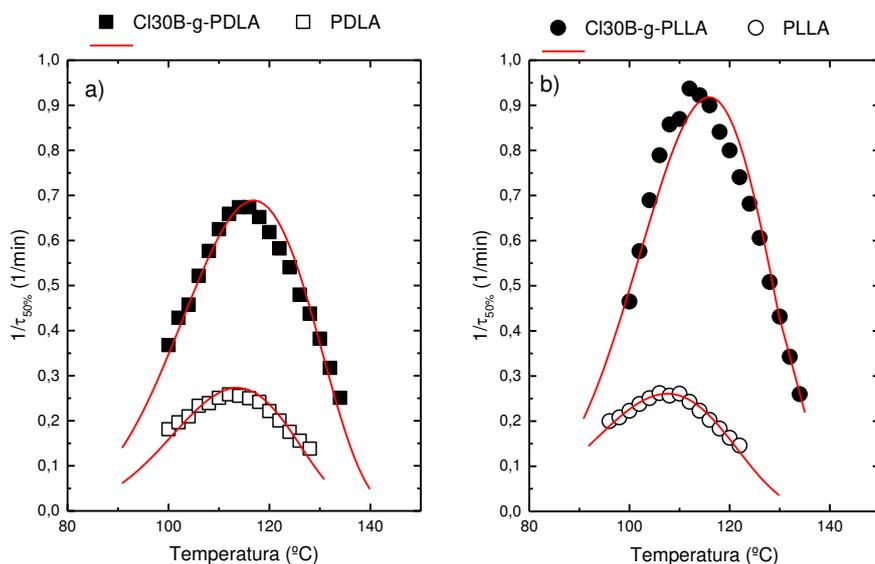


Figura 4.9. Velocidad de cristalización global ($1/\tau_{50\%}$) para a) Cl30B-g-PDLA y PDLA y b) Cl30B-g-PLLA y PLLA en función de T_c .

Los resultados de $1/\tau_{50\%}$ indican que los nanohíbridos de ambos estereoisómeros muestran mayor velocidad de cristalización global que sus análogos de cadenas extraídas. Si se observa, el estereoisómero PLLA presenta una velocidad de crecimiento superior que el PDLA. Pero la diferencia es relativamente baja, por lo que las diferencias no se deben a razones estereoisoméricas, estarán relacionados con pequeñas diferencias en la síntesis y en los ensayos.

Resumiendo, la velocidad de cristalización global es mayor en el caso de los nanohíbridos. Dicho aumento se debe al aumento de la densidad de núcleos en las muestras con arcilla (nanohíbridos), ya que el crecimiento esferulítico es parecido para las muestras con y sin arcilla. Por lo tanto, la nanoarcilla Cloisite®30B es capaz de nuclear la matriz polimérica PLA. Por último, no se encontraron diferencias entre los estereoisómeros D y L lactida.

Una vez finalizado con el estudio de la influencia en la cristalización entre las cadenas de bajo peso molecular injertadas en la superficie de las arcillas CI30B y las cadenas de polímeros libres de bajo peso molecular. El siguiente paso a estudiar en este capítulo de la tesis serán los nanocompuestos basados en el nanohíbrido CI30B-g-PLLA y una polilactida comercial, PLA 4032D. El objetivo es estudiar la influencia de la presencia del nanohíbrido en un polímero de alto peso molecular con mayores posibilidades en aplicaciones industriales.

4.3. Preparación y Caracterización de Nanocompuestos

4.3.1. Preparación de Nanocompuestos

La preparación de las muestras que se estudiarán en este apartado se realizaron a partir del mezclado en fundido del PLA comercial (PLA 4032D) y las diferentes cargas inorgánicas, con el fin de obtener nanocompuestos basados en PLA. El PLA comercial se mezcló con el nanohíbrido basado en PLLA y la nanoarcilla libre, mediante mini-mezclador DSM de doble husillo. Los parámetros más importantes en el procesado de estos materiales fueron la temperatura, la velocidad y el tiempo de mezclado; que se han establecieron en 190 °C, 60 rpm y 10 minutos, respectivamente. Todos los nanocompues-

tos basados en PLA fueron procesados con una cantidad de carga inorgánica del 5 %, y su procesamiento se esquematiza en la figura 4.10. Asimismo, sus características respecto a la composición del nanocompuesto se resumen en la tabla 4.3.

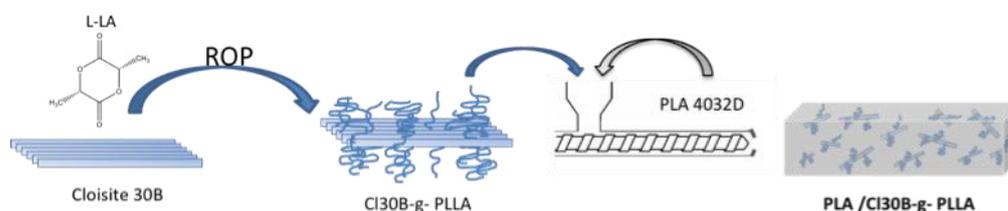


Figura 4.10. Esquema del proceso de preparación de los nanocompuestos.

Por otro lado, con el fin de obtener una mejor comprensión de los resultados y realizar una comparación, se mezclaron el PLA 4032D comercial de alto peso molecular ($123 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) con un PLLA de bajo peso molecular ($9000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) en una relación 55/45 en peso. El PLLA de bajo peso molecular se obtuvo de la extracción Soxhlet en diclorometano de las cadenas de bajo peso molecular presentes en el nanohíbrido MMT -g- PLLA y que no estaban injertadas. El PLA y PLLA se disolvieron en un disolvente común, cloroformo, y la mezcla se depositó en una placa petri. Cuando la totalidad del cloroformo se evaporó, la mezcla PLA/PLLA fue secada a vacío hasta obtener un peso constante. El PLA/PLLA será el nombre con el que nos referiremos a esta mezcla de alto y bajo peso molecular de PLA a lo largo de este trabajo.

Tabla 4.3. Códigos y resumen de las diferentes composiciones de mezclas de PLA comercial con un 5 % de carga inorgánica.

Nombre de la Muestra	PLA	CI30B	CI30B-g-PLLA
PLA 4032D	100	-	-
PLA/CI30B	95	5	-
PLA/CI30B-g-PLLA	50	-	50

4.3.2. Estructura y Morfología

La estructura y morfología de los nanocompuestos, basados en la matriz polimérica PLA y carga inorgánica CI30B o CI30B-g-PLLA, han sido analizadas mediante diferentes técnicas. En concreto, mediante difracción de rayos X a ángulos bajos (SAXS) y a ángulos altos (WAXS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Todos ellos son estu-

dios de gran interés a la hora de explicar las mejoras en las propiedades del material, ya que una buena dispersión de las arcillas en la matriz polimérica puede llevar a la mejora de las propiedades, como pueden ser las mecánicas, permeables o térmicas, esta última será en la propiedad en la que nos centraremos en el presente estudio.^{16, 17}

4.3.2.1. Difracción de rayos X

El objetivo de los nanocompuestos poliméricos del tipo polímero-silicato laminar, como es nuestro caso, es obtener una buena dispersión de las láminas de arcilla en la matriz polimérica.

Se han analizado los difractogramas de los nanocompuestos correspondientes con el fin de estudiar el grado de dispersión de la arcilla en la matriz de PLA, tanto si se encuentra libre como si está injertada. Si se produce la intercalación del PLA en los espacios interlaminares de la arcilla debe originarse un desplazamiento del pico basal de la nanocarga hacia ángulos menores,¹⁸ es decir, se deben obtener espacios mayores entre dos láminas. Sin embargo, si se produce la pérdida total del pico basal correspondiente a las arcillas modificadas los nanocompuestos estarán exfoliados. En la figura 4.11 se muestran los difractogramas correspondientes a la matriz polimérica y sus respectivos nanocompuestos cristalizados isotérmicamente a 120 °C durante 24 horas.

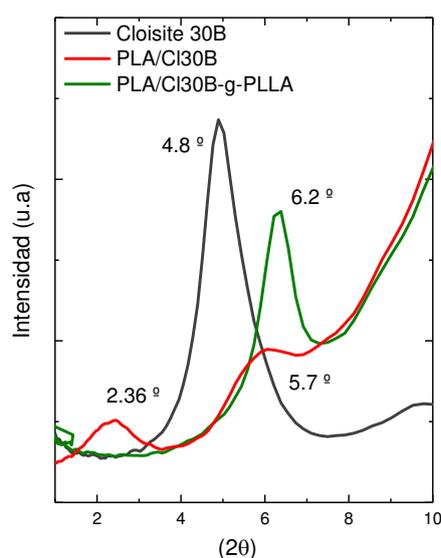


Figura 4.11. Difractogramas de la matriz polimérica (PLA) y sus nanocompuestos.

El grado de dispersión en los nanocompuestos se manifiesta en el rango de ángulos 2 y 8°. Como era de esperar el PLA puro no presenta ningún pico en este rango, ya que no tiene presencia de arcilla. Por otro lado, la arcilla Cloisite®30B pura exhibe un pico agudo en 4,8°, que corresponde a un espacio interlamilar de 1,8 nm.^{1, 4} En el caso del nanocompuesto PLA/CI30B el pico que corresponde a la nanoarcilla se desplaza a ángulos menores, con un valor de 2θ de 2,36°, lo que corresponde a un aumento en el espacio interlamilar “d” de 3,6 nm. Este aumento es el resultado de la intercalación de cadenas de polímero dentro de las láminas de arcilla. El pico presente en $2\theta = 5,7^\circ$ se asigna a la presencia de agregados de nanoarcilla, que se confirmarán con los resultados de TEM.¹⁹

En lo que a los nanocompuestos PLA/CI30B-g-PLLA se refiere, en los ángulos menores no se puede observar ningún pico de difracción, indicando la completa exfoliación de las nanoarcillas en la matriz de PLA. Aun así, en los nanocompuestos injertados se observa un pico a 6,2°, que se asigna a tactoides de silicato regularmente empaquetados con espaciado interlamilar “d” colapsados. Este colapso en el espacio “d” o el estrechamiento de las láminas amontonadas es debido a un cambio en la disposición de los sustituyentes de los iones amonio cuaternarios en agregados más compactos cuando la CI30B es fundida a temperaturas cercanas a 200 °C.²⁰

Si, se estudian los resultados de los difractogramas a ángulos mayores (WASX), resultados que se presentan en la figura 4.12, los picos que se observan estarán relacionados con la celda unitaria del cristal, característica de cada material.

Los picos de difracción más intensos que aparecen en la figura 4.12 son $2\theta = 14,8, 16,6$ y 19° , que se corresponden con los planos (010), (110)/(200) y (203) de la forma cristalina α del PLA. La cual cristaliza en una celda unitaria pseudo-ortorrómbica de dimensiones, $a=1,07, b=0,595$ y $c= 2,75$ nm, que contiene dos hélices 10_3 .^{1, 21}

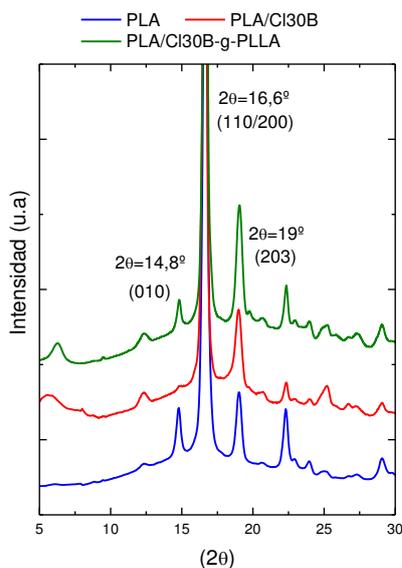


Figura 4.12. Patrones de difracción de ángulo grande (WAXS) para las muestras cristalizadas a 120 °C durante 24 horas.

Con el objetivo de analizar el efecto que tiene la presencia de las nanoarcillas en la microestructura del cristal, se presentan en la figura 4.13 los perfiles de los difractogramas de SAXS obtenidos después de un tratamiento isoterma (a 120 °C durante 24 horas) de las muestras PLA, PLA/CI30B y PLA/CI30B-g-PLLA. En él, se grafica la intensidad, mediante una corrección de Lorentz, $(I \times q^2)$ frente al vector de dispersión (q) . En la figura se observa un pronunciado pico para la muestra PLA pura, que corresponde con la dispersión correspondiente a los “stacks” o paquetes de lamelas. La intensidad del pico disminuye significativamente para las muestras que contienen arcilla, puesto que la presencia de arcilla interfiere con la dispersión provocada por los paquetes de lamelas.

El pico máximo q_{max} se puede equiparar con el valor del espaciado interlamelar (d^*) de la matriz PLA. Los valores de q_{max} son 0,031, 0,032 y 0,032 \AA^{-1} para el PLA, PLA/CI30B y PLA/CI30B-g-PLLA, respectivamente. El valor de d^* se calculó mediante los valores de q_{max} obtenidos de la grafica de la corrección de Lorentz usando la siguiente ecuación 4.1

$$d^* = 2\pi/q_{max} \quad 4.1$$

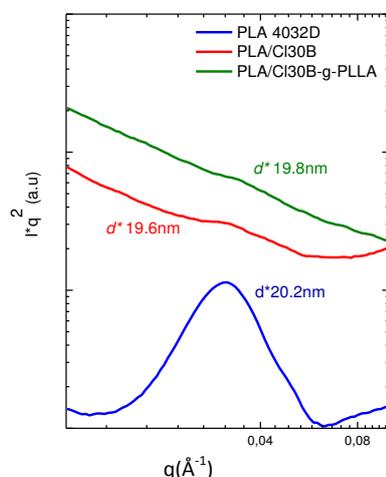


Figura 4.13. Perfiles de SAXS corregidos por Lorentz. Se grafica la intensidad en función del vector de dispersión de las muestras seleccionadas.

Los valores del espaciado interlamelar (d^*) estimados para las muestras de PLA pura, y los nanocompuestos PLA/CI30B y PLA/CI30B-g-PLLA son 20,2, 19,6 y 19,8, respectivamente. Los valores obtenidos están en el mismo orden de magnitud que los reportados por Huang et al.²² para el PLA cristalizado a diferentes temperaturas. Además de esto, es interesante destacar que el espaciado d^* no presenta dependencia con la incorporación de arcilla o nanohíbrido en la matriz polimérica de PLA, indicando que el factor que controla el espesor lamelar es el subenfriamiento aplicado.

El cálculo del valor del espesor lamelar, l , se llevará a cabo gracias a la siguiente aproximación (ecuación 4.2),

$$l = d^* \cdot V_c \quad 4.2$$

donde V_c es la fracción del volumen cristalino, el cual puede ser calculado siguiendo la siguiente ecuación 4.3,

$$V_c = \frac{W_c}{W_c + \rho_c / \rho_a (1 - W_c)} \quad 4.3$$

siendo ρ_c y ρ_a la densidad de polímero completamente cristalino o completamente amorfo, respectivamente. En este caso, los valores empleados correspondientes al poli(acido lácti-

co) han sido: $\rho_c = 1.36 \text{ g cm}^{-3}$ and $\rho_a = 1.25 \text{ g cm}^{-3}$.^{23, 24} W_c es la fracción de masa cristalina que puede ser calculada mediante la ecuación 3.1, que se recuerda a continuación

$$W_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100\%}} \quad 4.4$$

tomando ΔH_m como el valor de la entalpía de fusión de las muestras tras un tratamiento isoterma de cristalización a 120 °C durante 24 horas, Obteniendo unos valores de 44,6 J g⁻¹ para el PLA puro, 41,0 J g⁻¹ para el nanocompuesto PLA/Cl30B y 44,8 J.g⁻¹ para la muestra PLA/Cl30B-g-PLLA. Mientras que $\Delta H_{100\%}$ es la entalpía de fusión del polímero 100 % cristalino y su valor es de 93,1 J g⁻¹.

Teniendo en cuenta todo lo citado anteriormente, los valores del espesor lamelar obtenidos fueron 9,3, 8,3 y 9,1 nm, para PLA, PLA/Cl30B y PLA/Cl30B-g-PLLA, respectivamente. Por ello, no se observaron variaciones significativas entre los tres tipos de muestra en lo que a espesor lamelar se refiere, ya que depende del subenfriamiento aplicado y en este estudio ha sido parecido en todos los casos. Cho et al.²⁵ reportaron espesores lamelares de 12,3 y 10,7 nm para muestras de PLLA y 3 % meso láctico, respectivamente, cristalizadas a 123 °C.

4.3.2.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

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

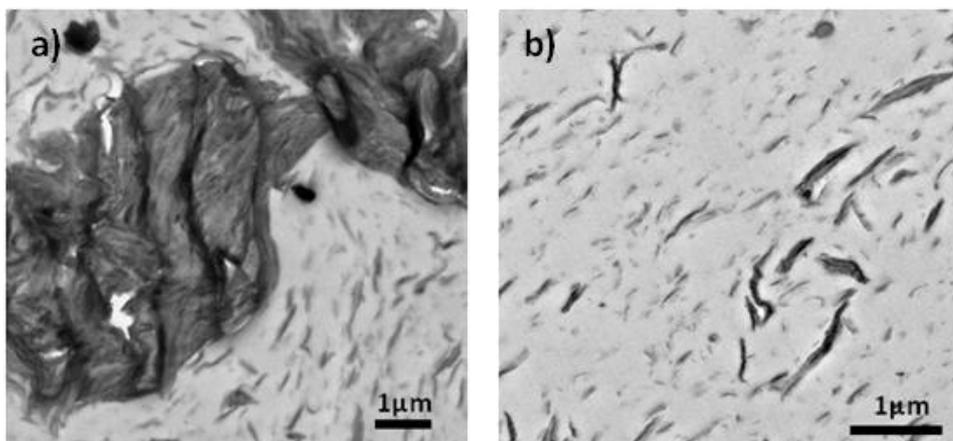


Figura 4.14. Imágenes de TEM de los nanocompuestos de a) PLA/CI30B y b) PLA/CI30B-g-PLLA con un 5 % de nanoarcilla.

En la figura 4.14 se muestran las imágenes de TEM de los nanocompuestos preparados. En una visión del conjunto se observa que las muestras presentan láminas de arcilla exfoliadas, en mayor cantidad en la muestra PLA/CI30B-g-PLLA. También se observan partes intercaladas como grupos de láminas de arcilla intercalada formando tactoides y algunos aglomerados, que son más comunes y de mayor tamaño en el nanocompuesto PLA/CI30B.

Las conclusiones que se pueden sacar de las fotografías son; que la arcilla tiene una distribución bastante uniforme en los nanocompuestos con arcillas injertadas con gran presencia de nanoarcillas exfoliadas. Mientras que en el caso de los nanocompuestos con CI30B pura se observan mayor cantidad de aglomerados. Lo que se traduce en que, las cadenas de bajo peso molecular injertadas en la superficie de las arcillas facilitan la dispersión de la CI30B en la matriz polimérica, lo que puede conllevar una mejora en las propiedades térmicas del material a estudiar. Estos resultados son consistentes con lo observado por rayos X.

4.3.3. Propiedades térmicas de los nanocompuestos PLA

Las propiedades de una matriz polimérica pueden verse alteradas por la presencia de arcilla. Es por ello que en este capítulo se van a analizar algunas de las propiedades térmicas de los nanocompuesto de polilactida con dos morfologías de arcillas diferentes, la arcilla pura y la arcilla con injertos de PLLA de bajo peso molecular.

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

4.3.3.1. Estabilidad térmica mediante termogravimetría dinámica (TGA)

El estudio de estabilidad térmica de los nanocompuestos realizada por TGA se ha efectuado en una atmósfera inerte de nitrógeno. El interés de dicho estudio reside en el posible procesado en fundido del nanocompuesto y las degradaciones que, por ello, pudieran generarse. Además se persigue observar, el efecto de la cantidad de arcilla o la presencia de polímero de bajo peso molecular presentes en la matriz polimérica.

El estudio termogravimétrico en atmósfera inerte de nitrógeno de la matriz polimérica y sus correspondientes mezclas o nanocompuestos de CI30B se muestran en la figura 4.15.

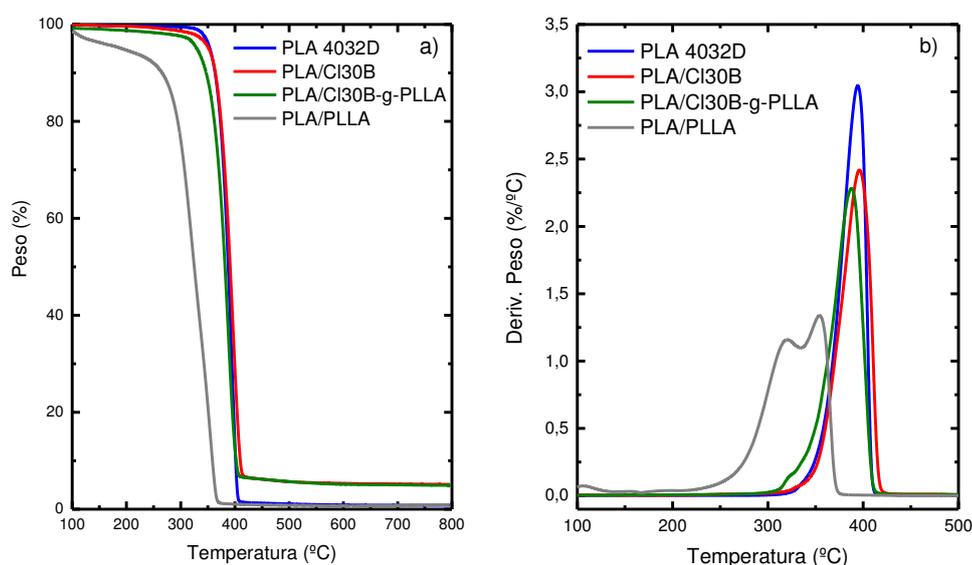


Figura 4.15. Termogramas del PLA puro y sus nanocompuestos en atmósfera de nitrógeno a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Previamente al análisis de la degradación de los nanocompuestos es necesario hacer una puntualización para explicar la degradación de la matriz polimérica polilactida que se produce en una única etapa en atmósfera inerte. El mecanismo más considerado en la bibliografía²⁶⁻³¹ en atmósfera inerte y ausencia de humedad, se muestra en la figura 4.16.

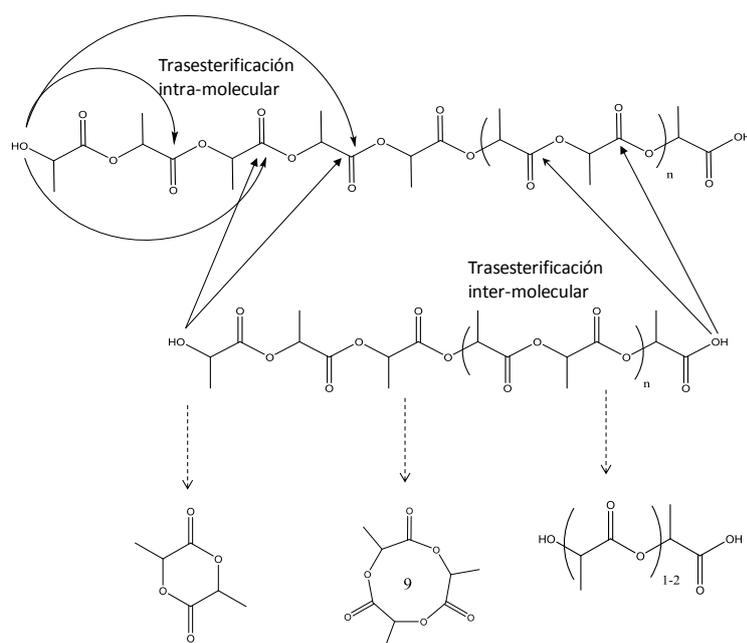


Figura 4.16. Esquema del principal mecanismo de degradación térmica del poli(ácido láctico).

Concretamente, este mecanismo agrupa inicialmente a un conjunto de transesterificaciones intra e intermoleculares, simultáneas y al azar, en las que participan especialmente los grupos $-OH$ extremos de cadena y restos de catalizador utilizados en la síntesis. Los principales productos de la degradación son monómeros (ácido láctico), oligómeros, generalmente cíclicos y algunos otros compuestos más volátiles como el acetaldehído, dióxido de carbono, monóxido de carbono y cetenas.²⁷ Factores como el peso molecular y su distribución, la proporción de monómero residual y oligómeros,³² la presencia de restos de catalizadores metálicos, la humedad, impurezas, etc, disminuyen enormemente la estabilidad térmica de la polilactida.³³⁻³⁷

Respecto a la nanoarcilla, la Cloisite®30B (Cl30B) (figura 4.17), tiene una degradación térmica que se produce en tres etapas principales. La región de temperaturas menores a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ y que supone un porcentaje muy pequeño de pérdida de masa, atribuido a la pérdida de agua físicamente absorbida en la superficie de la arcilla, agua designada como libre. No obstante, la que se considera como primera etapa de degradación de la arcilla, está comprendida en el rango de $150\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$, que se atribuye a la descomposición de la fracción de modificante orgánico que queda fuera de la región interlaminar. La segunda etapa, que corresponde al intervalo $300\text{-}500\text{ }^{\circ}\text{C}$, se debe a la descomposición de la fracción

de modificante orgánico localizado entre las láminas de arcilla.³⁸⁻⁴¹ Y por último, la región comprendida entre 500-800 °C, corresponde a la deshidroxilación o pérdida estructural, que origina la rotura de la lámina del filosilicato.^{40, 41}

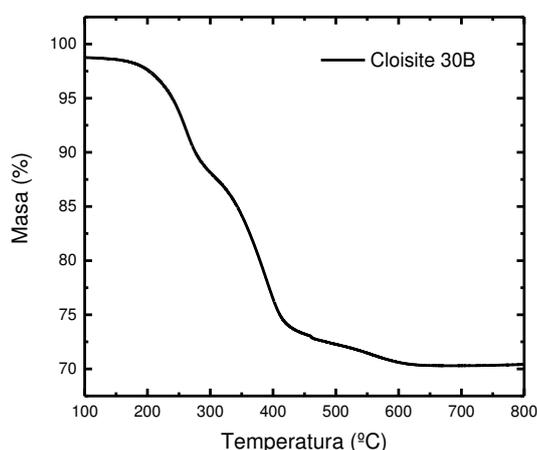


Figura 4.17. Termograma de la nanoarcilla Cloisite®30B en atmósfera de nitrógeno a 10 °C min^{-1} .

Volviendo a los resultados que se muestran en la figura 4.15, se puede observar que todas las muestras presentan una única etapa de degradación que corresponde a la degradación de la matriz polimérica PLA.⁴² Además, los nanocompuestos basados en CI30B o CI30B-g-PLLA muestran, en la DTGA (véase figura 4.15b) un hombro a temperaturas más bajas correspondiente a la presencia de la arcilla.

Para caracterizar la estabilidad térmica de los materiales estudiados se comparará el valor de la temperatura de degradación en la que la velocidad de pérdida de masa es máxima, a esta temperatura se le denomina T_{peak} . Además, la fracción de sustancias no volatilizadas a 700 °C, se considerará como el contenido inorgánico. Estos datos se resumen en la tabla 4.4.

Los resultados muestran que el puro PLA 4032D tiene una temperatura de degradación T_{peak} a 394 °C, mientras el nanocompuesto basado en PLA y Cloisite®30B supera este valor, presentando una mayor resistencia térmica, probablemente debido al efecto del relleno inorgánico. Las nanoarcillas actúan de barrera, disminuyendo la difusión del oxígeno o de sustancias volátiles producto de la degradación, lo cual mejora la estabilidad térmica del sistema.⁴

Tabla 4.4. Temperaturas de degradación obtenidas por TGA en atmosfera de nitrógeno de ensayos realizados a velocidades de 10 °C min⁻¹.

	T _{peak} (°C)	Contenido. Inorg. (%)
PLA 4032D	394	-
PLA/Cl30B	396	5
PLA/Cl30B-g-PLLA	387	5,5
PLA/PLLA	320/354	-

Por otra parte, el nanocompuesto basado en nanohíbrido presenta un T_{peak} a 382 °C, un valor menor si se compara con el valor del material puro. Este resultado se puede explicar por la presencia de las cadenas de PLLA de bajo peso molecular injertadas en la superficie de las arcillas, ya que si observamos la degradación del material de comparación PLA/PLLA (T_{peak} 320/354 °C) la presencia de las cadenas de bajo peso molecular conlleva a una reducción significativa en la estabilidad térmica de la matriz polimérica (PLA). Resumiendo, la presencia del nanohíbrido en la matriz polimérica, se traduce en una reducción en la estabilidad térmica por la presencia de cadenas de bajo peso molecular pero al estar injertadas en la superficie de la arcilla, está no es tan drástica. Esto, añadido a la presencia propia de la arcilla, se traduce en un reducción menos significativa que en el caso de PLA/PLLA.

En cuanto a los datos obtenidos de los residuos, como la matriz polimérica no deja apenas residuo carbonáceo todo el porcentaje de residuo, básicamente estará formado por restos inorgánicos derivado de las arcillas. El porcentaje de residuo que se detecta a 700 °C es de 5 % en las muestras en las que existe un contenido de Cl30B, y este contenido corresponde con el porcentaje de arcilla teórico con el que se prepararon las muestras.

4.3.3.2. Estudio de la cristalización térmica

El estudio de la cristalización que se realiza en el siguiente apartado tiene especial importancia para conocer la influencia de la arcilla a diferentes condiciones de cristalización, las cuales se describieron en el Capítulo 3.

Ensayos no isotermos

El estudio de la cristalización se llevó a cabo en el PLA puro, PLA/CI30B, PLA/CI30B-g-PLLA y también en la mezcla PLA/PLLA con el fin de conocer la influencia que pueden tener las cadenas de bajo peso molecular. Una vez borrada la historia térmica de las muestras se han estudiado los resultados de los ensayos dinámicos y analizado el comportamiento cristalino en condiciones dinámicas a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, cuyos barridos de enfriamiento y calentamiento se muestran en la figura 4.18 y los resultados principales se resumen en la tabla 4.5.

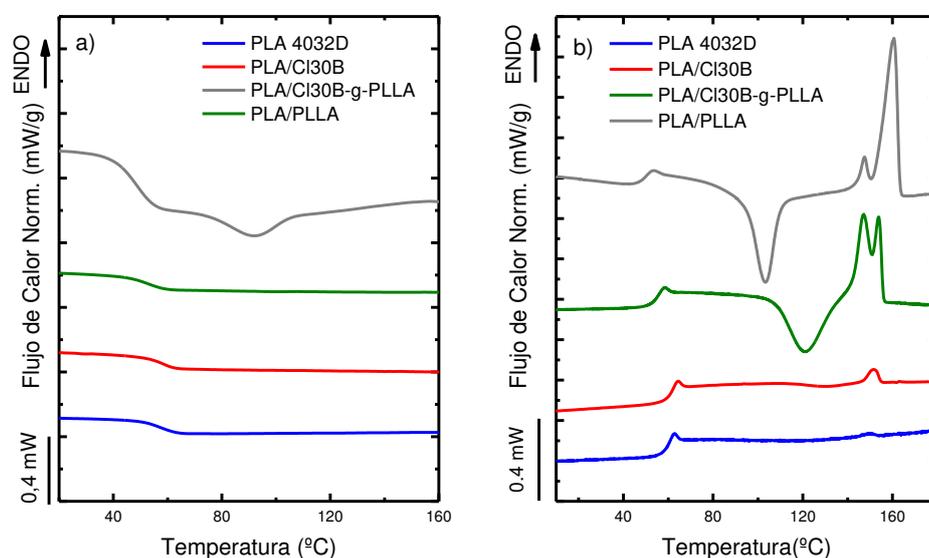


Figura 4. 18. Barridos de DSC a) del enfriamiento y b) posterior calentamiento a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de PLA y sus nanocompuestos.

Como se observa en el barrido de enfriamiento, ni el PLA puro ni los nanocompuestos basados en PLA y nanoarcillas son capaces de cristalizar durante el enfriamiento a la velocidad empleada ($10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$). El PLA comercial 4032D que se emplea como matriz polimérica tiene un contenido de isómero D del 2 %. Estudios previos han concluido que la presencia de un bajo porcentaje de isómero D ralentiza el proceso de cristalización de la matriz polimérica polilactida,⁹ por lo que será la principal razón por la que las muestras no presentan cristalización durante el enfriamiento, es decir, exhiben baja velocidad de cristalización por la presencia del isómero D.

Sin embargo, la mezcla PLA/PLLA presenta un pico exotérmico que representa la cristalización del material durante el barrido de enfriamiento, donde la temperatura pico (T_c) tiene un valor de 91.4 °C. Este resultado sugiere que la mezcla PLA/PLLA presenta una mayor velocidad de cristalización que el resto de las muestras.

Por otra parte, la figura 4.18b muestra importantes diferencias entre las muestras cuando se calientan después del enfriado previo desde la masa fundida hasta el estado vítreo. El PLA puro presenta una T_g clara y sufre una cristalización en frío amplia y apenas perceptible en el intervalo de 100 – 140 °C seguida por la fusión de los cristales formados en una pequeña isoterma, con un valor de $T_m = 150$ °C. El comportamiento del nanocompuesto PLA/C130B es muy similar al del PLA puro, aunque la entalpía de cristalización en frío y correspondientemente la entalpía de fusión es ligeramente superior, indicando posiblemente un ligero aumento en la cristalización no isotérmica causado por un pequeño efecto de nucleación de la nanocarga.

Tabla 4. 5. Se resumen los parámetros más relevantes obtenidos a partir de los barridos de DSC mostrados en la figura 4.18.

	T_g (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
PLA 4032D	57			128	-0,3	150	0,5
PLA/C130B	58			127	-0,9	151	1,1
PLA/C130B-g-PLLA	53			121	-27,9	147/154	27,3
PLA/PLLA	48	91,4	-4,1	103	-29,8	147/160	35,2

La muestra PLA/C130B-g-PLLA presenta una capacidad mejorada para cristalizar durante el calentamiento desde el estado vítreo, como se indica mediante la exoterma de cristalización en frío en el barrido de calentamiento con un valor de $T_{cc} = 121$ °C unos 8 grados menor que el PLA y PLA/C130B. Estos resultados sugieren que la presencia del nanohíbrido aumenta la velocidad de cristalización no isoterma. Seguido de dicho pico de cristalización, aparece un pico que corresponde al pico de fusión con un valor parecido a los del PLA puro. La mayor diferencia reside en la presencia de un doble pico de fusión que

no se observaba en los anteriores casos, y que es comúnmente atribuido a un proceso de fusión y recristalización que se produce durante el barrido de calentamiento.¹¹ Adicionalmente, si observamos el barrido de calentamiento del DSC que presenta la muestra de PLA/PLLA es similar a la de los nanocompuestos de nanohíbridos, incluso no habiendo ningún tipo de nanocarga en esta mezcla.

La tabla 4.5 muestra que dentro del error implicado en las mediciones, las entalpías de cristalización en frío y fusión tienen el mismo valor en el caso de las tres muestras PLA, PLA/CI30B y PLA/CI30B-g-PLLA, esto confirma la imposibilidad de la matriz polimérica PLA para cristalizar durante el enfriamiento previo a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Por lo tanto el único material que no queda en estado amorfo después del enfriamiento es la mezcla PLA/PLLA con un grado de cristalización (X_c) calculado mediante la ecuación 4.4 de 6 %.

La tabla 4.5 también muestra que el PLA puro exhibe una T_g de $57\text{ }^{\circ}\text{C}$, que en la figura 4.18 se presenta como un salto en el valor de flujo de calor. La adición de la Cloisite®30B pura al PLA, no afecta significativamente el valor de T_g (un aumento de $1\text{ }^{\circ}\text{C}$). Sin embargo, cuando el nanohíbrido o el PLLA de bajo peso molecular se añaden a la matriz PLA 4032D, la T_g disminuye en $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $9\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente. Esta disminución en la T_g es causada por la adición de cadenas de PLLA de bajo peso molecular presentes tanto en los nanohíbridos como en las muestras de la mezcla. Estas cadenas cortas de PLLA actúan como un plastificante en la matriz PLA de alto peso molecular ($M_n = 123\text{ kg mol}^{-1}$) causando una depresión de la T_g y un aumento en la velocidad de cristalización no isoterma desde el estado vítreo.

Morfología y cinética de crecimiento esferulítico desde el fundido

En el caso de mediciones de MOLP, uno puede permitirse esperar hasta que las esferulitas de PLA crezcan directamente desde la masa fundida, incluso si tardan mucho tiempo en hacerlo.

La figura 4.18 muestra la morfología esferulítica tanto del PLA puro como de sus nanocompuestos y de la mezcla PLA/PLLA. Todas ellas cristalizadas a partir del fundido a una temperatura de cristalización de $125\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Todas las muestras presentan superestructuras esferulíticas negativas de PLA, con un patrón de difracción característico, denominado cruz de malta.¹³ En la micrografía del nanocompuesto PLA/Cl30B, se pueden observar agregados de arcilla tanto en el interior de las esferulitas como en el exterior, en la masa fundida. Por el contrario, las esferulitas que corresponden al nanocompuesto con nanohíbridos (PLA/Cl30B-g-PLLA) (figura 4.19c) muestran patrones de difracción de cruz de malta claros y no se observan ningún signo de presencia de arcillas. Esto significa que los agregados de arcilla son demasiado pequeños (aproximadamente inferiores a 1 μm) para ser observados con un microscopio óptico, ya que se obtiene una mejor dispersión en el caso de los nanohíbridos (como se indica en las micrografías TEM de la figura 4.14). Se observa una morfología esferulítica similar para la mezcla PLA/PLLA.

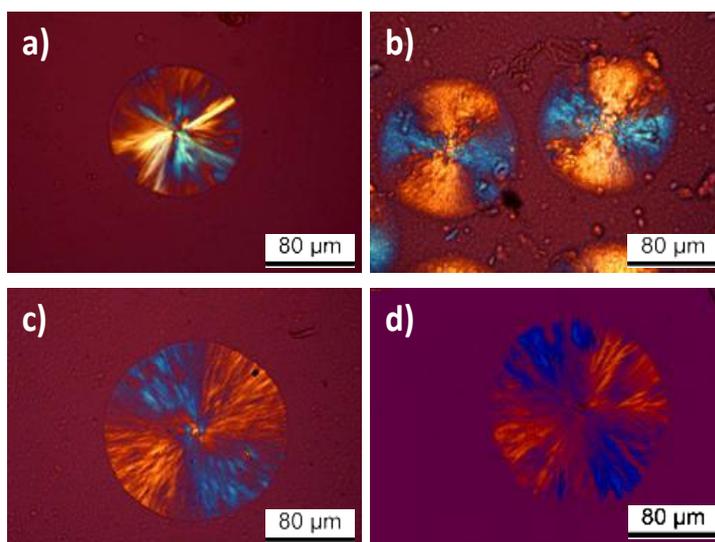


Figura 4.19. Morfología esferulítica de las muestras a) PLA 4032D, b) PLA/Cl30B, c) PLA/Cl30B-g-PLLA y d) PLA/PLLA desde el fundido a 120°C. Todas las imágenes fueron obtenidas con los mismos aumentos.

El fenómeno de crecimiento se determina mediante la medición del radio de las esferulitas con el tiempo. La tasa de crecimiento del cristal (G) es igual a la pendiente de la curva del radio de la esferulita vs tiempo, que se muestra en la figura 4.20, usando de ejemplo la muestra PLA 4032D cristalizada a 120 °C.

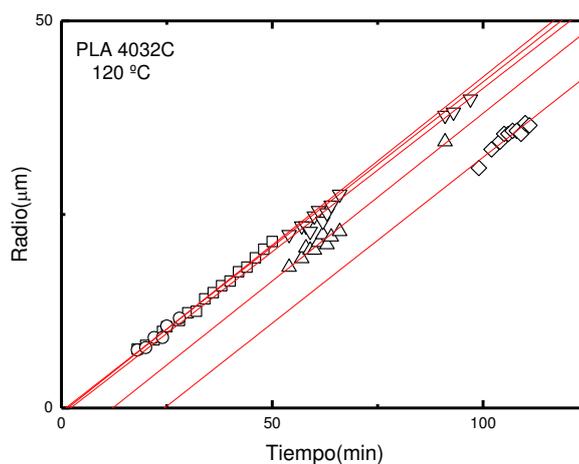


Figura 4.20. Representación del crecimiento radial de la esferulita en el tiempo para el PLA puro a 120 °C.

En la figura 4.21 se muestran las curvas de velocidad de crecimiento esferulítico en función de la temperatura de cristalización isoterma para cada material, los datos de velocidad de crecimiento se obtuvieron a partir de las curvas de radio esferulítico en función del tiempo a cada temperatura de cristalización, un ejemplo se presenta en la figura 4.20.

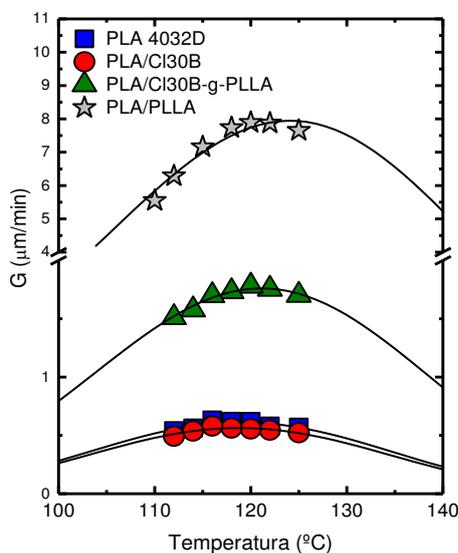


Figura 4.21. Velocidad de crecimiento esferulítico (G) en función de la temperatura de cristalización (T_c) para PLA 4032D, PLA/Cl30B, PLA/Cl30B-g-PLLA y PLA/PLLA, junto a el ajuste de L.H que se presenta con la línea sólida.

Las curvas de PLA puro, los nanocompuestos y la mezcla presentan la característica curva en forma de campana de los polímeros semicristalinos consecuencia de la dependencia de la velocidad de crecimiento cristalino con la temperatura, exhibiendo una velocidad de crecimiento máximo (G_{max}). El factor del transporte molecular toma gran relevancia a altos sobreenfriamientos (lado izquierdo de la curva), donde la difusión de las macromoléculas llega a ser muy difícil, ya que la temperatura se aproxima a la temperatura de transición vítrea, T_g , y la tasa de crecimiento disminuye a cero a temperaturas cercanas o por debajo de esta. En el lado derecho de la campana, el factor dominante es la nucleación secundaria a mayores temperaturas de cristalización, la velocidad de crecimiento disminuye debido a la alta movilidad de las moléculas, lo cual se traduce en problemas de nucleación en la superficie del cristal.⁴³

En estas curvas de crecimiento no se observa ninguna discontinuidad, mientras que en la literatura se han presentado discontinuidades cuando el PLA exhibe la fase α y la α' ,⁴⁴ por lo tanto en el presente trabajo podemos concluir que en el intervalo de T_c estudiado solo se forma la fase α .

La figura 4.21 muestra que el PLA puro con o sin CI30B tiene una velocidad de crecimiento esferulítico similar en el intervalo de temperaturas examinadas. Por otra parte, para el PLA/CI30B-g-PLLA, los valores de G obtenidos son significativamente mayores que los de PLA puro y PLA/CI30B. A una temperatura de cristalización de 118 °C, por ejemplo, las esferulitas de PLA/PLLA en las muestras que contienen el nanohíbrido CI30B-g-PLLA crecen tres veces más rápido que las de PLA puro. Este notable aumento puede atribuirse al efecto plastificante de las cadenas de polilactida de bajo peso molecular injertadas en la nanoarcilla. Debe recordarse que la muestra PLA/CI30B-g-PLLA contiene aproximadamente un 45 % de cadenas de PLLA de bajo peso molecular, un 5 % de arcilla y un 50 % de PLA de alto peso molecular. Para la mezcla PLA/PLLA pura, los valores de G son aún mayores que para PLA/CI30B-g-PLLA, confirmando así el efecto plastificante de las cadenas PLLA de bajo M_n de la mezcla aumentando significativamente la tasa de crecimiento de PLA. Se observan aumentos comparables en las tasas de crecimiento esferulítico para el PLA plastificados con polietilenglicol (PEG).^{45, 46} Sin embargo, en la mezcla PLA/PEG el efecto plastificante se ve afectado por el envejeci-

miento, durante el cual se produce la segregación de fase. En cambio, el uso de CI30B-g-PLLA empleado en este trabajo presenta una mejora, ya que no muestra segregación en la fase de PLLA. Adicionalmente, CI30B podría proporcionar mejoras en las propiedades de barrera.

Las líneas sólidas que se observan en la figura 4.20 se ajustan a los datos experimentales mediante la teoría de Lauritzen y Hoffman (L-H), teoría que se explicó en el capítulo 2. De acuerdo con esta teoría bien conocida de nucleación y crecimiento, la velocidad de crecimiento esferulítico $G(T)$ puede expresarse como una función del subenfriamiento, mediante la ecuación que recordaremos a continuación^{47, 48}

$$G(T) = G_0 \exp\left(\frac{-U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right) \exp\left(\frac{-K_g^G}{T_c \Delta T f}\right) \quad 4.4$$

Los resultados obtenidos de los ajustes de L.H se resumen en la tabla 4.6. en la que se puede observar que los resultados y los datos experimentales son similares en el intervalo de temperaturas de cristalización empleadas.

Tabla 4. 6. Valores obtenidos por medio de la teoría de L-H. Parámetro proporcional a la barrera energética para la nucleación secundaria o crecimiento del cristal (K_g^G), energía superficial de pliegue (σ_e), energía libre interfacial lateral (σ) trabajo hecho por la cadena para realizar un pliegue (q).

	G_0 (cm/s)	K_g^G (K ²)	σ (erg/cm ²)	σ_e (erg/cm ²)	q (erg)	R^2
PLA	$3,47 \cdot 10^3$	$4,61 \cdot 10^5$	6,06	266,61	$1,22 \cdot 10^{12}$	0,9940
PLA/CI30B	$3,57 \cdot 10^3$	$4,64 \cdot 10^5$	6,06	268,80	$1,23 \cdot 10^{12}$	0,9964
PLA/CI30B-g-PLLA	$5,13 \cdot 10^2$	$3,76 \cdot 10^5$	6,06	217,42	$9,98 \cdot 10^{12}$	0,9987
PLA/PLLA	$3,22 \cdot 10^2$	$3,16 \cdot 10^5$	6,06	182,85	$8,39 \cdot 10^{12}$	0,9908

Los valores de la constante de nucleación secundaria, K_g^G , se representan en la figura 4.22. Se puede observar que los valores de K_g^G para el PLA son más altos que para PLA/CI30B, PLA/CI30B-g-PLLA y PLA/PLLA. Los resultados son los que cabía esperar teniendo en cuenta la capacidad de cristalización de cada sistema. Dado que PLA/PLLA y PLA/CI30B-g-PLLA exhiben una velocidad de crecimiento esferulítico mas rápido que el

PLA puro, se esperaba una barrera de energía inferior para dicho crecimiento y por lo tanto un valor K_g^G más bajo.

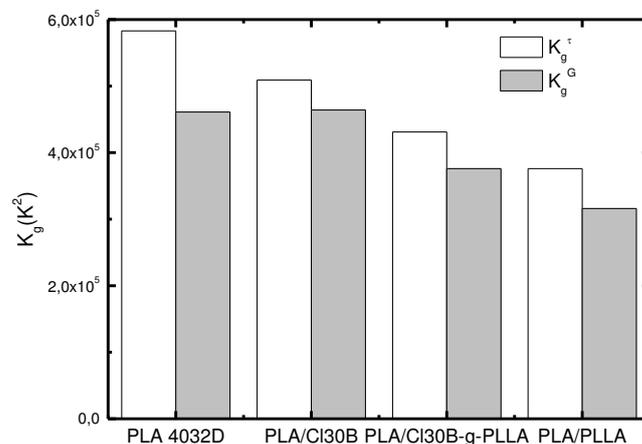


Figura 4.22. Los parámetros de K_g^G y K_g^τ obtenidos del ajuste de L.H en función de las muestras estudiadas.

Cristalización global a partir del estado vítreo

El proceso de cristalización global fue estudiado por medio de ensayos isotérmicos empleando la técnica de DSC. A través de estos ensayos se obtuvieron isoterms a distintas T_c .

En la figura 4.23 se pueden observar ejemplos isotermos correspondientes a las T_c s isotermas indicadas. Cada una de las isotermas alcanza un pico de cristalización (t_{peak}) que generalmente está cerca del tiempo medio de cristalización tanto experimental y teórico ($\tau_{50\%}$), por lo que también nos da una idea de la velocidad de cristalización global del material. En una isoterma se refleja la cristalización primaria, que es donde las estructuras, por ejemplo, esferulitas crecen libremente. Una vez que las esferulitas comienzan a chocar se inicia el proceso de cristalización secundaria, en ese instante es donde la isoterma alcanza el pico observado en la figura 4.23. El tiempo en que se alcanza el pico de cristalización va aumentando a medida que aumenta la T_c isoterma, producto de que el sistema es sometido a un menor subenfriamiento (ΔT) y por ellos la cristalización primaria se vuelve más lenta.

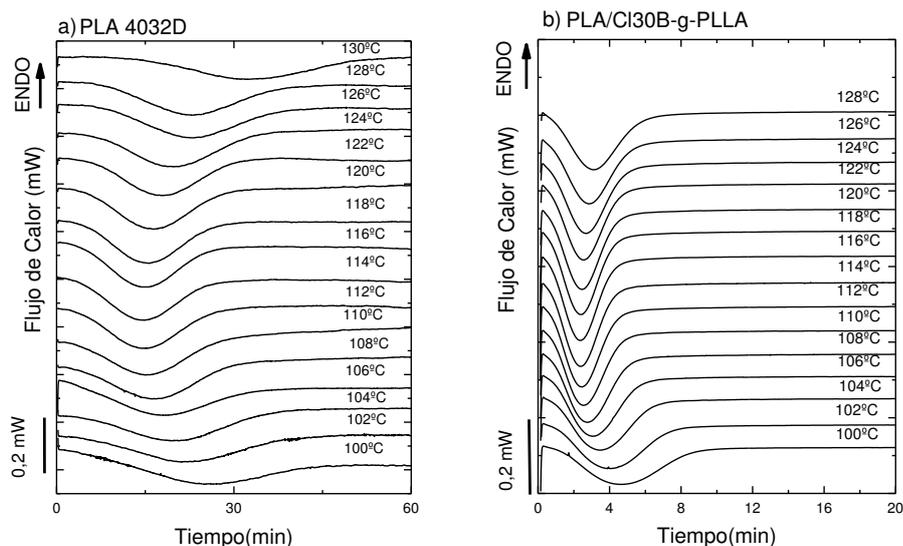


Figura 4.23. Isotermas de cristalización para diferentes T_c -s de (a) PLA y (b) PLA/Cl30B-g-PLLA tomadas como ejemplo.

Mediante la integración de las isotermas se obtienen los valores de $\tau_{50\%}$ (como se señaló en la figura 4.8). La integral representa la transformación cristalina relativa del material, si esta se representa en función del tiempo y se normaliza con respecto a la entalpía máxima alcanzada durante el proceso. Se puede determinar el tiempo al cual el material se transformó un 50 %. En otras palabras, a partir de las integrales de las isotermas obtenidas por DSC, se puede obtener el $\tau_{50\%}$ cuyo inverso corresponde con la velocidad de cristalización global ($1/\tau_{50\%}$), es decir, la inversa del tiempo medio de cristalización es una medida experimental equiparable a la velocidad de cristalización global que incluye tanto la nucleación como el crecimiento.

La figura 4.24 muestra la velocidad de cristalización global (expresado como $1/\tau_{50\%}$) en función de la temperatura de cristalización para el PLA puro, sus nanocompuestos y la mezcla PLA/PLLA. Los experimentos de cristalización se realizaron a partir del estado vítreo, como se explica en la sección experimental. Considerando el PLA puro como material de referencia, la velocidad de cristalización aumenta ligeramente cuando la matriz se mezcla con nanopartículas Cloisite®30B (observar la figura 4.24). Como se demostró anteriormente que el crecimiento esferulítico (G) no se ve afectado por la presencia de

arcilla (ver figura 4.21 (G vs T_c)), este pequeño aumento en la tasa de cristalización global puede ser meramente debido al efecto de nucleación de la nanocarga.

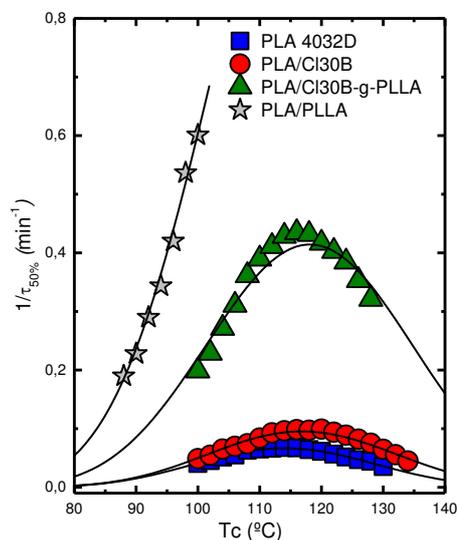


Figura 4.24. Velocidad de cristalización global ($1/\tau_{50\%}$) para PLA puro, nanocompuestos PLA/Cl30B y PLA/Cl30B-g-PLLA y mezcla PLA/PLLA en función de T_c .

En el caso del nanocompuestos PLA/Cl30B-g-PLLA, la velocidad es aproximadamente seis veces mayor que la del PLA puro, mientras que para la mezcla PLA/PLLA el incremento es doce veces mayor. Estos incrementos notables en la velocidad de cristalización global son causados por el efecto plastificante de las cadenas de PLLA de bajo peso molecular que están presentes en estas muestras. Jia et al.⁴⁹ encontraron efectos similares para las mezclas de PLA plastificadas mediante la incorporación de PEG y PEPG como plastificantes, aumentando la velocidad de cristalización del PLA. Reportaron disminuciones en $1/\tau_{50\%}$ desde 5,44 min en PLA puro a 0,93 min en PLA con un 20 % en peso de PEPG. En el caso de los nanohíbridos, la ventaja reside en la imposibilidad de lixiviación de plastificante injertado en la superficie (como en el caso Cl30B-g-PLLA), por lo que no puede producirse separación de fases en la matriz PLA, en comparación con otras mezclas como por ejemplo, la mezcla PLA/PEG.

Como se ha mencionado en el apartado de de la teoría de cristalización, la teoría de Lauritzen y Hoffman puede ser aplicada también para estos datos de DSC si $G(T)$ de la ecuación 4.4 es reemplazada por la inversa del tiempo de cristalización experimental.⁴³ Por lo

tanto, las líneas continuas que se muestran en la figura 4.24 corresponden a la aplicación de Lauritzen Hoffman adaptada a la velocidad de cristalización global. Los parámetros que se obtienen derivados de la aplicación de la teoría se resumen en la tabla 4.7 y los valores de K_g^τ se representan en la figura 4.22. En este caso, K_g^τ es proporcional a la barrera de energía total para la cristalización total, es decir, teniendo en cuenta la nucleación y el crecimiento. La reducción en el valor de la cristalización global produce un aumento en los valores de K_g^τ , por lo que los valores de K_g^τ del PLA son mayores que para PLA/CI30B, PLA/CI30B-g-PLLA y PLA/PLLA como se observa en la figura 4.22. Además, en todas las muestras los valores de K_g^G son menores que los valores de K_g^τ como era de esperar, ya que los valores de K_g^G solo considera la contribución del crecimiento, mientras que en los valores de K_g^τ se incluyen las contribuciones de nucleación y crecimiento.⁴⁷

Tabla 4.7. Los datos obtenidos del ajuste de L.H de cristalización global.

	$1/\tau_0$ (1/s)	K_g^τ (K ²)	σ (erg/cm ²)	σ_e (erg/cm ²)	q (erg)	R^2
PLA	$1,37 \cdot 10^8$	$5,83 \cdot 10^5$	6,06	337,37	$1,55 \cdot 10^{-12}$	0,9994
PLA/CI30B	$2,25 \cdot 10^7$	$5,09 \cdot 10^5$	6,06	294,49	$1,35 \cdot 10^{-12}$	0,9982
PLA/CI30B-g-PLLA	$6,36 \cdot 10^6$	$4,31 \cdot 10^5$	6,06	249,52	$1,15 \cdot 10^{-12}$	0,9922
PLA/PLLA	$3,11 \cdot 10^6$	$3,76 \cdot 10^5$	6,06	217,72	$9,99 \cdot 10^{-12}$	0,9600

Los valores de cristalización global también pueden ser ajustadas de acuerdo a la ecuación de Avrami, que volvemos a recordar a continuación,⁵⁰

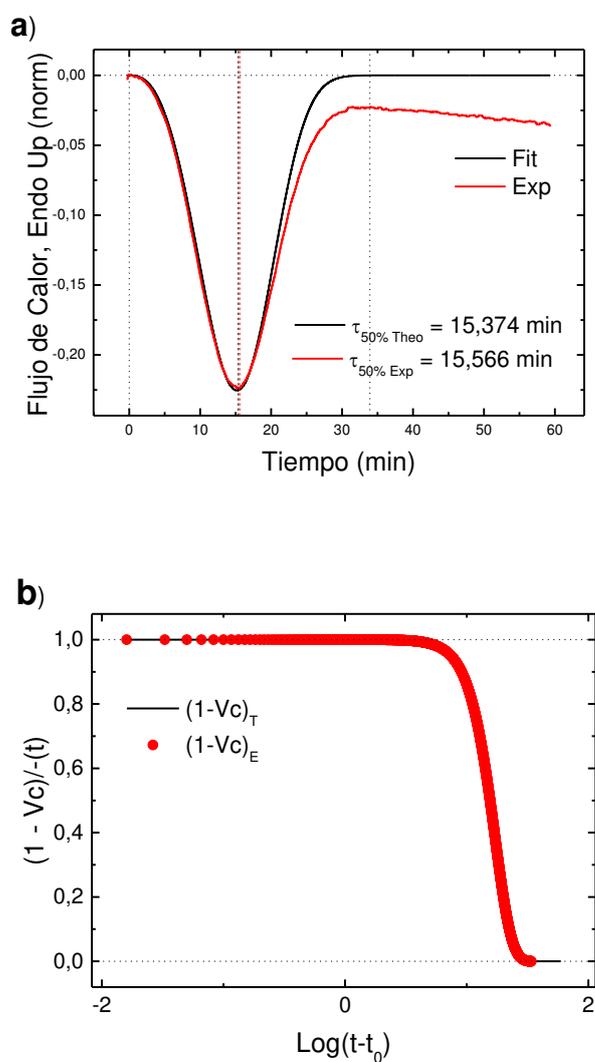
$$1 - V_c(t - t_0) = \exp(-k(t - t_0)^n) \quad 4.5$$

los diferentes parámetros se explicaron en el capítulo 2. Los ajustes de la ecuación de Avrami se realizaron utilizando el plug-in de Origin desarrollado por Lorenzo et al.⁵¹

Los resultados obtenidos tras la aplicación de la teoría de Avrami se presentan en la tabla 4.8 (en la sección Apéndice) y en la figura 4.25 se muestra un ejemplo de los ajuste de

Avrami para la muestra PLA pura en el que se puede observar un buen ajuste entre el modelo de Avrami y los datos experimentales.

La figura 4.25 muestra la comparación entre un barrido isoterma de DSC experimental con la curva isoterma que se predice. La figura 4.25c muestra como la ecuación de Avrami puede describir perfectamente la cinética de cristalización global del PLA en el intervalo de cristalización primaria (con un coeficiente de correlación de 1.000), antes de que las esferulitas choquen entre sí, en un intervalo de conversión de hasta el 25 %. El ajuste es también bastante bueno para el caso particular de PLA hasta una conversión mucho más alta, como se muestra en las figuras 4.25a y 4.25b.



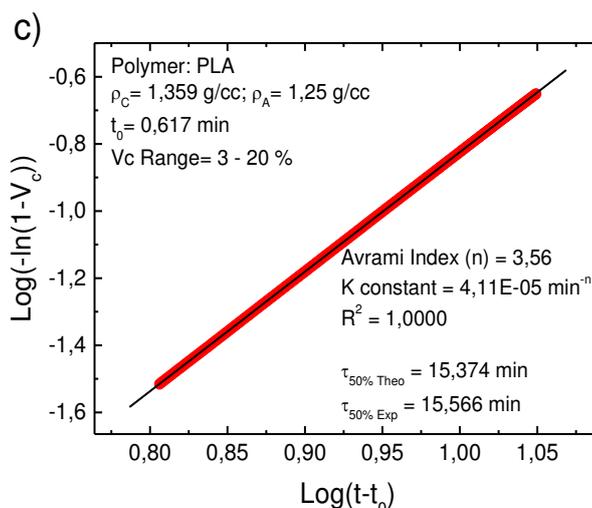


Figura 4.25.a, b, c) Los ajustes a la ecuación de Avrami utilizando el plug-in Origin desarrollado por Lorenzo et al.⁵¹ y los datos experimentales de la muestra PLA.

Para la cristalización isoterma de PLA o la fase PLA de todos los nanocompuestos, el valor de Avrami (n) osciló entre 2,5 y 4 (véase la figura 4.26a). Por MOLP se observaron esferulitas en todas las muestras (figura 4.19), por lo que teniendo en cuenta esto, los valores de índice de Avrami que se esperaban están entre 2,5 y 4, ya que valores de $n=3$ corresponde a esferulitas nucleadas instantáneamente y $n=4$ a esferulitas nucleadas esporádicamente.^{51, 52} Resumiendo, los índices de Avrami (n) obtenidos a partir de la teoría de Avrami son los esperados después de las observaciones de la imágenes de MOLP. Otros resultados que podrían esperarse es un aumento en el índice de Avrami con aumento en la temperatura de cristalización, ya que la nucleación se vuelve más esporádica a medida que el subenfriamiento disminuye. Esto se observa efectivamente en la figura 4.26a, excepto para las muestras PLA/Cl30B-g-PLLA y PLA/PLLA, donde n se mantiene constante con la temperatura de cristalización. En el caso de estos dos sistemas, el efecto de las cadenas de bajo peso molecular puede compensar la tendencia de nucleación con el aumento del subenfriamiento.

La constante de velocidad isoterma (k) tiene unidades que dependen de n , es decir, la unidad de k es min^{-n} y con esta dependencia es difícil comparar los valores de las diferentes muestras. Una manera de superar esta dificultad es elevar k a $1/n$, de manera que todos los valores de k queden expresados en unidades de tiempo, min^{-1} . Los valores de, $k^{1/n}$, se

presentan en la figura 4.26b en función de T_c . La notable similitud con la figura 4.24 es una consecuencia del excelente ajuste de la ecuación de Avrami con los datos de la velocidad de cristalización global.

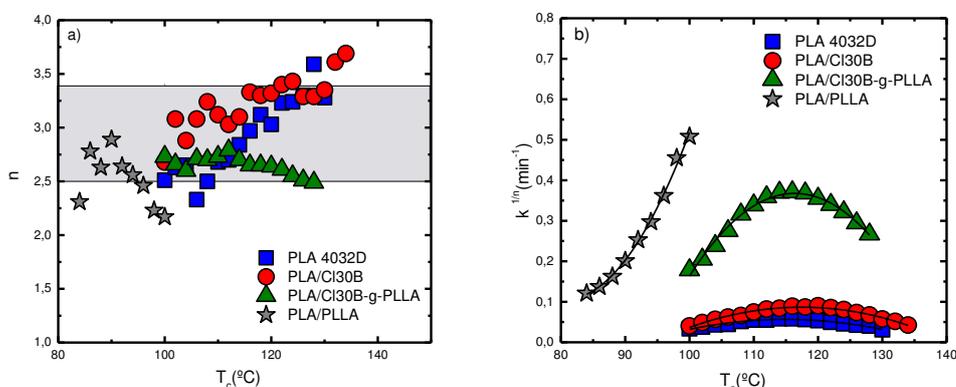


Figura 4.26. (a) Índice de Avrami (n) y (b) constante de velocidad de cristalización isotérmica en función de la temperatura de cristalización. Las líneas sólidas representan ajustes arbitrarios para guiar el ojo.

De acuerdo con los resultados anteriores, tanto las muestras PLA/PLLA como PLA/Ci30B-g-PLLA tienen una mayor velocidad de cristalización que el PLA y PLA/Ci30B, principalmente debido a la presencia de cadenas de PLLA de bajo peso molecular. Aun así, las diferencias en la velocidad de cristalización entre la mezcla PLA/PLLA y el nanocompuesto PLA/Ci30B-g-PLLA son bastante sustanciales. La diferencia entre ambas muestras se debe a la presencia del componente Ci30B-g-PLLA. En dicho material híbrido, las cadenas de PLLA de bajo peso molecular están unidas covalentemente a los cationes de amonio que cubren la superficie de las láminas dispersas de la nanoarcilla. Este anclaje de las cadenas en la superficie de las láminas de arcilla restringe la movilidad de las cadenas de PLLA en comparación a las cadenas o moléculas de PLLA libres. Las cadenas libres de PLLA de bajo peso molecular pueden actuar como mejor agente plastificante dentro del PLA de alto peso molecular en comparación con las cadenas atadas en las superficies de nanoarcilla. En la tabla 5.1 se muestra una clara evidencia de la diferencia en la movilidad global de la cadena, ya que el valor de T_g disminuye desde un valor de 56 °C para el PLA puro hasta 53 °C para el nanocompuesto PLA/Ci30B-g-PLLA y hasta un mínimo de 48 °C para la mezcla PLA/PLLA.

Resumiendo, el efecto plastificante de las cadenas de PLLA de bajo peso molecular (9000 g mol^{-1}) puede acelerar sustancialmente tanto el crecimiento esferulítico como la tasa de cristalización global del PLA comercial 4032D. Su efecto de aceleración sobre la nucleación y cristalización se reduce, pero sigue siendo sustancial cuando estas cadenas de PLLA de bajo M_n se injertan en la superficie de las láminas de arcilla. Además, la ventaja de usar cadenas de PLLA de bajo M_n como plastificantes internos para PLA es su carácter no lixiviable.

4.4. Apéndice

Tabla 4. 8 Resultados de Teoría de Avrami para el PLA puro y sus nanocompuestos.

Sample	Tc (°C)	n	K (min ⁻ⁿ)	$\tau_{1/2 \text{ Teo}}$ (min)	$\tau_{1/2 \text{ Exp}}$ (min)	R ²
PLA	100	2.51	1.97 E-04	25.9	24.6	0.9999
	102	2.63	1.81 E-04	22.9	21.9	0.9999
	104	2.65	2.39 E-04	20.2	19.4	0.9996
	106	2.33	7.00 E-04	19.2	18.1	0.9999
	108	2.5	6.00 E-04	16.7	15.8	0.9995
	110	2.68	4.21 E-04	15.8	15.3	0.9999
	112	2.7	3.98 E-04	15.8	15.0	0.9993
	114	2.84	3.06 E-04	15.1	14.7	0.9998
	116	2.97	2.12 E-04	15.1	14.8	0.9998
	118	3.12	1.26 E-04	15.8	15.5	0.9997
	120	3.03	1.40 E-04	16.6	16.3	0.9998
	122	3.23	6.01 E-05	18.0	17.6	0.9997
	124	3.24	4.47 E-05	19.7	19.3	0.9997
	126	3.3	2.94 E-05	21.1	21.2	1.0000
	128	3.59	9.73 E-06	22.4	22.5	1.0000
130	3.28	1.10 E-05	29.0	28.3	1.0000	
PLA/CI30B	100	2.68	1.84 E-04	21.5	20.433	0.9998
	102	3.08	9.13 E-05	18.2	18.3	1
	104	2.88	2.55 E-04	15.6	15.316	0.9999
	106	3.08	1.94 E-04	14.2	14.3	0.9998
	108	3.24	1.51 E-04	13.5	13.483	1
	110	3.12	3.06 E-04	11.9	11.9	1
	112	3.03	5.11 E-04	10.8	10.767	1
	114	3.1	4.64 E-04	10.5	10.366	0.9999
116	3.33	3.17 E-04	10.1	10.166	1	

	118	3.3	3.15 E-04	10.3	10.267	1
	120	3.32	3.39 E-04	10.0	10.083	1
	122	3.4	2.34 E-04	10.5	10.633	1
	124	3.43	1.8 E-04	11.1	11.25	1
	126	3.29	1.86 E-04	12.1	12.166	0.9999
	128	3.29	1.4 E-04	13.3	13.3	0.9999
	130	3.35	7.04 E-05	15.5	15.433	0.9997
	132	3.61	2.25 E-05	17.5	17.95	1
	134	3.69	8.72 E-06	21.3	22.267	0.9997
	100	2.73	9.05 E-03	4.9	5.033	1
	102	2.66	1.47 E-02	4.3	4.366	1
	104	2.6	2.4 E-02	3.6	3.683	0.9998
	106	2.71	3.03 E-02	3.2	3.217	0.9999
	108	2.7	4.46 E-02	2.8	2.767	0.9998
	110	2.73	5.20 E-02	2.6	2.566	0.9998
	112	2.79	5.73 E-02	2.4	2.433	0.9999
PLA/C130B-g-PLLA	114	2.7	6.82 E-02	2.4	2.333	0.9998
	116	2.65	7.22 E-02	2.3	2.3	0.9997
	118	2.65	7.07 E-02	2.4	2.316	0.9997
	120	2.64	6.49 E-02	2.5	2.4	0.9997
	122	2.61	5.97 E-02	2.6	2.483	0.9997
	124	2.55	5.54 E-02	2.7	2.6	0.9996
	126	2.51	4.65 E-02	2.9	2.833	0.9996
	128	2.49	3.73 E-02	3.2	3.116	0.9995
	84	2.31	7.61 E-03	7.1	6.76	0.9995
	86	2.78	4.0E-03	6.4	6.28	0.9999
	88	2.63	8.4E-03	5.4	5.26	0.998
PLA/PLLA	90	2.89	9.67E-03	4.4	4.5	1
	92	2.64	2.65E-02	3.4	3.61	1
	94	2.56	4.48E-02	2.9	3.1	1

96	2.46	8.21E-02	2.4	2.55	0.9999
98	2.23	1.73E-01	1.9	1.96	1
100	2.17	2.30E-01	1.7	1.8	1

4.5. Bibliografía

1. G. Lo Re, S. Benali, Y. Habibi, J.-M. Raquez and P. Dubois, *European Polymer Journal*, 2014, **54**, 138-150.
2. M. Pluta, *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2006, **44**, 3392-3405.
3. L. Zaidi, M. Kaci, S. Bruzaud, A. Bourmaud and Y. Grohens, *Polymer Degradation and Stability*, 2010, **95**, 1751-1758.
4. L. Zaidi, S. Bruzaud, A. Bourmaud, P. Médéric, M. Kaci and Y. Grohens, *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, **116**, 1357-1365.
5. M. E. Calahorra, M. Cortázar, J. I. Eguiazábal and G. M. Guzmán, *Journal of Applied Polymer Science*, 1989, **37**, 3305-3314.
6. B. V. Kokta, J. L. Valade and W. N. Martin, *Journal of Applied Polymer Science*, 1973, **17**, 1-19.
7. T. M. Wu and C. Y. Wu, *Polymer Degradation and Stability*, 2006, **91**, 2198-2204.
8. L. Hongbo and M. A. Huneault, *Polymer*, 2007, **48**, 6855-6866.
9. A. J. Muller, M. Avila, G. Saenz and J. Salazar, in *Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications*, The Royal Society of Chemistry, 2015, pp. 66-98.
10. J.-R. Sarasua, R. E. Prud'homme, M. Wisniewski, A. Le Borgne and N. Spassky, *Macromolecules*, 1998, **31**, 3895-3905.
11. Z. Wei, P. Song, C. Zhou, G. Chen, Y. Chang, J. Li, W. Zhang and J. Liang, *Polymer*, 2013, **54**, 3377-3384.
12. C. Migliaresi, D. Cohn, A. De Lollis and L. Fambri, *Journal of Applied Polymer Science*, 1991, **43**, 83-95.
13. G. Lugito and E. M. Woo, *Colloid and Polymer Science*, 2013, **291**, 817-826.
14. M. Pluta, A. Galeski, M. Alexandre, M. A. Paul and P. Dubois, *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, **86**, 1497-1506.
15. G. Z. Papageorgiou, D. S. Achilias, S. Nanaki, T. Beslikas and D. Bikiaris, *Thermochimica Acta*, 2010, **511**, 129-139.
16. J.-M. Raquez, Y. Habibi, M. Murariu and P. Dubois, *Progress in Polymer Science*, 2013, **38**, 1504-1542.
17. A. Vermogen, K. Masenelli-Varlot, R. Séguéla, J. Duchet-Rumeau, S. Boucard and P. Prele, *Macromolecules*, 2005, **38**, 9661-9669.
18. S. Sinha Ray and M. Okamoto, *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 2003, **28**, 1539-1641.

19. N. Tenn, N. Follain, J. Soulestin, R. Crétois, S. Bourbigot and S. Marais, *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, **117**, 12117-12135.
20. S. Filippi, M. Paci, G. Polacco, N. T. Dintcheva and P. Magagnini, *Polymer Degradation and Stability*, 2011, **96**, 823-832.
21. J. K. Palacios, A. Mugica, M. Zubitur, A. Iturrospe, A. Arbe, G. Liu, D. Wang, J. Zhao, N. Hadjichristidis and A. J. Müller, *RSC Advances*, 2016, **6**, 4739-4750.
22. J. Huang, M. S. Lisowski, J. Runt, E. S. Hall, R. T. Kean, N. Buehler and J. S. Lin, *Macromolecules*, 1998, **31**, 2593-2599.
23. K. Madhavan Nampoothiri, N. R. Nair and R. P. John, *Bioresource Technology*, 2010, **101**, 8493-8501.
24. A. G. M. L. Lu, "Poly(lactic acid)," in *Polymer Data Handbook*, 1999.
25. J. Cho, S. Baratian, J. Kim, F. Yeh, B. S. Hsiao and J. Runt, *Polymer*, 2003, **44**, 711-717.
26. I. C. McNeill and H. A. Leiper, *Polymer Degradation and Stability*, 1985, **11**, 267-285.
27. I. C. McNeill and H. A. Leiper, *Polymer Degradation and Stability*, 1985, **11**, 309-326.
28. F. D. Kopinke, M. Remmler, K. Mackenzie, M. Möder and O. Wachsen, *Polymer Degradation and Stability*, 1996, **53**, 329-342.
29. F. D. Kopinke and K. Mackenzie, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1997, **40**, 43-53.
30. A. Babanalbandi, D. J. T. Hill, D. S. Hunter and L. Kettle, *Polymer International*, 1999, **48**, 980-984.
31. F. Carrasco, P. Pagès, J. Gámez-Pérez, O. O. Santana and M. L. MasPOCH, *Polymer Degradation and Stability*, 2010, **95**, 116-125.
32. D. Cam and M. Marucci, *Polymer*, 1997, **38**, 1879-1884.
33. Y. Aoyagi, K. Yamashita and Y. Doi, *Polymer Degradation and Stability*, 2002, **76**, 53-59.
34. Y. Fan, H. Nishida, T. Mori, Y. Shirai and T. Endo, *Polymer*, 2004, **45**, 1197-1205.
35. Y. Fan, H. Nishida, Y. Shirai and T. Endo, *Polymer Degradation and Stability*, 2004, **84**, 143-149.
36. Y. Fan, H. Nishida, S. Hoshihara, Y. Shirai, Y. Tokiwa and T. Endo, *Polymer Degradation and Stability*, 2003, **79**, 547-562.
37. H. Nishida, T. Mori, S. Hoshihara, Y. Fan, Y. Shirai and T. Endo, *Polymer Degradation and Stability*, 2003, **81**, 515-523.
38. L. Cui, D. M. Khramov, C. W. Bielawski, D. L. Hunter, P. J. Yoon and D. R. Paul, *Polymer*, 2008, **49**, 3751-3761.

39. J. M. Cervantes-Uc, J. V. Cauich-Rodríguez, H. Vázquez-Torres, L. F. Garfías-Mesías and D. R. Paul, *Thermochimica Acta*, 2007, **457**, 92-102.
40. W. Xie, Z. Gao, W.-P. Pan, D. Hunter, A. Singh and R. Vaia, *Chemistry of Materials*, 2001, **13**, 2979-2990.
41. S. Mallakpour and M. Dinari, *Applied Clay Science*, 2011, **51**, 353-359.
42. M. Iturrondobeitia, A. Okariz, T. Guraya, A. M. Zaldúa and J. Ibarretxe, *Journal of Applied Polymer Science*, 2014, **131**, 9120-9127.
43. A. T. Lorenzo and A. J. Muller, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2008, **46**, 1478-1487.
44. R. Androsch, M. L. Di Lorenzo and C. Schick, *European Polymer Journal*, 2016, **75**, 474-485.
45. E. Piorkowska, Z. Kulinski, A. Galeski and R. Masirek, *Polymer*, 2006, **47**, 7178-7188.
46. H. Li and M. A. Huneault, *Polymer*, 2007, **48**, 6855-6866.
47. J. I. Lauritzen and J. D. Hoffman, *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry*, 1960, **64**, 73-102.
48. J. D. Hoffman and J. I. Lauritzen, *Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry*, 1961, **65**, 297-336.
49. Z. Jia, J. Tan, C. Han, Y. Yang and L. Dong, *Journal of Applied Polymer Science*, 2009, **114**, 1105-1117.
50. M. Avrami, *The Journal of Chemical Physics*, 1941, **9**, 177.
51. A. T. Lorenzo, M. L. Arnal, J. Albuérne and A. J. Müller, *Polymer Testing*, 2007, **26**, 222-231.
52. J. M. Schultz, *Polymer Crystallization: The Development of Crystalline Order in Thermoplastic Polymers.*, Oxford, Oxford University Press, 2001.

Capítulo 5

Influencia de la topología cíclica vs lineal en homopolímeros

P(D)LLA

5.1. Introducción	137
5.2. Síntesis y caracterización de los homopolímeros P(D)LLA	
13137	
5.2.1 Preparación del precursor lineal PLLA y PDLA	137
5.2.2 Síntesis de los homopolímeros cíclicos PLLA y PDLA	138
5.2.3 Caracterización mediante GPC y RMN	139
5.3. Estudio no isoterma	141
5.4. Medidas no isotérmicas de WAXS	145
5.5. Estudio isoterma	148
5.5.1 Nucleación	148
5.5.2 Crecimiento	152
5.5.3 Velocidad de cristalización global	154
5.6. Cálculo de la temperatura de equilibrio T_m°	158
5.6.1 Cálculo de T_m° en cristal de espesor infinito	159
5.6.1.1. Extrapolación de Hoffman-Weeks	159
5.6.1.2. Teoría de Gibbs-Thomson	161
5.6.2 Cálculo de T_m° por datos experimentales de cristal de espesor finito.	166
5.6.2.1. Enfoque de Strobl	166
5.6.2.2. Muthukumar	168
5.6.2.3. Aproximación de $T_{m, final}$ como T_m°	169
5.6.2.4. Aproximación de $T_{m, final}$ tras la técnica de SSA como T_m°	170
5.7. Aplicación de la Teoría de Cristalización de Lauritzen y Hoffman	172
5.8. Autonucleación	176
5.9. Autonucleación y Recocidos Sucesivos	181
5.10. Apéndice	185
5.11. Bibliografía	192

5.1. Introducción

Este capítulo de la tesis se centra en el estudio de la influencia de la topología de la cadena en la cristalización de la matriz polimérica polilactida. La síntesis de los materiales lineales y cíclicos se realizó tras una estancia de 2 meses en el grupo de Olivier Coulembier, en Mons, Bélgica. Posteriormente, tras la caracterización de la síntesis los materiales fueron estudiados por rayos X, DSC y MOLP.

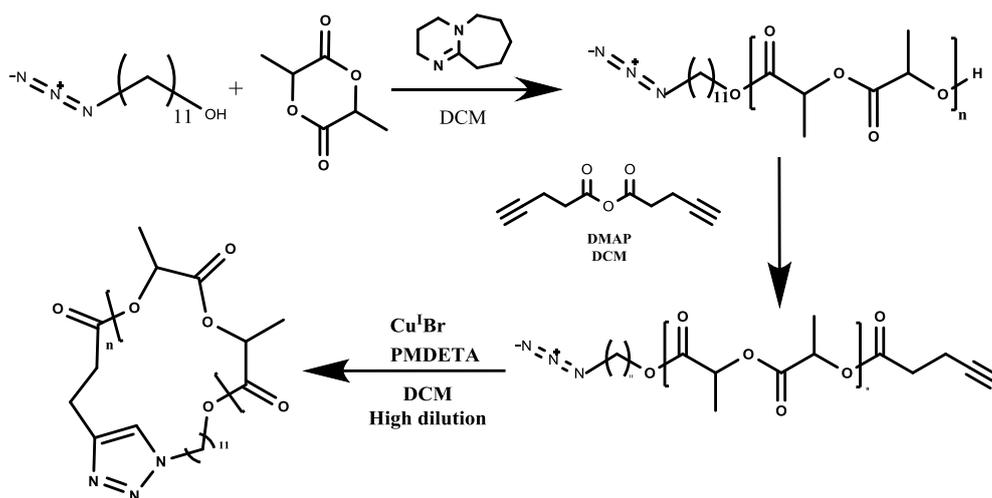
5.2. Síntesis y caracterización de los homopolímeros P(D)LLA cíclicos y lineales

5.2.1 Preparación del precursor lineal PLLA y PDLA

La síntesis de los polímeros lineales α -azida- ω -hidroxi-poli(L)lactida o (D)lactida, se llevó a cabo en una cámara de guantes bajo presión de nitrógeno. En un vial se colocaron el monómero D o L-lactida (1,00 g, 6,9 mmol), dependiendo del enantiómero de polilactida que se quiera sintetizar, y 11-azido-1-undecanol (60 μ L, 0,28 mmol). A continuación, se añadió diclorometano (CH_2Cl_2) como disolvente seguido de la adición del catalizador 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-eno (DBU) (43 μ L, 0,28 mmol). Después de 9 minutos de agitación, se añadió ácido benzoico para finalizar la polimerización. Una vez finalizada la reacción, el catalizador DBU se eliminó mediante la extracción de diclorometano en una solución de HCl 0,1M, dicha extracción se realizó 3 veces. La fase orgánica separada se secó con MgSO_4 , se filtró y concentró en un rotavapor antes de la precipitación en metanol frío, para dar los precursores lineales α -azida- ω -hidroxi-P(D)LLA.

Las condiciones y métodos de síntesis empleados son para la obtención de polímeros de M_n teórico de $10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Una parte de estos precursores lineales, se utilizarán como material lineal en el estudio posterior de cristalinidad, denominándose *l*-PLLA y *l*-PDLA.

A continuación, la parte restante de dichos copolímeros lineales se funcionalizaron para poder llevar a cabo la reacción “click” de cicloadición 1,3-dipolar de Huisgen.¹⁻⁴ La funcionalización se realizó a través del grupo terminal ω mediante anhídrido pentinoico, en presencia de 4-(dimetilamino) piridina (DMAP) como catalizador para obtener el precursor lineal α -azida- ω -alquino-PLLA o PDLA, como se observa en el esquema 5.1.⁵



Esquema 5.1. Esquema de la síntesis aplicada a la formación de polímeros cíclicos de polilactida.

5.2.2 Síntesis de los homopolímeros cíclicos PLLA y PDLA

Para evitar el contacto con el oxígeno, con el fin de impedir la oxidación del Cu(I), la síntesis de los polímeros cíclicos PLA se realizó en una cámara de guantes. Una disolución del precursor lineal α -azida- ω -alquino-polilactida (25 mg, $2,8 \cdot 10^{-6}$ mol, 1 equivalente) en THF (1 ml) se inyectó durante 50 minutos mediante una pipeta sobre una disolución de Cu(I)Br (48mg, 120 equivalentes) y PMDETA (140 μ L, 240 equivalentes) en THF (6g, 6.7 mL) que se encontraba bajo agitación. A continuación, una vez terminada la adición del precursor lineal, se evaporó el THF y el producto bruto se disolvió en diclorometano antes de extraerse dos veces con una solución saturada de NaHSO₄. La fase orgánica que se separó, se secó sobre MgSO₄, se filtró y se concentró antes de precipitarla en heptano. La síntesis del procedimiento de los polímeros cíclicos de PLA se resume en el esquema 5.1.

5.2.3 Caracterización mediante GPC y RMN

La reacción de cicloadición del tipo alquino azida por medio del catalizador de cobre (CuAAc), se realizó sobre los precursores funcionalizados lineales PLLA y PDLA bien definidos al igual que en los procedimientos publicados.^{5,6} La eficacia de la cicloadición se determinó mediante GPC y ¹H RMN.

En general, una reacción de ciclación conduce a una estructura más compacta que da como resultado un volumen hidrodinámico más pequeño, por lo tanto, los polímeros cíclicos muestran un mayor tiempo de retención.⁷ Así, el GPC puede ser un método directo y fácil para conocer la eficacia de la ciclación. De acuerdo con lo anterior, un claro cambio de la masa molar del polímero cíclico a mayores tiempos de retención confirma la eficacia de la reacción de ciclación utilizada, como se puede ver en la figura 5.1. Aun así, cabe destacar que el hombro que presentan los cromatogramas a menores tiempos de retención en las PLA cíclicas, se debe a reacciones intermoleculares según reportan Liénard et al.⁸ En este caso las reacciones intermoleculares son < 5 %.

Además, la baja polidispersidad que presentan los polímeros tanto lineales ($M_{nGPC,ap}(l\text{-PLLA}) = 16700 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, D_M 1.10 y $M_{nGPC,ap}(l\text{-PDLA}) = 16200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, D_M 1.11) como cíclicos ($M_{nGPC,ap}(c\text{-PLLA}) = 14018 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, D_M 1,21 y $M_{nGPC,ap}(c\text{-PDLA}) = 13913 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, D_M 1,22) verifica tanto el control de la reacción de polimerización, como de la cicloadición.

En el caso de las PLA lineales es posible establecer una relación entre el M_{nGPC} aparente ($M_{nGPC,ap}$) respecto al PS (poli(estireno)) y el M_n absoluto. Multiplicando el primer valor por un factor de corrección de 0,58.⁹ De esa manera se obtienen los siguientes pesos moleculares; ($M_{nGPC,abs}(l\text{-PLLA}) = 9686 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_{nGPC,abs}(l\text{-PDLA}) = 9396 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, que son valores cercanos a los propuestos teóricamente.

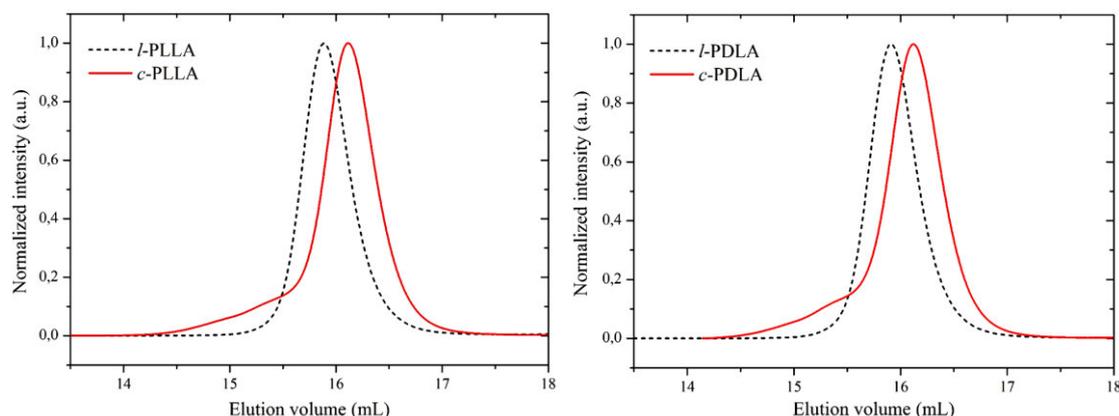


Figura 5.1. Cromatogramas de GPC de polímeros lineales y cíclicos. a) *L*-polilactida y b) *D*-polilactida.

Además, los espectros de RMN-¹H realizados también nos permiten analizar los pesos moleculares de los precursores lineales, $M_{n\text{RMN}}(l\text{-PLLA}) = 10550 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ y $M_{n\text{RMN}}(l\text{-PDLA}) = 10300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ corroborando una buena estrategia de síntesis para la obtención de polilactidas de alrededor de $10000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

La alta conversión de la ciclación también se confirma en los espectros de RMN-¹H que se presentan en la figura 5.2. Únicamente se presentan los resultados del esteroisómero L, ya que ambas estereoquímicas han presentado los mismos resultados.

En la figura 5.2a se presenta el espectro del precursor lineal α -azida- ω -alquino-polilactida, en él se observan las señales de los protones del grupo alquino a $\delta = 2,64$, $\delta = 2,52$ y $\delta = 1,98$ ppm señalizados con las letras *g*, *h* e *i*, respectivamente. De esta manera queda confirmada la funcionalización del grupo terminal para la posterior ciclación de los copolímeros, bajo las condiciones diluidas de Ruggli-Ziegler.^{10, 11} El resto de señales están debidamente asignadas en concordancia con lo presentado en la literatura.^{8, 12}

En la figura 5.2 b) se observa la desaparición completa de las señales características de los grupos finales del precursor lineal PLLA, $\delta = 1,98$, $\delta = 2,52$ y $\delta = 3,25$ ppm (protones *i*, *h* y *a* respectivamente en la figura 5.2a) y la presencia de las señales características $\delta = 3,06$, $\delta = 4,28$ y $\delta = 7,37$ ppm (protones *a*, *h* e *i* respectivamente en la figura 5.2b). Ambos resultados permiten confirmar la formación de la nueva topología de cadena cíclica PLA.

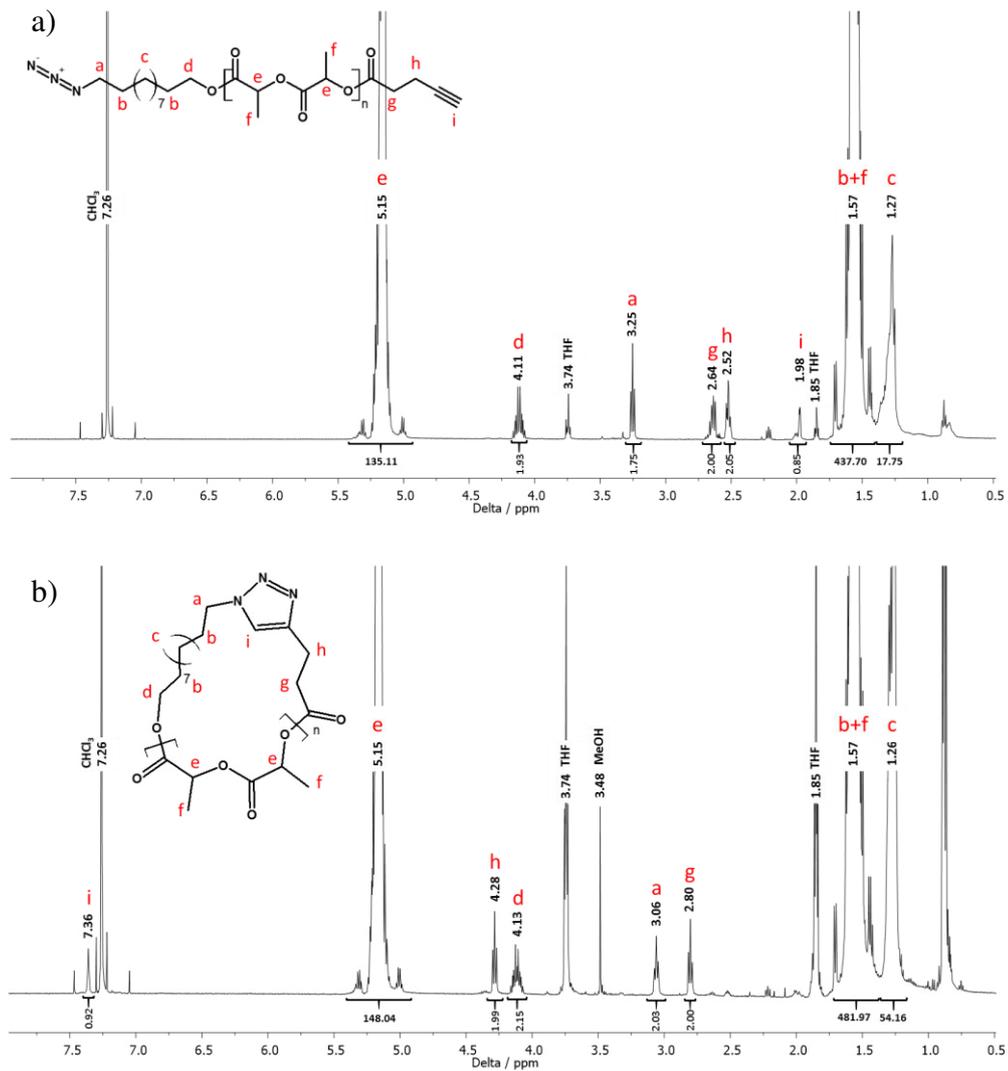


Figura 5.2. Espectro de RMN-¹H de a) α -azida ω -alquino-PLLA y b) su homólogo PLLA cíclico.

5.3. Estudio no isoterma

La tabla 5.1 presenta los resultados obtenidos a partir de los ensayos estándares de DSC a $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, que también se presentan en la figura 5.3. Los barridos de enfriamiento se recogieron después de borrar el historial térmico del material (figura 5.3a) y en ellos no se puede observar ningún pico de cristalización durante el enfriamiento a $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Luego, se recogieron los datos del posterior calentamiento, en el que todas las muestras presentan un pico exotérmico de cristalización en frío junto con la fusión de los cristales formados.

Tabla 5.1. Resumen de las principales transiciones térmicas del segundo barrido de calentamiento a $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de las L y D polilactidas lineales y cíclicas.

	$T_{g,\text{onset}}\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$T_{cc1}\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$\Delta H_{cc1}\text{ (J/g)}$	$T_m\text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$\Delta H_m\text{ (J/g)}$
<i>l</i> -PLLA	54	113,0	-36,0	138,5/146,8	37,1
<i>l</i> -PDLA	53	113,3	-34,5	138,2/146,5	36,9
<i>c</i> -PLLA	58	111,2	-23,8	139,5/148,6	24,3
<i>c</i> -PDLA	58	103,4	-22,2	136,8/148,5	26,1

Los valores mostrados en la tabla 5.1 muestran que para las dos estereoquímicas la topología cíclica tiene menores temperaturas de cristalización fría (T_{cc}) respecto a su análogo lineal.

Las temperaturas menores de cristalización en frío se relacionan con una mayor capacidad nucleante en las PLAs cíclicas respecto a las lineales. Este efecto posiblemente se deba a la configuración más compacta de los ovillos de cadena cíclica y a un mayor subenfriamiento relativo, algo que se discutirá más adelante.

Respecto a las temperaturas de fusión máximas aparentes (T_m) del polímero cíclico (véase figura 5.3b) también son superiores a las PLLA o PDLA lineales. Es decir, los picos de fusión para la PLA lineal presentan valores alrededor de $146\text{ }^{\circ}\text{C}$ mientras que los polímeros cíclicos tienen valores alrededor de $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ mayores, $148\text{ }^{\circ}\text{C}$. La diferencia no es muy grande en este caso, pero coincide con tendencias similares reportadas en el caso de policaprolactonas por Camargo et al.¹³ y Su et al.¹⁴.

Aun así, se han reportado tendencias similares para los sistemas lineales y cíclicos de PE por Bielawski et al.¹⁵ y de PCL Córdova et al.¹⁶ y Pérez-Camargo et al.¹³ Por lo tanto, dichos sistemas de PLA de diferentes topologías de cadena (lineales vs cíclicas) se englobarían dentro del grupo 3 descrito en el capítulo 1 de la introducción.

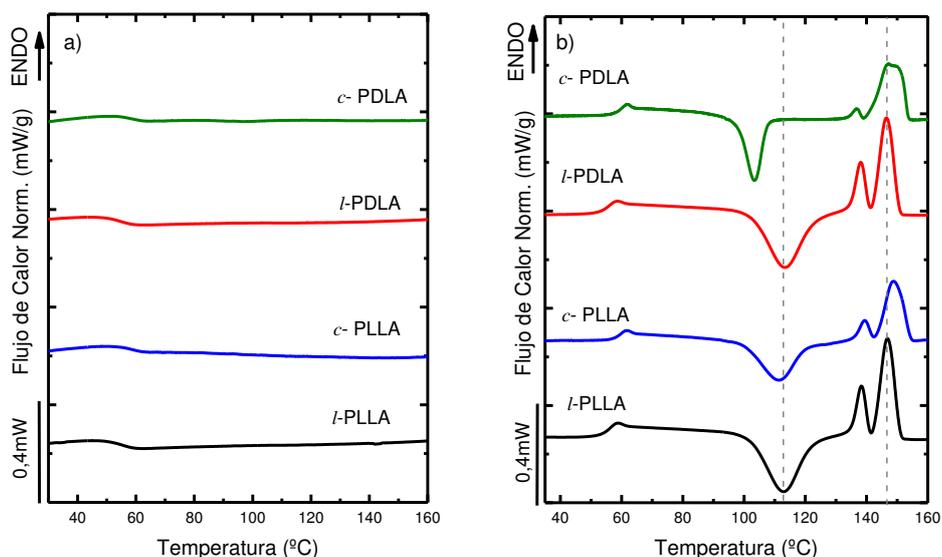


Figura 5.3. a) Curvas de enfriamiento a $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ desde el estado fundido y b) posterior calentamiento de las polilactidas a estudiar.

Por otro lado, las endotermas de fusión de todas las muestras, son bimodales, es decir, presentan una distribución de dos puntos de fusión, como consecuencia de fusión parcial y reorganización durante el barrido de calentamiento y no a la presencia de dos formas cristalinas (ver también los estudios realizados por WAXS más abajo).^{17, 18} Dicha tendencia de reorganización durante la fusión se puede corroborar mediante estudios a diferentes velocidades de enfriamiento ($0.5, 1, 2.5$ y $5\text{ }^{\circ}\text{C}\text{ min}^{-1}$) y posterior calentamiento a $5\text{ }^{\circ}\text{C}\text{ min}^{-1}$. En la figura 5.4 se muestra el posterior barrido de calentamiento tras el enfriamiento a diferentes velocidades del *l*-PLLA, donde se observa que a medida que disminuye la velocidad de enfriamiento, la relación del primer pico de fusión respecto al segundo disminuye. La fusión bimodal tiende a ser unimodal con la disminución de la velocidad, ya que los cristales son más estables y tienen menor necesidad de reorganizarse durante el subsiguiente barrido de calentamiento, mostrando así una tendencia de fusión unimodal. Por otro lado, los resultados de WAXS que se presentan a continuación corroboran la existencia de una única forma cristalina (α) durante el enfriamiento y calentamiento de las muestras corroborando así, que se trata de una reorganización o fusión parcial de los cristales y no de la presencia de dos tipos de cristales α y α' .

Respecto a las entalpías de cristalización en frío y fusión, teniendo en cuenta el error asociado a las medidas, las muestras lineales y cíclicas tienen el mismo valor, esto confirma la imposibilidad del PLA para cristalizar durante el enfriamiento previo a $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, reafirmando la lenta velocidad de cristalización de esta matriz.

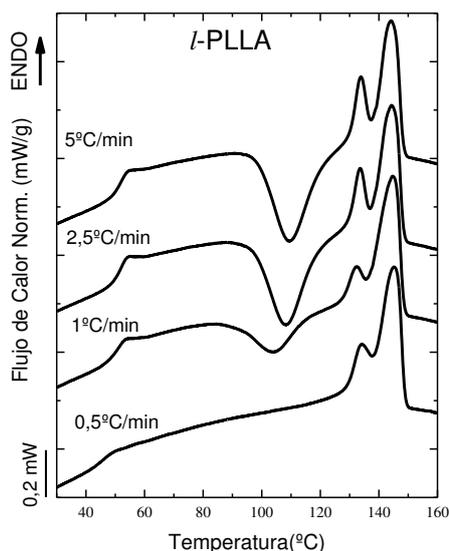


Figura 5.4. Barridos de calentamiento a $5\text{ }^{\circ}\text{C}\text{ min}^{-1}$ tras diferentes velocidades de enfriamiento para la muestra *l*-PLLA que se ha presentado como ejemplo.

Respecto a los valores de la temperatura de transición vítrea. Los homopolímeros lineales *l*-PLLA y *l*-PDLA tienen valores de T_g $54\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $53\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente, mientras que los de sus análogos cíclicos son de $58\text{ }^{\circ}\text{C}$ (tabla 5.1). Por lo tanto, la topología de cadena tiene una influencia en la T_g . Lo que significa que los polímeros cíclicos presentan una mayor restricción en la movilidad cooperativa de los segmentos de cadena por estar anillados en comparación con los lineales.

A modo de resumen se puede concluir que los resultados de los estudios de DSC estándares indican que las cadenas de PLA cíclicas pueden cristalizar y fundir a temperaturas más altas que sus análogos lineales, para las dos estereoquímicas. Los valores de fusión más altos pueden deberse a la formación de cristales más gruesos y/o a que la variación de entropía con la fusión es menor para las cadenas cíclicas en comparación con las lineales.¹⁶

5.4. Medidas no isotérmicas de WAXS

La estructura cristalina de las muestras, fue investigada por experimentos de WAXS. El objetivo de dichos experimentos consiste en conocer la posible influencia de de la topología de la cadena de polilactida y su estereoregularidad en la estructura cristalina. Para ello se realizaron medidas de WAXS a las muestras de *l*-PLLA, *l*-PDLA y *c*-PLLA y *c*-PDLA.

Los ensayos se realizaron durante un primer calentamiento de las muestras tal y como se obtuvieron de la síntesis. Este paso fue seguido por un enfriamiento y posterior calentamiento a $20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$. Los resultados obtenidos para la *l*-PLLA y la *c*-PLLA se muestran en la figura 5.6. Hay que mencionar que el control de temperatura de la celda donde se realizan los ensayos de WAXS a diferentes temperaturas no es tan exacto como el que se obtiene en un equipo de DSC.

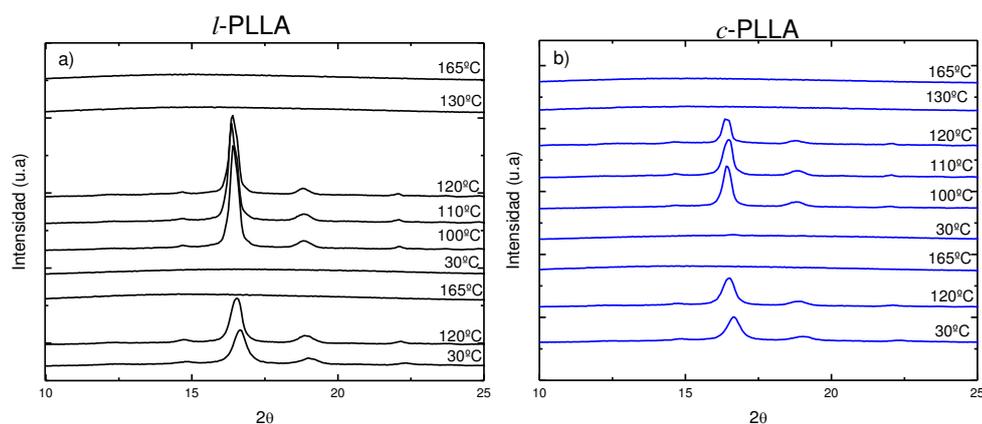


Figura 5.5. Difractogramas de WAXS obtenidos a diferentes temperaturas, para las muestras a) *l*-PLLA y b) *c*-PLLA.

En la figura 5.5 se presentan los diagramas de WAXS obtenidos a diferentes temperaturas. La muestra tanto lineal (figura 5.5a) como cíclica (figura 5.5b) se encuentran en estado semicristalino cuando se realizó el ensayo del polvo sintetizado a 30 °C , ya que presentan los característicos picos de difracción de la forma cristalina del PLA, que se describirán más adelante. Estos picos de difracción no desaparecen hasta alrededor de 140 °C , cuando el material se funde. La matriz se enfrió a $20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ y el

difractograma, obtenido posteriormente a una temperatura de 30 °C, no presenta ninguna señal de difracción, por lo que el material no es capaz de cristalizar, es decir, se encuentra en estado amorfo. Durante el posterior y último calentamiento se observa como el material vuelve a presentar los característicos picos de difracción, es decir, cristaliza durante el calentamiento para volver a fundir y consecuentemente desaparecen los picos de difracción. Este estudio de WAXS en condiciones dinámicas, está en concordancia con los resultados reportados en el apartado anterior de DSC no isoterma.

A continuación, en la figura 5.6 se muestran los difractogramas de WAXS para todas las muestras obtenidos durante el segundo calentamiento a 110 °C, para analizar con mayor exactitud cada pico de difracción presente.

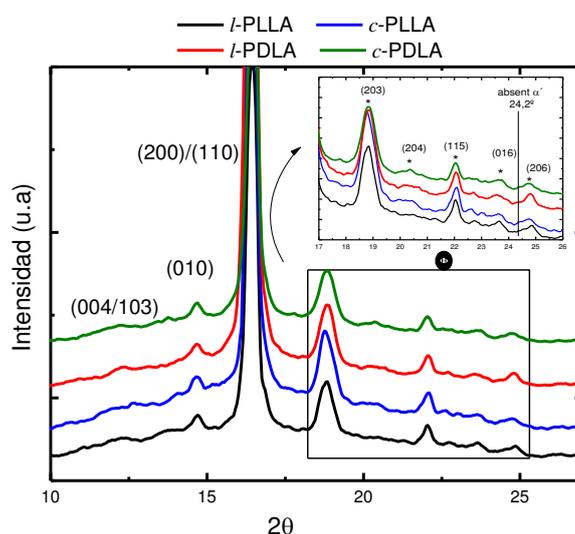


Figura 5.6. Patrones de difracción de WAXS para l-PLLA, l-PDLA, c-PLLA y c-PDLA.

Los perfiles de WAXS de l-PLLA, l-PDLA, c-PLLA y c-PDLA mostraron picos de difracción con mayor intensidad a $2\theta = 15, 17$ y 19° , que corresponden a las reflexiones (010), (200/110) y (203) respectivamente, y se atribuyen a las formas α o α' del homocristal de polilactida.^{19, 20} Como se ha mencionado en la introducción la forma cristalina α' se considera una modificación desordenada de la forma α , por lo tanto las diferencias en los difractogramas respecto a la forma α se encontrarán en los picos de difracción de menos intensidad.

Los picos a $2\theta = 13.3^\circ, 20.4^\circ, 22.^\circ, 23.7^\circ$ y 24.8° , los cuales son asignados a los planos de reflexión, (004/103), (204), (115), (016) y (206), de la forma α , junto con la ausencia de un pico de difracción a 24.2° que correspondería a la forma α' (señalizado con una línea en la figura 5.6) corroboran la ausencia de la forma α' .²¹

Por lo tanto, tanto las cadenas de PLA lineales como cíclicas son capaces de cristalizar con una celda unitaria idéntica. Esto muestra que a una escala de longitud nanométrica y bajo las mismas condiciones de cristalización, la topología cíclica no influye en la estructura cristalina.

Por otro lado, las medidas de WAXS puede ser un método útil para determinar el grado de cristalinidad. Por lo tanto a continuación se estudiarán mediante dichas medidas los grados de cristalinidad tanto de las muestras lineales como de las cíclicas. Para ello, debe ser posible determinar las áreas relativas de los picos cristalinos y del halo amorfo. Este último, se puede determinar a partir de la curva de WAXS de una muestra completamente amorfa, obtenida después del enfriamiento, ya que estos materiales tras un enfriamiento a $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ se encuentran en estado amorfo (figura 5.6)

La fracción de los cristales X_c se obtiene a través de la siguiente aproximación,²²

$$X_c = A_c / (A_a + A_c) \quad 5.1$$

donde A_a es el área correspondiente a la contribución de la fracción amorfa y A_c es el área registrada bajo los picos cristalinos. El cálculo de A_a y A_c , se llevó a cabo como se representa en la figura 5.7.

El área amorfa de cada muestra se obtuvo de los difractogramas realizados a $30\text{ }^\circ\text{C}$, tras el enfriamiento desde el fundido. El área cristalina, por el contrario, se obtuvo a partir del difractograma a $110\text{ }^\circ\text{C}$ tras restar la contribución del halo amorfo. El halo amorfo del difractograma tomado a $30\text{ }^\circ\text{C}$ se tuvo que escalar, para compensar las variaciones en temperatura. En la tabla de la figura 5.7 se resumen las áreas obtenidas para cada muestra de PLA lineal y cíclica y el grado de cristalinidad de acuerdo a la ecuación 5.1.

	A_{amorfa}	$A_{\text{cristalina}}$	X_c (%)
<i>l</i> -PLLA	10125	6760	40
<i>l</i> -PDLA	10727	10206	48
<i>c</i> -PLLA	14426	9178	38
<i>c</i> -PDLA	10303	6123	37

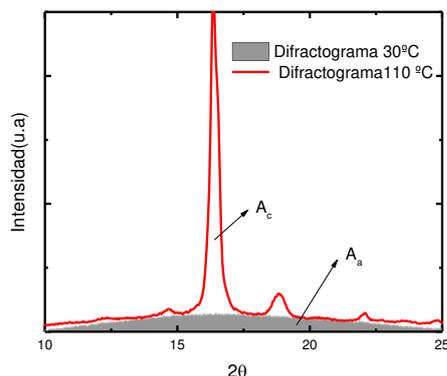


Figura 5.7. Tabla: Resumen de las áreas cristalinas y amorfas de cada muestra para la obtención del grado de cristalinidad. En la figura se muestra un ejemplo de las curvas de WAXS para el cálculo de las áreas correspondiente.

Los resultados obtenidos para el grado de cristalinidad de las muestras lineales han sido del 40 y 48 %, para *l*-PLLA y *l*-PDLA, respectivamente. Mientras que las muestras cíclicas presentan grados de cristalinidad del 38 y 37 %. Dentro del error experimental asociado a dichas medidas (del orden de +/- 5-7 %), se puede considerar que el grado de cristalinidad no varía sustancialmente entre las muestras lineales y cíclicas.

5.5. Estudio isoterma

5.5.1 Nucleación

En la siguiente figura (figura 5.8) se presentan las graficas de densidad volumétrica de los núcleos en función del tiempo y a diferentes temperaturas de cristalización. Estas gráficas fueron obtenidas por microscopía óptica de luz polarizada (MOLP) a través del conteo de número de núcleos por unidad de volumen en función del tiempo (el procedimiento se encuentra explicado con más detalle en el capítulo 3 de la parte experimental).

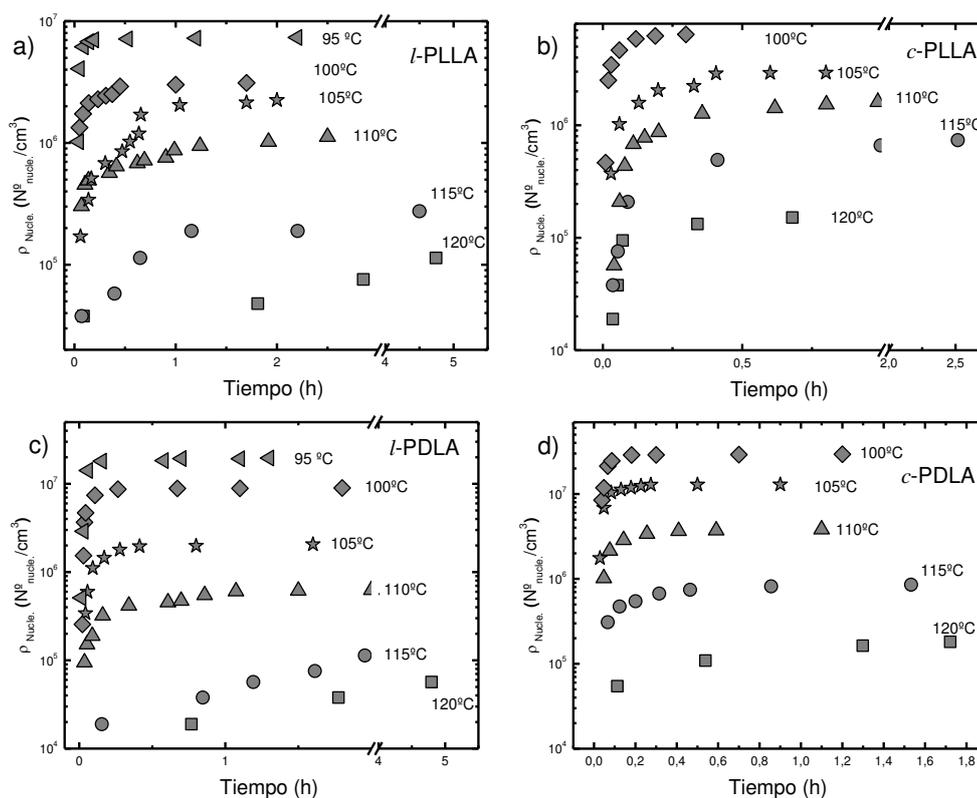


Figura 5.8. Densidad de núcleos (ρ_{nucleos}) representados en escala logarítmica en función del tiempo (t) para a) *l*-PLLA, b) *c*-PLLA, c) *l*-PDLA y d) *c*-PDLA a diferentes temperaturas de cristalización.

En las micrografías de las cuatro muestras se puede apreciar una tendencia general consistente en un incremento de la densidad de nucleación con la disminución de la temperatura de cristalización. Esta tendencia está de acuerdo con lo esperado teóricamente, ya que a menores temperaturas de cristalización se tiene un mayor subenfriamiento, y esto provoca la formación de una mayor cantidad de núcleos.²² Por otro lado si se compara la densidad de nucleación a valores de saturación (tiempos largos) a una T_c de 110 °C, se observa que es un 40 % mayor para la *c*-PLLA en comparación con la *l*-PLLA. Y este valor es un 70% mayor en el caso de que se comparen la *c*-PDLA y la *l*-PDLA.

A continuación, se determina la velocidad de nucleación, mediante un ajuste lineal de los datos correspondientes a la nucleación primaria de los gráficos de la densidad volumétrica de núcleos en función del tiempo. Para ellos, se tomaron en cuenta los primeros datos de la curva, hasta el momento en el que el comportamiento se desviara demasiado de la

linealidad. La pendiente a tiempos de nucleación cortos, se puede equiparar con la velocidad de nucleación (I), y los valores obtenidos se representan en la figura 5.9 en función de la temperatura.

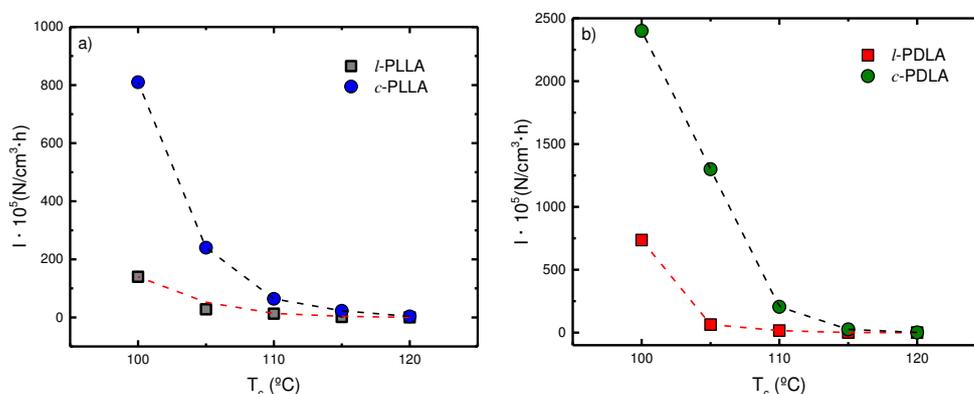


Figura 5. 9. Velocidad de nucleación (I) en función de la temperatura de cristalización (T_c).

La grafica de la figura 5.9, muestra un aumento de la velocidad de nucleación al disminuir la temperatura de cristalización. Esto corrobora lo observado previamente en la figura 5.8. Por lo tanto, si la velocidad de nucleación es mayor, se tendrá una mayor densidad de núcleos. Esta tendencia se debe a que a menores temperaturas de cristalización el subenfriamiento será mayor y este es uno de los principales factores que afectan a la nucleación primaria, junto con la densidad de heterogeneidades en el fundido.

Por lo tanto, la tasa de nucleación es mucho mayor para las c -PLA en comparación con las l -PLA especialmente a menores temperaturas de cristalización.

En todas las micrografías de la figura 5.10 se pueden notar diferencias en tamaños y número de núcleos en función de la temperatura y la topología de cadena. Sin embargo, no se observan diferencias apreciables entre las muestras de diferentes estereoisómeros.

Todas las micrografías presentan esferulitas con la presencia de cruz de malta. Además, en todas las muestras se observa la presencia de banding,²³ menos apreciable en la c -PLLA. El efecto banding observado fue detectado a temperaturas de cristalización (T_c) altas o subenfriamientos bajos (ΔT), en el caso de las muestras lineales, l -PLLA y l -PDLA, en el rango de 115-120 °C, mientras que para las muestras cíclicas (c -PLLA y c -PDLA) solo se observó a partir de 120 °C. Por debajo de dichas temperaturas el banding

no fue detectado. La observación de banding a ΔT bajos, es consecuencia de que a mayores valores de T_c la distancia entre bandas tiende a incrementarse. La razón de la presencia de banding en las PLA lineales a menores T_c , reside en que los valores de las temperaturas de fusión de equilibrio también son más bajos (este punto se estudiará más adelante).

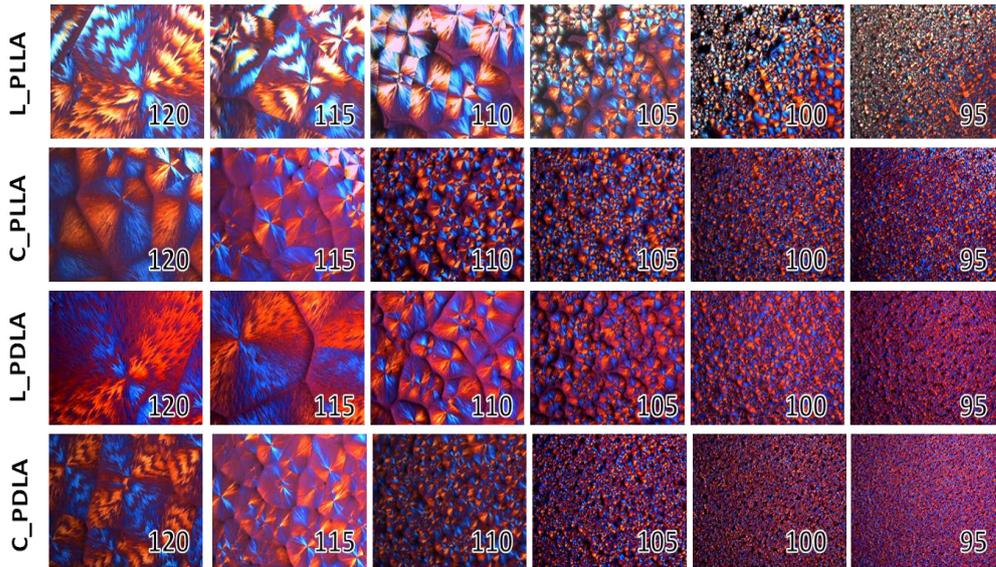


Figura 5.10. Micrografías obtenidas mediante MOLP indicativas de la densidad de núcleos a saturación a diferentes T_c .

Por último, dichas micrografías obtenidas a saturación corroboran de forma visual los resultados obtenidos del conteo (figura 5.8). En todas las muestras a medida que aumenta la T_c se presenta un menor número de núcleos y un mayor tamaño esferulítico. Si comparamos las dos topologías de cadena las PLA cíclicas presentan mayor número de núcleos que sus análogos lineales para una misma T_c .

En resumen, la tendencia general encontrada en este trabajo fue que las PLA cíclicas exhibieron mayores densidades de nucleación y mayores tasas de nucleación que sus análogos lineales para longitudes de cadena similares. Las cadenas con topología cíclica se caracterizan por su falta de extremos de cadena y su conformación mas colapsada en el estado fundido,²⁴⁻²⁶ por lo que se espera que nucleen más fácil que las cadenas lineales. Una mayor densidad de núcleos también se ha reportado para PTHF,^{23, 27} PE²⁸ y PCL¹³ en comparación con sus análogos lineales.

5.5.2 Crecimiento

La figura 5.11 muestra los datos de la velocidad de crecimiento esferulítico para las PLLA y PDLA cíclicas y sus análogos lineales de $10 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Como ya se ha mencionado en el apartado de nucleación, las PLA cíclicas y lineales exhibieron esferulitas negativas bien desarrolladas con algún tipo de bandas dependiendo la temperatura empleada. A partir de las mediciones del radio en función del tiempo se han obtenido las velocidades de crecimiento esferulítico a diferentes temperaturas de cristalización, como se describe en el capítulo 3 de la parte experimental.

La figura 5.11 correspondiente al crecimiento en función de la temperatura presenta una tendencia de campana por la competencia entre los factores difusivos y de nucleación. Como se observa a alta T_c , la velocidad de crecimiento va disminuyendo debido a la dificultad de producirse núcleos estables, es decir, por el control de la nucleación secundaria.²⁹ A medida que disminuye la T_c , la fuerza motriz termodinámica para que ocurra el proceso de cristalización es mayor por lo que la velocidad de crecimiento aumentará. Luego a pesar de que la T_c continúe disminuyendo, la velocidad de crecimiento cae, ya que la difusión de las cadenas se ve impedida dificultando el transporte de las cadenas desde el estado fundido hasta el frente de crecimiento.

Los valores de crecimiento se encuentran en el mismo rango ($3\text{-}7 \mu\text{m}/\text{min}$ dependiendo de la T_c) para la PLA cíclica y para el análogo lineal. Tampoco se encuentran diferencias entre las dos estereoquímicas.

Existen resultados previos en relación a la influencia de la topología en la velocidad de crecimiento que han reportado mayores velocidades de cristalización de las cadenas lineales en algunos sistemas,^{23, 27} argumentando la influencia de factores entrópicos. Sin embargo, otros estudios indican que la velocidad de crecimiento es mayor en los polímeros cíclicos,¹⁶ explicando este comportamiento como resultado de una mayor velocidad de difusión de las cadenas cíclicas, en vista de sus menores densidades de enredos moleculares.

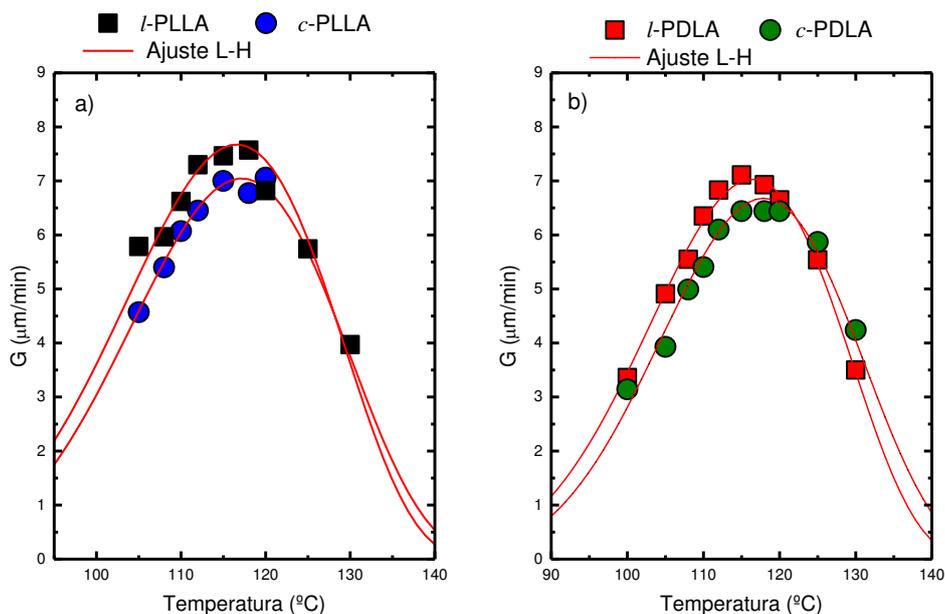


Figura 5.11. Crecimiento esferulítico determinado por MOLP para las muestras de PLA cíclicas y lineales indicadas.

En el presente estudio de la polilactida, se esperaban mayores valores de G en los polímeros cíclicos que en los lineales ya que tanto estudios experimentales como simulaciones han establecido que los polímeros cíclicos exhiben una difusión más rápida en el estado fundido en comparación con sus homólogos lineales.³⁰⁻³⁴ Lo que supondría un crecimiento esferulítico más rápido para el polímero cíclico, debido a un transporte macromolecular más rápido al frente de crecimiento. Pero lo que los resultados obtenidos han mostrado finalmente, son valores de G iguales o similares para ambas topologías de cadena.

Estos resultados podrían ser explicados, como consecuencia de las reacciones intermoleculares que ocurren durante la síntesis de los polímeros cíclicos. Es decir, los polímeros cíclicos presentarían mayor velocidad de crecimiento como sería de esperar, si durante la polimerización no hubieran surgido reacciones secundarias intermoleculares. Sin embargo, la presencia de dichas reacciones da lugar a cadenas poliméricas cíclicas de mayor tamaño y con ello la difusión de las moléculas se ve dificultada disminuyendo el crecimiento esferulítico.

Por último, las líneas continuas que se observan en la figura 5.11a y b corresponden a los ajustes de la teoría de Lauritzen y Hoffman^{29, 35} para el crecimiento que serán tratados más adelante en un apartado específico.

5.5.3 Velocidad de cristalización global

El proceso de cristalización global fue estudiado por medio de ensayos de DSC isoterms, tal y como se realizó en el capítulo anterior y se explica en la parte experimental. A partir de las isotermas de cristalización obtenidas por medio de ensayos isotérmicos desde el estado vítreo, se cuantificó el $\tau_{50\%}$. Tomando el inverso de $\tau_{50\%}$ se realizaron curvas de $1/\tau_{50\%}$ vs T_c , las cuales se presentan en la figura 5.12 donde se muestran los puntos experimentales.

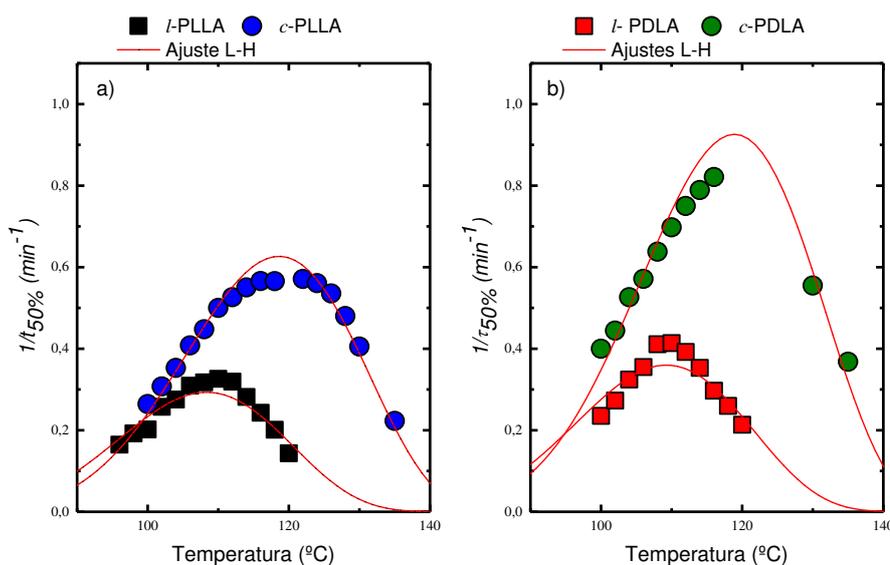


Figura 5.12. Velocidad de cristalización global en función de T_c para a) l-PLLA y c-PLLA y b) l-PDLA y c-PDLA.

Las diferencias en la cinética de cristalización desde el estado vítreo entre las PLAs cíclicas y lineales son sorprendentes. Está claro que las cadenas cíclicas requieren menores enfriamientos o valores más altos de T_c , que las cadenas de PLA lineales. Además, la velocidad de cristalización es mucho más rápida para las cadenas cíclicas que para las cadenas lineales de la misma longitud. Por ejemplo, considerando un valor de T_c constante de $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ y comparando las muestras del esteroisómero D, se obtiene que la

PDLA cíclica cristaliza a una velocidad un 40 % más rápida en comparación a los valores exhibidos por sus análogos lineales.

En el presente trabajo, el comportamiento de $1/\tau_{50\%}$, puede ser explicado por medio de los resultados obtenidos en las etapas de nucleación y crecimiento. En las secciones 5.5.1 y 5.5.2 se mostró que el proceso de nucleación fue más rápido para la *c*-PLA, mientras que el proceso de crecimiento fue similar entre *c*-PLA y *l*-PLA. Tomando en cuenta, que el proceso de cristalización global involucra estas dos etapas, las diferencias observadas (véase figura 5.12) en $1/\tau_{50\%}$ se deben al incremento de la nucleación en las polilactidas cíclicas.

Por último, las líneas continuas que se observan en la figura 5.12a y b corresponden a los ajustes de la teoría de Lauritzen y Hoffman^{29, 35} para la velocidad de cristalización global que serán tratados más adelante en un apartado específico.

En la figura 5.13a se presentan los valores de entalpía de cristalización obtenidos de los barridos isotérmicos a diferentes T_c aplicadas, tanto para muestras lineales como cíclicas. En ellas se puede ver claramente una brecha entre las dos topologías de cadena, con mayores valores para las PLA lineales.

Por lo tanto, si se calcula el grado de cristalinidad (X_c) de las muestras utilizando un valor $\Delta H_{\%100}$ de $93,1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ igual para ambas topologías, la diferencia entre las dos topologías se sigue manteniendo, como se muestra en la figura 5.13b.

Sugai et al.¹⁹ recientemente han propuesto que las entalpías de fusión en equilibrio para cadenas lineales y cíclicas son diferentes, por las diferencias intrínsecas en el plegado de cadenas entre las dos topologías moleculares. Ellos reportaron diferentes valores de $\Delta H_{\%100}$ para PLA lineales y cíclicas de $3000 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, 60 y $44 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. Sugai et al. determinaron estos valores mediante el siguiente procedimiento. De los barridos de DSC calcularon los valores de ΔH_m y mediante WAXS los valores de cristalinidad, así, mediante una regla de tres obtuvieron el valor de $\Delta H_{\%100}$ de los cristales de espesor infinito. Se necesitaría en realidad hacer determinaciones más precisas de estos valores de entalpía de fusión en equilibrio, pero en el presente trabajo la escasez de muestras no lo permitió.

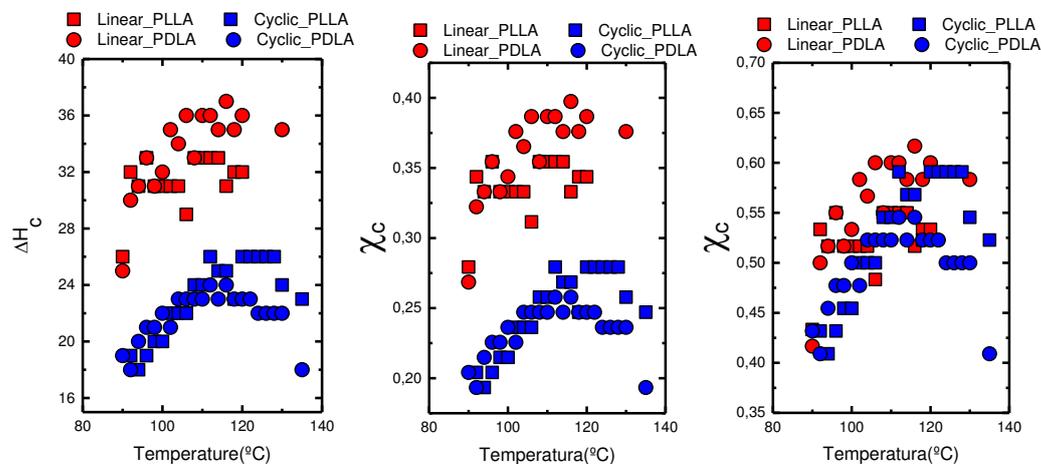


Figura 5.13. a) Entalpía de cristalización en función de la temperatura de cristalización. b) Grado de cristalinidad en función de la temperatura de cristalización para $\Delta H_{\%100}$ de $93,1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ c) Grado de cristalinidad en función de la temperatura de cristalización para $\Delta H_{\%100}$ de 60 y $44 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$.

De tal forma que se emplearon los valores de 60 y $44 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$, reportados por Sugai et al. como equivalentes a los $\Delta H_{\%100}$ de nuestras muestras lineales y cíclicas. De esta manera, se calcularon los valores de X_c que se presentan en la figura 5.13c, donde se observa que los valores para ambas topologías se igualan y por lo tanto, están en concordancia con los resultados obtenidos durante los barridos dinámicos en WAXS (figura 5.7). Estos resultados satisfactorios han permitido validar los valores de entalpía de fusión en equilibrio propuestos por Sugai et al.

Por otro lado, volviendo a los datos de cristalización global, estos pueden describirse mediante la teoría de Avrami en el rango de cristalización primaria como se describe en el capítulo 3. La ecuación que se aplica se recuerda a continuación (ver sección 2.3.6 del capítulo 2 para su explicación detallada)

$$1 - V_c(t - t_0) = \exp(-k(t - t_0)^n) \quad 5.2$$

En el rango de conversión de 3-20% el ajuste de Avrami obtenido ha sido bueno en todas las muestras. Los parámetros obtenidos de dicho ajuste se resumen en la tabla 5.5 que se presenta en el apéndice. Los valores de R^2 cercanos a 1 corroboran el buen ajuste de los datos experimentales con la teoría.

En la tabla 5.5 también se recogen el resto de parámetros, como k y n , que se obtienen de dicho ajuste, así como los valores de experimentales del tiempo para que ocurra el 50% de la cristalización y los valores teóricos estimados.

Una comparación entre los valores $\tau_{50\%}$ experimentales y los ajustados indican claramente que son bastante similares, de modo que la ecuación de Avrami se ajusta razonablemente bien incluso hasta el 50% de conversión, es decir, dentro de la totalidad de la cristalización primaria. Los valores del índice de Avrami se encuentran en el intervalo 2.5-3. Esto significa la formación de superestructuras instantáneas ($n=3$). Y esta presencia de superestructuras o esferulitas se había confirmado por MOLP en la figura 5.10.

Para finalizar con el estudio de la cristalización, podemos resumir las diferencias experimentales que hemos encontrado entre las dos topologías de cadena, cíclicas y lineales de la polilactida teniendo en cuenta los resultados obtenidos de nucleación, crecimiento y cinética global. Las principales observaciones realizadas para una misma temperatura de cristalización entre las muestras del mismo peso molecular y diferentes estereoquímicas son las siguientes:

- [1] Nucleación: las cadenas de PLA cíclicas nuclean a un ritmo más rápido que las lineales.
- [2] Crecimiento: las cadenas tanto lineales como cíclicas exhiben velocidades de crecimiento esferulítico similares.
- [3] Índices generales de cristalización (nucleación y crecimiento): las PLA cíclicas experimentan una cinética de cristalización global más rápida que las lineales.

Estos resultados experimentales pueden explicarse como ya se ha dicho por las siguientes razones termodinámicas y cinéticas. Las cadenas cíclicas tienen mayor subenfriamiento a la misma temperatura de cristalización (en el siguiente punto se estudiara la temperatura de fusión en equilibrio), por lo que la fuerza motriz termodinámica para la cristalización es mayor. Desde el punto de vista cinético, las cadenas cíclicas difunden más rápidamente que las cadenas lineales lo que facilita la nucleación y el crecimiento.

5.6. Cálculo de la temperatura de equilibrio T_m^o

La temperatura de fusión en equilibrio, T_m^o , es la temperatura de fusión de un cristal perfecto sin superficies, equivalente a un cristal en donde todas las cadenas están extendidas en el cristal (i.e., no existen las superficies de pliegue).³⁵ Es una propiedad molecular muy importante en los polímeros con capacidad de cristalizar, y no solo refleja las características moleculares y conformacionales de la cadena, además, es un parámetro clave en el análisis de la cinética de cristalización. Por eso en este punto se estudiará el valor de la T_m^o para las muestras, *l*-PLLA, *l*-PDLA, *c*-PLLA y *c*-PDLA, para luego evaluar y comparar los resultados de cristalización descritos hasta ahora mediante la Teoría de Lauritzen y Hoffman.

Como ya es sabido, la cristalización del polímero, generalmente, tiene lugar como una secuencia de nucleación primaria y crecimiento, cuyas velocidades son función del subenfriamiento, que viene dado por, $\Delta T = T_m^o - T_c$. En particular, la velocidad de cristalización depende del valor de la temperatura de fusión en equilibrio cuando se analiza por la teoría de nucleación secundaria. En estos casos, incluso variaciones pequeñas en T_m^o llevan a cambios significativos en la magnitud de la constante de velocidad (K_g) y de la energía libre superficial σ_e .

Los cristales que se obtienen tras un enfriamiento o tras diferentes tratamientos como los realizados en este trabajo, no son cristales perfectos de dimensiones infinitas, sino que son cristales metaestables delgados de espesor lamelar finito. En estos casos el punto de fusión es siempre sensiblemente inferior a T_m^o . En el proceso de cristalización ocurre una segregación molecular en vista de que para cada T_c existe una longitud de cadena óptima para cristalizar a ese subenfriamiento particular, dando lugar a sistemas cristalinos caracterizados por un amplio espectro de espesores de cristales y concentraciones de defectos, y como consecuencia temperaturas de fusión diferentes a las del equilibrio. Como consecuencia, es imposible evaluar directamente la temperatura de fusión termodinámica y solo se puede obtener mediante enfoques de extrapolación, que se aplican a continuación para la obtención de T_m^o , propuestos por Hoffman-Weeks,^{22, 35} Gibbs-Thomson,³⁵ y Strobl.³⁶ Lamentablemente los diferentes enfoques no siempre

arrojan valores similares, en vista de que se basan en diferentes datos experimentales o maneras de extrapolarlos. Como nos interesa sobre todo no tanto los valores absolutos sino las diferencias generadas por las diferentes topologías de la cadena, en este trabajo vamos a calcular las temperaturas de fusión en equilibrio termodinámico mediante varios métodos.

5.6.1 Cálculo de T_m^o en cristal de espesor infinito

5.6.1.1. Extrapolación de Hoffman-Weeks

El enfoque propuesto por Hoffman-Weeks es posiblemente el método más utilizado para evaluar la temperatura de fusión en equilibrio en polímeros semicristalinos. Aplicar la teoría de Hoffman-Weeks implica la extrapolación de una región lineal de las temperaturas de fusión, T_m , observadas experimentalmente a diversas temperaturas de cristalización (T_c), a la línea del equilibrio termodinámico $T_m = T_c$.³⁵ En el equilibrio termodinámico existe igual probabilidad para el material de fundir o de cristalizar. En la práctica siempre se necesitará un sobre enfriamiento para poder obtener cristales metaestables que fundirán a temperaturas inferiores a T_m^o .

Este método puede tener problemas ya que muchas veces los datos a extrapolar no son lineales. También los valores experimentales de T_m se pueden ver afectados por engrosamiento isotérmico durante la cristalización, dependiendo del polímero usado, o por procesos de reorganización durante las medidas.

Los datos experimentales de fusión a diferentes temperaturas de cristalización son obtenidos de los barridos de calentamiento tras la cristalización isoterma previa a diferentes temperaturas. En la figura 5.14 se presentan los barridos de calentamiento después de los calentamientos isoterms a diferentes T_c de las *l*-PLLA y *c*-PLLA, como ejemplo.

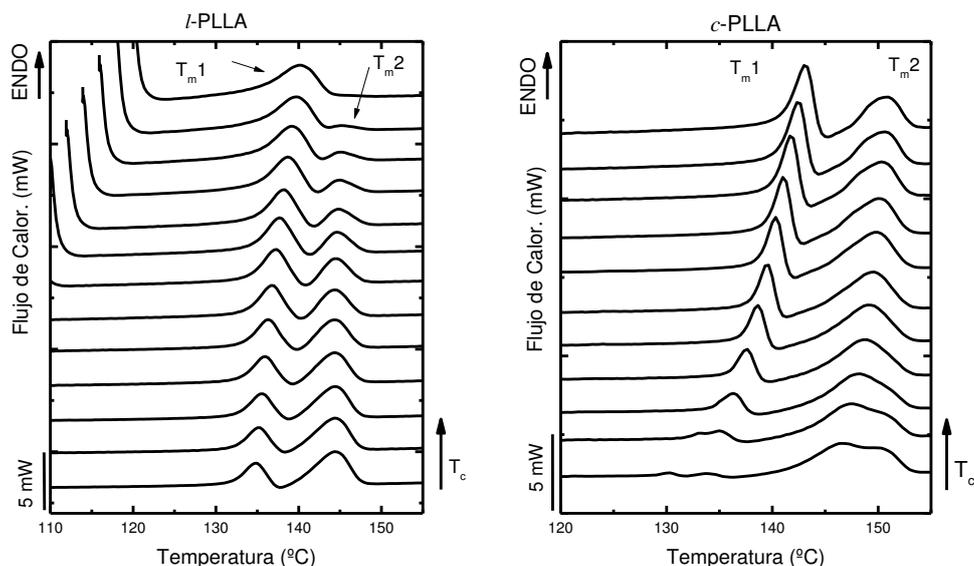


Figura 5.14. Barridos de calentamiento tras el tratamiento isoterma previo.

De los dos picos de fusión que se observan, se tendrá en cuenta el pico que varía cuando la T_c aumenta, es decir el primer pico ($T_{m,1}$), ya que el segundo ($T_{m,2}$) ocurre tras una fusión-recristalización durante el calentamiento y no refleja la verdadera fusión aparente de los cristales formados isotérmicamente.

Por lo tanto los datos experimentales de fusión obtenidos de la figura 5.14, se utilizarán para aplicar la teoría de Hoffman-Weeks, como se observa en la figura 5.15. Los datos experimentales presentan una relativa buena linealidad respecto a la T_c , y se extrapolan de acuerdo a Hoffman-Weeks.

Los puntos de corte que se obtienen son las temperaturas de fusión en equilibrio según la teoría de Hoffman-Weeks, con valores de 146 °C para l-PLLA y 148 °C para l-PDLA, las muestras cíclicas presentan valores mayores, 158 °C tanto para c-PLLA como c-PDLA.

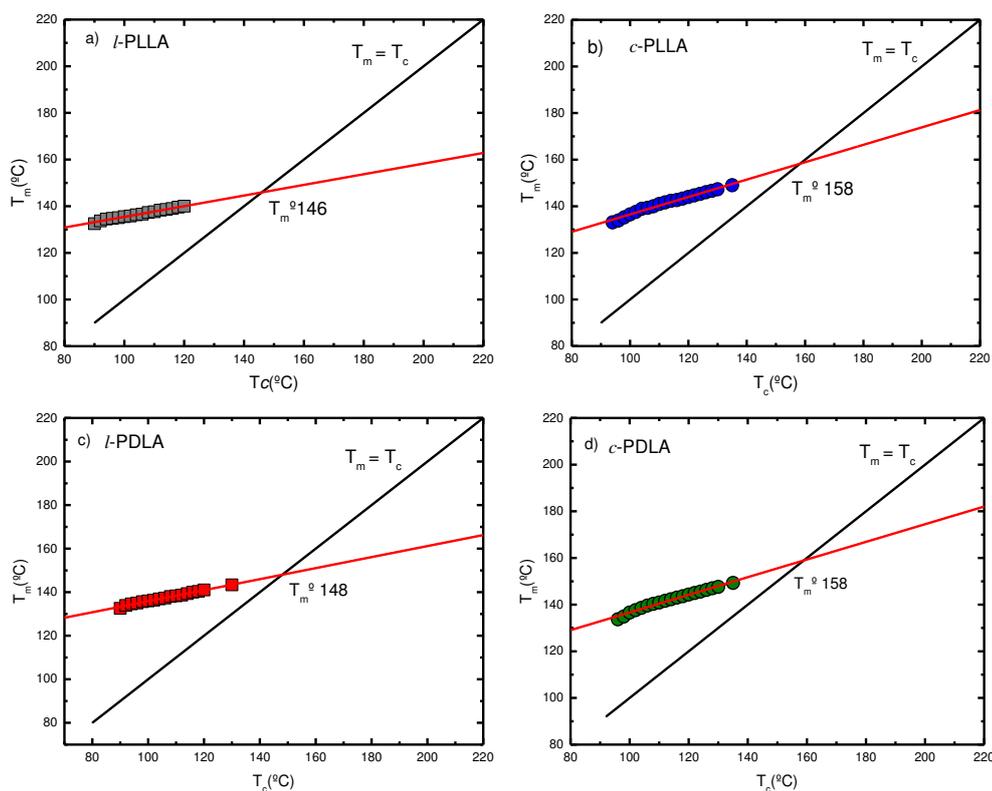


Figura 5.15. Gráficas de Hoffman-Weeks. Se representa la temperatura de fusión en función de la temperatura de cristalización para a) l-PLLA, b) c-PLLA, c) l-PDLA y d) c-PDLA.

5.6.1.2. Teoría de Gibbs-Thomson

El enfoque de Gibbs-Thomson también es uno de los métodos más simples y utilizados para evaluar la temperatura de fusión en equilibrio. Está basado en la consideración termodinámica de que la temperatura de fusión de un cristal de tamaño finito es menor que la de un cristal de tamaño infinito. Esta depresión del punto de fusión es el resultado de un aumento de la energía del cristal al disminuir sus dimensiones. Considerando que la depresión del punto de fusión es proporcional a la relación de la energía libre de la superficie del cristal, σ_e , y la entalpía de fusión del material 100% cristalino, $\Delta H_{m100\%}$, se obtiene la siguiente expresión.³⁵

$$T_m = T_m^\circ \left(1 - \frac{2\sigma_e}{l\Delta H_{m\%100}} \right) \quad 5.3$$

De la cual se evidencia que la temperatura de fusión real de un cristal es siempre inferior a la temperatura de fusión en equilibrio. La ecuación 5.3 que propone Gibbs-Thomson

predice un gráfico donde se represente de manera lineal la temperatura de fusión observada como función del inverso del espesor lamelar (l), cuyo valor está dictado por la temperatura de cristalización. La intersección con el eje de ordenadas representará la temperatura de fusión de un cristal de tamaño infinito, es decir, la temperatura de fusión en equilibrio del cristal libre de defectos.

Para la aplicación de la teoría de Gibbs-Thomson, las muestras se han sometido a un tratamiento de cristalización durante 24 horas a cinco T_c diferentes, 90, 100, 110, 120 y 130 °C. De esta manera a cada muestra se le han realizado ensayos de SAXS, para conocer el espesor lamelar, además de barridos de calentamiento de DSC, para obtener los valores de fusión experimentales y las entalpías de fusión.

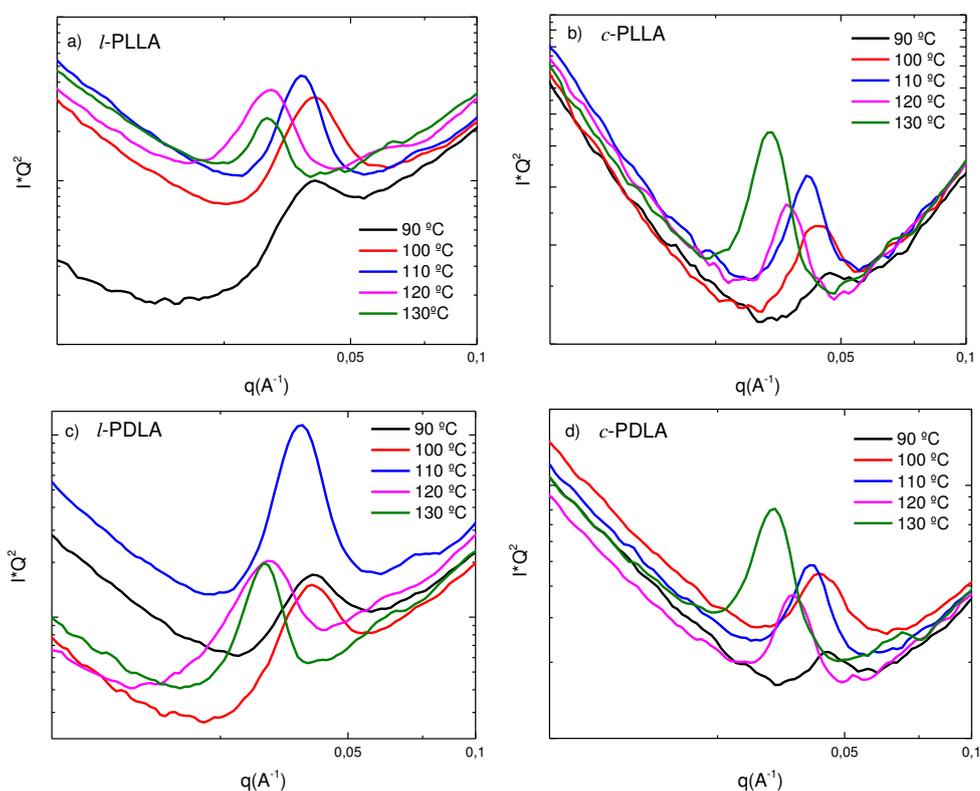


Figura 5.16. Digractogramas de SAXS tras un tratamiento isoterma a diferentes temperaturas de cristalización (90, 100, 110, 120, 130°C de. a) l -PLLA, b) c -PLLA, c) l -PDLA y d) c -PDLA.

En la figura 5.16 se presentan los gráficos de SAXS obtenidos después de un tratamiento isoterma de las muestras PLA lineales (figura 5.16a y b) y cíclicas (figura 5.16c y f). En

ellos, se grafica la intensidad, mediante una corrección de Lorentz ($I \times q^2$), frente al vector de dispersión (q) a diferentes temperaturas de cristalización.

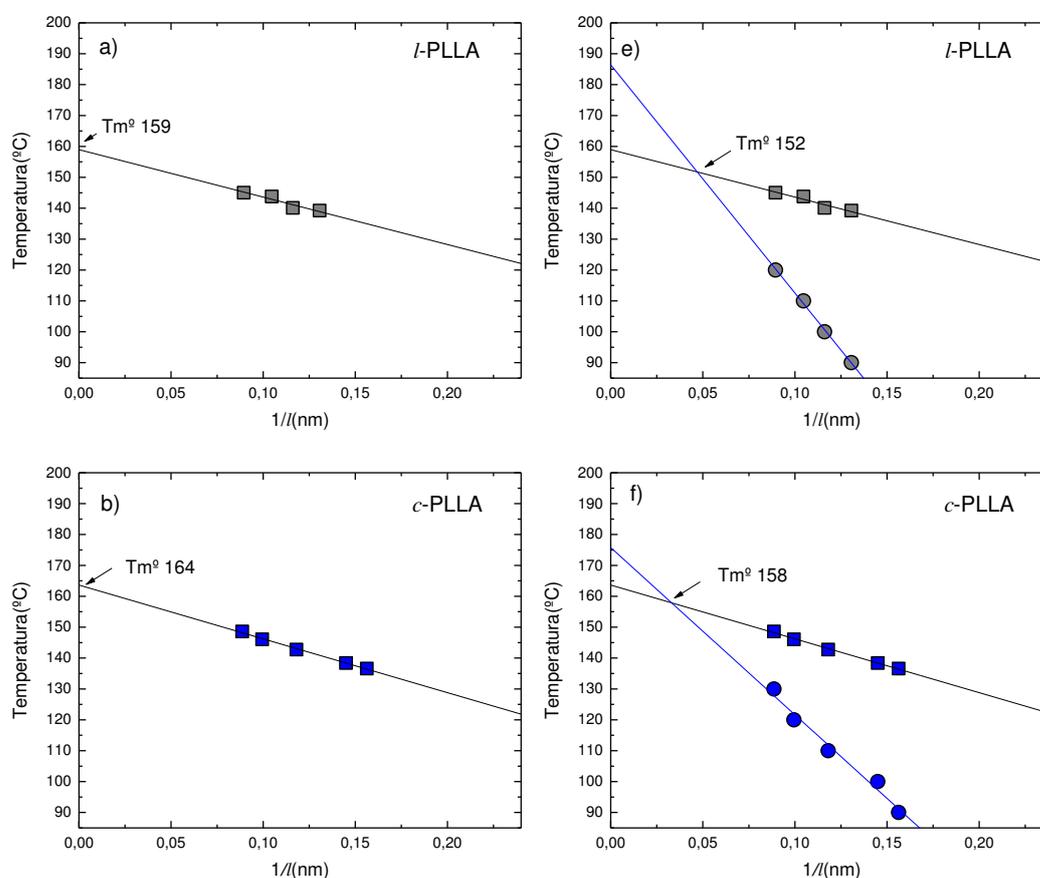
Utilizando el mismo procedimiento que en el capítulo 4, a partir de los valores del pico máximo (q_{max}) se calcula el valor del espesor lamelar, l . Los datos obtenidos se resumen en la tabla 5.2, donde además se añaden los valores de T_c y T_m .

Tabla 5.2. Resumen de los datos obtenidos para obtener el espesor lamelar.

<i>l</i> -PLLA							
T_c (°C)	q_{max}	d^* (nm)	ΔH_m (DSC dsp Iso) (J/g)	W_c	V_c	l (nm)	T_m (°C)
90	0,04	15,25	31,39	0,52	0,50	7,66	139,24
100	0,04	15,26	35,10	0,59	0,56	8,61	140,10
110	0,04	16,53	35,90	0,60	0,58	9,55	143,77
120	0,03	19,38	35,85	0,60	0,58	11,18	145,03
<i>l</i> -PDLA							
T_c (°C)	q_{max}	d^* (nm)	ΔH_m (DSC dsp Iso) (J/g)	W_c	V_c	l (nm)	T_m (°C)
90	0,04	15,25	30,90	0,52	0,49	7,53	136,90
100	0,04	15,26	33,52	0,56	0,54	8,21	139,06
110	0,04	16,10	35,30	0,59	0,57	9,14	141,41
120	0,03	19,43	34,30	0,57	0,55	10,70	143,39
<i>c</i> -PLLA							
T_c (°C)	q_{max}	d^* (nm)	ΔH_m (DSC dsp Iso) (J/g)	W_c	V_c	l (nm)	T_m (°C)
90	0,05	13,36	22,00	0,50	0,48	6,40	136,58
100	0,04	14,47	21,90	0,50	0,48	6,90	138,39
110	0,04	15,22	25,40	0,58	0,56	8,47	142,75
120	0,04	17,01	26,90	0,61	0,59	10,05	146,06
130	0,03	18,37	27,90	0,63	0,61	11,29	148,59
<i>c</i> -PDLA							
T_c (°C)	q_{max}	d^* (nm)	ΔH_m (DSC dsp Iso) (J/g)	W_c	V_c	l (nm)	T_m (°C)
90	0,05	13,71	22,40	0,51	0,49	6,69	135,59
100	0,04	14,47	23,90	0,54	0,52	7,56	139,44
110	0,04	15,22	26,26	0,60	0,58	8,77	142,08
120	0,04	16,56	28,67	0,65	0,63	10,47	145,06
130	0,03	18,37	28,00	0,64	0,62	11,33	147,9

Cabe mencionar, que W_c es la fracción de masa cristalina y para su cálculo los valores de $\Delta H_{100\%}$ que se tomaron en cuenta fueron los reportados por Sugai et al.¹⁹ de 44 y 60 J g⁻¹ para PLA cíclicos y lineales, respectivamente. Para la obtención de los valores de la fracción del volumen cristalino, V_c , las densidades del polímero cristalino o amorfo han sido $\rho_c = 1.36 \text{ g cm}^{-3}$ and $\rho_a = 1.25 \text{ g cm}^{-3}$.^{37, 38}

A partir de los datos de las tablas, se obtiene el inverso del espesor lamelar ($1/l$) y la temperatura de fusión experimental y se aplica la teoría de Gibbs-Thomson, como se presenta en la figura 5.17 (gráficos de la izquierda a, b, c, d).



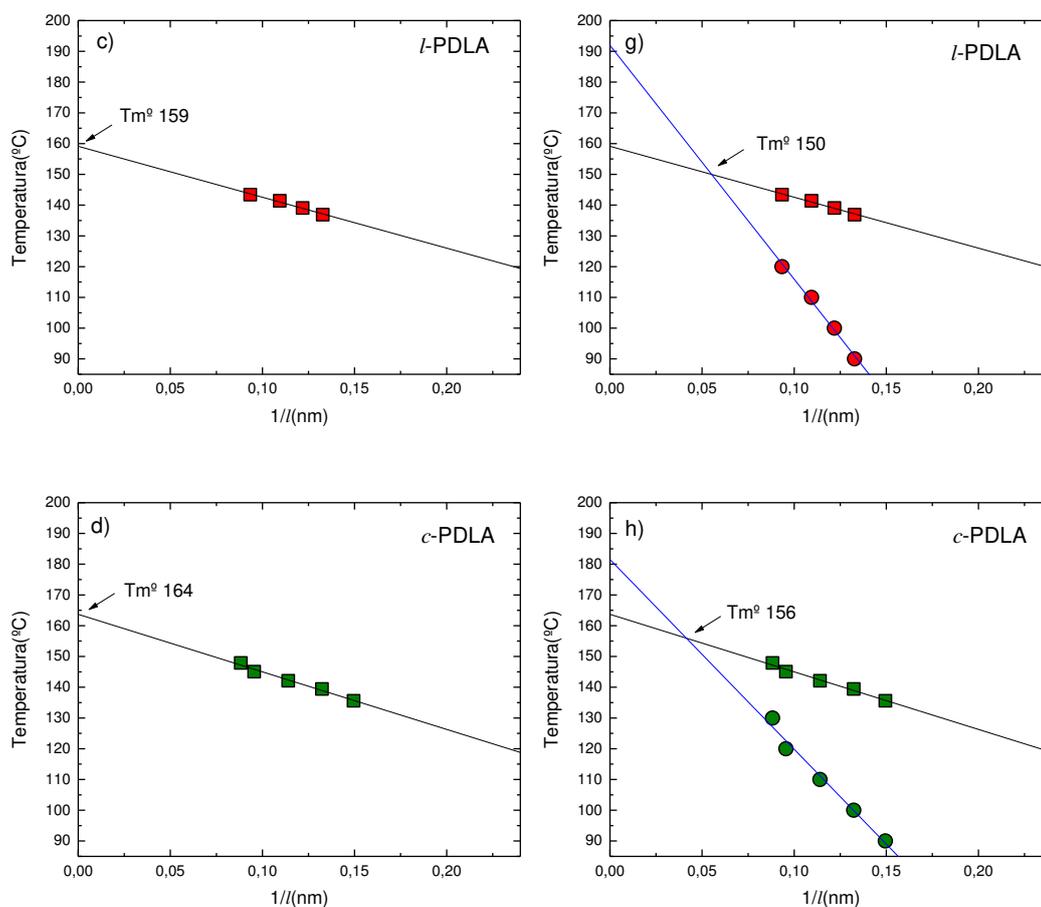


Figura 5.17. Representación de las graficas de Gibbs-Thomson para la obtención de la T_m^o para a) *l*-PLLA, b) *c*-PLLA c) *l*-PDLA y d) *c*-PDLA. Y a la izquierda se presentan las graficas tras el enfoque de Strobel para e) *l*-PLLA, f) *c*-PLLA g) *l*-PDLA y h) *c*-PDLA.

De la intersección con el eje “y” se obtienen los valores de temperatura de fusión en equilibrio, que son 159 °C para *l*-PLLA y *l*-PDLA, mientras que para las muestras *c*-PLLA y *c*-PDLA son 164 °C. Como se observa en este caso también los valores de T_m^o son mayores en los polímeros cíclicos, pero los valores absolutos son mayores que los obtenidos mediante la extrapolación de Hoffman-Weeks.

Los valores de espesor lamelar, l , que se obtienen en la tabla 5.2 tienen una dependencia con la temperatura de cristalización como se presenta en la figura 5.18.

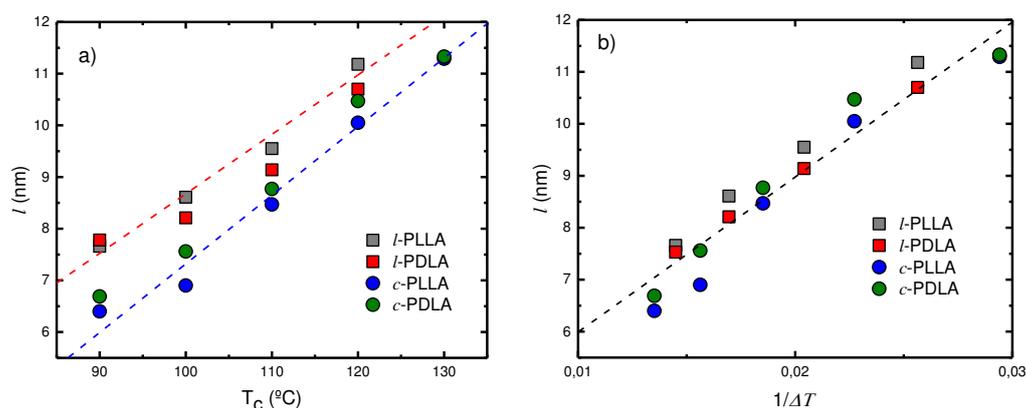


Figura 5.18. Representación de la dependencia del espesor lamelar en función de la temperatura de cristalización a) y el inverso del subenfriamiento b).

En la figura 5.18a se representa el espesor lamelar, l , frente a la temperatura de cristalización (T_c), en ellos se observa un diferencia entre los materiales lineales y cíclicos, que puede deberse a la diferencia de subenfriamiento causados por las diferencias en la T_m° , con valores de 159 °C para las lineales y 164 °C para las cíclicas. Por eso, en la figura 5.18b se grafica el espesor lamelar frente al inverso del subenfriamiento (l vs $1/\Delta T$), en este caso la tendencia de todas las muestras cíclicas como lineales se encuentra en una misma línea de tendencia. Y por lo tanto, para una misma temperatura de cristalización el subenfriamiento en el caso de las muestras cíclicas es mayor, puesto que los valores de T_m° son mayores, y por ello los valores de espesor lamelar son menores. Sin embargo si comparamos subenfriamiento parecidos los valores de los espesores tanto de las cíclicas como de las lineales se igualan.

5.6.2 Cálculo de T_m° por datos experimentales de cristal de espesor finito.

5.6.2.1. Enfoque de Strobl

Strobl recogió datos experimentales de espesor lamelar, temperatura de fusión y cristalización mediante medidas de SAXS, de algunos polímeros semicristalinos. Los valores de l vs T_c obtenidos los añadió a los diagramas de Gibbs-Thomson, y obtuvo resultados sorprendentes.³⁶

En todos los casos se obtienen dos líneas diferentes al trazar T_c y T_m en función del inverso del espesor lamelar. Una línea de cristalización (T_c vs $1/l$) y una línea de fusión (T_m vs $1/l$), que se cruzan entre sí en un grosor lamelar finito. Este resultado contradice el fundamento básico del modelo de Hoffman-Weeks, para el cual la intersección entre la línea de cristalización y la línea de fusión solo se espera para un cristal con un espesor laminar infinito.

Según las observaciones de Strobl la temperatura que controla el espesor lamelar, l , es la temperatura de cristalización en equilibrio T_c° , lo que se traduce para Strobl en la aparición de una fase mesomórfica transitoria. El modelo que plantea, pretende describir las diferentes etapas que presenta el crecimiento de la lamela cristalina. El proceso comienza con un conjunto de secuencias de cadenas desde la masa fundida creciendo sobre una capa mesomórfica de espesor mínimo, que espontáneamente se solidifica cuando el espesor alcanza un valor crítico alcanzando la formación de cristales tipo bloque.³⁶

En nuestro caso aplicando los datos experimentales para las cuatro muestras, es decir representado la línea de cristalización (T_c vs $1/l$) y la línea de fusión (T_m vs $1/l$) tal como lo hizo Strobl, se obtienen las representaciones que se muestran en la figura 5.17 (e, f, g y h).

En concordancia a lo expresado por Strobl, las dos líneas se cruzan en un punto con espesor lamelar finito. Este valor donde las dos líneas se cruzan también lo vamos a considerar equivalente a una temperatura de fusión en equilibrio (T_m°), para obtener valores compatibles con las consideraciones que recientemente ha hecho Muthukumar (ver siguiente apartado), quien postula que la temperatura de fusión en equilibrio no corresponde con cristales de cadena extendida sino con cristales de grosor finito y con un cierto grado de plegamiento de cadenas. En este caso los valores obtenidos son 152 °C y 150 °C para *l*-PLLA y *l*-PDLA, y 158 °C y 156 °C para *c*-PLLA y *c*-PDLA. Los polímeros cíclicos también presentan mayores valores de T_m° que sus análogos lineales aplicando este enfoque.

5.6.2.2. Muthukumar

Muthukumar,³⁹ ha desarrollado una nueva teoría en contraste con la teoría clásica de cristalización de polímeros de Lauritzen-Hoffmann, que es una generalización de la cristalización de moléculas pequeñas y que tiene en cuenta la energía involucrada en este proceso de cristalización. Muthukumar presenta resultados de simulaciones dinámicas Langevin, que se basan en el modelo de átomo unido, y la forma de plegado de las lamelas se mide teniendo en cuenta la competencia de la rigidez de la cadena y la atracción entre segmentos no enlazados. Muthukumar encuentra que además, debe considerarse la reducción de entropía conformacional de las cadenas durante su ordenamiento en la cristalización.

Las principales conclusiones que se extraen de incluir la entropía de la cadena son las siguientes:

- La energía libre de una sola cadena exhibe muchos estados metastables, cada uno de ellos tiene un espesor menor que la longitud de cadena extendida. El espesor del primer estado metastable (de larga duración) aumenta con la temperatura, de una manera cualitativamente similar a la Ley de Gibbs. Thompson. Sin embargo, si se deja transcurrir el tiempo necesario la lamela puede alcanzar el espesor de equilibrio que según Muthukumar es mucho menor que el correspondiente a las dimensiones de la cadena extendida.
- Teniendo en cuenta que la velocidad de crecimiento se ve reducida por la formación de una congestión de cadenas enmarañadas en el frente de crecimiento del cristal, la velocidad de crecimiento lineal G , según el modelo de Muthukumar, se puede describir mediante la siguiente ecuación:

$$G \sim \frac{D_{in}}{D_{bulk}} \exp\left(-\frac{1}{T\Delta T}\right) \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta H\Delta T}{kT_m T}\right)\right] \quad 5.4$$

donde ΔT es el subenfriamiento, T_m es la temperatura de fusión, ΔH es la entalpía de fusión, T es la temperatura, D_{in} es el coeficiente de difusión de las cadenas en el frente de crecimiento y D_{bulk} es el coeficiente de difusión en la zona alejada del frente de

crecimiento. Los dos primeros términos de esta ecuación se pueden despreciar para el caso de moléculas pequeñas y para soluciones diluidas de polímeros. Por lo tanto, este modelo pretende unificar las teorías de cristalización de moléculas pequeñas y de cadenas de polímeros.

5.6.2.3. Aproximación de $T_{m,final}$ como T_m^o

A partir de datos experimentales, se ha reportado en la literatura (referencias a trabajos de Alamo), en casos como los copolímeros etileno/ α -olefina, el uso de la temperatura final de la fusión como una temperatura subestimada pero cualitativamente similar a T_m^o cuando se comparan series de polímeros. Esto se hace en aquellos casos en los cuales la determinación de T_m^o es muy difícil experimentalmente y los valores extrapolados contienen mucho error.

La temperatura de fusión final o $T_{m,final}$, determinada experimentalmente, es la temperatura a la que la endoterma de fusión termina y se restablece la línea base durante un barrido de fusión no isotermo en el DSC. Esta temperatura corresponde a la fusión de los cristales más gruesos formados durante el proceso de cristalización, también se consideran los más estables y por lo tanto se aproxima dicho valor a la temperatura de fusión en equilibrio, aun sabiendo que la $T_{m,final}$ será menor que la T_m^o en equilibrio real. Pero este valor, será un valor experimental que se verá afectado por la diferencia de la topología de cadena.

Todas las muestras se enfriaron a $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ y se calentaron a $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, con el objetivo de obtener cristales con espesores lamelares gruesos. La figura 5.18 muestra los resultados de calentamiento obtenidos para las muestras lineales y cíclicas.

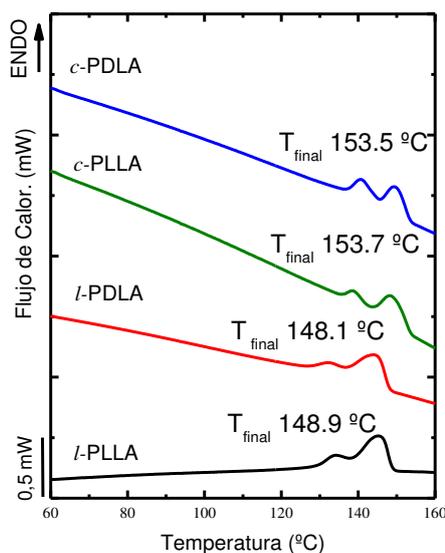


Figura 5. 19. Barridos de calentamiento a 5 °C·min tras el previo enfriamiento a 0,5 °C·min.

Los valores de $T_{m,final}$, equiparados a la T_m^o son los siguientes, 148 °C para las muestras lineales y 153 °C para las cíclicas. Por lo tanto en este caso también la T_m^o aproximada de las PLA cíclicas es mayor que la de las PLA lineales.

5.6.2.4. Aproximación de $T_{m,final}$ tras la técnica de SSA como T_m^o

Por último, consideramos que la temperatura de fusión final tras el tratamiento de SSA (estudio que se presenta a continuación en el apartado 5.9) puede ser un valor experimental que se puede subestimar como valor de T_m^o para un cristal de espesor finito. Ya que, en dicho tratamiento los cristales sufren recocido y forman cristales más estables que somos capaces de medir experimentalmente. Por lo tanto, el valor de $T_{m,final,SSA}$ lo tomaremos como un valor de T_m^o , en el que la influencia de la topología de cadena también se verá reflejada.

Los valores de $T_{m,final,SSA}$, subestimados a T_m^o son 154 y 153 °C para las muestras lineales, PLLA y PDLA, y 159 y 158 °C para las cíclicas. Por lo tanto en este caso también la topología de cadena cíclica tiene mayor valor de T_m^o .

Tabla 5. 3. Resumen de las temperaturas de fusión en equilibrio (T_m^o) obtenidas por todos los métodos analizados.

	Hoffman-Weeks	Gibbs-Thomson	Strobl	$T_{m^o}^{final}$	$T_{m^o}^{final,SSA}$
<i>l</i> -PLLA	146	159	152	149	154
<i>l</i> -PDLA	148	159	150	148	153
<i>c</i> -PLLA	158	164	158	154	159
<i>c</i> -PDLA	158	164	156	154	158

Tras el cálculo de la temperatura de fusión en equilibrio (T_m^o) mediante estas cuatro métodos, los resultados obtenidos para cada una de los polímeros de PLA de diferente topología de cadena y estereoisomería se resumen en la tabla 5.3.

Los métodos de Hoffman-Weeks y de Gibbs-Thomson arrojan valores extrapolados que en teoría representan la fusión de cristales infinitos, sin superficies ni defectos y con cadenas extendidas. Por lo tanto deberían ser siempre mayores a cualquier valor experimental. Esta premisa se cumple para los valores de punto de fusión en equilibrio obtenidos por Gibbs-Thomson. Pero no se cumple para los valores obtenidos mediante la extrapolación de Hoffman-Weeks, cuando comparamos con los valores que al ser obtenidos experimentalmente o según el cruce de las líneas de fusión y cristalización usando las gráficas propuestas por Strobl, representan puntos de fusión para cristales que aunque sean muy gruesos, poseen cierto grado de plegamiento de cadenas. Este resultado indica que los valores obtenidos mediante la extrapolación de Hoffman-Weeks no son confiables en el presente caso.

Observando los resultados de la tabla 5.3 se puede concluir que independientemente del valor exacto del punto de fusión en equilibrio, por todos los métodos aplicados se ha encontrado que T_m^o es mayor en las PLA cíclicas que para sus análogos lineales y que la estereoisomería no tiene influencia en el valor de dicha propiedad térmica. El factor determinante es por tanto la topología de la cadena. Resultados similares también han sido reportados para PCL¹⁴, PTHF^{23, 27} y PE.²⁸

5.7. Aplicación de la Teoría de Cristalización de Lauritzen y Hoffman

Como se ha explicado en el capítulo 2, la Teoría de Lauritzen-Hoffman sigue siendo uno de los pocos modelos que proporciona expresiones matemáticas fáciles de usar que son capaces de describir bien los datos experimentales. Por esa razón a continuación, se aplicará dicha teoría para describir los datos experimentales tanto de crecimiento (G) como de cristalización global ($1/\tau_{50\%}$) de las muestras lineales y cíclicas de PLA.

Para la obtención de los parámetros de L-H en el caso de la cristalización global ($1/\tau_{50\%}$), se emplearon los siguientes parámetros de $a_0=4.5 \text{ \AA}$, $b_0=4.1 \text{ \AA}$, $\Delta H=60$ y 44 J g^{-1} en el caso de las lineales y cíclicas, respectivamente, $T_\infty = T_g - 30$ (K), $U^* = 1500 \text{ cal mol}^{-1}$, y se asumió que solo existía un régimen y correspondía al régimen II. El valor de T_m^o empleado, será el obtenido por los cinco métodos descritos anteriormente (tabla 5.3), de esta manera para cada T_m^o se obtiene un ajuste de L.H y se resumen en la tabla 5.6 del apéndice. Además, al aplicar la ecuación de L-H, las curvas que se obtienen se presentan en la figura 5.20 como ejemplo para la muestra lineal de PLLA.

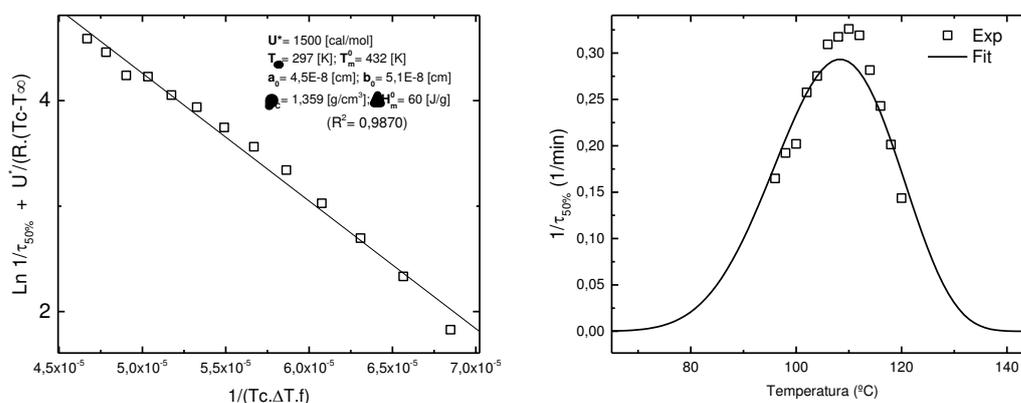


Figura 5. 20. a) Linealización de ecuaciones de L-H y b) ajuste L-H para l-PLLA.

En la figura 5.20 se muestra la linealización de la ecuación de L-H para la cristalización global, mientras que en la figura 5.20 se muestran los puntos experimentales y el ajuste completo de la teoría de L-H.

Al aplicar la teoría de L-H, se calcularon los valores de $K_g^{\tau 50\%}$, σ_e y q para todas las muestras a las diferentes temperaturas de fusión en equilibrio obtenidas. Estos datos se representan en la figura 5.21.

Según la teoría de L-H, un proceso de cristalización más favorable, se verá reflejado en una menor barrera energética para la cristalización global, o en el parámetro K_g^{τ} , el cual es proporcional a dicha barrera energética. Adicionalmente, mientras menores son la energía superficial de pliegue (σ_e) y el trabajo hecho por la cadena para realizar un pliegue (q), menor dificultad tiene el material durante la cristalización. Todos estos parámetros tienden a ser menores en las PLA cíclicas con respecto a sus análogos lineales, para casi todos los ajustes de los diferentes T_m^o , aunque en algunos casos la tendencia es más marcada. Según los parámetros obtenidos por L-H, el proceso de cristalización es más favorable para las muestras cíclicas que para sus análogos lineales, un resultado que puede explicarse por causas termodinámicas y cinéticas. Desde el punto de vista termodinámico, las moléculas cíclicas tienen un mayor valor de T_m^o en vista de la diferencia en entropía intrínseca entre las cadenas lineales y las cíclicas. Desde el punto de vista cinético, las cadenas cíclicas poseen mayor velocidad de difusión molecular en vista de su conformación de ovillo más compacto y de su menor densidad de enredos moleculares.

Además otra tendencia que se puede apreciar es que los valores de T_m^o mayores, como son los obtenidos por Gibbs-Thomson, muestran un valor de K_g^{τ} mayor y los valores de T_m^o menores, los obtenidos por Hoffman Weeks o $T_{m,end}$, valores de K_g^{τ} menores. Esto demuestra lo sensible que son los parámetros obtenidos a partir del ajuste de L-H a los valores de T_m^o empleados.

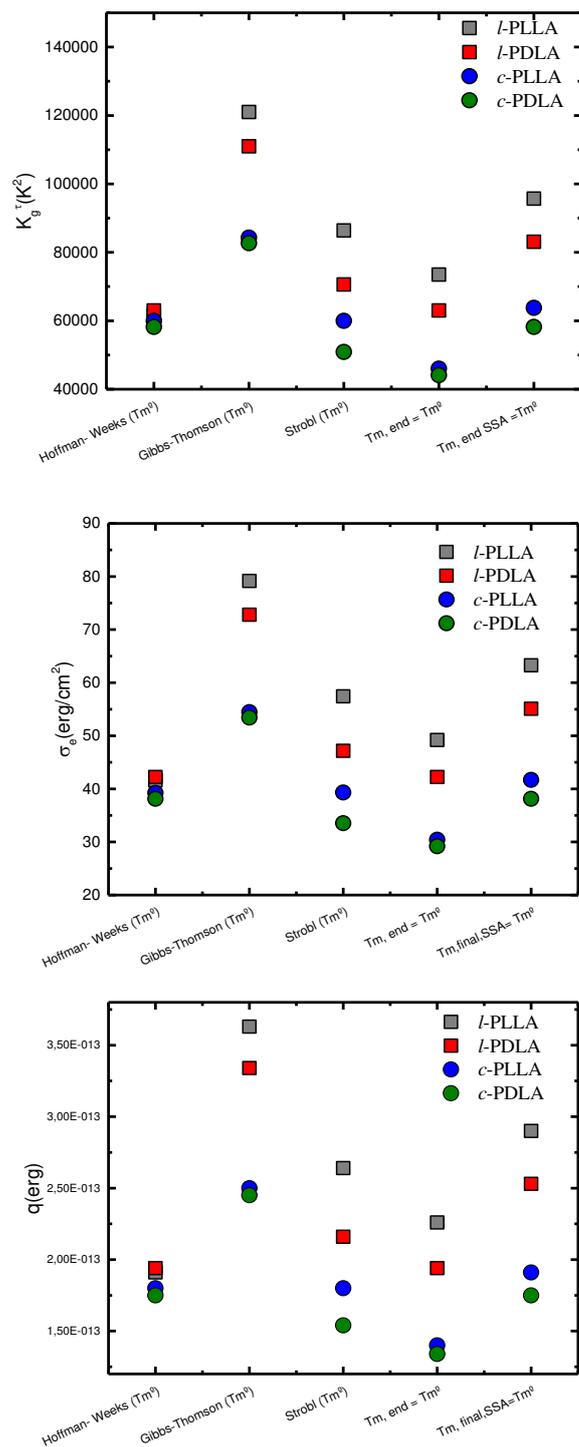


Figura 5. 21. Parámetros de L-H en función de la T_m^o , para todas las muestras a estudiar.

Del mismo modo, la teoría de L-H puede ser aplicada a los valores experimentales de crecimiento esferulítico, y los parámetros que se obtienen de ella se resumen en la tabla

5.7 del apéndice. Si observamos en este caso también los parámetros de K_g^G , σ_e y q , la tendencia observada es similar a la obtenida en el caso de los ajustes de cristalización global ($1/\tau_{50\%}$), es decir el crecimiento de las PLA cíclicas está favorecido frente a las lineales.

Por último, si se comparan los valores de K_g^G , $K_g^{\tau_{50\%}}$, se observa que los primeros son menores. Resultado que era de esperar, ya que, la K_g^G , solo tiene en cuenta el crecimiento mientras que $K_g^{\tau_{50\%}}$ tiene en consideración tanto el crecimiento como la nucleación.

En la figura 5.22 se presenta un ejemplo para *c*-PLLA y su análogo *l*-PLLA de todos los ajustes de L-H de los valores de cristalización global con diferentes T_m° . En la figura 5.22 todos los ajustes de L-H para diferentes valores de T_m° se ajustan relativamente bien. Pero observando los valores de R_2 de la tabla 5.6 y 5.7 el ajuste con los valores de T_m° obtenidos por Gibbs-Thomson son los que hemos considerado que mejor ajuste presentan y por lo tanto es el ajuste que se presenta como líneas continuas en la representación de G vs T_c (figura 5.11) y $1/\tau_{50\%}$ vs T_c (figura 5.12).

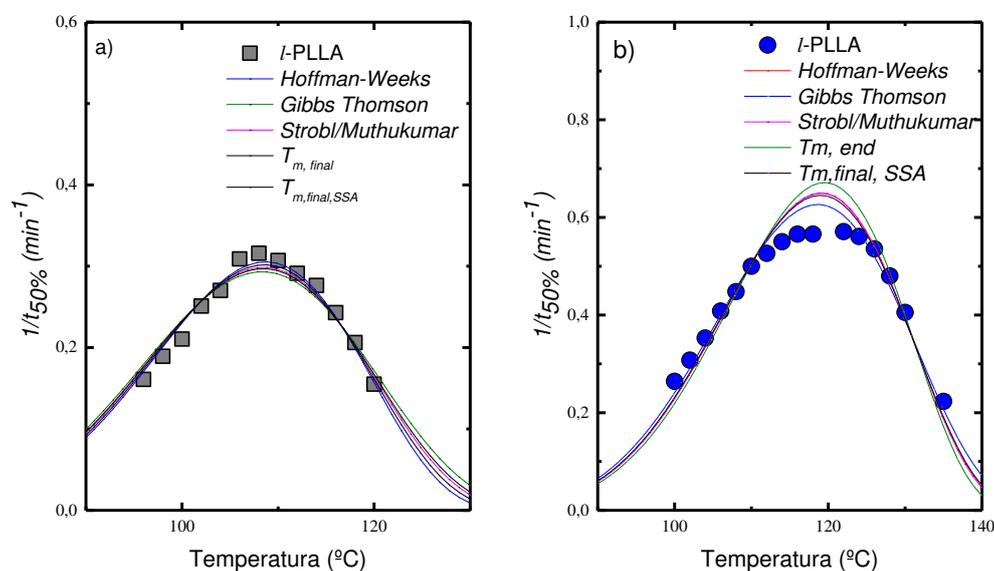
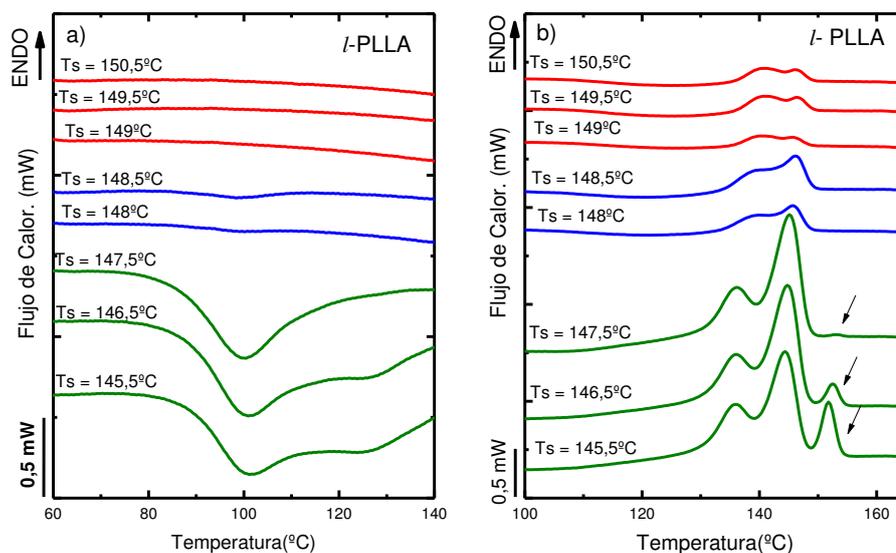


Figura 5.22. Velocidad de cristalización global y los ajustes de L-H para diferentes valores de T_m° .

5.8. Autonucleación

La técnica de autonucleación descrita con precisión en el capítulo 3, fue aplicada a los materiales cíclicos y lineales. En la figura 5.23a y b se presenta el comportamiento típico en un ensayo de autonucleación para el estereoisómero L tanto cíclico como lineal. En la figura 5.23a y b se presentan los barridos de enfriamiento a las temperaturas de autonucleación (T_s) seleccionadas, mientras que la figura 5.23c y d se muestran los subsiguientes barridos de calentamiento a dichas T_s .

El proceso de autonucleación involucra la fusión parcial de un estado “estándar” seguida por la recristalización usando como nucleante los fragmentos cristalinos producidos en la fusión parcial,^{40, 41} aunque también se ha determinado que el denominado efecto “memoria cristalina” puede también funcionar como nucleante. Dicho efecto proviene de segmentos pre-ordenados en el polímero, cuyos orígenes serán discutidos más adelante.



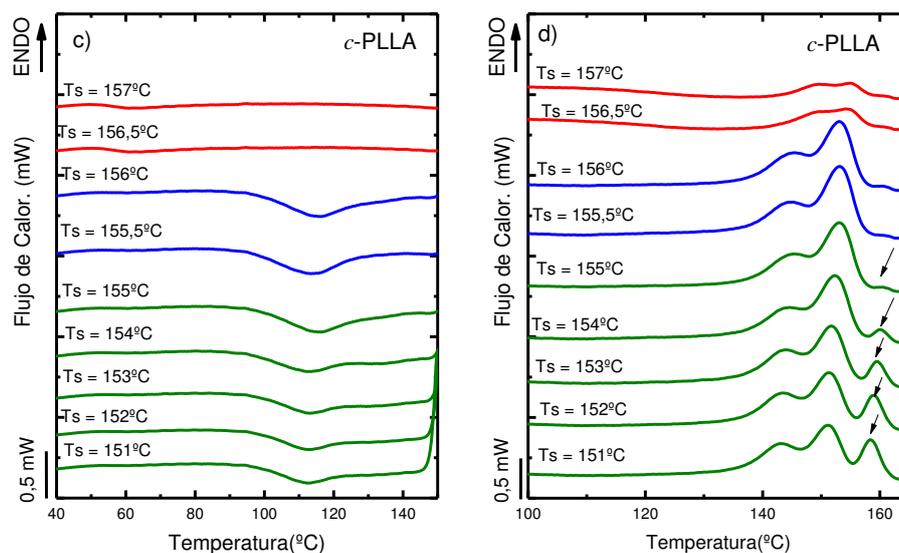


Figura 5. 23. Resultados de autonucleaciones para enfriamientos y subsecuentes calentamientos respectivamente en (a), (b) *l*-PLLA, (c), (d) *c*-PLLA.

El proceso de autonucleación, divide la respuesta del material en tres dominios. En este caso, se puede observar en la figura 5.23 que si la T_s seleccionada es mayor o igual a 149 °C en *l*-PLLA y 156,5 °C en *c*-PLLA la fusión es completa y no se generan nuevos núcleos después de un paso isoterma de 5 minutos a dichas temperaturas, por lo tanto se considera que el material se encuentra en el Dominio I o dominio de la fusión completa, donde la memoria cristalina del material es borrada completamente y el mismo presenta un comportamiento térmico idéntico al de los barridos estándares.

Si la T_s seleccionada es menor a 148,5 °C en *l*-PLLA y 156 °C en *c*-PLLA, se puede observar en la figura 5.23a y c como se presenta un pico exotérmico de cristalización durante el enfriamiento. Esto es debido a que tras el tratamiento térmico empleado a las temperaturas seleccionadas la memoria cristalina del material no se elimina completamente generándose autonúcleos, los cuales son capaces de nuclear al polímero durante el proceso de cristalización, este comportamiento corresponde al Dominio II o dominio de autonucleación.

Si la T_s seleccionada es más baja que 147,5 °C en *l*-PLLA y 155 °C en *c*-PLLA, ocurre una fusión parcial de los cristales remanentes, estos son recocidos y sirven como núcleos para los cristales que se forman durante el enfriamiento, que en un subsecuente

calentamiento funden a mayores temperatura e inducen un pico extra, como el observado en la 5.20b y d, esto corresponde al Dominio III o dominio de recocido.^{40, 41}

A las cuatro muestras, lineales y cíclicas, se les realizó un detallado procedimiento de autonucleación, y las temperaturas a las cuales ocurrieron las transiciones de cada dominio se encuentran resumidas en la tabla 5.4 y señalizadas en una fusión estándar en la figura 5.20, para una mejor comprensión.

Tabla 5. 4. Dominio de Autonucleación

	DI a DII (°C)	DII a DIII (°C)
<i>l</i> -PLLA	149	148
<i>l</i> -PDLA	149	148
<i>c</i> -PLLA	156,5	155,5
<i>c</i> -PLLA	152,5	151,5

Las temperaturas de las transiciones de los dominios dependen de la topología molecular, como era de esperar, ya que el comportamiento de autonucleación dependerá de los valores de T_m , T_c de las muestras originales (antes de la autonucleación). Así, los resultados obtenidos son los esperados en vista de los diferentes valores de las transiciones térmicas de las muestras.

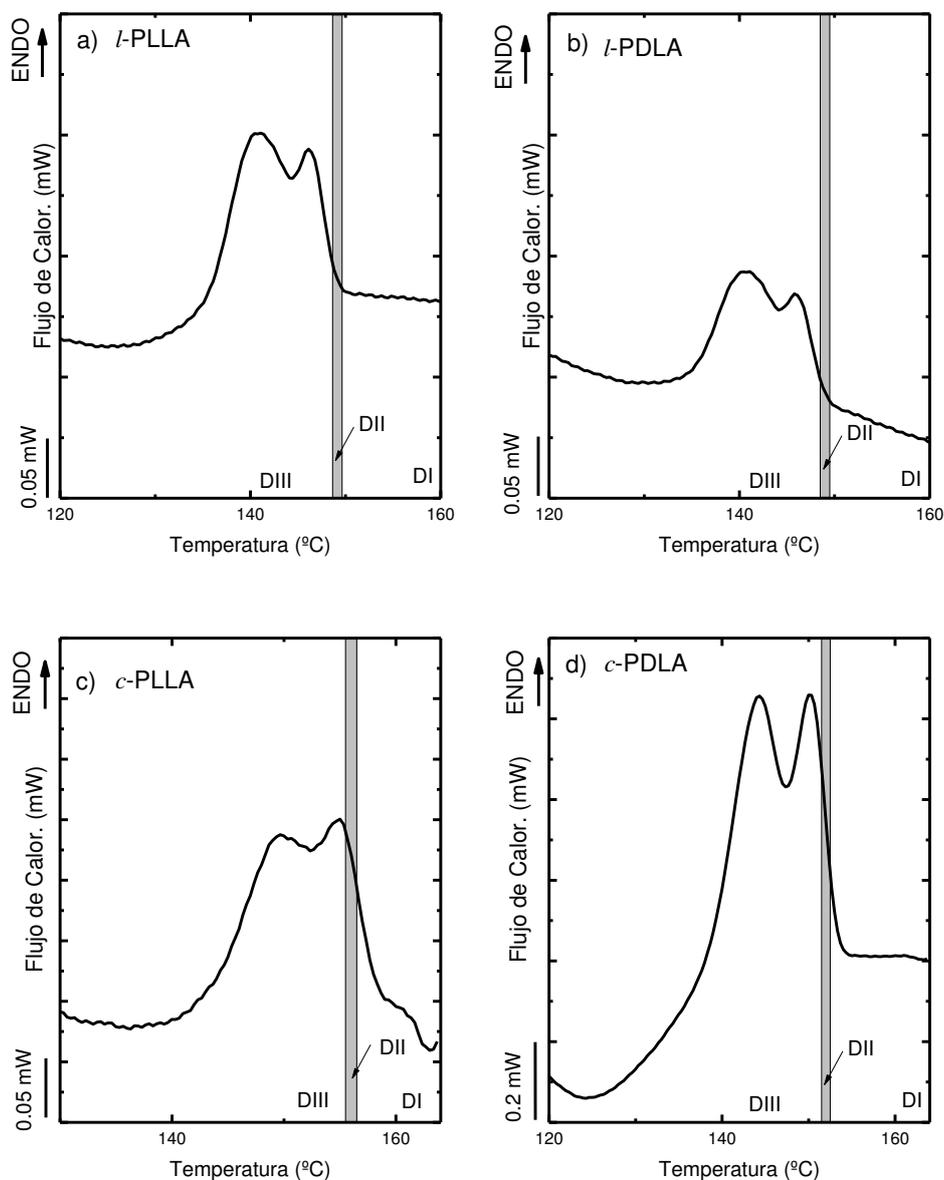


Figura 5. 24. Dominios de Autonucleación para a) *l*-PLLA, b) *l*-PDLA, c) *c*-PLLA y d) *c*-PDLA.

En la tabla 5.4 también se obtiene información novedosa sobre los efectos de la memoria cristalina que son más fáciles de entender mediante el trazado de las temperaturas de transición entre los dominios en las curvas de fusión estándares (ver figura 5.24).

En la figura 5.24 se observa que el intervalo de dominio II en todas las muestras es parecido, de 1 °C en *l*-PLA y *c*-PLA, aunque como ya se ha comentado antes a temperaturas diferentes. Además, el inicio del dominio II ocurre a valores que son más

altos que la temperatura de fusión pico final de las muestras *l*-PLA, en comparación con las *c*-PLAs. La capacidad de inducir autonucleación cuando la muestra está casi completamente fundida (caso de las muestras lineales) está directamente relacionada con la memoria cristalina del material.⁴²

Considerando una muestra que se calienta por encima de su punto de fusión final a ($T > T_{m,final}$), donde $T_{m,final}$ se define como la temperatura a la que no se registra una entalpía de fusión o cuando se recupera la línea base del DSC después de la fusión. Si esta muestra se enfría ahora desde dicha temperatura y la cristalización ocurre a temperaturas más altas o, como es este caso, se observa cristalización durante el enfriamiento, entonces se ha detectado un efecto de nucleación que se debe al hecho que la memoria cristalina no se borró a esta temperatura final utilizada.

Esto es precisamente lo que está ocurriendo en las muestras lineales, aunque en un rango de temperatura bastante estrecho. El efecto de la memoria cristalina se ha explicado considerando que el proceso de fusión ha sido insuficiente para que las cadenas poliméricas recuperen su conformación de ovillo al azar isotrópico. Por lo tanto, se considera que alguna orientación residual de segmentos de cadena puede causar efectos de memoria cristalina, o la persistencia de fases metaestables o precursoras, entre otras posibles explicaciones.^{40, 41, 43}

La figura 5.24 muestra que el efecto de memoria cristalina solo es exhibido por los PLA con topología lineal de cadena. Esto es un efecto de la topología molecular, ya que el peso molecular de las muestras lineales y sus análogos cíclicos son iguales. Está claro que la densidad de enmarañamiento en las muestras lineales es mayor que en las cíclicas. Por lo tanto, las cadenas cíclicas de PLA parcialmente desenredadas pueden alcanzar una conformación aleatoria de pseudo-equilibrio mucho más fácil que las cadenas lineales más enredadas. Por lo tanto la memoria cristalina de *c*-PLA puede ser borrada (durante los 5 min de paso isoterma) a temperaturas más bajas que en *l*-PLA, teniendo en cuenta sus temperaturas de fusión final correspondientes.

5.9. Autonucleación y Recocidos Sucesivos

La técnica de SSA (de las siglas en inglés Successive Self-nucleation and Anneling / Autonucleación y Recocidos sucesivos) fue desarrollada por Müller et al.⁴⁴⁻⁴⁸

Dicho fraccionamiento térmico se aplicó a las mismas muestras a las que se les determinaron los dominios de autonucleación en la sección anterior. Con el fin de que todos los resultados obtenidos por medio de SSA fuesen comparables se eligió como temperatura de autonucleación ideal, la mayor T_s entre todos los materiales estudiados, obtenida por medio de ensayos de autonucleación. La T_s ideal se define como la temperatura que causa la mayor autonucleación sin evidencias de recocido (i.e., la menor temperatura del dominio II). La T_s ideal elegida como T_s inicial en los ensayos de SSA para todos los materiales fue de 155,5 °C, correspondiente a la *c*-PLLA. De esta manera, para todas las muestras la primera temperatura T_s (es decir, T_s ideal) solo puede causar autonucleación y nunca recocido. Se aplicaron un total de 10 ciclos, como se explica en el capítulo 3 de la parte experimental.

La figura 5.25a muestra los barridos de calentamiento finales después de que se realizara el SSA. Las líneas verticales indican los valores de las temperaturas (T_s) utilizadas para el fraccionamiento.

Todas las muestras presentan un cierto fraccionamiento térmico y por lo tanto una distribución de picos de fusión correspondientes a diversos tamaños lamelares que funden a distintas temperaturas tras el proceso de SSA. La técnica de SSA es particularmente sensible a defectos que puedan interrumpir las secuencias cristalizables. Como los PLAs lineales no tienen ramas u otros defectos a lo largo de la cadena, se espera que se fraccionen solo por efecto de su distribución de pesos moleculares. En el caso de las PLAs cíclicas, el grupo que une las cadenas cuando se hace la reacción click (grupo azida) es un defecto que solo puede ubicarse en las zonas amorfas de la muestra, pero es un solo grupo por molécula, por lo que su impacto sobre el fraccionamiento molecular será reducido. En todos los casos presentados en la figura 5.25a, las muestras se lograron fraccionar adecuadamente.

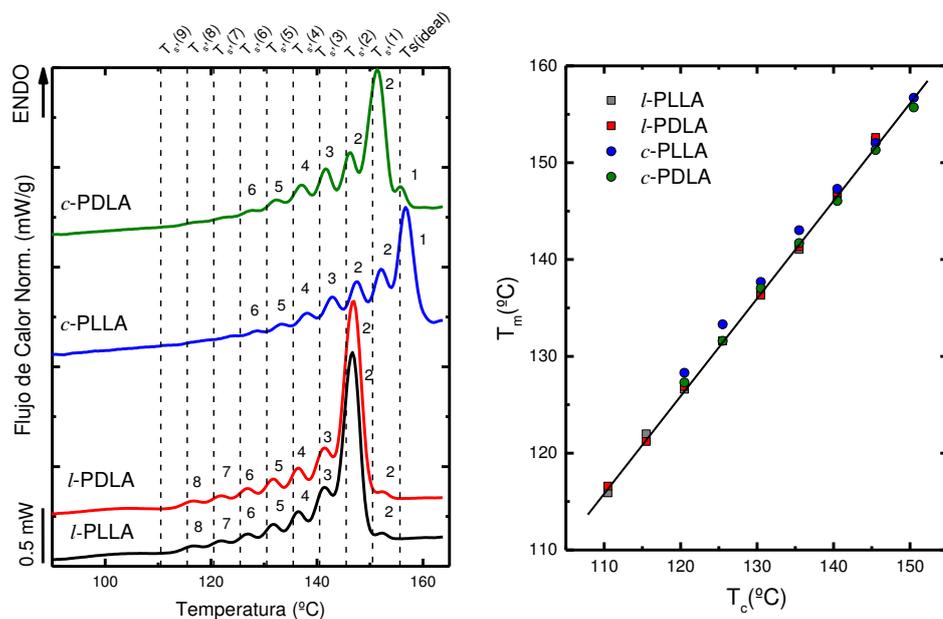


Figura 5. 25. SSA de PLA cíclicos y lineales (a) Ventana de fraccionamiento de 5°C y (b) T_m registradas en picos de SSA en (b) ventanas de fraccionamiento de 5°C con ajuste lineal.

Hay que recordar que la T_s ideal no produce ningún recocido. De tal manera que la fracción térmica 1 correspondiente al pico de fusión 1 se refiere a una población recocida producida principalmente durante el tiempo de espera de cinco minutos a la $T_{s,1}$, aunque pasos sucesivos podrían tener también alguna influencia limitada en el tamaño de la fracción. El pico de fusión 2 fue producido por $T_{s,2}$ y así sucesivamente.

Es interesante observar en la figura 5.25 a) que solo las muestras cíclicas muestran la fracción más alta o pico de fusión 1. Por lo tanto la temperatura $T_{s,1}$ solo fue capaz de causar recocido en las muestras con topología cíclica. La fracción 2 o el pico de fusión 2 está presente en todas las muestras, ya tengan topología lineal o cíclica.

Figura 5.25 b) muestra la relación lineal esperada entre los valores T_m de las fracciones, picos de fusión 1 a 6, frente las temperaturas T_s seleccionadas.⁴⁴

Los experimentos de SSA muestran que los PLA cíclicos muestran una mayor capacidad de recocido en comparación con los análogos lineales. Esto es destacable, ya que las cadenas *l*-PLA podrían extenderse teóricamente el doble en comparación a la máxima longitud de cadenas *c*-PLA en cadenas de idéntica longitud. Por lo tanto, tienen el potencial de producir cristales más gruesos cerca de las condiciones en equilibrio. Pero

bajo los parámetros SSA empleados en este punto (donde dominan factores cinéticos), calcularemos los valores de espesor lamelar correspondientes a las PLA cíclicas y lineales bajo estas condiciones y las compararemos con la longitud de la cadena extendida en el cristal.

La longitud correspondiente a la cadena extendida (L) de un PLA se ha demostrado que se puede calcular mediante la siguiente ecuación, deducida a partir de los datos cristalográficos del empaquetamiento de las cadenas (en su conformación de más baja energía) en la celdilla cristalina tipo α :⁴⁹

$$L_{extendida} = \frac{N \times c}{10}$$

donde N es el grado de polimerización, que viene dado por $N = M/M_{UR}$, M será el peso molecular de la muestra a analizar y M_{UR} el peso molecular de la unidad repetitiva, 72.06 g mol⁻¹. El parámetro c corresponde a la dimensión de la celda unitaria cristalina en el sentido de la cadena, y 10 por el número de unidades repetitivas en el eje de la cadena. De esta ecuación se obtiene que la longitud de la cadena extendida (L) tiene un valor de 41 nm.

Por otro lado, se calcula el espesor lamelar de las muestras tras el tratamiento de SSA, a partir de los valores de fusión (T_m) correspondientes a la fracción de los cristales más gruesos, pico de fusión 1, i.e., 156,7 °C y 155,7 °C para las muestras cíclicas, *c*-PLLA y *c*-PDLA, y pico de fusión 2 para las lineales, i.e., 152,4 °C y 152,6 °C. Mediante el ajuste de la ecuación de Gibbs-Thomson (figura 5.17 y ecuación 5.3) se ha podido relacionar estos valores de temperatura de fusión con sus respectivos valores de espesor lamelar que son de 24, 25, 25 y 23 nm para *l*-PLLA, *l*-PDLA, *c*-PLLA y *c*-PDLA, respectivamente. Los valores de los cristales de PLA cíclicos muestran más recocido y funden a temperaturas más altas, pero los espesores lamelares que presentan los cristales tienen el mismo grosor para las dos topologías, dado que la ecuación de Gibbs-Thomson tiene en cuenta la influencia del valor de T_m^o , el cual es diferente para las PLA cíclicas y lineales. Por lo tanto, la diferencia del punto de fusión tras el estudio de SSA no corresponde con

una diferencia en el espesor lamelar sino del subenfriamiento, los resultados se asemejan a lo explicado en la figura 5.18.

Si comparamos los valores de espesores lamelares, observamos que aproximadamente son la mitad de los valores de longitud de cadena extendida (L) figura 5.26a. Por lo tanto, en las muestras cíclicas las cadenas se encuentran totalmente extendidas, ya que al tratarse de una topología cíclica la cadena totalmente extendida corresponde a la mitad que la de su análogo lineal (figura 5.26c). Sin embargo, la topología lineal pudiendo ser capaz de alcanzar la conformación de cadena extendida, según los valores, por lo menos presenta un pliegue, no siendo capaz de extenderse totalmente, sino hasta la mitad (figura 5.26b). Por lo tanto, una vez más, la menor densidad de enredos de las cadenas cíclicas probablemente desempeñe un papel importante para facilitar que la cadena se extienda.

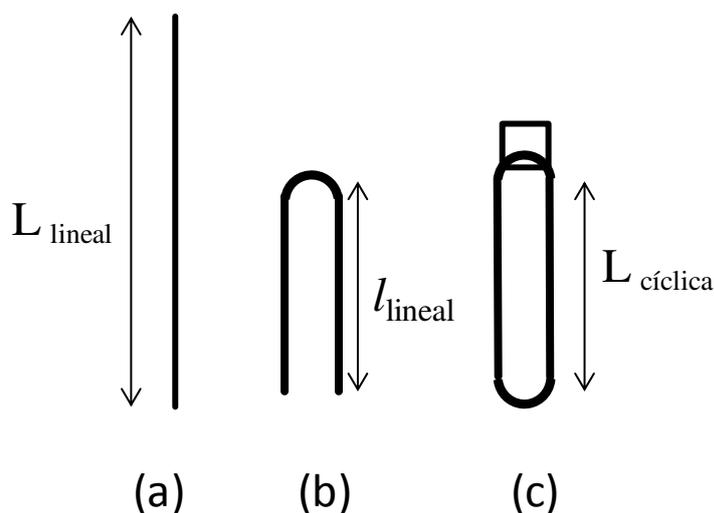


Figura 5.26. a)

Perez et al.¹³ reportaron resultados similares para PCL cíclicas y lineales con pesos moleculares de 2 y 7,5 kg/mol. Evidenciaron que al aumentar el M_n las diferencias en el proceso SSA son menores.

5.10. Apéndice

Tabla 5.5. Resultados de Teoría de Avrami para PLLA lineales y cíclicos y PDLA lineales y cíclicos.

Muestra	Tc (°C)	n	K (min ⁻ⁿ)	$\tau_{1/2 T_{eo}}$ (min)	$\tau_{1/2 Exp}$ (min)	R ²
<i>l</i> -PLLA	96	1.75	2.38·10 ⁻²	6.85	6.06	0.9991
	98	2.18	1.81·10 ⁻²	5.32	5.2	1
	100	2.16	1.98·10 ⁻²	5.19	4.95	0.9996
	102	2.12	3.60·10 ⁻²	4.03	3.88	0.9999
	104	2.18	3.99·10 ⁻²	3.71	3.63	0.9999
	106	2.44	4.24·10 ⁻²	3.14	3.23	0.9997
	108	2.46	4.34·10 ⁻²	3.08	3.15	1
	110	2.59	4.04·10 ⁻²	2.99	3.06	1
	112	2.47	3.85·10 ⁻²	3.22	3.13	0.9994
	114	2.55	2.54·10 ⁻²	3.66	3.55	0.9995
	116	2.58	1.72·10 ⁻²	4.18	4.11	0.9998
	118	2.32	1.53·10 ⁻²	5.15	4.96	0.9993
120	3.03	2.00·10 ⁻³	6.89	6.96	1	
<i>l</i> -PDLA	96	1.88	1.77·10 ⁻²	7.02	6.95	0.9999
	98	1.85	3.18·10 ⁻²	5.28	5.33	0.9999
	100	1.93	4.66·10 ⁻²	4.05	4.25	0.9995
	102	2.01	6.09·10 ⁻²	3.35	3.66	0.9989
	104	2.04	8.83·10 ⁻²	2.75	3.08	0.9989
	106	2.3	8.88·10 ⁻²	2.44	2.81	0.9992
	108	2.37	1.11·10 ⁻¹	2.17	2.43	0.9996
	110	2.29	1.07·10 ⁻¹	2.26	2.41	1
112	2.4	7.99·10 ⁻²	2.45	2.55	0.9999	

	114	2.43	$5.79 \cdot 10^{-2}$	2.77	2.83	0.9999
	116	2.25	$4.30 \cdot 10^{-2}$	3.44	3.36	0.9992
	118	2.31	$2.96 \cdot 10^{-2}$	3.91	3.85	0.9998
	120	2.19	$2.19 \cdot 10^{-2}$	4.84	4.68	0.9994
	100	2.05	$4.64 \cdot 10^{-2}$	3.74	3.78	0.9999
	102	2.09	$6.10 \cdot 10^{-2}$	3.2	3.25	0.9999
	104	2.12	$8.00 \cdot 10^{-2}$	2.77	2.83	0.9999
	106	2.14	$1.05 \cdot 10^{-1}$	2.41	2.45	0.9999
	108	2.2	$1.23 \cdot 10^{-1}$	2.19	2.23	1
	110	2.14	$1.59 \cdot 10^{-1}$	1.98	2	1
	112	2.17	$1.72 \cdot 10^{-1}$	1.90	1.90	1
	114	2.2	$1.86 \cdot 10^{-1}$	1.81	1.81	1
c-PLLA	116	2.15	$1.93 \cdot 10^{-1}$	1.81	1.76	0.9999
	118	2.17	$1.93 \cdot 10^{-1}$	1.80	1.75	0.9999
	122	2.06	$1.92 \cdot 10^{-1}$	1.86	1.76	0.9996
	124	2.09	$1.85 \cdot 10^{-1}$	1.88	1.78	0.9995
	126	2.12	$1.65 \cdot 10^{-1}$	1.97	1.86	0.9995
	128	2.09	$1.31 \cdot 10^{-1}$	2.21	2.08	0.9995
	130	2.03	$9.55 \cdot 10^{-2}$	2.65	2.46	0.9993
	135	1.63	$5.08 \cdot 10^{-2}$	4.95	4.48	0.9992
	100	2.4	$6.87 \cdot 10^{-2}$	2.54	2.5	0.9999
	102	2.6	$8.25 \cdot 10^{-2}$	2.27	2.25	0.9999
	104	2.49	$1.31 \cdot 10^{-1}$	1.95	1.9	0.9998
	106	2.62	$1.54 \cdot 10^{-1}$	1.77	1.75	0.9998
	108	2.62	$2.03 \cdot 10^{-1}$	1.6	1.56	0.9998
	110	2.61	$2.52 \cdot 10^{-1}$	1.47	1.43	0.9998
c-PDLA						

Influencia de la topología cíclica vs lineal en homopolímeros P(D)LLA

112	2.59	$3.05 \cdot 10^{-1}$	1.37	1.33	0.9998
114	2.56	$3.42 \cdot 10^{-1}$	1.31	1.26	0.9997
130	2.27	$1.61 \cdot 10^{-1}$	1.9	1.8	0.9994
135	1.19	$8.25 \cdot 10^{-2}$	2.91	2.71	0.9992

Tabla 5.6. Valores obtenidos por medio de la teoría de L-H, para los diferentes valores de T_m° . Parámetro proporcional a la barrera energética para la nucleación secundaria (Kg^τ), energía superficial de pliegue (σ_e), energía libre interfacial lateral (σ) trabajo hecho por la cadena para realizar un pliegue (q).

a) T_m° Hoffman-Weeks

Material	Kg^τ [K^2]	σ [erg/cm ²]	σ_e [erg/cm ²]	$q \cdot 10^{13}$ [erg]	R^2
<i>l</i> -PLLA	$6.17 \cdot 10^4$	3.91	41,60	1,91	0.9947
<i>l</i> -PDLA	$6.30 \cdot 10^4$	3.91	42,23	1,94	0.9873
<i>c</i> -PLLA	$6.00 \cdot 10^4$	2.86	39,32	1,80	0.9925
<i>c</i> -PDLA	$5.82 \cdot 10^4$	2.86	38.12	1,75	0.9884

b) T_m° Gibbs- Thomson

Material	Kg^τ [K^2]	σ [erg/cm ²]	σ_e [erg/cm ²]	$q \cdot 10^{13}$ [erg]	R^2
<i>l</i> -PLLA	$1.21 \cdot 10^5$	3.91	79.16	3.63	0.9870
<i>l</i> -PDLA	$1.11 \cdot 10^5$	3.91	72.81	3.34	0.9801
<i>c</i> -PLLA	$8.34 \cdot 10^4$	2.86	54.46	3.50	0.9969
<i>c</i> -PDLA	$8.27 \cdot 10^4$	2.86	53.42	3.45	0.9939

c) T_m° Strobl

Material	Kg^τ [K^2]	σ [erg/cm ²]	σ_e [erg/cm ²]	$q \cdot 10^{13}$ [erg]	R^2
<i>l</i> -PLLA	$8.64 \cdot 10^4$	3.91	57.43	2.64	0.9911
<i>l</i> -PDLA	$7.06 \cdot 10^4$	3.91	47.16	2.16	0.9859
<i>c</i> -PLLA	$6.00 \cdot 10^4$	2.86	39.32	1.80	0.9925
<i>c</i> -PDLA	$5.09 \cdot 10^4$	2.86	33.53	1.54	0.9857

d) $T_{m, final} = T_m^o$

Material	Kg^{τ} [K ²]	σ [erg/cm ²]	σ_e [erg/cm ²]	$q \cdot 10^{13}$ [erg]	R ²
l-PLLA	$7.34 \cdot 10^4$	3.91	49.21	2.26	0.9929
l-PDLA	$6.30 \cdot 10^4$	3.91	42.23	1.94	0.9873
c-PLLA	$4.60 \cdot 10^4$	2.86	30.42	1.40	0.9860
c-PDLA	$4.41 \cdot 10^4$	2.86	29.20	1.34	0.9821

e) $T_{m, final, SSA} = T_m^o$

Material	Kg^{τ} [K ²]	σ [erg/cm ²]	σ_e [erg/cm ²]	$q \cdot 10^{13}$ [erg]	R ²
l-PLLA	$9.57 \cdot 10^4$	3.91	63.27	2.90	0.9899
l-PDLA	$8.31 \cdot 10^4$	3.91	55.08	2.53	0.9838
c-PLLA	$6.38 \cdot 10^4$	2.86	41.69	1.91	0.9936
c-PDLA	$5.82 \cdot 10^4$	2.86	38.12	1.75	0.9884

Tabla 5.7. Valores obtenidos por medio de la teoría de L-H, para diferentes valores de T_m^o . Parámetro proporcional a la barrera energética para la nucleación secundaria (Kg^G), energía superficial de pliegue (σ_e), energía libre interfacial lateral (σ) trabajo hecho por la cadena para realizar un pliegue (q).

a) T_m^o Hoffman-Weeks

Material	Kg^G [K ²]	σ [erg/cm ²]	σ_e [erg/cm ²]	$q \cdot 10^{13}$ [erg]	R ²
l-PLLA	$2.81 \cdot 10^4$	3.91	18.97	0.87	0.9790
l-PDLA	$3.34 \cdot 10^4$	3.91	22.43	1.03	0.9938
c-PLLA	$7.04 \cdot 10^4$	2.86	46.15	2.12	0.9974
c-PDLA	$6.42 \cdot 10^4$	2.86	42.09	1.93	0.9903

b) T_m° Gibbs- Thomson

Material	$Kg^G [K^2]$	σ [erg/cm ²]	σ_e [erg/cm ²]	$q \cdot 10^{13}$ [erg]	R^2
<i>l</i> -PLLA	$6.25 \cdot 10^4$	3.91	41.08	1.89	0.9951
<i>l</i> -PDLA	$6.86 \cdot 10^4$	3.91	44.88	2.06	0.9994
<i>c</i> -PLLA	$9.11 \cdot 10^4$	2.86	60.05	2.76	0.9978
<i>c</i> -PDLA	$8.80 \cdot 10^4$	2.86	56.89	2.61	0.9941

c) T_m° Strobl

Material	$Kg^G [K^2]$	σ [erg/cm ²]	σ_e [erg/cm ²]	$q \cdot 10^{13}$ [erg]	R^2
<i>l</i> -PLLA	$3.92 \cdot 10^4$	3.91	26.15	1.20	0.9880
<i>l</i> -PDLA	$4.49 \cdot 10^4$	3.91	29.81	1.37	0.9979
<i>c</i> -PLLA	$6.70 \cdot 10^4$	2.86	44.02	2.02	0.9973
<i>c</i> -PDLA	$5.72 \cdot 10^4$	2.86	37.63	1.73	0.9883

d) $T_{m,final} = T_m^\circ$

Material	$Kg^G [K^2]$	σ [erg/cm ²]	σ_e [erg/cm ²]	$q \cdot 10^{13}$ [erg]	R^2
<i>l</i> -PLLA	$7.23 \cdot 10^4$	3.91	24.26	1.11	0.9863
<i>l</i> -PDLA	$6.10 \cdot 10^4$	3.91	22.43	1.03	0.9938
<i>c</i> -PLLA	$7.35 \cdot 10^4$	2.86	37.95	1.74	0.9969
<i>c</i> -PDLA	$7.56 \cdot 10^4$	2.86	33.40	1.53	0.9858

e) $T_{m, final, SSA} = T_m^o$

Material	$Kg^G [K^2]$	$\sigma [erg/cm^2]$	$\sigma_e [erg/cm^2]$	$q \cdot 10^{13} [erg]$	R^2
<i>l</i> -PLLA	$5.19 \cdot 10^4$	3.91	34.30	1.57	0.9929
<i>l</i> -PDLA	$4.80 \cdot 10^4$	3.91	31.79	1.46	0.9984
<i>c</i> -PLLA	$7.39 \cdot 10^4$	2.86	48.33	2.22	0.9975
<i>c</i> -PDLA	$6.42 \cdot 10^4$	2.86	42.09	1.93	0.9903

5.11. Bibliografía

1. W. H. Binder and R. Sachsenhofer, *Macromolecular Rapid Communications*, 2007, **28**, 15-54.
2. W. H. Binder and R. Sachsenhofer, *Macromolecular Rapid Communications*, 2008, **29**, 952-981.
3. C. Barner-Kowollik and A. J. Inglis, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2009, **210**, 987-992.
4. D. E. Lonsdale, C. A. Bell and M. J. Monteiro, *Macromolecules*, 2010, **43**, 3331-3339.
5. J. N. Hoskins and S. M. Grayson, *Macromolecules*, 2009, **42**, 6406-6413.
6. B. A. Laurent and S. M. Grayson, *Journal of the American Chemical Society*, 2006, **128**, 4238-4239.
7. D. Geiser and H. Höcker, *Macromolecules*, 1980, **13**, 653-656.
8. R. Liénard, Josse, T., De Winter, J., Dubois, F., Gerbaux, P., Coulembier, O., *Journal*, 2017, **62**, n 4, 283-290.
9. A. Kowalski, A. Duda and S. Penczek, *Macromolecules*, 1998, **31**, 2114-2122.
10. P. Ruggli, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1912, **392**, 92-100.
11. K. Ziegler, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 1934, **67**, A139-A149.
12. T. Josse, J. De Winter, P. Dubois, O. Coulembier, P. Gerbaux and A. Memboeuf, *Polymer Chemistry*, 2015, **6**, 64-69.
13. R. A. Pérez, M. E. Córdova, J. V. López, J. N. Hoskins, B. Zhang, S. M. Grayson and A. J. Müller, *Reactive and Functional Polymers*, 2014, **80**, 71-82.
14. H. H. Su, H. L. Chen, A. Díaz, M. T. Casas, J. Puiggali, J. N. Hoskins, S. M. Grayson, R. A. Pérez and A. J. Müller, *Polymer (United Kingdom)*, 2013, **54**, 846-859.
15. J. Cooke, K. Viras, G. E. Yu, T. Sun, T. Yonemitsu, A. J. Ryan, C. Price and C. Booth, *Macromolecules*, 1998, **31**, 3030-3039.
16. M. E. Córdova, A. T. Lorenzo, A. J. Müller, J. N. Hoskins and S. M. Grayson, *Macromolecules*, 2011, **44**, 1742-1746.
17. J.-R. Sarasua, R. E. Prud'homme, M. Wisniewski, A. Le Borgne and N. Spassky, *Macromolecules*, 1998, **31**, 3895-3905.
18. Y. Wang and J. F. Mano, *European Polymer Journal*, 2005, **41**, 2335-2342.
19. N. Sugai, S. Asai, Y. Tezuka and T. Yamamoto, *Polymer Chemistry*, 2015, **6**, 3591-3600.
20. E. J. Shin, A. E. Jones and R. M. Waymouth, *Macromolecules*, 2012, **45**, 595-598.
21. P. Pan, W. Kai, B. Zhu, T. Dong and Y. Inoue, *Macromolecules*, 2007, **40**, 6898-6905.
22. R. J. Young and P. A. Lovell, *Introduction to Polymers, Second Edition*, Taylor & Francis, 1991.

23. Y. Tezuka, T. Ohtsuka, K. Adachi, R. Komiya, N. Ohno and N. Okui, *Macromolecular Rapid Communications*, 2008, **29**, 1237-1241.
24. K. Hur, R. G. Winkler and D. Y. Yoon, *Macromolecules*, 2006, **39**, 3975-3977.
25. V. Arrighi, S. Gagliardi, A. C. Dagger, J. A. Semlyen, J. S. Higgins and M. J. Shenton, *Macromolecules*, 2004, **37**, 8057-8065.
26. J. Suzuki, A. Takano and Y. Matsushita, *Journal of Chemical Physics*, 2008, **129**.
27. H. Takeshita, M. Poovarodom, T. Kiya, F. Arai, K. Takenaka, M. Miya and T. Shiomi, *Polymer (United Kingdom)*, 2012, **53**, 5375-5384.
28. T. Kitahara, S. Yamazaki and K. Kimura, *Kobunshi Ronbunshu*, 2011, **68**, 694-701.
29. J. M. Schultz, *Polymer Crystallization: The Development of Crystalline Order in Thermoplastic Polymers.*, Oxford, Oxford University Press, 2001.
30. G. B. McKenna, B. J. Hostetter, N. Hadjichristidis, L. J. Fetters and D. J. Plazek, *Macromolecules*, 1989, **22**, 1834-1852.
31. J. Roovers, *Macromolecules*, 1985, **18**, 1359-1361.
32. G. B. McKenna, G. Hadziioannou, P. Lutz, G. Hild, C. Strazielle, C. Straupe, P. Rempp and A. J. Kovacs, *Macromolecules*, 1987, **20**, 498-512.
33. D. J. Orrah, J. A. Semlyen and S. B. Ross-Murphy, *Polymer*, 1988, **29**, 1452-1454.
34. A. Izuka, H. H. Winter and T. Hashimoto, *Macromolecules*, 1992, **25**, 2422-2428.
35. U. W. Gedde, *Polymer physics*, Chapman & Hall, London; New York, 1995.
36. G. Strobl, in *Progress in Understanding of Polymer Crystallization*, eds. G. Reiter and G. R. Strobl, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007, pp. 481-502.
37. K. Madhavan Nampoothiri, N. R. Nair and R. P. John, *Bioresource Technology*, 2010, **101**, 8493-8501.
38. A. G. M. L. Lu, "Poly(lactic acid)," in *Polymer Data Handbook*, 1999.
39. M. Muthukumar, in *Progress in Understanding of Polymer Crystallization*, eds. G. Reiter and G. R. Strobl, Springer Berlin Heidelberg, 2007, pp. 1-18.
40. B. Fillon, A. Thierry, J. C. Wittmann and B. Lotz, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1993, **31**, 1407-1424.
41. B. Fillon, B. Lotz, A. Thierry and J. C. Wittmann, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1993, **31**, 1395-1405.
42. A. T. Lorenzo, M. L. Arnal, J. J. Sánchez and A. J. Müller, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2006, **44**, 1738-1750.
43. B. Fillon, J. C. Wittmann, B. Lotz and A. Thierry, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1993, **31**, 1383-1393.
44. A. J. Müller and M. L. Arnal, *Progress in Polymer Science*, 2005, **30**, 559-603.
45. A. J. Müller, Z. H. Hernández, M. L. Arnal and J. J. Sánchez, *Polymer Bulletin*, 1997, **39**, 465-472.
46. M. L. Arnal, V. Balsamo, G. Ronca, A. Sánchez, A. J. Müller, E. Cañizales and C. Urbina de Navarro, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, **59**, 451-470.

47. A. T. Lorenzo, M. L. Arnal, A. J. Müller, A. Boschetti de Fierro and V. Abetz, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2006, **207**, 39-49.
48. A. J. Müller, A. T. Lorenzo and M. L. Arnal, *Macromolecular Symposia*, 2009, **277**, 207-214.
49. S. Sasaki and T. Asakura, *Macromolecules*, 2003, **36**, 8385-8390.

Capítulo 6

*Copolímeros cíclicos de PCL-*b*-PLA*

6.1	Introducción	197
6.2	Síntesis y caracterización de los copolímeros cíclicos	197
6.2.1	Síntesis de los precursores lineales	197
6.2.2	Preparación de los copolímeros cíclicos (PCL- <i>b</i> -PL(D)LA)	197
6.3	Cristalización no isoterma de los copolímeros lineales y cíclicos PCL-<i>b</i>-PLA	203
6.4	Morfología de los copolímeros lineales y cíclicos	210
6.5	Bibliografía	213

6.1 Introducción

En este capítulo de la tesis doctoral seguiremos estudiando la influencia de la topología de la cadena, i.e., la comparación entre los polímeros cíclicos y lineales. Pero en este caso, los materiales a estudiar serán los copolímeros poli (ϵ caprolactona-*b*-lactida). Mediante la colaboración con el grupo de Olivier Coulembier, se llevó a cabo la síntesis de estos materiales, para su posterior análisis y caracterización mediante rayos-X, DSC y MOLP.

6.2 Síntesis y caracterización de los copolímeros cíclicos

6.2.1 Síntesis de los precursores lineales

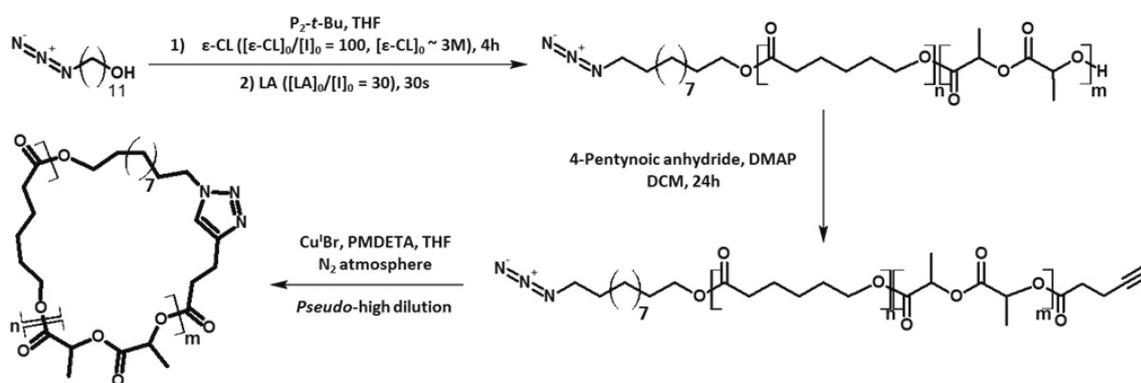
Dentro de una cámara de guantes se introdujeron en un vial 1-terc-butil-2,2,4,4,4-pentakis(dimetilamino)-2⁵,4⁵-catenadi(fosfaceno) (P₂-*t*-Bu) (33 mg; 0,09 mmol ; 1 equivalente), 11-azido-1-undecanol (19,2 μ L ; 0,09 mmol ; 1 equivalente), THF (2 mL) y ϵ -caprolactona (1 mL ; 9 mmol ; 100 equivalentes) y se dejó bajo agitación durante 4 horas para conseguir una conversión de alrededor del 40 %. Después, se inyectó una solución de L o D-lactida (390 mg, 2,7 mmol, 30 equivalentes) en 1 ml de THF. Una vez transcurridos 30 segundos la polimerización se interrumpió con ácido benzoico. El copolímero sintetizado se recuperó por precipitación en metanol, para obtener α -azida ω -hidroxi-PCL-*b*-PDLA o el esteroisómero PCL-*b*-PLLA.

A continuación, dichos copolímeros lineales se funcionalizaron en el extremo de cadena ω mediante anhídrido pentiónico, para obtener el precursor lineal α -azida ω -alquino-PCL-*b*-PDLA o PCL-*b*-PLLA, como se observa en el esquema 6.1.¹

6.2.2 Preparación de los copolímeros cíclicos (PCL-*b*-PL(D)LA)

La síntesis de los copolímeros cíclicos se realizó en una cámara de guantes, para evitar el contacto con el oxígeno. Para ello, se inyectó con la ayuda de una pipeta durante 50 minutos, una solución del precursor lineal α -azida ω -alquino- PCL-*b*-PL(D)LA (25 mg, 2,8.10⁻⁶ mol, 1 equivalente) en THF (1 ml) sobre una solución de Cu(I)Br (48 mg, 120 equiva-

lentes) y PMDETA (pentametildietilentriamina) (140 μ L, 240 equivalentes) en THF en agitación. Una vez terminada la adición del precursor lineal, el THF se dejó evaporar y el producto bruto se disolvió en diclorometano antes de extraerse dos veces con una solución saturada de NaHSO₄. Por último, la fase orgánica se secó sobre MgSO₄, se filtró y se concentró antes de precipitarlo en heptano. El procedimiento de la síntesis de copolímeros dibloque PCL-*b*-PLA cíclicos se resume en el esquema 6.1.



Esquema 6.1. Vía de síntesis aplicada a la formación de copolímeros cíclicos de PCL-*b*-P(D)LLA.

La estrategia que se ha descrito para obtener copolímeros cíclicos PCL-*b*-PDLA y PCL-*b*-PLLA bien definidos se basa en el enfoque de cierre de anillo unimolecular, el cual implica la preparación de copolímeros lineales heterodifuncionales PCL-*b*-P(D)LLA bien definidos.

Teniendo en cuenta que la reacción de cicloadición 1,3 dipolar de Huisgen representa una técnica eficiente para la ciclación de estructuras lineales,²⁻⁵ se prepararon α -azida ω -alquino- PCL-*b*-PDLA lineales bien definidos a través de la adaptación de la estrategia desarrollada por Hadjichristidis y cols.⁶ Como se ha descrito anteriormente estos dibloques se obtuvieron por copolimerización secuencial de ambos monómeros ϵ -caprolactona (CL) y lactida (LA) a partir del iniciador de 11-azido-1-undecanol y como catalizador la base de fosfaceno P_2 -*t*-Bu.

Las caracterizaciones estructurales y moleculares de los copolímeros lineales y cíclicos se llevaron a cabo mediante GPC y RMN, con la ayuda del Prof. Olivier Coulembier. Los resultados más relevantes se presentan a continuación.

Los pesos moleculares obtenidos por GPC y RMN de ambos copolímeros PCL-*b*-PDLA y PCL-*b*-PLLA, tanto lineales (*l*-PCL-*b*-PDLA; *l*-PCL-*b*-PLLA) como cíclicos (*c*-PCL-*b*-PDLA; *c*-PCL-*b*-PLLA) se resumen en la tabla 6.1.

La relativa estrecha polidispersidad que presentaron todas las muestras en los análisis de cromatografía de exclusión molecular (GPC) permitió demostrar el control de las reacciones ($\mathcal{D}_M \leq 1.5$)(véase tabla 6.1).

Tabla 6.1. Caracterización molecular de los copolímeros PCL-*b*-PLA lineales y cíclicos.

Polímero	M_n^{NMR} PCL block	M_n^{NMR} PLA block	M_n^{SEC}	\mathcal{D}_M
<i>l</i> -PCL- <i>b</i> -PLLA	4700	4300	14850	1,21
<i>c</i> -PCL- <i>b</i> -PLLA	4700	4200	11700	1,57
<i>l</i> -PCL- <i>b</i> -PDLA	4600	4500	14250	1,25
<i>c</i> -PCL- <i>b</i> -PDLA	4450	4800	11000	1,47

Por otro lado, los análisis de RMN- ^{13}C de uno de los copolímeros lineales *l*-PCL-*b*-PLLA, que se presentan en la figura 6.1 evidenciaron la estructura en bloque de los copolímeros ya que presentan únicamente dos señales en la región del carbonilo a 173,7 y 169,7 ppm, aproximadamente. Esto confirma, que solo dos especies de enlaces ester están presentes en el polímero sintetizado, CL-CL y LA-LA, indicados con las letras *a* y *g* en el espectro de carbono de la figura 6.1. El espectro de RMN- ^{13}C del esteroisómero D, es decir, el copolímero lineal *l*-PCL-*b*-PDLA, no se presenta debido a que presenta las mismas señales.

Además, a los copolímeros lineales α -azida ω -hidroxi- PCL-*b*-PLA se les realizaron análisis de RMN- 1H para confirmar la síntesis bien definida de estos copolímeros lineales dibloque. En la figura 6.2 se presenta el espectro de 1H del *l*-PCL-*b*-PLLA y como se ha mencionado antes para el esteroisómero D el resultado es similar.

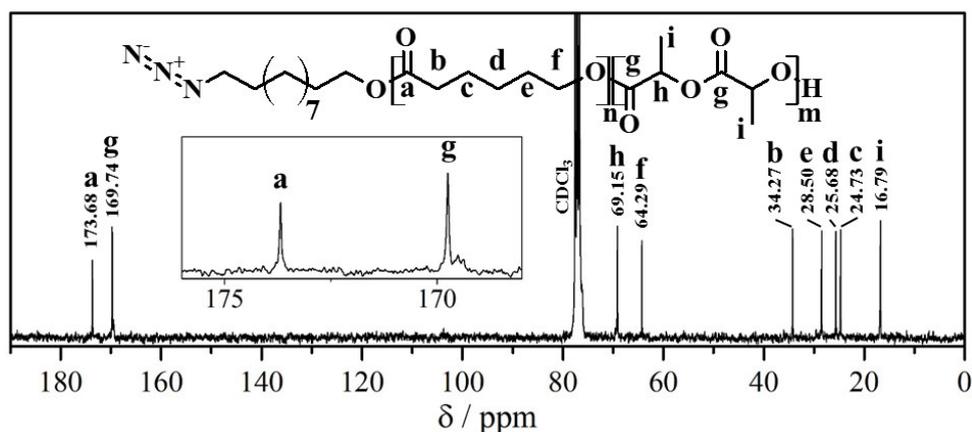


Figura 6.1. Análisis de RMN-¹³C del copolímeros dibloque de l-PCL-b-PLLA.

En el espectro de protón, se observan las señales características del protón caproilo, señalado con la letra h (H_h) y lactoilo con la letra i (H_i) pertenecientes a la unidad repetitiva de cada copolímero. También se observa una señal a 4,35 ppm que pertenece al protón del grupo terminal de hidroxí metenilo del bloque PLA (H_i'?). El resto de señales se relacionan con sus correspondientes protones como se observa en la figura 6.2.⁷

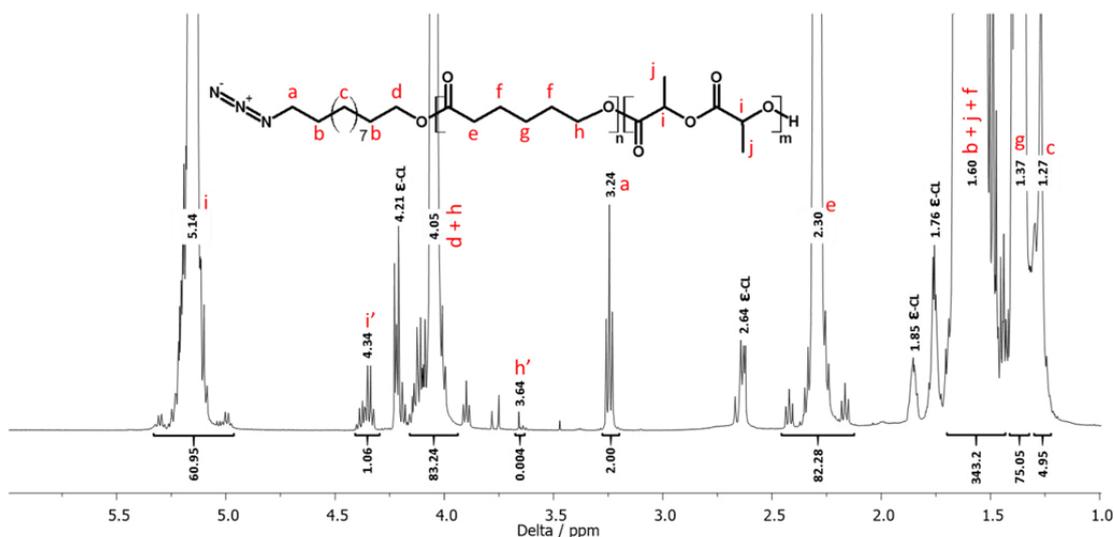


Figura 6.2. Espectro de RMN-¹H del copolímero l-PCL-b-PLLA. En CDCl₃, 21 °C y 300 MHz.

Al comparar las intensidades integrales, se comprobó que las masas molares de las secuencias de PCL y PLA se correspondían con las que se querían obtener en las condiciones utilizadas en la síntesis. Esto demuestra el control del proceso (véase tabla 6.1).

Con todo esto queda confirmada la síntesis bien definida de los copolímeros lineales di-bloque (*l*-PCL-*b*-PDLA; *l*-PCL-*b*-PLLA), que será el material que se utilizará para conocer la influencia de la topología de cadena en la cristalización.

La reacción del grupo terminal hidroxilo de *l*-PCL-*b*-P(D)LLA con anhídrido pentónico proporcionó los copolímeros funcionales deseados, que se analizaron por medio de RMN, y el resultado se presenta en la figura 6.3 a). El análisis de RMN-¹H reveló la desaparición de la señal del grupo terminal de hidroxilo metenilo inicialmente presente a 4,3 ppm (figura 6.2) y la presencia de nuevas señales que se presentaban a 2,63, 2,51 y 1,97 ppm atribuidas a los protones del nuevo grupo pentinoico terminal, confirmando la funcionalización del grupo terminal para la posterior ciclación de los copolímeros, bajo las condiciones diluidas de Ruggli-Ziegler.^{8,9}

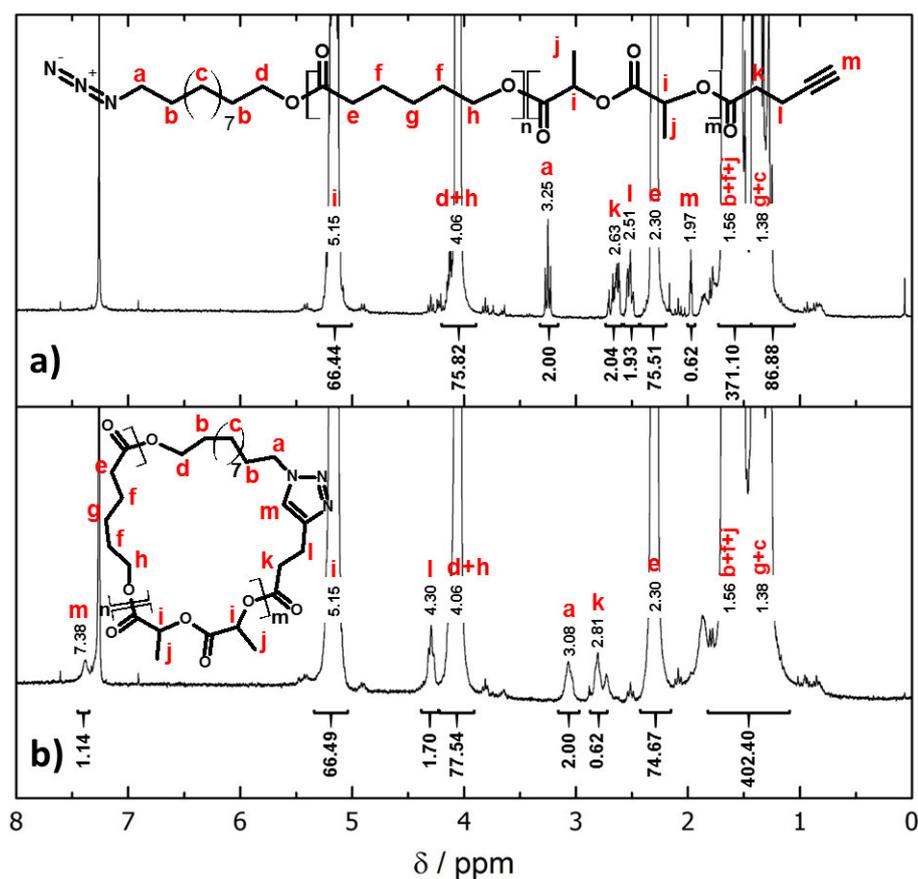


Figura 6.3. Espectro de RMN-¹H de a) α -azida ω -alquino-PCL-*b*-PLLA y b) su copolímero cíclico homólogo.

Tras la obtención de los copolímeros cíclicos se confirmará la nueva topología de cadena mediante el análisis de RMN-¹H. En la figura 6.3 b) se exhibe el espectro del *c*-PCL-*b*-PLLA, en el que se demuestra la correcta formación de los productos cíclicos por la desaparición del protón del metenil petinoico y el desplazamiento de la señal de los protones de metilen azida de 3.25 ppm a 3.08 ppm. Además, es importante destacar que las condiciones “clic” experimentales no modificaron la estructura en bloque de los copolímeros cíclicos generados, como se observa en la tabla 6.1 y en el espectro de carbono de la figura 6.4, en la que de nuevo se observan dos señales en la región del carbonilo en aproximadamente 173,7 y 169,7 ppm que corresponden a los ésteres que se presentan en los diferentes bloques, CL-CL y LA-LA, señalizados con las letras *a* y *g*.

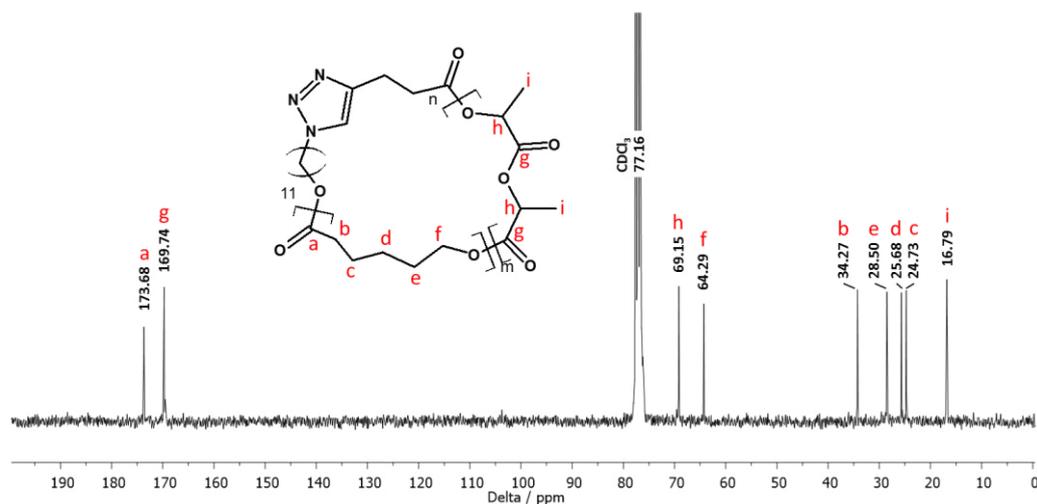


Figura 6.4. Analisis de RMN-¹³C del copolímeros dibloque de *l*-PCL-*b*-PLLA.

Por último, una evidencia directa de la eficacia de ciclación puede proporcionarse fácilmente mediante análisis de GPC, como se muestra en la figura 6.5 para *c*-PCL-*b*-PDLA y *c*-PCL-*b*-PLLA y sus homólogos lineales. Una reacción de ciclación conduce a una estructura más compacta que da como resultado un volumen hidrodinámico más pequeño, por consiguiente, los polímeros cíclicos muestran mayor tiempo de retención.¹⁰ Por lo tanto, si observamos la figura 6.5 los tiempos de retención de GPC de *c*-PCL-*b*-PLAs son mayores en comparación con sus homólogos lineales como era de esperar. Por lo que estos resultados verifican la eficacia de la reacción de cicloadición 1,3 dipolar, incluso

aunque se observen algunos acoplamientos intermoleculares (colas a bajos tiempos de retención de las muestras cíclicas).

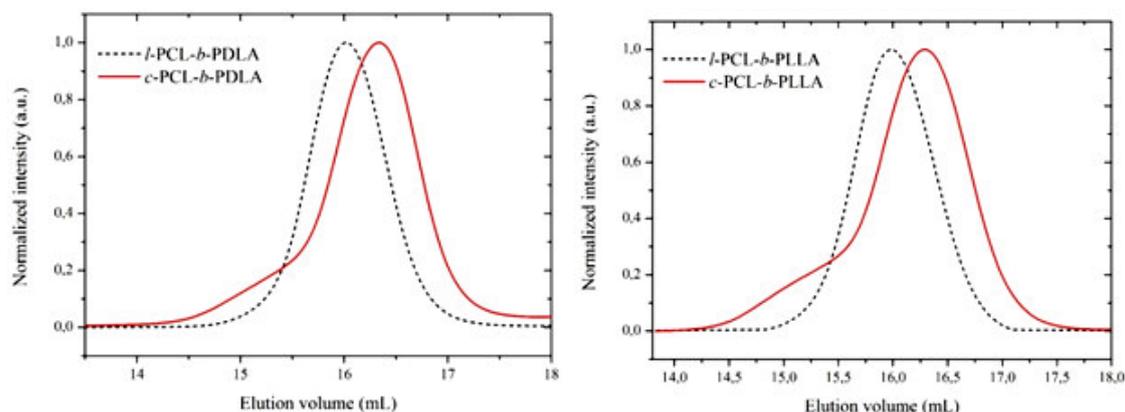


Figura 6.5. Cromatogramas de GPC de *l*-PCL-*b*-PLLA y sus homólogos cíclicos. a) copolímeros dibloque del esteroisómero *D*-lactida y b) del esteroisómero *L*-lactida.

6.3 Cristalización no isoterma de los copolímeros lineales y cíclicos PCL-*b*-PLA

Estudios previos en relación a los copolímeros lineales PCL-*b*-PLLA han demostrado que se trata de polímeros miscibles en fundido o débilmente segregados,¹¹⁻¹⁴ por lo tanto, la cristalización será quien determine la morfología del material.

La estructura de las muestras fue investigada por experimentos de WAXS realizados a temperatura ambiente a las muestras precipitadas en solución tras la síntesis. Los patrones de *c*-PCL-*b*-PDLA, *c*-PCL-*b*-PLLA y sus análogos lineales se muestran en la figura 6.7.

Los picos a $2\theta = 14,7^\circ$, $16,5^\circ$ y $18,9^\circ$ corresponden a las reflexiones 010, 100/200 y 203 de la forma α del PLA, que se presentan en todas las muestras tanto para el isómero *D* como para el *L*. A $2\theta = 21,2^\circ$, $21,8^\circ$, $23,5^\circ$ aparecen las reflexiones (110), (111) y (200) pertenecientes a la PCL que cristaliza en una celda unitaria ortorrómbica al igual que el PLA. Estas reflexiones, que se resumen en la figura 6.6, concuerdan con lo reportado en

literatura para los cristales de PCL y PLLA dentro de copolímeros dibloque.^{11, 13, 15}

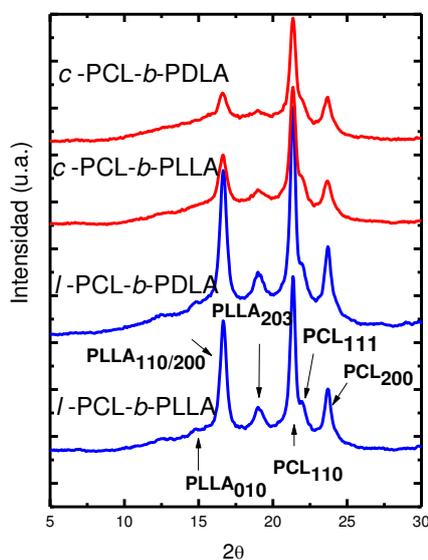


Figura 6.6. Datos de WAXS para copolímeros dibloque lineales y cíclicos.

Por lo tanto, los patrones confirman sin lugar a dudas la naturaleza doblemente cristalina de estos nuevos copolímeros PCL-*b*-PLA con diferentes topologías de cadena, lineal y cíclica. Las medidas indican claramente que cada bloque cristaliza por separado en una estructura de celda unitaria independiente. Los cristales de PCL y PLA coexisten juntos en el copolímero.

La naturaleza doblemente cristalina de estos nuevos copolímeros dibloque también fue confirmada por DSC. La figura 6.7 muestra el primer barrido de calentamiento para los copolímeros, realizado a una velocidad relativamente alta de 20 °C/min. El primer barrido de calentamiento permite conocer el estado cristalino del material al finalizar la síntesis. En los barridos se observan dos picos endotérmicos claros en todas las muestras, lo que indica que ambos bloques se encontraban en estado cristalino después de la síntesis de los copolímeros cíclicos y lineales. El pico que se sitúa a temperaturas más altas se asigna a la fusión de los cristales de PLLA o PDLA; cuyo valor de fusión está en el intervalo de 80-180 °C dependiendo del peso molecular.¹⁶ Por consiguiente, el pico que se sitúa a temperaturas más bajas se debe a la fusión de los cristales de PCL, que se produce a temperaturas en el rango de 50 y 60 °C.¹⁷

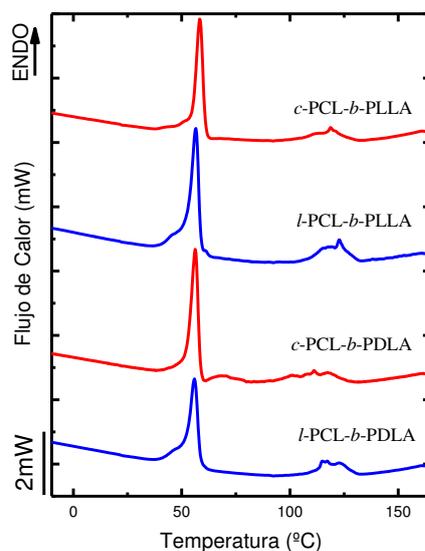


Figura 6.7. Primer barrido de calentamiento de DSC para los copolímeros dibloque lineales y cíclicos tras la síntesis.

La tabla 6.2, donde resumen los datos que se extraen de los barridos, junto con la figura 6.7 muestran que los copolímeros sintetizados (que se precipitaron de la solución) no presentan diferencias significativas en los puntos de fusión de los bloques PCL o PL(D)LA en las muestras lineales y cíclicas. La mayoría de las referencias bibliográficas (véase las referencias ^{18, 19}) indican puntos de fusión más altos para PCL y PLA cíclicos en comparación con sus análogos lineales. En el presente caso, al menos en condiciones no isotérmicas, las muestras de copolímeros de bloque no presentan diferencias significativas.

Después de calentar las muestras a una temperatura de 165 °C (figura 6.7), se mantuvieron a esa temperatura durante 3 minutos para borrar la historia térmica. A continuación, se registraron sus barridos de DSC durante el enfriamiento. Como puede verse en la figura 6.8 a) no se observaron exotermas durante el enfriamiento desde el fundido, indicando que la velocidad de enfriamiento era demasiado rápida para la cristalización de cualquiera de los dos bloques del copolímeros.

Tabla 6.2. Transiciones térmicas de los primeros barridos de calentamiento (a 20 °C·min⁻¹) de copolímeros dibloque lineales y cíclicos.

	PCL bloque			PLA bloque		
	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	X _c (%) ^a	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	X _c (%) ^b
<i>l</i> -PCL- <i>b</i> -PLLA	56,5	87,6	64	120,6	27,6	29
<i>c</i> -PCL- <i>b</i> -PLLA	58,2	80,0	58	118,6	25,4	27
<i>l</i> -PCL- <i>b</i> -PDLA	55,9	98,6	72	115,0	28,0	29
<i>c</i> -PCL- <i>b</i> -PDLA	56,2	90,4	66	114,5	30,4	32

Sin embargo, cuando las muestras se calentaron una vez más, figura 6.8 b), en los copolímeros lineales puede observarse claramente una exoterma de cristalización en frío seguida de la fusión de los cristales del bloque de PCL, mientras que los bloques de PL(D)LA no presentan cristalización ni fusión. Este comportamiento puede atribuirse a la lenta cristalización de los bloques de PLA en copolímeros con la velocidad de calentamiento empleada. Se sabe que la PLA exhibe una cristalización lenta.¹⁶

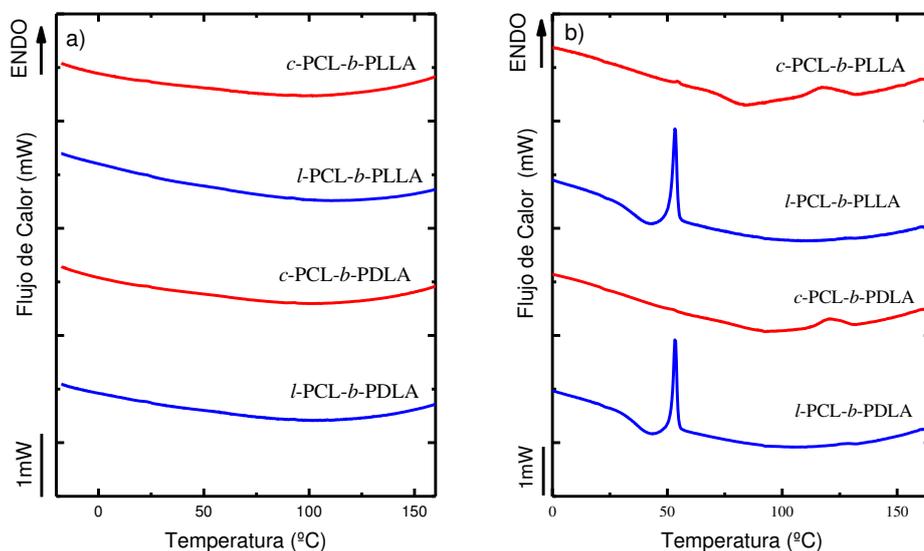


Figura 6.8. a) curvas de enfriamiento a 20 °C·min⁻¹ desde el estado fundido y b) posterior calentamiento de los copolímeros dibloque PCL-*b*-PLA.

Por otro lado, en los copolímeros cíclicos, independientemente de la estereoquímica del bloque de PLA, los bloques de PCL no son capaces de cristalizar, mientras que los blo-

ques de PLA presentan cristalización en frío durante el barrido seguido de la fusión (identificada por un pico endotérmico amplio con un hombro menor a temperatura más baja). Este hombro es una observación común y reportada antes para homopolímeros de PLA. Este comportamiento de doble fusión se ha atribuido a un mecanismo de fusión-recristalización que conduce a una fase cristalina más estable.²⁰⁻²²

Por lo tanto, la cristalización no isoterma a $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ indica que la topología de la cadena tiene un efecto significativo sobre la cinética de cristalización no isotérmica de los bloques constituyentes. Los datos que se obtienen de este segundo barrido de calentamiento se resumen en la tabla 6.3.

Tabla 6. 3. Transiciones térmicas del posterior barrido de calentamiento (a $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) de copolímeros dibloque lineales y cíclicos.

	PCL bloque				PLA bloque			
	T_{cc} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_{cc} (J/g)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m (J/g)	T_{cc} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_{cc} (J/g)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m (J/g)
<i>l</i> -PCL- <i>b</i> -PLLA	40,9	14,6	53,2	16,0	-	-	-	-
<i>c</i> -PCL- <i>b</i> -PLLA	-	-	-	-	83,9	-9,8	117	11,6
<i>l</i> -PCL- <i>b</i> -PDLA	41,6	-18	53,2	18,9	-	-	-	-
<i>c</i> -PCL- <i>b</i> -PDLA	-	-	-	-	92,3	-6,6	120	7,2

Para que ambos bloques sean capaces de cristalizar, se realizaron ensayos no isoterms a una velocidad de calentamiento y enfriamiento menor, $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Si se observan los barridos de calentamiento en la figura 6.9 se corrobora el objetivo de dichos experimentos, ya que todos los barridos de los copolímeros lineales o cíclicos presentan dos picos de fusión a menor y mayor temperatura (tabla 6.4).

Los copolímeros lineales (*l*-PCL-*b*-PDLA y *l*-PCL-*b*-PLLA) a lo largo del calentamiento muestran una cristalización en frío y posterior fusión del bloque PCL, seguido de otro pico de cristalización en frío y posterior fusión del bloque PLA. Si se comparan con los resultados obtenidos a $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, además de ser capaces de registrar la cristalización del bloque PLA, la cristalización en frío del PCL está más definida y separada de la fusión a temperaturas menores 23 y 28 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente para el esteroisómero L y D.

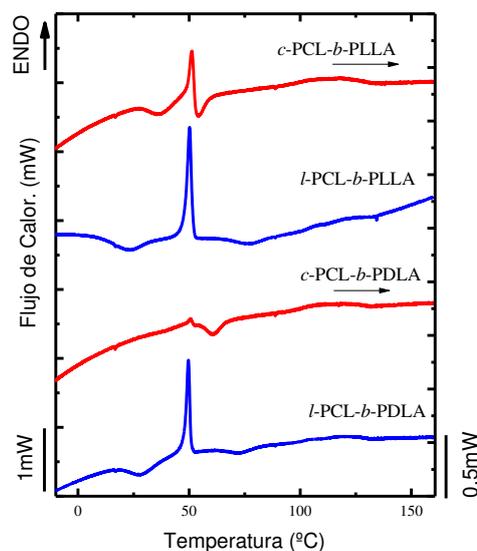


Figura 6.9. Curvas de calentamiento para los copolímeros dibloque lineales y cíclicos a $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ tras el enfriamiento a la misma velocidad.

Si estudiamos los resultados correspondientes a los copolímeros de bloque con topología cíclica (*c*-PCL-*b*-PDLA y *c*-PCL-*b*-PLLA) se observa una cristalización en frío junto con la fusión del bloque PCL. Además, alrededor de esa temperatura, $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, comienza también la cristalización en frío del bloque PLA con su posterior fusión a temperaturas más elevadas de alrededor de $120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Las temperaturas de cristalización en frío para el bloque PLA son 54 y $61\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el isómero L y D, respectivamente. Al igual que en el caso de las muestras lineales, si comparamos estos valores con los de los barridos a $20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, vemos que son menores como era de esperar por la menor velocidad de calentamiento utilizada, es decir, mayor tiempo de cristalización.

El hecho de que, la cristalización de ambos bloques y la fusión del PCL ocurra alrededor de la misma temperatura, conlleva a una superposición de los picos, que puede traducirse en una casi nula señal en los barridos de DSC, como ocurre en la muestra cíclica del esteroisómero D y parcialmente en el esteroisómero L.

Tabla 6.4. Transiciones térmicas del posterior barrido de calentamiento (a $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) de copolímeros dibloque lineales y cíclicos.

	PCL bloque				PLA bloque			
	T_{cc} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_{cc} (J/g)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m (J/g)	T_{cc} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_{cc} (J/g)	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_m (J/g)
<i>l</i> -PCL- <i>b</i> -PLLA	23,1	-33	50,3	35	77,5	-8	118,5	8
<i>c</i> -PCL- <i>b</i> -PLLA	36,9	-5	51,3	7	54,2	-9	117,4	9
<i>l</i> -PCL- <i>b</i> -PDLA	28,3	-32	49,7	34	73,5	-9	116,7	11
<i>c</i> -PCL- <i>b</i> -PDLA			50,9		60,8	-9	117,1	9

Por otro lado, al realizar los barridos a una velocidad de enfriamiento y calentamiento adecuada como para registrar la cristalización de los dos bloques en ambas topologías de cadena, nos permite estudiar la influencia de dicha topología en condiciones no isotermas.

Si nos fijamos en la temperatura de cristalización del PCL, podemos deducir que la presencia de las cadenas en su forma cíclica reduce la velocidad de cristalización de este bloque, ya que los polímeros cíclicos presentan mayores temperaturas de cristalización en frío que sus análogos lineales. Por ejemplo el, *l*-PCL-*b*-PLLA tiene una T_c de $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ mientras que el *c*-PCL-*b*-PLLA presenta una de $37\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, los valores de cristalización en frío del bloque PLA muestran un comportamiento contrario, en el que las cadenas cíclicas favorecen la velocidad de cristalización de dicho bloque presentando valores de cristalización en frío menores (véase tabla 6.4).

Finalmente, se realizaron estudios de DSC para ver cómo se ve afectada la cristalización del PCL en presencia del bloque PLA cristalizado. Para ello, las muestras se enfriaron a $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ tras el borrado de la historia térmica. A continuación, se calentaron a la misma velocidad hasta $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, temperatura a la cual el bloque de PCL se encuentra en estado fundido y el bloque de PLA fue capaz de cristalizar en todos los copolímeros dibloque. Se mantuvieron a esta temperatura durante 5 minutos y se registró el posterior enfriamiento y calentamiento a $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (véase la figura 6.10). Tras los 5 minutos de isoterma a $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, se considera que el bloque del PLA se encuentra en estado cristalino.

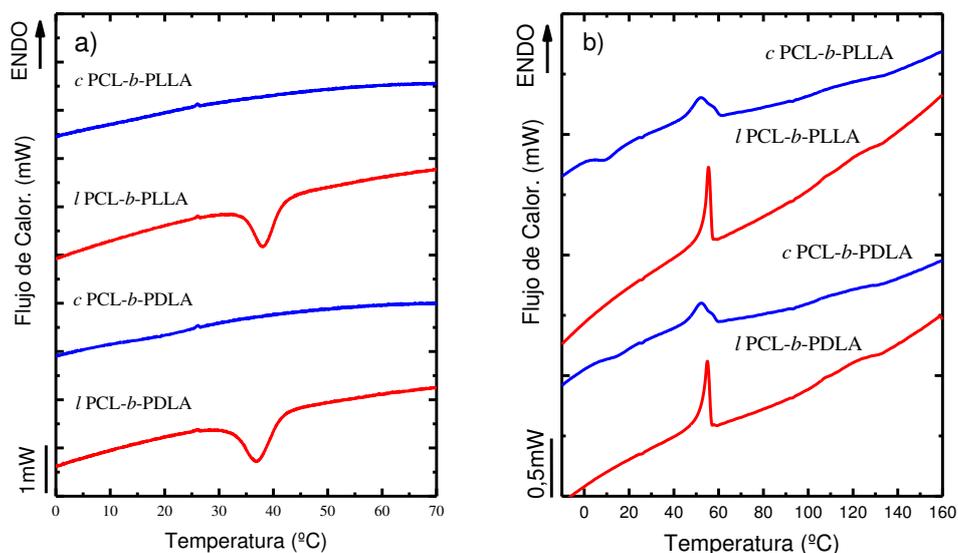


Figura 6. 10. Barridos de a) enfriamiento y b) calentamiento de las muestras tras el tratamiento isotérmico a 75 °C durante 5 minutos.

La figura 6.10 a) muestra el barrido de enfriamiento de todos los copolímeros, solo los copolímeros dibloque lineales son capaces de presentar un pico exotérmico, es decir, son capaces de cristalizar durante el enfriamiento. Los copolímeros con cadenas cíclicas siguen presentando cristalización en frío durante el calentamiento. Pero en todos los casos, si se comparan con las temperaturas de cristalización de los barridos con el PLA en estado amorfo (figura 6.8), estas son menores. Por lo tanto, la presencia de los cristales del bloque PLA facilita el comienzo de la cristalización del bloque PCL.

6.4 Morfología de los copolímeros lineales y cíclicos

La morfología en estado sólido de los copolímeros de bloque es un reflejo de su composición, comportamiento de cristalización, nivel de miscibilidad y grado de separación en microfases por el proceso de cristalización.²³

Mediante microscopía óptica de luz polarizada (MOLP) se han realizado observaciones durante el enfriamiento de la masa fundida para detectar la cristalización secuencial y la organización superestructural de los copolímeros. La figura 6.11 muestra la morfología del esteroisómero D para sus dos topologías de cadena (*l*-PCL-*b*-PDLA y *c*-PCL-*b*-

PLLA) junto con los homopolímeros PCL y PLA en función de temperaturas seleccionadas en las que cada bloque es capaz de cristalizar, de acuerdo con los resultados de DSC.

La figura 6.11a y la figura 6.11b muestran micrografías de PDLA y PCL cristalizadas a 100 °C y 30 °C, respectivamente. Las esferulitas de PDLA exhiben una clara cruz de Malta y un signo negativo, como se esperaba. La PCL por su parte, tiene una densidad de nucleación muy alta a 30 °C y muestra pequeñas esferulitas.

Por otro lado, la figura 4c y figura 4e muestran los copolímeros lineales y cíclicos de PCL-*b*-PDLA cristalizados a 100 °C, temperatura a la que solo el bloque de PDLA puede cristalizar, ya que el bloque PCL está fundido. Se puede observar la formación de una morfología esferulítica distorsionada para ambos copolímeros con diferente topología de cadena. Esta morfología superestructural se forma por la cristalización del bloque PDLA y constituye una plantilla dentro de la cual los bloques PCL unidos covalentemente se encontrarán fundidos.²⁴

Cuando se comparan copolímeros lineales y cíclicos se puede apreciar que el número de esferulitas por unidad de área es mayor en el copolímero cíclico, en comparación con su análogo lineal. Las cadenas con topología cíclica se caracterizan por la falta de extremos de cadena y por su conformación de ovillo más colapsada en estado fundido. Estas características pueden producir una nucleación más rápida en cadenas cíclicas.^{18, 24}

Finalmente, a los copolímeros se les hizo un enfriamiento a 30 °C donde el bloque PCL cristalizó, véase figura 4d y figura 4f, dentro de la plantilla del bloque PDLA. Se puede observar un claro cambio en la magnitud de la birrefringencia cuando el bloque de PCL cristaliza. Por lo que, las superestructuras observadas son doblemente cristalinas, como consecuencia de la cristalización intraesferulítica de la PCL dentro de las regiones interlamelares del componente PDLA. Se obtuvieron resultados similares con los copolímeros que contienen PLLA.

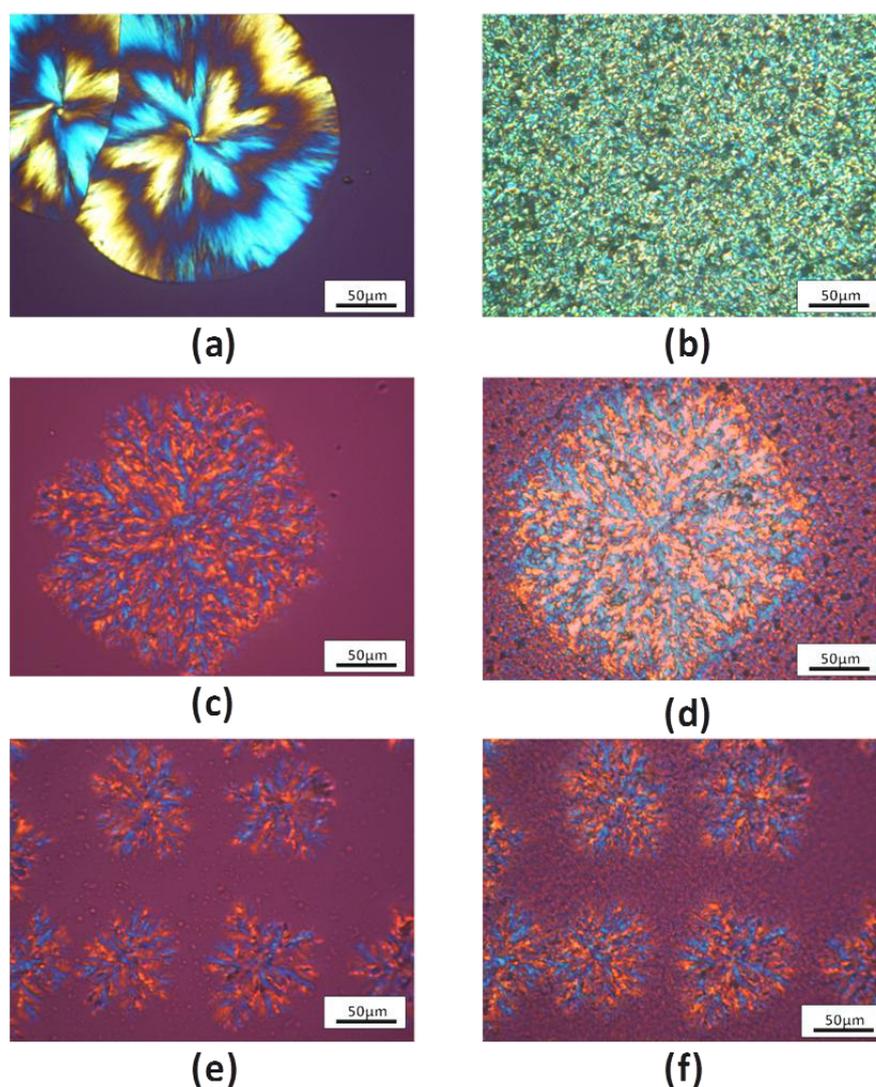


Figura 6. 11. Micrografías de luz polarizada durante la cristalización isoterma: a) homo- PDLA a 100 °C; b) homo-PCL a 30 °C; c) l-PCL-b-PDLA a 100 °C; d) l-PCL-b-PDLA a 30 °C; e) c-PCL-b-PDLA a 100 °C; f) c-PCL-b-PDLA a 30 °C.

Con todo lo estudiado en este capítulo en relación a los copolímeros PCL-*b*-PLA con diferente topología de cadena, se puede concluir diciendo; que se ha logrado con éxito por primera vez, la síntesis de copolímeros cíclicos con dos fases cristalizables, PCL-*b*-P(D)LLA. Los copolímeros cíclicos exhiben nucleación, cristalización y morfología significativamente diferentes en comparación con los precursores lineales. La topología de la cadena es un parámetro crucial para determinar las propiedades del copolímeros PCL-*b*-P(D)LLA. Por otro lado, si cabe mencionar que no se presentan diferencias significativas entre los copolímeros de diferentes estereoisómeros.

6.5 Bibliografía

1. J. N. Hoskins and S. M. Grayson, *Macromolecules*, 2009, **42**, 6406-6413.
2. W. H. Binder and R. Sachsenhofer, *Macromolecular Rapid Communications*, 2007, **28**, 15-54.
3. W. H. Binder and R. Sachsenhofer, *Macromolecular Rapid Communications*, 2008, **29**, 952-981.
4. C. Barner-Kowollik and A. J. Inglis, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2009, **210**, 987-992.
5. D. E. Lonsdale, C. A. Bell and M. J. Monteiro, *Macromolecules*, 2010, **43**, 3331-3339.
6. H. Alamri, J. Zhao, D. Pahovnik and N. Hadjichristidis, *Polymer Chemistry*, 2014, **5**, 5471-5478.
7. R. Lapenta, M. Mazzeo and F. Grisi, *RSC Advances*, 2015, **5**, 87635-87644.
8. P. Ruggli, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 1912, **392**, 92-100.
9. K. Ziegler, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 1934, **67**, A139-A149.
10. D. Geiser and H. Höcker, *Macromolecules*, 1980, **13**, 653-656.
11. I. W. Hamley, V. Castelletto, R. V. Castillo, A. J. Muller, C. M. Martin, E. Pollet and P. Dubois, *Macromolecules*, 2005, **38**, 463-472.
12. R. V. Castillo and A. J. Müller, *Progress in Polymer Science*, 2009, **34**, 516-560.
13. I. W. Hamley, P. Parras, V. Castelletto, R. V. Castillo, A. J. Muller, E. Pollet, P. Dubois and C. M. Martin, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2006, **207**, 941-953.
14. L. Peponi, I. Navarro-Baena, J. E. Báez, J. M. Kenny and A. Marcos-Fernández, *Polymer*, 2012, **53**, 4561-4568.
15. J. L. Wang and C. M. Dong, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2006, **207**, 554-562.
16. A. J. Muller, M. Avila, G. Saenz and J. Salazar, in *Poly(lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications*, The Royal Society of Chemistry, 2015, pp. 66-98.
17. M. A. Woodruff and D. W. Hutmacher, *Progress in Polymer Science*, 2010, **35**, 1217-1256.
18. R. A. Pérez, M. E. Córdova, J. V. López, J. N. Hoskins, B. Zhang, S. M. Grayson and A. J. Müller, *Reactive and Functional Polymers*, 2014, **80**, 71-82.
19. R. A. Pérez-Camargo, A. Mugica, M. Zubitur and A. J. Müller, in *Polymer Crystallization I: From Chain Microstructure to Processing*, eds. F. Auriemma, G. C. Alfonso and C. de Rosa, Springer International Publishing, Cham, 2017, pp. 93-132.
20. R. V. Castillo, A. J. Müller, J.-M. Raquez and P. Dubois, *Macromolecules*, 2010, **43**, 4149-4160.

21. J.-R. Sarasua, R. E. Prud'homme, M. Wisniewski, A. Le Borgne and N. Spassky, *Macromolecules*, 1998, **31**, 3895-3905.
22. Y. Wang and J. F. Mano, *European Polymer Journal*, 2005, **41**, 2335-2342.
23. T. S. Srivatsan, *Materials and Manufacturing Processes*, 2014, **29**, 886-887.
24. M. A. Perez-Camargo RA, Zubitur M, Müller AJ., *Advances in Polymer Science*, 2017, **276**.

Capítulo 7

Conclusiones

7.1 Conclusiones	217
7.2 Comunicaciones y artículos publicados	218

7.1 Conclusiones

Las conclusiones resultantes de esta investigación han sido expuestas detalladamente a lo largo del trabajo. A continuación se presenta un resumen de las conclusiones principales.

- Los nanohíbridos Cl30B-g-P(D)LLA, donde las cadenas de P(D)LLA se injertaron en la superficie de la nanoarcilla, presentan una velocidad de cristalización global mayor que las cadenas libres de P(D)LLA extraídas. Esta diferencia se debe a un aumento en la densidad de núcleos de las muestras con arcilla, es decir que la nanoarcilla Cloisite®30B es capaz de nuclear la matriz polimérica PLA de bajo peso molecular. En los estudios no se encontraron diferencias entre los esteroisómeros D y L lactida.
- Los nanocompuestos de PLA/Cl30B-g-PLLA y PLA/PLLA presentan mayor velocidad de cristalización que el PLA puro y PLA/Cl30B, debido a la presencia de las cadenas de PLLA de bajo peso molecular, las cuales actúan como plastificantes.
- El efecto plastificante de las cadenas de PLLA de bajo peso molecular (9000 g mol^{-1}) se reduce cuando las cadenas de PLLA de bajo M_n están injertadas en la superficie de las laminas de arcilla (PLA/Cl30B-g-PLLA). Aun así, el efecto de aceleración sobre el crecimiento esferulítico, la nucleación y cristalización global sigue siendo sustancial. Además, el uso de cadenas de PLLA de bajo M_n como plastificante interno de la matriz PLA presenta la ventaja de no sufrir lixiviación.
- Se han desarrollado con éxito la síntesis por reacción “click” de los polímeros PLLA y PDLA con diferentes topologías de cadenas, lineales y cíclicas, confirmadas por medidas de GPC y RMN- ^1H . Cabe mencionar, que los polímeros cíclicos mencionados tienen una pureza $< 95\%$, y las impurezas se relacionan con reacciones intermoleculares que forman cadenas de mayor tamaño.
- La topología cíclica ha presentado importantes diferencias en relación a su análogo lineal en cuanto a propiedades de cristalización se refiere. Las *c*-PLA presentan mayores valores en sus transiciones térmicas, densidad de nucleación, velocidad de nucleación y velocidad de cristalización global respecto a su contraparte lineal, producto de su topología, la cual provoca diferencias en difusión y subenfriamiento.

Sin embargo el crecimiento esferulítico, presenta la misma tendencia para las dos topologías, como consecuencia de las reacciones intermoleculares que ocurren durante la síntesis de los polímeros cíclicos.

- La topología cíclica presenta menor memoria cristalina que sus análogos lineales por la menor densidad de enmarañamiento que presentan. Además, la *c*-PLA presentan una mayor capacidad de recocido respecto a la *l*-PLA en los ensayos de SSA.
- La síntesis de los copolímeros PCL-*b*-PLA con dos fases cristalizables con diferentes topologías lineales y cíclicas se ha llevado a cabo con éxito por primera vez.
- Mediante ensayos de DSC no isoterma y rayos X se confirma la capacidad de cristalización de las dos fases, para las dos topologías. Sin embargo, la presencia de las cadenas en su forma cíclica reducen la velocidad de cristalización del bloque de PCL, mientras que el bloque PLA muestra un comportamiento contrario, en el que las cadenas cíclicas favorecen la velocidad de cristalización.
- La morfología superestructural de los copolímeros tanto cíclicos como lineales son doblemente cristalinas, ya que el bloque PCL cristaliza en las regiones interlamelares del componente PLA. La nucleación sin embargo, es mayor en los copolímeros cíclicos por su falta de extremos de cadena y su conformación de ovillo más colapsada en estado fundido.
- Cabe mencionar que no se presentan diferencias significativas entre los diferentes estereoisómeros D y L, en ninguno de los dos estudios de la polilactida.

7.2 Comunicaciones y artículos publicados

Las comunicaciones presentadas hasta el momento son:

- Nanohodi (1D) eta noanobuztinetan (2D) oinarritutako 3D nanoo-egiturak , N. Zaldua, A. Múgica, M. Zubitur. Congreso “ Materialen Zientzia eta Teknologia II. Kongresua”, San Sebastian, España (2014).

- Nanohibridoetan Oinarritutako PLA Nanokonpositeak , N. Zaldua, M. Zubitur, A. Múgica, A. Arbe, G. Lo Re, P. Dubois, A. J. Müller, Congreso “Materialen Zientzia eta Teknologia III.Kongresua”, Makina-Xemein, España. (2016).
- Effect of cloisite30B-g-P(D)LLA nanohibrids on the crystallization behavior of poly (lactic acid). N. Zaldua*, A. Mugica, M. Zubitur, A. Arbe, G. Lo Re, P. Dubois y A. J. Müller. “XIV Reunion del Grupo especializado de Polimeros (GEP)”, Burgos, España (2016).

Los artículos publicados son:

- N. Zaldua, A. Mujica, M. Zubitur, A. Iturrospe, A. Arbe, J. Raquez, G. Lo Re, P. Dubois, A. Müller Sánchez, "The Role Of PLLA-g-Montmorillonite Nanohybrids , In The Acceleration Of The Crystallization Rate Of A Commercial PLA" CRYSTENGGCOMM 18, 48, 9334-9344 (2016).
- R. Liénard, N. Zaldua, J. Thomas, J.D. Winter, M. Zubitur, A. Mugica, A. Iturrospe, A. Arbe, O. Coulembier, A.J. Müller "Synthesis And Characterization Of Double Crystalline Cyclic Diblock Copolymers Of Poly(ϵ -Caprolactone) and Poly(L(D)-lactide) (*c*-PCL-*b*- PL(D)LA)" MACROMOL RAPID COMM 37, 20, 1676-1681 (2016).