

MATERIALES CON MEMORIA DE FORMA A PARTIR DE MEZCLAS FOTOPOLIMERIZABLES EPOXI-PCL

Álvaro Iregui

Donostia, 2020



eman ta zabal zazu



UPV EHU

ÍNDICE GENERAL

Capítulo 1: Introducción	1
Capítulo 2: Filmes epoxi/PCL con memoria de forma.....	43
Capítulo 3: Nanofibras epoxi/PCL con memoria de forma.....	127
Capítulo 4: Líneas futuras de investigación	205
Capítulo 5: Conclusiones generales.....	241
Anexo.....	249

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Materiales inteligentes	3
1.2 Materiales con memoria de forma.....	6
1.3 Polímeros termoplásticos con memoria de forma.....	16
1.4 Polímeros termoestables con memoria de forma	18
1.5 Memoria de forma múltiple y bidireccional	22
1.6 Aplicaciones.....	25
1.7 Objetivo de la tesis.....	30
1.8 Referencias	34

Dentro de este capítulo se hará una introducción general de los materiales inteligentes, para posteriormente describir con más detalle los materiales con memoria de forma. Se explicará en qué consiste el proceso de memoria de forma, cuales son los mecanismos que permiten que tenga lugar este efecto y cómo debe ser la estructura de un material polimérico para poder presentar esta propiedad. Se señalarán algunos ejemplos que se pueden encontrar en la literatura, en función de si el material está entrecruzado químicamente o no, y se expondrán algunas de las aplicaciones que se pueden encontrar hoy en día para estos materiales. Por último, se definirán los objetivos de esta tesis doctoral.

1.1 MATERIALES INTELIGENTES

El término materiales inteligentes hace referencia a aquellos materiales capaces de cambiar sus propiedades físicas o químicas de una manera específica como respuesta a un estímulo concreto¹, que puede consistir en la aplicación de calor, de luz, de una presión ejercida, de un campo eléctrico o magnético o de un compuesto químico entre otros.

Durante las últimas décadas ha crecido notablemente el interés por estos sistemas y se han desarrollado materiales inteligentes con todo tipo de funciones para aplicaciones tan diversas como la liberación controlada de fármacos tumorales gracias a sistemas sensibles al pH^{2,3}, la fabricación de dispositivos biomédicos que se expandan dentro del cuerpo y requieran una cirugía menos invasiva⁴, o la autoreparación de superficies⁵⁻⁷ entre muchas otras.

En función del estímulo empleado para lograr la respuesta del material, los materiales inteligentes se pueden clasificar como sensibles a estímulos físicos, a estímulos químicos o a estímulos biológicos⁸. Dentro de los estímulos físicos, se pueden encontrar en la literatura principalmente materiales sensibles a cambios de temperatura, a cambios en la luz aplicada o a cambios en el campo eléctrico/magnético. Por otro lado, dentro de los estímulos químicos existen materiales con respuestas a cambios de pH, a reacciones redox o a la presencia de algún disolvente⁹. Por último, en cuanto a los estímulos biológicos se han desarrollado materiales que muestran una respuesta ante la concentración de algún componente biológico (glucosa, enzimas). Cabe destacar que también se han reportado materiales que no solo muestran una respuesta a un único estímulo, sino que pueden responder a dos de ellos o más¹⁰⁻¹⁴.

Los materiales inteligentes también se pueden clasificar en función de la respuesta conseguida al aplicar el estímulo. Así, se pueden hacer dos grandes grupos englobando aquellos materiales que sufren o bien un cambio en sus propiedades físicas o bien en sus propiedades químicas. Dentro de las propiedades físicas existen materiales capaces de sufrir un cambio de forma¹⁵, de humectabilidad¹⁶, de conductividad¹⁷ o de sus propiedades ópticas¹⁸ entre otros ejemplos. En cuanto a las propiedades químicas se han reportado en la literatura materiales capaces de formar o romper enlaces inter o intramoleculares cuando el estímulo es aplicado, así como sufrir cambios en su pH o en su solubilidad¹⁹. Hay que tener en cuenta que, si se producen ciertos cambios químicos como la creación o rotura de enlaces, se producirán a su vez probablemente cambios en las propiedades físicas.

En la Figura 1.1 se resumen estas dos clasificaciones.

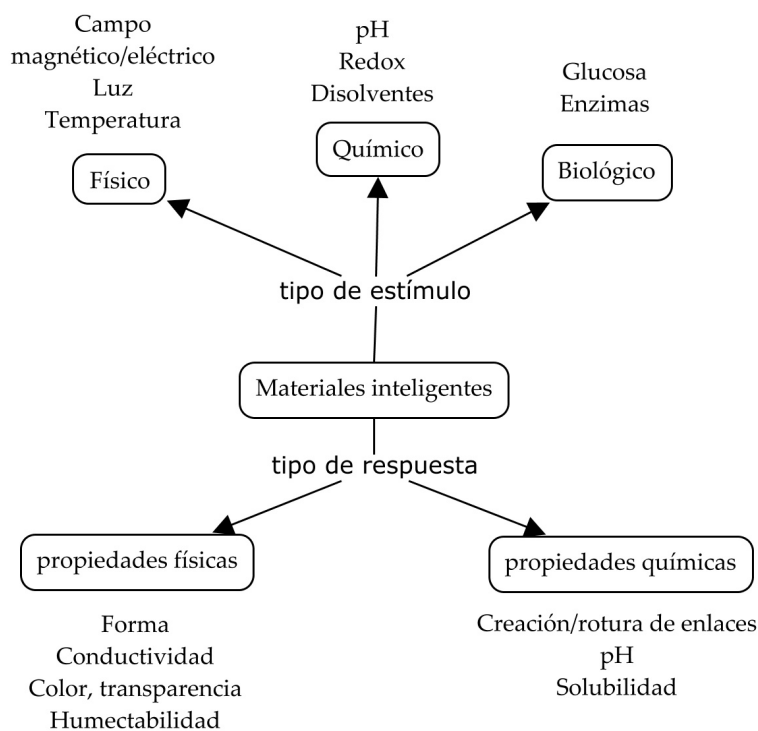


Figura 1.1 Esquema general de los materiales inteligentes en función del tipo de estímulo empleado o de la naturaleza del cambio observado en las propiedades.

La obtención de materiales inteligentes ha sido abordada desde todos los campos de la ciencia de materiales, y así se pueden encontrar en la literatura aleaciones metálicas con propiedades inteligentes^{20,21}, materiales cerámicos²²⁻²⁴, materiales poliméricos^{25,26} y materiales compuestos²⁷⁻²⁹.

En el siguiente apartado se hará un breve resumen de uno de los tipos de respuesta más estudiados dentro de los materiales inteligentes, los materiales con memoria de forma.

1.2 MATERIALES CON MEMORIA DE FORMA

Como definición general, un material con memoria de forma es aquel capaz de ser programado en una forma temporal, y posteriormente esta forma temporal queda memorizada y se mantiene hasta que se aplica un estímulo adecuado, momento en el cual el material recupera su forma original^{30,31}. En la Figura 1.2 se muestra un esquema del proceso para un material que es activado con un cambio de temperatura. El mecanismo por el que tiene lugar este efecto de memoria de forma es muy similar en muchos de los materiales con estas propiedades, y consiste en que, al aplicar el estímulo adecuado, el material (que en el ejemplo parte de una forma original A) se vuelve flexible y elástico y se puede deformar como se desee, y si se elimina el estímulo manteniendo la deformación se vuelve rígido y tras soltar la tensión se mantiene la forma temporal (forma B). Para que efectivamente tenga memoria de forma, posteriormente se aplica el mismo estímulo libre de tensión, y el material debe volver a su forma original (forma A) gracias a la energía elástica almacenada durante la deformación anterior³².

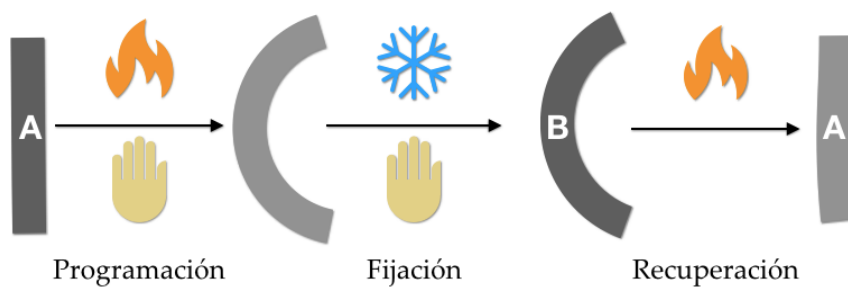


Figura 1.2 Esquema general del proceso de memoria de forma para un material sensible a la temperatura donde se muestra la forma fija (A) y la forma temporal programada (B).

En resumen, para un proceso de memoria de forma hacen falta tres pasos^{33,34}:

- Programación de la forma temporal: al material se le aplica el estímulo adecuado y se deforma hasta conseguir la forma deseada. En el caso de un material con memoria de forma activada con la temperatura, el material se calienta hasta la temperatura necesaria y se le obliga a adoptar la forma temporal que se desea.
- Fijación de la forma temporal: para conseguir que esta forma temporal permanezca en el tiempo, se debe retirar el estímulo mientras se mantiene la deformación. Una vez que la rigidez del material aumenta lo suficiente, se puede retirar la tensión y se mantendrá la forma temporal. En el caso de emplear temperatura, habrá que enfriar el material mientras se mantiene la deformación hasta que sea lo suficientemente rígido como para que no se recupere la forma original si se deja de aplicar la tensión.
- Recuperación de la forma inicial: el material, en ausencia del estímulo, es capaz de mantener la forma temporal en el tiempo. Para recuperar la forma original, basta con aplicar de nuevo el estímulo libre de tensión, y la energía elástica almacenada durante la programación-fijación hará que el material recupere su forma original. En el caso de un material sensible a la temperatura, es necesario calentar hasta la misma temperatura de la programación libre de tensión, y la forma original se recuperará.

Al estudiar un proceso de memoria de forma como el anteriormente descrito, los dos parámetros principales que describen la capacidad de un material para presentar memoria de forma son el porcentaje de fijación de la forma temporal y el porcentaje de recuperación de la forma inicial. Estos valores pueden obtenerse a partir de ensayos muy diversos, pero en términos generales se definen de la siguiente manera:

El porcentaje de fijación define la capacidad de un material con memoria de forma de mantener la forma programada que se desea mantener temporalmente. Se calcula como la relación entre la deformación fijada (ya sea en tensión, compresión o flexión) y la deformación programada (Ecuación 1.1). Es decir, se toman los valores de deformación tras haber terminado el paso de programación (se ha aplicado la deformación, pero aún no se ha retirado el estímulo) y tras haber completado el paso de fijación (se ha retirado el estímulo y posteriormente la tensión aplicada).

$$Fijación (\%) = \frac{Def_{fijada}}{Def_{programada}} * 100 \quad (1.1)$$

Por otro lado, el porcentaje de recuperación es una medida de la capacidad de un material con memoria de forma de recuperar la forma original o fija cuando se aplica el estímulo adecuado libre de tensión. En la literatura se pueden encontrar dos maneras de obtener este porcentaje, que dan lugar a valores distintos³⁴. Por un lado, algunos autores calculan la recuperación a partir de la relación entre la diferencia de la deformación recuperada y la deformación fijada con respecto a la diferencia entre la deformación inicial y la deformación fijada (Ecuación 1.2). Otros autores sin embargo toman como

referencia la deformación programada en vez de la deformación fijada (Ecuación 1.3). Debido a que estas dos ecuaciones dan lugar a valores numéricos ligeramente distintos, es importante señalar en todos los trabajos de memoria de forma las ecuaciones empleadas.

$$\text{Recuperación (\%)} = \frac{Def_{fijada} - Def_{recuperada}}{Def_{fijada}} * 100 \quad (1.2)$$

$$\text{Recuperación (\%)} = \frac{Def_{programada} - Def_{recuperada}}{Def_{programada}} * 100 \quad (1.3)$$

Como se puede observar en la descripción del proceso y en la Figura 1.2, el material solo sufre un cambio de forma de manera independiente, el paso de la forma temporal programada a la forma fija inicial. Para programar una nueva forma hay que deformar el material de nuevo, por lo que este tipo de memoria de forma se denomina de una dirección. Existen también materiales con memoria de forma bidireccional, en los cuales el material pasa de manera independiente de una forma fija 1 a otra forma fija 2 cuando se aumenta la temperatura, y al disminuir la temperatura retorna a la forma fija 1³⁵⁻³⁷. Estos materiales se describirán con más detalle en el apartado 1.5.

El primer material que se desarrolló con memoria de forma consistió en una aleación metálica conocida como Nitinol. Este material está formado por una aleación equimolar de Níquel y Titanio. Las propiedades de esta aleación se comenzaron a estudiar en el año 1962 y el mecanismo por el cual puede presentar el efecto de memoria de forma es un cambio en la estructura cristalográfica entre una estructura cristalina de tipo martensita y otra de tipo

austenita³⁸. Este mecanismo, que se recoge en la Figura 1.3, difiere en algunos aspectos del presentado anteriormente en la Figura 1.2.

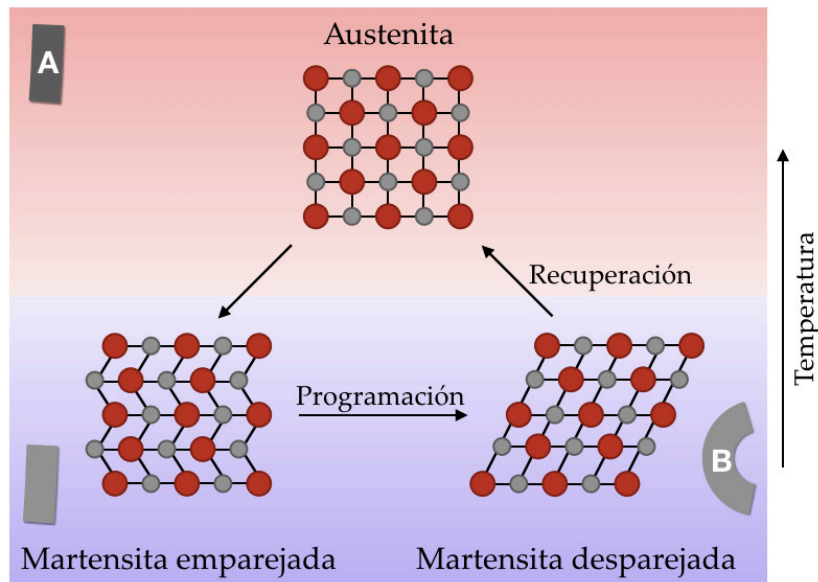


Figura 1.3 Proceso de memoria de forma para una aleación Ni-Ti y las distintas formas cristalinas que adopta durante el proceso.

En el caso del Nitinol, la estructura de la martensita es estable solo a bajas temperaturas en ausencia de tensión, y puede ser inducida tanto por un cambio de temperatura o por una deformación. Cuando es la temperatura la que induce esta fase cristalina, se pueden dar hasta 24 tipos diferentes de redes cristalinas, y se denomina una estructura de martensita emparejada, mientras que si es la tensión la que da lugar a esta red se denomina martensita desparejada y solo adopta un tipo de disposición cristalina³⁹. La otra fase cristalina, de tipo austenita, es estable solo a temperaturas altas y consiste en una estructura cristalina cúbica centrada en las caras.

El proceso de memoria de forma en el Nitinol tiene lugar de la siguiente manera: primero se enfría la aleación por debajo de la temperatura en la cual la estructura pasa de ser austenita a ser martensita emparejada (esta temperatura depende de la proporción Níquel-Titanio de la aleación). En esta misma temperatura se puede deformar el material y el estrés aplicado hará que el material adopte la estructura de la martensita desparejada, y esta forma temporal será estable en el tiempo hasta que se eleve la temperatura y el material recupere la estructura de austenita y por tanto la forma original⁴⁰.

Las aleaciones metálicas con memoria de forma presentan ciertos inconvenientes como pueden ser un bajo porcentaje de deformación o la necesidad de procesarlos a una temperatura y presión elevadas³³. Estos inconvenientes han abierto la puerta al desarrollo de materiales alternativos, especialmente en el campo de los polímeros. El primer polímero con memoria de forma que se desarrolló consistió en tubos de polietileno termo-retráctiles, comercializados en los años 60. El funcionamiento de estos materiales se detallará en el apartado 1.4. Veinte años después se comenzó a desarrollar una nueva serie de polímeros con memoria de forma, a partir de polinorborneno, y a su vez se comenzaron a publicar artículos científicos que investigaban este proceso, abriendo la puerta a un estudio más detallado y al desarrollo de nuevos materiales poliméricos con estas características³¹.

Debido a la versatilidad que ofrece el campo de los polímeros en cuanto a síntesis y procesado, hoy en día se pueden encontrar estructuras muy diversas que dan lugar a materiales con memoria de forma. A pesar de esta diversidad, la mayoría de estos materiales presentan una estructura similar a la

mostrada en la Figura 1.4. Así, por norma general estos materiales están formados por dos componentes: un componente estable, que mantiene la consistencia del material cuando se supera la temperatura de actuación (o el estímulo es aplicado para materiales sensibles a otros procesos), y un componente activador que provoca un cambio en la rigidez del sistema cuando se supera esta temperatura.

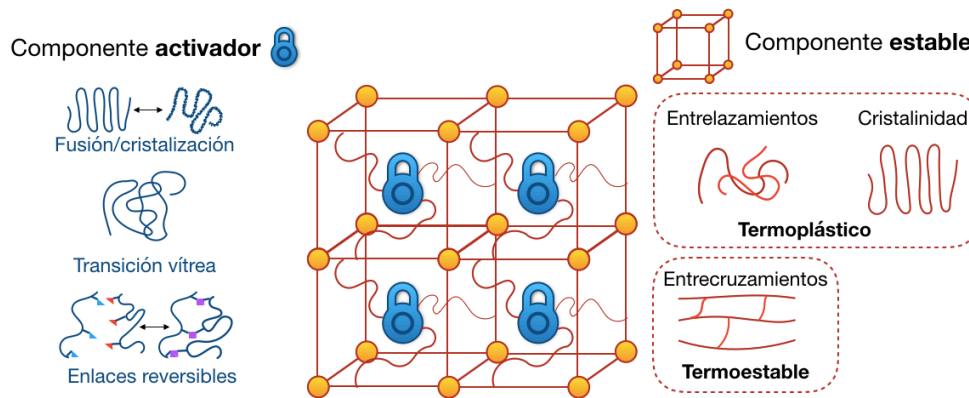


Figura 1.4 Esquema de la estructura general de un polímero con memoria de forma activado por la temperatura.

La estructura estable puede estar compuesta por una red entrecruzada termoestable, con uniones químicas entre los puntos de la red tridimensional, o puede estar formada por uniones físicas que se deban a los entrelazamientos existentes entre las cadenas del polímero o regiones cristalinas de uno de los componentes de la formulación. En este último caso, para que este componente actúe como el componente estable, la temperatura de uso no debe superar su temperatura de transición vítrea (si se trata de entrelazamientos) o su temperatura de fusión (si se trata de regiones cristalinas) puesto que si es

así el material fluirá y la deformación que se aplique será de una naturaleza plástica y no elástica.

El componente activador puede consistir en un material que presente una transición térmica como la fusión o la transición vítrea, o un material que posea enlaces reversibles susceptibles de ser activados con el estímulo adecuado (cambio de temperatura, irradiación a cierta longitud de onda, pH...).

El principal cambio que tiene lugar cuando se aplica el estímulo adecuado es un cambio en la rigidez del material. La fuerza responsable de la recuperación de la forma original está relacionada con la entropía del sistema. Cuando se obtiene el material en su forma inicial (la forma permanente o forma fija en el proceso de memoria de forma) las cadenas del polímero se disponen formando una conformación del tipo ovillo estadístico con una entropía máxima. Al elevar la temperatura por encima de la temperatura que activa el componente activador, estas cadenas adquieren una elevada movilidad, ya que tienen lugar los movimientos de cadenas a largo alcance, y el material se puede deformar. Si a esa misma temperatura se dejase de aplicar la tensión necesaria para deformar el material, las cadenas tenderían a recuperar su estado de máxima entropía en forma de ovillos y se recuperaría la forma original. Sin embargo, si se mantiene la deformación y el material se enfría por debajo de la temperatura que marca el componente activador, la rigidez que adquiere el sistema impide que estas cadenas puedan volver a su estado de máxima entropía⁴¹. La energía elástica aplicada para deformar estas cadenas a un estado de menor entropía quedará almacenada en los entrelazamientos de las cadenas del polímero y será la fuerza que permita que el

material recupere por sí solo su forma original cuando se vuelva a aumentar la temperatura y las cadenas poliméricas tengan la movilidad suficiente.

Así, tomando los dos mecanismos térmicos más empleados como componente activador (la transición vítrea o la fusión cristalina) y en función de si el componente estable está reticulado o no, nos encontraremos con cuatro escenarios diferentes que se recogen en la Figura 1.5. En las gráficas se ha representado el módulo elástico frente a la temperatura para distintos polímeros que pueden presentar memoria de forma activada con la temperatura.

En el caso A y B, se trata de polímeros cuyo componente estable se encuentra reticulado, por lo que el módulo elástico no decae una vez superada la última transición del material, sino que se mantiene estable ya que las cadenas del polímero no pueden deslizarse unas sobre otras. De esta forma, el polímero A es un material formado por un componente estable reticulado y un componente activador amorfo, cuya temperatura de transición vítrea se emplea para conseguir las propiedades de memoria de forma. Es decir, por encima de la temperatura de transición vítrea del material el módulo elástico decae y el material puede ser deformado elásticamente, y al enfriar y aumentar la rigidez del sistema la deformación aplicada puede mantenerse y se memoriza, permitiendo posteriormente soltar la tensión aplicada y que el material mantenga la forma temporal. En el caso del polímero B, el componente activador es un polímero semicristalino y por ello se emplea su temperatura de fusión para conseguir el efecto de memoria de forma.

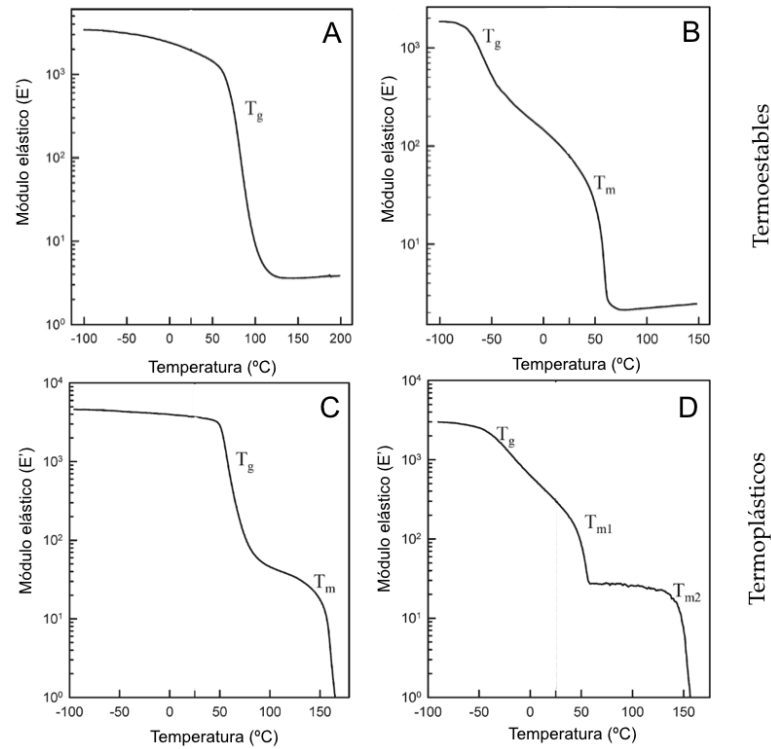


Figura 1.5 Clasificación de los diferentes tipos de polímeros con memoria de forma en función de su comportamiento mecánico-dinámico⁴².

Por otro lado, los casos C y D se corresponden a un material con un componente estable cuyos puntos de unión son regiones semicristalinas, y el componente activador puede ser un material amorfo (caso C) o bien otro material semicristalino con una temperatura de fusión menor (caso D).

A continuación, se hará un breve resumen de los materiales poliméricos con memoria de forma que se pueden encontrar en la literatura, distinguiendo entre termoplásticos y termoestables.

1.3 POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS CON MEMORIA DE FORMA

Dentro de los polímeros físicamente entrelazados el mecanismo fundamental que permite que tenga lugar un proceso de memoria de forma es la formación de una estructura separada en fases. Una de las fases proporciona la estabilidad y los entrelazamientos entre cadenas necesarios para mantener la integridad del material por encima de la temperatura empleada, mientras que la otra fase actúa como interruptor (componente activador) volviendo al material flexible si se encuentra por encima de su temperatura de actuación y rígido por debajo de esta. Una de las principales ventajas que tienen estos sistemas, en comparación con los polímeros termoestables que se discutirán en el siguiente apartado, es que si se supera cierta temperatura ambas fases fluirán y el material podrá ser reprocesado, cambiando la forma inicial.

Se pueden encontrar en la literatura polímeros termoplásticos formados por cadenas lineales o por cadenas ramificadas. Teniendo en cuenta que se debe producir una separación de fases en el material, en las cadenas lineales se emplean principalmente copolímeros de bloque, de manera que tras la síntesis del polímero se produzca una separación de fases. Dentro de este grupo de polímeros se pueden destacar los poliuretanos segmentados, ya que fueron uno de los primeros en ser sintetizados y han conllevado un gran estudio en la literatura en relación con su memoria de forma puesto que ofrecen una gran versatilidad en su composición⁴³. Estos poliuretanos están formados por un segmento rígido y uno flexible. Una de las estrategias empleadas en la síntesis de estos poliuretanos con memoria de forma consiste en sintetizar los

segmentos flexibles a partir de la reacción de grupos diisocianatos con polioles tipo éster o éter, y posteriormente unir estos bloques entre sí con un diol o una diamina (que actuarán de segmento rígido). En la Figura 1.6 se presenta un esquema de la estructura de un poliuretano segmentado.

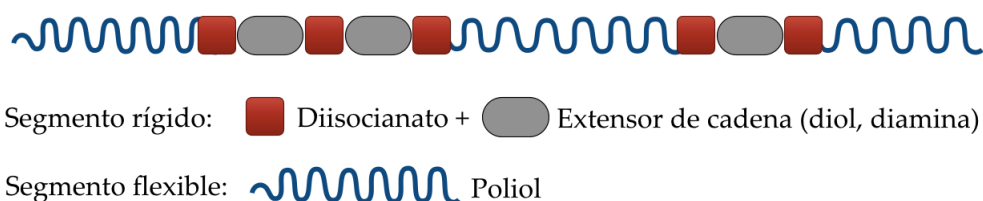


Figura 1.6 Esquema general de un poliuretano segmentado.

Como se ha comentado anteriormente, será el segmento flexible quien determine la temperatura a la que se programa y se recupera la forma, es decir, la temperatura de activación del material⁴⁴. En el caso anterior, dependiendo del tipo de polioliol escogido como segmento flexible se empleará o la transición vítrea que presente⁴⁵ o la temperatura de fusión⁴⁶ si es capaz de cristalizar como componente activador de la memoria de forma. Volviendo a la Figura 1.5, este segmento flexible determinará si nos encontramos en el caso C o en el caso D. El segmento rígido, formado por la reacción entre el diisocianato y un diol o diamina de cadena corta, presentará una temperatura de transición vítrea superior y será el componente estable del material. Así, mantendrá su estructura cuando se produzca la transición del componente activador.

Otra estrategia para lograr polímeros termoplásticos con memoria de forma consiste en obtener una mezcla de dos polímeros que no presenten memoria de forma por separado, pero que en la mezcla uno de ellos actúe de compo-

nente estable y el otro de componente activo. Behl *et al.*⁴⁷ obtuvieron un material con memoria de forma siguiendo esta estrategia, a partir de una mezcla de poli (dioxanona) como componente estable y poli (ϵ -caprolactona) como componente activador añadiendo un compatibilizador para conseguir una mezcla miscible entre ambos, si bien los dos polímeros formas estructuras cristalinas independientes permitiendo la memoria de forma.

En el caso de polímeros termoplásticos amorfos (el componente estable es termoplástico y se emplea una temperatura de transición vítrea como componente activador), las propiedades de memoria de forma suelen presentar porcentajes de fijación de entre el 80-90% y relaciones de recuperación comprendidas entre un 75-100%. Para el caso de polímeros termoplásticos semicristalinos (se emplea la fusión como componente activador), en la literatura se recogen valores de fijación del 60-95% y de recuperación del 55-100%³⁴.

1.4 POLÍMEROS TERMOESTABLES CON MEMORIA DE FORMA

Si bien los polímeros termoplásticos con memoria de forma presentan una gran ventaja, que es su reprocesabilidad una vez obtenidos, los materiales termoestables como norma general tienen unas mejores propiedades químicas, térmicas y mecánicas³³. Además, estas propiedades se pueden ajustar en muchos casos variando la densidad entre puntos de entrecruzamiento y las condiciones de curado.

Generalmente, los polímeros termoplásticos con memoria de forma se emplean en pequeña escala, como biomateriales o aplicaciones textiles, mientras

que los polímeros termoestables son más empleados como materiales estructurales, ya sea para estructuras capaces de desplegarse en el espacio o como actuadores en automoción³³.

Uno de los primeros polímeros termoestables que se comercializó y que hoy en día se utiliza ampliamente en electricidad y electrónica consiste en tubos termoretráctiles de poliolefinas entrecruzadas mencionados anteriormente. Para obtener estos materiales primero se parte de una poliolefina que se procesa mediante extrusión para obtener tubos del diámetro deseado, y posteriormente se lleva a cabo una reticulación, generalmente mediante un haz de electrones⁴⁸. Por ejemplo, en el caso de emplear polietileno, tras la irradiación este material sufrirá una caída en el módulo elástico en temperaturas cercanas a 105-120 °C (dependiendo de la temperatura de fusión del polietileno de partida), si bien mantendrá la estabilidad debido a los entrecruzamientos. De esta manera, por encima de esta temperatura de fusión se aplica un segundo procesado para ampliar el diámetro del tubo y se enfría rápidamente para que la cristalización impida que el material recupere el diámetro original. Así, los tubos son vendidos con un diámetro superior al original, y esta forma temporal es estable hasta que el consumidor aplica una fuente de calor al tubo y supera la fusión de las regiones cristalinas, momento en el cual el material recupera el diámetro original, que era inferior, y por ello se contrae permitiendo por ejemplo aislar un trozo de cable eléctrico⁴⁹.

Los poliuretanos segmentados descritos en el apartado anterior consisten en cadenas lineales y por tanto el material puede ser fundido y reprocesado, pero estas cadenas también se pueden entrecruzar con facilidad empleando

algún monómero con más de dos grupos funcionales. Así se consigue un poliuretano entrecruzado que puede presentar valores de recuperación cercanos al 100%^{50,51}.

Las resinas epoxi han sido también ampliamente estudiadas en el campo de los materiales termoestables con memoria de forma⁵²⁻⁵⁴. Generalmente, una resina epoxi de bajo peso molecular dará lugar a una estructura entrecruzada y rígida, y para conseguir la memoria de forma será necesario incorporar a la red tridimensional un componente de cierto peso molecular que presente una temperatura de transición vítrea o una temperatura de fusión en el rango de temperatura deseado (para que actúe posteriormente como componente activo). Así, este componente puede incorporarse en el agente de entrecruzamiento o se puede añadir un prepolímero con las propiedades deseadas que contenga en los finales de cadena grupos epoxi^{55,56}. Dependiendo de si se emplea un material amorfo o semicristalino como componente activador, estas resinas epoxi con memoria de forma se podrán englobar en las respuestas de la Figura 1.5 como tipo A o tipo B.

En la literatura se pueden encontrar varios ejemplos de resinas epoxi con memoria de forma a partir de mezclas con un polímero semicristalino, como puede ser la poli (ϵ -caprolactona) (PCL). Así, algunos autores han logrado incorporar este poliéster semicristalino a la red termoestable de la resina epoxi mediante uniones químicas. Chang et al.⁵⁷ emplearon una PCL con un peso molecular de 4 kDa y la hicieron reaccionar con caucho natural epoxidado observando que para lograr una recuperación mayor del 80% necesitaban cantidades de PCL de entre el 70-80% en peso, ya que de otra forma el

material no presentaba ninguna cristalinidad. Estas cantidades de PCL son similares a las que Lützen *et al.*⁵⁸ emplearon en su estudio, en el cual hicieron reaccionar una resina epoxi cicloalifática con una PCL de peso molecular 4 kDa con terminaciones hidroxilo, que gracias al catalizador empleado es capaz de reaccionar con los grupos epoxi y quedar así unida la PCL a la resina epoxi entrecruzada.

Otros autores han empleado mezclas físicas de resinas epoxi y PCL. Fejos *et al.*⁵⁹ añadieron PCL de elevado peso molecular (80 kDa) a una resina epoxi comercial antes del curado, y con un 25% en peso de PCL observaron unos valores de fijación del 65-80% y una recuperación cercana al 95%. Tsujimoto *et al.*⁶⁰ partieron de aceite de soja epoxidizado y a partir de mezclas con un 50 y un 75% de PCL obtuvieron valores de fijación y recuperación superiores al 90%.

Otra estrategia para obtener materiales termoestables con memoria de forma consiste en entrecruzar químicamente polímeros lineales que presenten una temperatura de activación de interés. Por ejemplo, son varios los estudios que han entrecruzado cadenas de poli (ϵ -caprolactona), PCL, para obtener un material termoestable que sufre una caída del módulo a 60 °C, y por tanto presenta memoria de forma a esta temperatura, debido a la fusión de la parte cristalina de la PCL^{61,62}. Esta estrategia es la misma empleada para obtener los tubos de poliolefinas termoretráctiles discutidos anteriormente.

En términos generales, los polímeros termoestables con memoria de forma muestran unos valores superiores de fijación y recuperación en comparación

con los polímeros termoplásticos. En cuanto a las diferencias en función de si se emplea un componente activador amorfo o uno semicristalino, en el último caso al ser la transición térmica más estrecha el proceso de recuperación suele ser más rápido, si bien debido a que la temperatura de cristalización es siempre inferior a la de fusión los ciclos de memoria de forma pueden llegar a requerir más tiempo ya que hay que enfriar más el material en comparación con un material amorfo que emplee la temperatura de transición vítrea como temperatura de activación³⁴.

1.5 MEMORIA DE FORMA MÚLTIPLE Y BIDIRECCIONAL

Si bien el proceso descrito a lo largo de esta introducción se corresponde con un proceso de doble memoria de forma unidireccional (el material tiene una forma fija y es capaz de memorizar una forma temporal si se programa adecuadamente), existen procesos de memoria de forma de creciente complejidad.

Por un lado, existen materiales capaces de mostrar un comportamiento denominado memoria de forma bidireccional, tanto poliméricos como aleaciones metálicas⁶³. En estos materiales no se requiere una reprogramación para pasar de una forma a otra y se pueden encontrar dos variantes de este efecto: memoria de forma bidireccional bajo condiciones de estrés o en ausencia de estrés⁶⁴.

En los materiales que requieren la aplicación de una tensión constante, el mecanismo que permite la memoria de forma bidireccional consiste en una

elongación producida al cristalizar el material y una contracción producida al fundir las regiones semicristalinas⁶⁵.

Wang *et al.*³⁶ sintetizaron copolímeros al azar a partir de PCL y poli (ω -pentadecalactona) (PDL) que después entrecruzaron químicamente gracias a una reacción de tipo tiol-ene. Estos polímeros presentan memoria de forma bidireccional sin necesidad de aplicar una carga constante, ya que primero se procesa el polímero aplicando una deformación a una temperatura superior a la fusión de ambos componentes (100 °C), y posteriormente si solo se supera la temperatura de fusión de uno de ellos (en este caso la PCL al presentar una temperatura de fusión menor) la cristalinidad del otro componente mantiene el material en un estado de tensión que simula la aplicación de una carga constante, por lo que la PCL sufre una elongación al cristalizar y una contracción al fundir.

Por otro lado, otra variante del proceso de memoria de forma convencional consiste en la obtención de estructuras poliméricas más complejas que presenten más de una transición térmica que pueda ser empleada como temperatura de activación⁶⁶. Así, existen materiales con triple memoria de forma, en los cuales el material presenta una forma fija estable y puede ser programado en dos formas temporales. Para ello, primero debe aplicarse el estímulo adecuado hasta obtener la forma temporal 1, y posteriormente aplicando el estímulo en otras condiciones, u otro estímulo, se podrá programar la forma temporal 2.

Torbati *et al.* reportaron la reticulación de resinas epoxi con diaminas que contenían en su estructura un oligómero o bien de poli (propilenglicol) (PPG) o bien de poli (óxido de etileno) (POE), y después añadieron PCL a cada una de estas resinas. Tras la mezcla, observaron para la estructura con el oligómero de POE dos picos de fusión (correspondientes a la PCL a 54 °C y al POE a 25 °C) mientras que en la estructura con el oligómero de PPG solo observaron la fusión de la PCL, pero también observaron una transición vítrea a 40 °C correspondiente a la estructura epoxi. De esta forma, ambos materiales tienen un componente estable (los puntos de reticulación de la resina epoxi) y dos componentes activadores (la PCL y el oligómero empleado en cada muestra) y los autores fueron capaces de demostrar la triple memoria de forma de ambos sistemas⁶⁷.

También se ha reportado la utilización de una temperatura de activación que tenga lugar a lo largo de un rango amplio de temperatura de manera que entre el inicio y el final se puedan programar más de una forma temporal⁶⁸. Por ejemplo, Xue⁶⁹ demostró para ionómeros de perfluorosulfonato (Nafion), con una temperatura de transición vítrea que comienza en 60 °C y abarca hasta los 130 °C, que estos materiales pueden presentar triple e incluso cuádruple memoria de forma si se programan varias formas temporales a distintas temperaturas dentro de la amplia transición vítrea.

En la Figura 1.7 se muestra un esquema donde se resumen los diferentes comportamientos de memoria de forma descritos anteriormente.

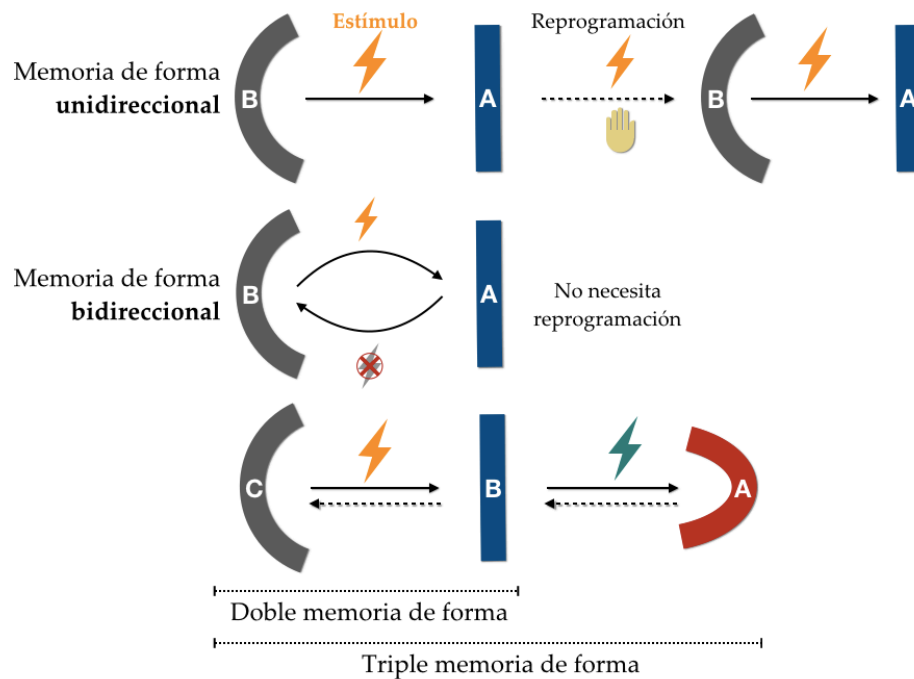


Figura 1.7 Esquema de los distintos tipos de memoria de forma que se pueden encontrar en la literatura en función de si es necesaria una reprogramación o no, y de la cantidad de formas temporales que el material es capaz de almacenar (A representa la forma fija y B y C formas temporales).

1.6 APLICACIONES

En el campo de la medicina existe un gran interés por desarrollar materiales con memoria de forma biocompatibles. Una ventaja de emplear materiales poliméricos en vez de aleaciones metálicas es que pueden desarrollarse materiales biodegradables que por ejemplo no requieran una posterior extracción del organismo ya que el cuerpo es capaz de degradarlos, y a su vez pueden incluirse fácilmente en la matriz polimérica fármacos que se vayan

liberando en el tiempo en la zona local donde se haya implantado el material⁷⁰. En el ejemplo de la Figura 1.8, Lendlein *et al.*⁷¹ desarrollaron hilos de sutura con memoria de forma a partir de copolímeros de bloque PCL-polidioxanona, de manera que cuando se cose al paciente dichos hilos se encuentran en una forma temporal estirada, y una vez cerrada la herida se contraen para volver a su forma original, cerrando con más fuerza la piel. Jing *et al.*⁷² también han reportado recientemente la fabricación de hilos de sutura con memoria de forma a partir de mezclas de un poliuretano comercial y PCL.

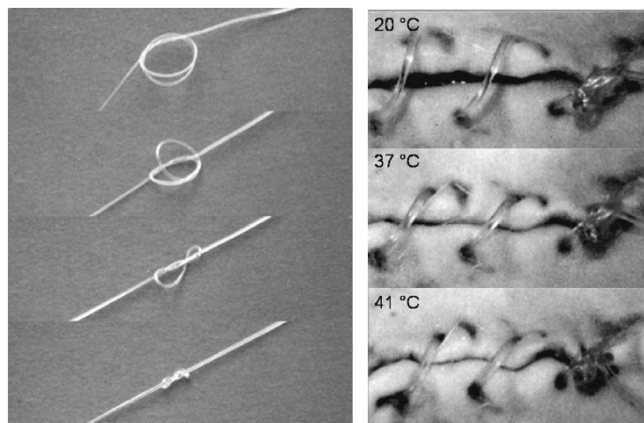


Figura 1.8 Hilos de sutura con memoria de forma a partir de copolímeros de bloque PCL-polidioxanona⁷¹.

La Figura 1.9 muestra otro ejemplo de la aplicación de materiales con memoria de forma en el campo de la biomedicina, donde Xue *et al.*⁷³ desarrollaron un *stent* a partir de un poliuretano con PCL en el segmento flexible y polihidroxibutirato-valerato en el segmento rígido, de manera que el material final muestra memoria de forma a una temperatura cercana a la temperatura

corporal. Así, se puede programar una forma temporal compacta que permita una cirugía menos invasiva y posteriormente en la zona local donde se requiera se expandirá permitiendo mejorar el flujo sanguíneo. Al desarrollar estos materiales se busca que la temperatura que dé lugar al efecto de memoria de forma sea cercana a la temperatura corporal, y si hay que aplicar calor que este no afecte a los tejidos cercanos.

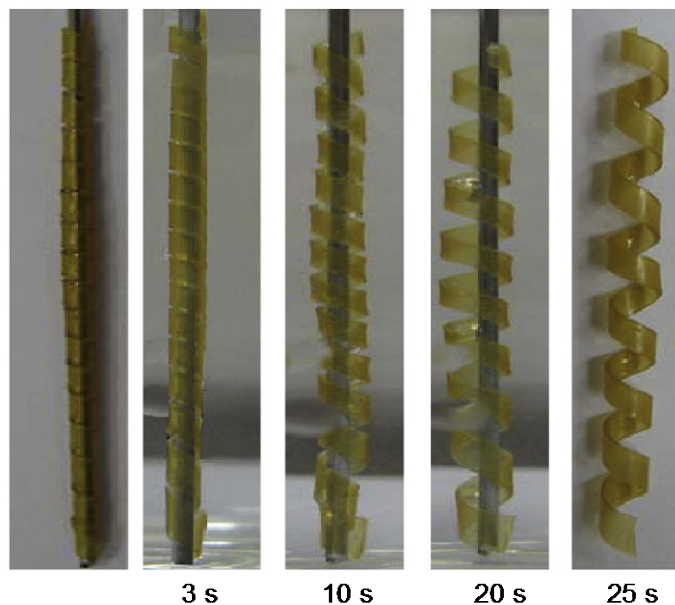


Figura 1.9 *Stent* fabricado a partir de un poliuretano segmentado con memoria de forma, mostrando las distintas etapas de la recuperación de la forma original tras ser sumergida en un baño a $37\text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁷³.

Otro de los campos que puede verse beneficiado por el desarrollo de materiales poliméricos con memoria de forma es la industria aeroespacial, ya que es necesario emplear mecanismos que permitan plegar en el espacio ciertos componentes (como pueden ser paneles solares o antenas de comunicación)

y que una vez en órbita estos puedan ser expandidos y ocupen un volumen mayor⁷⁴. Se pueden emplear bisagras mecánicas activadas por un motor y una batería, si bien existen ciertos inconvenientes (un ensamblado complejo, mecanismos pesados) que podrían solucionarse empleando sistemas poliméricos con memoria de forma. En el ejemplo de la Figura 1.10, Lan *et al.*⁷⁵ desarrollaron un sistema de bisagras para el despliegue de paneles solares a partir de una resina comercial termoestable basada en poliestireno con memoria de forma y reforzada con fibra de carbono. Por otro lado, la propia estructura que se desea poner en órbita puede consistir en un material con memoria de forma que pueda ser plegado durante el despegue en una forma temporal compacta y una vez en el espacio recupere su forma original extendida⁷⁶.

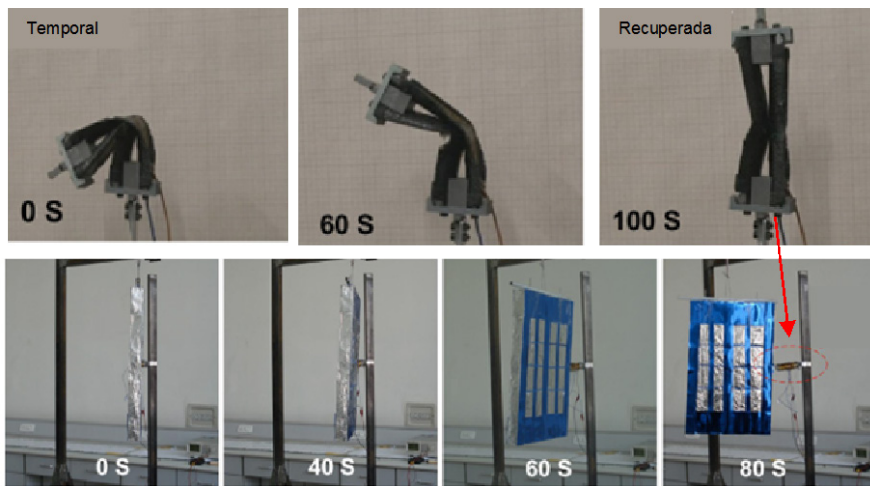


Figura 1.10 Bisagra polimérica con memoria de forma para el despliegue de un panel solar a partir de un polímero termoestable con memoria de forma reforzado con fibra de carbono⁷⁵.

En el campo de la automoción, una de las respuestas inteligentes mas perseguidas consiste en la obtención de recubrimientos auto-reparables. Si bien el mecanismo de memoria de forma es diferente del mecanismo clásico de autoreparación (donde se busca que al aplicar el estímulo ocurra una deformación plástica que repare el daño y no una deformación elástica), si es cierto que obtener un material que presente ambos mecanismos puede ser beneficioso. Así, en un primer momento el efecto de memoria de forma consigue un contacto mejor entre las superficies a reparar, y por tanto posteriormente la autoreparación es más efectiva.

Como se puede apreciar en los ejemplos anteriores, para la aplicación final hay que tener en cuenta tanto la estructura química del polímero empleado como el procesado que es necesario llevar a cabo. Un buen ejemplo de ello son las fibras poliméricas con memoria de forma. Este tipo de fibras tiene aplicaciones dentro de la industria textil, por ejemplo, para obtener tejidos con capacidad de controlar la humedad en función de la temperatura, de manera que a una temperatura elevada (o cuando el material entre en contacto con el agua del sudor generado) el aumento de volumen permita la evaporación del sudor mientras que a bajas temperaturas el tejido más compacto retrasa la pérdida de calor^{77,78}. También se han empleado fibras poliméricas con memoria de forma bidireccional para la obtención de músculos artificiales⁷⁹.

En la actualidad existe además un interés creciente por obtener fibras de diámetros nanométricos, ya que esas nanofibras tiene numerosas aplicaciones como membranas en campos como la filtración de líquidos o vapores^{80,81} o la separación selectiva de disolventes⁸². Esto ha conllevado la obtención de

nanofibras con memoria de forma como las desarrolladas por Ahn *et al.*⁸³ a partir del electrohilado en disolución de poliuretanos con memoria de forma. Estos autores reportaron que bajo una tensión constante y debido a la memoria de forma bidireccional, el tamaño de poro de las membranas electrohiladas variaba desde los 150 nm a los 450 nm dependiendo de la temperatura aplicada, permitiendo la separación selectiva de diferentes sustancias en función de su tamaño.

Bien sean fibras o nanofibras, dispositivos biomédicos o aeroespaciales, los polímeros con memoria de forma presentan numerosas aplicaciones tanto presentes como futuras. El empleo en los últimos años de nuevas técnicas de manufactura aditiva para el procesado de polímeros con memoria de forma, por ejemplo, ha permitido acuñar un nuevo término con es el de “impresión 4D”⁸⁴⁻⁸⁶ que abrirá la puerta a nuevas posibilidades aún por descubrir.

1.7 OBJETIVO DE LA TESIS

La presente tesis doctoral ha sido realizada en el grupo de Ciencia de Polímeros del instituto Polymat de la Universidad del País Vasco, grupo al cual me incorporé en el año 2013 para realizar el Trabajo Fin de Grado (TFG) en Química. En este trabajo abordé la temática del electrohilado de disoluciones poliméricas, ya que este grupo lleva trabajando diversos aspectos de esta técnica desde 2004. Así, los primeros trabajos realizados en el grupo estuvieron dirigidos a entender los parámetros básicos que gobiernan esta técnica y a explorar las diversas aplicaciones de esta. Durante mi Trabajo Fin de Grado electrohilamos un copoliéster biodegradable y al año siguiente durante el

Trabajo Fin de Máster también empleamos la técnica del electrohilado en disolución para obtener nanofibras a partir de mezclas de un poliuretano comercial y almidón.

Cuando comencé mi tesis doctoral el grupo estaba trabajando en una propuesta para solicitar un proyecto al Ministerio de Educación con la temática de resinas epoxi sostenibles para aplicaciones avanzadas. En la propuesta “EPO-Green” se planteaba la formulación de materiales partiendo de una reducción de la cantidad de resina epoxi al suplantar parte de esta por el polímero biodegradable poli (ϵ -caprolactona) para dar materiales con memoria de forma. Una de las maneras de procesar los materiales planteada fue mediante electrohilado de disoluciones poliméricas. Este proyecto no fue financiado en la convocatoria de 2016. Sin embargo, tras el primer año de trabajo en esta tesis el proyecto se modificó añadiendo algunos resultados y se logró financiación en la convocatoria del Ministerio de 2017 bajo el título “Resinas Epoxi Reutilizables para Aplicaciones Avanzadas y Sostenibles” con el acrónimo EPOXIGREEN.

El proyecto EPOXIGREEN se perfila como una herramienta encaminada a obtener materiales en base a epoxi que cumplan con los criterios ecológicos y de sostenibilidad que son requeridos actualmente en los procesos de producción. Así, el proyecto aborda aspectos y soluciones ligadas a la problemática medio-ambiental, como son la disminución de la temperatura de curado y la reducción del contenido en agentes de curado contaminantes mediante el uso de líquidos iónicos, el reprocesado de la resina gracias a la introducción de

agentes de curado reversibles, la eliminación de residuos mediante la reutilización de los termoestables para su uso como cargas en el seno de materiales sostenibles tales como el poli (ácido láctico) y el aumento del carácter renovable de la resina mediante mezcla con otros materiales. Estas estrategias se utilizan para la obtención de materiales que tienen aplicación como compuestos reciclables para impresión 3D y fibras poliméricas con memoria de forma, y en recubrimientos que contienen nanocargas antielectricidad estática y anti contaminación biológica. Esta tesis está por lo tanto incluida dentro de este proyecto en la estrategia de aumentar el carácter renovable de la resina mediante mezclado con otros materiales y la obtención de fibras poliméricas con memoria de forma.

Se espera que la propuesta EPOXIGREEN y por lo tanto los resultados de esta tesis doctoral conlleven un avance en la línea del desarrollo de nuevos productos, tecnologías y procesos químicos que requieran menos consumo energético, permitan el uso de materias primas renovables y reduzcan o eliminen el uso de sustancias peligrosas y la generación de residuos que supongan un impacto en el medio ambiente.

Los objetivos específicos de esta tesis doctoral son la consecuencia del objetivo general del proyecto EPOXIGREEN, que es la obtención de nuevos materiales en base epoxi medioambientalmente eficientes y susceptibles de ser reutilizados, para aplicaciones en fibras con memoria de forma, material para impresión 3D reutilizable y recubrimientos conductores.

Así, los objetivos específicos propuestos en este trabajo se centran en:

- Selección de materiales y estudio de los métodos de obtención de las mezclas epoxi/termoplástico.
- Estudio del proceso de reticulación y curado de la resina epoxi con agentes de curado por radiación ultravioleta en presencia de PCL.
- Elaboración de nanofibras epoxi/PCL que presenten memoria de forma mediante electrohilado en disolución.
- Elaboración de piezas epoxi/PCL mediante diversas técnicas de fabricación aditiva que no necesiten el uso de disolventes.

Teniendo en cuenta estos objetivos específicos este documento está organizado en los siguientes capítulos (excluyendo la presente introducción)

Capítulo 2: este capítulo está destinado a la obtención de filmes a partir de mezclas epoxi/PCL que presenten memoria de forma. Hay que considerar que, puesto que la idea final es obtener nanofibras mediante electrohilado y material para fabricación aditiva, durante el proceso de curado de la resina epoxi se tiene la limitación de la temperatura de fusión de la PCL para conservar la morfología del material. Por ello, se trabaja exclusivamente en la fotopolimerización catiónica de la resina epoxi. La complejidad de esta reacción y la participación de la PCL en la misma (mediante reacción de intercambio con la resina epoxi) ha motivado un exhaustivo estudio de esta fotopolimerización, así como de la cristalinidad de la PCL en las mezclas entrecruzadas.

Capítulo 3: este capítulo está centrado en la obtención de nanofibras epoxi/PCL con memoria de forma. Así, los conocimientos adquiridos en los

filmes han sido aplicados a la obtención de nanofibras mediante electrohilado en disolución.

Capítulo 4: este capítulo se dedica a explorar otros métodos de procesar esta mezcla mediante fabricación aditiva. En esta parte del trabajo se exploran de manera preliminar otros métodos de obtención de materiales utilizando esta mezcla epoxi/PCL que constituyen las líneas futuras que seguirá esta investigación. A su vez, se aborda la posibilidad de añadir a la mezcla otro poliéster semicristalino para poder obtener triple memoria de forma.

Capítulo 5: en este capítulo se resumen las principales conclusiones de este trabajo.

1.8 REFERENCIAS

1. Kim, H. C., Mun, S., Ko, H. U., Zhai, L., Kafy, A., Kim, J. Renewable smart materials. *Smart Materials and Structures* **2016**, *25*, 1–14.
2. Lim, E.-K., Chung, B. H., Chung, S. J. Recent Advances in pH-Sensitive Polymeric Nanoparticles for Smart Drug Delivery in Cancer Therapy. *Current Drug Targets* **2016**, *19*, 300–317.
3. Liu, J., Huang, Y., Kumar, A., Tan, A., Jin, S., Mozhi, A., Liang, X. J. PH-Sensitive nano-systems for drug delivery in cancer therapy. *Biotechnology Advances* **2014**, *32*, 693–710.
4. Kuribayashi, K., Tsuchiya, K., You, Z., Tomus, D., Umemoto, M., Ito, T., Sasaki, M. Self-deployable origami stent grafts as a biomedical application of Ni-rich TiNi shape memory alloy foil. *Materials Science and Engineering A* **2006**, *419*, 131–137.
5. Norris, C. J., White, J. A. P., McCombe, G., Chatterjee, P., Bond, I. P., Trask, R. S. Autonomous stimulus triggered self-healing in smart structural composites. *Smart Materials and Structures* **2012**, *21*, 94027–94037.

6. Samadzadeh, M., Boura, S. H., Peikari, M., Kasiriha, S. M., Ashrafi, A. A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules. *Progress in Organic Coatings* **2010**, *68*, 159–164.
7. Syrett, J. A., Becer, C. R., Haddleton, D. M. Self-healing and self-mendable polymers. *Polymer Chemistry* **2010**, *1*, 978–987.
8. Ganesh, V. A., Baji, A., Ramakrishna, S. Smart functional polymers - A new route towards creating a sustainable environment. *RSC Advances* **2014**, *4*, 53352–53364.
9. Lu, H. B., Huang, W. M., Yao, Y. T. Review of chemo-responsive shape change/memory polymers. *Pigment and Resin Technology* **2013**, *42*, 237–246.
10. Dirani, A., Laloyaux, X., Fernandes, A. E., Mathy, B., Schicke, O., Riant, O., Nysten, B., Jonas, A. M. Reversible photomodulation of the swelling of poly(oligo(ethylene glycol) methacrylate) thermoresponsive polymer brushes. *Macromolecules* **2012**, *45*, 9400–9408.
11. Ishii, N., Mamiya, J. I., Ikeda, T., Winnik, F. M. Solvent induced amplification of the photoresponsive properties of α,ω -di-[4-cyano-phenyl-4'-(6-hexyloxy)-azobenzene]-poly (N-isopropylacrylamide) in aqueous media. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 1267–1269.
12. Mu, B., Liu, P. Temperature and pH dual responsive crosslinked polymeric nanocapsules via surface-initiated atom transfer radical polymerization. *Reactive and Functional Polymers* **2012**, *72*, 983–989.
13. Tang, X., Liang, X., Gao, L., Fan, X., Zhou, Q. Water-soluble triply-responsive homopolymers of N,N-Dimethylaminoethyl methacrylate with a terminal azobenzene moiety. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 2564–2570.
14. Cao, Z. Q., Wang, G. J. Multi-Stimuli-Responsive Polymer Materials: Particles, Films, and Bulk Gels. *Chemical Record* **2016**, *16*, 1398–1435.
15. Berg, G. J., McBride, M. K., Wang, C., Bowman, C. N. New directions in the chemistry of shape memory polymers. *Polymer* **2014**, *55*, 5849–5872.
16. Li, J. J., Zhu, L. T., Luo, Z. H. Electrospun fibrous membrane with

- enhanced switchable oil/water wettability for oily water separation. *Chemical Engineering Journal* **2016**, 287, 474–481.
17. Villmow, T., Pegel, S., John, A., Rentenberger, R., Pötschke, P. Liquid sensing: Smart polymer/CNT composites. *Materials Today* **2011**, 14, 340–345.
 18. Pucci, A., Bizzarri, R., Ruggeri, G. Polymer composites with smart optical properties. *Soft Matter* **2011**, 7, 3689–3700.
 19. Guo, Z., Feng, Y., Wang, Y., Wang, J., Wu, Y., Zhang, Y. A novel smart polymer responsive to CO₂. *Chemical Communications* **2011**, 47, 9348–9350.
 20. Hubert, A., Calchand, N., Le Gorrec, Y., Gauthier, J. Y. Magnetic shape memory alloys as smart materials for micro-positioning devices. *Advanced Electromagnetics* **2012**, 1, 75–84.
 21. Kim, H. A., Betts, D. N., Salo, A. I. T., Bowen, C. R. Shape memory alloy-piezoelectric active structures for reversible actuation of bistable composites. *AIAA Journal* **2010**, 48, 1265–1268.
 22. Van Tittelboom, K., De Belie, N. Self-healing in cementitious materials—a review. *Materials* **2013**, 6, 2182–2217.
 23. Lai, A., Du, Z., Gan, C. L., Schuh, C. A. Shape memory and superelastic ceramics at small scales. *Science* **2013**, 341, 1505–1508.
 24. Dong, B., Li, Z. Cement-based piezoelectric ceramic smart composites. *Composites Science and Technology* **2005**, 65, 1363–1371.
 25. Jeong, B., Gutowska, A. Lessons from nature: Stimuli-responsive polymers and their biomedical applications. *Trends in Biotechnology* **2002**, 20, 305–311.
 26. Hu, J., Meng, H., Li, G., Ibekwe, S. I. A review of stimuli-responsive polymers for smart textile applications. *Smart Materials and Structures* **2012**, 21, 53001–53024.
 27. Ahn, S. H., Lee, K. T., Kim, H. J., Wu, R., Kim, J. S., Song, S. H. Smart Soft Composite: An Integrated 3D Soft Morphing Structure Using Bend-twist Coupling of Anisotropic Materials. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing* **2012**, 13, 631–634.

28. Kim, H. J., Song, S. H., Ahn, S. H. A turtle-like swimming robot using a smart soft composite (SSC) structure. *Smart Materials and Structures* **2013**, *22*, 14007–14018.
29. Sonnenfeld, C., Sulejmani, S., Geernaert, T., Eve, S., Lammens, N., Luyckx, G., Voet, E., Degrieck, J., et al. Microstructured optical fiber sensors embedded in a laminate composite for smart material applications. *Sensors* **2011**, *11*, 2566–2579.
30. Lester, B. T., Baxevanis, T., Chemisky, Y., Lagoudas, D. C. Review and perspectives: shape memory alloy composite systems. *Acta Mechanica* **2015**, *226*, 3907–3960.
31. Hager, M. D., Bode, S., Weber, C., Schubert, U. S. Shape memory polymers: Past, present and future developments. *Progress in Polymer Science* **2015**, *49–50*, 3–33.
32. Lewis, C. L., Meng, Y., Anthamatten, M. Well-Defined Shape-Memory Networks with High Elastic Energy Capacity. *Macromolecules* **2015**, *48*, 4918–4926.
33. Leng, J., Lan, X., Liu, Y., Du, S. Shape-memory polymers and their composites: Stimulus methods and applications. *Progress in Materials Science* **2011**, *56*, 1077–1135.
34. Rousseau, I. A. Challenges of Shape Memory Polymers: A Review of the Progress Toward Overcoming SMP's Limitations. *Polymer Engineering and Science* **2008**, *48*, 2075–2089.
35. Hayrettin, C., Karakoc, O., Karaman, I., Mabe, J. H., Santamarta, R., Pons, J. Two way shape memory effect in NiTiHf high temperature shape memory alloy tubes. *Acta Materialia* **2019**, *163*, 1–13.
36. Wang, K., Jia, Y. G., Zhu, X. X. Two-Way Reversible Shape Memory Polymers Made of Cross-Linked Cocrystallizable Random Copolymers with Tunable Actuation Temperatures. *Macromolecules* **2017**, *50*, 8570–8579.
37. Wen, Z., McBride, M. K., Zhang, X., Han, X., Martinez, A. M., Shao, R., Zhu, C., Visvanathan, R., et al. Reconfigurable LC Elastomers: Using a Thermally Programmable Monodomain to Access Two-Way Free-

- Standing Multiple Shape Memory Polymers. *Macromolecules* **2018**, *51*, 5812–5819.
38. Hodgson, D. E., Wu, M. H., Biermann, R. J. Shape Memory Alloys. En *ASM Handbook Volume 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials*; ASM International: Russell, **1990**; 897–902.
39. Machado, L. G., Savi, M. A. Medical applications of shape memory alloys. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research* **2003**, *36*, 683–691.
40. Mantovani, D. Shape memory alloys: properties and biomedical applications. *Jom* **2000**, *52*, 36–44.
41. Lendlein, A. *Shape-Memory Polymers*; Springer: New York, **2010**.
42. Liu, C., Qin, H., Mather, P. T. Review of progress in shape-memory polymers. *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 1543.
43. Yilgör, I., Yilgör, E., Wilkes, G. L. Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: A comprehensive review. *Polymer* **2015**, *58*, A1–A36.
44. Petrović, Z. S., Milić, J., Zhang, F., Ilavsky, J. Fast-responding bio-based shape memory thermoplastic polyurethanes. *Polymer* **2017**, *121*, 26–37.
45. Kim, B. K., Shin, Y. J., Cho, S. M., Jeong, H. M. Shape-memory behavior of segmented polyurethanes with an amorphous reversible phase: the effect of block length and content. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **2000**, *38*, 2652–2657.
46. Ji, F. L., Hu, J. L., Li, T. C., Wong, Y. W. Morphology and shape memory effect of segmented polyurethanes. Part I: With crystalline reversible phase. *Polymer* **2007**, *48*, 5133–5145.
47. Behl, M., Ridder, U., Feng, Y., Kelch, S., Lendlein, A. Shape-memory capability of binary multiblock copolymer blends with hard and switching domains provided by different components. *Soft Matter* **2009**, *5*, 676–684.
48. Voit, W., Ware, T., Gall, K. Radiation crosslinked shape-memory polymers. *Polymer* **2010**, *51*, 3551–3559.

49. Chernous, D. A., Shil'ko, S. V., Pleskachevskii, Y. M. Description of the shape memory effect of Radiation-Modified Polymers Under thermomechanical action. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics* **2004**, *77*, 7–11.
50. Xu, J., Shi, W., Pang, W. Synthesis and shape memory effects of Si-O-Si cross-linked hybrid polyurethanes. *Polymer* **2006**, *47*, 457–465.
51. Buckley, C. P., Prisacariu, C., Caraculacu, A. Novel triol-crosslinked polyurethanes and their thermorheological characterization as shape-memory materials. *Polymer* **2007**, *48*, 1388–1396.
52. Yao, Y., Wang, J., Lu, H., Xu, B., Fu, Y., Liu, Y., Leng, J. Thermosetting epoxy resin/thermoplastic system with combined shape memory and self-healing properties. *Smart Materials and Structures* **2016**, *25*, 15021–15029.
53. Zhang, F., Zhang, Z., Liu, Y., Cheng, W., Huang, Y., Leng, J. Thermosetting epoxy reinforced shape memory composite microfiber membranes: Fabrication, structure and properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2015**, *76*, 54–61.
54. Song, W. B., Wang, L. Y., Wang, Z. D. Synthesis and thermomechanical research of shape memory epoxy systems. *Materials Science and Engineering A* **2011**, *529*, 29–34.
55. Feldkamp, D. M., Rousseau, I. A. Effect of chemical composition on the deformability of shape-memory epoxies. *Macromolecular Materials and Engineering* **2011**, *296*, 1128–1141.
56. Lu, L., Fan, J., Li, G. Intrinsic healable and recyclable thermoset epoxy based on shape memory effect and transesterification reaction. *Polymer* **2016**, *105*, 10–18.
57. Chang, Y. W., Eom, J. P., Kim, J. G., Kim, H. T., Kim, D. K. Preparation and characterization of shape memory polymer networks based on carboxylated telechelic poly(ϵ -caprolactone)/epoxidized natural rubber blends. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2010**, *16*, 256–260.
58. Lützen, H., Gesing, T. M., Kim, B. K., Hartwig, A. Novel cationically

- polymerized epoxy/poly(ϵ -caprolactone) polymers showing a shape memory effect. *Polymer* **2012**, *53*, 6089–6095.
59. Fejos, M., Molnar, K., Karger-Kocsis, J. Epoxy/polycaprolactone systems with triple-shape memory effect: Electrospun nanoweb with and without graphene versus co-continuous morphology. *Materials* **2013**, *6*, 4489–4504.
 60. Tsujimoto, T., Takayama, T., Uyama, H. Biodegradable shape memory polymeric material from epoxidized soybean oil and polycaprolactone. *Polymers* **2015**, *7*, 2165–2174.
 61. Defize, T., Riva, R., Raquez, J. M., Dubois, P., Jérôme, C., Alexandre, M. Thermoreversibly crosslinked poly(ϵ -caprolactone) as recyclable shape-memory polymer network. *Macromolecular Rapid Communications* **2011**, *32*, 1264–1269.
 62. Zhu, G., Xu, S., Wang, J., Zhang, L. Shape memory behaviour of radiation-crosslinked PCL/PMVS blends. *Radiation Physics and Chemistry* **2006**, *75*, 443–448.
 63. Balak, Z., Abbasi, S. M. Influence of the Ti content, training cycles and pre-strain on the two-way shape memory effect in NiTi alloys. *Materials and Design* **2011**, *32*, 3992–3996.
 64. Huang, M., Dong, X., Wang, L., Zhao, J., Liu, G., Wang, D. Two-way shape memory property and its structural origin of cross-linked poly(ϵ -caprolactone). *RSC Advances* **2014**, *4*, 55483–55494.
 65. Pandini, S., Baldi, F., Paderni, K., Messori, M., Toselli, M., Pilati, F., Gianoncelli, A., Brisotto, M., et al. One-way and two-way shape memory behaviour of semi-crystalline networks based on sol-gel cross-linked poly(ϵ -caprolactone). *Polymer* **2013**, *54*, 4253–4265.
 66. Zhao, Q., Qi, H. J., Xie, T. Recent progress in shape memory polymer: New behavior, enabling materials, and mechanistic understanding. *Progress in Polymer Science* **2015**, *49–50*, 79–120.
 67. Torbati, A. H., Nejad, H. B., Ponce, M., Sutton, J. P., Mather, P. T. Properties of triple shape memory composites prepared via polymerization-induced phase separation. *Soft matter* **2014**, *10*, 3112–

- 3121.
68. Yang, Z., Wang, Q., Wang, T. Tunable Triple-Shape Memory Binary Mixtures with High Transition Temperature and Robust Mechanical Properties. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2016**, *217*, 1305–1313.
 69. Xie, T. Tunable polymer multi-shape memory effect. *Nature* **2010**, *464*, 267–270.
 70. Wang, K., Strandman, S., Zhu, X. X. A mini review: Shape memory polymers for biomedical applications. *Frontiers of Chemical Science and Engineering* **2017**, *11*, 1–11.
 71. Lendlein, A., Langer, R. Biodegradable, elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications. *Science* **2002**, *296*, 1673–1676.
 72. Jing, X., Mi, H. Y., Huang, H. X., Turng, L. S. Shape memory thermoplastic polyurethane (TPU)/poly(ϵ -caprolactone) (PCL) blends as self-knotting sutures. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* **2016**, *64*, 94–103.
 73. Xue, L., Dai, S., Li, Z. Biodegradable shape-memory block co-polymers for fast self-expandable stents. *Biomaterials* **2010**, *31*, 8132–8140.
 74. Liu, Y., Du, H., Liu, L., Leng, J. Shape memory polymers and their composites in aerospace applications: A review. *Smart Materials and Structures* **2014**, *23*, 23001–23023.
 75. Lan, X., Liu, Y., Lv, H., Wang, X., Leng, J., Du, S. Fiber reinforced shape-memory polymer composite and its application in a deployable hinge. *Smart Materials and Structures* **2009**, *18*, 24002–24008.
 76. Chen, T., Bilal, O. R., Lang, R., Daraio, C., Shea, K. Autonomous Deployment of a Solar Panel Using Elastic Origami and Distributed Shape-Memory-Polymer Actuators. *Physical Review Applied* **2019**, *11*, 64069–64085.
 77. Sáenz-Pérez, M., Bashir, T., Laza, J. M., García-Barrasa, J., Vilas, J. L., Skrifvars, M., León, L. M. Novel shape-memory polyurethane fibers for textile applications. *Textile Research Journal* **2019**, *89*, 1027–1037.
 78. Hu, J., Meng, H., Li, G., Ibekwe, S. I. A review of stimuli-responsive

- polymers for smart textile applications. *Smart Materials and Structures* **2012**, *21*, 53001–53024.
79. Yang, Q., Fan, J., Li, G. Artificial muscles made of chiral two-way shape memory polymer fibers. *Applied Physics Letters* **2016**, *109*, 183701–183706.
80. Zhu, M., Han, J., Wang, F., Shao, W., Xiong, R., Zhang, Q., Pan, H., Yang, Y., et al. Electrospun Nanofibers Membranes for Effective Air Filtration. *Macromolecular Materials and Engineering* **2017**, *302*, 1–27.
81. Homaeigohar, S. S., Buhr, K., Ebert, K. Polyethersulfone electrospun nanofibrous composite membrane for liquid filtration. *Journal of Membrane Science* **2010**, *365*, 68–77.
82. Lu, T. D., Chen, B. Z., Wang, J., Jia, T. Z., Cao, X. L., Wang, Y., Xing, W., Lau, C. H., et al. Electrospun nanofiber substrates that enhance polar solvent separation from organic compounds in thin-film composites. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6*, 15047–15056.
83. Ahn, J. S., Yu, W. R., Youk, J. H., Ryu, H. Y. In situ temperature tunable pores of shape memory polyurethane membranes. *Smart Materials and Structures* **2011**, *20*, 105024–105033.
84. Choong, Y. Y. C., Maleksaeedi, S., Eng, H., Wei, J., Su, P. C. 4D printing of high performance shape memory polymer using stereolithography. *Materials and Design* **2017**, *126*, 219–225.
85. Wei, H., Zhang, Q., Yao, Y., Liu, L., Liu, Y., Leng, J. Direct-write fabrication of 4D active shape-changing structures based on a shape memory polymer and its nanocomposite. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2017**, *9*, 876–883.
86. Ge, Q., Sakhaei, A. H., Lee, H., Dunn, C. K., Fang, N. X., Dunn, M. L. Multimaterial 4D Printing with Tailorable Shape Memory Polymers. *Scientific Reports* **2016**, *6*, 1–11.

CAPÍTULO 2

FILMES EPOXI/PCL CON MEMORIA DE FORMA

2.1 Introducción	45
2.2 Materiales y técnicas de caracterización.....	49
2.3 Fotocurado de las resinas epoxi.....	54
2.3.1 Determinación de la conversión	54
2.3.2 Estudio del poscurado de las resinas epoxi	64
2.4 Obtención y caracterización de filmes a partir de mezclas epoxi/PCL	69
2.4.1 Efecto de la PCL en el curado epoxi.....	69
2.4.2 Estudio de la reacción de transesterificación	81
2.4.3 Estudio de la cristalinidad de la PCL.....	86
2.5 Memoria de forma de filmes epoxi/PCL	106
2.5.1 Ensayos cualitativos	109
2.5.2 Ensayos cuantitativos.....	111
2.6 Conclusiones.....	118
2.7 Referencias	120

Dentro de este capítulo se discutirán los aspectos concernientes a la obtención de filmes que presenten memoria de forma a partir de mezclas de una resina epoxi con un polímero semicristalino, la poli (ϵ -caprolactona) (PCL). Primero se discutirá el mecanismo de polimerización de dos resinas epoxi diferentes, una aromática y otra cicloalifática. A continuación, se estudiará la reacción de fotocurado cuando el polímero semicristalino está presente, así como su influencia en la cristalinidad, y por último se analizarán las propiedades de memoria de forma que muestren los materiales obtenidos.

2.1 INTRODUCCIÓN

El término epoxi se emplea para denominar una amplia variedad de moléculas que contienen un grupo oxirano, mientras que el término resina epoxi hace referencia a un conjunto de moléculas que presentan al menos dos grupos oxirano en su estructura y pueden dar lugar a materiales reticulados a partir de diversas reacciones. Cabe señalar que el término resina epoxi también se emplea comúnmente para denominar el material una vez que ha reaccionado y formado el polímero termoestable, a pesar de que ya no estén presentes en su estructura los mencionados grupos oxirano.

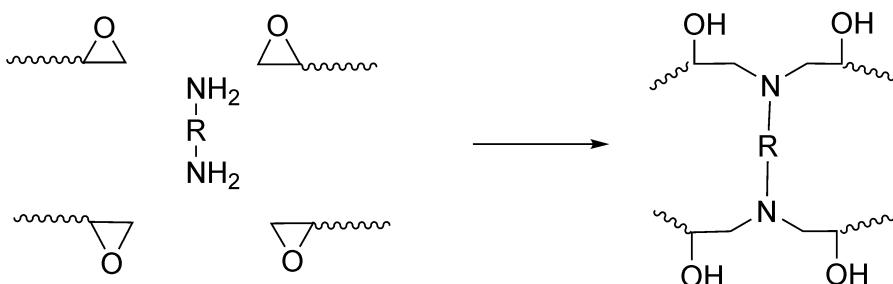
Los dos mecanismos principales de polimerización, el crecimiento en etapas o en cadena, pueden ser empleados para reticular este tipo de monómeros siendo necesarios para reticular mediante el primer mecanismo un agente de curado y para entrecruzar utilizando el segundo un agente catalítico¹.

Capítulo 2

La reticulación de la resina epoxi por el mecanismo de etapas puede proceder a partir de un ataque nucleófilo al grupo oxirano o por reacción del grupo hidroxilo -OH que poseen las resinas de mayor peso molecular, los cuales se han formado a partir de la apertura del ciclo epoxídico². En ambos casos es necesaria la presencia de agentes de curado. Para abrir el grupo epoxi se emplean diaminas y mercaptanos mientras que la reticulación por el grupo OH ocurre cuando se utilizan anhídridos, ácidos e isocianatos como agentes de reticulación.

Los agentes de curado más empleados son las diaminas, que reaccionan con la resina epoxi a alta temperatura³. En esta reacción cada grupo epoxi reacciona únicamente con una amina de manera que una resina epoxi con dos grupos oxirano presenta una funcionalidad de 2.

En el ejemplo del Esquema 2.1 se ha empleado como agente reticulante una diamina, donde cada grupo -NH₂ reacciona con dos grupos epoxi de manera que la amina empleada como agente de curado tiene una funcionalidad de 4. Una reacción de condensación en etapas con estas funcionalidades conlleva la obtención de un polímero reticulado.



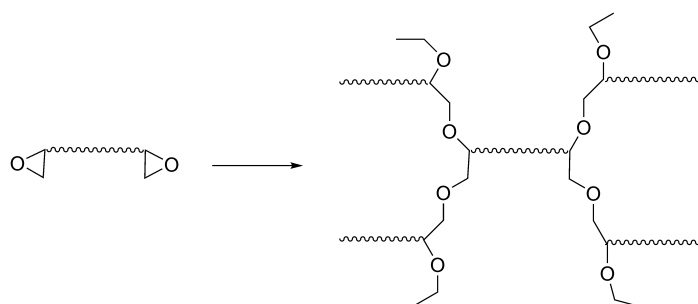
Esquema 2.1 Curado térmico de una resina epoxi empleando una diamina como agente de entrecruzamiento.

Al emplear una reacción de curado por etapas las propiedades finales de la resina dependerán no solo de la estructura química del monómero epoxi utilizado sino también de la naturaleza del agente de curado (presencia o no de anillos aromáticos, cadenas alifáticas de mayor o menor longitud...) así como de las condiciones de curado (temperatura y tiempo)⁴.

En cuanto a la reticulación mediante un mecanismo de polimerización en cadena de las resinas epoxi, este se puede iniciar térmica o fotoquímicamente dependiendo de la naturaleza del agente catalítico⁵. Los agentes que promocionan este tipo de reacciones no quedan unidos a la estructura final, a diferencia de la polimerización en etapas descrita anteriormente, y es necesaria solo una pequeña cantidad para dar lugar a un curado completo⁶. En este tipo de polimerizaciones los grupos epoxi reaccionan entre ellos, de manera que el carbono electrófilo de un grupo oxirano se ve atacado por el oxígeno nucleófilico de otro grupo, y el oxígeno del primer grupo puede reaccionar con un tercero. De esta manera la funcionalidad de cada grupo oxirano es 2, y un monómero epoxi con dos grupos oxirano presenta una funcionalidad de 4. Esto explica que la homopolimerización de estos monómeros de lugar a polímeros reticulados.

En la imagen que se muestra en el Esquema 2.2 se presenta la estructura de una resina epoxi curada mediante homopolimerización. Dependiendo de la naturaleza del agente catalítico la polimerización en cadena puede ser catiónica (en medio ácido) o aniónica (en medio básico)⁷. Como se ha mencionado anteriormente, a su vez existe la posibilidad de iniciar la reacción térmica o

fotoquímicamente, dependiendo del mecanismo de activación del agente catalítico. En el caso de emplear un fotocurado se utilizará radiación visible o ultravioleta dependiendo del fotoiniciador empleado⁸.



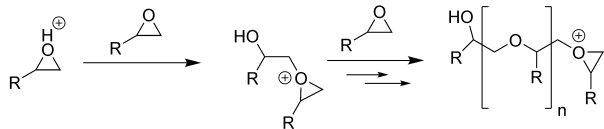
Esquema 2.2 Homopolimerización en cadena de una resina epoxi bifuncional para dar lugar a un polímero reticulado.

Dentro de la fotopolimerización catiónica, empleada a lo largo de esta tesis, los fotoiniciadores más utilizados consisten en sales de yodonio o de sulfonio, que se descomponen en presencia de la luz ultravioleta. Si bien la naturaleza del catión determina la eficiencia de esta descomposición, una vez que se ha iniciado la reacción es la naturaleza del anión quien gobierna la velocidad de polimerización⁹. Esto se debe a que este anión es quien da lugar a un súper ácido tras la descomposición de la sal, protonando los grupos oxirano y siendo el contraión de los centros catiónicos activos. Así, los aniones más comunes de este tipo de sales se pueden ordenar de menor a mayor reactividad de acuerdo a la acidez del súper ácido que forman¹⁰: $\text{BF}_4^- < \text{PF}_6^- < \text{SbF}_6^-$.

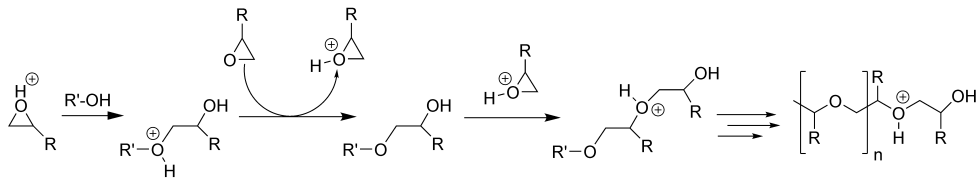
Una vez que se han iniciado las cadenas, existen dos mecanismos distintos de propagación: el mecanismo de final de cadena activo (ACE por sus siglas en inglés) y el mecanismo de monómero activo (AM)¹¹. El primero tiene lugar

en ausencia de agentes de transferencia de cadena e implica una alta gelación a bajas conversiones. El segundo mecanismo se desarrolla en presencia de alcoholes o agua y da lugar a una mayor transferencia de cadena, de manera que se necesitan altas conversiones para alcanzar un alto grado de reticulación. En el Esquema 2.3 se presentan ambos mecanismos para una resina epoxi genérica.

Mecanismo de final de cadena activo (ACE)



Mecanismo de monómero activo (AM)



Esquema 2.3 Mecanismos de propagación catiónica para una resina epoxi en presencia o no de agentes de transferencia de cadena ($\text{R}'\text{-OH}$).

2.2 MATERIALES Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

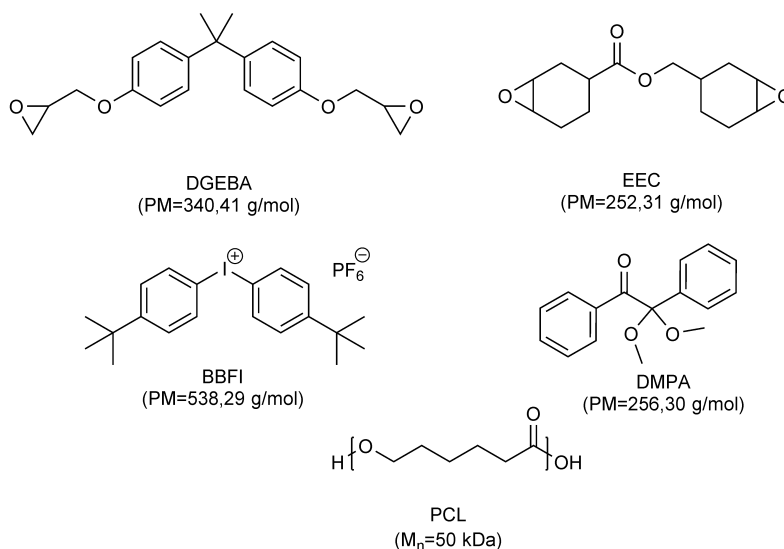
Durante el desarrollo de esta tesis doctoral se han estudiado dos resinas epoxi diferentes: diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) y 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato (EEC). El primer monómero es ampliamente utilizado en formulaciones para curados térmicos, mientras que en el caso del segundo monómero su principal uso reside en formulaciones fotocurables. Para ambas resinas se ha llevado a cabo un fotocurado catiónico empleando como sistema fotoiniciador una mezcla equimolar de Bis(4-tert-

Capítulo 2

butilfenil)yodonio hexafluorofosfato (BFI-PF₆ o "I") y 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA, o "R"). Todos los productos anteriores fueron suministrados por Sigma-Aldrich y empleados tal y como se recibieron.

Para obtener filmes que presenten memoria de forma se han empleado mezclas de las resinas anteriores con poli ϵ -caprolactona (PCL), con un peso molecular de 50 kDa, suministrada por Perstorp (CAPA™ 6500). Para obtener los filmes se ha partido de mezclas en disolución empleando cloroformo con un grado de pureza para análisis, suministrado por PanReac AppliChem.

En el Esquema 2.4 se muestran las estructuras químicas de todos los compuestos citados anteriormente.



Esquema 2.4 Estructuras químicas de los compuestos empleados.

Para el estudio preliminar del fotocurado de las resinas se prepararon formulaciones con distintas cantidades de fotoiniciador, disolviendo estos directamente en las propias resinas a 60 °C. Tras dos horas en agitación se observó

una mezcla homogénea de ambos iniciadores en las dos resinas. Los recipientes se mantuvieron en todo momento tapados con papel de aluminio para evitar una posible fotoiniciación.

Por otro lado, para preparar los filmes epoxi/PCL se empleó la técnica de disolución–evaporación. Todos los filmes se prepararon a partir de disoluciones al 5% en peso en 25 mL de cloroformo de las mezclas epoxi/PCL a las que se añadieron las cantidades necesarias de los fotoiniciadores. Tras 1 hora agitando en ausencia de luz a 50 °C, se dejaron enfriar las disoluciones a temperatura ambiente y después se vertieron en moldes de teflón de forma circular, con un diámetro de 8 cm y una profundidad de 0,5 cm. La evaporación del disolvente se llevó a cabo a temperatura ambiente y con una humedad del 30-50%, y tras un día se obtuvieron filmes con un espesor en torno a las 300 micras.

Para nombrar cada una de las formulaciones empleadas se utilizará la nomenclatura descrita en la Tabla 2.1, de manera que a lo largo del capítulo quede claro si se está analizando una resina o un filme, la cantidad de iniciadores empleada y el tipo de resina epoxi, así como la proporción de PCL.

La reacción de fotocurado de los filmes se llevó a cabo empleando una lámpara LED ultravioleta (M365LP1, ThorLabs), con una longitud de onda de 365 nm que se colocó a una distancia de 8 cm. La intensidad que recibe la muestra se midió con un radiómetro y se observó que para esa distancia la intensidad era de 2,5 mW/cm². El tiempo de irradiación se estableció en 1 hora para cada lado del filme tras el análisis preliminar de las cinéticas de curado

Capítulo 2

de las mezclas epoxi/PCL. Todas las reacciones de fotocurado se llevaron a cabo a temperatura ambiente y con una humedad ambiental del 30-50%.

Tabla 2.1 Nomenclatura empleada a lo largo de este capítulo.

Morfología	Resina empleada y cantidad de sistema fotoiniciador	Porcentaje en peso de PCL
R (resina)	D (DGEBA)	
o	- o + %molar I y R	- %peso PCL
F (filme)	E (EEC)	

Ejemplo	Nomenclatura
Resina DGEBA con 2% de I y 2% de R	R-D2
Filme con un 40% de EEC y 3% de I y R	F-E3-60PCL
Filmes con un 50% de PCL y diferentes resinas y cantidad de I y R	F-XX-50PCL
Filmes con DGEBA y 1% de I y R, y cantidades variable de PCL	F-D1-XPCL

En el Anexo se puede encontrar una descripción detallada de todas las técnicas y equipos empleados, que se mencionarán brevemente a continuación.

El grado de conversión de las resinas epoxi y de los filmes se calculó empleando la técnica de la Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) utilizando un accesorio de Reflexión Total Atenuada (ATR). Para realizar las cinéticas de fotocurado se dejó evaporar sobre el cristal del accesorio de FTIR-ATR una pequeña cantidad de muestra de las disoluciones preparadas al 5% en peso en cloroformo (a temperatura ambiente y con una humedad del 30-50%), y se irradió la muestra al día siguiente recogiendo espectros cada 30 segundos. Se empleó la lámpara LED utilizada para fotocurar los filmes y que ha sido antes descrita, estableciendo la misma distancia

entre la muestra y la lámpara en el fotocurado para que la intensidad ultravioleta fuera lo más parecida posible.

La técnica de la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se utilizó para determinar las propiedades térmicas de la PCL y de las resinas en los filmes preparados. Concretamente se evaluó la cristalinidad de la PCL, así como el poscurado de ambas resinas y filmes. Con el accesorio de Fotocalorimetría se pudieron realizar estudios de cinéticas de polimerización usando la misma lámpara LED que se empleó en los curados rutinarios.

El contenido en gel de los filmes se calculó a partir de la pérdida de peso que los mismos experimentan tras llevar a cabo una extracción en cloroformo. Para ello se empleó un equipo microondas con celdas presurizadas que permiten trabajar con altas presiones. Se llevó a cabo la extracción durante 1 hora en cloroformo a 100 °C y 200 Psi, y tras separar y secar el producto sólido se calculó el contenido en gel. La parte soluble fue recuperada para analizar su distribución de pesos moleculares. Estos pesos moleculares fueron calculados empleando la Cromatografía de Permeación en Gel (GPC/SEC).

Para analizar la morfología cristalina de los filmes se utilizó la Microscopía Óptica de Luz Polarizada, y los resultados se complementaron con estudios de autonucleación por DSC y Rayos X.


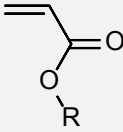
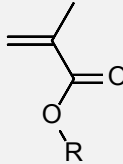
Por último, la memoria de forma se evaluó por diferentes métodos: ensayos visuales cualitativos y ensayos cuantitativos tanto manuales como por medio de un equipo de Análisis Mecánico Dinámico (DMA).

2.3 FOTOCURADO DE LAS RESINAS EPOXI

2.3.1 Determinación de la conversión

El fotocurado de las resinas epoxi, al igual que muchas otras polimerizaciones, es una reacción exotérmica. Además, en el caso de las resinas epoxi la cantidad de calor que se desprende es elevada, debido a que el ciclo oxirano presenta una conformación más inestable por tratarse de un ciclo de tres miembros¹². Por ejemplo, la entalpía de polimerización de un anillo de cinco miembros como el THF es de -19 kJ/mol¹³, mientras que para un anillo de tres miembros como un grupo oxirano es de -95 kJ/mol. En la Tabla 2.2 se presentan los valores de entalpía para la apertura de distintos grupos ampliamente utilizados en formulaciones fotocurables.

Tabla 2.2 Entalpía de reacción de diversos grupos funcionales.

Grupo funcional	Oxirano ¹⁴	Acrilato ¹⁵	Metacrilato ¹⁶
Estructura química			
Entalpía de polimerización (kJ/mol)	-95	-86	-55

Debido al calor liberado, la reacción de fotocurado se puede estudiar empleando la técnica de la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Irradiando una muestra con la longitud de onda adecuada para que fotopolimerice en condiciones isotermas, se puede observar un termograma similar al de la Figura 2.1. En este ejemplo, la muestra analizada se corresponde con la

resina DGEBA con un 1% molar de iniciadores a 25 °C. El flujo de calor que la técnica de foto-DSC proporciona se puede relacionar directamente con la velocidad de reacción a través de la Ecuación 2.1¹⁷.

$$R_p = \frac{\partial[M]}{\partial t} = \frac{(\partial H/\partial t)}{\Delta H_{\text{Teórica}}} \quad (2.1)$$

Donde $\partial H/\partial t$ es el flujo de calor registrado por el equipo (W/g) y $\Delta H_{\text{Teórica}}$ (J/g) la entalpía teórica de polimerización de la resina que se desea analizar. La entalpía teórica se puede calcular a partir de la Ecuación 2.2:

$$\Delta H_{\text{Teórica}} = \frac{f \cdot \Delta H_{\text{epoxi}}}{\text{PM}} \quad (2.2)$$

Siendo ΔH_{epoxi} la entalpía de la apertura del anillo oxirano¹⁴ (-94,5 kJ/mol), f la funcionalidad de la molécula (número de grupos epoxi) y PM el peso molecular del monómero analizado.

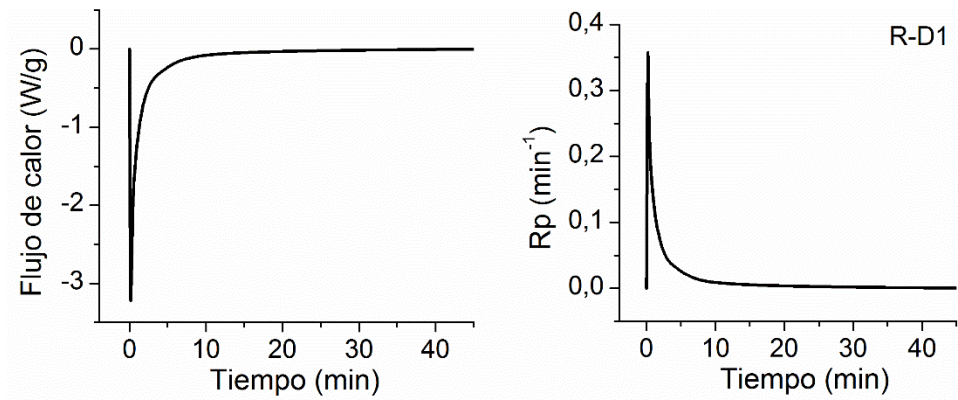


Figura 2.1 Flujo de calor y velocidad de polimerización (R_p) para el foto-curado de la resina DGEBA.

Se puede calcular la conversión de los grupos epoxi en función del tiempo empleando la Ecuación 2.3:

$$C = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_{Teórica}} \quad (2.3)$$

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

En la Figura 2.2 se puede observar la conversión para el mismo ejemplo que el expuesto en la Figura 2.1.

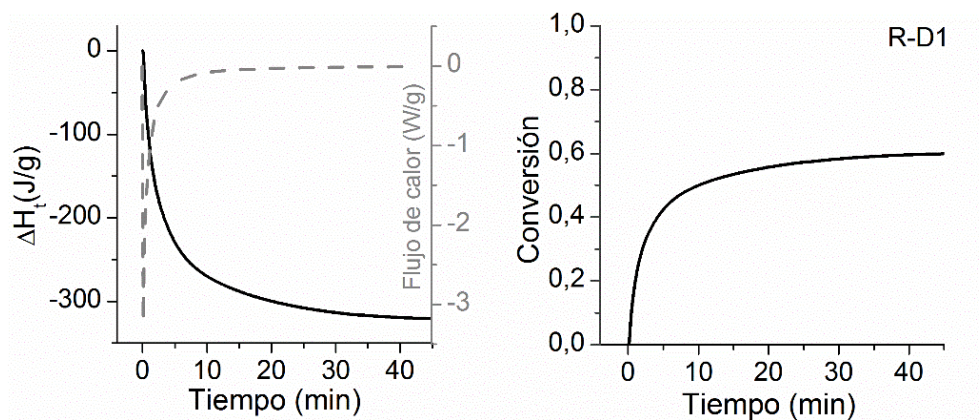
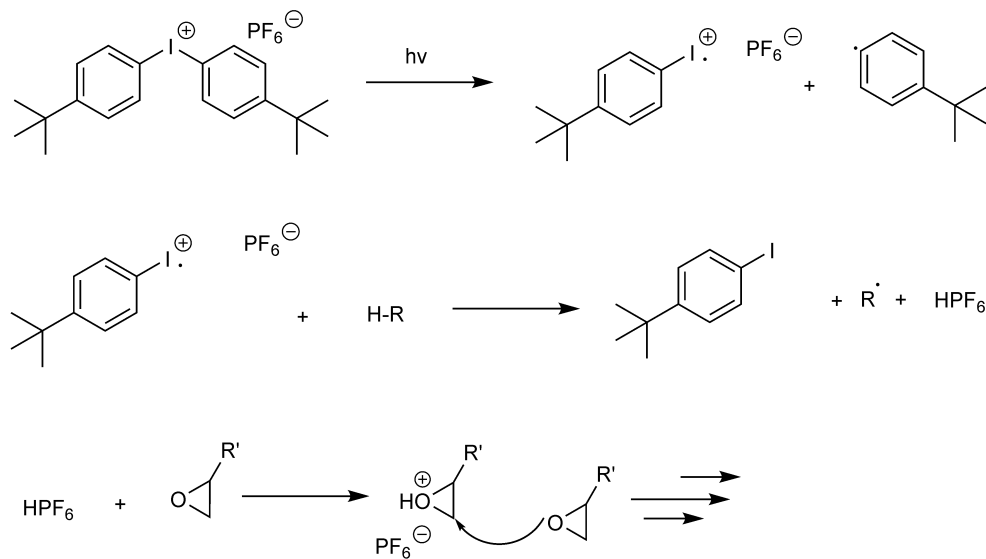


Figura 2.2 Integral del flujo de calor (ΔH_t) y conversión para el fotocurado de la resina DGEBA.

Para ambas resinas epoxi se decidió emplear un sistema dual, compuesto por un fotoiniciador catiónico (la "sal de yodo" o "I") y un fotoiniciador radicalario (el "sensibilizador radicalario" o "R"). La sal de yodo empleada en

este trabajo presenta una estructura similar a otras desarrolladas por Crivello⁹. En el Esquema 2.5 se puede observar el mecanismo de iniciación para una resina epoxi cuando se emplean este tipo de fotoiniciadores¹⁸.



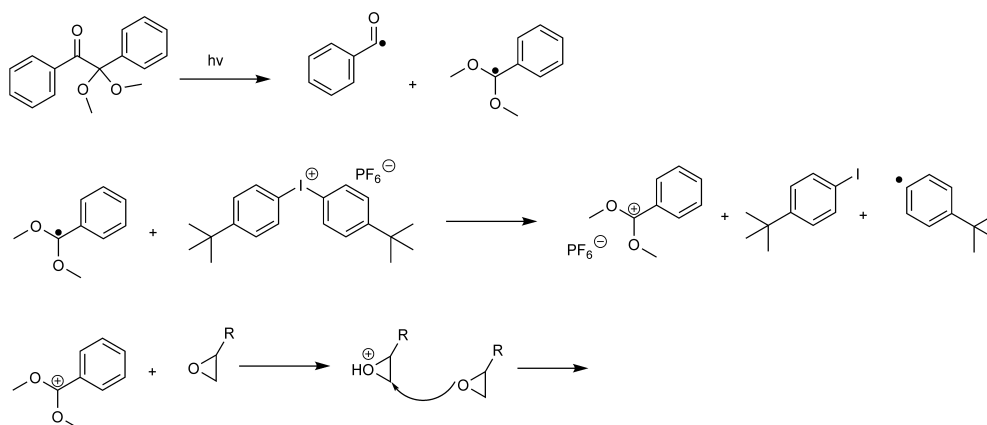
Esquema 2.5 Iniciación de la polimerización catiónica de una resina epoxi cuando se emplea únicamente una sal de yodo como fotoiniciador.

Debido a la longitud de onda de la lámpara LED empleada en este trabajo, que opera a 365 nm, la sal de yodo ve su eficiencia reducida, ya que la mayor fotólisis se produce entre los 200 y los 300 nm¹⁹. En la literatura se recogen tres estrategias para emplear estas sales a longitudes de onda mayores que 300 nm²⁰: modificar la estructura de estos componentes para tratar de desplazar la ventana de activación²¹, añadir un foto sensibilizador²² o emplear junto a estas sales otro fotoiniciador radicalario que sufra la fotólisis²³.

Este tercer enfoque es el que se ha adoptado en esta tesis doctoral añadiendo a la sal de yodo el fotoiniciador radicalario DMPA. El mecanismo que

Capítulo 2

otros autores proponen para la polimerización de resinas epoxi mediante esta estrategia es el expresado en el Esquema 2.6²⁴.



Esquema 2.6 Fotoiniciación de una resina epoxi empleando una polimerización catiónica inducida por radicales.

Al emplear el DMPA como sensibilizador es éste el que se descompone y posteriormente sufre una oxidación por la sal de yodo para dar lugar a un carbocatión más estable, que será quien dé comienzo a la reacción. Otras sales comunes en la polimerización catiónica de las resinas epoxi, las sales de sulfonio, no se pueden emplear con este enfoque debido a que su poder oxidante es menor²⁵.

Para comprobar el efecto que tiene la adición de DMPA sobre la polimerización de la resina epoxi se realizó un experimento añadiendo tanto I como R por separado, manteniendo constantes el resto de condiciones experimentales.

En la Figura 2.3 se muestra el grado de conversión que se alcanza a temperatura ambiente (25 °C) para la resina DGEBA cuando se irradia la muestra

que contiene ambos fotoiniciadores en comparación al empleo de cada uno de ellos por separado. Se puede observar que si solo está presente la sal de yodo (1%I 0%R) se produce la polimerización, pero a una menor velocidad y con una conversión final menor que al emplear la mezcla de ambos fotoiniciadores. Si solo el DMPA está presente (0%I 1%R) la conversión es prácticamente nula. Sin embargo, el empleo combinado de ambos logra el mejor resultado aumentando no solo la velocidad sino también el valor de conversión final (1%I 1%R). Para esta última combinación de fotoiniciadores se observa que a los 10 minutos se ha alcanzado ya un valor de conversión muy cercano a la conversión final, que se mantiene constante sin ningún aumento a partir de los 30 minutos de irradiación, con un valor final cercano al 60% de conversión.

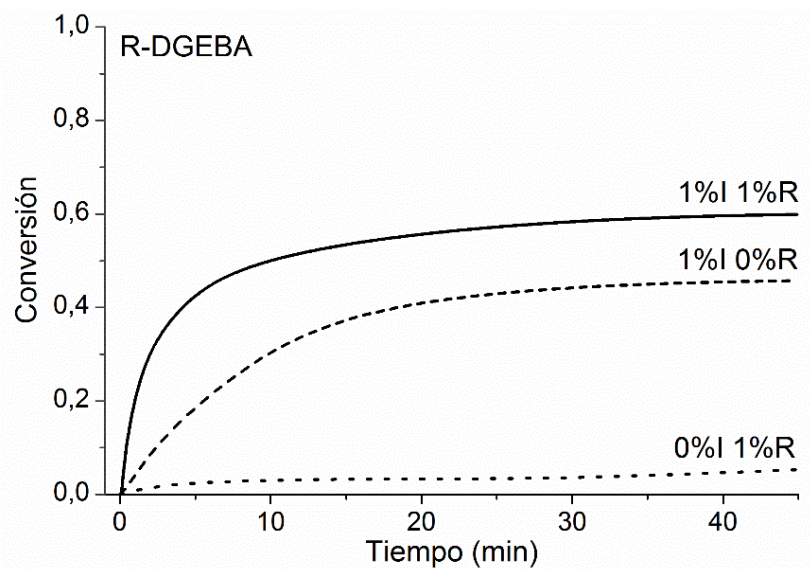


Figura 2.3 Conversión de la resina DGEBA con distintas proporciones de ambos fotoiniciadores a 25 °C.

Para establecer la proporción de iniciadores más adecuada a utilizar para producir la reticulación de la resina epoxi se realizaron experimentos utilizando diferentes cantidades de fotoiniciadores (0,5, 1 y 3% molar respecto a la cantidad de epoxi).

En la Figura 2.4 se puede observar que con un 0,5% molar de fotoiniciadores tanto la velocidad como la conversión final son inferiores. Además, se observa que a partir de un 1% molar de sistema iniciador (sal de yodo + DMPA) la conversión que alcanza el sistema no aumenta con la cantidad de fotoiniciadores, ya que a pesar de que con un 3% la velocidad es algo superior al inicio de la reacción, a los pocos minutos los valores de velocidad son muy similares a cuando se emplea un 1% molar de sistema iniciador. En todos los casos se obtiene un valor de la conversión cercano al 60%. Si bien este valor puede parecer insuficiente, hay que tener en cuenta que al tratarse de una homopolimerización y no haber agentes de transferencia de cadena la polimerización alcanzará un alto grado de reticulación a bajas conversiones, ya que el mecanismo que describe la polimerización es por final de cadena activo.

Se realizaron también experimentos utilizando las dos resinas, para establecer las posibles diferencias de reactividad. En la Figura 2.5 se puede observar que, a temperatura constante y para una misma concentración del sistema iniciador, la conversión que se alcanza es mayor para la DGEBA, aunque la velocidad máxima que alcanza la reacción es superior para la resina EEC. Esta última resina presenta una conversión final cercana al 40%.

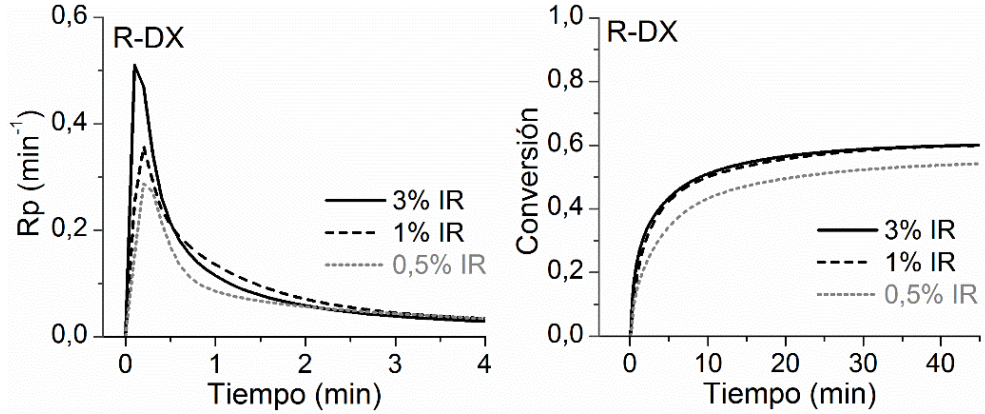


Figura 2.4 Velocidad de polimerización (R_p) y conversión para la resina DGEBA con distintas cantidades de sistema iniciador a 25 °C.

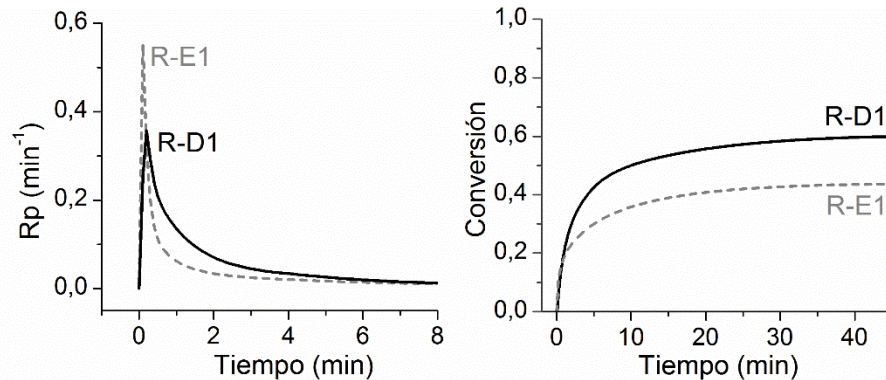


Figura 2.5 Velocidad de polimerización (R_p) y conversión para ambas resinas con un 1% de fotoiniciadores a 25 °C.

En la literatura está ampliamente descrita la fotopolimerización de la resina EEC, pero hay pocos estudios que empleen un fotocurado para la resina DGEBA. Liu *et al.*²⁶ estudiaron la fotopolimerización de esta última resina a una longitud de onda y una intensidad de irradiación similares a las empleadas en este trabajo, obteniendo una conversión del 55% para la fotopolimerización a temperatura ambiente y cercana al 80% a 60 °C empleando un 2% en

peso de una sal de yodo y un sensibilizador derivado del antraceno. Como ya se ha comentado, para la resina EEC existe una mayor literatura debido a que su empleo en formulaciones fotocurables es más común. Dillman y Jessop²⁷ obtuvieron unos valores de conversión para la resina EEC de entre el 10% y el 80% a medida que aumentan los grupos -OH presentes en la reacción, empleando un 0,3% en peso de una sal de yodo con un contraión SbF_6^- . De esta forma, ellos destacan que la humedad ambiental que puede retener la resina tiene un efecto notable en la conversión final, ya que promueve el mecanismo de monómero activo frente al final de cadena activo, lo que aumenta la conversión final disminuyendo el contenido en gel. Otros autores señalan una conversión de esta resina del 20%²⁸, 30%²⁹ y 50%³⁰, pero en cualquier caso se puede concluir que a temperatura ambiente la homopolimerización de esta resina alcanza una conversión baja si la humedad no es excesiva.

Hartwing *et al.*³¹ evaluaron el efecto de la humedad comparando directamente ambas resinas y empleando un 0,2% molar de una sal de azufre como fotoiniciador. Para una humedad del 20%, la resina DGEBA presentó una conversión del 50% y la resina EEC un 30%. Observaron además que la humedad tiene un efecto mucho mayor en la resina EEC, que aumenta notablemente su conversión llegando a un 70% de conversión cuando la humedad relativa es del 80%.

Independientemente del tipo de resina estudiada, los valores de conversión obtenidos a temperatura ambiente son notablemente inferiores al 100%. El principal motivo que explica la baja conversión de estas resinas puras es la

vitrificación del sistema. A medida que los grupos epoxi van reaccionando, tiene lugar la formación de un retículo que limita la movilidad de las cadenas poliméricas, ya que dicha movilidad está afectada por las barreras de rotación en torno a los enlaces de la cadena principal. Esto provoca que la temperatura de transición vítrea del sistema aumente hasta que a cierta conversión supera el valor de temperatura ambiente. Así, la energía requerida para que tenga lugar el comienzo de los movimientos coordinados de segmentos largos de la cadena polimérica es mayor³². En este momento la velocidad de polimerización disminuirá notablemente. Hay que tener en cuenta que las resinas presentan una funcionalidad de 4 cuando se produce la homopolimerización en cadena, por lo que la reticulación completa puede tener lugar a conversiones inferiores al 100%.

Dependiendo del mecanismo de polimerización, la vitrificación ocurrirá a una conversión distinta, ya que el mecanismo de monómero activo implica transferencia de cadena y por tanto requiere mayores conversiones hasta alcanzar la suficiente reticulación como para que se frene la reacción. En el caso de las resinas puras en ausencia de humedad, al no haber agentes de transferencia en el medio de reacción, la propagación tiene lugar mediante un final de cadena activo, que rápidamente produce una vitrificación y explica los valores de conversión aquí obtenidos.

Tal y como se viene definiendo, la temperatura también puede tener un papel importante en la reticulación de la resina epoxi por lo que se realizaron ensayos a una temperatura mayor, 75 °C. En la Figura 2.6 se puede observar que aumentando la temperatura a la que tiene lugar el fotocurado se alcanza

una conversión mayor, confirmando que a bajas temperaturas tiene lugar la vitrificación del sistema. De esta forma, si a 25 °C se alcanza una conversión del 60% para la DGEBA, a 75 °C la conversión supera el 80% para un 1% de fotoiniciadores. Comparando ambas resinas se mantiene el mismo comportamiento que a temperatura ambiente (25 °C), siendo la conversión mayor para la DGEBA. Para ambas resinas se observa además que la conversión obtenida cuando se usa un 3% del sistema iniciador es ligeramente superior, hecho que no ocurriría a 25 °C. Este comportamiento está probablemente relacionado con la temperatura de vitrificación. También se obtiene una mayor velocidad de polimerización al emplear una temperatura más alta.

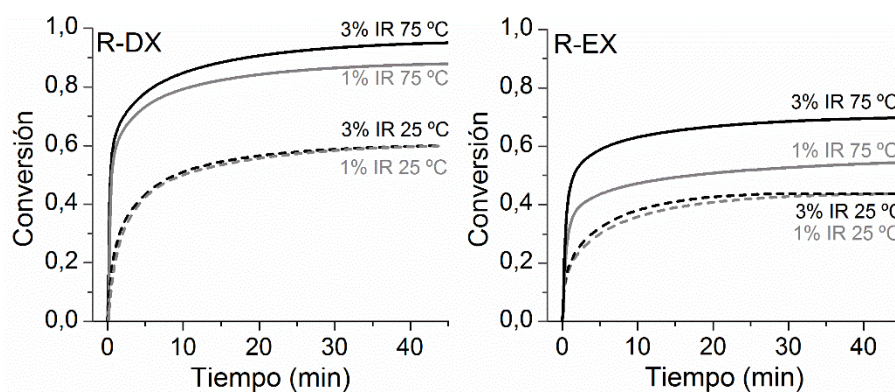


Figura 2.6 Conversión de la resina DGEBA (izq.) y EEC (dcha.) para distintas cantidades de iniciador a distintas temperaturas.

2.3.2 Estudio del poscurado de las resinas epoxi

Los centros activos catiónicos tienen un tiempo de vida notablemente superior al de los centros radicalarios, y por ello cuando se lleva a cabo una polimerización catiónica la conversión puede aumentar incluso si se ha dejado de irradiar la muestra³³. Este comportamiento se denomina curado en ausencia

de luz y conlleva una evolución en la conversión y en las propiedades finales tiempo después del fotocurado. Por el contrario, en una polimerización radicalaria la reacción se ve interrumpida instantes después de terminar la irradiación, debido a la corta vida de las especies radicalarias.

Como se ha discutido anteriormente, al llevar a cabo una polimerización por debajo de la temperatura de transición vítrea del material totalmente reticulado, llegará un punto de la reacción en el cual el material que se esté formando tenga una T_g superior a la temperatura de reacción. En ese momento la reacción se verá muy ralentizada³⁴ y la temperatura de transición vítrea final que se obtendrá será muy diferente de la del material 100% curado, presentando un valor ligeramente superior a la temperatura de reacción empleada^{35,36}. Mascioni *et al.*³⁷ desarrollaron un modelo para la homopolimerización de la DGEBA calculando el valor teórico de la T_g en función de la conversión. Se observa en su modelo que para conversiones del 50% la T_g se encontrará entre 30 y 40 °C. Este hecho concuerda con los datos obtenidos en este trabajo ya que se ha observado una conversión máxima del 50% a temperatura ambiente lo que refleja que se produce la vitrificación del sistema.

Para confirmar que la baja conversión de la reacción se debe a la vitrificación del sistema se realizó un barrido térmico tras la fotopolimerización de la resina DGEBA.

Como se puede ver en la Figura 2.7, si realizamos un barrido dinámico de DSC inmediatamente después de la fotopolimerización obtenemos para la DGEBA un valor de T_g de 33 °C. Este valor concuerda con una conversión

cercana al 50%, como la que se ha observado anteriormente por foto-DSC. Una vez que la temperatura supera esta T_g tiene lugar un curado residual que se extiende durante todo el rango de temperatura estudiado hasta los 300 °C. En el segundo barrido de DSC se observa que no hay más poscurado y que la T_g efectivamente se ha desplazado a mayores temperaturas como consecuencia de la formación de segmentos reticulados de mayor rigidez.

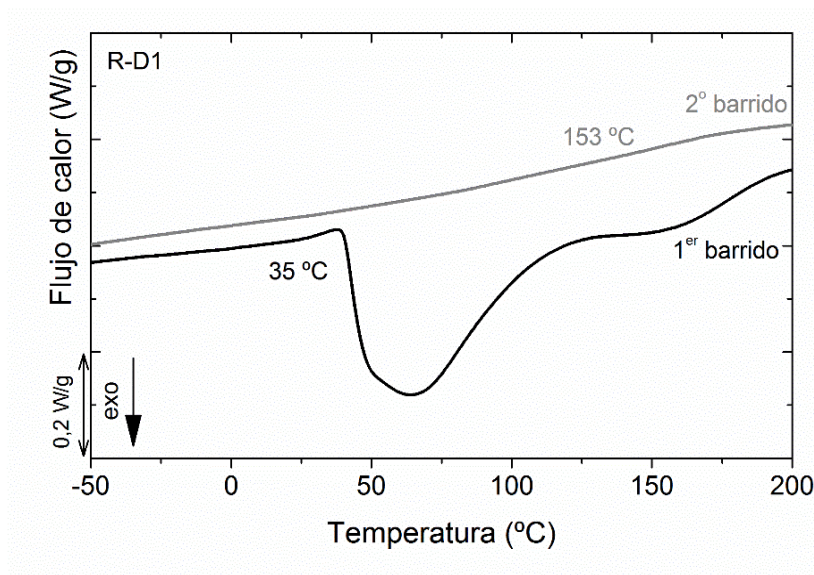


Figura 2.7 Barridos de calentamiento por DSC para una resina DGEBA con 1%IR tras un curado en el foto-DSC.

Estos resultados confirman que la vitrificación del sistema es la responsable de la baja conversión obtenida a temperatura ambiente. Además, demuestran el largo tiempo de vida de los cationes que pueden continuar reaccionando una vez que se aumenta la temperatura.

Si bien en el estudio anterior se ha realizado un poscurado térmico, también se ha analizado si las resinas almacenadas tras la irradiación presentan alguna evolución en el curado tras varios días a temperatura ambiente. Para ello se utilizó la técnica de Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier. En la Figura 2.8 se recogen los espectros infrarrojos por FTIR-ATR para la resina DGEBA antes y después del fotocurado, y también tras varios días almacenada en ausencia de luz.

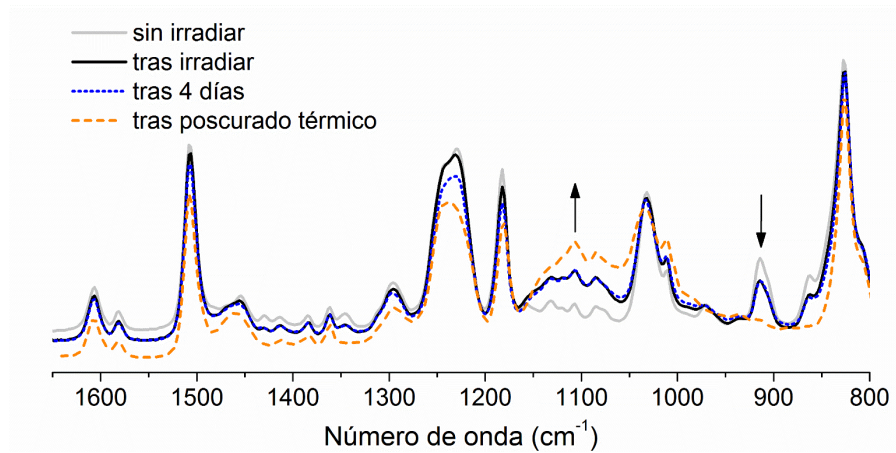


Figura 2.8 Espectros infrarrojos obtenidos por FTIR-ATR para muestras de DGEBA durante el proceso de fotopolimerización.

Como se puede observar la absorción de la banda de 910 cm^{-1} correspondiente al anillo oxirano disminuye tras la fotopolimerización lo que es representativo de la reacción de fotocurado, al igual que el aumento de la banda de 1100 cm^{-1} debida a la tensión C-O-C (ambas bandas se encuentran señaladas con una flecha en la Figura 2.8).

A partir del espectro infrarrojo se puede también calcular la conversión de la reacción de curado. Teniendo en cuenta las áreas relativas de la banda del

oxirano y de otra banda que no varíe a lo largo de la reacción (como la banda de 1500 cm^{-1} que corresponde a la vibración de tensión asimétrica del anillo aromático) se puede calcular el grado de conversión empleando la Ecuación 2.4:

$$\text{Conversión} = 1 - \frac{A_{910}^t / A_{1500}^t}{A_{910}^{\text{inicial}} / A_{1500}^{\text{inicial}}} \quad (2.4)$$

Donde A_{910}^{inicial} y A_{910}^t son el área de la banda del grupo oxirano inicial y al tiempo t que se desee calcular respectivamente, y $A_{1500}^{\text{inicial}}$ y A_{1500}^t son el área correspondiente al anillo aromático inicial y al tiempo t respectivamente.

Si se calcula la conversión a partir de los espectros mostrados en la Figura 2.8, se obtienen conversiones del 49% tras irradiar la muestra y cercanas al 100% tras un poscurado térmico. La muestra que simplemente ha sido almacenada en ausencia de luz no ha dado un mayor valor de curado tras varios días y por lo tanto los centros catiónicos no han tenido suficiente movilidad como para seguir reaccionando. Sin embargo, las muestras almacenadas durante una semana han seguido presentando un comportamiento como el descrito en la Figura 2.7, dando lugar a un poscurado térmico si se aumenta la temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea. Esto indica que los centros de reacción sí que han seguido vivos, pero latentes a temperatura ambiente debido a la vitrificación del sistema.

Como conclusiones generales de este apartado, se puede decir que se ha observado que para ambas resinas es suficiente un 1% de iniciadores para

llevar a cabo las reacciones a temperatura ambiente, siendo la conversión ligeramente superior para la resina DGEBA y quedando latentes los centros de reacción, si bien la vitrificación del sistema impide que avance la reacción.

En los apartados siguientes se valorará como afecta al curado de estas resinas el hecho de que se añada en el medio de reacción un polímero de alto peso molecular. Concretamente se trata de la poli ϵ -caprolactona con un M_n aproximado de 50 kDa. La adición de este polímero semicristalino permitirá la obtención de mezclas que presenten memoria de forma.

2.4 OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE FILMES A PARTIR DE MEZCLAS EPOXI/PCL

2.4.1 Efecto de la PCL en el curado epoxi

Para estudiar el curado de las resinas epoxi en las mezclas con PCL se empleó la técnica FTIR-ATR. Si bien la técnica de foto-DSC es adecuada para medir el calor de fotopolimerización, en estas mezclas y en las condiciones en las que se lleva a cabo la fotopolimerización puede tener lugar otra reacción, la transesterificación de la PCL (que se discutirá en el siguiente apartado), de manera que al producirse ambas reacciones simultáneamente se comete un error en el cálculo de la conversión a partir del calor liberado. Empleando la técnica FTIR-ATR, sin embargo, se puede cuantificar directamente la proporción de grupos epoxi que han reaccionado, si bien presenta otros inconvenientes, como puede ser el hecho de que el espectro que se realiza corresponde a la cara opuesta a la irradiación debido al dispositivo experimental utilizado (Figura 2.9). Por ello, para poder comparar el curado de los filmes

con el de las resinas puras, se repitieron los ensayos del apartado anterior empleando la técnica FTIR-ATR, puesto que no sería adecuado comparar una cinética obtenida mediante esta técnica con otra obtenida mediante foto-DSC³⁸.

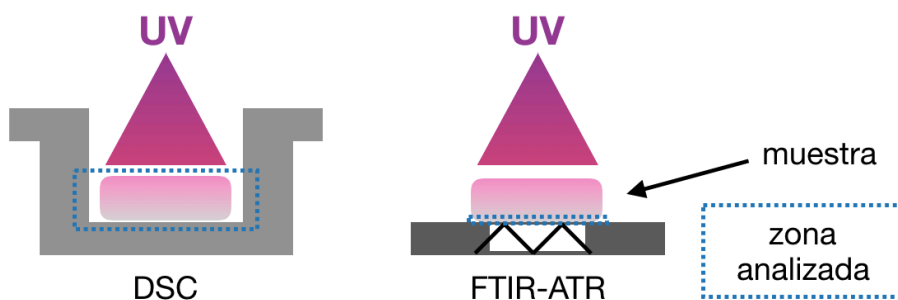


Figura 2.9 Esquema de las diferentes zonas analizadas por DSC y por FTIR-ATR.

Hay que tener en cuenta que las cinéticas de fotocurado por FTIR-ATR que se van a presentar a continuación se han realizado con una pequeña porción de las disoluciones preparadas para obtener un filme, y por ello el espesor de la muestra colocada sobre el cristal en el FTIR-ATR es notablemente inferior al espesor que se obtiene para los filmes. Así, los espesores depositados en el accesorio de FTIR-ATR son cercanos a las 20 micras, mientras que los filmes que se obtienen por disolución-evaporación en los moldes de teflón tienen un espesor de aproximadamente 300 micras. Cai y Jessop³⁹ analizaron la conversión en función del espesor para un monómero acrílico empleando DMPA (el fotoiniciador radicalario empleado en esta tesis) y observaron que en las 15-20 micras superficiales la difusión del oxígeno reducía notablemente la conversión, si bien a partir de este espesor no se observaba esta disminución. Para paliar este efecto en las cinéticas de curado por FTIR-ATR, se añadió un

exceso de DMPA de manera que la sal de yodo fue el iniciador limitante. Así, una muestra analizada por FTIR-ATR con un 1% de sal de yodo y un exceso de DMPA podría compararse con un filme con un 1% de ambos foto-iniciadores.

En la Figura 2.10 se muestra la conversión por FTIR-ATR de la resina DGEBA pura con un 1% de sal de yodo y un exceso de DMPA, y de una mezcla con un 50% de PCL.

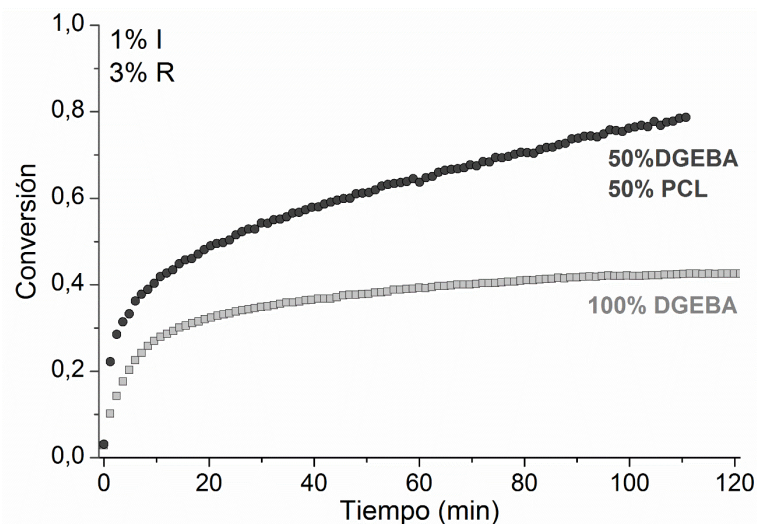


Figura 2.10 Conversión por FTIR-ATR para la resina DGEBA y para una muestra con un 50% de PCL para una cantidad de sal de yodo del 1% molar.

Se puede observar para la resina pura que no se alcanza un curado completo, de la misma manera que se señaló previamente por foto-DSC. El valor de conversión para la resina pura es cercano al 40% y difiere del obtenido por foto-DSC, pero hay que tener en cuenta que por FTIR-ATR se está observando

la cara opuesta a la irradiación ultravioleta, mientras que por foto-DSC el valor obtenido es el correspondiente a la polimerización de toda la muestra. Por lo tanto, se considera que las discrepancias observadas entre ambas técnicas se deben a las diferencias existentes en los dispositivos experimentales.

Comparando la muestra que contiene el 100% de DGEBA frente a la mezcla con un 50% de PCL, se puede observar una conversión notablemente superior para esta última muestra (80% tras dos horas de irradiación). En ausencia de agentes de transferencia de cadena (alcoholes o humedad) el crecimiento de la cadena polimérica se produce, como se ha discutido anteriormente, por el mecanismo de final de cadena activo (Esquema 2.3, página 49). Este mecanismo favorece una alta reticulación a bajas conversiones y se corresponde adecuadamente con los resultados observados para las resinas puras, que se vitrifican a bajas conversiones y no pueden seguir reaccionando a temperatura ambiente, como se ha discutido en el apartado 2.3. En cambio, si en el medio de reacción existen agentes que favorezcan la transferencia de cadena, tiene lugar un mecanismo de monómero activo que acarrea como consecuencia la necesidad de alcanzar mayores conversiones para obtener un alto grado de reticulación. Este mecanismo se verá favorecido en presencia de la PCL debido a que este polímero presenta grupos hidroxilo en el extremo final de cadena, y además la reacción de transesterificación da lugar a una transferencia de cadena que también conlleva que se necesiten alcanzar mayores conversiones para obtener una alta reticulación⁴⁰. La reacción de transesterificación se discutirá posteriormente en el apartado 2.4.2 (página 81). Por todo

ello, en las muestras con PCL se alcanza una mayor conversión ya que el sistema no se vitrifica a bajas conversiones como sí ocurre con las resinas puras.

Se realizaron también estudios de la influencia de la cantidad de iniciador en la conversión. Los resultados se muestran en la Figura 2.11. Como se observa la resina DGEBA con un 3% molar de iniciadores presenta una conversión muy similar a cuando se emplea un 1% de iniciadores (al igual que se observó por foto-DSC en la Figura 2.4), pero en cambio las mezclas con PCL presentan una mayor velocidad de polimerización con el aumento de la cantidad de fotoiniciador.

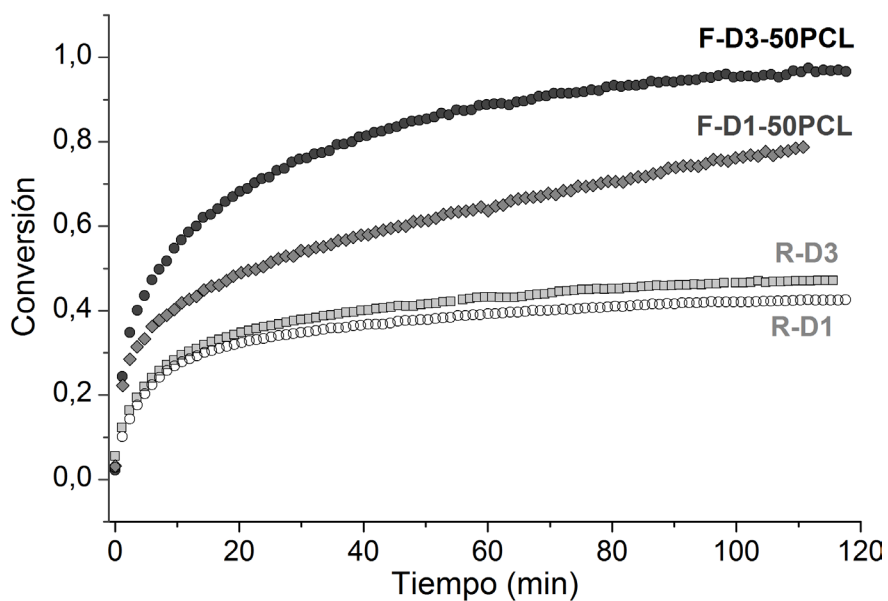


Figura 2.11 Conversión por FTIR-ATR para la resina DGEBA (R-DX) y para un filme con un 50% de PCL (F-DX-50PCL) para una cantidad de iniciadores X del 1% y 3% molar.

De esta manera, las muestras que contienen PCL con un 3% de iniciadores ya han alcanzado una conversión superior al 70% a los 20 minutos de irradiación, mientras que los filmes con un 1% aún no alcanzan un 50%. Este comportamiento se puede deber a que la mayor cantidad de sal de yodo conlleva que tras la irradiación ultravioleta se produzcan unas condiciones más ácidas, que favorezcan y aceleren la transesterificación provocando un aumento de la transferencia de cadena y por tanto un aumento en la velocidad total de apertura epoxi.

Queda claro que el curado de la resina DGEBA se ve muy influenciado por la presencia de la PCL. Se realizaron también estudios del curado de la resina cicloalifática EEC en presencia de PCL. En la Figura 2.12 se muestran las cinéticas obtenidas para mezclas con un 50% de PCL para ambas resinas, con una cantidad de iniciador del 1% y 3% molar.

En las mezclas de la resina EEC con la PCL se observa que el curado es más rápido y se alcanza una mayor conversión, en contraste con las cinéticas para las resinas puras que mostraban una conversión mayor para la DGEBA. Como se ha comentado anteriormente, en la discusión de la Figura 2.5, la resina EEC es más sensible a cambios de humedad y por ende a otros agentes de transferencia de cadena como puede ser la PCL. Esto puede explicar que, cuando se encuentra mezclada con este polímero, la conversión sea mayor para la resina EEC que para la resina DGEBA, ya que en la primera tiene un mayor efecto el mecanismo de monómero activo y por ende la velocidad y la conversión final aumentan considerablemente.

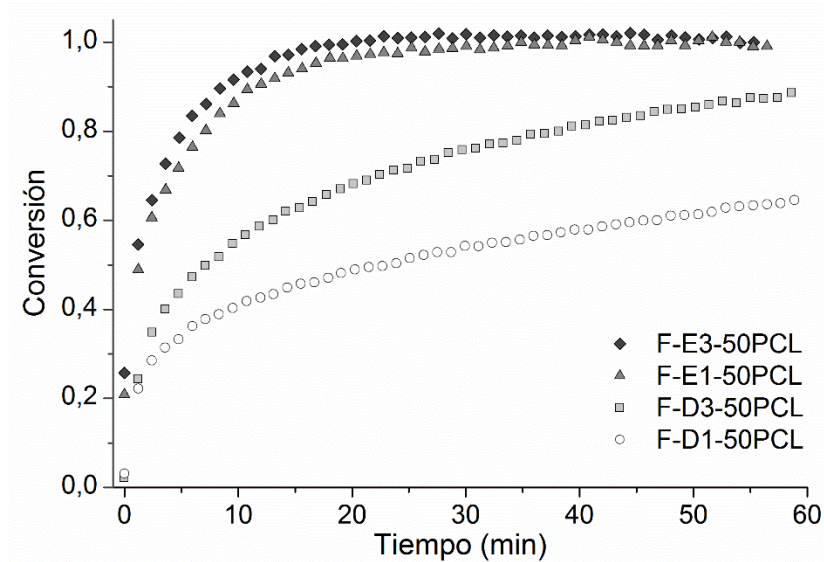


Figura 2.12 Conversión por FTIR-ATR para la resina DGEBA y para la resina EEC con un 50% PCL para una cantidad de iniciadores del 1 y 3% molar.

Además de la diferencia en las cinéticas de curado según el tipo de resina, también se evaluó el efecto que juega la cantidad de PCL en la mezcla. Anteriormente se ha señalado que la reacción se ve acelerada y que la conversión final es superior cuando este polímero está presente. En la Figura 2.13 se muestra el efecto que tiene una mayor o menor cantidad de este poliéster para mezclas con la resina DGEBA.

Las cinéticas observadas son muy similares, pero se pueden hacer ciertas apreciaciones. La conversión final de reacción aumenta ligeramente con la cantidad de PCL de la mezcla. Sin embargo, la velocidad de reacción, definida mediante la pendiente inicial de la gráfica, disminuye sutilmente a me-

dida que aumenta el porcentaje de PCL de la mezcla. Estas pequeñas diferencias pueden deberse al hecho de que a mayor PCL haya más transesterificación, lo que favorece alcanzar una conversión final mayor, pero por otra parte la mayor cantidad de PCL aumenta la viscosidad del sistema y ralentiza la velocidad de polimerización de la resina epoxi. Hay que tener en cuenta que, aunque en todos los casos se alcanzan conversiones del curado de la resina epoxi muy elevadas, las propiedades finales diferirán notablemente entre un filme que solo tenga un 10% de PCL y uno que tenga un 70% de este polímero.

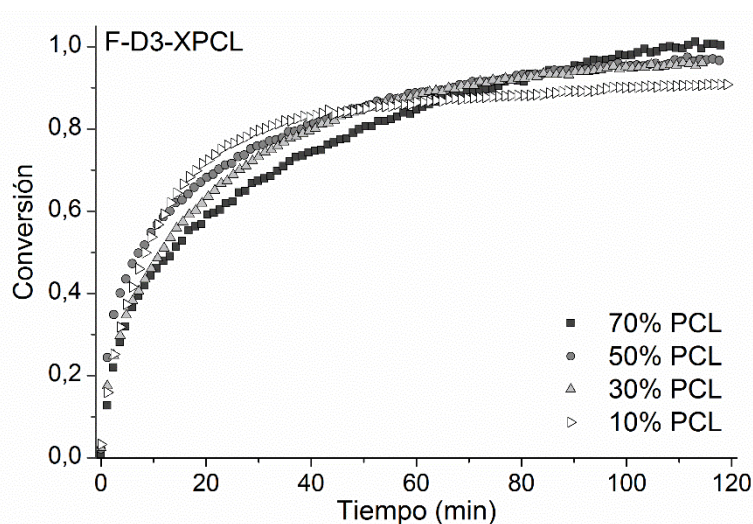


Figura 2.13 Cinética FTIR-ATR para distintas cantidades de PCL en una mezcla con la resina DGEBA y un 3% molar de fotoiniciadores.

Una vez estudiado el curado de las muestras epoxi/PCL, se evaluó el pos-curado que presentan los filmes obtenidos por disolución-evaporación, al igual que se hizo anteriormente con las resinas puras. Para ello, se seleccionó un filme con un 50% de PCL y una cantidad de iniciadores del 1% y se llevó

a cabo un fotocurado durante una cantidad de tiempo menor a la requerida para alcanzar un curado completo. Tras esta irradiación se analizó la conversión alcanzada y después se almacenó en ausencia de luz y se volvió a medir la conversión tras 1 hora. Como se observa en la Figura 2.14, en el caso de los filmes se puede apreciar una evolución del curado tras apagar la luz ultravioleta. La intensidad relativa de la banda del anillo epoxídico (915 cm^{-1}) disminuye indicando que sigue teniendo lugar la reacción de transesterificación y la transferencia de cadena, las cuales favorecen una conversión mayor. Este comportamiento difiere del de la resina epoxi pura en el que la reacción no avanza en ausencia de luz debido a que la vitrificación del sistema tiene lugar muy rápido.

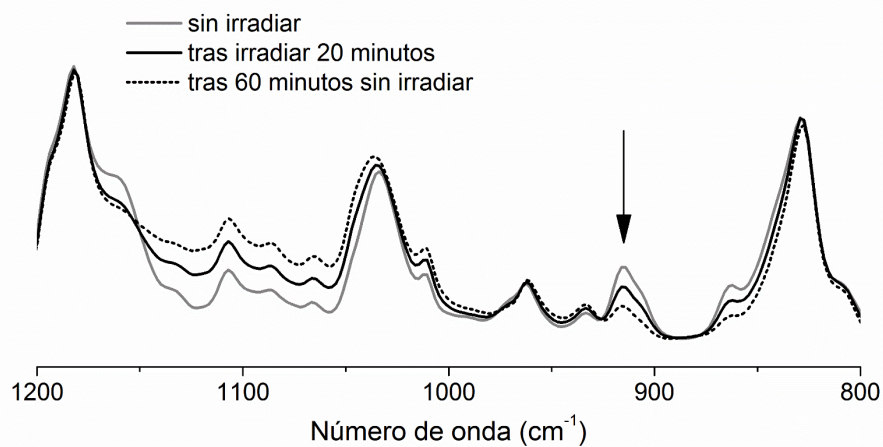


Figura 2.14 Evolución en ausencia de luz de un filme 50/50 DGEBA/PCL con 1% molar de fotoiniciadores en distintos tiempos del fotocurado.

También se observó que la conversión en un filme irradiado el tiempo que se consideró suficiente como para obtener conversión total aumenta ligeramente a las 24 horas de almacenamiento y por ello los valores de conversión

que se presenten posteriormente serán aquellos obtenidos tras haber almacenado los filmes al menos una semana. Con ello se puede asegurar que la muestra no sufrirá una evolución notable en el tiempo. Este hecho también se tuvo en cuenta a la hora de medir las propiedades térmicas o mecánicas, así como de cara a realizar los ensayos de memoria de forma.

La capacidad de poscurado de las muestras también fue analizada por DSC. La Figura 2.15 muestra el barrido de DSC obtenido inmediatamente tras fotocurar una muestra 30 minutos por cada cara y de la misma muestra tras ser almacenada 1 semana en ausencia de luz.

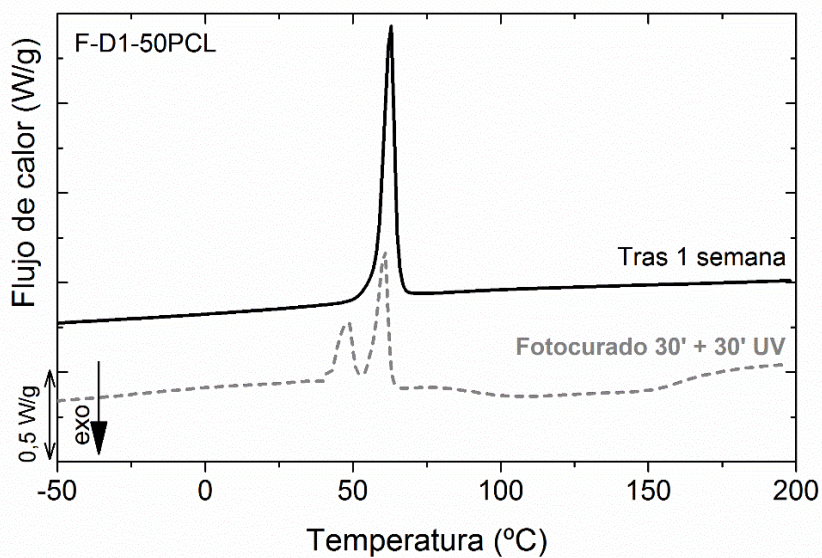


Figura 2.15 DSC dinámico tras un fotocurado de 30 minutos por cada cara para un filme DGEBA/PCL, y tras haber sido almacenado en ausencia de luz 1 semana (primer barrido).

En el barrido de la muestra obtenido inmediatamente tras ser irradiada se pueden observar dos picos endotérmicos a unos 50 °C debidos a la fusión de la PCL. Además, tras superar la temperatura de fusión de la PCL, se observa un proceso exotérmico a unos 120 °C correspondiente al curado de la resina epoxi. En el barrido de la muestra almacenada durante una semana en ausencia de luz se observa la fusión de la PCL, pero no se observa ningún curado residual, lo que refleja que la reacción de curado avanza en ausencia de irradiación ultravioleta tal y como habían reflejado los datos de FTIR.

Este poscurado es dependiente de la cantidad de PCL y se observa, por ejemplo, que para los filmes con solo un 10% de PCL la muestra alcanza una conversión ligeramente inferior a las otras aunque se irradian durante un largo periodo de tiempo, y por ello tras varias semanas almacenadas en ausencia de luz se puede observar un ligero poscurado térmico si se lleva a cabo un DSC de las muestras (Figura 2.16). El valor de entalpía calculado para esta reacción se corresponde con un 6% de conversión epoxi. Este comportamiento es coherente con lo expresado anteriormente para las resinas puras, que no muestran un curado en ausencia de luz a temperatura ambiente ya que tiene lugar la vitrificación del sistema. En los filmes con un 10% de PCL, la cantidad de poliéster no es suficiente como para que predomine la transesterificación o la transferencia de cadena, de manera que el sistema se vitrifica a conversiones algo menores que el 100% y solo puede seguir reaccionando al aumentar la temperatura.

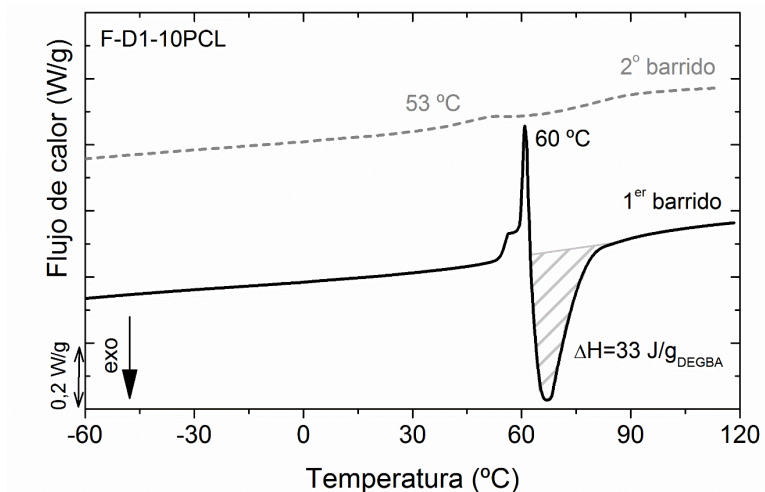


Figura 2.16 Barridos de calentamiento por DSC para un filme curado de DGEBA con un 10% de PCL y 1% de sistema iniciador tras una semana almacenado.

En la Tabla 2.3 se muestran las conversiones calculadas a partir de la Ecuación 2.4 para filmes obtenidos por disolución-evaporación con distintas cantidades de PCL. Se puede observar que cuanto menor es la cantidad de PCL, menores valores de conversión se alcanzan. Este hecho confirma que la vitrificación del sistema a bajas cantidades de PCL impide un curado del 100% a temperatura ambiente.

Tabla 2.3 Conversión para filmes de DGEBA con un porcentaje variable de PCL y un 1% molar de sistema iniciador.

Muestra	Conversión epoxi (%)
F-D1-10PCL	94
F-D1-30PCL	97
F-D1-50PCL	98
F-D1-70PCL	99
F-D1-90PCL	100

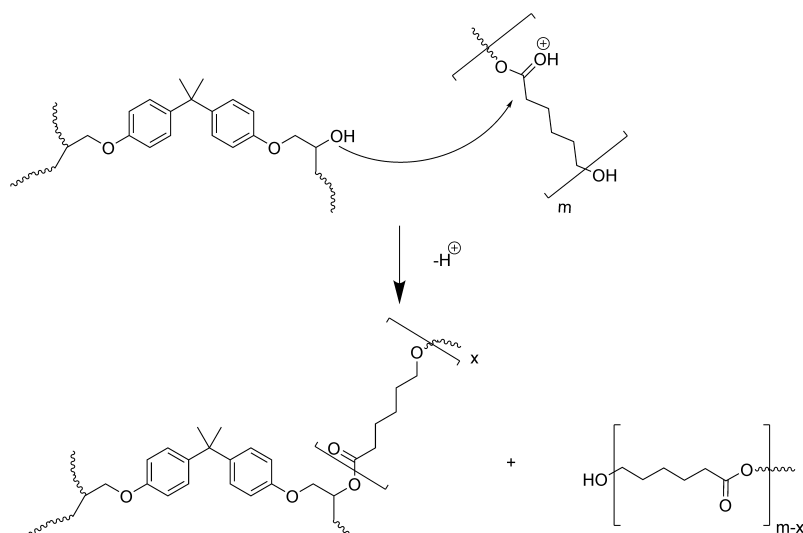
Para los filmes con distinta resina, F-E1-50PCL y con mayor cantidad de iniciador, F-D3-50PCL y F-E3-50PCL, se observaron unas conversiones cercanas al 100% indicando así que el curado de la resina epoxi también es completo.

2.4.2 Estudio de la reacción de transesterificación

Como se ha señalado anteriormente, en los sistemas epoxi/PCL estudiados se produce además de la reacción de fotopolimerización una reacción de transesterificación. Si bien una de las consecuencias de esta reacción es el aumento de la conversión de la resina epoxi debido a que la PCL actúa como agente de transferencia de cadena, en este apartado se analizarán otros aspectos relacionados con esta reacción para confirmar que está teniendo lugar, como son el contenido en gel (porcentaje de muestra insoluble debido a que se ha producido una reticulación del sistema) y el peso molecular de la parte soluble (parte no reticulada).

Lützen *et al.*⁴¹ señalaron para estos sistemas un contenido en gel superior a la cantidad de resina epoxi empleada, así como Arnebold *et al.*⁴⁰ que también reportaron un peso molecular de la PCL extraída inferior a la original, acorde con el Esquema 2.7. En esta reacción los grupos hidroxilo formados tras la apertura del grupo epoxi son capaces de reaccionar con los grupos éster a lo largo de la cadena de PCL, produciendo una rotura de la cadena del poliéster de manera que un segmento de la cadena queda unido químicamente a la estructura epoxi y el otro segmento queda libre en el medio, pero con una longitud de cadena inferior a la original. Es por ello que el contenido en gel

es mayor que la cantidad de resina epoxi, y el peso molecular de la parte soluble es inferior al peso molecular de la PCL de partida.



Esquema 2.7 Esquema del proceso de transesterificación de la PCL en medio ácido en presencia de una resina epoxi.

Para analizar el efecto de la cantidad de PCL en la reacción de transesterificación se determinó el contenido en gel de filmes curados que contenían diferentes porcentajes de PCL. Como se puede observar en la Figura 2.17, para los filmes de la resina DGEBA con una cantidad de entre el 10 y el 70% de PCL, el contenido en gel es superior al 80%. Si solo se produjese la reticulación de la resina epoxi, el contenido en gel no podría ser superior a la cantidad de epoxi empleada, por lo que el resultado refleja que parte de la PCL se ha unido químicamente a la red termoestable.

Este hecho confirma la reacción de transesterificación. Así, un filme con un 50% de PCL muestra un contenido en gel del 90%, indicando que gran parte

de la PCL ha quedado unida químicamente a la estructura reticulada creada tras la fotopolimerización de la resina epoxi.

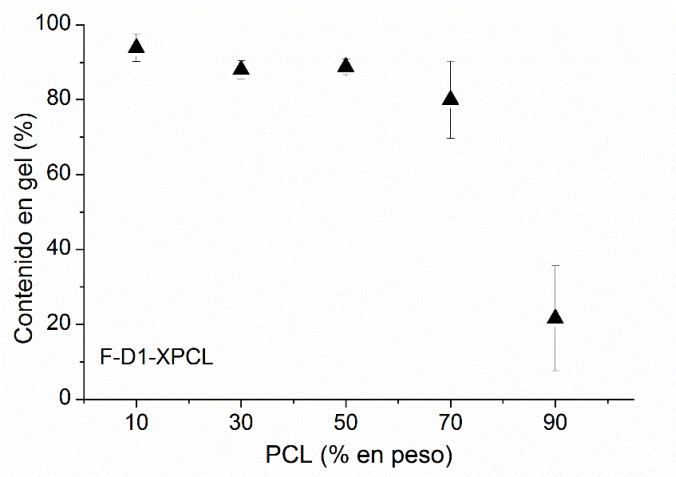


Figura 2.17 Contenido en gel para filmes con distinta cantidad de PCL.

Se realizó el mismo estudio con la resina cicloalifática EEC. En la Figura 2.18 se muestra a modo de comparación los resultados obtenidos para las dos resinas. Se puede observar que, si bien los filmes de DGEBA presentan un elevado contenido en gel, en el caso de la resina EEC se obtiene un menor valor de este para una misma cantidad de iniciador y de PCL.

Este resultado parece en principio contradecir lo observado en la Figura 2.12 en la que se había observado para la mezcla EEC/PCL una mayor conversión. Una posible explicación es que se produzca una mayor transesterificación en la estructura cicloalifática, dando lugar a un sistema con menor grado de reticulación y por lo tanto un menor contenido en gel. Se ha discutido anteriormente que en la literatura se encuentra que esta resina cicloalifática es más sensible a la humedad y la presencia de agentes de transferencia

de cadena que la resina DGEBA³¹, por lo que se requiere una mayor conversión para alcanzar la vitrificación o una reticulación suficiente. Así, puede tener lugar que para las mezclas de resina EEC con PCL y un 1% de iniciadores no se llegue a formar una red termoestable en toda la muestra y sea necesaria una mayor cantidad de iniciadores para que el contenido en gel aumente.

Un estudio de la naturaleza química del retículo formado podría brindar información sobre el grado de reticulación y las diferencias entre las distintas resinas y con las diferentes cantidades de fotoiniciadores. Sin embargo, la insolubilidad del producto en cualquier disolvente no ha permitido llevar a cabo dicha caracterización, puesto que no ha sido posible realizar un análisis por RMN en disolución y por RMN de sólidos se han obtenido espectros de muy mala calidad.

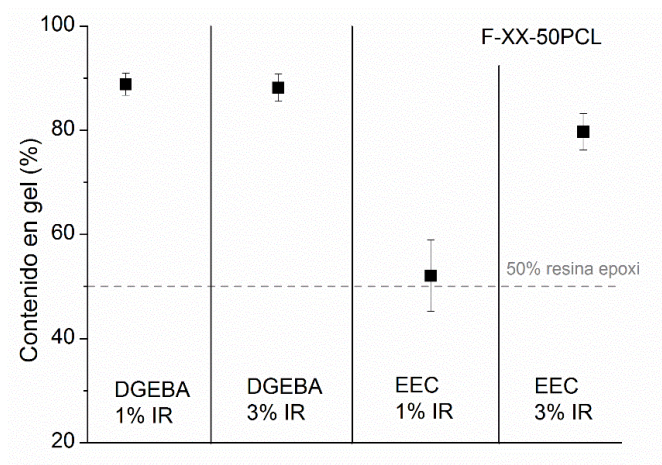


Figura 2.18 Contenido en gel para filmes con un 50% de PCL y diferente cantidad de fotoiniciador para cada una de las resinas estudiadas.

Como se ha señalado en el Esquema 2.7, el peso molecular de las cadenas de PCL que hayan sufrido una transesterificación, pero que no hayan quedado unidas a la resina epoxi, debe ser inferior al inicial. Por lo tanto, se determinó el peso molecular de las fracciones extraídas de los filmes tras la reticulación. Se puede observar en la Tabla 2.4 que efectivamente el peso molecular ha disminuido para la parte soluble tras la extracción en cloroformo, lo que confirma definitivamente la reacción de transesterificación.

Tabla 2.4 Pesos moleculares para la PCL extraída de filmes fotocurados con un 50% de resina epoxi y diferentes cantidades de iniciadores

Muestra	M _n (kDa)	M _w (kDa)	Polidispersidad
100% PCL de partida	49	64	1,31
F-D1-50PCL sin curar	47	62	1,31
F-D1-50PCL	12	20	1,63
F-D3-50PCL	8,8	20	2,34
F-E1-50PCL	11	23	2,14
F-E3-50PCL	4,8	7,8	1,62

Para un filme con un 50% de PCL y un 1% molar de fotoiniciadores, se observa un peso molecular tras la extracción de 12 kDa para la parte soluble en el caso de los filmes con DGEBA y de 11 kDa para los filmes a partir de la resina EEC. Estos datos confirman las cinéticas FTIR-ATR vistas anteriormente, de manera que en las mezclas con la PCL se produce una mayor transesterificación cuando se emplea la resina EEC. En el caso de emplear un 3% molar de iniciadores en vez de un 1%, también se observa que el peso molecular de la parte extraída de la resina cicloalifática es aún menor, lo que indica a su vez que la transesterificación ha sido mayor en estos sistemas.

2.4.3 Estudio de la cristalinidad de la PCL

El carácter semicristalino de la PCL es una parte fundamental del proceso de memoria de forma de los materiales que se pretenden desarrollar en esta tesis, y por ello se ha analizado cómo se ve afectada la cristalinidad por el fotocurado de la resina epoxi. Como se ha visto en el apartado de la transesterificación, en el sistema epoxi/PCL tiene lugar una reacción entre la resina epoxi que se está formando y las cadenas de PCL, puesto que esta última forma parte de la red final reticulada. Es este apartado se analizará cómo se ven afectadas las propiedades térmicas de la PCL tras la reacción con la mencionada resina.

En la Figura 2.19 se muestra el termograma de DSC para un filme con 50% de PCL antes y después de curar. Se aprecia que, en los filmes sin curar, la PCL presenta una temperatura de cristalización ($-6\text{ }^{\circ}\text{C}$) y una temperatura de fusión ($41\text{ }^{\circ}\text{C}$) desplazada a temperaturas menores que la PCL de partida. Esto se puede deber a la formación de una mezcla miscible entre ambos componentes, de manera que la presencia de la resina epoxi puede estar ejerciendo el papel de plastificante reduciendo la temperatura a la cual funde y cristaliza la PCL ($55\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $29\text{ }^{\circ}\text{C}$ respectivamente).

También se observa una temperatura de transición vítrea intermedia entre ambos componentes: la PCL empleada muestra una T_g de $-62\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la resina DGEBA una T_g de $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$ (no mostradas en la figura), mientras que para un filme sin curar solo se aprecia una T_g a $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Este hecho confirma que ambos componentes se encuentran formando una mezcla miscible antes del curado,

ya que si no fuesen miscibles se deberían apreciar cada una de sus temperaturas de transición vítreas en la misma temperatura que muestran por separado.

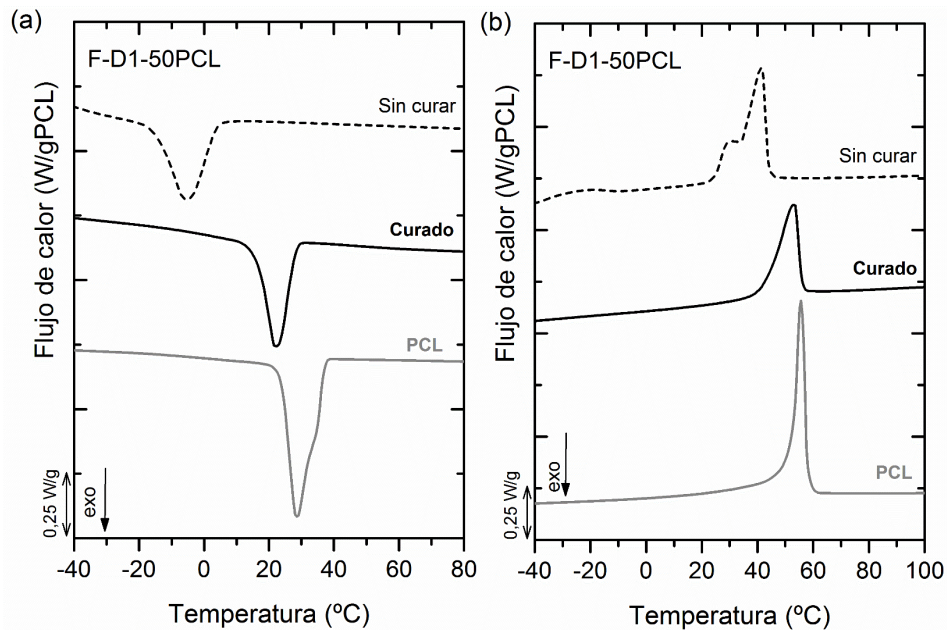


Figura 2.19 Barridos de enfriamiento por DSC para filmes DGEBA/PCL 50/50 sin curar y curados, y también para la PCL inicial (a) y barridos de calentamiento tras el enfriamiento anterior (b).

En la Tabla 2.5 se recogen a modo de ejemplo los valores de temperaturas de fusión y entalpía de fusión, así como el grado de cristalinidad que presenta la PCL en estas mezclas, calculados para el segundo ciclo de calentamiento.

Una vez se ha producido el curado del material, la PCL ya no se encuentra en un medio miscible con la resina epoxi, que ha reticulado, y por ello muestra una temperatura de fusión y de cristalización más cercanas a la PCL sin

tratar. Es de esperar que este comportamiento sea dependiente de la composición epoxi/PCL por lo que se realizaron experimentos variando la proporción entre los componentes.

Tabla 2.5 T_c , T_m , ΔH_m y grado de cristalinidad para la PCL inicial empleada, y para la PCL en los filmes antes y después de curar (segundo ciclo de calentamiento).

Muestra	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g _{PCL})	Grado de cristalinidad (%)*
PCL inicial	29	55	60	44
F-D1-50PCL sin curar	-6	41	60	44
F-D1-50PCL curado	22	53	43	32

*normalizado respecto a la cantidad de PCL

En la Figura 2.20 se muestra como varían la temperatura de fusión y de cristalización con el contenido de PCL, para filmes curados de mezclas DGEBA/PCL con un 1% de iniciadores.

Se aprecia que la temperatura de cristalización es más sensible de ser modificada con la adición de la resina epoxi en la mezcla que la temperatura de fusión. En términos generales, la temperatura de cristalización depende de muchos parámetros, incluyendo la velocidad de enfriamiento, la cantidad de núcleos que se forman y su calidad, así como el peso molecular del polímero, mientras que la temperatura de fusión depende casi exclusivamente del peso molecular del polímero y del tamaño de las lamelas formadas.

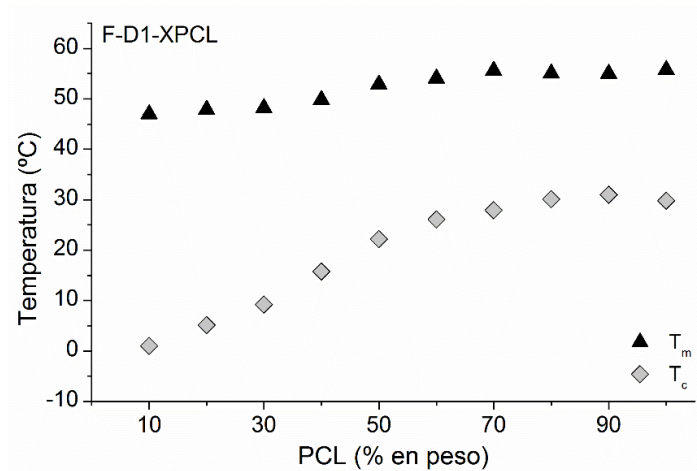


Figura 2.20 Temperatura de fusión (T_m) y cristalización (T_c) para filmes curados de mezclas DGEBA/PCL.

En la literatura se pueden encontrar varios artículos que describen el comportamiento térmico de mezclas epoxi/PCL curadas térmicamente^{41,42}. Los estudios del comportamiento térmico de mezclas epoxi/PCL fotocuradas, sin embargo, son más escasos⁴³. La cristalinidad de la PCL será muy diferente si se ha llevado a cabo el curado de la resina epoxi a una temperatura por encima de su fusión o si se ha llevado a cabo un fotocurado a temperatura ambiente, independientemente de si en el sistema está teniendo lugar o no la transesterificación. El estudio de Lützen *et al.*⁴⁴ arroja cierta luz sobre estas diferencias, ya que estos autores analizaron cómo se ve afectada la cristalinidad de la PCL cuando se encuentra mezclada con la resina EEC al llevar a cabo ambos tipos de curado (térmico y por luz ultravioleta). Las principales conclusiones que señalaron fueron que al emplear un curado térmico la muestra no presentaba cristalinidad tras el curado, mientras que las muestras fotocuradas seguían teniendo un alto grado de cristalinidad. Estos resultados

parecen concordar con los encontrados en el presente trabajo en el que la PCL sigue manteniendo un elevado grado de cristalinidad.

Para una mayor comprensión del comportamiento térmico de la mezcla se estudió la morfología cristalina de las mezclas epoxi/PCL gracias a la Microscopía Óptica de Luz Polarizada (PLOM). En la Figura 2.21 se muestran las imágenes que se obtienen tras la evaporación del disolvente para una disolución que solo contiene PCL, y para una disolución con un 50/50 DGEBA/PCL y un 3% molar de fotoiniciadores. Se observa claramente la presencia de esferulitas.

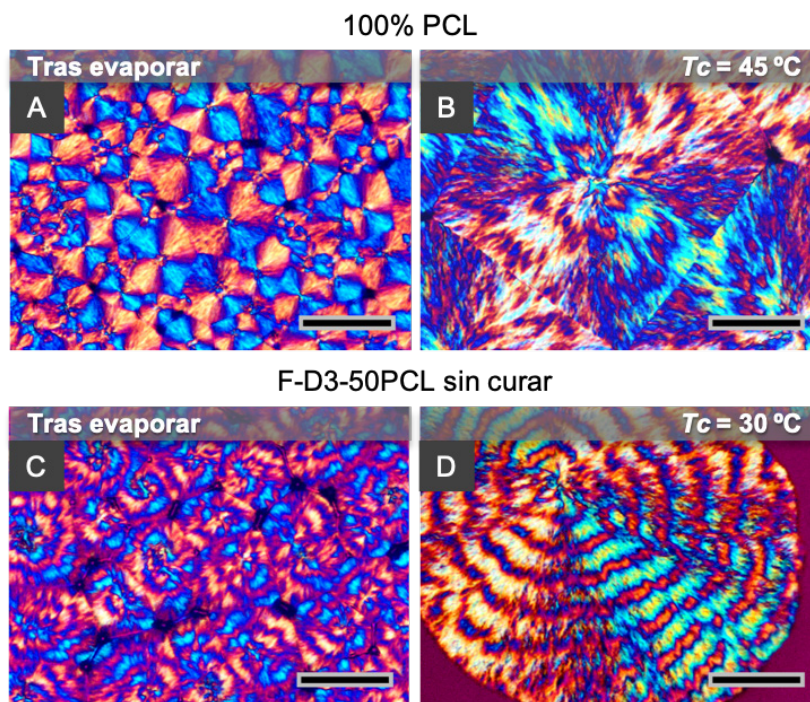


Figura 2.21 Imágenes de PLOM tras la evaporación del disolvente para la PCL (A) y para una mezcla con DGEBA sin curar (C), y tras un fundido y un crecimiento isoterma a una temperatura alta (B, D). (Escala: 50 micras).

El patrón de colores que muestran las esferulitas indica la disposición de las cadenas poliméricas, ya que este patrón se debe a que el índice de refracción de las cadenas es mayor en la dirección de la cadena que en las direcciones perpendiculares a esta. Así, normalmente las cadenas se empaquetan formando lamelas, y estas crecen radialmente por lo que las cadenas finalmente se encuentran tangenciales al radio de la esferulita⁴⁵. Cuando se da esta situación, los patrones que se observan en un microscopio con polarizadores cruzados son un primer y tercer cuadrante amarillos y un segundo y cuarto azules, y se denomina una esferulita negativa⁴⁶. También se pueden observar para algunos polímeros esferulitas positivas, en las cuales el patrón de interferencias es el contrario (primer y tercer cuadrante azules y segundo y cuarto amarillos)⁴⁷. En las esferulitas positivas las cadenas se encuentran paralelas al radio de la esferulita. En la Figura 2.22 se recoge el patrón de interferencias para ambos tipos de esferulita.

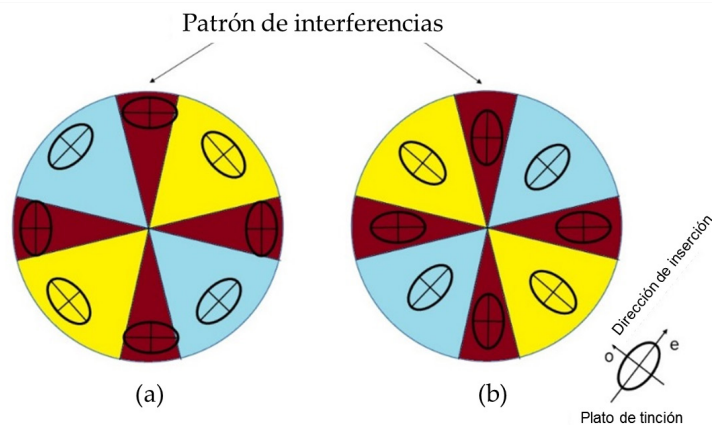


Figura 2.22 Patrón de interferencias empleando un plato de tinción rojo para una esferulita positiva (a) y una esferulita negativa (b).

Tanto la muestra que solo contiene PCL como la mezcla DGEBA/PCL sin curar presentan este tipo de esferulitas. En las mezclas con la resina epoxi además se observa un fenómeno denominado “*banding*” que se puede explicar por un crecimiento helicoidal de las cadenas poliméricas, y para la PCL se ha reportado que este fenómeno aparece en mezclas miscibles con otros polímeros^{48,49}, como se ha observado en este trabajo.

Si ambas muestras se funden y se cristalizan a una temperatura mayor (Figura 2.21 B y D), se obtiene un menor número de esferulitas, pero de mayor tamaño, y para el caso de la PCL se aprecia incluso un “*banding*” irregular. En el caso de las mezclas DGEBA/PCL sin embargo se observa el fenómeno de “*banding*” de una manera más clara que cuando la muestra ha sido solo evaporada sin ningún tratamiento térmico.

En la Figura 2.23 se muestran imágenes de PLOM tras la evaporación del disolvente para muestras con un 50% de PCL y un 3% de iniciadores sin curar y tras el fotocurado (Figuras A y D). Ambas morfologías son muy similares antes o después de la irradiación ultravioleta, indicando que el curado de la resina epoxi no ha afectado notablemente a la morfología cristalina. Sin embargo, en las muestras fundidas a 100 °C se puede apreciar que, si bien la morfología se ha borrado totalmente al fundir para la muestra sin curar (Figura 2.23 B), en el caso de la muestra curada aún se aprecia cierta birrefringencia (Figura 2.23 E), lo que indica que en las muestras curadas las cadenas poliméricas siguen presentando cierta ordenación incluso a temperaturas superiores a la fusión del material.

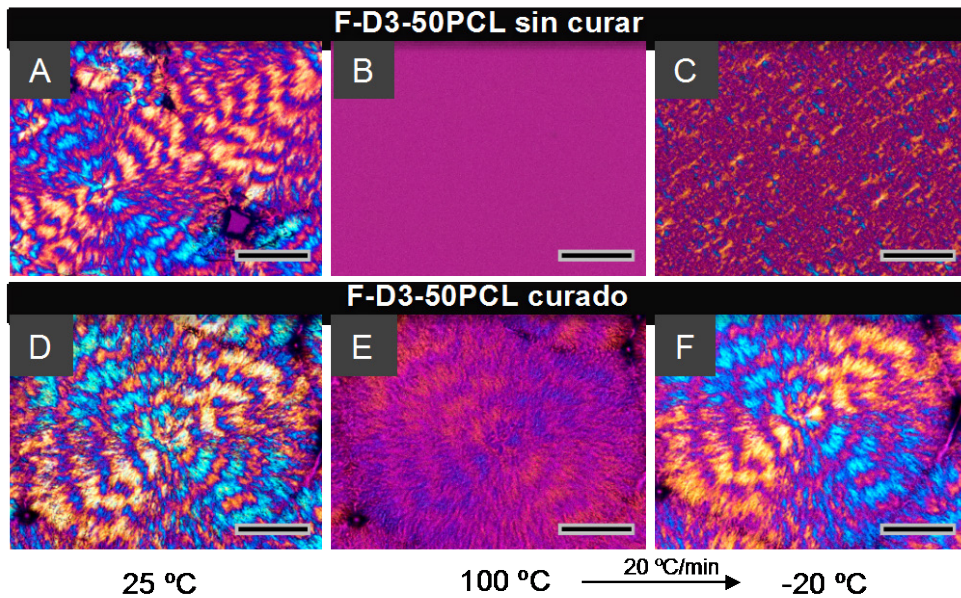


Figura 2.23 Imágenes de PLOM para el fundido y la cristalización de un filme 50/50 DGEBA/PCL sin curar y curado (escala: 50 micras).

También se puede observar que después de enfriar la muestra a una velocidad alta tiene lugar una alta nucleación en el filme sin curar (Figura 2.23 C), presentando numerosas esferulitas de menor tamaño como sería esperable al llevar a cabo una cristalización a temperaturas bajas, pero sin embargo para el filme curado se observa la misma morfología que existía previamente al fundido de la muestra (Figura 2.23 F).

Es de señalar que durante el proceso de fundido y cristalización de la muestra curada la única diferencia que se observa es una disminución de la intensidad, así como una inversión de colores en la muestra fundida a 100 °C. Sorprendentemente, la morfología inicial se recupera tras llevar a cabo el

enfriamiento sin que se aprecie ningún cambio ni en la cantidad de núcleos ni en el tamaño de la esferulita.

Como se ha comentado anteriormente, la disposición de los colores indica la orientación de las cadenas dentro de la esferulita. Tras el fundido del material (Figura 2.23 E) las cadenas de PCL siguen manteniendo cierta orientación, pero en una disposición paralela al radio de la esferulita (similar a una esferulita positiva, pero teniendo en cuenta que los cristales han fundido). Se pueden observar patrones de interferencia también para polímeros amorfos o fundidos, siempre que las cadenas poliméricas presenten cierto grado de orientación. Se podría pensar que el principal fenómeno que se está observando en las imágenes de PLOM es un fundido incompleto del material, si bien los datos de DSC muestran que el material ha fundido completamente a 100 °C. Para corroborar este hecho se realizaron experimentos de rayos X. Estos experimentos muestran que a partir de los 60 °C ya no existe ninguna estructura cristalina, confirmando también los datos de DSC (Figura 2.24). Este hecho indica que el mantenimiento de la estructura cristalina tras el fundido y la recristalización se debe al confinamiento de la PCL en la red epoxi, y no al fundido incompleto del material.

En la Figura 2.25 se detalla el proceso de fundido de esta última muestra destacando el cambio en la birrefringencia que tiene lugar tras la fusión del material curado. Como se puede observar, el cambio de color se produce en un intervalo de temperaturas muy estrecho. En ningún momento durante el tratamiento térmico se deja de observar esta birrefringencia.

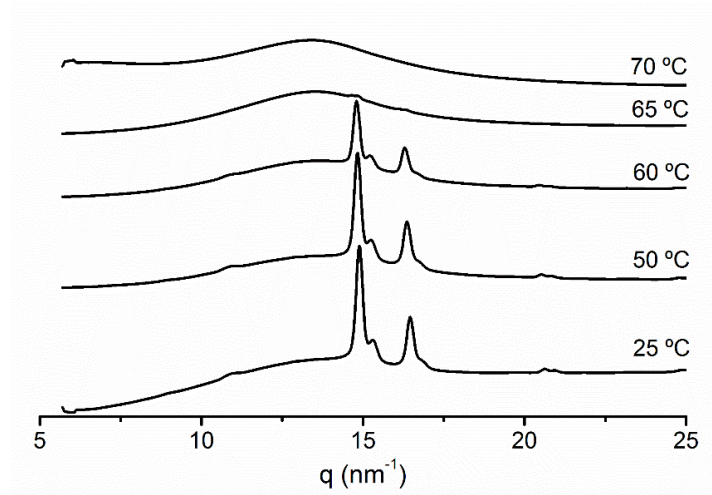


Figura 2.24 Difractogramas obtenidos por WAXS a diferentes temperaturas para un filme curado DGEBA/PCL 50/50.

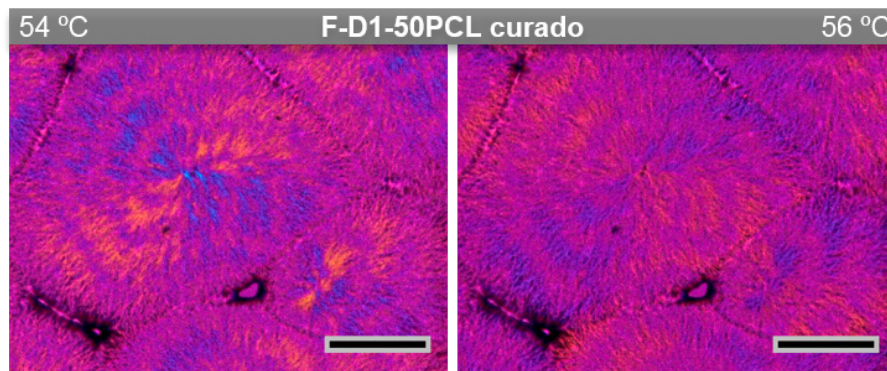


Figura 2.25 Imágenes de PLOM detallando el momento en el que una esferulita de un filme curado pasa de ser negativa a positiva (escala: 50 μm).

A la vista de estas observaciones y teniendo en cuenta los resultados mostrados en el apartado de la transesterificación, se plantea la siguiente hipótesis para describir el comportamiento observado: previamente al fotocurado, la PCL se encuentra en una mezcla miscible con la resina epoxi, y al produ-

irse la evaporación del disolvente la PCL cristaliza con la resina epoxi embediendo los espacios interlamelares e interesferulíticos. Al producirse la reacción de fotocurado, y debido a la transesterificación, la red termoestable epoxi/PCL que se forma se extiende no solo en los espacios existentes entre las esferulitas sino también en estos espacios interlamelares. Cuando el material curado supera la temperatura de fusión de la PCL, las cadenas que formaban parte de las lamelas gozan de mayor movilidad, pero aún permanecen con cierta ordenación debido a la red termoestable en la que se han visto constreñidas. Todo parece indicar que al superar la temperatura de fusión de la PCL en los filmes y adquirir nueva movilidad el sistema, los puntos de entrecruzamiento creados durante el curado de la resina epoxi provocan un cambio en la disposición de estas cadenas (de una orientación tangencial a una orientación paralela tomando como referencia el eje de la esferulita) que se aprecia como un cambio en la birrefringencia por PLOM (Figura 2.26). Estos puntos de entrecruzamiento limitan la movilidad de la PCL que formaba parte de las lamelas e impide que al cristalizar se puedan formar nuevos puntos de nucleación.

Para confirmar esta hipótesis se realizaron diversos experimentos en los que se curaron muestras que habían sido sometidas a diferentes condiciones térmicas. El objetivo de estos ensayos fue confirmar que el curado daba lugar a una plantilla esferulítica que se mantiene tras fundir el material curado. Las imágenes de PLOM obtenidas en este experimento se muestran en la Figura 2.27.

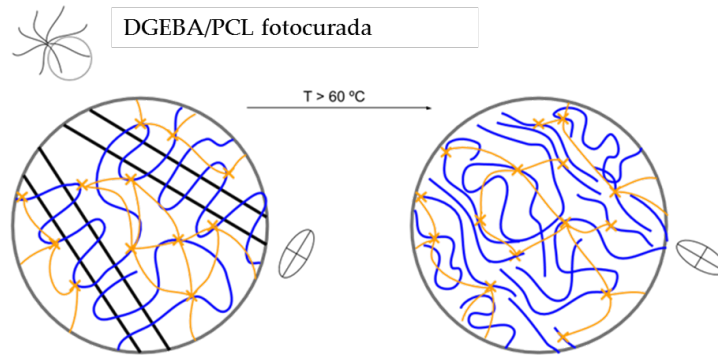


Figura 2.26 Después de la fotopolimerización de la resina epoxi (naranja) la reacción de transesterificación integra químicamente la PCL (azul) creando una red termoestable y a la vez una plantilla cristalina. Al superar la temperatura de fusión de la PCL, se produce un cambio en la orientación de sus cadenas debido al constreñimiento de la resina termoestable, lo que se observa en el PLOM como un cambio en la birrefringencia.

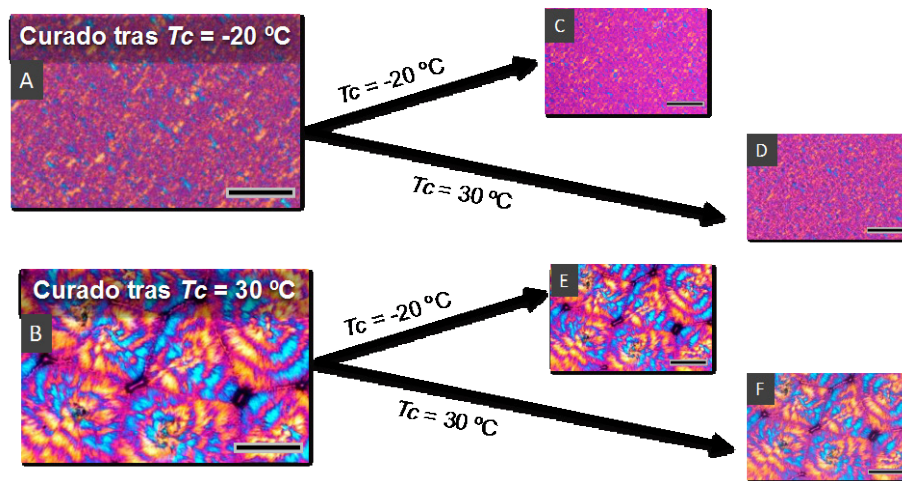


Figura 2.27 Imágenes de PLOM para filmes DGEBA/PCL cristalizados a diferentes temperaturas antes del fotocurado (A, B), y tras llevar a cabo un fundido y cristalización a una temperatura baja (C, E) o alta (D, F). (Escala: 50 μm).

Se puede observar que tal y como era de esperar, la muestra cristalizada a bajas temperaturas muestra una gran cantidad de esferulitas de pequeño tamaño, mientras que la muestra cristalizada a altas temperaturas da lugar a un menor número de esferulitas, pero de mayor tamaño. Sin embargo, es de destacar que tras fundir las muestras y cristalizarlas a diferentes temperaturas la morfología de las muestras no varía. Así, y confirmando la hipótesis anterior, para las muestras curadas la cantidad de esferulitas y su tamaño depende exclusivamente de su morfología inicial y no de las condiciones de cristalización posteriores al fotocurado.

Este hecho pone en evidencia que tras el fotocurado la reticulación de la resina alrededor de las regiones cristalinas hace de plantilla de cristalización de la PCL, que debido a la presencia de la red termoestable a la que está químicamente unida se ve forzada a cristalizar manteniendo la morfología inicial.

Para obtener más información acerca del comportamiento en temperaturas cercanas a la fusión y evaluar la memoria cristalina se llevaron a cabo estudios de autonucleación⁵⁰. Estos estudios tienen por objetivo determinar a qué temperatura se ha fundido realmente todo el material, ya que a temperaturas ligeramente superiores a la fusión pueden quedar cadenas con cierta orientación que posteriormente en el enfriamiento den lugar a una mayor nucleación, lo que acarrea un cambio en la temperatura de cristalización posterior.

Para realizar estos experimentos de autonucleación, tras determinar una temperatura suficientemente alta, T_{sup} (en nuestro caso 100 °C, notablemente

superior a la temperatura de fusión) y una temperatura suficientemente baja, T_{inf} ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$), se seleccionan varias temperaturas y se lleva a cabo para cada una un ciclo como el que se encuentra remarcado en la Figura 2.28.

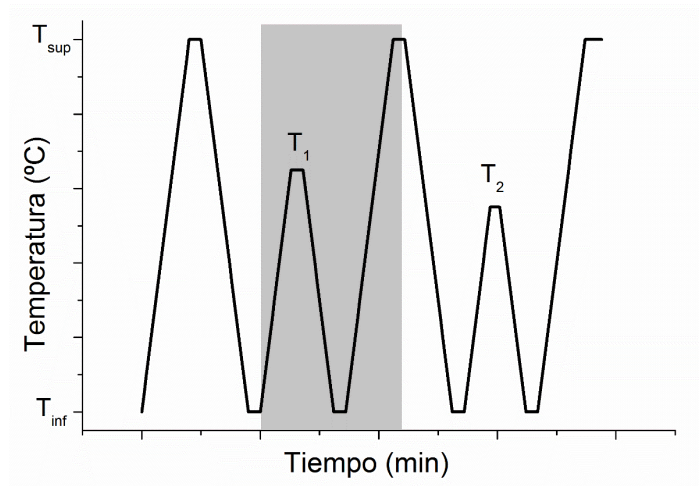


Figura 2.28 Esquema del tratamiento térmico aplicado para evaluar la autonucleación. En gris se destaca el ciclo que es necesario realizar para cada temperatura de autonucleación (T_1 , T_2 , ...) seleccionada.

Este ciclo consiste en calentar el material hasta la temperatura de autonucleación escogida y después realizar una isoterma de 5 minutos; tras este tratamiento el material se enfría y después se calienta hasta la temperatura suficientemente alta escogida, anotando tanto la temperatura de cristalización como la aparición o no de un nuevo pico en la fusión del material. A continuación, se enfría de nuevo y se calienta hasta una nueva temperatura de autonucleación escogida y se repite el proceso. Así para la temperatura de autonucleación analizada se obtendrán los posteriores valores de la temperatura de cristalización y se observará si aparecen nuevos picos de fusión.

Tras realizar los experimentos de autonucleación a varias temperaturas, se definen tres dominios de temperaturas⁵¹:

- Dominio I (fundido completo): la temperatura de autonucleación escogida es suficientemente alta como para borrar toda memoria cristalina del material y por ello no se aprecia ningún cambio en la temperatura de cristalización posterior.
- Dominio II (autonucleación exclusivamente): a temperaturas ligeramente superiores a la fusión del material, se producen auto núcleos que incrementan la densidad de núcleos y por tanto la temperatura de cristalización aumenta, pero sin observarse ningún recocido del material (ningún nuevo pico de fusión a temperaturas superiores).
- Dominio III (autonucleación y recocido): si la temperatura de autonucleación se encuentra por debajo del punto de fusión, durante el enfriamiento se producirá una autonucleación como en el Dominio II, pero además al no haberse producido un fundido completo del material se producirá un recocido durante la isoterma a la temperatura de autonucleación y por tanto en el posterior proceso de cristalización-fusión se observará un nuevo pico de fusión a mayor temperatura.

En la Figura 2.29 se pueden observar los termogramas obtenidos tras llevar a cabo los ciclos de enfriamiento y calentamiento posterior para diversas temperaturas en un ensayo de autonucleación para la PCL pura. En rojo se señalan aquellas que pertenecen al Dominio I, en azul las que se han determinado en el Dominio II y en verde las que se engloban en el Dominio III.

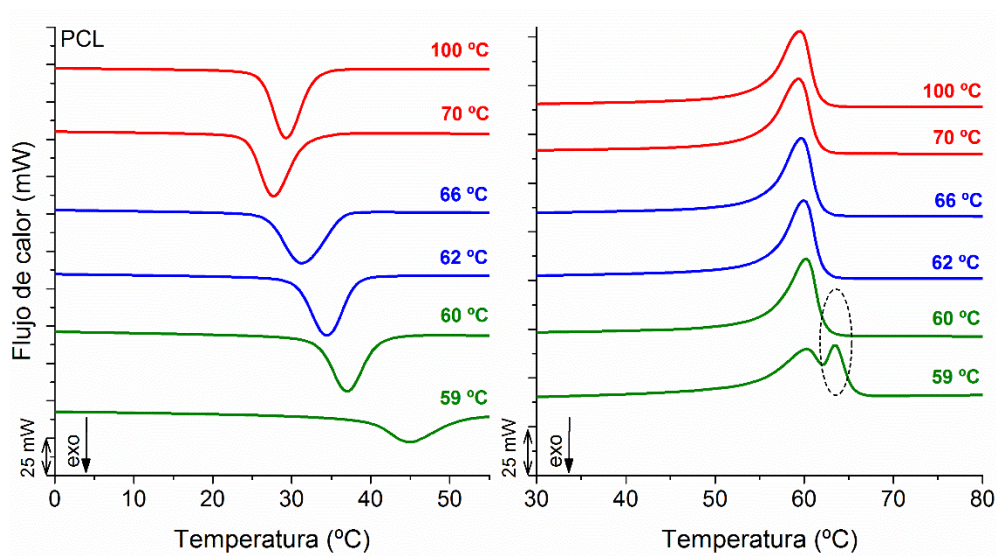


Figura 2.29 Termogramas de enfriamiento y su posterior calentamiento para la PCL pura tras haber fundido el material a la temperatura de autonucleación señalada.

En la Figura 2.30 se señalan sobreexpuestas a un barrido dinámico las temperaturas de cristalización (como puntos de dispersión indicados en el eje secundario) obtenidas para cada una de las temperaturas de autonucleación ensayadas (eje x) para la PCL pura. Se observa que el rango de temperaturas del Dominio II comprende desde los 60 °C hasta los 68 °C. Esto quiere decir que, si la PCL se funde a esas temperaturas, en el posterior enfriamiento la

temperatura de cristalización aumentará, debido a que las cadenas han conservado cierta orientación y han aumentado la cantidad de núcleos, pero no se ha llegado a producir ningún recocido. A temperaturas menores de 60 °C el material no habrá fundido del todo y se producirá un recocido, mientras que a temperaturas superiores a 68 °C se borrará toda orientación y la temperatura de cristalización no variará. Estos valores coinciden con los recogidos en literatura^{52,53}.

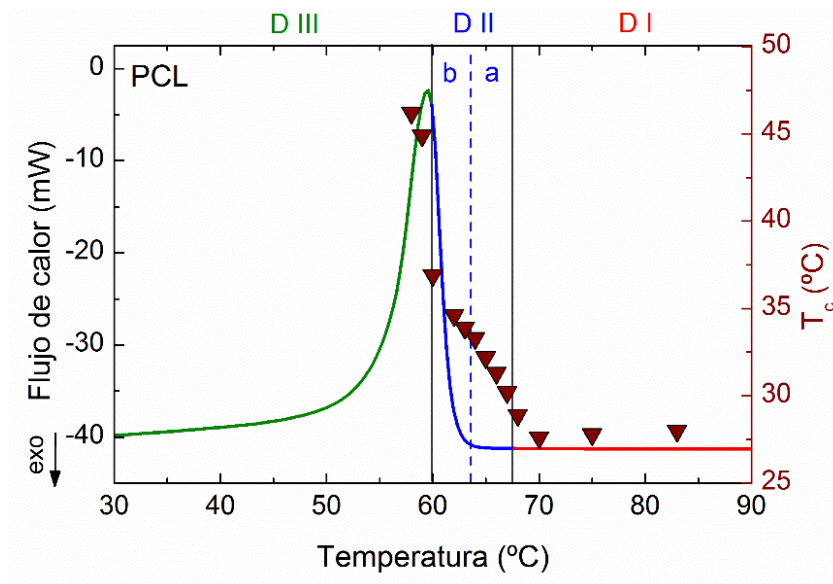


Figura 2.30 Dominios de autonucleación para la PCL. Los puntos representan la temperatura de cristalización (señalada en el eje y derecho) en función de la temperatura de autonucleación empleada (eje x).

Recientemente, Müller et al.^{54,55} estudiaron los efectos de la memoria cristalina no solamente empleando técnicas calorimétricas sino que relacionaron estos resultados con estudios de reología y de relajación dieléctrica. De esta forma estos autores propusieron^{50,55} que el Dominio II puede dividirse en dos

regiones: el Dominio IIa (la región con las temperaturas más altas) se define como el dominio donde no existen fragmentos cristalinos pero aun así el material puede generar auto núcleos capaces de incrementar la densidad de nucleación; mientras, el Dominio IIb se define como el dominio donde aún existen pequeños fragmentos cristalinos que actúan como puntos de autonucleación perfectos.

En la Figura 2.30 anterior estas regiones IIa y IIb se han señalado teniendo en cuenta en que punto del barrido dinámico termina la fusión del material. Müller et al. demostraron que en el Dominio IIa la autonucleación de la PCL se produce debido a que existen enlaces de hidrógeno residuales en el fundido que mantienen a las cadenas en una conformación similar a la que presentan en los cristales.

Se realizaron también experimentos de autonucleación para los filmes obtenidos a partir de mezclas epoxi/PCL para determinar si el comportamiento es el mismo que el observado en la PCL pura.

En la Figura 2.31 se puede observar que para los filmes sin curar se amplía la región del Dominio II, con un rango de temperaturas desde los 47 °C a los 65 °C. De esta forma, un filme sin curar que se enfríe tras haber fundido a 65 °C mostrará una temperatura de cristalización de 0 °C, pero si se ha fundido a 47 °C la temperatura de cristalización será de 15 °C.

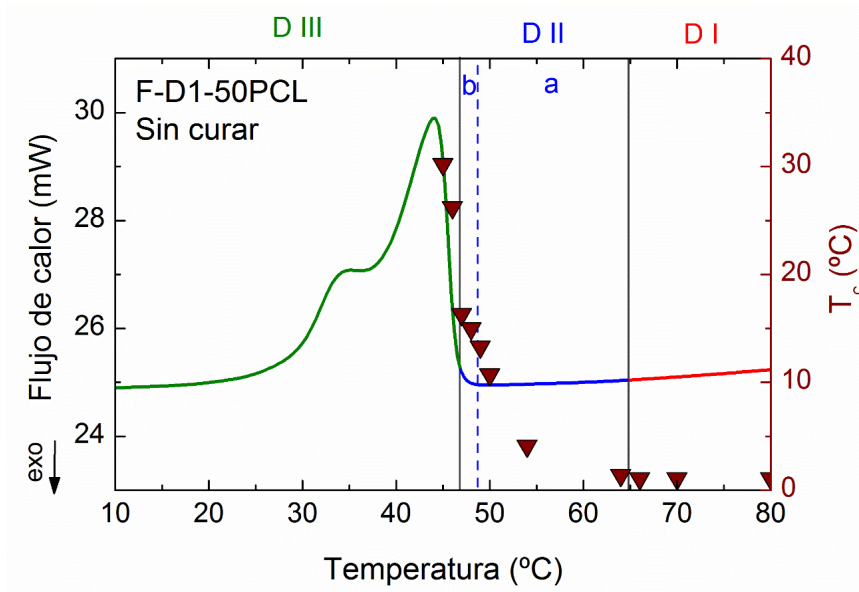


Figura 2.31 Dominios de autonucleación para un filme DGEBA/PCL sin curar. Los puntos representan la temperatura de cristalización (señalada en el eje y derecho) en función de la temperatura de autonucleación empleada (eje x).

Sin embargo, tras el fotocurado se puede observar en la Figura 2.32 que los filmes presentan un Dominio II muy estrecho, y a partir de 64 °C ya se ha imposibilitado la capacidad de cristalizar a mayor temperatura. El aspecto más relevante es que el Dominio IIa desaparece por completo, indicando que la memoria cristalina del material desaparece en el fundido. Este hecho es exactamente lo que se podría esperar a la vista de las imágenes de PLOM presentadas en la Figura 2.25.

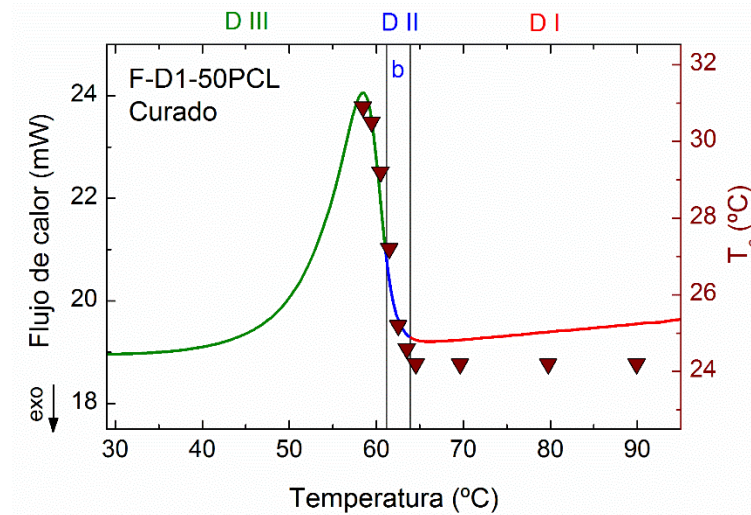


Figura 2.32 Dominios de autonucleación para un filme DGEBA/PCL curado. Los puntos representan la temperatura de cristalización (señalada en el eje y derecho) en función de la temperatura de autonucleación empleada (eje x).

Estos resultados de autonucleación confirman la hipótesis sobre los cambios en la orientación de las cadenas tras el fundido. Toda la memoria cristalina desaparece porque, tras el fundido, las cadenas cambian su orientación por un mecanismo entrópico. Esta reorientación inmediata probablemente destruya cualquier enlace de hidrógeno remanente en los segmentos de cadena. A pesar de que después del fundido se aprecia cierta orientación en las imágenes de PLOM, las cadenas están orientadas perpendicularmente a la orientación que tenían en los cristales, por lo que no se puede generar una autonucleación.

Todas estas observaciones morfológicas para los filmes DGEBA/PCL curados indican que se crea una plantilla esferulítica debido a la reacción de transesterificación. Además, el cambio de la orientación cristalina justo tras el fundido permite un fundido completo del material sin ninguna memoria cristalina (ya que no se observa Dominio IIa). Debido a esta morfología y al comportamiento cristalino es de esperar que la programación de la forma temporal en un ensayo de memoria de forma sea muy similar independientemente de las condiciones de enfriamiento empleadas.

Tras haber analizado cómo afecta la PCL al curado epoxi, y cómo el curado epoxi afecta a la cristalinidad de la PCL, en el siguiente apartado se discutirá la memoria de forma de los filmes epoxi/PCL analizados.

2.5 MEMORIA DE FORMA DE FILMES EPOXI/PCL

Uno de los principales requisitos para que los materiales desarrollados presenten propiedades de memoria de forma es que, por debajo de la temperatura de transición, que en este caso es la temperatura de fusión de la PCL, el material muestre un comportamiento lo suficientemente rígido como para mantener la forma temporal, y que por encima de esta temperatura sea maleable y sufra una deformación elástica. De esta forma, antes de realizar cualquier ensayo de memoria de forma se puede realizar un ensayo de DMA que ofrezca resultados del módulo elástico (E') en función de la temperatura, para poder observar si hay un cambio en el módulo elástico en la temperatura deseada.

En la Figura 2.33 se pueden observar los resultados del comportamiento del módulo elástico (E') frente a la temperatura para filmes DGEBA/PCL con distintas proporciones de PCL y un 1% de iniciadores. Se pueden distinguir tres zonas. La primera de ellas, en el intervalo de temperatura entre 20 °C y 60 °C el cual corresponde a la muestra una vez superada la temperatura de transición vítrea de la PCL (-62 °C) pero por debajo de la temperatura de fusión de la misma. En esta zona existe cierta movilidad de las cadenas, pero el módulo tiene un valor alto debido a la región cristalina de la PCL y la red entrecruzada de la resina epoxi. En la segunda zona, comprendida entre 60 °C y 70 °C, ocurre una caída brusca en el módulo elástico tras superar la temperatura de fusión de la PCL. En la tercera zona, a partir de 70 °C, se observa la meseta elastomérica dónde el módulo permanece más o menos constante.

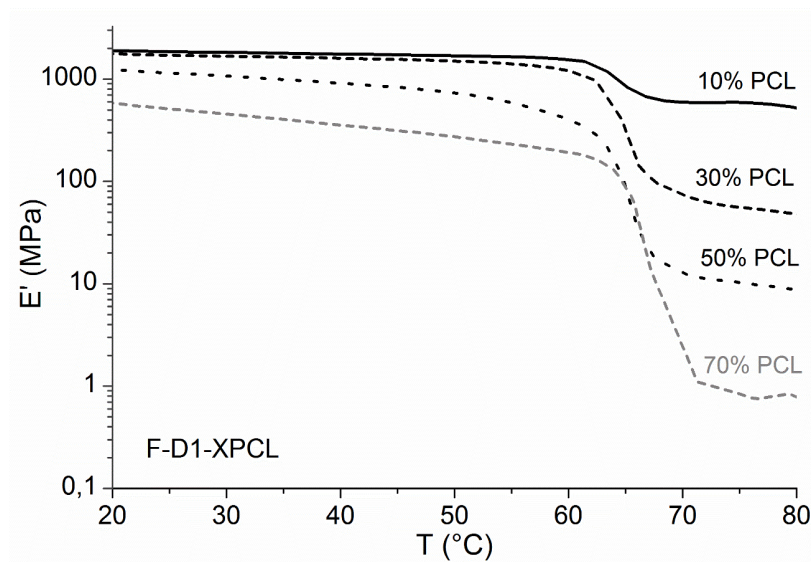


Figura 2.33 Comportamiento del módulo elástico (E') frente a la temperatura para filmes con distinta cantidad de PCL.

Para un sistema no reticulado una vez superada la fusión del polímero se debería observar que el módulo comienza a disminuir de forma más pronunciada a medida que la temperatura crece, ya que el material no sería capaz de mantener su forma y su comportamiento se acercaría al de un líquido. Sin embargo, la presencia de la resina reticulada provoca que la meseta elástica se extienda ya que las cadenas no pueden fluir unas sobre otras.

También se observa un comportamiento general en el hecho de que el módulo elástico es mayor cuanto menor es la cantidad de PCL. Esta última observación tiene sentido teniendo en cuenta que cuanto mayor sea la cantidad de resina epoxi en la mezcla menor será la distancia entre puntos de entrecruzamiento y, por ende, mayor la rigidez. Una mayor proporción de resina epoxi acarrea además una menor caída en el módulo elástico cuando se supera la fusión de la PCL, lo que también está en correspondencia con lo esperado.

De las observaciones realizadas por DMA se puede concluir que los filmes presentan una caída en el módulo elástico, indicando que existe la posibilidad de que estas muestras presenten memoria de forma. Sin embargo, existen otros dos requisitos que se deben cumplir para que se dé este efecto: por un lado, el material tiene que sufrir una deformación elástica cuando se deforme por encima de la temperatura seleccionada y, por otro lado, el material tiene que volverse lo suficientemente rígido al enfriarse como para impedir que la deformación elástica se recupere por debajo de la temperatura seleccionada. De esta forma, si el material sufre una deformación plástica al programar la forma temporal ya no existirá la posibilidad de recuperar la forma original,

puesto que la energía proporcionada para deformar el material se habrá disipado debido a la fricción entre las cadenas. Por otro lado, si al enfriar el material este no tiene la rigidez suficiente, al retirar el estrés aplicado para deformarlo la energía elástica se liberará y hará que el material recupere su forma original sin fijar la forma temporal.

2.5.1 Ensayos cualitativos

Una de las opciones para observar si los filmes presentan o no memoria de forma es realizar ensayos cualitativos, y no es extraño encontrar en bibliografía reportes de materiales con memoria de forma en los que estos ensayos visuales son la única demostración de este efecto^{56,57}. Esto se debe a la versatilidad de materiales que se pueden obtener y la variedad de comportamientos que pueden mostrar, de manera que apenas existen ensayos estándar que se adapten a todos los materiales. Usualmente estos ensayos cualitativos consisten, cuando la temperatura es el estímulo empleado, en calentar el material por encima de la temperatura de transición y deformarlo manualmente. De esta manera se programa una forma temporal y posteriormente el material se enfría manteniendo la deformación el tiempo que se necesite para fijar esta deformación. Por último, se observa si el material efectivamente mantiene la forma temporal al retirar la fuerza, y se calienta de nuevo libre de cualquier deformación para observar si recupera la forma original.

En la Figura 2.34 se pueden observar imágenes obtenidas en un proceso de memoria de forma para dos filmes DGEBA/PCL con un 50% de PCL y un 1% de iniciadores. En el ejemplo superior el filme se ha plegado en forma de grulla y a continuación se ha fotocurado, de manera que esta forma de *origami* se

convierte en la forma fija del material. En la siguiente foto, se observa la forma temporal obtenida tras calentar el material a 70 °C y plegarlo en otra dirección, programando la nueva forma tras enfriar el material. En la última foto de este proceso se observa la forma que el material recupera al sumergir el material de nuevo en agua a 70 °C libre de tensión. En el ejemplo inferior, el filme se ha precortado con un patrón y se ha fotocurado. Gracias a este patrón, el material se puede estirar en una dirección cuando se calienta a 70 °C y al mantener esta tensión y enfriar el material se programa una forma temporal estable. Posteriormente al sumergir el material en agua caliente ocurre la recuperación de la forma original al igual que con la grulla del ejemplo descrito anteriormente.

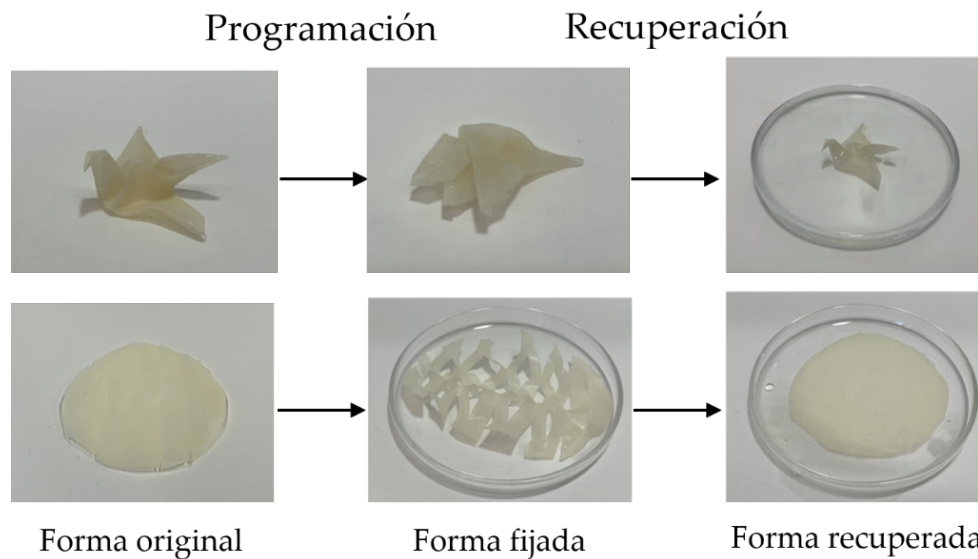


Figura 2.34 Ensayo de memoria de forma cualitativo para un filme F-D1-50PCL plegado en forma de grulla antes del curado (arriba) y para un filme precortado antes del curado con un patrón que permite un desdoblado en una dirección (abajo).

Estas observaciones confirman la memoria de forma de los materiales desarrollados, puesto que se cumplen los dos aspectos mencionados anteriormente: por encima de la temperatura seleccionada se produce efectivamente una deformación elástica y por debajo de esta temperatura el material se vuelve lo suficientemente rígido como para impedir que esta elasticidad revierta a la forma original.

2.5.2 Ensayos cuantitativos

Dentro de los ensayos cuantitativos se pueden encontrar en la literatura ensayos manuales⁵⁸, que los autores personalizan para cada uno de sus materiales, y ensayos instrumentales empleando la técnica de Análisis Dinámico-Mecánico (DMA) que permita llevar a cabo un ciclo entero de memoria de forma^{59,60}.

Cuando se emplea un DMA para llevar a cabo los estudios de memoria de forma, se obtiene un diagrama Temperatura-Fuerza-Deformación como el presentado en la Figura 2.35, en el cual se llevan a cabo los siguientes pasos para cada ciclo completo:

-A: programación de la forma temporal. Una vez termostatizado el material a la temperatura deseada (en este caso, por encima de la fusión de la PCL) se programa una fuerza de manera que el material se deforma. La deformación en el momento anterior a aplicar la fuerza se considera la deformación inicial (ϵ_i) y el punto máximo de deformación se toma como la deformación programada ϵ_p .

Capítulo 2

-B: fijación de la forma temporal. Manteniendo la fuerza se enfría el material a una temperatura suficiente y tras un periodo de termostatación se libera la fuerza. La deformación medida tras quedar el material libre de tensión se toma como la deformación fijada ϵ_f .

-C: recuperación de la forma estable. Tras haber liberado el material de la fuerza aplicada, se aumenta progresivamente la temperatura libre de tensión y se registra la recuperación de la deformación original. La deformación medida tras la isoterma a la temperatura final será la deformación recuperada ϵ_r .

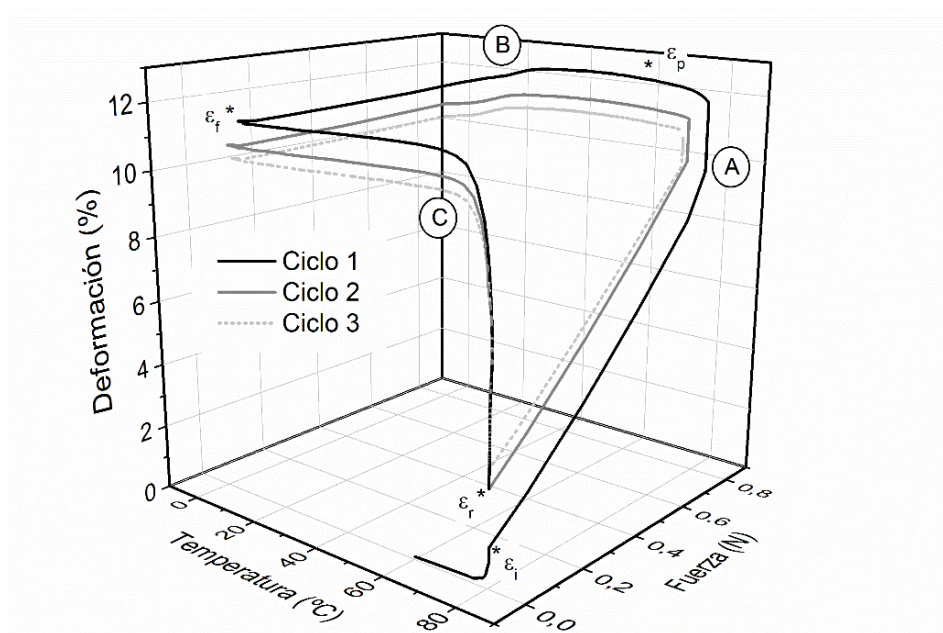


Figura 2.35 Ensayo de memoria de forma donde se muestra para cada ciclo la fase de programación (A), la fase de fijación (B) y la fase de recuperación (C).

A partir de los valores de deformación obtenidos anteriormente se puede calcular el porcentaje de recuperación y de fijación teniendo en cuenta las siguientes ecuaciones:

$$R_f = \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_i}{\varepsilon_p - \varepsilon_i} \times 100 \quad (2.5)$$

$$R_r = \frac{\varepsilon_f - \varepsilon_r}{\varepsilon_f - \varepsilon_i} \times 100 \quad (2.6)$$

En la Figura 2.36 se puede observar un diagrama Deformación-Temperatura que permite apreciar mejor cada uno de los ciclos de memoria de forma que se le aplica a una muestra.

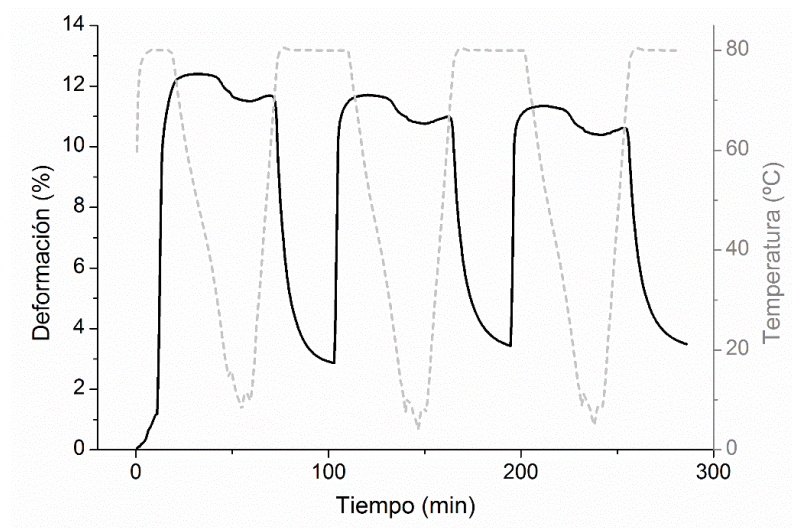


Figura 2.36 Comportamiento de la deformación y temperatura en función del tiempo para un filme F-D1-50PCL durante un ensayo de memoria de forma de tres ciclos.

En todos los filmes se ha observado un comportamiento similar, donde en el primer ciclo de recuperación la muestra no recupera la totalidad de la forma. Esto se puede deber a que haya tenido lugar algo de deformación plástica, que el material no es capaz de restaurar. Aun así, en el ejemplo mostrado la recuperación presenta un valor alto indicando que la mayor parte de la deformación es elástica y que el material es capaz de almacenar esta deformación y recuperarla libre de tensión cuando se supera la fusión de la PCL.

En la Tabla 2.6 se recogen los valores de fijación calculados a partir de la Ecuación 2.5 para filmes de DGEBA/PCL con un 1% de iniciadores. En general se observan valores muy similares de fijación, cercanos al 90% para todas las muestras excepto para los filmes con un 70% de PCL que muestran una fijación algo menor. Estos valores se mantienen en los sucesivos ciclos.

Tabla 2.6 Porcentaje de fijación para los sucesivos ciclos de memoria de forma para filmes con distinta proporción de PCL.

Porcentaje de fijación (%)	70% PCL	50% PCL	30% PCL	10% PCL
1 ^{er} ciclo	84,2	92,0	91,2	93,0
2 ^o ciclo	80,8	89,3	89,2	92,1
3 ^{er} ciclo	79,8	88,0	88,2	90,9

En relación con el proceso de recuperación, en la Tabla 2.7 se muestran los porcentajes de recuperación para cada ciclo para filmes DGEBA/PCL con un 1% de iniciadores tras aplicar la Ecuación 2.6. Se observa que los mejores valores de recuperación se obtienen para las muestras con mayor contenido en PCL. En la Figura 2.37 se muestra el porcentaje de recuperación en función

del tiempo para estos filmes de DGEBA con un 1% de iniciadores y diferentes proporciones de PCL. Se aprecia que para una mayor cantidad de PCL no solo la recuperación final es mayor, sino que a su vez el proceso es más rápido.

Tabla 2.7 Porcentaje de recuperación para los sucesivos ciclos de memoria de forma.

Porcentaje de recuperación (%)	70% PCL	50% PCL	30% PCL	10% PCL
1 ^{er} ciclo	89,8	83,7	77,2	77,9
2 ^o ciclo	95,3	92,9	86,9	87,2
3 ^{er} ciclo	100,4	99,2	95,6	96,5

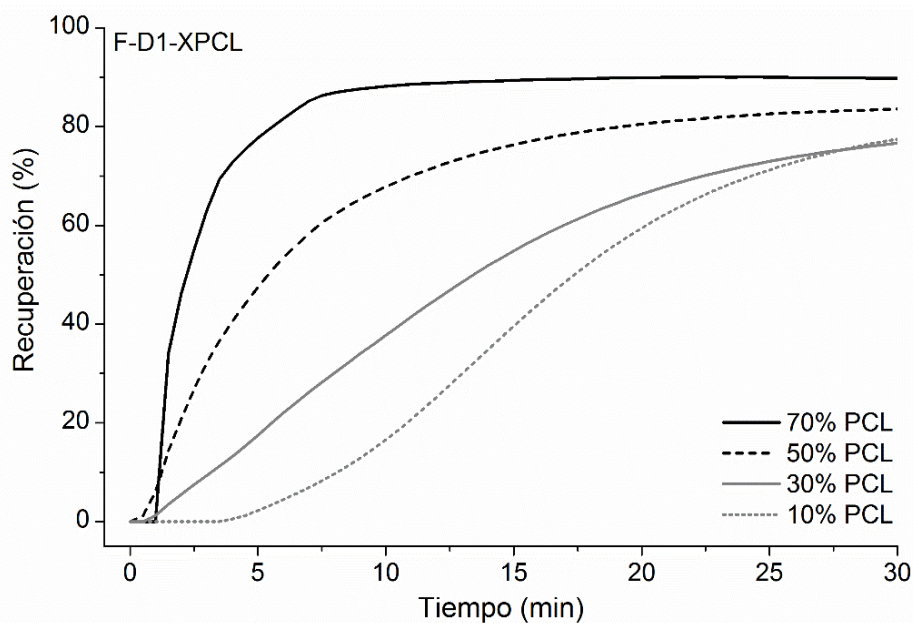


Figura 2.37 Recuperación en función del tiempo (isoterma a 80 °C) para muestras con distinta cantidad de PCL.

Esta recuperación elástica estará relacionada con la fuerza de recuperación entrópica de las cadenas entre los puntos de entrecruzamiento. De esta forma, en nuestro sistema existirán por un lado las cadenas de PCL en la zona amorfa, compuesta por PCL y resina epoxi, y por otro lado tras el fundido las cadenas de PCL que antes formaban parte de las lamelas. Es probable que la recuperación elástica se vea dominada por la contribución de las cadenas que originalmente formaban parte de las lamelas, y por lo tanto podría relacionarse con el grado de cristalinidad de las muestras. En la Tabla 2.8 se recoge el grado de cristalinidad (X_c) de los filmes curados analizados anteriormente. Se observan grandes diferencias en función de la composición, ya que la muestra con un 70% de PCL presenta un 26% de regiones cristalinas antes del fundido, mientras que los filmes con un 30% de PCL solo contienen un 7% de regiones cristalinas. Parece por lo tanto que la capacidad de recuperación de forma aumenta con el porcentaje de cristalinidad de la muestra.

Tabla 2.8 Grado de cristalinidad (X_c) para filmes curados DGEBA/PCL con 1% molar de fotoiniciadores en función de la cantidad de PCL y de la cantidad de muestra total.

Cantidad de PCL (%)	X_c (/100 g PCL)	X_c (/100 g muestra)
10	7	1
30	24	7
50	32	16
70	37	26

Otra posible explicación a las diferencias observadas en la velocidad de recuperación puede encontrarse en la representación del módulo frente a la temperatura de la Figura 2.33 (página 107). Para los filmes con mayor cantidad de PCL (y mayor cristalinidad), el módulo elástico sufre una mayor caída al superarse la fusión de la PCL y por tanto serán más flexibles y deformables que aquellos por ejemplo con un 10% de PCL, que aun encontrándose a 80 °C presentan una rigidez muy superior en comparación a las otras composiciones.

Para evaluar el efecto del tipo de resina en las propiedades de memoria de forma, se estudiaron filmes con una misma cantidad de PCL y las dos resinas epoxi fotocuradas con diferentes cantidades de fotoiniciador. En la Figura 2.38 se pueden observar los valores finales de fijación y recuperación obtenidos para una cantidad del 50% de PCL durante el primer ciclo de memoria de forma.

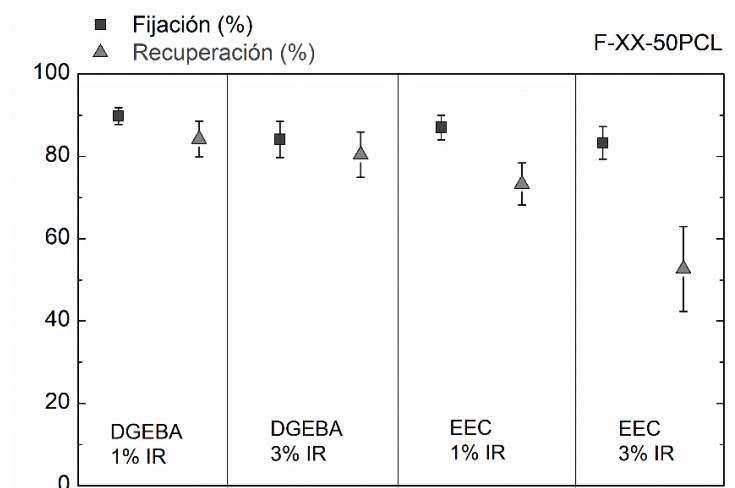


Figura 2.38 Fijación y recuperación para filmes con un 50% de PCL y diferentes cantidades de iniciador para ambas resinas.

Se aprecia que en el caso de los filmes preparados con la resina DGEBA los valores de fijación y recuperación son muy similares dentro del error de la medida. En el caso de la resina EEC se obtiene un valor de recuperación inferior a la resina DGEBA para una misma cantidad de fotoiniciadores, siendo especialmente acusada esta diferencia en el caso de emplear un 3% molar. En estos filmes el grado de cristalinidad medido es muy similar (32-36%).

Como se ha mencionado anteriormente, para extraer unas conclusiones claras sobre las diferencias entre una y otra resina y el empleo de distintas cantidades de fotoiniciador habría sido necesario obtener más información sobre la estructura formada tras el fotocurado.

2.6 CONCLUSIONES

Dentro de este capítulo, se ha analizado el fotocurado de dos resinas epoxi ampliamente utilizadas, para posteriormente estudiar como se ve afectado su curado por la incorporación de la PCL. La cristalinidad de este polímero ha sido analizada tras el fotocurado en las mezclas con la resina epoxi, y finalmente se ha evaluado la memoria de forma de estos filmes.

A continuación, se resumen las conclusiones más relevantes de este capítulo:

- El fotocurado de las resinas puras da lugar a conversiones bajas, debido a que el material polimerizado experimenta un proceso de vitrificación alcanzando una T_g superior a la temperatura de reacción. Debido a la baja movilidad, estas resinas no presentan un poscurado tras detener la

irradiación, y mantienen una conversión baja hasta el momento en el que se aumenta la temperatura. Al ser una polimerización catiónica, los centros de reacción permanecen activos y al superar el sistema su T_g , se produce un poscurado sin necesidad de volver a aplicar irradiación ultravioleta.

- Al preparar mezclas de las resinas epoxi con la PCL, se puede producir en el sistema una reacción de transesterificación. Además, este polímero favorece la transferencia de cadena por lo que el efecto final es un aumento notable de la conversión de los grupos epoxi. También se puede apreciar un poscurado a temperatura ambiente aumentando la conversión ligeramente al almacenar el filme tras el fotocurado.
- La cristalinidad de la PCL se ve ligeramente reducida tras el curado epoxi, y debido a la reacción de transesterificación entre esta resina y la PCL se produce una plantilla esferulítica que impide modificar el número y tamaño de las esferulitas presentes antes del fotocurado.
- Los filmes obtenidos para las mezclas epoxi/PCL presentan buenas propiedades de memoria de forma, observándose que a mayor cantidad de PCL la fijación es similar, pero mejora la capacidad de recuperación de la forma original. Para la resina EEC se han observado peores resultados de memoria de forma, específicamente para una cantidad de iniciadores del 3% molar.

- Debido al proceso de polimerización, se han obtenido filmes con memoria de forma utilizando concentraciones muy bajas de PCL, lo que puede ser interesante a la hora de diseñar resinas epoxi con memoria de forma. Además, si se utilizan otros poliésteres semicristalinos la estrategia de la fotopolimerización catiónica y la transesterificación puede permitir obtener materiales con memoria de forma con temperaturas de activación a medida.

2.7 REFERENCIAS

1. Jin, F. L., Li, X., Park, S. J. Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2015**, *29*, 1–11.
2. Ashcroft, W. R. Curing agents for epoxy resins. En *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*; Blackie Academic & Professional: Londres, **1993**; 37–71.
3. Ligon-Auer, S. C., Schwentenwein, M., Gorsche, C., Stampfl, J., Liska, R. Toughening of photo-curable polymer networks: A review. *Polymer Chemistry* **2016**, *7*, 257–286.
4. Barton, J. M., Harnerton, I., Howlin, B. J., Jones, J. R., Liu, S. Studies of cure schedule and final property relationships of a commercial epoxy resin using modified imidazole curing agents. *Polymer* **1998**, *39*, 1929–1937.
5. Fernandez-Francos, X., Salla, J. M., Perez, G., Mantecon, A., Serra, A., Ramis, X. New thermosets obtained by thermal and UV-induced cationic copolymerization of DGEBA with 4-phenyl- γ -butyrolactone. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2009**, *210*, 1450–1460.
6. Atif, M., Bongiovanni, R., Yang, J. Cationically UV-Cured Epoxy Composites. *Polymer Reviews* **2015**, *55*, 90–106.
7. Dell’Erba, I. E., Williams, R. J. J. Homopolymerization of Epoxy Monomers Initiated by 4- (Dimethylamino)pyridine. *Polymer Engineering*

- and Science* **2006**, *46*, 351–359.
8. Corrigan, N., Yeow, J., Judzewitsch, P., Xu, J., Boyer, C. Seeing the Light: Advancing Materials Chemistry through Photopolymerization. *Angewandte Chemie - International Edition* **2019**, *58*, 5170–5189.
 9. Crivello, J. V. The Discovery and Development of Onium Salt Cationic Photoinitiators. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 4241–4254.
 10. Hyun, D. H., Patil, P., Kim, J. Y., Kim, T. H. Synthesis of Novel Sulfonium Salts and Cationic Polymerization of Epoxides and Vinyl Ether. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *103*, 3157–3163.
 11. Vidil, T., Tournilhac, F. Supramolecular control of propagation in cationic polymerization of room temperature curable epoxy compositions. *Macromolecules* **2013**, *46*, 9240–9248.
 12. Herzberger, J., Niederer, K., Pohlit, H., Seiwert, J., Worm, M., Wurm, F. R., Frey, H. Polymerization of Ethylene Oxide, Propylene Oxide, and Other Alkylene Oxides: Synthesis, Novel Polymer Architectures, and Bioconjugation. *Chemical Reviews* **2015**, *116*, 2170–2243.
 13. Duda, A., Kowalski, A. Thermodynamics and Kinetics of Ring - Opening Polymerization. En *Handbook of ring-opening polymerization*; John Wiley & Sons: Hoboken, **2009**; 1–51.
 14. Voytekunas, V. Y., Ng, F. L., Abadie, M. J. M. Kinetics study of the UV-initiated cationic polymerization of cycloaliphatic diepoxide resins. *European Polymer Journal* **2008**, *44*, 3640–3649.
 15. Esen, D. S., Karasu, F., Arsu, N. The investigation of photoinitiated polymerization of multifunctional acrylates with TX-BT by Photo-DSC and RT-FTIR. *Progress in Organic Coatings* **2011**, *70*, 102–107.
 16. Scott, T. F., Cook, W. D., Forsythe, J. S. Photo-DSC cure kinetics of vinyl ester resins. I. Influence of temperature. *Polymer* **2002**, *43*, 5839–5845.
 17. Harikrishna, R. Kinetics of Photocationally Curable Formulations Involving Glycerol Diglycidyl Ether and Phenyl Glycidyl Ether. *Journal of Macromolecular Science, Part A* **2014**, *51*, 788–795.
 18. Bulut, U., Crivello, J. V. Investigation of the Reactivity of Epoxide

- Monomers in Photoinitiated Cationic Polymerization. *Macromolecules* **2005**, *38*, 3584–3595.
19. Crivello, J. Sensitization of Cationic Photopolymerizations. En *Dyes and Chromophores in Polymer Science*; John Wiley & Sons: Hoboken, **2015**; 45–79.
 20. Shi, S., Croutxé-Barghorn, C., Allonas, X. Photoinitiating systems for cationic photopolymerization: Ongoing push toward long wavelengths and low light intensities. *Progress in Polymer Science* **2017**, *65*, 1–41.
 21. Zivic, N., Bouzrati-Zerrelli, M., Villotte, S., Morlet-Savary, F., Dietlin, C., Dumur, F., Gignes, D., Fouassier, J. P., et al. A novel naphthalimide scaffold based iodonium salt as a one-component photoacid/photoinitiator for cationic and radical polymerization under LED exposure. *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 5873–5879.
 22. Crivello, J. V., Bulut, U. Curcumin: A naturally occurring long-wavelength photosensitizer for diaryliodonium salts. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43*, 5217–5231.
 23. Bomze, D., Knaack, P., Liska, R. Successful radical induced cationic frontal polymerization of epoxy-based monomers by C-C labile compounds. *Polymer Chemistry* **2015**, *6*, 8161–8167.
 24. Degirmenci, M., Izgin, O., Yagci, Y. Synthesis and characterization of cyclohexene oxide functional poly(ϵ -caprolactone) macromonomers and their use in photoinitiated cationic homo- and copolymerization. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 3365–3372.
 25. Crivello, J. V., Kong, S. Photoinduced and thermally induced cationic polymerizations using dialkylphenacylsulfonium salts. *Macromolecules* **2000**, *33*, 833–842.
 26. Liu, G., Zhu, X., Xu, B., Qian, X., Song, G., Nie, J. Cationic photopolymerization of bisphenol A diglycidyl ether epoxy under 385 nm. *Journal of Applied Polymer Science* **2013**, *130*, 3698–3703.
 27. Dillman, B., Jessop, J. L. P. Chain transfer agents in cationic photopolymerization of a bis-cycloaliphatic epoxide monomer: Kinetic

- and physical property effects. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2013**, *51*, 2058–2067.
28. Eom, H. S., Jessop, J. L. P., Scranton, A. B. Photoinitiated cationic copolymerizations: Effects of the oligomer structure and composition. *Polymer* **2013**, *54*, 4134–4142.
 29. Kaalberg, S., Jessop, J. L. P. Enhancing cationic ring-opening photopolymerization of cycloaliphatic epoxides via dark cure and oxetanes. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2018**, *56*, 1436–1445.
 30. Sangermano, M., Bongiovanni, R., Malucleli, G., Priola, A. Effect of hydroxyl-containing compounds in cationic photopolymerisation of epoxy systems. *Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions* **2005**, *88*, 113–117.
 31. Hartwig, A., Schneider, B., Lühring, A. Influence of moisture on the photochemically induced polymerisation of epoxy groups in different chemical environment. *Polymer* **2002**, *43*, 4243–4250.
 32. Areizaga, J., Cortazar, M. M., Elorza, J. M., Iruin, J. J. *Polímeros; Síntesis S.A.: Madrid*, **2002**.
 33. Decker, C. Kinetic study and new applications of UV radiation curing. *Macromolecular Rapid Communications* **2002**, *23*, 1067–1093.
 34. Corcione, C. E., Greco, A., Maffezzoli, A. Time-temperature and time-irradiation intensity superposition for photopolymerization of an epoxy based resin. *Polymer* **2005**, *46*, 8018–8027.
 35. Kloosterboer, J. G., Lijten, G. F. C. M. Photopolymers exhibiting a large difference between glass transition and curing temperatures. *Polymer* **1990**, *31*, 95–101.
 36. Ye, S., Cramer, N. B., Bowman, C. N. Relationship between glass transition temperature and polymerization temperature for cross-linked photopolymers. *Macromolecules* **2011**, *44*, 490–494.
 37. Mascioni, M., Ghosh, N. N., Sands, J. M., Palmese, G. R. Electron beam and UV cationic polymerization of glycidyl ethers PART II: Reaction of diglycidyl ether of bisphenol A. *Journal of Applied Polymer Science*

- 2013, 130, 487–495.
38. Esposito Corcione, C., Frigione, M., Maffezzoli, A., Malucelli, G. Photo - DSC and real time - FT-IR kinetic study of a UV curable epoxy resin containing o-Boehmites. *European Polymer Journal* **2008**, 44, 2010–2023.
 39. Cai, Y., Jessop, J. L. P. Decreased oxygen inhibition in photopolymerized acrylate/epoxide hybrid polymer coatings as demonstrated by Raman spectroscopy. *Polymer* **2006**, 47, 6560–6566.
 40. Arnebold, A., Wellmann, S., Hartwig, A. Network dynamics in cationically polymerized, crosslinked epoxy resins and its influence on crystallinity and toughness. *Polymer* **2016**, 91, 14–23.
 41. Lützen, H., Gesing, T. M., Kim, B. K., Hartwig, A. Novel cationically polymerized epoxy/poly(ϵ -caprolactone) polymers showing a shape memory effect. *Polymer* **2012**, 53, 6089–6095.
 42. Meng, F., Zheng, S., Zhang, W., Li, H., Liang, Q. Nanostructured Thermosetting Blends of Epoxy Resin and Amphiphilic Poly(ϵ -caprolactone)- b lock -polybutadiene- b lock -poly(ϵ -caprolactone) Triblock Copolymer. *Macromolecules* **2006**, 39, 711–719.
 43. Flores, M., Fernández-Francos, X., Ramis, X., Sangermano, M., Ferrando, F., Serra, À. Photocuring of cycloaliphatic epoxy formulations using polyesters with multiarm star topology as additives. *Journal of Applied Polymer Science* **2014**, 131, 1–9.
 44. Lützen, H., Gesing, T. M., Hartwig, A. Nucleation as a new concept for morphology adjustment of crystalline thermosetting epoxy polymers. *Reactive and Functional Polymers* **2013**, 73, 1038–1045.
 45. Xu, J., Ye, H., Zhang, S., Guo, B. Organization of Twisting Lamellar Crystals in Birefringent Banded Polymer Spherulites: A Mini-Review. *Crystals* **2017**, 7, 241–260.
 46. Lugito, G., Woo, E. M. Lamellar assembly corresponding to transitions of positively to negatively birefringent spherulites in poly(ethylene adipate) with phenoxy. *Colloid and Polymer Science* **2013**, 291, 817–826.
 47. Kabe, T., Sato, T., Kasuya, K. I., Hikima, T., Takata, M., Iwata, T. Transition of spherulite morphology in a crystalline/crystalline binary

- blend of biodegradable microbial polyesters. *Polymer* **2014**, *55*, 271–277.
48. Kikuzuki, T., Shinohara, Y., Nozue, Y., Ito, K., Amemiya, Y. Determination of lamellar twisting manner in a banded spherulite with scanning microbeam X-ray scattering. *Polymer* **2010**, *51*, 1632–1638.
 49. Li, Y., Wu, L., He, C., Wang, Z., He, T. Strong enhancement of the twisting frequency of achiral orthorhombic lamellae in poly(ϵ -caprolactone) banded spherulites via evaporative crystallization. *CrystEngComm* **2017**, *19*, 1210–1219.
 50. Michell, R. M., Mugica, A., Zubitur, M., Müller, A. J. Self-Nucleation of Crystalline Phases Within Homopolymers, Polymer Blends, Copolymers, and Nanocomposites. En *Polymer Crystallization I*; Springer: Cham, **2015**; 215–256.
 51. Fillon, B., Thierry, A., Wittmann, J. C., Lotz, B. Self -Nucleation and Recrystallization of Polymers. Isotactic Polypropylene, β Phase: β - α Conversion and β - α Growth Transitions. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **1993**, *31*, 1407–1424.
 52. Pérez, R. A., Córdova, M. E., López, J. V., Hoskins, J. N., Zhang, B., Grayson, S. M., Müller, A. J. Nucleation, crystallization, self-nucleation and thermal fractionation of cyclic and linear poly(ϵ -caprolactone)s. *Reactive and Functional Polymers* **2014**, *80*, 71–82.
 53. Lorenzo, A. T., Arnal, M. L., Sánchez, J. J., Müller, A. J. Effect of Annealing Time on the Self-Nucleation Behavior of Semicrystalline Polymers. *Journal of Polymer Science* **2006**, *44*, 1738–1750.
 54. Sangroniz, L., Barbieri, F., Cavallo, D., Santamaria, A., Alamo, R. G., Müller, A. J. Rheology of self-nucleated poly (ϵ -caprolactone) melts. *European Polymer Journal* **2018**, *99*, 495–503.
 55. Sangroniz, L., Alamo, R. G., Cavallo, D., Santamaria, A., Müller, A. J., Alegría, A. Differences between Isotropic and Self-Nucleated PCL Melts Detected by Dielectric Experiments. *Macromolecules* **2018**, *51*, 3663–3671.

56. Leonardi, A. B., Fasce, L. A., Zucchi, I. A., Hoppe, C. E., Soulé, E. R., Pérez, C. J., Williams, R. J. J. Shape memory epoxies based on networks with chemical and physical crosslinks. *European Polymer Journal* **2011**, *47*, 362–369.
57. Zarek, M., Layani, M., Cooperstein, I., Sachyani, E., Cohn, D., Magdassi, S. 3D Printing of Shape Memory Polymers for Flexible Electronic Devices. *Advanced Materials* **2016**, *28*, 4166–4166.
58. Chan, B. Q. Y., Heng, S. J. W., Liow, S. S., Zhang, K., Loh, X. J. Dual-responsive hybrid thermoplastic shape memory polyurethane. *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1*, 767–779.
59. Li, C., Dai, J., Liu, X., Jiang, Y., Ma, S., Zhu, J. Green Synthesis of a Bio-Based Epoxy Curing Agent from Isosorbide in Aqueous Condition and Shape Memory Properties Investigation of the Cured Resin. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2016**, *217*, 1439–1447.
60. Torbati, A. H., Nejad, H. B., Ponce, M., Sutton, J. P., Mather, P. T. Properties of triple shape memory composites prepared via polymerization-induced phase separation. *Soft matter* **2014**, *10*, 3112–3121.

CAPÍTULO 3

NANOFIBRAS EPOXI/PCL CON MEMORIA DE FORMA

3.1 Introducción	129
3.2 Procedimiento experimental	141
3.3 Proceso de electrohilado simple en disolución.....	145
3.3.1 Selección del disolvente y la concentración	145
3.3.2 Medida del diámetro de las nanofibras	154
3.3.3 Diseño de experimentos en torno a las condiciones centrales.....	157
3.4 Caracterización de las fibras obtenidas	170
3.4.1 Curado in situ.....	182
3.5 Memoria de forma de las nanofibras epoxi/PCL.....	185
3.5.1 Ensayos cualitativos	185
3.5.2 Ensayos cuantitativos	186
3.6 Conclusiones.....	193
3.7 Referencias	196

Dentro de este capítulo se discutirá el empleo de la técnica del electrohilado en disolución como medio de obtención de nanofibras que posteriormente presenten memoria de forma. Se analizará en un primer momento qué condiciones de disolvente y concentración de polímero en la disolución dan lugar a fibras sin defectos, entendiendo como defectos la presencia de gotas o de fibras con diámetros muy irregulares. También se estudiarán los parámetros del proceso que permitan realizar un hilado estable, para recoger suficiente cantidad de muestra y poder llevar a cabo los análisis posteriores. Después se caracterizarán las nanofibras que se obtienen, calculando la distribución de diámetros y observando si la morfología fibrilar se mantiene tras la irradiación ultravioleta. Se evaluará a su vez si el curado de la resina epoxi procede de una manera similar a la de los filmes estudiados previamente, irradiando la muestra una vez terminado el proceso de electrohilado y estudiando a su vez la viabilidad de llevar a cabo el fotocurado in situ, durante la obtención de las nanofibras. Por último, se compararán las propiedades de memoria de forma de estas mallas electrohiladas con los resultados obtenidos previamente para los filmes.

3.1 INTRODUCCIÓN

El campo de los nanomateriales abarca una gran variedad de morfologías que presentan en alguna de sus dimensiones una escala inferior a la micra y se incluyen nanopartículas (tres dimensiones nanométricas), nanofibras y nanotubos (dos dimensiones) o nanoláminas (una dimensión)¹. Dentro de las nanofibras, la elevada relación superficie/volumen de los materiales que se

pueden obtener les confiere unas propiedades únicas y son aplicadas en campos como la filtración^{2,3}, la obtención de tejidos protectores⁴, la dosificación controlada de medicamentos^{5,6} o la ingeniería de tejidos^{7,8} entre otros.

Para obtener estas nanofibras se pueden emplear varias técnicas, entre las que destaca el electrohilado en disolución por su versatilidad⁹. Los orígenes de esta técnica se remontan a 1934, fecha en la cual Formhals patentó un dispositivo para producir fibras poliméricas a partir de la aplicación de una carga eléctrica¹⁰. Sin embargo, el proceso de electrohilado no fue realmente adoptado por la comunidad científica hasta mediados de los años 90, cuando fue redescubierto y comenzaron a aflorar las publicaciones científicas que empleaban o estudiaban este proceso^{11,12}. Desde entonces el número de artículos que se publican cada año en relación con la técnica de electrohilado sigue aumentando, como se recoge en la Figura 3.1.

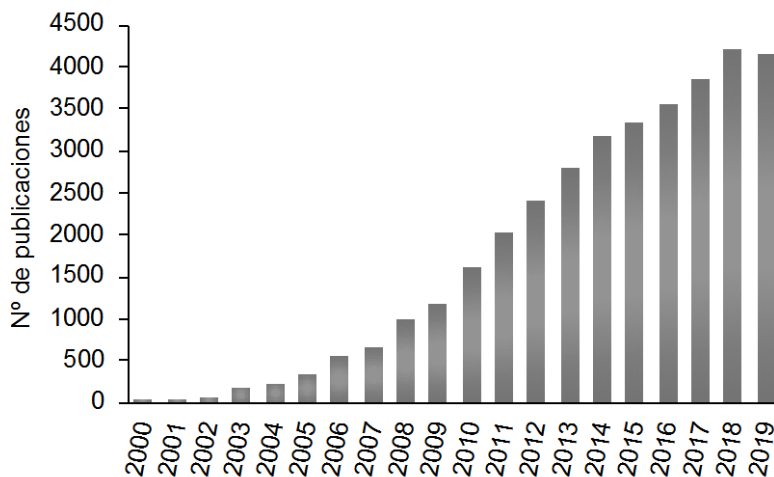


Figura 3.1 Número de publicaciones científicas referidas al electrohilado según Sci-Finder a lo largo de los últimos años.

Nanofibras epoxi/PCL con memoria de forma a partir de electrohilado

El advenimiento de las nuevas técnicas microscópicas (SEM, AFM, TEM), en buena parte responsables de la irrupción de la Nanociencia y la Nanotecnología, permitió volver a considerar las posibilidades de uso de estas fibras, al poderlas caracterizar adecuadamente.

En la Figura 3.2 se muestra un diagrama del equipo necesario para llevar a cabo el proceso de electrohilado en disolución. La disolución polimérica situada en una jeringa es forzada por una bomba a salir por un orificio delgado como puede ser la aguja de la jeringa. Este capilar está conectado a una fuente de alto voltaje, de manera que al aplicar un campo eléctrico suficiente, la fuerza eléctrica supera la tensión superficial y la disolución se ve proyectada hacia un colector metálico generalmente conectado a tierra, que cierra el circuito eléctrico. En el vuelo se produce la evaporación del disolvente dando lugar a la formación de fibras relativamente largas y con diámetros del orden nano y micrométrico.

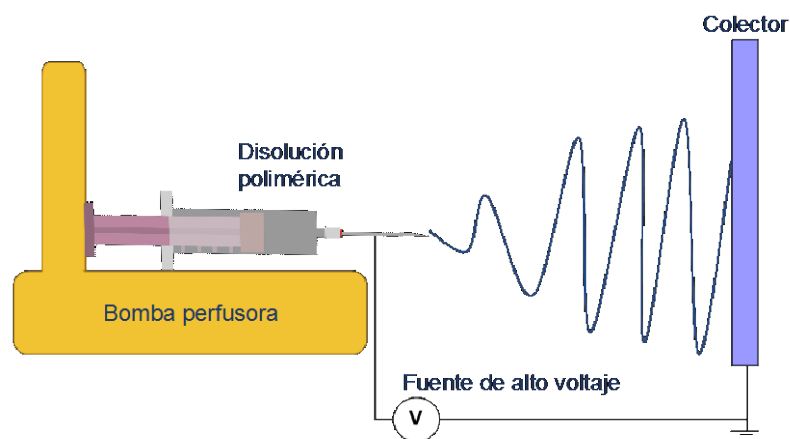


Figura 3.2 Esquema del montaje básico necesario para llevar a cabo el proceso de electrohilado en disolución.

Durante el trayecto desde el capilar hasta el colector pueden tener lugar dos procesos: una electrovaporización de la disolución, recogiendo en el colector gotas con unos diámetros de entre pocos nanómetros y algunas micras¹³, o un electrohilado que dé lugar a la recolección de las nanofibras¹⁴. El fenómeno que gobierna que se dé un proceso u otro es la magnitud de los entrelazamientos que se puedan producir entre las cadenas poliméricas en la disolución de partida¹⁵. Así, con una cantidad de entrelazamientos por debajo de la necesaria se producen gotas, mientras que cuando los entrelazamientos son suficientemente numerosos las cadenas poliméricas no son capaces de separarse unas de otras y se produce un estirado de la disolución sin llegar a disgregarse en gotas¹⁶. Para cada sistema polímero-disolvente existe una concentración mínima o crítica de hilado que debe superarse para que se obtengan fibras en lugar de gotas. En ambos procesos, si las condiciones elegidas han sido adecuadas, el material se recolecta libre de disolvente ya que este se evapora durante el trayecto como se ha descrito anteriormente.

En la década de los años 60, Taylor realizó una serie de estudios analizando qué procesos tienen lugar en la disolución que se encuentra a la salida del capilar durante el proceso de electrohilado¹⁷. Antes de aplicar el campo eléctrico la disolución se encuentra en un equilibrio entre la fuerza gravitatoria y la tensión superficial. A medida que se aumenta el campo eléctrico, las cargas se acumulan en el menisco de la disolución y hacen que este pase de formar una semiesfera (cuando solo actúa la tensión superficial) a ir adoptando una forma cónica debido a la repulsión entre las cargas. Al alcanzar el punto crítico en el cual las fuerzas eléctricas de naturaleza repulsiva superan la acción

Nanofibras epoxi/PCL con memoria de forma a partir de electrohilado

de la tensión superficial, se produce una inestabilidad y la disolución se ve expulsada y proyectada hacia el colector metálico¹⁸. La forma que adopta la disolución a la salida del capilar en este punto se denomina cono de Taylor con un ángulo teórico de $49,3^\circ$.

En la Figura 3.3 se puede observar una fotografía realizada durante este trabajo en donde se observa claramente este cono de Taylor y cómo la disolución está siendo expulsada del capilar.

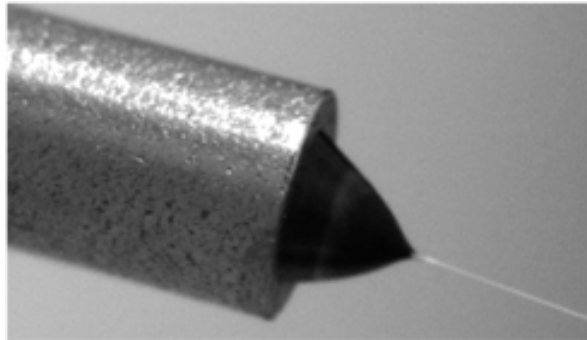


Figura 3.3 Fotografía del cono de Taylor formado durante el proceso de electrohilado.

A modo de resumen se puede decir que la clave del proceso está en lograr una estabilidad del flujo, que partiendo de la boquilla electrificada acabe en el colector formando la morfología deseada. Para ello se debe asegurar un cierto equilibrio entre el caudal de la disolución cargada eléctricamente y la atracción de la disolución al colector. En dicho equilibrio también entra en juego la tensión superficial de la gota que se va formando en el extremo de la jeringa. Esta condición de equilibrio se alcanza cuando la salida de la disolución se produce de forma continua en forma del mencionado cono de Taylor

y asegura un flujo continuo de disolución, que vuela hacia el colector tras un proceso de latiguo o “*whipping*”.

Si bien la descripción del proceso puede llevar a pensar en una técnica sencilla, existen múltiples variables que entran en juego a la hora de determinar la morfología final de las nanofibras. Así, estas variables se pueden agrupar en tres grupos atendiendo a si están relacionadas con las propiedades de la disolución, las variables empleadas en el equipo o las condiciones ambientales. A continuación, se discutirán los aspectos más relevantes de cada uno de estos grupos.

Propiedades de la disolución polimérica

Con relación a las propiedades de la disolución, las variables que juegan un papel más importante son el disolvente empleado, la concentración del polímero en la disolución y el peso molecular del polímero empleado. Estos parámetros son los que determinarán la cantidad de entrelazamientos que haya presentes en la disolución, que como se ha comentado anteriormente son cruciales a la hora de obtener fibras en lugar de gotas, y a su vez influyen directamente en el diámetro de las fibras obtenidas.

El disolvente empleado juega un papel muy importante, ya que buenos disolventes del polímero a electrohilar dan lugar a interacciones polímero disolvente que permiten que las cadenas se encuentren extendidas y puedan formar los mencionados entrelazamientos.

A medida que aumenta el peso molecular del polímero, a igual concentración y disolvente, la movilidad de las cadenas poliméricas se ve cada vez más

impedida y la viscosidad de las disoluciones aumenta a su vez. A bajas concentraciones, la viscosidad es proporcional al peso molecular, y si el peso molecular supera un valor crítico aumenta de manera exponencial con el peso molecular con un exponente de 3,4, independientemente de la naturaleza química de las cadenas debido a que los entrelazamientos físicos juegan un papel clave¹⁹.

Por otro lado, la concentración del polímero en el disolvente también está directamente relacionada con la cantidad de entrelazamientos presentes. Así, a bajas concentraciones las cadenas de polímero se encuentran aisladas entre sí ya que están rodeadas de moléculas de disolvente (siempre y cuando se emplee un buen disolvente para ese polímero), y no se pueden obtener fibras. A partir de una concentración mínima (que dependerá del sistema polímero-disolvente estudiado) las cadenas poliméricas empiezan a interactuar entre sí dando lugar a los entrelazamientos necesarios para que el proceso de electrohilado tenga lugar. A medida que se aumenta la concentración por encima de esta concentración mínima o crítica, la mayor cantidad de entrelazamientos aumenta a su vez la viscosidad^{20,21}.

Teniendo en cuenta estas dos variables, si en la disolución que se desea electrohilar el peso molecular es bajo, o no se ha superado una concentración mínima de hilado, los entrelazamientos entre las cadenas serán insuficientes y durante el trayecto del flujo desde el capilar al colector la tensión superficial hará que dicho flujo se disgregue en gotas y que tenga lugar un proceso de electrovaporización y no de electrohilado¹⁶.

Para un polímero disuelto en un determinado disolvente si las condiciones para que se recojan fibras son las adecuadas (los entrelazamientos son suficientes), y fijadas las demás variables, un aumento de concentración o un aumento del peso molecular acarrearán un aumento del diámetro de las fibras obtenidas. Esto es debido a que a mayor cantidad de entrelazamientos la viscosidad es mayor y se produce un menor estirado de la disolución durante el vuelo hacia el colector. Cabe destacar que una viscosidad demasiado elevada tampoco es recomendable, ya que pueden existir problemas a la hora de bombear la disolución o esta puede solidificarse a la salida del capilar antes de que tenga lugar el proceso de electrohilado²².

Otras variables intrínsecas a la disolución y que tienen cierta influencia en el proceso son la conductividad eléctrica y la tensión superficial de la disolución. En la literatura se recoge que a mayor conductividad eléctrica la efectividad de la carga aplicada es mayor y se produce un mayor estirado de la fibra²³, con lo cual el diámetro final será inferior si se aumenta la conductividad de una disolución. De este modo, para ciertas disoluciones que puedan presentar problemas a la hora de dar lugar a fibras puede ser una buena idea añadir una pequeña cantidad de alguna sal, de manera que se aumente la conductividad y el proceso de hilado mejore, siempre y cuando se esté trabajando en una concentración cercana a la concentración mínima de hilado²⁴.

La tensión superficial es una fuerza que tiende en todo momento a dar lugar a gotas, de manera que es deseable que sea lo menor posible y para ello es recomendable emplear disolventes que presenten una baja tensión superfi-

Nanofibras epoxi/PCL con memoria de forma a partir de electrohilado

cial²⁵. Es por ello que el electrohilado de disoluciones acuosas puede presentar ciertos problemas²⁶, ya que la tensión superficial es de 75 mN/m en comparación con otros disolventes que presentan no solo una tensión superficial menor (26 mN/m para el cloroformo o 25 mN/m para el tetrahidrofurano)²⁷ sino también una evaporación más rápida.

Variables del proceso

En cuanto a los parámetros ajustables de la técnica, el flujo de la disolución, el voltaje aplicado a la misma y la distancia entre el capilar y el colector son las tres variables con mayor influencia en el resultado final.

Cuando se aumenta el voltaje aplicado, las cargas presentes en la disolución polimérica aumentan y por lo tanto la fuerza que se ejerce sobre el flujo para producir el estirado es mayor. Si la cantidad de entrelazamientos es suficiente, este aumento puede dar lugar a unas fibras más finas²⁸, si bien a voltajes demasiado elevados se pueden romper los entrelazamientos y se puede pasar de recoger fibras a recoger fibras con gotas o solo gotas²⁰.

Si el parámetro que se modifica es el flujo de la disolución, y se parte de unas condiciones de flujo y voltaje óptimas, un aumento del caudal provocará que se vaya acumulando el material en el capilar, y esto supone un aumento del diámetro de las fibras obtenidas hasta cierto límite, ya que demasiado flujo puede acarrear que el disolvente no llegue a evaporarse durante el trayecto y que a su vez el material se vaya acumulando en el capilar hasta caer debido a la gravedad, de manera que el proceso de hilado no sea

homogéneo²⁹. Por otro lado, si se disminuye el flujo la disolución se verá expulsada a una velocidad menor a la que se bombea por el capilar y el cono de Taylor se irá contrayendo hacia dentro del capilar hasta que llegue un punto en el cual el proceso se pare hasta que se acumule disolución suficiente.

Por todo ello, flujo y voltaje están íntimamente relacionados y si uno de los dos aumenta el otro debe aumentar a su vez para que el proceso siga siendo estable³⁰.

La distancia entre el capilar y el colector es otro parámetro que se debe optimizar para cada disolución, ya que debe ser suficiente como para que en el trayecto se evapore el disolvente. En general se ha observado que un aumento de la distancia puede conllevar una disminución del diámetro³¹.

Variables ambientales

Por último, las dos variables ambientales con mayor influencia en el proceso de electrohilado son la temperatura y la humedad del medio donde se lleve a cabo el proceso de electrohilado. Una mayor temperatura conlleva una menor viscosidad lo que implica obtener fibras con diámetros inferiores, pero a su vez a mayor temperatura el disolvente se evapora antes y por tanto el flujo se estira menos antes de solidificar, lo que daría lugar a fibras con mayores diámetros³². La humedad ambiental juega también un papel importante ya que cuando es elevada, pequeñas gotas de agua pueden condensar en la superficie de la fibra al evaporarse el disolvente, y después de que se hayan recogido las fibras esa agua se evaporará y dará lugar a una superficie porosa³³. Una humedad mayor también puede acarrear que el disolvente tarde

Nanofibras epoxi/PCL con memoria de forma a partir de electrohilado

más en evaporarse, por lo que se produce una mayor elongación antes de que el flujo solidifique y por ello se pueden llegar a obtener fibras con diámetros menores³⁴.

Diferentes tipos de dispositivos experimentales

El proceso de electrohilado puede llevarse a cabo tanto en su versión vertical como horizontal. En cualquier caso y aunque el montaje más básico de electrohilado ha sido descrito previamente, en la literatura se pueden encontrar muchos dispositivos alternativos, ya que se pueden modificar todos los elementos del proceso realizando cambios en el tipo de colector, en el tipo de capilar o en la forma de aplicar el campo eléctrico³⁵.

Respecto a los cambios en el tipo de colector, el proceso de electrohilado convencional emplea una placa metálica que se mantiene estática a una distancia fija del capilar. Sobre este colector se depositan las fibras poliméricas al azar formando lo que se denomina un tejido no tejido. Debido al pequeño diámetro de las nanofibras y a esta disposición al azar, la malla electrohilada final que se recoge presenta una elevada relación superficie/volumen. Otro tipo de colector estático que se puede emplear consiste en dos varillas metálicas separadas una cierta distancia entre sí, en el cual las fibras se depositan alineadas en el espacio entre las varillas^{36,37}. Otra posibilidad para obtener fibras orientadas es emplear un colector rotatorio, como puede ser un disco³⁸ sobre el que se recojan las fibras sobre su borde, o un tambor rotatorio³⁹. Por

último, en la literatura también se reporta el empleo de baños de coagulación⁴⁰, de manera que las nanofibras se recogen en un medio en el cual no son solubles.

Otra modificación que se ha explorado en la literatura consiste en cambiar el tipo de capilar. A diferencia del proceso convencional donde solo se emplea una aguja simple, se pueden utilizar agujas coaxiales⁴¹ que permitan bombear una disolución por el exterior y otra disolución diferente por el interior para obtener fibras de tipo núcleo cáscara⁴² o fibras huecas tras la eliminación del núcleo^{43,44}. También hay autores que han empleado dos o más capilares al mismo tiempo para disminuir el tiempo de recolección necesario⁴⁵ o bien para bombear distintos materiales por cada uno de los capilares y así lograr una matriz no tejida que consista en la mezcla más de un componente^{46,47}.

Para obtener un mayor control sobre la deposición de las fibras existen modificaciones a la hora de aplicar el campo eléctrico⁴⁸. Así, se pueden añadir a la corriente que circula por la aguja otros dispositivos conectados a la corriente como pueden ser anillos situados en el trayecto hasta el colector⁴⁹ o placas metálicas situadas de manera tangencial al capilar antes de la salida de la disolución⁵⁰.

Hoy en día son varias las empresas que ofrecen equipos industriales para preparar estas nanofibras a gran escala así como productos a la venta obtenidos empleando esta técnica⁵¹⁻⁵³.

Nanofibras epoxi/PCL con memoria de forma a partir de electrohilado

A lo largo de este capítulo se discutirá el empleo de la técnica de electrohilado para la obtención de nanofibras que presenten memoria de forma a partir de los materiales y las ideas desarrolladas en el capítulo anterior.

3.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo el proceso de electrohilado se ha empleado un montaje consistente en una fuente de alto voltaje de 30 kV (SPELLMAN CZE1000R), una bomba dosificadora (Cole Parmer) y un colector metálico formado por una placa de aluminio de 10x10 mm. En la Figura 3.4 se muestra una foto del equipo empleado. Para todos los experimentos se utilizaron jeringas desechables de plástico de 5 mL (NORM-JECT, Air Tite) y agujas de corte recto con un diámetro de 1,2 mm (BD Microlance 18G x 1 ½). Para facilitar la separación del colector de las fibras recogidas, se colocó sobre este un papel sulfurado (papel de horno).

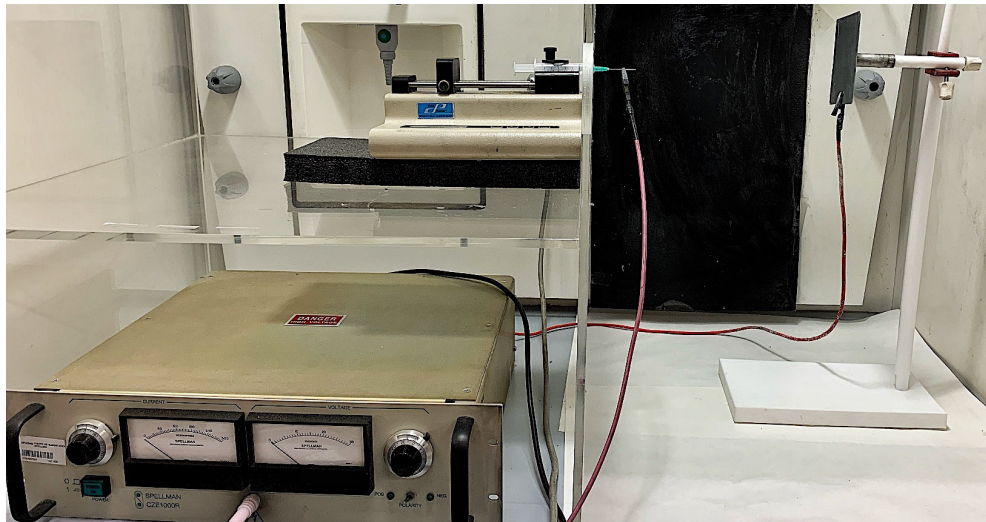


Figura 3.4 Fotografía del equipo de electrohilado en disolución empleado para obtener nanofibras a lo largo de este capítulo.

Las disoluciones estudiadas consistieron en mezclas de PCL con una resina epoxi (DGEBA o EEC) y con los mismos fotoiniciadores descritos en el capítulo 2. Así, partiendo de los mismos materiales, en este capítulo se estudiarán disoluciones procesadas mediante electrohilado para obtener nanofibras, a diferencia del capítulo anterior en el cual mediante disolución-evaporación se obtuvieron y analizaron los filmes obtenidos. Para este proceso de electrohilado se emplearon como disolventes principales cloroformo, acetona y una mezcla acetona/dimetil formamida 3/1 v/v. Para otros ensayos también se emplearon THF y diclorometano.

Para llevar a cabo el proceso de electrohilado se empleó el siguiente procedimiento: una vez cargada la disolución en la jeringa se dosificó un flujo elegido arbitrariamente (normalmente 0,50 mL/h) hasta que se observaba que la disolución era expulsada por el capilar; a continuación, se aumentó progresivamente el voltaje hasta llegar al valor crítico en el que la disolución estaba siendo expulsada y recogida en el colector; tras ello se estableció un voltaje algo superior (1 kV mayor) para asegurarse de que no se trabajaba demasiado cerca del límite mencionado; por último, el flujo se redujo o se incrementó hasta que la disolución era expulsada de forma estable (al mismo ritmo que era dosificada) y no se observaban ni cortes en el flujo ni acumulaciones en la punta del capilar.

La nomenclatura empleada para definir las muestras electrohiladas es similar a la utilizada en el capítulo anterior, especificando en este caso el disolvente empleado y la concentración del polímero en la disolución (Tabla 3.1).

Tabla 3.1 Nomenclatura empleada para las mallas electrohiladas.

Morfología	Concentración (% en peso) y disolvente	Resina empleada y cantidad de sistema fotoiniciador	Porcentaje en peso de PCL
M (malla)	%peso de sólidos + C (cloroformo) o A (acetona) o AD (acetona/DMF 3/1)	E (EEC) o D (DGEBA) + %molar IR	%peso de PCL
Ejemplo	Nomenclatura		
Malla a partir de una disolución al 20% en cloroformo de una mezcla con un 50% de DGEBA y 1% molar IR	M-20C-D1-50PCL		
Malla a partir de una disolución al 15% en acetona/DMF 3/1 de una mezcla con un 40% de EEC y 2% molar IR	M-15AD-E2-60PCL		

El fotocurado se llevó a cabo de dos maneras diferentes. Por un lado, tras recoger las nanofibras sobre el colector durante 8 horas se obtuvieron mallas con la suficiente consistencia como para ser separadas del mismo, con un espesor entre las 300 y las 600 micras. Estas mallas se almacenaron en ausencia de luz y se curaron al día siguiente por ambas caras el mismo tiempo que los filmes anteriormente estudiados (1 hora por cada lado). Por otro lado, se realizaron una serie de pruebas que confirmaron que el curado se puede llevar a cabo de una manera *in situ*, colocando la lámpara ultravioleta en el propio montaje de electrohilado e irradiando la muestra mientras se recogía.

La morfología de las nanofibras obtenidas por ambos métodos se analizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés).

Así, una vez recogida la malla el tiempo suficiente, se separó una pequeña cantidad de muestra y se colocó en un soporte donde se llevó a cabo un dorado superficial para mejorar la señal que se obtiene por SEM, puesto que es necesario que la superficie sea conductora. Gracias a estas imágenes de SEM se pudieron medir los diámetros de las fibras obtenidas empleando un programa informático, ImageJ, que mediante un complemento denominado DiameterJ⁵⁴ permite analizar este tipo de imágenes y evitar así los posibles errores asociados a una medida manual de estos diámetros.

Una vez curadas las mallas obtenidas por electrohilado y analizada su morfología, se caracterizó el grado de curado por FTIR-ATR, las propiedades térmicas de las nanofibras por DSC y el contenido en gel a partir de la pérdida de peso tras una extracción en cloroformo a 100 °C durante 1 hora. Todos estos métodos y procedimientos coinciden con los realizados previamente para los filmes y se encuentran detallados en el Anexo. Para evaluar la morfología cristalina se empleó la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) ya que la Microscopía Óptica de Luz Polarizada no puede ser utilizada debido a que los diámetros de las fibras obtenidas son muy pequeños.

Finalmente, la memoria de forma fue evaluada realizando en un primer momento ensayos cualitativos visuales y posteriormente ensayos cuantitativos tanto manuales, por medio de un proceso de doblado-desdoblado que se detallará el apartado de memoria de forma, como por medio de un equipo de DMA con unas condiciones similares a las empleadas previamente para los filmes.

3.3 PROCESO DE ELECTROHILADO SIMPLE EN DISOLUCIÓN

Como se ha discutido anteriormente, para que tenga lugar el proceso de electrohilado debe superarse una concentración mínima que es particular para cada sistema polímero-disolvente que se emplee. Factores como el peso molecular del polímero o la viscosidad de la disolución influirán en el valor de concentración mínima de hilado que se requiera.

3.3.1 Selección del disolvente y la concentración

A la hora de comenzar a estudiar el proceso de electrohilado para las mezclas epoxi/PCL, el primer paso consistió en la elección de un disolvente adecuado. Debido a que se deseaba electrohilar una mezcla bicomponente en la que solo uno de los componentes, la PCL, tiene elevado peso molecular y por tanto capacidad de dar lugar a fibras, se comenzó electrohilando únicamente PCL. En la Figura 3.5 se pueden observar imágenes obtenidas por SEM para muestras electrohiladas a partir de disoluciones que sólo contienen PCL al 15% en peso en distintos disolventes. Teniendo en cuenta las imágenes obtenidas, se puede indicar que aunque los cuatro disolventes forman disoluciones transparentes homogéneas, su capacidad de disolución es diferente ya que dan lugar a morfologías distintas. Así, el cloroformo y el diclorometano permiten la formación de fibras homogéneas y libres de gotas, lo que indica que son buenos disolventes desde el punto de vista termodinámico. Este hecho es la consecuencia de que la interacción polímero-disolvente es mayor que la interacción polímero-polímero y disolvente-disolvente. En el caso de la acetona y el THF, las morfologías obtenidas son ricas en gotas, aunque se

observan algunas fibras. Este hecho refleja la pobre capacidad de estos disolventes para disolver la PCL, que al encontrarse en una conformación más ovillada no es capaz de dar los entrelazamientos suficientes que permiten la obtención de fibras.

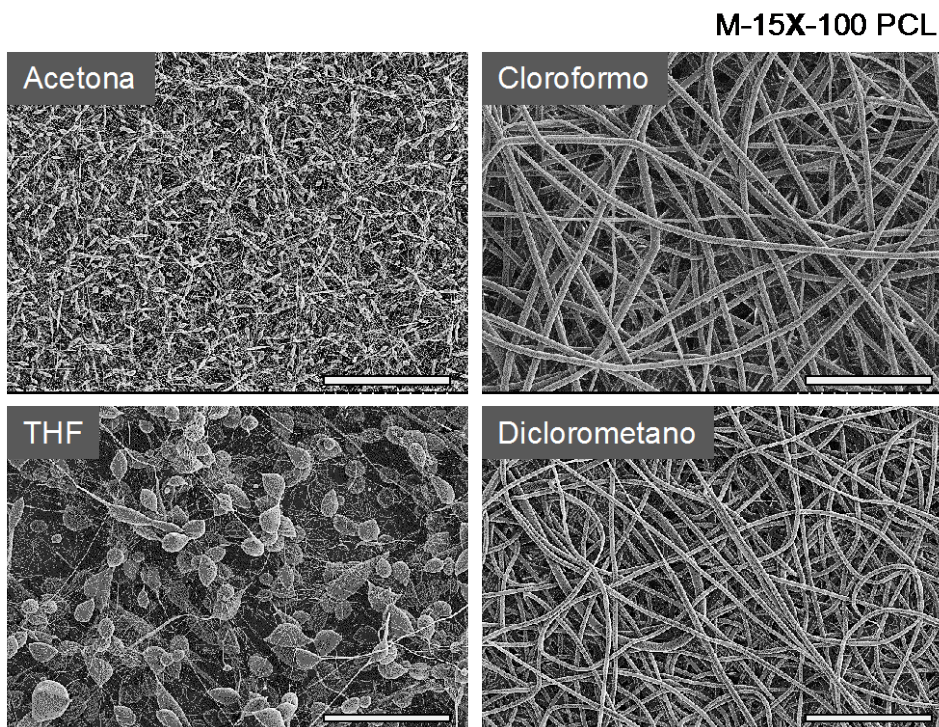


Figura 3.5 Imágenes de SEM para muestras electrohiladas a partir de disoluciones de PCL al 15% en peso en distintos disolventes (escala: 120 micras).

Queda patente la importancia de elegir el disolvente correcto, ya que las morfologías obtenidas presentan diferencias notables. Hay que tener en cuenta que en este ejemplo se han comparado disoluciones con la misma concentración de polímero (escogida de manera arbitraria), pero otras variables

como la viscosidad o la tensión superficial de cada una de las disoluciones será diferente dependiendo de la naturaleza del propio disolvente. Además, si bien la morfología empleando cierto disolvente puede parecer muy adecuada, también se debe tratar de buscar un proceso lo más estable posible que permita la recolección del material durante horas de forma continua.

En general se ha observado que a mayor viscosidad las fibras que se recogen tienen un diámetro mayor y se disminuye el número de defectos como gotas. En el ejemplo, las disoluciones en cloroformo son las de mayor viscosidad y las imágenes de la Figura 3.5 se corresponden adecuadamente a estas observaciones ya que las fibras obtenidas tienen un mayor diámetro. Sin embargo, el electrohilado de la disolución en cloroformo presentó ciertos problemas debido a que la viscosidad era demasiado elevada y la disolución tendía a solidificar en la punta.

Estas observaciones están de acuerdo con las descritas por Qin y Wu⁵⁵, que estudiaron disoluciones de PCL al 15% en peso en distintos disolventes empleando una PCL de un peso molecular superior al de este trabajo (80 kDa frente a los 50 kDa de la PCL de este trabajo). Ellos observaron que empleando acetona el proceso era muy estable y se obtenían buenas nanofibras libres de defectos, mientras que empleando cloroformo la viscosidad era demasiado alta, la disolución se atascaba con facilidad y los diámetros obtenidos eran demasiado elevados (cerca de las 5 micras) en comparación con los otros disolventes que estudiaron.

Tras estudiar el hilado de las disoluciones de PCL, pasamos a estudiar el hilado de las mezclas epoxi/PCL para obtener memoria de forma. En estas mezclas, desde un primer momento se observó que, si bien la acetona daba lugar para la PCL sola a fibras con muchos defectos, resultaba un disolvente adecuado para hilar las mezclas con epoxi y fotoiniciadores. Este efecto se atribuyó no a la adición de la resina sino a la de los fotoiniciadores. Así, la adición de los fotoiniciadores (uno de ellos una sal orgánica) permite que la acetona sea un disolvente adecuado para estas muestras.

Numerosos autores recogen en la literatura que una pequeña adición de una sal a la disolución a electrohilar puede aumentar la conductividad y mejorar el proceso^{24,56,57}. Para comprobar este hecho, se hilaron disoluciones en ausencia de la sal de yodo. Tras analizar la morfología que presentan estas mezclas epoxi/PCL cuando la sal de yodo (fotoiniciador I) está presente o no (Figura 3.6) queda patente que este componente no solo juega un papel importante en la fotopolimerización de estas muestras, sino que además favorece el proceso de electrohilado notablemente (las disoluciones sin la sal de yodo no presentan una morfología adecuada), cumpliendo por lo tanto una doble función en el sistema.

A pesar de que la acetona es un disolvente viable para procesar estas muestras, en la literatura es común encontrar que pequeñas adiciones de un disolvente como la DMF, con una mayor conductividad, puede mejorar el proceso de electrohilado⁵⁸.

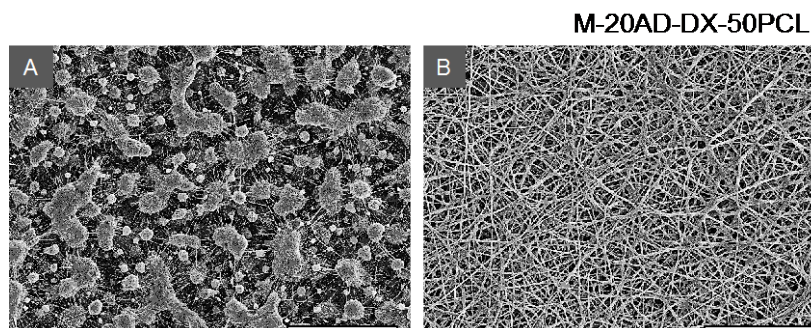


Figura 3.6 Imágenes de SEM para una mezcla DGEBA/PCL al 20% en peso en acetona/DMF electrohilada sin sal de yodo (A) y con un 1% molar de esta sal respecto a la cantidad de DGEBA (B) (escala: 60 micras).

En la Figura 3.7 se muestra una comparación entre una disolución DGEBA/PCL que solo contiene acetona y otra que contiene una mezcla acetona/DMF en proporción 3/1 en volumen. Se pueden observar fibras algo más homogéneas cuando se emplea una pequeña cantidad de DMF, y aunque no se muestren imágenes, experimentalmente el cono de Taylor que se produce es más estable que cuando se emplea solo acetona debido al mayor punto de ebullición de la DMF.

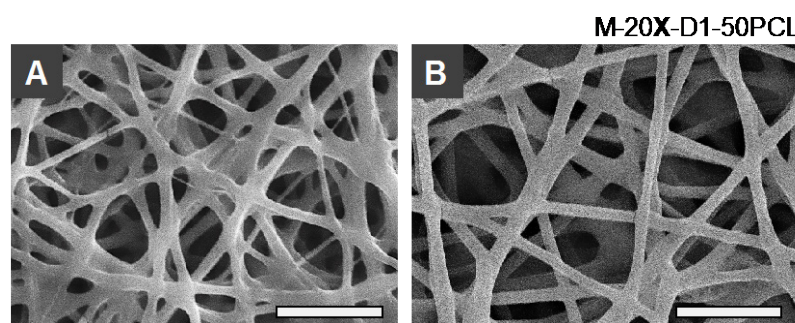


Figura 3.7 Imágenes SEM para las mallas obtenidas electrohilando una disolución al 20% en peso de DGEBA/PCL 50/50 y 1% molar de iniciadores en acetona (A) o en acetona/DMF 3/1 (B) (escala: 7,5 micras).

Capítulo 3

Tras estas observaciones, y con el objetivo de elegir el disolvente y la concentración adecuada se prepararon una serie de disoluciones en cloroformo o en una mezcla acetona/DMF 3/1 con distintos porcentajes en peso de sólidos (10, 15 y 20%). En todos los casos se trataron de disoluciones con una composición 50/50 DGEBA/PCL y un 1% molar de fotoiniciadores. En la Figura 3.8 se muestran los valores de viscosidad, conductividad y tensión superficial de las disoluciones, así como la morfología de las mallas obtenidas tras el hilado de estas.

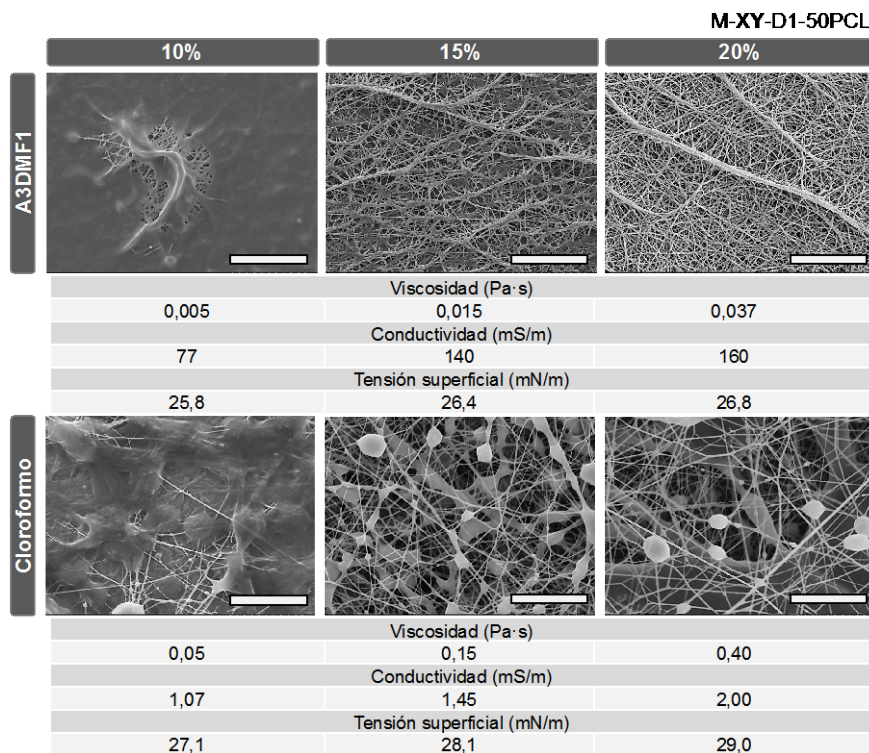


Figura 3.8 Morfologías observadas por SEM tras el electrohilado, así como viscosidad, tensión superficial y conductividad para distintas disoluciones de mezclas 50/50 DGEBA/PCL con 1% molar de iniciadores (escala: 60 micras).

Nanofibras epoxi/PCL con memoria de forma a partir de electrohilado

Las condiciones de electrohilado fueron similares para todas las muestras: un flujo de 0,30 mL/h, un voltaje de 9 kV y una distancia entre el capilar y el colector de 20 cm para las disoluciones en acetona/DMF y 0,40 mL/h de flujo, 10 kV de voltaje y 20 cm de distancia para las disoluciones en cloroformo.

Tomando las dos disoluciones al 20%, tanto en cloroformo como en acetona/DMF, se observan diferencias notables en la morfología de las fibras obtenidas. En el caso de emplear la mezcla de disolventes acetona/DMF se recogen fibras bien formadas sin ninguna presencia de gotas, mientras que por el contrario al emplear cloroformo la morfología obtenida consiste en fibras con defectos en forma de gotas. Una de las principales razones para explicar esta diferencia puede radicar en los valores de conductividad que presentan las disoluciones. Así, al emplear cloroformo la conductividad de la disolución es baja y el campo eléctrico no es capaz de estirar lo suficiente la disolución de manera que se forman gotas, mientras que al emplear la mezcla acetona/DMF, debido a la alta conductividad (dos órdenes de magnitud superior) se produce un mejor estirado que da lugar a fibras continuas. A todo ello se debe sumar que las disoluciones en cloroformo tienen una viscosidad mayor y se atascan con mayor facilidad a la salida del capilar, de manera que requieren que manualmente se vaya desatascando la punta ralentizando el proceso y haciendo que este sea más heterogéneo.

Para las disoluciones en acetona/DMF se puede observar que a medida que aumenta la concentración del polímero en la disolución la morfología de las fibras obtenidas es más homogénea. A concentraciones del 10% se observan fibras con gotas y a su vez una morfología muy poco definida, seguramente

debido a que en las condiciones empleadas no todo el disolvente se ha evaporado (un indicativo de que a esa concentración sería conveniente aumentar la distancia si la morfología fuese de interés). Al aumentar hasta un 15% la concentración sí que se observan fibras bien formadas sin gotas, y al 20% ya no se observa ningún defecto en forma de gotas.

Por todo ello, se decidió emplear una mezcla acetona/DMF 3/1 con una concentración del 20% en sólidos para las proporciones 50/50 epoxi/PCL.

Así, una vez elegido el disolvente y la concentración adecuada, los parámetros del proceso de electrohilado se ajustaron para obtener un proceso de electrohilado lo más estable posible. A modo de ejemplo, en la Figura 3.9 se muestra la morfología obtenida para unas condiciones óptimas (9 kV, 0,30 mL/h y 20 cm de distancia entre colector y capilar), y las morfologías que se obtienen si se modifica algún parámetro sin adecuar los demás.

Por ejemplo, aumentando el flujo de la disolución sin ajustar los demás parámetros se observan fibras notablemente más gruesas, con una morfología general más heterogénea. Si por el contrario es el voltaje el que se aumenta sin modificar ningún otro parámetro se observa un comportamiento similar. Por otro lado, al disminuir la distancia también se acaban recogiendo fibras de mayor diámetro ya que se produce un menor estirado al ser menor el trayecto entre la salida del capilar y el colector.

A modo de resumen, se puede decir que el proceso de electrohilado se ve afectado por un cúmulo de variables provenientes tanto de la propia disolu-

Nanofibras epoxi/PCL con memoria de forma a partir de electrohilado

ción, como del montaje instrumental que se esté utilizando o de ciertas variables ambientales. La comprensión de lo que ocurre necesita por otro lado conocimientos relativos a electrostática, reología, disoluciones poliméricas, etc... Teniendo en cuenta todo ello, se trata de conseguir un flujo con la suficiente cohesión como para soportar las inestabilidades superficiales generadas por las cargas eléctricas y los esfuerzos de tracción generados en el vuelo hacia el colector.

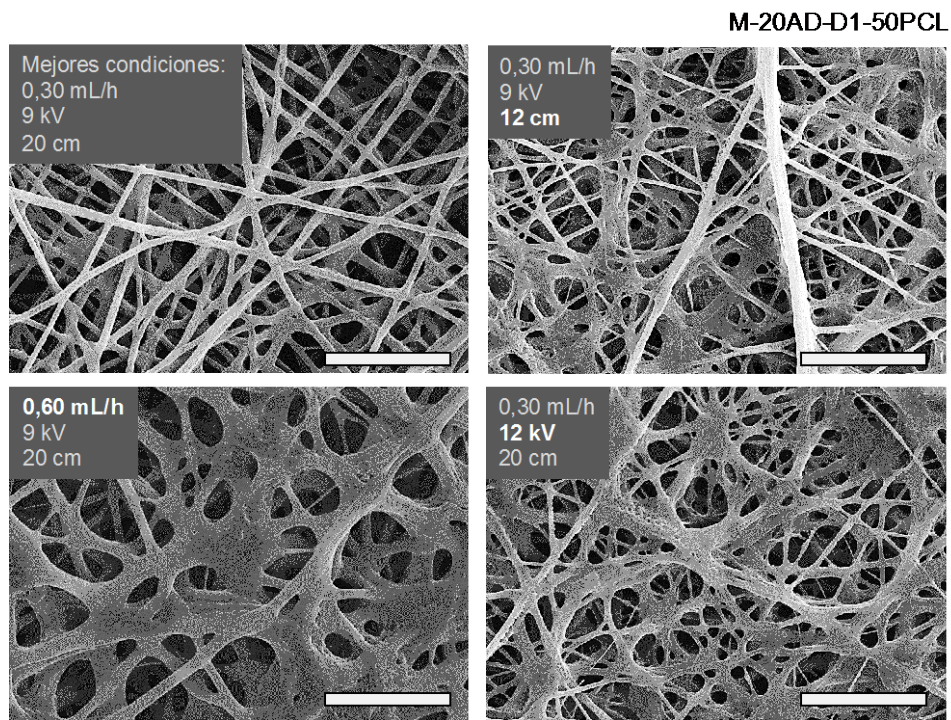


Figura 3.9 Morfologías observadas por SEM para unas condiciones estables y tras modificar alguno de los parámetros del proceso sin cambiar ninguno otro (escala: 15 micras).

3.3.2 Medida del diámetro de las nanofibras

Una vez se establecieron la concentración necesaria, el disolvente adecuado y los parámetros del proceso, el siguiente paso consistió en caracterizar las nanofibras obtenidas. Una de las medidas de mayor interés en el proceso de electrohilado es el diámetro final de las fibras que se obtienen. Para tratar de obtener un valor de la manera más reproducible posible se empleó un programa informático de análisis de imágenes, ImageJ. Gracias a un complemento desarrollado por Hotaling *et al.*⁵⁴ se pueden calcular de una forma automática los diámetros medios de las fibras obtenidas. En la Figura 3.10 se pueden observar los diversos pasos que ejecuta el algoritmo del programa.

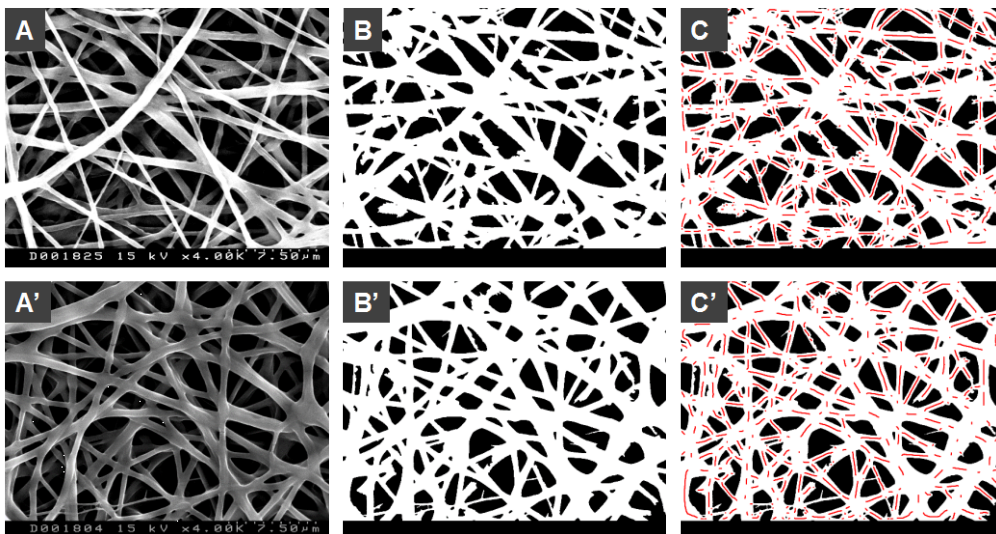


Figura 3.10 Diferentes etapas del algoritmo DiameterJ donde se observa para dos ejemplos (A y A') la segmentación que lleva a cabo el algoritmo (B y B') y la medida de los diámetros de las nanofibras tras eliminar las intersecciones (C y C').

En un primer proceso el algoritmo lleva a cabo una segmentación transformando la imagen original en una imagen binaria compuesta únicamente por píxeles blancos o negros. Después el algoritmo analiza los píxeles blancos, que corresponden a las fibras, y calcula el diámetro de cada fibra individual eliminando las partes donde tiene lugar la intersección de dos o más fibras.

En la Figura 3.11 se muestra la distribución de diámetros calculada empleando DiameterJ para dos mallas obtenidas a partir de disoluciones en acetona/DMF y cloroformo con un 20% de concentración.

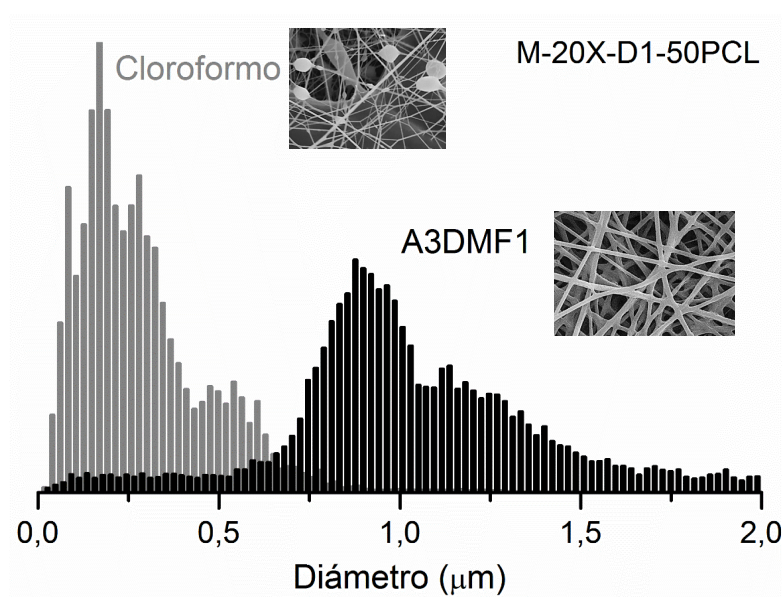


Figura 3.11 Distribución de diámetros para una disolución en cloroformo y otra en una mezcla acetona/DMF 3/1.

Se puede observar que las disoluciones en cloroformo dan lugar a unos diámetros inferiores, pero esto es debido a que las fibras que se recogen presentan gran cantidad de gotas, como se ha discutido anteriormente. De esta

forma, los datos que proporciona el programa informático deben ser cuestionados y analizados junto con las imágenes ya que por sí solos pueden dar una información incompleta e incorrecta (en este caso, no queda reflejado que haya una gran cantidad de gotas como defectos puesto que el algoritmo elimina estos puntos del cálculo).

Una vez estudiado el sistema con la resina DGEBA, en la Figura 3.12 se muestra una comparación entre las mallas obtenidas cuando se emplea la resina EEC o cuando se emplea la resina DGEBA. Si se mantienen constantes los demás parámetros (misma concentración y disolventes, misma cantidad de PCL) sí que se observan ligeras diferencias, con una morfología algo más heterogénea para las mallas que se obtienen a partir de disoluciones de la resina EEC.

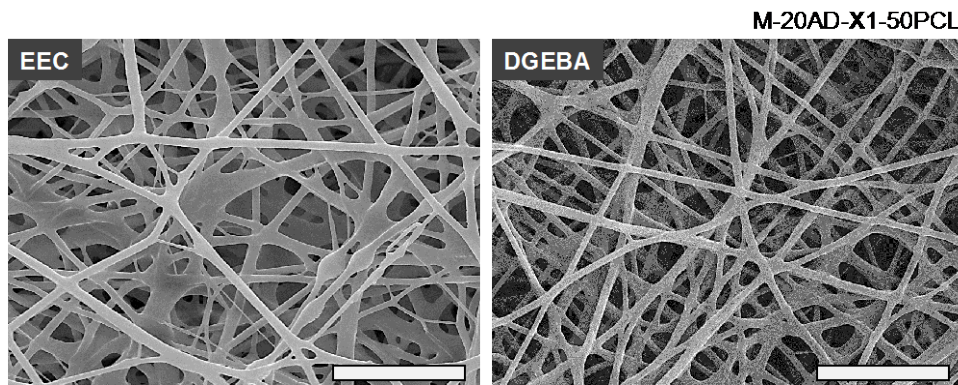


Figura 3.12 Imágenes de SEM para mallas obtenidas a partir de disoluciones con la resina EEC o con la resina DGEBA (escala: 15 micras).

Si se estudia la distribución de diámetros se corroboran estas observaciones, ya que como queda reflejado en la Figura 3.13 los diámetros para el empleo

de la resina EEC muestran dos poblaciones muy diferenciadas mientras que con la resina DGEBA se observa una distribución más homogénea.

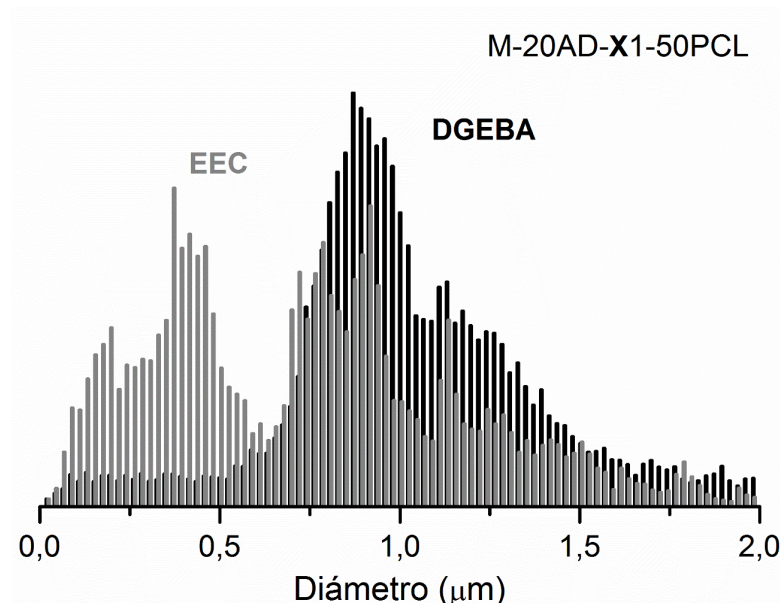


Figura 3.13 Distribución de diámetros para las nanofibras obtenidas por electrohilado para mezclas de PCL con la resina EEC o la resina DGEBA.

3.3.3 Diseño de experimentos en torno a las condiciones centrales

Para tratar de obtener más información sobre el sistema empleado en este trabajo, se realizó un diseño de experimentos para las mezclas DGEBA/PCL empleando el programa informático JMP 13.0 (SAS Institute Inc.). Concretamente se utilizó un diseño factorial completo a dos niveles (2^n) siendo n el número de variables estudiadas. Este diseño permitió estudiar la influencia de diferentes factores en los parámetros del proceso y en la morfología final de las fibras. Las variables estudiadas fueron la concentración total de sólidos, el porcentaje de PCL y la cantidad de iniciador. Por lo tanto, este diseño

experimental requirió de un total de 2^3 experimentos, y el punto central se repitió cuatro veces. En la Tabla 3.2 se presentan los valores límite de estas variables y la codificación empleada. Como respuesta se evaluaron concretamente el flujo y voltaje necesarios para un proceso estable, así como la distribución de los diámetros finales obtenidos.

Tabla 3.2 Código y niveles empleados para las variables escogidas en el diseño de experimento.

Factor	Código	Niveles		
		-1	0	+1
Concentración (% en peso)	X ₁	20	22,5	25
Porcentaje de PCL (% en peso)	X ₂	40	50	60
Cantidad de iniciadores (mg)	X ₃	30	45	60

A la hora de llevar a cabo un diseño de experimento con una técnica como el electrohilado, se pueden emplear varios enfoques: emplear flujo y voltaje como variables seleccionadas^{59,60}, usar el mismo flujo y el mismo voltaje para todas las disoluciones^{61,62} o ajustar ambos parámetros para cada disolución (como se ha realizado en este trabajo). En la Tabla 3.3 se muestran las distintas disoluciones preparadas, así como las respuestas obtenidas. Las condiciones extremas (- - -) y (+ + +) fueron estudiadas previamente para asegurarse de que eran capaces de electrohilar y ser fotocuradas.

Tabla 3.3 Respuestas obtenidas para cada uno de los experimentos llevados a cabo.

Experimento (X ₁ X ₂ X ₃)	Voltaje (kV)	Flujo (mL/h)	Diámetro (μ m)
(- - -)	8,6	0,20	0,67
(- - +)	8,3	0,20	0,97

Nanofibras epoxi/PCL con memoria de forma a partir de electrohilado

(- + -)	8,0	0,30	1,08
(- + +)	8,3	0,18	1,12
(+ - -)	8,0	0,25	1,31
(+ - +)	8,0	0,25	1,01
(+ + -)	8,6	0,38	1,37
(+ + +)	8,3	0,35	1,21
(0 0 0)	8,0	0,18	0,98
(0 0 0)	8,0	0,25	1,04
(0 0 0)	7,6	0,22	0,96
(0 0 0)	8,0	0,20	1,05

Los coeficientes, los valores de P y de R² para el voltaje necesario se muestran en la Tabla 3.4. Un valor de P menor que 0,05 significa que el factor es significativo dentro del 95% de confianza⁶³. Solo el efecto combinado de X₁ y X₂ (concentración total y porcentaje de PCL) muestra un efecto significativo dentro del 95% de confianza.

Tabla 3.4 Análisis de la varianza y coeficientes de las variables estudiadas para el voltaje.

Término		Coeficiente	P
Constante	C ₀	8,0583	<0,0001
X ₁	C ₁	0,0875	0,3369
X ₂	C ₂	-0,0875	0,3369
X ₃	C ₃	-0,1625	0,1057
X ₁ X ₂	C ₁₂	0,3125	0,0127
X ₂ X ₃	C ₂₃	0,0875	0,3369
X ₁ X ₃	C ₁₃	-0,0875	0,3369
X ₃	C ₃	-0,1625	0,1057
X ₁ X ₂	C ₁₂	0,3125	0,0127
		F	R ²
		1,90	0,921

$$\text{Modelo: Voltaje (y)} = C_0 + C_1X_1 + C_2X_2 + C_3X_3 + C_{12}X_1X_2 + C_{23}X_2X_3 + C_{13}X_1X_3$$

Capítulo 3

En la Tabla 3.5 se muestra el mismo análisis, pero después de eliminar los factores con un P alto. R^2 fue de 0,92 indicando que un 92% de la respuesta está explicada por el modelo. El efecto combinado de concentración total y de porcentaje de PCL tiene una consecuencia importante ya que el valor de P obtenido es menor que 0,01. En nuestro procedimiento, el voltaje fue el primer parámetro del proceso establecido empleando el mismo flujo para todas las disoluciones, y después se ajustó el flujo hasta observar un cono de Taylor estable.

De esta forma, a un mismo flujo, las disoluciones con una mayor concentración de PCL (efecto combinado de X_1 y X_2) requieren un mayor voltaje para comenzar el proceso. Esta observación tiene sentido ya que a medida que aumenta la concentración de PCL la viscosidad de la disolución será superior⁶⁴.

Tabla 3.5 Análisis de la varianza y coeficientes de las variables estudiadas para el voltaje tras eliminar los ítems con menor significancia.

Término		Coefficiente	P
Constante	C_0	8,0583	<0,0001
X_3	C_3	-0,1625	0,0873
X_1X_2	C_{12}	0,3125	0,0050
		F	R^2
		1,90	0,921

$$\text{Modelo: Voltaje (y)} = C_0 + C_3X_3 + C_{12}X_1X_2$$

En relación a X_3 , la cantidad de iniciador, como se ha comentado anteriormente otros autores han observado que añadiendo una sal a las disoluciones que se procesan mediante electrohilado se puede mejorar el proceso ya que

aumenta la densidad de carga de la disolución y por lo tanto el campo eléctrico aplicado es más efectivo a la hora de estirar la disolución expulsada del capilar^{24,65}. Dentro de los límites del diseño experimental llevado a cabo, sí puede haber indicios de que a mayor cantidad de sal disminuye el voltaje mínimo necesario para comenzar el proceso ya que el coeficiente obtenido para este factor es negativo. Sin embargo, el valor de P obtenido es superior a 0,05 y por lo tanto se encuentra por debajo del 95% de confianza.

En la Figura 3.14 se muestra el voltaje medido frente al predicho.

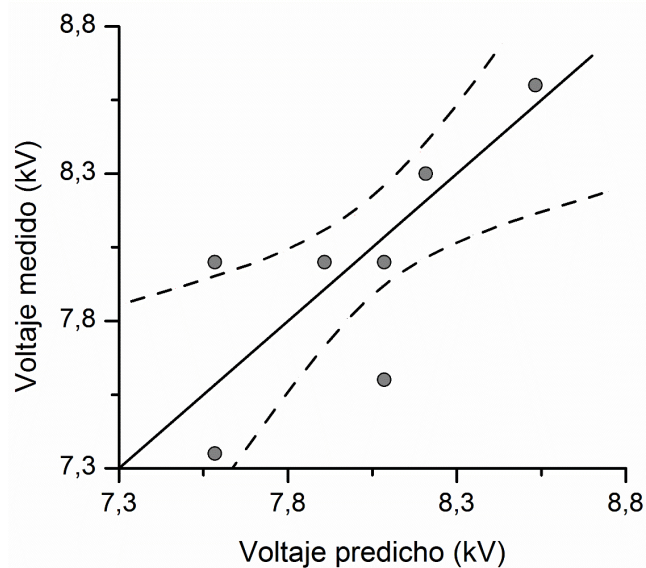


Figura 3.14 Voltaje medido (puntos) frente al voltaje predicho por el modelo (línea sólida) y límites del 95% de confianza (líneas punteadas).

En el caso del flujo de la disolución polimérica, los resultados para los coeficientes obtenidos, los valores de P y R^2 se recogen en la Tabla 3.6.

Tabla 3.6 Análisis de la varianza y coeficientes de las variables estudiadas para el flujo.

Término		Coeficiente	P
Constante	C ₀	0,2467	<0,0001
X ₁	C ₁	0,0438	0,044
X ₂	C ₂	0,0388	0,0639
X ₃	C ₃	-0,0188	0,3033
X ₁ X ₂	C ₁₂	0,0188	0,3033
X ₂ X ₃	C ₂₃	-0,0188	0,3033
X ₁ X ₃	C ₁₃	0,0113	0,522
		F	R ²
		4,50	0,944

Modelo: Flujo (y) = C₀ + C₁X₁ + C₂X₂ + C₃X₃ + C₁₂X₁X₂ + C₂₃X₂X₃ + C₁₃X₁X₃

De todas las variables estudiadas, solo X₁ (concentración total de la disolución) fue significativa en el modelo. Los factores relacionados con la cantidad de iniciador y los efectos combinados de las variables presentan un valor de P lo suficientemente elevado como para ser ignorados. De esta forma, solo X₁ y X₂ fueron mantenidos y se obtuvo un nuevo modelo de regresión. Los resultados de este cálculo se muestran en la **¡Error! La autoreferencia al marcador no es válida..**

Considerando solo la concentración total de la disolución y la cantidad de PCL, ambos factores son significativos dentro del 95% de confianza, si bien el valor de R² obtenido indica que solo un 78% de la respuesta es explicada por el modelo.

Tabla 3.7 Análisis de la varianza y coeficientes de las variables estudiadas para el flujo tras eliminar los términos relacionados con la cantidad de iniciador.

Término		Coeficiente	P
Constante	C ₀	0,2467	<0,0001
X ₁	C ₁	0,0438	0,0280
X ₂	C ₂	0,0388	0,0457
		F	R ²
		4,75	0,783

$$\text{Modelo: Flujo (y)} = C_0 + C_1X_1 + C_2X_2$$

En nuestro sistema fue necesario incrementar el flujo para obtener un proceso estable cuando se aumentó o bien la concentración total o la proporción de PCL. En el caso de la concentración este comportamiento se puede deber a que una mayor proporción de la gota suspendida en el capilar está siendo electrohilada al aumentar la concentración, y por tanto es necesario aumentar el flujo para que el proceso no se interrumpa. El mismo efecto tiene lugar si se aumenta la proporción de PCL, ya que se está electrohilando más material (la PCL es el único componente de alto peso molecular capaz de ser electrohilado). En la Figura 3.15 se muestra el flujo medido frente al predicho con una línea de regresión y las curvas del 95% de confianza para el modelo empleando los términos de la De todas las variables estudiadas, solo X₁ (concentración total de la disolución) fue significativa en el modelo. Los factores

relacionados con la cantidad de iniciador y los efectos combinados de las variables presentan un valor de P lo suficientemente elevado como para ser ignorados. De esta forma, solo X_1 y X_2 fueron mantenidos y se obtuvo un nuevo modelo de regresión. Los resultados de este cálculo se muestran en la **¡Error!**
La autoreferencia al marcador no es válida..

Considerando solo la concentración total de la disolución y la cantidad de PCL, ambos factores son significativos dentro del 95% de confianza, si bien el valor de R^2 obtenido indica que solo un 78% de la respuesta es explicada por el modelo.

Tabla 3.7.

Hay que tener en cuenta que para cada disolución el flujo se modificó a la vez que el voltaje, y ambas variables del proceso son fuertemente dependientes entre ellas⁶⁶. De manera general, un mayor voltaje conlleva una mayor velocidad de expulsión de la disolución que se encuentra en el capilar y por ello para un proceso uniforme se requiere aumentar a su vez el flujo⁵⁹.

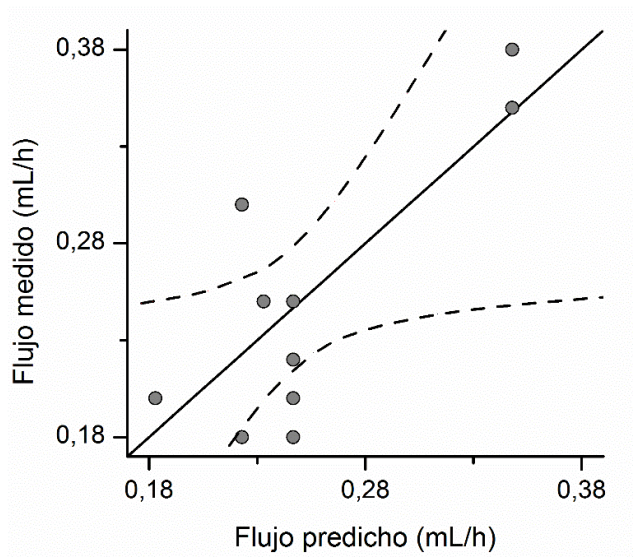


Figura 3.15 Flujo medido (puntos) frente al voltaje predicho por el modelo (línea sólida) y límites del 95% de confianza (líneas punteadas).

Una vez visto el efecto de las propiedades de la disolución en los parámetros del proceso, se analizó el efecto de estas en la distribución de diámetros de las nanofibras obtenidas. En la Figura 3.16 se muestran las imágenes de SEM de las mallas electrohiladas tras haber realizado el fotocurado para los diferentes experimentos llevados a cabo. En todas las mallas se observa que se han recogido fibras bien formadas sin gotas.

La distribución de diámetros para cada una de las mallas obtenidas se calculó empleando el algoritmo DiameterJ utilizando el procedimiento descrito anteriormente en la página 154.

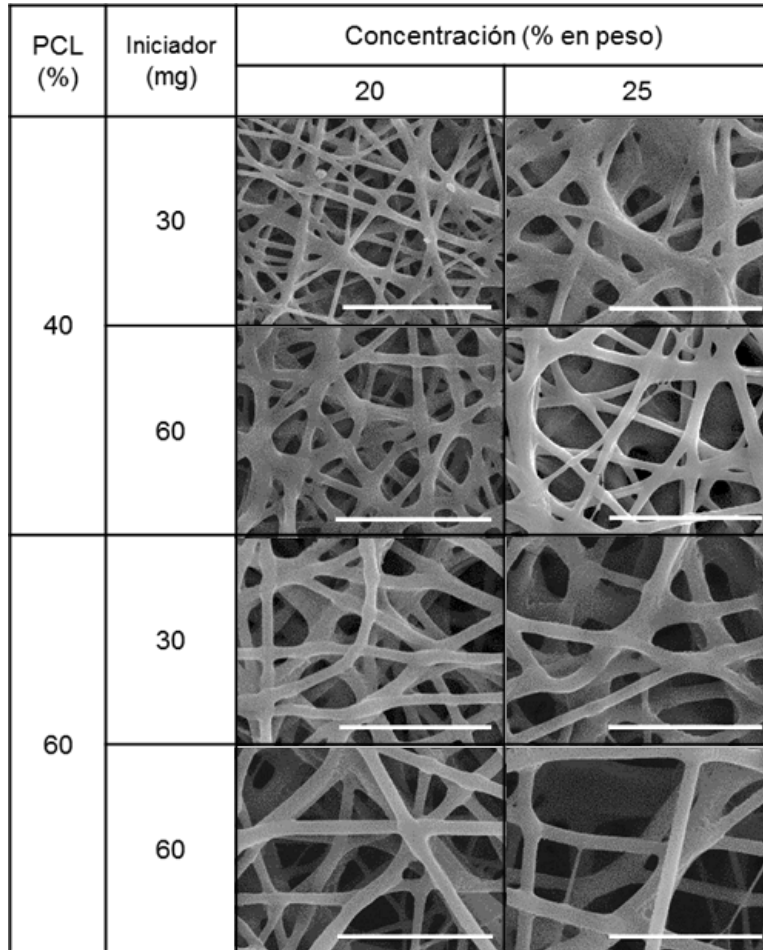


Figura 3.16 Imágenes de SEM de las diferentes mallas electrohiladas en el diseño de experimento (escala: 7,5 μm).

A modo de ejemplo, en la Figura 3.17 se muestra la distribución de diámetros para los dos casos extremos (- - -) y (+ + +). Se puede observar que para ambas muestras no se obtiene una distribución normal de diámetros en concordancia con la literatura que recoge que no siempre la distribución de diámetros de las nanofibras obtenidas mediante electrohilado se puede adecuar a esta distribución⁶⁷.

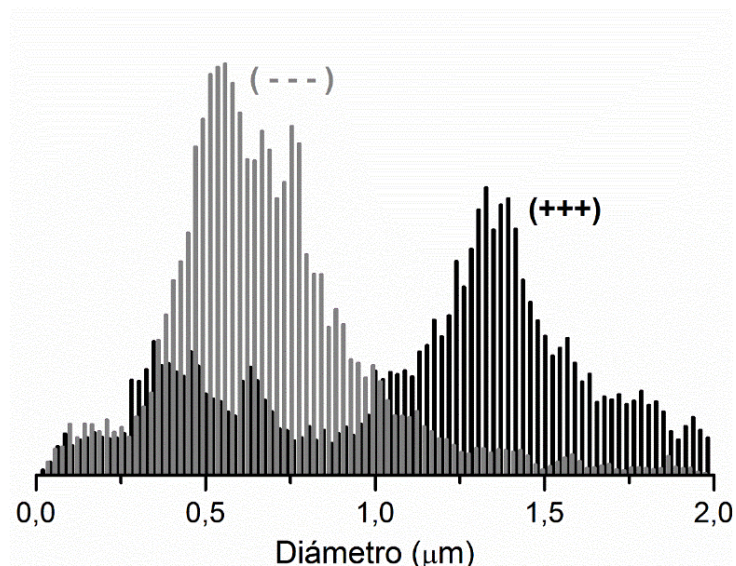


Figura 3.17 Distribución de diámetros para las dos condiciones extremas (- - -) y (+++).

Como queda reflejado en la Tabla 3.3, los diámetros medios obtenidos abarcan desde los 700 nanómetros hasta las 1,4 micras. En la Tabla 3.8 se recogen los coeficientes obtenidos para el modelo de regresión con sus correspondientes valores de P y el valor de R^2 obtenido. A partir de los valores de P obtenidos se puede determinar que la concentración total de la disolución tiene el mayor efecto en el diámetro final de las nanofibras.

Tabla 3.8 Análisis de la varianza y coeficientes de las variables estudiadas para el diámetro.

Término		Coficiente	P
Constante	C_0	1,0642	<0,0001
X_1	C_1	0,1325	0,0109
X_2	C_2	0,1025	0,0284
X_3	C_3	-0,0150	0,6739

Capítulo 3

X_1X_2	C_{12}	-0,0375	0,3151
X_2X_3	C_{23}	-0,1000	0,0309
X_1X_3	C_{13}	-0,0150	0,6739
		F	R ²
		10,03	0,984

Modelo: Diámetro (y) = $C_0 + C_1X_1 + C_2X_2 + C_3X_3 + C_{12}X_1X_2 + C_{23}X_2X_3 + C_{13}X_1X_3$

Tras eliminar los ítems con menor significancia se volvió a llevar a cabo el cálculo del modelo de regresión y se obtuvieron los valores mostrados en la Tabla 3.9. Al igual que otros autores han señalado, en nuestro caso se observa que el diámetro de las fibras aumenta con la concentración de polímero empleada ya que la cantidad de material capaz de ser hilado en forma de nanofibras aumenta⁶⁸. Además, como se ha observado para el análisis anterior, el flujo de la disolución también fue superior a mayores concentraciones de polímero y ello a su vez puede ser responsable de este incremento en el diámetro.

Tabla 3.9 Análisis de la varianza y coeficientes de las variables estudiadas para el diámetro tras eliminar los ítems menos significativos.

Término		Coeficiente	P
Constante	C_0	1,0642	<0,0001
X_1	C_1	0,1325	0,0025
X_2	C_2	0,1025	0,0101
X_1X_3	C_{13}	-0,1000	0,0114
		F	R ²
		5,53	0,984

Modelo: Diámetro (y) = $C_0 + C_1X_1 + C_2X_2 + C_{13}X_1X_3$

Nanofibras epoxi/PCL con memoria de forma a partir de electrohilado

La proporción de PCL para una misma concentración de sólidos también juega un papel significativo, ya que al trabajar por encima de la concentración mínima de electrohilado a mayor cantidad de este componente mayor será el número de entrelazamientos presentes y esto se traducirá en un menor estirado del flujo expulsado del capilar resultando en fibras de mayor grosor¹⁵. Para un mismo porcentaje de PCL, aumentar la cantidad de iniciador (X_3) resulta en una reducción del diámetro, en concordancia con las observaciones de otros autores^{57,68,69}. Este hecho se puede explicar debido a que la adición de una sal aumenta la densidad de carga y por tanto el campo eléctrico aplicado es capaz de estirar más el flujo expulsado del capilar. Cabe destacar que el valor de R^2 obtenido es elevado y por tanto el diámetro medido es notablemente explicado por el modelo. En la Figura 3.18 se muestran los valores predichos frente a los medidos.

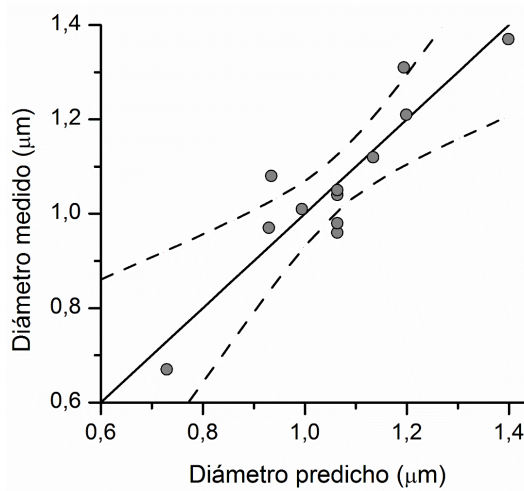


Figura 3.18 Diámetro medido (puntos) frente al voltaje predicho por el modelo (línea sólida) y límites del 95% de confianza (líneas punteadas).

A modo de resumen, en el diseño de experimentos llevado a cabo se han establecido relaciones entre el voltaje y el flujo necesarios para obtener un proceso estable y los diámetros de las nanofibras obtenidas para un proceso de electrohilado en el cual se han variado algunas propiedades intrínsecas de la disolución. Si bien no se han observado grandes cambios en el voltaje o el flujo, esto puede deberse a que el rango de concentración de polímero en la disolución o de cantidad de PCL han sido estrechos. En relación al diámetro final de las nanofibras se ha encontrado una fuerte correlación con estos dos parámetros, de acuerdo a lo esperado, y el diámetro medio ha variado desde los 670 hasta los 1370 nanómetros.

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRAS OBTENIDAS

Tras recoger las nanofibras en el colector metálico, se consiguieron separar las mallas del colector gracias al empleo de papel de horno y se fotocuraron por ambos lados al igual que se llevó a cabo con los filmes. Las imágenes de SEM confirmaron que el tratamiento ultravioleta no había afectado a las morfologías obtenidas previamente (Figura 3.19).

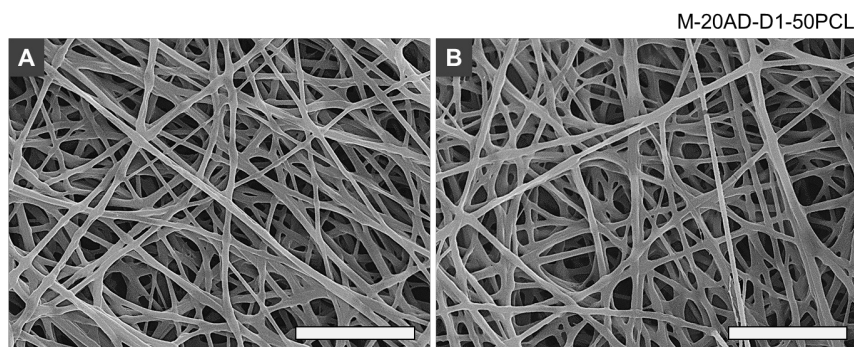


Figura 3.19 Imágenes de SEM para mallas electrohiladas antes del fotocurado (A) y después de la irradiación ultravioleta (B) (escala: 15 micras).

Hay que tener en cuenta que si se hubiera llevado a cabo un curado térmico aumentando la temperatura por encima de los 60 °C se habría producido el fundido de la PCL en la malla y se habría perdido la morfología lograda mediante el proceso de electrohilado.

Para evaluar si la irradiación ultravioleta ha dado lugar a una reacción de curado de la resina epoxi, se realizaron espectros FTIR-ATR para las mallas obtenidas por electrohilado antes y después de la irradiación ultravioleta. Para ello se ha tenido en cuenta como varía la intensidad relativa de la banda del grupo oxirano (Capítulo 2, Ecuación 2.4). En la Figura 3.20 se observa que la intensidad de la banda a 915 cm^{-1} debida al grupo epoxi disminuye notablemente en las muestras curadas. Este hecho significa que al igual que con los filmes el curado producido tras irradiar la muestra con radiación ultravioleta es muy elevado (en el ejemplo de la figura se puede calcular un 99% de conversión epoxi).

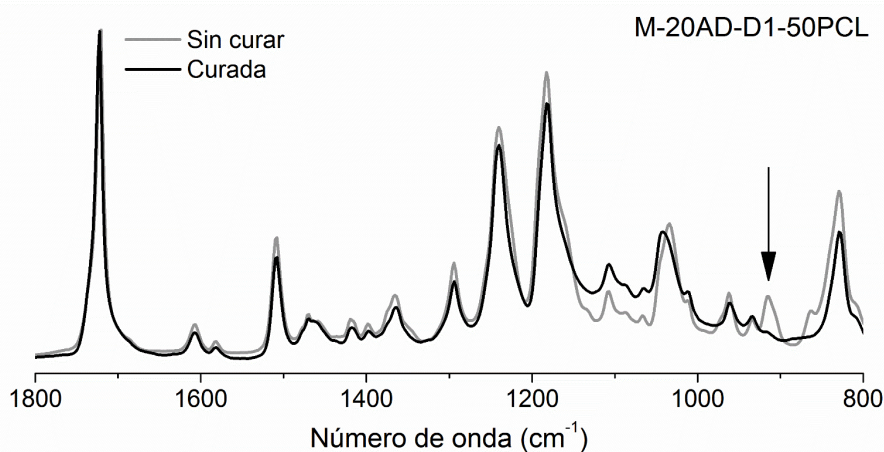


Figura 3.20 Espectros FTIR-ATR para una malla electrohilada antes y después de la irradiación ultravioleta.

Para estudiar las propiedades térmicas se llevaron a cabo estudios dinámicos de DSC. En la Figura 3.21B se observa que antes de la irradiación ultravioleta las mallas obtenidas por electrohilado presentan una temperatura de fusión inferior al valor de la PCL inicial (55 °C) debido al efecto plastificante de la DGEBA explicado en el Capítulo 2. Tras la irradiación tiene lugar un curado de la resina epoxi como se ha confirmado por FTIR-ATR y por tanto la resina ya no puede actuar como plastificante y la temperatura de fusión se acerca al valor de la PCL inicial. En la Tabla 3.10 se recogen los valores de la temperatura de cristalización (T_c), la temperatura de fusión (T_m), así como la entalpía de fusión (ΔH_m) y el porcentaje de cristalinidad normalizado según la cantidad de PCL presente en las muestras.

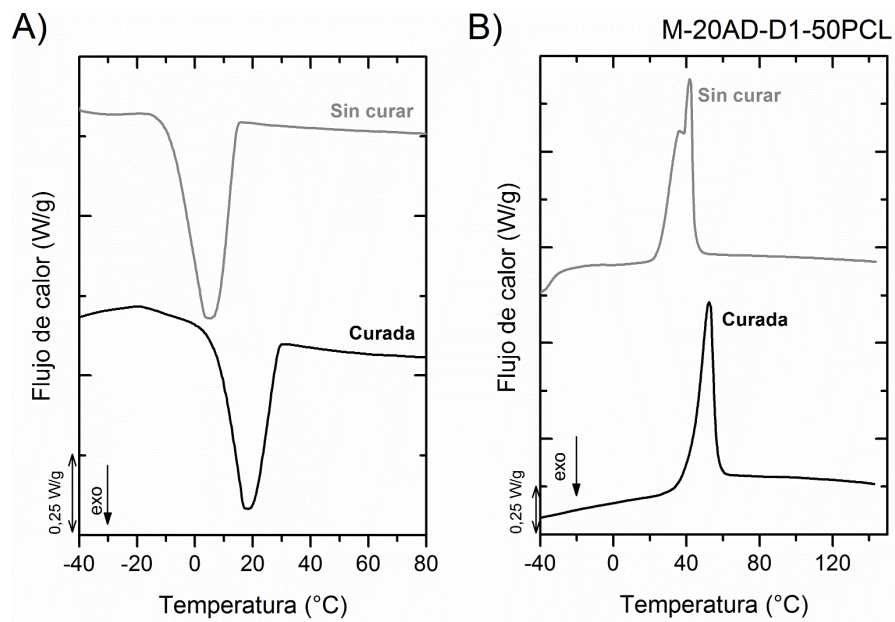


Figura 3.21 Barridos de enfriamiento por DSC para mallas electrohiladas DGEBA/PCL 50/50 sin curar y curada (A) y barridos de calentamiento tras el enfriamiento anterior (B).

Tabla 3.10 T_c , T_m , ΔH_m y grado de cristalinidad para la PCL inicial empleada, y para la PCL en las mallas electrohiladas antes y después de la irradiación ultravioleta.

Muestra	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g _{PCL})	Grado de cristalinidad (%)*
PCL inicial	29	55	60	44
M-20AD-D1-50PCL sin curar	5	42	61	45
M-20AD-D1-50PCL curada	18	53	44	32

*normalizado respecto a la cantidad de PCL

Estos resultados son muy similares a los obtenidos previamente para los filmes. Tal y como se detalló en el Capítulo 2, se observa que comparado con la PCL inicial el grado de cristalinidad no varía notablemente en la mezcla DGEBA/PCL sin curar, pero si disminuye tras el curado, mientras que la temperatura de fusión y de cristalización disminuyen notablemente antes del curado y tras el fotocurado son similares a los valores que presenta la PCL inicial.

Una de las cuestiones que se puede plantear es si las mallas mantienen la morfología de nanofibras tras superar la fusión de la PCL. Para resolver esta cuestión se observaron por SEM las mismas mallas analizadas por DSC, abriendo las cápsulas de aluminio tras finalizar el ensayo. De esta manera se estudiaron bajo el SEM tanto una malla sin curar como una malla curada que habían sido previamente sometidas a un calentamiento de hasta 150 °C a 10 °C/min en un barrido dinámico de DSC.

En la Figura 3.22 se muestran las imágenes SEM obtenidas tras este tratamiento. Se puede observar claramente como las mallas electrohiladas que no han sido curadas han perdido la morfología fibrilar, mientras que para las mallas que sí han sido fotocuradas antes del barrido dinámico de DSC las imágenes SEM muestran que la morfología fibrilar ha sido preservada.

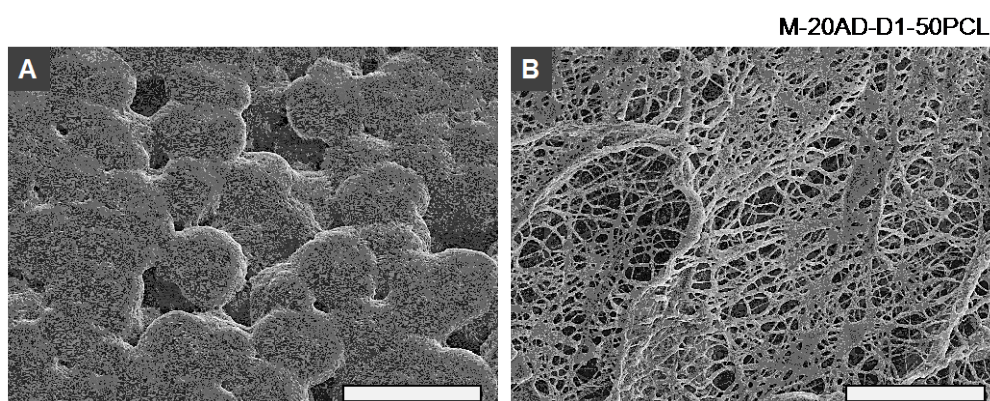


Figura 3.22 Imágenes de SEM para mallas electrohiladas tras un ensayo de DSC para muestras sin curar (A) y curadas (B) después de ser sometidas a un calentamiento a 150 °C (escala: 60 micras).

De todos estos resultados se concluye que la reacción de curado tiene lugar en unas condiciones muy similares a las que tienen lugar en los filmes, si bien se mantiene la morfología de nanofibras. Hay que recordar que si se hubiesen empleado iniciadores térmicos para la polimerización epoxi habría sido necesario aumentar la temperatura por encima de los 60 °C, lo que habría fundido la PCL impidiendo conservar la morfología de las nanofibras.

Para confirmar que también está teniendo lugar la reacción de transesterificación se llevaron a cabo extracciones en cloroformo del mismo modo que se llevó a cabo con los filmes. El contenido en gel es similar al comparar los

Nanofibras epoxi/PCL con memoria de forma a partir de electrohilado

filmes obtenidos por disolución-evaporación y las mallas electrohiladas (87% para un filme F-D1-50PCL y 85% para una malla electrohilada M-20AD-D1-50PCL), pero cualitativamente sí que se aprecian diferencias notables tras la extracción. Después de 1 hora en cloroformo a 100 °C, los filmes tienen que ser filtrados para separar la parte sólida de la parte soluble, ya que como parte insoluble se recuperan solo pequeños fragmentos del filme original. Sin embargo, las mallas obtenidas por electrohilado mantienen la consistencia e integridad y pueden ser recuperadas sin ningún tipo de filtración. En la Figura 3.23 se muestran fotografías para ambas morfologías tras la extracción.

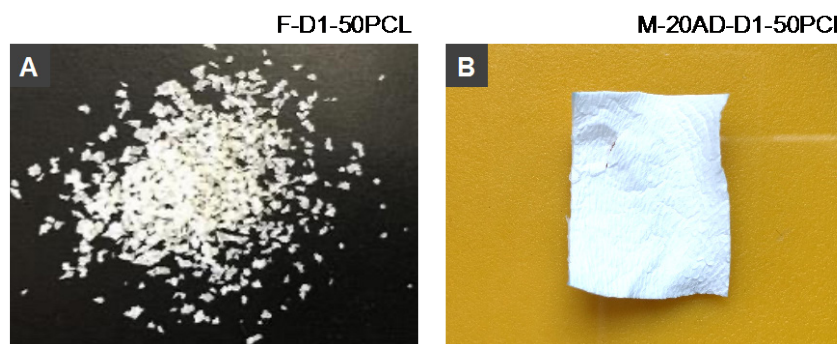


Figura 3.23 Fotografías de la parte insoluble tras la extracción con cloroformo para muestras fotocuradas de un filme obtenido por disolución-evaporación (A) y de una malla obtenida mediante electrohilado (B).

Para tratar de hallar una explicación a este comportamiento se analizó la morfología cristalina que presentan las nanofibras. Es necesario emplear la técnica de AFM ya que como se ha indicado anteriormente mediante PLOM no es posible estudiar correctamente las mallas electrohiladas debido al pequeño diámetro de las fibras. Así, gracias a la técnica de AFM se puede observar que en estas nanofibras la morfología cristalina consiste en una

organización de las lamelas en una disposición tipo Shish-Kebab⁷⁰ (Figura 3.24), en vez de en esferulitas como se había reportado previamente para los filmes.

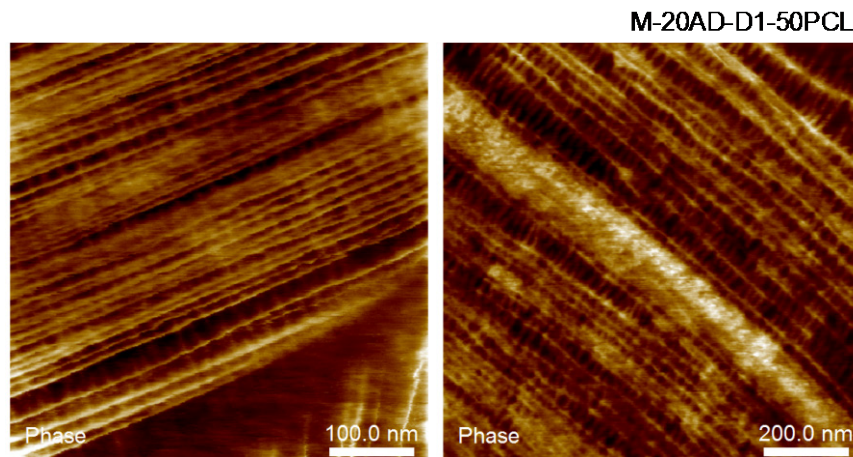


Figura 3.24 Imágenes de AFM (fase) para mallas electrohiladas, mostrando una cristalinidad de tipo Shish-Kebab.

Esto se debe a que durante el proceso de electrohilado tiene lugar un estirado que conlleva que las cadenas poliméricas se orienten a lo largo del eje de la fibra. Así, en un primer momento estas cadenas orientadas forman cristales extendidos a lo largo de este eje, que sirven como núcleos a partir de los cuales el resto de cadenas cristalizan formando planos tangenciales al eje central de la fibra⁷¹. En la Figura 3.25 se muestra un esquema de este proceso de crecimiento.

Lim *et al.*⁷² estudiaron la morfología de nanofibras de PCL obtenidas por electrohilado y observaron también esta morfología Shish-Kebab, planteando la hipótesis de que si la cristalización tiene lugar antes de llegar al colector la orientación de las lamelas es mejor y se obtiene un patrón Shish-Kebab más

regular, mientras que si la cristalización es incompleta durante el trayecto y se produce también una vez depositadas en el colector, la orientación será peor. En la literatura se recogen a su vez morfologías tipo Shish-Kebab para otros polímeros procesados mediante electrohilado⁷³⁻⁷⁵.

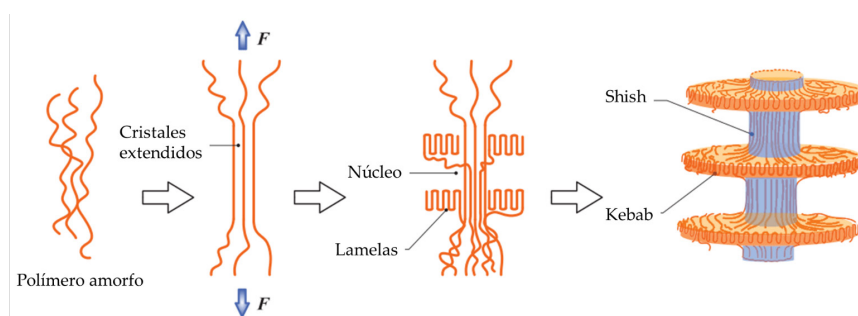


Figura 3.25 Esquema del proceso de crecimiento de una morfología cristalina de tipo Shish-Kebab, adaptado de Dargazany *et al.*⁷⁶

Las diferentes morfologías cristalinas que adopta la PCL en los filmes obtenidos por evaporación-disolución frente a las nanofibras electrohiladas pueden constituir una explicación de porqué los filmes se disgregan en contacto con el disolvente mientras que las mallas electrohiladas se hinchan, pero mantienen la integridad. Así, en el caso de las nanofibras las lamelas se encuentran densamente empaquetadas y pueden impedir que el disolvente llegue a producir una rotura del material⁷⁷, mientras que en los filmes las regiones interesferulíticas pueden constituir puntos débiles susceptibles de ser atacados por el disolvente.

Se observó también tras la extracción en cloroformo que las mallas electrohiladas presentan un elevado hinchamiento en este disolvente. A modo de ejemplo visual, en la Figura 3.26 se muestran fotografías tomadas para una

mallas electrohiladas curadas, antes de entrar en contacto con el cloroformo y después (al añadir unas pocas gotas del disolvente se produce al instante el hinchamiento observado en la Figura 3.26B). Se puede observar que la malla sufre un aumento considerable del volumen. Esto se debe a la elevada relación superficie-volumen que presentan los materiales electrohilados. Al añadir el disolvente, las partes amorfas formadas por la mezcla epoxi/PCL entrecruzada se hinchan y aumentan considerablemente de tamaño.

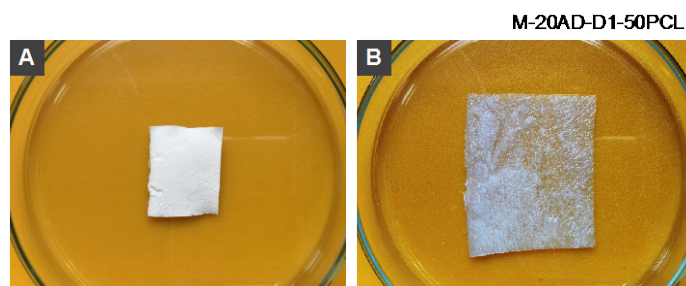


Figura 3.26 Fotografías para una malla electrohilada curada (A) antes de entrar en contacto con cloroformo y (B) después de haber sido inmersa en cloroformo.

Para obtener un valor cuantitativo de la cantidad de disolvente que pueden sorber las mallas electrohiladas, así como de su distinta afinidad por otros disolventes, se realizaron medidas de sorción de vapor empleando una balanza gravimétrica (IGA) con posibilidad de regular la presión de vapor y trabajar con distintos disolventes (ver Anexo para más información sobre el equipo y el método empleado). Se entiende por sorción a la disolución de un penetrante (por ejemplo, un disolvente) en una muestra ya sea a través de procesos típicos de adsorción superficial o a través de la solubilización del disolvente en la masa del polímero (absorción). Las interacciones entre los

grupos funcionales del disolvente y el polímero, tales como fuerzas de Van der Waals, enlaces de hidrógeno, etc... determinan la cantidad de penetrante que se va a disolver en el material polimérico. La presión de vapor del disolvente va a ser otro factor importante, ya que indica el equilibrio existente entre la concentración del penetrante en la fase polimérica y su concentración en la fase de vapor exterior a temperatura constante.

El mecanismo de sorción o solubilidad viene marcado macroscópicamente por ecuaciones bien conocidas en el ámbito de la adsorción o la solubilidad de gases y vapores en polímeros y reflejan la relación existente en condiciones de equilibrio entre la concentración del penetrante en el polímero, C , y la presión de vapor del disolvente aplicada sobre este.

El estudio se ha centrado en estudiar la solubilidad de tres vapores de disolventes, cloroformo ($P_v^0 = 194$ mm Hg), acetona ($P_v^0 = 230$ mm Hg) y agua ($P_v^0 = 24$ mm Hg) hasta actividad 1 a 25 °C.

En la Figura 3.27 se muestran las isotermas de sorción a 25 °C de los tres disolventes en mallas de DGEBA/PCL 50/50 electrohiladas y curadas. Las mismas se representan en términos de porcentaje de vapor de disolvente absorbido en el equilibrio frente a la actividad de dicho vapor ($a = P/P_v^0$). Se aprecia claramente un comportamiento diferente para cada disolvente, especialmente a una actividad mayor que 0,3.

A pesar de que las mallas curadas no muestran una T_g clara, aunque se considere que se encuentran en un estado vítreo durante el estudio a 25 °C, en ningún caso la fenomenología del proceso puede ser descrita por el modelo

dual, que asume que parte del penetrante se adsorbe en las paredes del volumen libre del material, mientras que otra población del mismo se disuelve en la matriz polimérica⁷⁸.

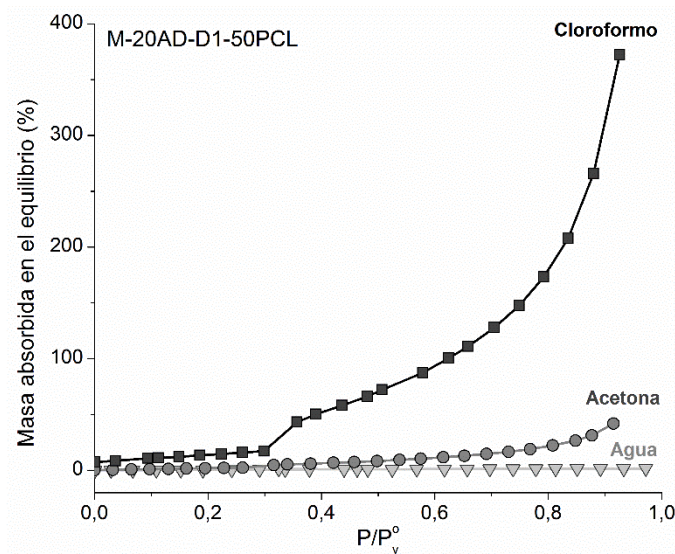


Figura 3.27 Isotermas de sorción a 25 °C para la malla electrohilada curada para el sistema 20AD-D1-50PCL.

Cuando la malla se expone al vapor de agua, se observa una dependencia lineal de la cantidad absorbida en el equilibrio en el intervalo de actividad estudiado. Por lo tanto, la solubilidad del agua en el polímero no depende de la presión de vapor a la que se trabaja. Este hecho muestra la poca interacción que existe entre el polímero y el disolvente debido a su elevada hidrofobicidad.

Para el caso de la muestra expuesta al vapor de acetona se observa un comportamiento similar al obtenido para el agua hasta una actividad de 0,7, a

partir de la cual la cantidad absorbida de penetrante en el polímero aumenta en función de la presión de vapor.

Por último, se observa que la cantidad de cloroformo absorbida en el equilibrio muestra una dependencia lineal hasta 0,3 de actividad, valor a partir del cual experimenta un aumento considerable con la presión de vapor, indicativo de la alta afinidad entre el disolvente y el polímero. Para el caso de vapores con elevadas interacciones con el polímero el mecanismo de sorción es diferente e implica el clásico hinchamiento del polímero por acción del penetrante. En este caso, la sorción es explicada de forma acertada a través de la teoría de Flory-Huggings, constituyendo el parámetro de interacción a ella ligado la magnitud que describe dicho fenómeno. Esta teoría justifica a su vez el comportamiento observado para la acetona, aunque en menor extensión. Aunque es obvio que el conocimiento del parámetro de interacción es crucial para describir lo observado, no se han podido estimar los mismos debido a que no se conoce con exactitud la estructura del retículo formado durante el curado. Por otra parte, este parámetro puede ser obtenido experimentalmente a partir de los datos de los equilibrios de solubilidad, sin embargo por cuestiones de tiempo no pudieron ser calculados.

A modo de resumen, se puede decir que las mallas tienen una afinidad muy alta con el cloroformo ya que estas absorben hasta cuatro veces su peso en este disolvente. En el caso de la acetona hay una absorción menor, siendo cercana al 50% cuando el ambiente se encuentra saturado del vapor de este disolvente, mientras que para el agua apenas existe afinidad alguna.

3.4.1 Curado in situ

Debido a que es necesario emplear un sistema fotoiniciador para que tenga lugar el fotocurado del material y así mantener la morfología de las nanofibras durante el proceso, se exploró la posibilidad de llevar a cabo la irradiación ultravioleta durante el propio proceso de electrohilado. Para ello se adecuó la instalación ya existente de la manera que se muestra en la Figura 3.28. Así, en vez de emplear un colector estático se llevó a cabo el proceso con un colector cilíndrico rotatorio, situando la lámpara ultravioleta en la cara opuesta a aquella en la que se recogen las nanofibras. De esta forma se evita irradiar directamente la disolución contenida en la jeringa y el capilar por donde se bombea la disolución.

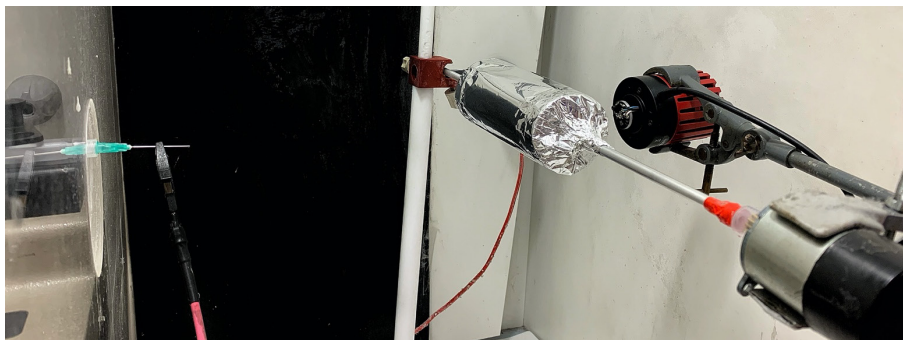


Figura 3.28 Fotografía del montaje necesario para llevar a cabo el proceso de electrohilado con un fotocurado in situ.

La velocidad de rotación del cilindro se controló mediante el voltaje aplicado al motor eléctrico. Esto permite obtener fibras depositadas al azar cuando se utilizan bajas velocidades de rotación (como al emplear un colector estático), u obtener fibras orientadas en una dirección empleando una alta velocidad de rotación. En la Figura 3.29 se pueden observar los resultados

Nanofibras epoxi/PCL con memoria de forma a partir de electrohilado

para una misma disolución electrohilada con distintas velocidades de giro del cilindro. En este estudio solo se emplearon disoluciones al 20% en acetona/DMF 3/1 con un 50% de PCL y un 50% de resina DGEBA con un 3% molar de fotoiniciadores.

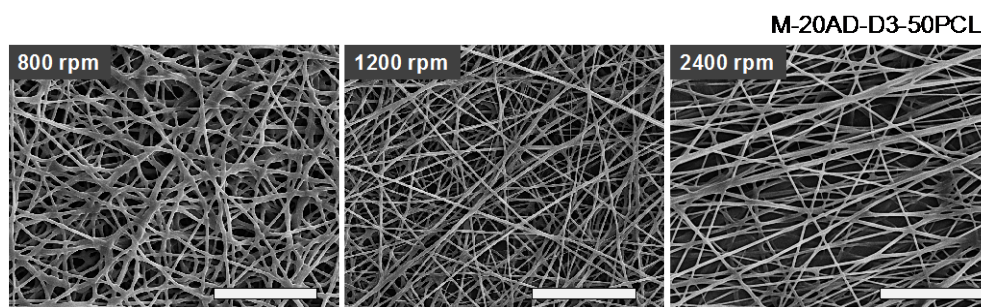


Figura 3.29 Imágenes SEM para mallas electrohiladas con un colector cilíndrico a distintas velocidades de giro (escala: 30 μm).

Así, a bajas velocidades no se aprecian diferencias notables con las muestras recogidas con un colector estático mientras que empleando una velocidad de giro elevada se observa una mayor orientación en la dirección de rotación. Para la mayor velocidad, 2400 rpm, se calculó una distribución de diámetros de las fibras de 940 ± 450 nanómetros, algo inferior a los 1060 ± 350 nanómetros de una malla de la misma composición recogida en un colector estático.

Las mallas electrohiladas empleando un curado in situ muestran un curado completo cuando se emplea una cantidad de iniciadores del 3% molar, pero con un 1% molar no se observa curado alguno. Como se discutió anteriormente en el capítulo 2, para espesores finos de muestra el oxígeno puede inhibir la acción del sensibilizador DMPA, ya que este se descompone por un mecanismo radicalario.

Así, al igual que fue necesario emplear una mayor cantidad de este sensibilizador al trabajar con espesores de 10-20 micras (al estudiar las cinéticas de fotocurado de los filmes por FTIR-ATR), al llevar a cabo el curado *in situ* durante el proceso de electrohilado el espesor de cada capa depositada es de pocas micras y esto conlleva también la necesidad de emplear mayores cantidades de iniciadores.

La posibilidad de llevar este proceso de curado *in situ* permitiría en la práctica recoger mallas del espesor que se desee, ya que el curado va a tener lugar en cada capa. Sin embargo, hay que tener en cuenta que a mayor deposición de las fibras la superficie donde se deben recoger las sucesivas capas de nanofibras cada vez es menos conductora. Así, habría que explorar hasta que espesor es posible aun llevar a cabo el proceso de electrohilado recogiendo las fibras en el colector y no en otras superficies del montaje.

Debido a la elevada superficie del cilindro en comparación con el colector estático del montaje convencional empleado en esta tesis, para obtener mallas del mismo espesor son necesarios tiempos de recogida notablemente más largos. Por ello solo se evaluó que efectivamente sí se podía llevar a cabo un curado *in situ*, y que se podría conseguir cierto grado de orientación, pero no se analizaron más aspectos del proceso ni se trabajó con la resina EEC.

3.5 MEMORIA DE FORMA DE LAS NANOFIBRAS EPOXI/PCL

3.5.1 Ensayos cualitativos

Al igual que se llevó a cabo con los filmes obtenidos en el capítulo anterior, la memoria de forma de las mallas se analizó en un primer momento llevando a cabo diversos ensayos cualitativos.

Uno de los ensayos cualitativos que se realizó consistió en sumergir las mallas en agua a 70-80 °C y tras un tiempo de estabilización doblar las mismas dentro del agua para obtener la forma deseada. Manteniendo esta deformación, la malla se extrajo del agua y se sumergió en un baño de agua con hielo para enfriarla rápidamente y conseguir que la cristalización de la PCL fijase esta nueva forma. Posteriormente, se observó si esta forma doblada se mantiene una vez libre de tensión, y después se sumergió de nuevo en el agua caliente libre de tensión para observar si se recuperaba la forma original.

En la Figura 3.30 se muestran distintas fotografías del proceso anteriormente descrito para una malla electrohilada a partir de una mezcla 50/50 DGEBA/PCL con un 1% molar de fotoiniciadores. Se puede observar que efectivamente la malla electrohilada sí que presenta memoria de forma, ya que es capaz de fijar una forma temporal (Figura 3.30 B, tras doblar la malla electrohilada en agua caliente a 70 °C y enfriarla a 0 °C manteniendo la deformación) y posteriormente recuperar la forma original (Figura 3.30 C, al sumergir la malla libre de tensión en agua caliente a 70 °C).

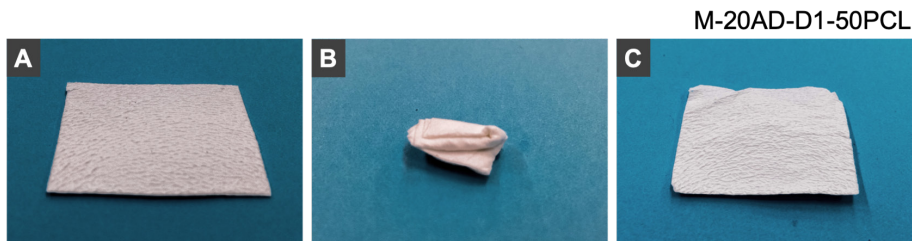


Figura 3.30 Fotografías de un ensayo cualitativo de memoria de forma para una malla electrohilada donde se muestra la forma original (A), la forma fijada (B) y la forma final recuperada (C).

3.5.2 Ensayos cuantitativos

Para evaluar la memoria de forma de las mallas electrohiladas de una manera cuantitativa se efectuaron dos ensayos diferentes. Por un lado, para las mallas obtenidas en el diseño de experimento explicado en la página 158 se realizó un ensayo cuantitativo manual consistente en un proceso de doblado-desdoblado, similar al que otros autores recogen en la literatura⁷⁹⁻⁸¹. Por otro lado, para evaluar el efecto de emplear una resina u otra y la cantidad de iniciador, se midieron las propiedades de memoria de forma en un equipo de DMA con el mismo procedimiento que el llevado a cabo con los filmes.

Para la medida manual en un ensayo de doblado-desdoblado, se planteó el siguiente ensayo:

- (a) Programación de la forma temporal: se tomaron tres probetas de cada malla con unas dimensiones de 5x70 mm, y se consideró 70 mm como la longitud inicial (l_i). Tomando un molde cilíndrico de vidrio de 70 mm de perímetro, se rellenó de agua caliente a 80 °C y se envolvieron

cada una de las probetas alrededor, de manera que los extremos se toquen y la longitud entre extremos programada sea de 0 mm (l_p).

(b) Fijación de la forma temporal: una vez programada la forma, los moldes se vaciaron y se rellenaron con agua fría y se colocaron en un vaso de precipitados con hielo para enfriar el material y que la cristalización fije la forma programada. Tras 10 minutos se retiraron las probetas del molde y se dejaron 10 minutos libres de tensión. Transcurrido este tiempo se midió la longitud entre los extremos como la longitud fijada (l_f)

(c) Recuperación de la forma inicial: las probetas se colocaron en una placa Petri y se vertió agua caliente a 80 °C. Tras observarse el desdoblado se midió de nuevo la longitud entre los extremos para obtener el valor de la longitud recuperada (l_r)

Con estos valores, el grado de fijación (R_f) y de recuperación (R_r) se calculó empleando las siguientes ecuaciones:

$$R_f(N) = \frac{l_i - l_f}{l_i - l_p} \times 100 \quad (3.1)$$

$$R_r(N) = \frac{l_r}{l_i} \times 100 \quad (3.2)$$

En la Figura 3.31 se muestran las fotografías realizadas a una de las mallas del diseño de experimento (malla central, DGEBA/PCL 50/50 con un 2% molar de fotoiniciadores), a partir de las cuales se calcularon las distancias entre los extremos de la probeta empleando papel milimetrado y el programa informático ImageJ. En las fotografías se corrobora que las mallas tienen memoria de forma.

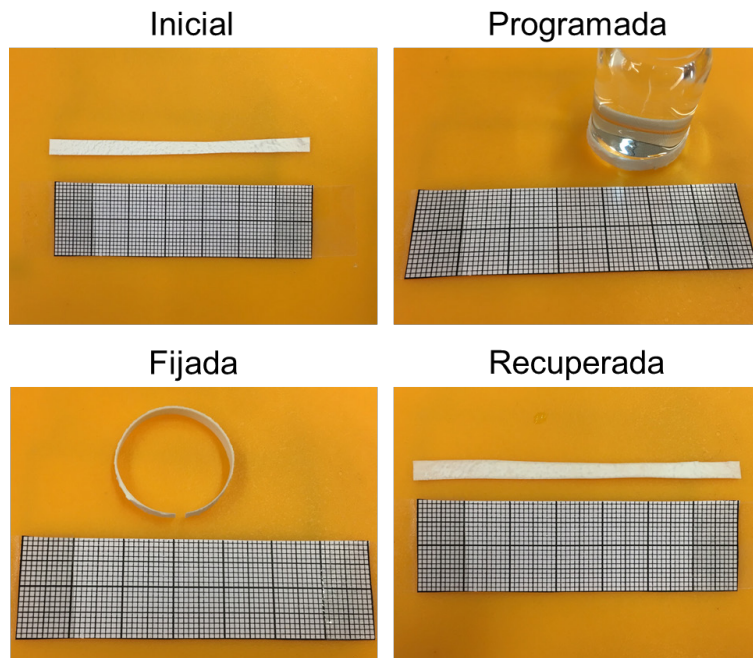


Figura 3.31 Fotografías del procedimiento para evaluar la memoria de forma para las mallas obtenidas en el diseño de experimento descrito al inicio del capítulo.

En la Tabla 3.11 se recogen los resultados de fijación y recuperación calculados a partir de las ecuaciones 3.1 y 3.2 para cada una de las mallas estudiadas en el diseño de experimento descrito anteriormente en la página 158. Para todas las mallas evaluadas se obtienen valores muy elevados tanto de fijación como de recuperación, sin apreciar ninguna diferencia significativa en función de la composición de mallas. Hay que tener en cuenta que la cantidad de PCL es muy similar entre todas las muestras y por tanto es de esperar que todas las nanofibras del diseño de experimento presenten unas propiedades muy similares.

Tabla 3.11 Valores de fijación y de recuperación para las mallas evaluadas en el diseño experimental.

Experimento ($X_1X_2X_3$)	Fijación (%)	Recuperación (%)
(---)	95	98
(-- +)	100	98
(- + -)	97	97
(- + +)	95	96
(+ - -)	98	98
(+ - +)	99	99
(+ + -)	98	100
(+ + +)	97	100
(0 0 0)	100	95
(0 0 0)	97	97
(0 0 0)	99	97
(0 0 0)	97	98

Si se hubiesen evaluado mallas con composiciones más extremas (por ejemplo, un 90% o un 10% de PCL) quizá si se hubiesen observado mayores diferencias, aunque como se discutió para los filmes, las propiedades finales de memoria de forma también fueron muy similares en los rangos de composiciones estudiados en el anterior capítulo. En el caso de emplear el proceso de electrohilado sería necesario estudiar que concentración es la más adecuada para otras composiciones, teniendo en cuenta que para las disoluciones con poca cantidad de PCL quizá no podría llevarse a cabo un proceso de electrohilado por no presentar suficientes entrelazamientos.

El análisis del diseño experimental sí que encontró una relación entre el porcentaje de recuperación y la concentración de la disolución, si bien el valor R^2 obtenido fue bajo (0,82) por lo que gran parte de la respuesta no estaba

explicada por el modelo. A mayor concentración se obtuvieron fibras con mayores diámetros, de manera que parece intuirse que a mayores diámetros las mallas mostraron mejor recuperación, algo que otros autores también han señalado⁸².

Al igual que se llevó a cabo con los filmes, para las mallas electrohiladas también se evaluó el efecto del tipo de resina y la cantidad de iniciadores mediante ensayos de memoria de forma en un DMA, empleando el mismo procedimiento descrito en el apartado 2.5.2. En la Figura 3.32 se muestran los valores de fijación para las mallas electrohiladas con ambas resinas y cantidades variables de iniciadores, así como su comparación con las mismas composiciones pero obtenidas en forma de filme.

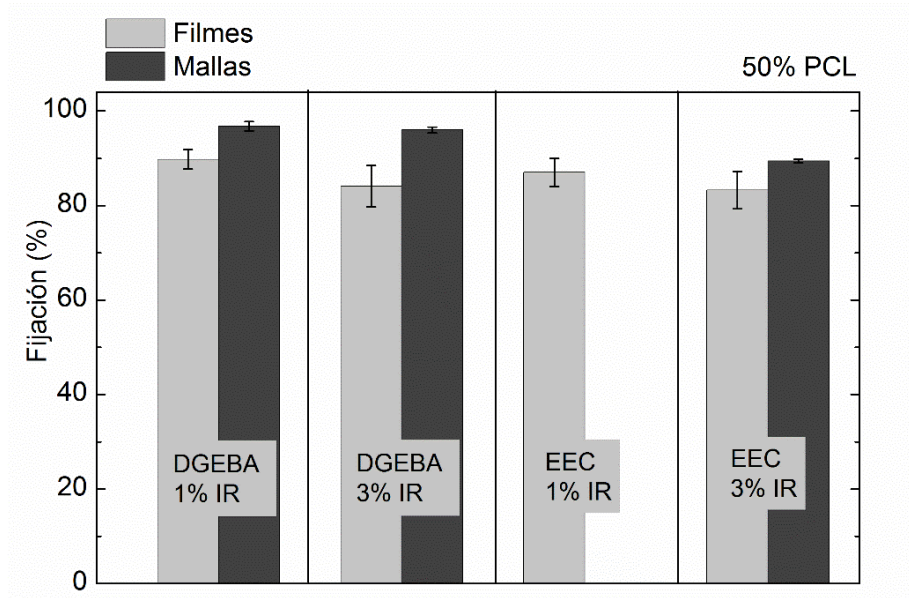


Figura 3.32 Valores de fijación para mallas electrohiladas y filmes con distinta cantidad de iniciadores para ambas resinas.

Nanofibras epoxi/PCL con memoria de forma a partir de electrohilado

Las mallas electrohiladas a partir de mezclas de la resina EEC con un 1% molar de fotoiniciadores no presentaron la suficiente consistencia a 80 °C como para ser medidas mediante este ensayo en el equipo de DMA debido a que se fundían, si bien en la representación de los datos si se han presentado los resultados obtenidos para los filmes de esa misma composición con la intención de que la comparación con las mallas electrohiladas pueda ser más completa. Se puede observar que, para una misma composición de resina y de cantidad de fotoiniciadores, la fijación es ligeramente superior en el caso de las mallas electrohiladas. El material electrohilado en vez de ser un filme homogéneo está compuesto de muchas nanofibras, de manera que puede ser esperable que se adapte mejor a la nueva forma temporal.

En el caso de los valores de recuperación, se observa en la Figura 3.33 que también se obtienen mejores resultados para las mallas electrohiladas en comparación con los filmes obtenidos por disolución-evaporación. Las muestras que contienen un 50% de resina DGEBA presentan de media una recuperación del 80-85% para los filmes obtenidos por disolución-evaporación, mientras que para las mallas electrohiladas la recuperación se encuentra en torno al 95%. Esto puede indicar que las mallas electrohiladas sufren una menor deformación plástica (no recuperable).

También se aprecian, en función del tipo de resina y las cantidades de iniciadores, las mismas tendencias que se observaron en los filmes: para la resina EEC se obtienen peores valores de recuperación, y en concreto para

aquella composición con un 50% de esta resina y un 3% molar de fotoiniciadores los resultados de recuperación son notablemente inferiores a las otras muestras estudiadas.

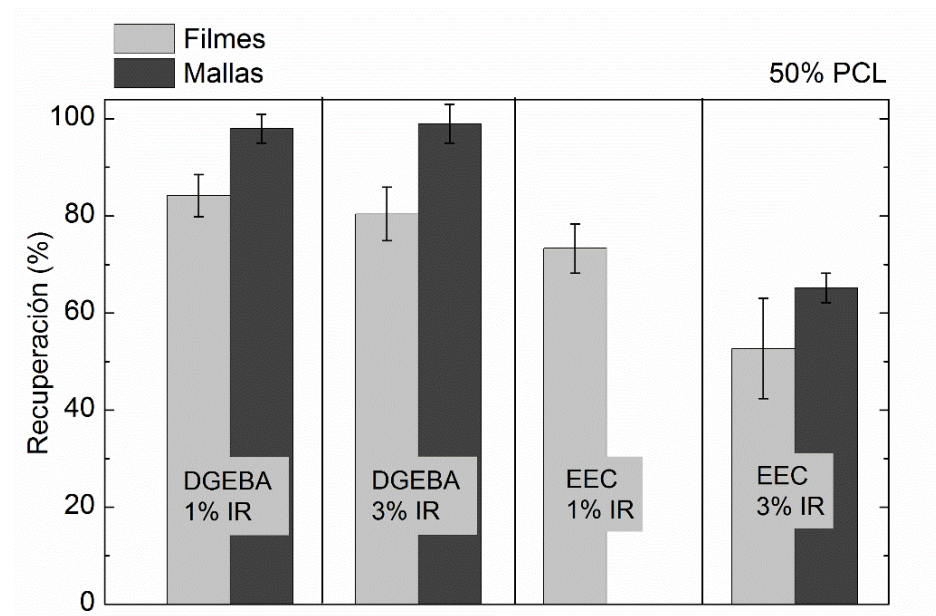


Figura 3.33 Recuperación para filmes y mallas electrohiladas con distinta cantidad de iniciadores para ambas resinas.

Observando la velocidad de recuperación (porcentaje de recuperación frente al tiempo, Figura 3.34), se aprecia que las curvas que se obtienen son muy similares tanto para las mallas como para los filmes, salvo por el valor final que se alcanza, que como se acaba de discutir es superior en el caso de las mallas. De esta manera, la velocidad de recuperación es similar en ambos casos, tanto filmes como mallas electrohiladas.

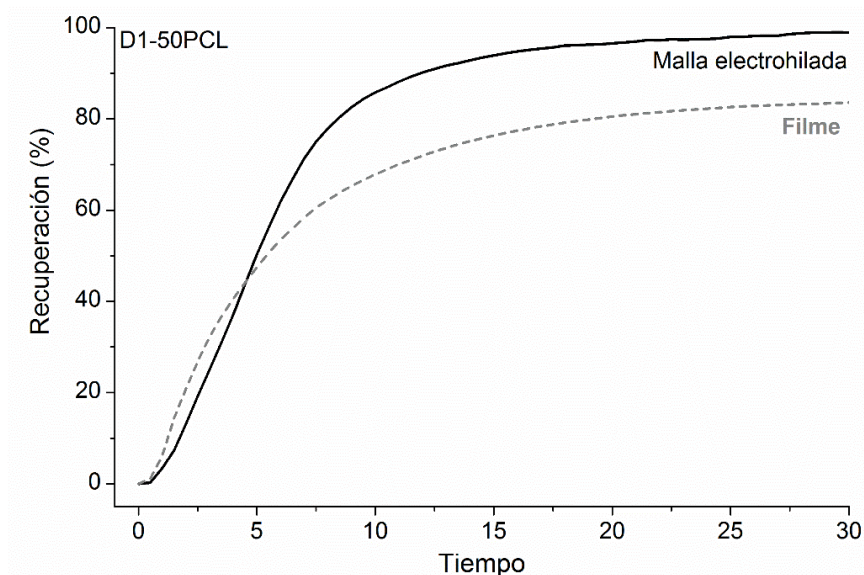


Figura 3.34 Recuperación frente al tiempo para un filme y una malla electrohilada con un 50% de DGEBA y 1% molar de iniciadores.

3.6 CONCLUSIONES

Dentro de este capítulo se han analizado las morfologías que se obtienen tras emplear un proceso de electrohilado en disolución para mezclas epoxi/PCL fotocurables. Se han estudiado como deben ajustarse las variables del proceso en función de las propiedades intrínsecas de la disolución, así como el efecto que estas tienen sobre el diámetro final de las nanofibras. También se ha confirmado que la reacción de curado tiene lugar en unas condiciones similares a las de los filmes fotocurados y se han comparado las propiedades de memoria de forma de las mallas obtenidas por electrohilado frente a los filmes obtenidos previamente por disolución- evaporación.

A continuación, se resumen las conclusiones más relevantes de este capítulo:

- Se han podido obtener nanofibras mediante el proceso de electrohilado en disolución para mezclas de la resina epoxi DGEBA y la resina EEC con PCL.
- La sal de yodo añadida para lograr el fotocurado de la resina epoxi cumple una segunda función en el sistema al mejorar la capacidad de hilado de la disolución. Al emplear la mezcla de disolventes acetona/DMF, se observa que sin esta sal las morfologías que se obtienen son principalmente gotas y pequeñas fibras con muchos defectos, mientras que al añadir un 1% molar respecto a la resina epoxi la morfología obtenida consiste en nanofibras libres de defectos en forma de gotas.
- Las nanofibras obtenidas han podido fotocurarse gracias a la adición de los fotoiniciadores a la disolución de partida. La morfología de las nanofibras se mantiene tras el proceso de curado.
- Al variar la concentración total de la disolución o la proporción de PCL se ha determinado que el voltaje y el flujo deben ajustarse para mantener un proceso estable, llevando a cabo un diseño de experimento que permitiría dentro de los límites estudiados saber antes de comenzar el proceso las condiciones óptimas gracias a los modelos obtenidos.

- Se ha determinado que los diámetros obtenidos en el rango estudiado varían entre los 700 y los 1500 nm, mostrando una dependencia con la concentración total de la disolución y la proporción de PCL.
- El programa ImageJ y el algoritmo DiameterJ han permitido obtener distribuciones de diámetros de distintas mallas electrohiladas, observando que para la resina EEC se obtiene una distribución con dos poblaciones muy diferenciadas mientras que para la resina DGEBA la distribución de diámetros es más homogénea.
- El estudio de la morfología cristalina ha revelado que las nanofibras obtenidas presentan una estructura cristalina tipo Shish-Kebab debido al alto grado de estiramiento que se produce durante el proceso. Esta morfología puede explicar la resistencia a los disolventes que han presentado las mallas en comparación con los filmes.
- Empleando un montaje que integra la lámpara ultravioleta, y gracias al uso de un colector rotatorio, se ha logrado llevar a cabo el fotocurado durante el proceso de recogida de las mallas. Además, variando la velocidad de rotación se ha logrado cierta orientación en la disposición de las fibras.
- Los estudios de la memoria de forma han revelado que las mallas electrohiladas presentan unos valores superiores tanto de fijación como de recuperación para un ensayo de memoria de forma en tensión en un

DMA. Al igual que con los filmes, las mezclas con la resina DGEBA presentan mejores valores de fijación y de recuperación que las mezclas con la resina cicloalifática.

3.7 REFERENCIAS

1. Tiwari, J. N., Tiwari, R. N., Kim, K. S. Zero-dimensional, one-dimensional, two-dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices. *Progress in Materials Science* **2012**, *57*, 724–803.
2. Anka, F. H., Balkus, K. J. Novel nanofiltration hollow fiber membrane produced via electrospinning. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2013**, *52*, 3473–3480.
3. Ma, W., Zhang, Q., Hua, D., Xiong, R., Zhao, J., Rao, W., Huang, S., Zhan, X., et al. Electrospun fibers for oil-water separation. *RSC Advances* **2016**, *6*, 12868–12884.
4. Ramaseshan, R., Sundarrajan, S., Liu, Y., Barhate, R. S., Lala, N. L., Ramakrishna, S. Functionalized polymer nanofibre membranes for protection from chemical warfare stimulants. *Nanotechnology* **2006**, *17*, 2947–2953.
5. Tipduangta, P., Belton, P., Fábíán, L., Wang, L. Y., Tang, H., Eddleston, M., Qi, S. Electrospun Polymer Blend Nanofibers for Tunable Drug Delivery: The Role of Transformative Phase Separation on Controlling the Release Rate. *Molecular Pharmaceutics* **2016**, *13*, 25–39.
6. Khalf, A., Madihally, S. V. Recent advances in multiaxial electrospinning for drug delivery. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* **2017**, *112*, 1–17.
7. Gautam, S., Dinda, A. K., Mishra, N. C. Fabrication and characterization of PCL/gelatin composite nanofibrous scaffold for tissue engineering applications by electrospinning method. *Materials Science and Engineering C* **2013**, *33*, 1228–1235.
8. Repanas, A., Andriopoulou, S., Glasmacher, B. The significance of

electrospinning as a method to create fibrous scaffolds for biomedical engineering and drug delivery applications. *Journal of Drug Delivery Science and Technology* **2016**, *31*, 137–146.

9. Luo, C. J., Stoyanov, S. D., Stride, E., Pelan, E., Edirisinghe, M. Electrospinning versus fibre production methods: From specifics to technological convergence. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 4708–4735.
10. Formhals, A. Process and apparatus for preparing artificial threads. US Patent 1975504, 1934.
11. Doshi, J., Reneker, D. H. Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. *Journal of Electrostatics* **1995**, *35*, 151–160.
12. Srinivasan, G., Reneker, D. H. Structure and morphology of small diameter electrospun aramid fibers. *Polymer International* **1995**, *36*, 195–201.
13. Tapia-Hernández, J. A., Torres-Chávez, P. I., Ramírez-Wong, B., Rascón-Chu, A., Plascencia-Jatomea, M., Barreras-Urbina, C. G., Rangel-Vázquez, N. A., Rodríguez-Félix, F. Micro- and Nanoparticles by Electrospray: Advances and Applications in Foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2015**, *63*, 4699–4707.
14. Bhardwaj, N., Kundu, S. C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances* **2010**, *28*, 325–347.
15. Shenoy, S. L., Bates, W. D., Frisch, H. L., Wnek, G. E. Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: Good solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit. *Polymer* **2005**, *46*, 3372–3384.
16. Kenawy, E. R., Layman, J. M., Watkins, J. R., Bowlin, G. L., Matthews, J. A., Simpson, D. G., Wnek, G. E. Electrospinning of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) fibers. *Biomaterials* **2003**, *24*, 907–913.
17. Taylor, G. Disintegration of water drops in an electric field. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1964**, *280*, 383–397.
18. Shin, Y. M., Hohman, M. M., Brenner, M. P., Rutledge, G. C.

- Experimental characterization of electrospinning: The electrically forced jet and instabilities. *Polymer* **2001**, *42*, 09955–09967.
19. Kulicke, W. M., Kniewske, R. The shear viscosity dependence on concentration, molecular weight, and shear rate of polystyrene solutions. *Rheologica Acta* **1984**, *23*, 75–83.
 20. Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J., Harris, D., Beck Tan, N. C. The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles. *Polymer* **2001**, *42*, 261–272.
 21. He, J. H., Wan, Y. Q., Yu, J. Y. Effect of Concentration on Polyacrylonitrile (PAN) Nanofibers. *Fibers and Polymers* **2008**, *9*, 140–142.
 22. Kanjanapongkul, Kobsak Wongsasulak, Saowakon Yoovidhya, T. Investigation and Prevention of Clogging During Electrospinning of Zein Solution. *Journal of Applied Polymer Science* **2010**, *118*, 1821–1829.
 23. Son, W. K., Youk, J. H., Lee, T. S., Park, W. H. The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers. *Polymer* **2004**, *45*, 2959–2966.
 24. Klairutsamee, W., Supaphol, P., Jangchud, I. Electrospinnability of poly(butylene succinate): Effects of solvents and organic salt on the fiber size and morphology. *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, *132*, 42716–42727.
 25. Fong, H., Chun, I., Reneker, D. H. Beaded nanofibers formed during electrospinning. *Polymer* **1999**, *40*, 4585–4592.
 26. Song, J. H., Kim, H. E., Kim, H. W. Production of electrospun gelatin nanofiber by water-based co-solvent approach. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **2008**, *19*, 95–102.
 27. Pattamaprom, C., Hongrojjanawiwat, W., Koombhongse, P., Supaphol, P., Jarusuwannapoo, T., Rangkupan, R. The influence of solvent properties and functionality on the electrospinnability of polystyrene nanofibers. *Macromolecular Materials and Engineering* **2006**, *291*, 840–847.
 28. Yuan, X. Y., Zhang, Y. Y., Dong, C., Sheng, J. Morphology of ultrafine

- polysulfone fibers prepared by electrospinning. *Polymer International* **2004**, *53*, 1704–1710.
29. Zargham, S., Bazgir, S., Tavakoli, A., Rashidi, A. S., Damerchely, R. The effect of flow rate on morphology and deposition area of electrospun nylon 6 nanofiber. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics* **2012**, *7*, 42–49.
 30. Fallahi, D., Rafizadeh, M., Mohammadi, N., Vahidi, B. Effect of applied voltage on jet electric current and flow rate in electrospinning of polyacrylonitrile solutions. *Polym International* **2008**, *57*, 1363–1368.
 31. Hekmati, A. H., Rashidi, A., Ghazisaeidi, R., Drean, J. Y. Effect of needle length, electrospinning distance, and solution concentration on morphological properties of polyamide-6 electrospun nanowebs. *Textile Research Journal* **2013**, *83*, 1452–1466.
 32. De Vrieze, S., Van Camp, T., Nelvig, A., Hagström, B., Westbroek, P., De Clerck, K. The effect of temperature and humidity on electrospinning. *Journal of Materials Science* **2009**, *44*, 1357–1362.
 33. Casper, C. L., Stephens, J. S., Tassi, N. G., Chase, D. B., Rabolt, J. F. Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: Effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process. *Macromolecules* **2004**, *37*, 573–578.
 34. Tripatanasuwan, S., Zhong, Z., Reneker, D. H. Effect of evaporation and solidification of the charged jet in electrospinning of poly(ethylene oxide) aqueous solution. *Polymer* **2007**, *48*, 5742–5746.
 35. Teo, W.-E., Inai, R., Ramakrishna, S. Technological advances in electrospinning of nanofibers. *Science and Technology of Advanced Materials* **2011**, *12*, 013002.
 36. Jalili, R., Morshed, M., Ravandi, S. A. H. Fundamental parameters affecting electrospinning of PAN nanofibers as uniaxially aligned fibers. *Journal of Applied Polymer Science* **2006**, *101*, 4350–4357.
 37. Li, D., Wang, Y., Xia, Y. Electrospinning Nanofibers as Uniaxially Aligned Arrays and Layer-by-Layer Stacked Films. *Advanced Materials* **2004**, *16*, 361–366.
 38. Xu, C. Y., Inai, R., Kotaki, M., Ramakrishna, S. Aligned biodegradable

- nanofibrous structure: A potential scaffold for blood vessel engineering. *Biomaterials* **2004**, *25*, 877–886.
39. Merlettini, A., Pandini, S., Agnelli, S., Gualandi, C., Paderni, K., Messori, M., Toselli, M., Focarete, M. L. Facile fabrication of shape memory poly(ϵ -caprolactone) non-woven mat by combining electrospinning and sol–gel reaction. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 43964–43974.
 40. Ki, C. S., Kim, J. W., Hyun, J. H., Lee, K. H., Hattori, M., Rah, D. K., Park, Y. H. Electrospun Three-dimensional Silk Fibroin Nanofibrous Scaffold. *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *106*, 3922–3928.
 41. Díaz, J. E., Fernández-Nieves, A., Barrero, A., Márquez, M., Loscertales, I. G. Fabrication of structured micro and nanofibers by coaxial electrospinning. *Journal of Physics: Conference Series* **2008**, *127*, 12008–12016.
 42. Yarin, A. L. Coaxial electrospinning and emulsion electrospinning of core-shell fibers. *Polymers for Advanced Technologies* **2011**, *22*, 310–317.
 43. Li, D., Xia, Y. Direct fabrication of composite and ceramic hollow nanofibers by electrospinning. *Nano Letters* **2004**, *4*, 933–938.
 44. Loscertales, I. G., Barrero, A., Márquez, M., Spretz, R., Velarde-Ortiz, R., Larsen, G. Electrically Forced Coaxial Nanojets for One-Step Hollow Nanofiber Design. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 5376–5377.
 45. Bjorge, D., Daels, N., De Vrieze, S., Dejans, P., Van Camp, T., Audenaert, W., Hogie, J., Westbroek, P., et al. Performance assessment of electrospun nanofibers for filter applications. *Desalination* **2009**, *249*, 942–948.
 46. Birjandi Nejad, H., Robertson, J. M., Mather, P. T. Interwoven polymer composites via dual-electrospinning with shape memory and self-healing properties. *MRS Communications* **2015**, *5*, 211–221.
 47. Robertson, J. M., Birjandi Nejad, H., Mather, P. T. Dual-spun shape memory elastomeric composites. *ACS Macro Letters* **2015**, *4*, 436–440.
 48. Soldate, P., Fan, J. Controlled deposition of electrospun nanofibers by electrohydrodynamic deflection. *Journal of Applied Physics* **2019**, *125*,

54901–54915.

49. Deitzel, J. M., Kleinmeyer, J. D., Hirvonen, J. K., Beck Tan, N. C. Controlled deposition of electrospun poly(ethylene oxide) fibers. *Polymer* **2001**, *42*, 8163–8170.
50. Cui, X., Li, L., Xu, F. Controlled assembly of poly(vinyl pyrrolidone) fibers through an electric-field-assisted electrospinning method. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* **2011**, *103*, 167–172.
51. Persano, L., Camposeo, A., Tekmen, C., Pisignano, D. Industrial upscaling of electrospinning and applications of polymer nanofibers: A review. *Macromolecular Materials and Engineering* **2013**, *298*, 504–520.
52. Yu, M., Dong, R. H., Yan, X., Yu, G. F., You, M. H., Ning, X., Long, Y. Z. Recent Advances in Needleless Electrospinning of Ultrathin Fibers: From Academia to Industrial Production. *Macromolecular Materials and Engineering* **2017**, *302*, 1–19.
53. Xue, J., Wu, T., Dai, Y., Xia, Y. Electrospinning and Electrospun Nanofibers: Methods, Materials, and Applications. **2019**, *119*, 5298–5415.
54. Hotaling, N. A., Bharti, K., Kriel, H., Simon, C. G. DiameterJ: A validated open source nanofiber diameter measurement tool. *Biomaterials* **2015**, *61*, 327–338.
55. Qin, X., Wu, D. Effect of different solvents on poly(caprolactone) (PCL) electrospun nonwoven membranes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2012**, *107*, 1007–1013.
56. Zong, X., Kim, K., Fang, D., Ran, S., Hsiao, B. S., Chu, B. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer* **2002**, *43*, 4403–4412.
57. Changsarn, S., Mendez, J. D., Weder, C., Supaphol, P. Morphology and photophysical properties of electrospun light-emitting polystyrene/poly-(p-phenylene ethynylene) fibers. *Macromolecular Materials and Engineering* **2008**, *293*, 952–963.
58. Du, L., Xu, H., Zhang, Y., Zou, F. Electrospinning of polycaprolactone nanofibers with DMF additive: The effect of solution proprieties on jet

- perturbation and fiber morphologies. *Fibers and Polymers* **2016**, *17*, 751–759.
59. Ruiter, F. A. A., Alexander, C., Rose, F. R. A. J., Segal, J. I. A design of experiments approach to identify the influencing parameters that determine poly-D,L-lactic acid (PDLLA) electrospun scaffold morphologies. *Biomedical Materials (Bristol)* **2017**, *12*, 55009–55020.
 60. Svinterikos, E., Zuburtikudis, I. Tailor-Made Electrospun Nanofibers of Biowaste Lignin/Recycled Poly(Ethylene Terephthalate). *Journal of Polymers and the Environment* **2017**, *25*, 465–478.
 61. Abbaspour, M., Makhmalzadeh, B. S., Rezaee, B., Shoja, S., Ahangari, Z. Evaluation of the antimicrobial effect of chitosan/polyvinyl alcohol electrospun nanofibers containing mafenide acetate. *Jundishapur Journal of Microbiology* **2015**, *8*, 24239–24245.
 62. Nonato, R. C., Morales, A. R., Vieira, A. F. M., Nista, S. V. G., Mei, L. H. I., Bonse, B. C. Solution parameters in the manufacture of ceramic ZnO nanofibers made by electrospinning. *Applied Physics A* **2016**, *122*, 1–11.
 63. Gu, S. Y., Ren, J., Vancso, G. J. Process optimization and empirical modeling for electrospun polyacrylonitrile (PAN) nanofiber precursor of carbon nanofibers. *European Polymer Journal* **2005**, *41*, 2559–2568.
 64. Demir, M. M., Yilgor, I., Yilgor, E., Erman, B. Electrospinning of polyurethane fibers. *Polymer* **2002**, *43*, 3303–3309.
 65. Pillay, V., Dott, C., Choonara, Y. E., Tyagi, C., Tomar, L., Kumar, P., Du Toit, L. C., Ndesendo, V. M. K. A review of the effect of processing variables on the fabrication of electrospun nanofibers for drug delivery applications. *Journal of Nanomaterials* **2013**, *2013*, 1–22.
 66. Buruaga, L., Gonzalez, A., Iruin, J. J. Electrospinning of poly (2-ethyl-2-oxazoline). *Journal of Materials Science* **2009**, *44*, 3186–3191.
 67. Malašauskienė, J., Milašius, R., Kuchanauskaitė, E. Possibilities for the estimation of electrospun nanofibre diameter distribution by normal (Gaussian) distribution. *Fibres and Textiles in Eastern Europe* **2016**, *24*, 23–28.

68. Huang, Z. M., Zhang, Y. Z., Kotaki, M., Ramakrishna, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology* **2003**, *63*, 2223–2253.
69. Li, Z., Wang, C. Effects of Working Parameters on Electrospinning. En *One-Dimensional Nanostructures*; Springer: Berlín, **2013**; 15–29.
70. Monks, A. W., White, H. M., Bassett, D. C. On shish-kebab morphologies in crystalline polymers. *Polymer* **1996**, *37*, 5933–5936.
71. Bingbing, W., Bing, L., Jie, X., Li, C. Y. Hierarchically ordered polymer nanofibers via electrospinning and controlled polymer crystallization. *Macromolecules* **2008**, *41*, 9516–9521.
72. Lim, C. T., Tan, E. P. S., Ng, S. Y. Effects of crystalline morphology on the tensile properties of electrospun polymer nanofibers. *Applied Physics Letters* **2008**, *92*, 2006–2009.
73. Yoshioka, T., Dersch, R., Tsuji, M., Schaper, A. K. Orientation analysis of individual electrospun PE nanofibers by transmission electron microscopy. *Polymer* **2010**, *51*, 2383–2389.
74. Chen, X., Dong, B., Wang, B., Shah, R., Li, C. Y. Crystalline block copolymer decorated, hierarchically ordered polymer nanofibers. *Macromolecules* **2010**, *43*, 9918–9927.
75. Wang, X., Zhao, H., Turng, L. S., Li, Q. Crystalline morphology of electrospun poly(ϵ -caprolactone) (PCL) nanofibers. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2013**, *52*, 4939–4949.
76. Dargazany, R., Khiêm, V. N., Poshtan, E. A., Itskov, M. Constitutive modeling of strain-induced crystallization in filled rubbers. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics* **2014**, *89*, 1–12.
77. Xu, J. Z., Li, Y., Li, Y. K., Chen, Y. W., Wang, R., Liu, G., Liu, S. M., Ni, H. W., et al. Shear-induced stereocomplex cylindrites in polylactic acid racemic blends: Morphology control and interfacial performance. *Polymer* **2018**, *140*, 179–187.
78. Barrer, R. M. Diffusivities in glassy polymers for the dual mode sorption model. *Journal of Membrane Science* **1984**, *18*, 25–35.
79. Lan, X., Liu, Y., Lv, H., Wang, X., Leng, J., Du, S. Fiber reinforced

- shape-memory polymer composite and its application in a deployable hinge. *Smart Materials and Structures* **2009**, *18*, 24002–24008.
80. Iyengar, P. K., Bhat, K. A., Sangeetha, D., Moorthy, T. V. Polymethyl methacrylate nanofiber-reinforced epoxy composite for shape-memory applications. *High Performance Polymers* **2013**, *25*, 1000–1006.
 81. Liu, Y., Han, C., Tan, H., Du, X. Thermal, mechanical and shape memory properties of shape memory epoxy resin. *Materials Science and Engineering A* **2010**, *527*, 2510–2514.
 82. Budun, S., İsgören, E., Erdem, R., Yüksek, M. Morphological and mechanical analysis of electrospun shape memory polymer fibers. *Applied Surface Science* **2016**, *380*, 294–300.

CAPÍTULO 4

LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

4.1 Manufactura aditiva	207
4.1.1 Introducción.....	207
4.1.2 Impresión mediante electrohilado en fundido	212
4.2 Filmes con triple memoria de forma	221
4.2.1 Obtención y caracterización de filmes DGEBA/PCL/Ecoflex	222
4.2.2 Caracterización del proceso de triple memoria de forma	229
4.3 Conclusiones.....	235
4.4 Referencias	236

Dentro de este capítulo se discutirán las posibilidades de emplear el electrohilado en fundido como un proceso de manufactura aditiva para procesar las mezclas DGEBA/PCL y obtener fibras con memoria de forma. También se analizará la posibilidad de obtener materiales con triple memoria de forma añadiendo un nuevo poliéster semicristalino a las mezclas preparadas a lo largo de esta tesis. Gracias a la incorporación de este polímero, el material fotocurado presenta dos temperaturas de fusión que pueden servir de distintas temperaturas de activación y así programar más de una forma temporal.

4.1 MANUFACTURA ADITIVA

4.1.1 Introducción

Las técnicas de manufactura aditiva, comúnmente conocidas como impresión 3D, son una potente herramienta para construir objetos en tres dimensiones de una manera rápida y sin necesidad de emplear moldes o un proceso de mecanizado, ya sean materiales metálicos¹, cerámicos² o poliméricos³. Estas técnicas se basan en construir los objetos deseados a base de depositar sucesivas capas transversales, calculadas gracias a un modelo 3D digital del material que se desea obtener⁴.

El proceso de manufactura aditiva más conocido es el modelado por deposición fundida (FDM) y está basado en la extrusión de un material polimérico termoplástico, normalmente alimentado en forma de filamento, por una boquilla estrecha⁵. Debido a que el equipamiento necesario es relativamente barato, y que existen modelos de código abierto para imprimir las piezas necesarias para montar una impresora, este tipo de manufactura aditiva ha

crecido en popularidad y reconocimiento y ha llegado incluso a hacerse un hueco en el mercado de consumo^{6,7}. Sin embargo, la impresión 3D no termina ahí, y existen otras variantes que no se basan en la extrusión de un filamento. La estereolitografía (SLA), por ejemplo, parte de un baño líquido de una resina fotopolimerizable y mediante la irradiación de un láser se crean las capas transversales^{8,9}. Una vez creada una capa, el material se desplaza lo suficiente como para dejar espacio para crear la siguiente capa. Otro ejemplo de impresión 3D consiste en el sinterizado selectivo por láser (SLS), donde el calor generado por un láser produce la fusión entre las partículas en polvo para ir creando las sucesivas capas del material¹⁰. En la Figura 4.1 se recogen los esquemas del proceso para las tres tecnologías discutidas anteriormente.

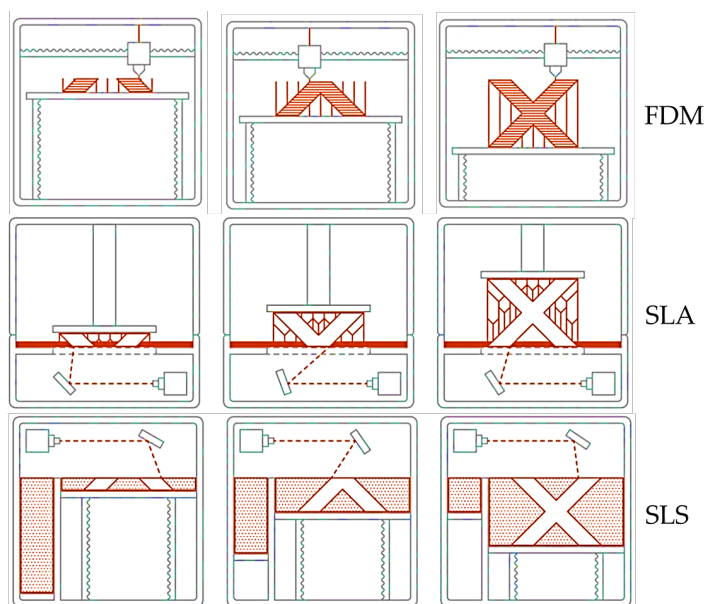


Figura 4.1 Procesos de manufactura aditiva más representativos (fuente: All3DP).

En los últimos años, gracias al creciente interés por estas técnicas y a los avances en el campo de los polímeros inteligentes, se ha llegado a acuñar un nuevo término: impresión 4D¹¹. Este término hace referencia a la posibilidad de imprimir un material en 3D que posea, por ejemplo, memoria de forma, y que posteriormente al aplicar un estímulo cambie sus dimensiones o su estructura^{12,13}. Ge *et al.*¹⁴, por ejemplo, emplearon un proceso de estereolitografía partiendo de monómeros acrílicos para construir distintas estructuras que posteriormente son capaces de cambiar su morfología al aplicar temperatura (Figura 4.2). Además, empleando varias cubetas con distintas composiciones de monómeros acrílicos fueron capaces de crear piezas multicomponente con múltiple memoria de forma.

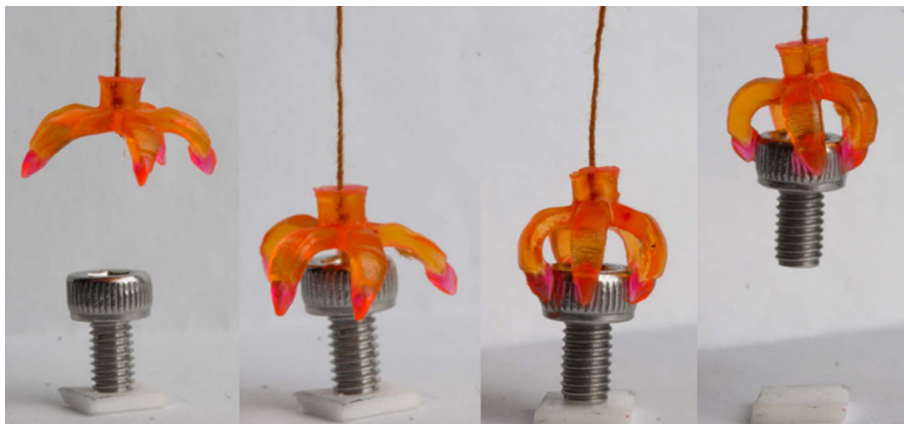


Figura 4.2 Pinza creada mediante estereolitografía con memoria de forma a partir de copolímeros acrílicos¹⁴.

Centrando la atención de las capacidades de la manufactura aditiva en lo relativo a la morfología de las piezas fabricadas, la obtención de mallas poro-

sas mediante impresión 3D es muy interesante para campos como la ingeniería de tejidos o la fabricación de membranas y filtros^{15,16}. La técnica FDM es la técnica más barata y extendida, pero existen ciertas limitaciones a la hora de obtener una elevada porosidad por medio de la impresión de fibras de diámetros cada vez menores: la boquilla de la impresora determina el diámetro final, y cuanto menor es su diámetro, mayor es la degradación que puede producirse en el polímero por fricción. Así, los diámetros que pueden conseguirse por FDM son del orden de 100-500 μm ¹⁵.

Mediante electrohilado en disolución, como se ha visto en el capítulo anterior, los diámetros que se obtienen son mucho menores. Sin embargo, debido a las inestabilidades que se producen en el flujo de camino al colector, en este proceso no puede controlarse la deposición de las fibras como sí puede lograrse en la FDM.

Una variedad del electrohilado, el electrohilado en fundido, da lugar a fibras de unos diámetros superiores (5-50 μm)¹⁷ trabajando con polímeros en estado fundido y no en disolución, pero presenta una característica que si la hace viable como técnica apta para la manufactura aditiva: al no haber disolvente se puede trabajar con una distancia entre el colector y el capilar mucho menor y no se producen las inestabilidades que tienen lugar en el proceso de electrohilado en disolución¹⁸. Así, el polímero se alimenta, ya sea en forma de filamentos o como granza, a través de una boquilla termostatizada que se encuentra conectada a una fuente de alto voltaje. A la salida del polímero por esta boquilla el campo eléctrico estira el material fundido, que se recoge en un colector conectado a tierra. Moviendo el colector o la boquilla en los ejes

x, y, z con una velocidad suficiente se puede conseguir depositar estas fibras de manera ordenada¹⁹. El esquema de este dispositivo se muestra en la Figura 4.3.

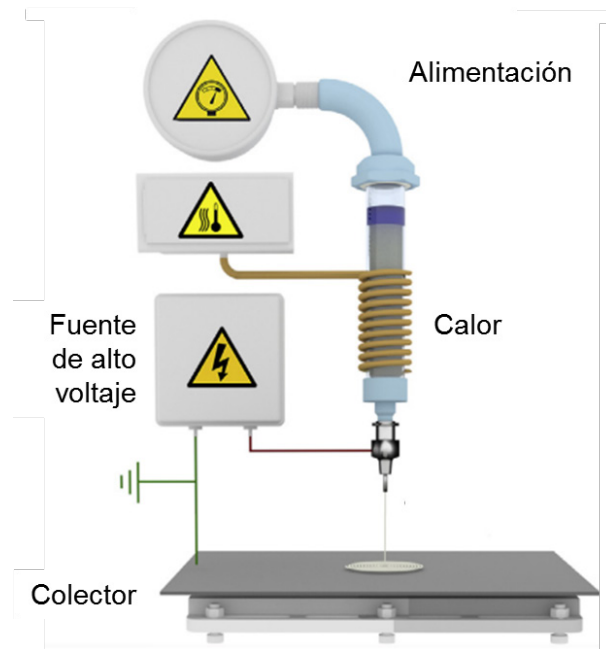


Figura 4.3 Esquema de un dispositivo de electrohilado en fundido²⁰.

Como se puede observar, el proceso de electrohilado en fundido es muy similar a la impresión 3D por FDM, salvo por la adición del campo eléctrico. Este campo provoca una elongación del flujo desde el capilar hasta llegar al colector, de manera que se obtienen diámetros más finos que si solo se emplease la boquilla para ajustar este diámetro, evitando el problema de la degradación del polímero en la boquilla por emplear diámetros pequeños. Así, los diámetros obtenidos por electrohilado en fundido son hasta un orden de magnitud inferiores a los obtenidos por FDM.

En la Figura 4.4 se puede observar un ejemplo de las morfologías obtenidas por electrohilado en fundido reportadas en la literatura por Brown *et al.*²¹ tras procesar por esta técnica PCL con un peso molecular de 50 kDa. Se puede observar que, a diferencia de las fibras recogidas por electrohilado en disolución, estas mallas electrohiladas en fundido pueden depositarse en patrones que presenten un alto grado de ordenación.

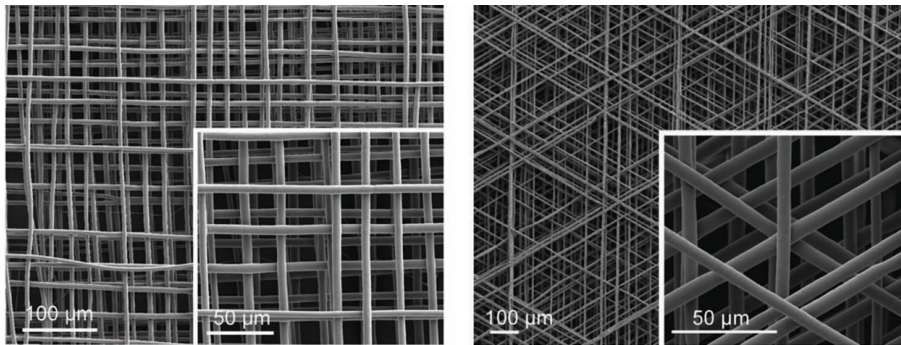


Figura 4.4 Mallas de PCL obtenidas por electrohilado en fundido²¹.

Debido al creciente interés que ha suscitado la impresión 3D, la impresión de polímeros con memoria de forma y la impresión de fibras de una manera controlada, en el apartado siguiente se valorará la posibilidad de procesar las mezclas estudiadas en los capítulos anteriores mediante electrohilado en fundido.

4.1.2 Impresión mediante electrohilado en fundido

Para llevar a cabo un proceso de electrohilado en fundido para las mezclas DGEBA/PCL estudiadas anteriormente, en un primer momento es necesario obtener estas mezclas en masa, sin emplear disolvente. Para ello, en un reactor de 250 mL equipado con un agitador mecánico se mezclaron a 80 °C la

resina DGEBA con la cantidad de iniciadores empleada (1% molar). Tras 1 hora de agitación a 200 rpm en ausencia de luz, se añadió la PCL y se elevó la temperatura de mezcla hasta 120 °C manteniendo la agitación durante 2 horas más. Esta mezcla (50% DGEBA 50% PCL en peso) se extrajo del reactor y se depositó entre papeles sulfurados para dejarla enfriar. Tras ello se obtuvieron planchas de material con un espesor de 1-2 cm que posteriormente se procesaron en forma de filamentos gracias a una mini extrusora (Haake MiniLab, ThermoFisher Scientific) a una temperatura de 60 °C con una velocidad de tornillo de 20 rpm y empleando un diámetro de salida de 1,5 mm. En la Figura 4.5 se puede observar una fotografía de los filamentos obtenidos.



Figura 4.5 Fotografía de uno de los filamentos DGEBA/PCL 50/50 obtenidos.

Estos filamentos se almacenaron en ausencia de luz para evitar cualquier posible iniciación. Para procesarlos mediante electrohilado en fundido se em-

pleó un equipo Novaspider ProLab3D desarrollado por Nanogune y con capacidad de trabajar en un rango de temperaturas hasta 350 °C y con un voltaje máximo de 10 kV. La velocidad máxima en el eje x-y es de 24000 mm/min.

En la Figura 4.6 se puede observar un ejemplo de la morfología que se puede obtener mediante este proceso. A simple vista se puede apreciar el patrón llevado a cabo durante la impresión, consistente en una cuadrícula.

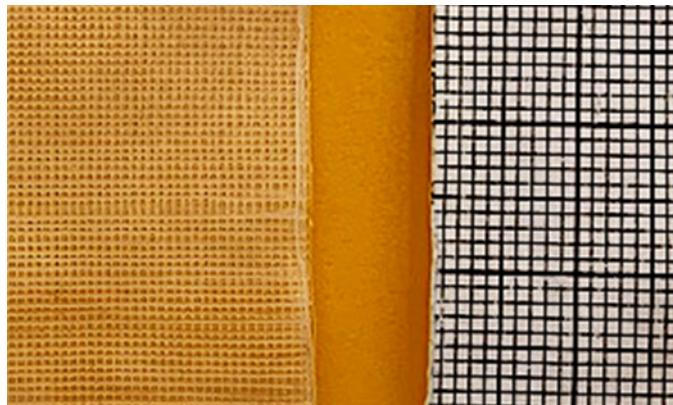


Figura 4.6 Fotografía de una malla obtenida por electrohilado en fundido para una mezcla DGEBA/PCL 50/50 junto a un fragmento de papel milimetrado.

Se analizaron dos condiciones de impresión diferentes: por un lado, la malla A se procesó a 125 °C, 10 kV, 3 cm de separación entre el cabezal y el colector y con una velocidad del cabezal de 200 mm/s. La malla B se procesó a 130 °C, 10 kV, 3 cm de separación y una velocidad de 200 mm/s. El patrón que se empleó para ambas impresiones consistió en una retícula cuadrada con una separación de 200 μm entre cada fibra. Para analizar la calidad de las fibras obtenidas, ambas mallas se analizaron bajo el SEM. En la Figura 4.7 se

muestran las mallas electrohiladas en fundido para mezclas DGEBA/PCL 50/50 en ambas condiciones. Se puede observar que la malla A presenta unos diámetros inferiores, por lo que, si bien el patrón en ambas mallas es el mismo, en la malla B la separación entre las fibras es menor debido al mayor diámetro. Al ser mayor la temperatura de impresión en la malla B el polímero tarda más tiempo en cristalizar y por ello se observan unas fibras más gruesas y peor definidas²¹.

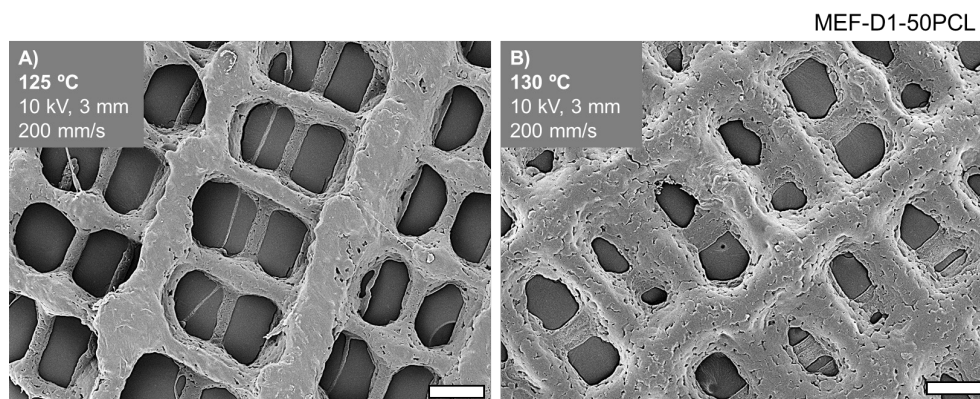


Figura 4.7 Imágenes SEM para mallas electrohiladas en fundido de muestras DGEBA/PCL 50/50 con distintos parámetros de impresión (escala: 200 μm).

En la Figura 4.8 se puede apreciar que los diámetros obtenidos por electrohilado en fundido son mucho mayores que por electrohilado en disolución. Para la malla A se obtienen unos diámetros cercanos a los 50 μm , muy superiores a aquellos obtenidos previamente en el capítulo 3 por electrohilado en disolución que presentaban un valor medio en torno a 1 μm . La boquilla del equipo de impresión por electrohilado en fundido tiene un diámetro menor al del capilar empleado en el electrohilado en disolución (0,5 mm frente a 1,2

mm de la aguja empleada en el capítulo 3) por lo que la variación en los diámetros se corresponde principalmente a los factores diferenciadores entre ambos procesos. En el electrohilado en disolución se emplea disolvente, por lo que a un mismo caudal la cantidad de polímero final que se recoge es inferior que en caso del electrohilado en fundido en el cual todo el material acaba recogándose en el colector. Además, la distancia empleada en el electrohilado en disolución es notablemente mayor a la empleada en el electrohilado en fundido, por lo que se produce un mayor estirado de las fibras. Por último, la viscosidad del polímero fundido será mayor que aquella que muestre el polímero en disolución y por tanto el campo eléctrico estirará menos el flujo en el caso del electrohilado en fundido.

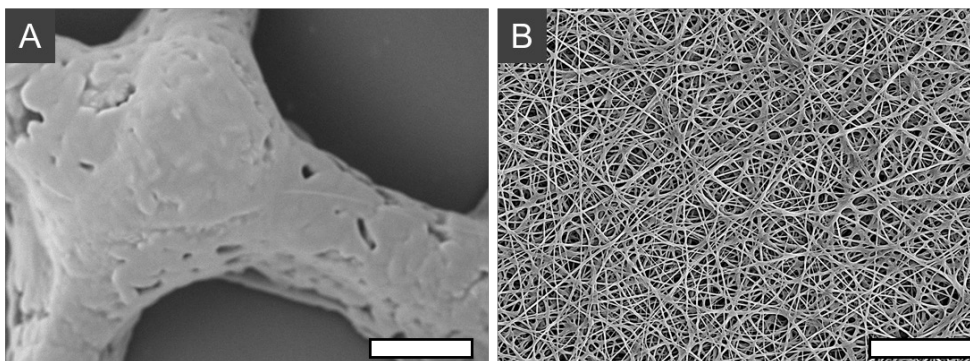


Figura 4.8 Imágenes SEM para mallas de mezclas DGEBA/PCL 50/50 procesadas mediante electrohilado en fundido (A) y electrohilado en disolución (B) (escala: 50 μm).

Una vez obtenidas las mallas mediante electrohilado en fundido, se procedió a evaluar si el fotocurado del material era posible y se conseguían replicar los resultados presentados por las mallas electrohiladas en disolución. Para

ello se analizó el grado de curado por FTIR-ATR y se estudiaron los cambios en la cristalinidad por DSC. En la Figura 4.9 se puede observar que tras el fotocurado de las mallas la banda a 915 cm^{-1} correspondiente al grupo epoxi de la resina DGEBA desaparece, indicando que la reacción de fotopolimerización ha tenido lugar. El grado de conversión que se calcula es del 95% por lo que la reacción tiene lugar en unas condiciones similares a las de filmes y fibras estudiados previamente.

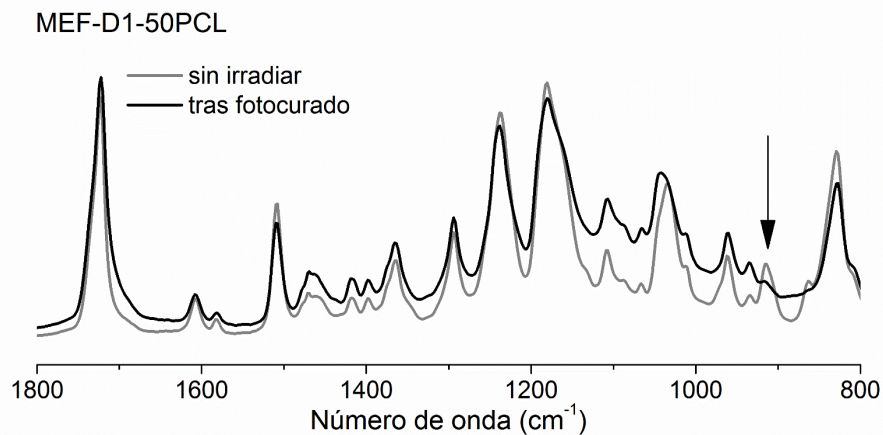


Figura 4.9 Espectros infrarrojos obtenidos por FTIR-ATR para mallas obtenidas por electrohilado en fundido de mezclas DGEBA/PCL 50/50 antes y después del proceso de fotopolimerización.

En cuanto a las temperaturas de fusión y cristalización de la PCL, así como su grado de cristalinidad, los resultados de la Figura 4.10 indican que al igual que ocurría con filmes y fibras, antes del curado tiene lugar una mezcla miscible entre la resina DGEBA y la PCL. Tras el fotocurado de las mallas obtenidas por electrohilado en fundido se observa una temperatura de fusión de la PCL de $53\text{ }^{\circ}\text{C}$, similar a la temperatura de la PCL de partida y a la de al

PCL en las nanofibras fotocuradas obtenidas por electrohilado en disolución. El grado de cristalinidad que se puede calcular a partir de la entalpía de fusión es del 29% en relación a la cantidad de PCL, similar al que presentaban las nanofibras electrohiladas en disolución (32%).

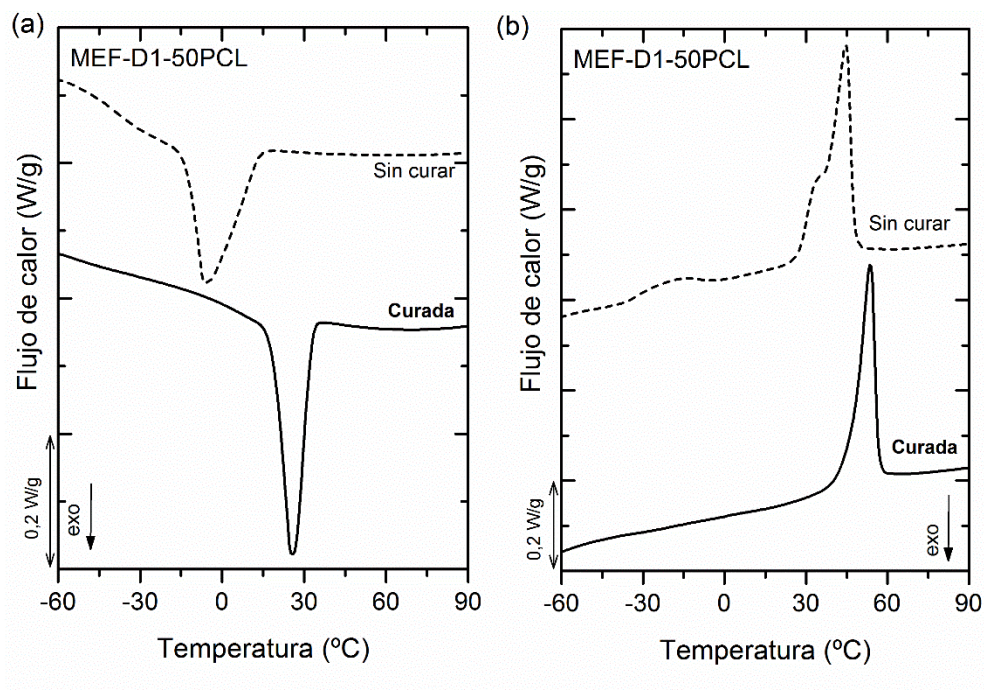


Figura 4.10 Barridos de enfriamiento por DSC para mallas electrohiladas en fundido de mezclas DGEBA/PCL 50/50 sin curar y curadas (a) y barridos de calentamiento tras el enfriamiento anterior (b).

Una vez se comprobó que las mallas obtenidas por electrohilado en fundido podían ser curadas tras el proceso y mostraban un comportamiento similar al de las mallas electrohiladas en disolución, se procedió a evaluar si presentaban memoria de forma o no. Para ello se realizaron únicamente ensayos cualitativos, sumergiendo las mallas en agua a 70 °C y programando una

forma temporal que se fijó enfriando a 0 °C y manteniendo la deformación. Tras ello, se observó si la malla era capaz de almacenar esta forma temporal, y posteriormente se sumergió en el mismo baño de agua a 70 °C libre de tensión para observar si recuperaba la forma original.

En la Figura 4.11 se muestran fotografías de este procedimiento, donde se parte de una forma original plana (Figura 4.11A) y tras sumergir la muestra a 70 °C aplicando una deformación helicoidal y enfriarla se fija una forma temporal B. Esta forma B es estable, y una vez que se sumerge la muestra libre de tensión a 70 °C se recupera la forma original.



Figura 4.11 Proceso de memoria de forma para una malla obtenida por electrohilado en fundido a partir de una mezcla DGEBA/PCL 50/50.

Se puede concluir por tanto que las mezclas DGEBA/PCL pueden ser procesadas mediante electrohilado en fundido sin emplear ningún disolvente, y las fibras obtenidas, si bien presentan un diámetro mayor que el de las nanofibras obtenidas por electrohilado en disolución, pueden ser recogidas de una manera controlada en un proceso de manufactura aditiva. Estas mallas presentan memoria de forma una vez se han fotocurado tras el proceso de recolección, al igual que las mallas del capítulo anterior.

El estudio realizado puede ser considerado una prueba de concepto de la capacidad de estos materiales para ser procesados mediante esta técnica. Sin

embargo, estos primeros resultados son prometedores y aún quedarían por explorar muchas facetas que permitirían mejorar las morfologías obtenidas.

Por último, los filamentos presentados en la Figura 4.5 se procesaron también mediante una impresora 3D convencional (Voladora NX, Tumaker) por FMD. En la Figura 4.12A se puede observar una fotografía de la pieza de prueba impresa. Esta pieza fue fotocurada tras el proceso de impresión y fue capaz de almacenar una forma temporal (B) y posteriormente recuperar la forma original (C). A la hora de obtener morfologías mayores (el ejemplo de la Figura 4.12 tiene una altura de 1 mm y un diámetro de 3 cm) sería necesario curar capa por capa de forma que se logre un curado completo en toda la pieza. Habría que considerar nuevas complicaciones como pueden ser acortar el tiempo de curado o calcular el grado de conversión necesario para que una capa se adhiera lo suficiente a la capa siguiente. Esta pequeña pieza muestra, sin embargo, que aún se podrían explorar otras aplicaciones de estas mezclas DGEBA/PCL fotocurables.

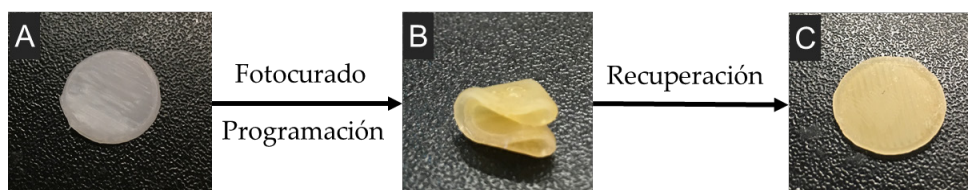


Figura 4.12 Fotografía de una pieza impresa en 3D por FDM para una mezcla DGEBA/PCL 50/50 (A), así como de una forma temporal fijada tras el fotocurado y tras el plegado a 70 °C y posterior enfriamiento (B) y de la forma recuperada libre de tensión a 70 °C (C).

4.2 FILMES CON TRIPLE MEMORIA DE FORMA

Una vez evaluada la posibilidad de emplear procesos de manufactura aditiva para procesar las mezclas DGEBA/PCL estudiadas en los capítulos anteriores, en este apartado se plantea la posibilidad de obtener filmes con triple memoria de forma añadiendo a la mezcla anterior otro poliéster semicristalino. Así, se pretende que no solo la PCL quede unida químicamente a la red termoestable, sino también el nuevo poliéster gracias a la reacción de transesterificación. Posteriormente, el nuevo proceso de fusión y cristalización que presenta la muestra permitirá que el material recupere la forma original de forma escalonada.

Como poliéster semicristalino añadido a la mezcla DGEBA/PCL se ha escogido un copoliéster de ácido adípico y ácido tereftálico con butanodiol (PBTA), suministrado por BASF bajo el nombre comercial Ecoflex® con un peso molecular promedio de 75 kDa en peso. Este polímero ha sido estudiado anteriormente por el grupo²², lo que facilitó su caracterización y su empleo en este estudio. La estructura de este polímero se presenta en la Figura 4.13. En el Anexo se recoge más información acerca de la caracterización de este polímero.

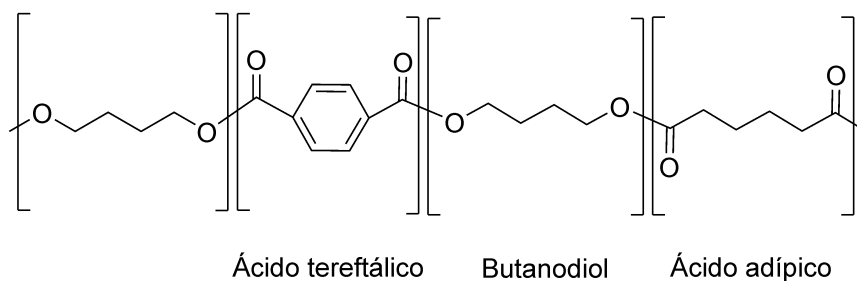


Figura 4.13 Estructura del Ecoflex.

De esta forma, primero se analizarán filmes de mezclas DGEBA/Ecoflex sin la presencia de la PCL, para estudiar el curado del material y si tiene lugar la reacción de transesterificación cuando la resina DGEBA se encuentra mezclada solo con el Ecoflex. Posteriormente, se evaluarán mezclas de la resina DGEBA con los dos polímeros semicristalinos, PCL y Ecoflex, caracterizando en un primer momento el curado que ha tenido lugar y finalmente analizando la capacidad de estas muestras de presentar triple memoria de forma.

4.2.1 Obtención y caracterización de filmes DGEBA/PCL/Ecoflex

Para este estudio se ha empleado únicamente la resina DGEBA, y todas las mezclas analizadas se han obtenido en forma de filmes a partir de un proceso de disolución-evaporación, al igual que se realizó en el capítulo 2. De esta forma, se han estudiado tres composiciones diferentes que se han preparado a partir de disoluciones de todos los componentes (DGEBA, PCL, Ecoflex y fotoiniciadores) al 5% en peso en cloroformo. Estas disoluciones se han dejado evaporar sobre moldes de teflón con un diámetro de 8 cm y una profundidad de 0,5 cm a temperatura ambiente y con una humedad del 30-50%, al igual que se realizó con los filmes analizados en el capítulo 2. Tras un día de evaporación los filmes (de un espesor en torno a los 300 μm) se fotocuraron 1 hora por cada cara, manteniendo el mismo procedimiento que en el capítulo 2. En la Tabla 4.1 se recogen las composiciones analizadas en este apartado.

Tabla 4.1 Formulaciones de mezclas DGEBA/PCL/Ecoflex estudiadas.

Nombre	DGEBA (% en peso)	Fotoiniciadores (sal yodo + DMPA)	PCL (% en peso)	Ecoflex (% en peso)
F-D1-50ECO	50	1% molar	0	50
F-D1-35ECO15PCL	50	1% molar	15	35
F-D1-25ECO25PCL	50	1% molar	25	25

Primero se analizaron filmes DGEBA/Ecoflex al 50/50 en peso y con un 1% molar de fotoiniciadores (F-D1-50ECO). Para comprobar el grado de curado que presentan estos filmes tras un fotocurado en las mismas condiciones que los filmes DGEBA/PCL anteriores, se estudiaron los espectros infrarrojos obtenidos por FTIR-ATR antes y después del curado. En la Figura 4.14 se puede apreciar que tras la irradiación disminuye la banda de 915 cm^{-1} debida al anillo oxirano, indicando que efectivamente la reacción de los grupos epoxi ha tenido lugar. En el caso de los filmes DGEBA/Ecoflex el grado de curado obtenido, calculado a partir de la ecuación 2.4, ha sido del 81%, inferior al observado en los filmes DGEBA/PCL con la misma cantidad de poliéster y misma cantidad de fotoiniciadores. Este valor puede indicar que la transesterificación ha sido menor por lo que la resina DGEBA puede ver su conversión frenada debido a una vitrificación del sistema a conversiones menores.

Además de analizar los espectros infrarrojos, también se llevaron a cabo estudios de calorimetría para los filmes DGEBA/Ecoflex antes y después del curado.

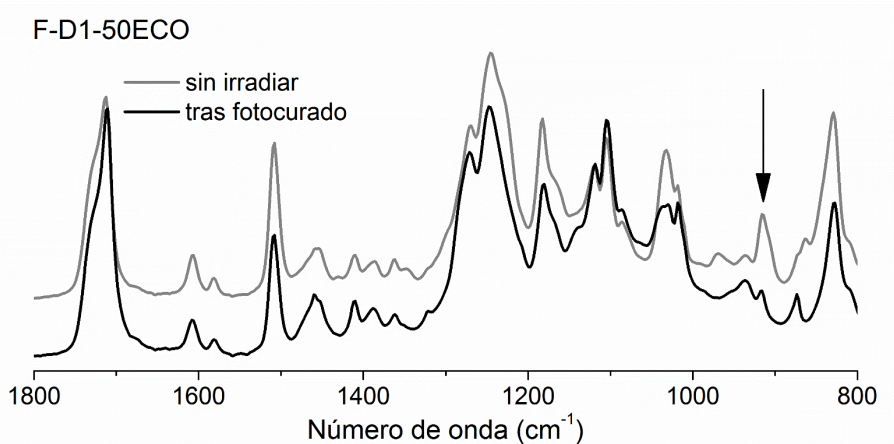


Figura 4.14 Espectros infrarrojos obtenidos por FTIR-ATR para muestras de DGEBA/Ecoflex antes y después del proceso de fotopolimerización.

De esta manera se puede analizar la cristalinidad de este poliéster y cómo se ve afectada por el fotocurado. En la Figura 4.15 se presentan los resultados de estos experimentos. Se puede apreciar que el Ecoflex de partida muestra una temperatura de cristalización a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una temperatura de fusión a $128\text{ }^{\circ}\text{C}$, con una temperatura de transición vítrea a $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$. En las mezclas con la resina DGEBA sin curar se observa que tanto la temperatura de cristalización como la de fusión disminuyen, al igual que sucedía con la PCL. Además, en el ciclo de calentamiento llevado a cabo tras borrar la historia térmica del material (Figura 4.15b) se observa para el filme DGEBA/Ecoflex sin curar que tiene lugar una cristalización en frío. Este fenómeno ocurre cuando el material no es capaz de cristalizar completamente durante el ciclo de enfriamiento, y al aumentar la temperatura durante el ciclo de calentamiento sí que cristaliza (pico exotérmico a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$) para posteriormente tener lugar la fusión²³. En

este caso esta cristalización en frío tiene lugar después de superar la temperatura de transición vítrea del material, que se encuentra en $-22\text{ }^{\circ}\text{C}$ para el filme sin curar.

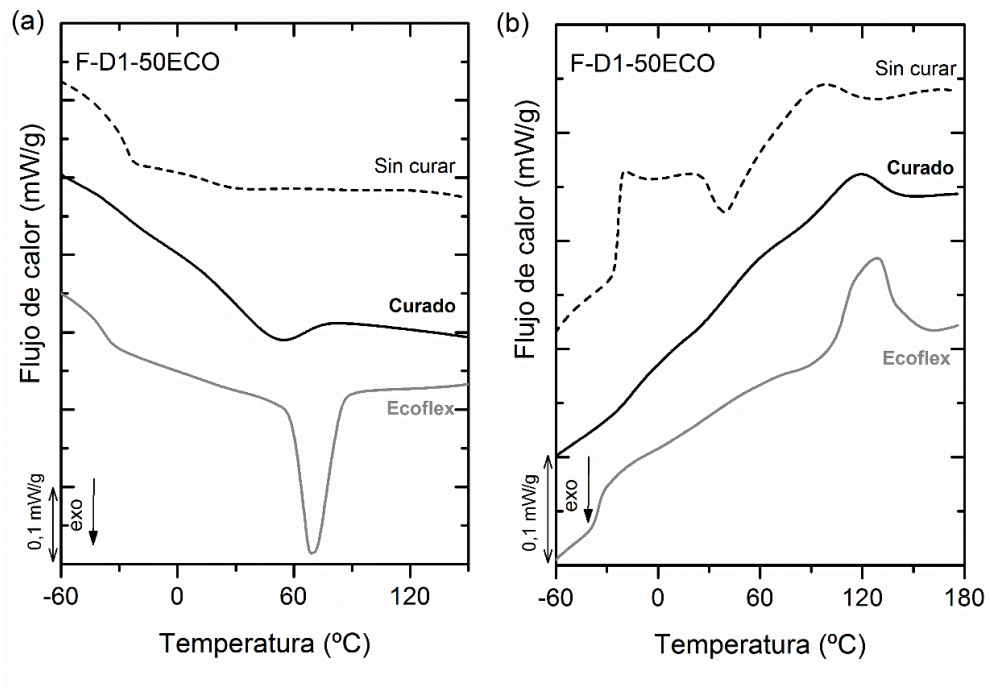


Figura 4.15 Barridos de enfriamiento por DSC para filmes DGEBA/Ecoflex 50/50 sin curar y curados, y también para el Ecoflex inicial (a) y barridos de calentamiento tras el enfriamiento anterior (b).

Tras el fotocurado, la temperatura de fusión del Ecoflex en los filmes con la resina DGEBA es muy similar a la del Ecoflex de partida. La entalpía de fusión que se calcula a partir de los resultados de DSC muestran una entalpía de $14\text{ J/g}_{\text{Ecoflex}}$ para el Ecoflex de partida y $9,8\text{ J/g}_{\text{Ecoflex}}$ para el filme fotocurado F-D1-50ECO. Esto indica que el material mantiene un 70% de la cristalinidad original del Ecoflex de partida.

A modo de resumen, la información obtenida a través de FTIR-ATR y DSC indica que el Ecoflex sufre un comportamiento similar a la PCL cuando se obtienen filmes con la resina DGEBA y se produce la fotopolimerización.

En la Tabla 4.2 se recogen el grado de conversión, el contenido en gel y el peso molecular de la parte soluble para los filmes analizados en este apartado que contienen DGEBA, PCL y Ecoflex.

Tabla 4.2. Conversión, contenido en gel y peso molecular de los extraídos.

Muestra	Conversión epoxi (%)	Contenido en gel (%)	M _n de la parte soluble (kDa PS)
F-D1-50ECO	81	77	18
F-D1-35ECO15PCL	85	82	14
F-D1-25ECO25PCL	86	87	14

Para el filme de resina DGEBA que solo contiene Ecoflex se observa que el contenido en gel también es inferior a su análogo con PCL, ya que el valor de 77% es inferior al 89% obtenido para un filme F-D1-50PCL. A medida que se aumenta la cantidad de PCL en las muestras, el valor de conversión epoxi y el contenido en gel aumentan. Esto parece indicar que cuando la PCL se encuentra presente en las mezclas, la reacción de transesterificación tiene una mayor presencia lo que acarrea que por un lado aumente el contenido en gel (más cantidad de poliéster queda unida a la estructura epoxi) y por otro lado la conversión también aumente al ser mayor la transferencia de cadena.

Los valores obtenidos para el peso molecular de la parte soluble tras la extracción confirman que para las muestras que solo contienen Ecoflex ha tenido lugar una transesterificación, ya que son notablemente inferiores al valor del Ecoflex de partida (37 kDa en patrón de PS). Los valores de pesos moleculares tras la extracción para las muestras de mezclas Ecoflex/PCL también muestran un descenso respecto al valor de partida (72 kDa en patrón de PS para la PCL original). En todos los casos el valor de polidispersidad se encuentra entre 1,8 y 2.

Uno de los requisitos para que estos filmes DGEBA/PCL/Ecoflex presenten triple memoria es que muestren dos temperaturas de fusión diferenciadas. Para analizar este comportamiento se llevaron a cabo también barridos de DSC para los filmes de los tres componentes. En la Figura 4.16 se puede observar que tanto el filme F-D1-35ECO15PCL como el filme F-D1-25ECO-25PCL presentan dos temperaturas de cristalización y dos temperaturas de fusión diferenciadas, lo que indica que ambos polímeros cristalizan por separado.

En la Tabla 4.3 se recogen los valores de temperatura de cristalización y de fusión para ambos polímeros semicristalinos, así como la entalpía de fusión que presentan normalizada respecto a la cantidad de polímero en cada filme. Se observa que a medida que aumenta la cantidad de PCL, el grado de cristalinidad que esta presenta aumenta, disminuyendo ligeramente el grado de cristalinidad del Ecoflex. También se aprecia que la temperatura de fusión de la PCL en los filmes con mayor cantidad de Ecoflex es algo inferior a la de la PCL de partida o a la de la PCL en los filmes F-D1-50PCL.

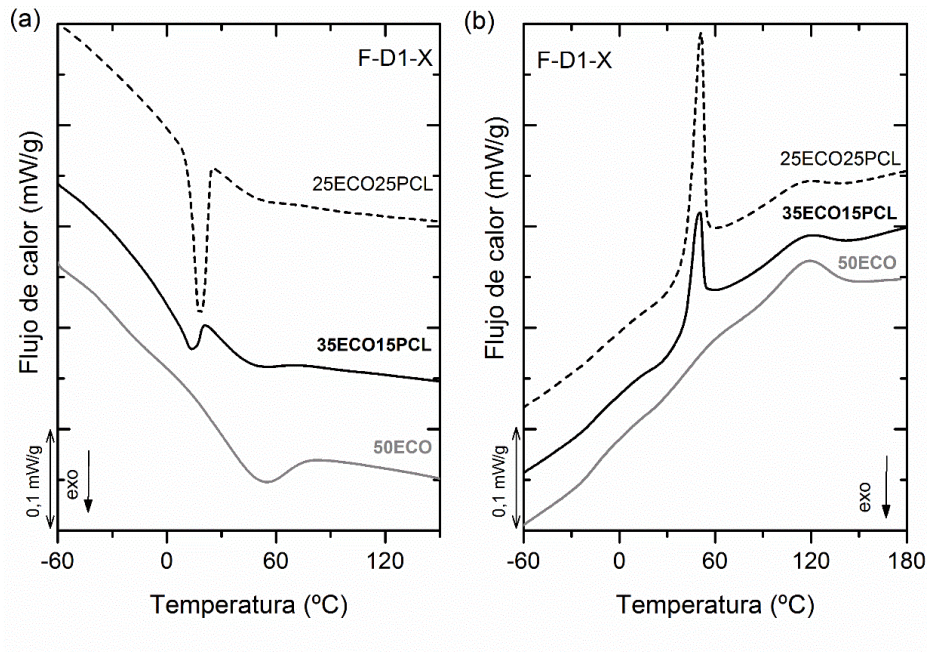


Figura 4.16 Barridos de enfriamiento por DSC para filmes fotocurados DGEBA/Ecoflex/PCL (a) y posteriores barridos de calentamiento (b).

Tabla 4.3 T_c , T_m y ΔH_m de los filmes DGEBA/Ecoflex/PCL tras el fotocurado.

Muestra	T_c	T_c	T_m	ΔH_m	T_m	ΔH_m
	PCL (°C)	Ecoflex (°C)	PCL (°C)	PCL (J/g _{PCL})	Ecoflex (°C)	Ecoflex (J/g _{ECOFLEX})
F-D1-50ECO	-	51	-	-	117	9,6
F-D1-35ECO15PCL	13	47	49	31	116	9,4
F-D1-25ECO25PCL	18	50	51	39	113	8,8
F-D1-50PCL	22	-	53	43	-	-

Tras la caracterización de estos filmes se ha determinado que al añadir un nuevo polímero semicristalino sigue teniendo lugar una reacción de transesterificación y tras el fotocurado se observan dos temperaturas de fusión claramente diferenciadas que pueden permitir que el material presente triple memoria de forma.

4.2.2 Caracterización del proceso de triple memoria de forma

La memoria de forma de los filmes obtenidos para las mezclas DGEBA/Ecoflex/PCL se analizó únicamente mediante ensayos cualitativos. Cabe destacar que también es posible realizar ensayos de triple memoria de forma de manera cuantitativa en un DMA, si bien el método empleado es más complejo²⁴.

En el caso de los filmes obtenidos en este apartado, primero se evaluó si el filme que solo contenía Ecoflex era capaz de presentar memoria de forma de una manera convencional. De esta forma, si para los filmes con PCL era necesario deformar el material por encima de su temperatura de fusión y posteriormente enfriar manteniendo la tensión para fijar la forma temporal, en el caso de los filmes de resina DGEBA con Ecoflex se espera encontrar el mismo comportamiento, pero superando la fusión de este copoliéster.

En la Figura 4.17 se muestra un ejemplo del proceso de recuperación de la forma original de un filme DGEBA/Ecoflex 50/50 fotocurado. Partiendo de un fragmento de filme plano, se ha programado una forma temporal tras deformar el material en forma de U dentro de una estufa a 150 °C y posteriormente

enfriarlo a 0 °C manteniendo la deformación (fotografía A). Al aumentar la temperatura, se observa que a 70 °C el material no recupera la forma original (B), mientras que un filme que solo contuviese PCL sí que habría retornado a su forma original, y es necesario calentar hasta 150 °C para que el material recupere su forma original (C). De esta manera, los filmes de la resina DGEBA con Ecoflex también presentan memoria de forma empleando la temperatura de fusión del Ecoflex como temperatura de activación.

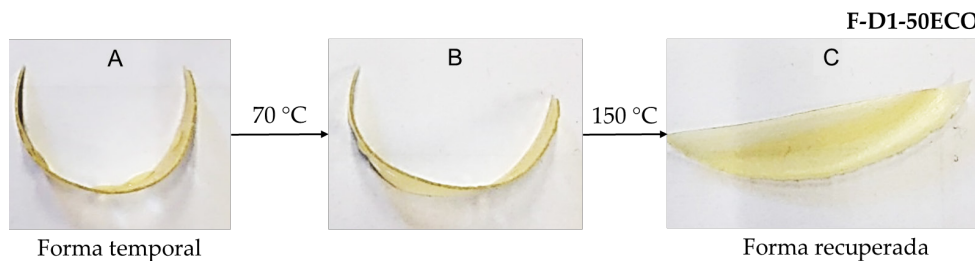


Figura 4.17 Ensayo de recuperación de la forma original (C) para un filme F-D1-50ECO plegado en forma de U como forma temporal (A).

En la Figura 4.18 se muestra un ensayo similar pero incluyendo los filmes DGEBA/Ecoflex/PCL. Se puede observar que los filmes que contienen PCL recuperan parcialmente la forma original al encontrarse a 70 °C, pero aun así la forma original no se recupera totalmente hasta que no se superan los 150 °C y se supera la temperatura de fusión del Ecoflex. De esta manera, la recuperación de la forma original tiene lugar de una forma escalonada: al tener lugar la fusión de la PCL, parte del material recupera su forma original, pero la cristalinidad del Ecoflex impide una recuperación completa hasta que no se supere su temperatura de fusión. Así, el material tiene una forma temporal

1 (fijada a 150 °C), otra forma temporal 2 (recuperada a 70 °C) y por último una forma fija estable (recuperada a 150 °C)








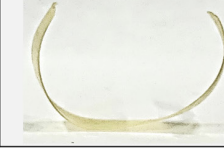

Muestra	Forma fijada (150 °C)	Forma recuperada (70 °C)	Forma recuperada (150 °C)
F-D1-50ECO			
F-D1-35ECO15PCL			
F-D1-25ECO25PCL			

Figura 4.18 Fotos del proceso de triple memoria de forma mostrando la forma fijada a 150 °C, y la forma recuperada primero a 70 °C y posteriormente a 150 °C.

En la Figura 4.19 se plantea otro ensayo de triple memoria de forma, para un filme F-D1-25ECO25PCL, en el cual se llevan a cabo los siguientes pasos:

- (A) programación de la forma temporal 1: el material se calienta hasta 150 °C, y se deforma en forma de O. Posteriormente se enfría a 0 °C manteniendo la deformación y por último se libera la tensión, de manera que esta forma de O queda temporalmente almacenada.
- (B) recuperación de la forma temporal 2: el material se calienta hasta 70 °C por lo que tiene lugar la fusión de la PCL y se recupera parte de la

forma original plana. Así, la forma temporal 2 que se obtiene es en forma de U.

- (C) fijación de una nueva forma temporal 1: a 70 °C se ha fundido la PCL y el material puede ser deformado en una nueva forma. Si manteniendo la deformación se enfría el material y la PCL cristaliza se puede liberar la tensión y la cristalinidad de la PCL mantendrá esta nueva forma temporal.
- (D) recuperación de la forma temporal 2: al volver a calentar a 70 °C esta nueva forma temporal 1 desaparece y se recupera la forma temporal 2 en forma de U, que es la forma temporal fijada por la cristalinidad del Ecoflex.
- (E) recuperación de la forma fija: si se aumenta la temperatura por encima de la fusión del Ecoflex ambas formas temporales desaparecen y se recupera la forma original plana.

Si se presta atención a los ciclos presentes en la Figura 4.19 se puede observar que, mientras no se lleve a cabo el ciclo E (calentar a 150 °C), el filme estudiado presenta un comportamiento similar al que presentaban los filmes DGEBA/PCL siendo la forma fija la forma que el material recupera a 70 °C en forma de U, y pudiéndose repetir la programación de una nueva forma temporal y la recuperación de la forma en U las veces que se desee (ciclos C y D).

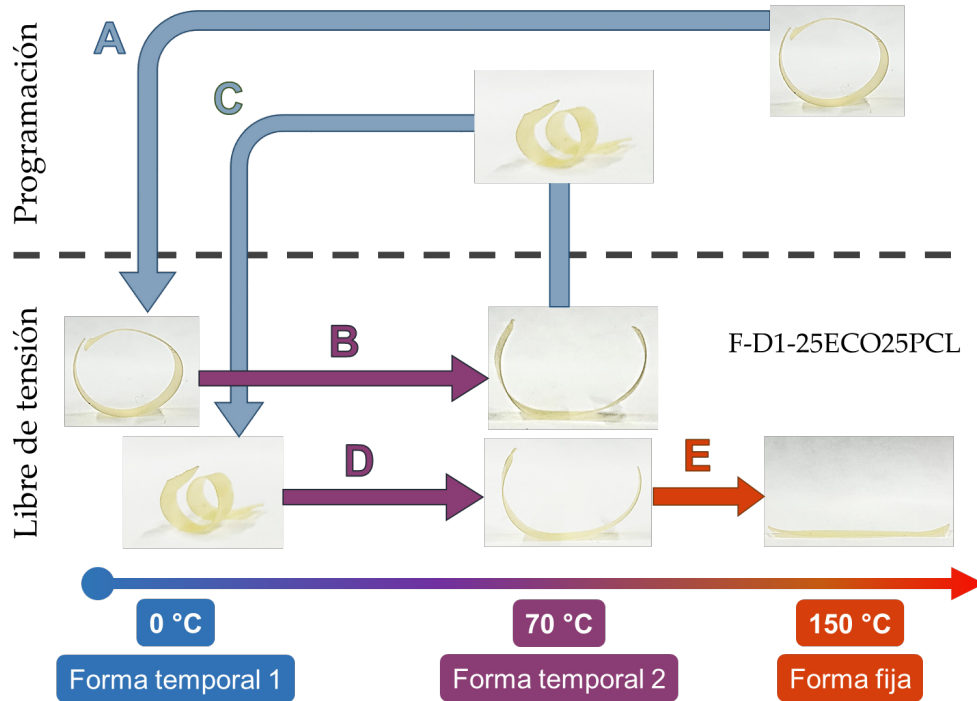


Figura 4.19 Proceso de triple memoria de forma para un filme fotocurado F-D1-25ECO25PCL.

De este modo, se ha demostrado que la adición de otro poliéster semicristalino puede dar lugar a filmes que presenten triple memoria de forma. A la hora de obtener nanofibras a partir de estos materiales se abren nuevas posibilidades ya que además de emplear el electrohilado simple en disolución o el electrohilado en fundido, en donde se partiría de una mezcla de todos los componentes, también se podría emplear un dispositivo de electrohilado en disolución que emplee dos capilares diferenciados, ya sea de una manera coaxial²⁵ o por separado²⁶.

Por limitaciones de tiempo no se han logrado procesar mediante electrohilado coaxial muestras DGEBA/PCL/Ecoflex, a pesar de que sí que se dispone del equipo necesario (Figura 4.20) y si se han realizado algunas pruebas.



Figura 4.20 Aguja empleada para los ensayos de electrohilado coaxial con un diámetro externo de 1,4 mm y un diámetro interno de 0,6 mm.

En un primer momento se trataron de obtener fibras huecas, ya que de esta manera se podría confirmar fácilmente por SEM que efectivamente ambas disoluciones habían dado lugar tras el proceso de hilado a unas fibras con una morfología núcleo-cáscara. Para ello se empleó como cáscara una mezcla DGEBA/PCL en cloroformo al 20% en peso y como núcleo una disolución de poli óxido de etileno (POE) en cloroformo al 10% en peso, de manera que posteriormente se pudiese eliminar este último polímero sumergiendo las mallas en agua el tiempo suficiente.

Estas pruebas sí que conllevaron la obtención de algunas fibras huecas empleando un voltaje de 11kV, un flujo externo de 0,80 mL/h y un flujo interno de 0,40 mL/h y una distancia aguja-colector de 20 cm (Figura 4.20), pero la morfología obtenida fue muy irregular con unas fibras de diámetros elevados (2-5 μm). La idea planteada consistía en obtener fibras con cáscara DGEBA/PCL y núcleo Ecoflex, pero si bien no se han obtenido finalmente estos resultados, se recoge aquí esta posibilidad como otra línea futura de investigación.

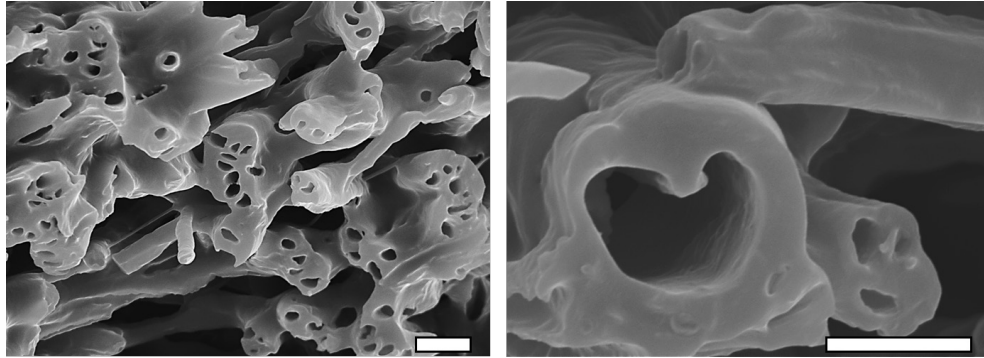


Figura 4.21 Fibras huecas (tras un lavado con agua) a partir de electrohilado coaxial de una disolución en cloroformo al 20% de DGEBA/PCL 50/50 por el exterior y al 10% de POE por el interior (escala: 5 μm).

4.3 CONCLUSIONES

Dentro de este capítulo, se ha analizado la posibilidad de emplear un proceso de manufactura aditiva mediante electrohilado en fundido, que no requiera el empleo de disolventes, para obtener fibras con memoria de forma a partir de mezclas DGEBA/PCL fotopolimerizables.

Por otro lado, se han estudiado filmes con triple memoria de forma obtenidos gracias a la adición de un copoliéster semicristalino a las mezclas DGEBA/PCL estudiadas en los anteriores capítulos. Otras ideas, como la impresión 3D convencional o el electrohilado coaxial han sido planteadas para un trabajo futuro. A continuación, se resumen las conclusiones más relevantes de este capítulo:

- Es posible obtener mezclas DGEBA/PCL con los fotoiniciadores necesarios sin emplear disolvente y procesar estas mezclas en forma de filamentos que puedan ser empleados en una impresora 3D.

- Empleando el electrohilado en fundido y los filamentos anteriores se han obtenido mallas formadas por fibras con unos diámetros cercanos a los 50 μm . Si bien estos diámetros son muy superiores a los obtenidos por electrohilado en disolución, las fibras han sido recolectadas de una manera ordenada y precisa formando el patrón deseado.
- Las mallas obtenidas por electrohilado en fundido presentan, una vez llevado a cabo el fotocurado, un grado de curado y unas propiedades térmicas similares a las mallas obtenidas en disolución por lo que también han mostrado unas buenas propiedades de memoria de forma.
- Los filamentos DGEBA/PCL también pueden emplearse en una impresora 3D convencional por FDM para obtener pequeñas piezas que se puedan posteriormente fotocurar.
- Añadiendo a las mezclas DGEBA/PCL un segundo poliéster semicristalino, Ecoflex, se han conseguido filmes por disolución-evaporación que presentan dos temperaturas de fusión diferenciadas.
- Debido a que los filmes DGEBA/PCL/Ecoflex fotocurados presentan dos temperaturas de activación, la fusión de la PCL y la fusión del Ecoflex, estos filmes presentan triple memoria de forma.

4.4 REFERENCIAS

1. Frazier, W. E. Metal additive manufacturing: A review. *Journal of Materials Engineering and Performance* **2014**, *23*, 1917–1928.
2. Travitzky, N., Bonet, A., Dermeik, B., Fey, T., Filbert-Demut, I., Schlier,

- L., Schlordt, T., Greil, P. Additive manufacturing of ceramic-based materials. *Advanced Engineering Materials* **2014**, *16*, 729–754.
3. Ligon, S. C., Liska, R., Stampfl, J., Gurr, M., Mühlaupt, R. Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing. *Chemical Reviews* **2017**, *117*, 10212–10290.
 4. Berman, B. 3-D printing: The new industrial revolution. *Business Horizons* **2012**, *55*, 155–162.
 5. Ngo, T. D., Kashani, A., Imbalzano, G., Nguyen, K. T. Q., Hui, D. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering* **2018**, *143*, 172–196.
 6. Rayna, T., Striukova, L. From rapid prototyping to home fabrication: How 3D printing is changing business model innovation. *Technological Forecasting and Social Change* **2016**, *102*, 214–224.
 7. Steenhuis, H. J., Pretorius, L. Consumer additive manufacturing or 3D printing adoption: an exploratory study. *Journal of Manufacturing Technology Management* **2016**, *27*, 990–1012.
 8. Manapat, J. Z., Chen, Q., Ye, P., Advincula, R. C. 3D Printing of Polymer Nanocomposites via Stereolithography. *Macromolecular Materials and Engineering* **2017**, *302*, 1–13.
 9. Wallin, T. J., Pikul, J. H., Bodkhe, S., Peele, B. N., Mac Murray, B. C., Therriault, D., McEnerney, B. W., Dillon, R. P., et al. Click chemistry stereolithography for soft robots that self-heal. *Journal of Materials Chemistry B* **2017**, *5*, 6249–6255.
 10. Schmid, M., Amado, A., Wegener, K. Polymer powders for selective laser sintering (SLS). *AIP Conference Proceedings* **2015**, *1664*, 160009–160014.
 11. Momeni, F., M.Mehdi Hassani, N. S., Liu, X., Ni, J. A review of 4D printing. *Materials and Design* **2017**, *122*, 42–79.
 12. Wei, H., Zhang, Q., Yao, Y., Liu, L., Liu, Y., Leng, J. Direct-write fabrication of 4D active shape-changing structures based on a shape memory polymer and its nanocomposite. *ACS Applied Materials and*

- Interfaces* **2017**, *9*, 876–883.
13. Choong, Y. Y. C., Maleksaeedi, S., Eng, H., Wei, J., Su, P. C. 4D printing of high performance shape memory polymer using stereolithography. *Materials and Design* **2017**, *126*, 219–225.
 14. Ge, Q., Sakhaei, A. H., Lee, H., Dunn, C. K., Fang, N. X., Dunn, M. L. Multimaterial 4D Printing with Tailorable Shape Memory Polymers. *Scientific Reports* **2016**, *6*, 1–11.
 15. Hochleitner, G., Jüngst, T., Brown, T. D., Hahn, K., Moseke, C., Jakob, F., Dalton, P. D., Groll, J. Additive manufacturing of scaffolds with sub-micron filaments via melt electrospinning writing. *Biofabrication* **2015**, *7*, 35002–35012.
 16. Castilho, M., Feyen, D., Flandes-Iparraguirre, M., Hochleitner, G., Groll, J., Doevendans, P. A. F., Vermonden, T., Ito, K., et al. Melt Electrospinning Writing of Poly-Hydroxymethylglycolide-co- ϵ -Caprolactone-Based Scaffolds for Cardiac Tissue Engineering. *Advanced Healthcare Materials* **2017**, *6*, 1700311–1700320.
 17. Hutmacher, D. W., Dalton, P. D. Melt electrospinning. *Chemistry - An Asian Journal* **2011**, *6*, 44–56.
 18. Dalton, P. D., Vaquette, C., Farrugia, B. L., Dargaville, T. R., Brown, T. D., Hutmacher, D. W. Electrospinning and additive manufacturing: Converging technologies. *Biomaterials Science* **2013**, *1*, 171–185.
 19. Hochleitner, G., Youssef, A., Hrynevich, A., Haigh, J. N., Jungst, T., Groll, J., Dalton, P. D. Fibre pulsing during melt electrospinning writing. *BioNanoMaterials* **2016**, *17*, 159–171.
 20. Brown, T. D., Dalton, P. D., Hutmacher, D. W. Melt electrospinning today: An opportune time for an emerging polymer process. *Progress in Polymer Science* **2016**, *56*, 116–166.
 21. Brown, T. D., Dalton, P. D., Hutmacher, D. W. Direct writing by way of melt electrospinning. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 5651–5657.
 22. Iregui, A., Irusta, L., Martín, L., González, A. Biodegradable copolyester fibers by solution electrospinning. *Journal of Renewable Materials* **2015**, *3*, 44–48.

23. Herrera, R., Franco, L., Rodríguez-Galán, A., Puiggali, J. Characterization and degradation behavior of poly(butylene adipate-co-terephthalate)s. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2002**, *40*, 4141–4157.
24. Samuel, C., Barrau, S., Lefebvre, J. M., Raquez, J. M., Dubois, P. Designing multiple-shape memory polymers with miscible polymer blends: Evidence and origins of a triple-shape memory effect for miscible PLLA/PMMA blends. *Macromolecules* **2014**, *47*, 6791–6803.
25. Zhang, F., Zhang, Z., Liu, Y., Cheng, W., Huang, Y., Leng, J. Thermosetting epoxy reinforced shape memory composite microfiber membranes: Fabrication, structure and properties. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2015**, *76*, 54–61.
26. Robertson, J. M., Birjandi Nejad, H., Mather, P. T. Dual-spun shape memory elastomeric composites. *ACS Macro Letters* **2015**, *4*, 436–440.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES GENERALES

El objetivo principal de esta tesis es la obtención de nuevos materiales en base epoxi medioambientalmente eficientes que presenten memoria de forma a partir de mezclas epoxi/PCL fotopolimerizables.

Para cumplir dicho objetivo ha sido necesario el estudio y la caracterización de la reacción de fotocurado de las resinas epoxi empleadas, primero en las resinas puras y posteriormente en las mezclas con la PCL. Posteriormente, tras comprobar que la reacción de curado tiene lugar en las mezclas y que estas presentan memoria de forma, se han procesado mediante electrohilado en disolución caracterizando las nanofibras obtenidas. Por último, se han explorado otras posibilidades de procesado, como es la manufactura aditiva sin el empleo de disolventes, y a su vez se ha analizado la capacidad de añadir otro poliéster para conseguir un proceso de triple memoria de forma.

A continuación, se resumen las conclusiones más relevantes obtenidas a lo largo de esta tesis:

- El fotocurado de las resinas puras da lugar a conversiones bajas, debido a que el material polimerizado experimenta un proceso de vitrificación alcanzando una T_g superior a la temperatura de reacción. Debido a la baja movilidad, estas resinas no presentan un poscurado tras detener la irradiación, y mantienen una conversión baja hasta el momento en el que se aumenta la temperatura. Al ser una polimerización catiónica, los centros de reacción permanecen activos y al superar el sistema su T_g , se produce un poscurado sin necesidad de volver a aplicar irradiación ultravioleta.

- Al preparar mezclas de las resinas epoxi con la PCL fotopolimerizables, se puede producir en el sistema una reacción de transesterificación. Además, este polímero favorece la transferencia de cadena por lo que el efecto final es un aumento notable de la conversión de los grupos epoxi. También se puede apreciar un poscurado a temperatura ambiente aumentando la conversión ligeramente al almacenar el filme tras el fotocurado.
- La cristalinidad de la PCL se ve ligeramente reducida tras el curado epoxi, y debido a la reacción de transesterificación entre esta resina y la PCL se produce una plantilla esferulítica que impide modificar el número y tamaño de las esferulitas presentes antes del fotocurado.
- Los filmes obtenidos para las mezclas epoxi/PCL presentan buenas propiedades de memoria de forma, observándose que a mayor cantidad de PCL la fijación es similar, pero mejora la capacidad de recuperación de la forma original. Para la resina EEC se han observado peores resultados de memoria de forma, específicamente para una cantidad de iniciadores del 3% molar.
- Debido al proceso de polimerización, se han obtenido filmes con memoria de forma utilizando concentraciones muy bajas de PCL, lo que puede ser interesante a la hora de diseñar resinas epoxi con memoria de forma. Además, si se utilizan otros poliésteres semicristalinos la estrategia de la

fotopolimerización catiónica y la transesterificación puede permitir obtener materiales con memoria de forma con temperaturas de activación a medida.

- Se han podido obtener nanofibras mediante el proceso de electrohilado en disolución para mezclas de la resina epoxi DGEBA y la resina EEC con PCL.
- La sal de yodo añadida para lograr el fotocurado de la resina epoxi cumple una segunda función en el sistema al mejorar la capacidad de hilado de la disolución. Al emplear la mezcla de disolventes acetona/DMF, se observa que sin esta sal las morfologías que se obtienen son principalmente gotas y pequeñas fibras con muchos defectos, mientras que al añadir un 1% molar respecto a la resina epoxi la morfología obtenida consiste en nanofibras libres de defectos en forma de gotas.
- Las nanofibras obtenidas han podido fotocurarse gracias a la adición de los fotoiniciadores a la disolución de partida. La morfología de las nanofibras se mantiene tras el proceso de curado.
- Al variar la concentración total de la disolución o la proporción de PCL se ha determinado que el voltaje y el flujo deben ajustarse para mantener un proceso estable, llevando a cabo un diseño de experimento que permitiría dentro de los límites estudiados saber antes de comenzar el proceso las condiciones óptimas gracias a los modelos obtenidos.

- Se ha determinado que los diámetros obtenidos en el rango estudiado varían entre los 700 y los 1500 nm, mostrando una dependencia con la concentración total de la disolución y la proporción de PCL.
- El programa ImageJ y el algoritmo DiameterJ han permitido obtener distribuciones de diámetros de distintas mallas electrohiladas, observando que para la resina EEC se obtiene una distribución con dos poblaciones muy diferenciadas mientras que para la resina DGEBA la distribución de diámetros es más homogénea.
- El estudio de la morfología cristalina ha revelado que las nanofibras obtenidas presentan una estructura cristalina tipo Shish-Kebab debido al alto grado de estiramiento que se produce durante el proceso. Esta morfología puede explicar la resistencia a los disolventes que han presentado las mallas en comparación con los filmes.
- Empleando un montaje que integra la lámpara ultravioleta, y gracias al uso de un colector rotatorio, se ha logrado llevar a cabo el fotocurado durante el proceso de recogida de las mallas. Además, variando la velocidad de rotación se ha logrado cierta orientación en la disposición de las fibras.
- Los estudios de la memoria de forma han revelado que las mallas electrohiladas presentan unos valores superiores tanto de fijación como de recuperación para un ensayo de memoria de forma en tensión en un

DMA. Al igual que con los filmes, las mezclas con la resina DGEBA presentan mejores valores de fijación y de recuperación que las mezclas con la resina cicloalifática.

- Es posible obtener mezclas DGEBA/PCL con los fotoiniciadores necesarios sin emplear disolvente y procesar estas mezclas en forma de filamentos que puedan ser empleados en una impresora 3D.
- Empleando el electrohilado en fundido y los filamentos anteriores se han obtenido mallas formadas por fibras con unos diámetros cercanos a los 50 μm . Si bien estos diámetros son muy superiores a los obtenidos por electrohilado en disolución, las fibras han sido recolectadas de una manera ordenada y precisa formando el patrón deseado.
- Las mallas obtenidas por electrohilado en fundido presentan, una vez llevado a cabo el fotocurado, un grado de curado y unas propiedades térmicas similares a las mallas obtenidas en disolución por lo que también han mostrado unas buenas propiedades de memoria de forma.
- Los filamentos DGEBA/PCL también pueden emplearse en una impresora 3D convencional por FDM para obtener pequeñas piezas que se puedan posteriormente fotocurar.
- Añadiendo a las mezclas DGEBA/PCL un segundo poliéster semicristalino, Ecoflex, se han conseguido filmes por disolución-evaporación que presentan dos temperaturas de fusión diferenciadas.

- Debido a que los filmes DGEBA/PCL/Ecoflex fotocurados presentan dos temperaturas de activación, la fusión de la PCL y la fusión del Ecoflex, estos filmes presentan triple memoria de forma.

ANEXO

A.1 Lista de abreviaturas	251
A.2 Caracterización de los materiales de partida.....	252
A.2.1 Poli ϵ -caprolactona (PCL).....	252
A.2.2 Diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)	254
A.2.3 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato (EEC).....	256
A.2.4 Bis(4-tert-butilfenil)yodonio hexafluorofosfato	257
A.2.5 2,2-dimetoxi-2-fenil-acetofenona (DMPA)	258
A.2.6 Ecoflex.....	259
A.3 Técnicas experimentales y métodos.....	262
A.3.1 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)- Reflectancia Total Atenuada (ATR).....	262
A.3.2 Calorimetría Diferencia de Barrido (DSC).....	262
A.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	263
A.3.4 Microscopía óptica de luz polarizada (PLOM).....	264
A.3.5 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	264
A.3.6 Contenido en gel de las muestras	264
A.3.7 Ensayos Mecánicos Dinámicos (DMA).....	265
A.3.8 Cromatografía de Permeación de Gel (GPC/SEC).....	266
A.3.9 Propiedades de las disoluciones a electrohilar	266
A.3.10 Sorción de vapores.....	267
A.4 Publicaciones y aportaciones a congresos.....	267

A.1 LISTA DE ABREVIATURAS

$^1\text{H-RMN}$	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
AFM	Microscopía de Fuerza Atómica
DGEBA	Diglicidil éter de bisfenol A
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
EEC	3,4-epoxiciclohexil-metil-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato
Foto-DSC	Fotocalorimetría Diferencial de Barrido
FTIR-ATR	Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier por Reflectancia Total Atenuada
GPC	Cromatografía de Permeación de Gel/ Cromatografía de Exclusión Molecular
LED	Diodo emisor de luz
\bar{M}_n	Peso molecular promedio en número ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
\bar{M}_w	Peso molecular promedio en peso ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
PCL	Poli (ϵ -caprolactona)
PLOM	Microscopía Óptica de Luz Polarizada
R_p	Velocidad de polimerización (s^{-1})
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
T_c	Temperatura de cristalización ($^{\circ}\text{C}$)
T_g	Temperatura de transición vítrea ($^{\circ}\text{C}$)
T_m	Temperatura de fusión ($^{\circ}\text{C}$)
UV	Luz ultravioleta
X_c	Grado de cristalinidad
ΔH_m	Entalpía de fusión ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)

A.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

A.2.1 Poli ϵ -caprolactona (PCL)

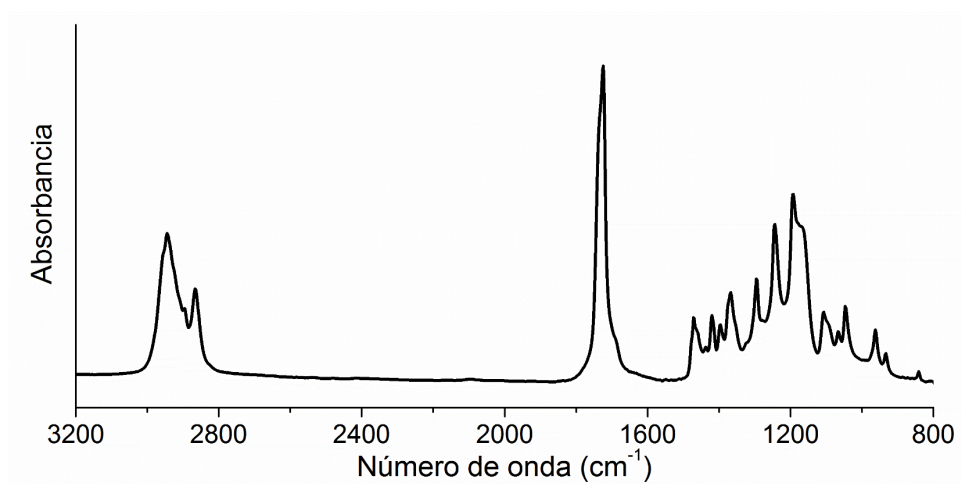


Figura A.1 Espectro infrarrojo de la poli (ϵ -caprolactona) por FTIR-ATR.

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

Número de onda (cm^{-1})	Vibración
<3000	Tensión C-H
1727	Tensión C=O
1460	Deformación $-\text{CH}_2$ simétrica (tijera)
1240	Tensión C-O-C asimétrica
1170	Tensión C-O-C simétrica

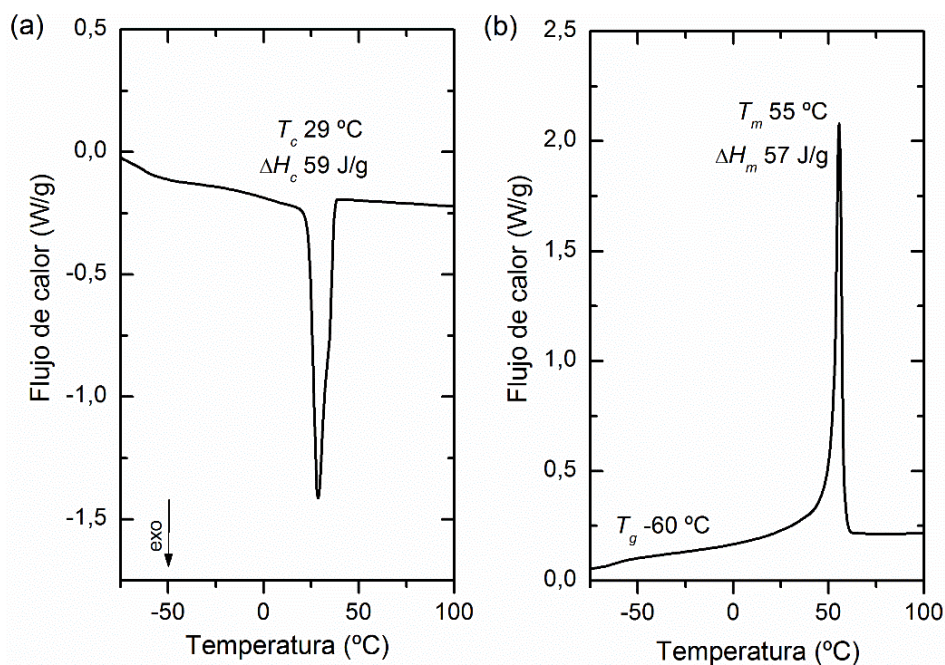


Figura A.2 Barrido de DSC de enfriamiento tras eliminar el historial térmico (a) y posterior calentamiento (b) para la PCL.

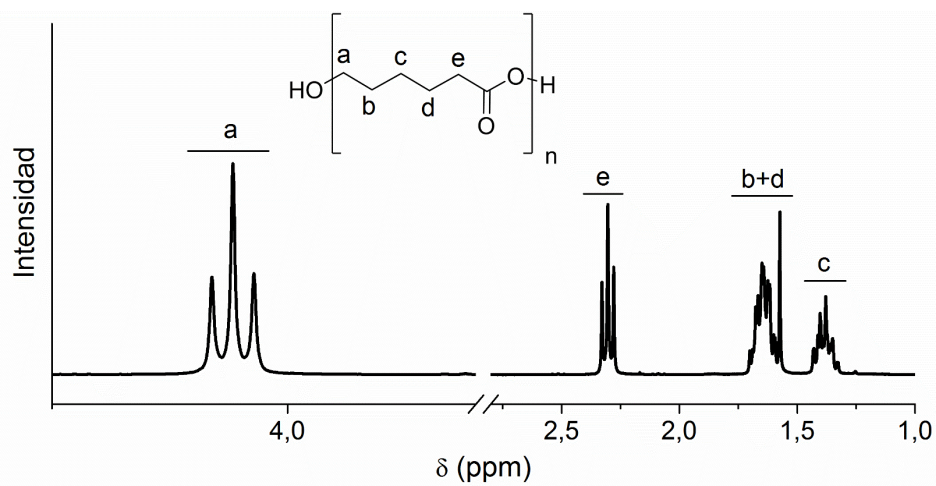


Figura A.3 Espectro $^1\text{H-RMN}$ de la PCL.

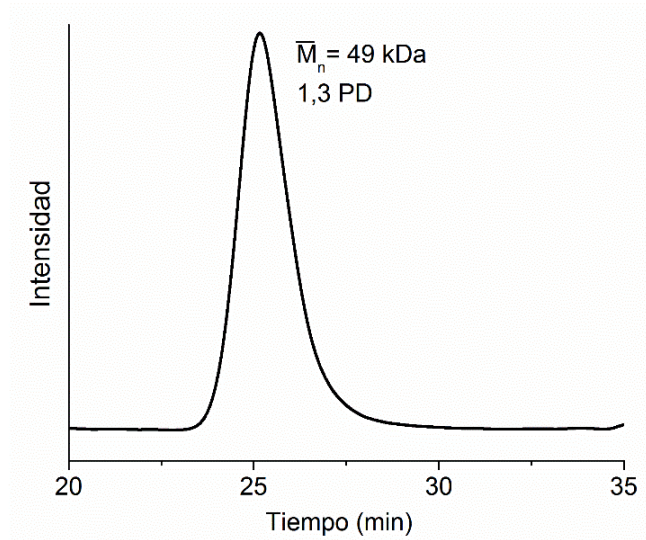


Figura A.4 Cromatograma obtenido por GPC para la PCL empleada.

A.2.2 Diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)

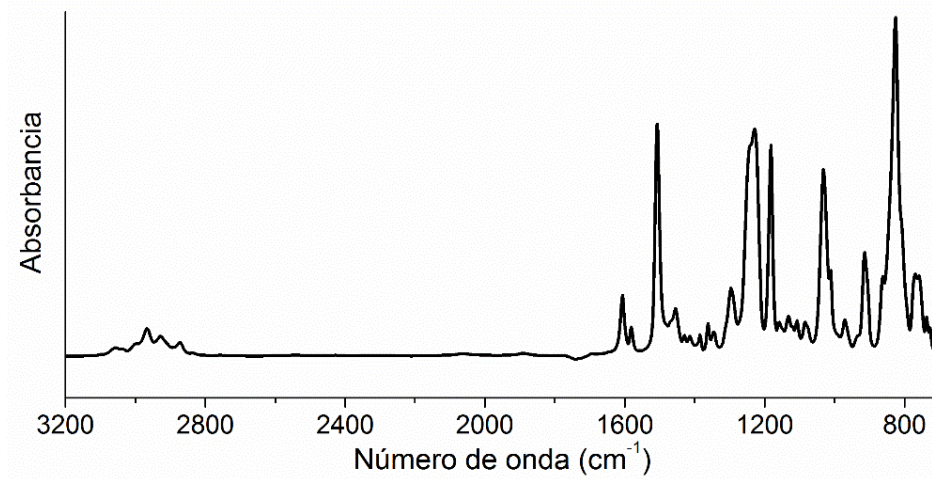


Figura A.5 Espectro infrarrojo de la resina diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) por FTIR-ATR.

Tabla A.2 Asignación de las bandas características de la resina DGEBA por FTIR-ATR.

Número de onda (cm ⁻¹)	Vibración
>3000	Tensión =CH (anillo aromático)
<3000	Tensión -CH (alifática)
1608	Tensión C=C simétrica (aromático)
1509	Tensión C=C asimétrica (aromático)
1460	Tensión C=C asimétrica (aromático)
1370	Deformación -CH ₃ simétrica (paraguas)
1250	Tensión C-O-C asimétrica
1036	Tensión C-O-C asimétrica + tensión O-H
915	Deformación C-O (grupo oxirano)
831	Deformación C-O-C (oxirano) + =C-H (aromático)

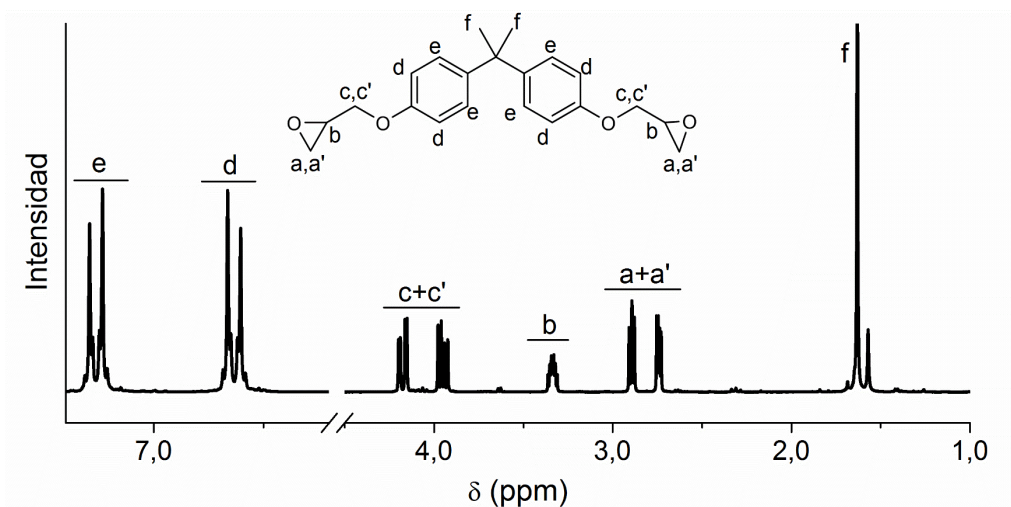


Figura A.6 Espectro ¹H-RMN de la resina DGEBA.

A.2.3 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato (EEC)

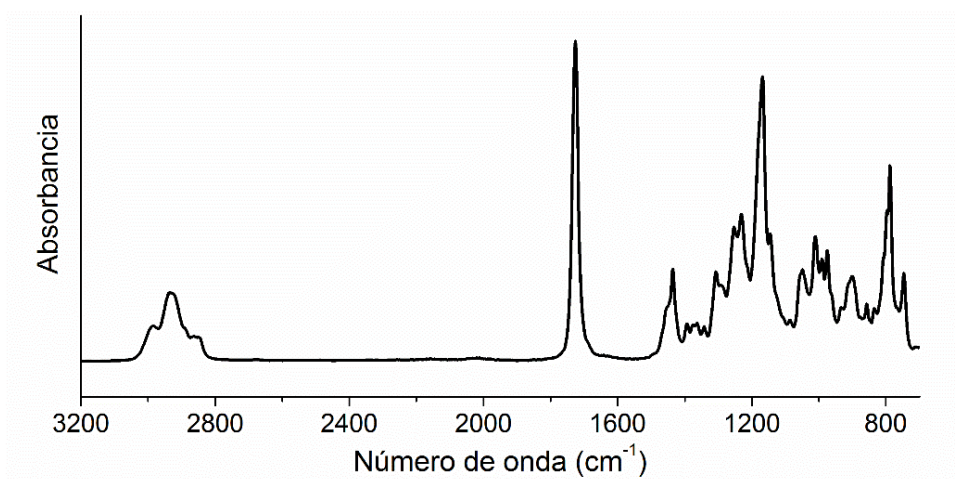


Figura A.7 Espectro infrarrojo de la resina 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato (EEC) por FTIR-ATR.

Tabla A.3 Asignación de las bandas características de la resina EEC por FTIR-ATR.

Número de onda (cm ⁻¹)	Vibración
<3000	Tensión -CH (alifática)
1725	Tensión C=O
1460	Deformación -CH ₂ simétrica (tijera)
1250	Tensión C-O-C asimétrica
1170	Tensión C-O-C simétrica
915	Deformación C-O (grupo oxirano)

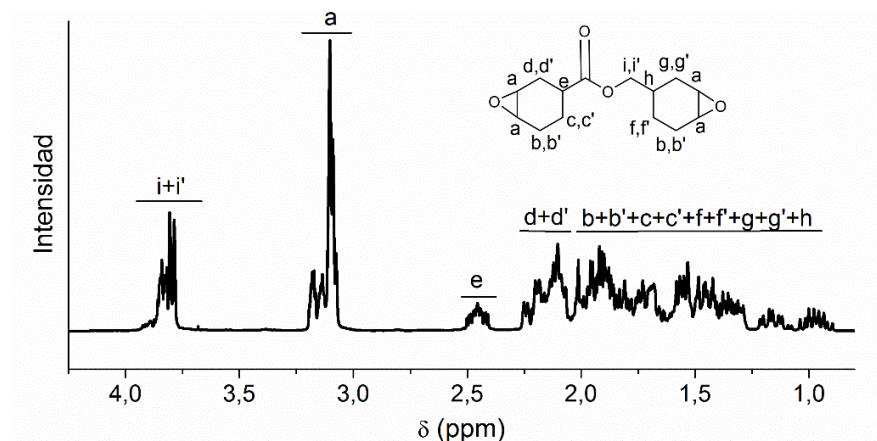


Figura A.8 Espectro ^1H -RMN de la resina EEC.

A.2.4 Bis(4-*tert*-butilfenil)yodonio hexafluorofosfato

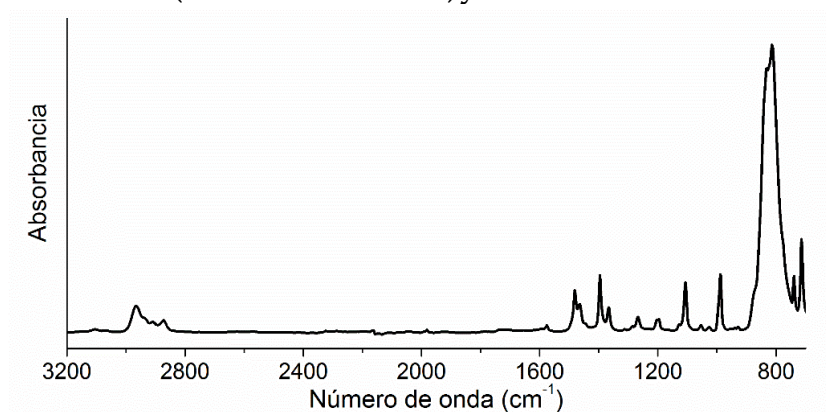


Figura A.9 Espectro FTIR-ATR de la sal de yodo.

Tabla A.4 Asignación de las bandas características de la sal de yodo.

Número de onda (cm^{-1})	Vibración
>3000	Tensión =CH (anillo aromático)
<3000	Tensión -CH (alifática)
1500	Tensión C=C asimétrica (anillo aromático)
1370	Deformación -CH ₃ simétrica (paraguas)
815	Deformación =C-H fuera de plano (aromático)
	Tensión P-F

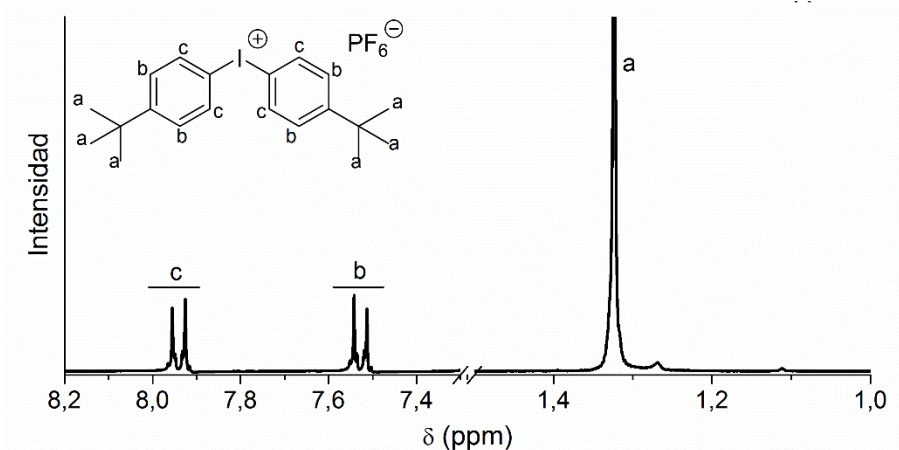


Figura A.10 Espectro ^1H -RMN de la sal de yodo.

A.2.5 2,2-dimetoxi-2-fenil-acetofenona (DMPA)

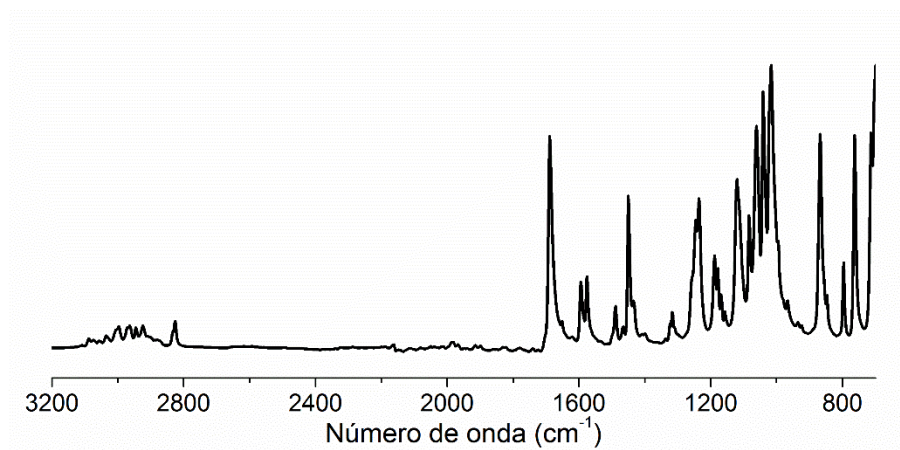
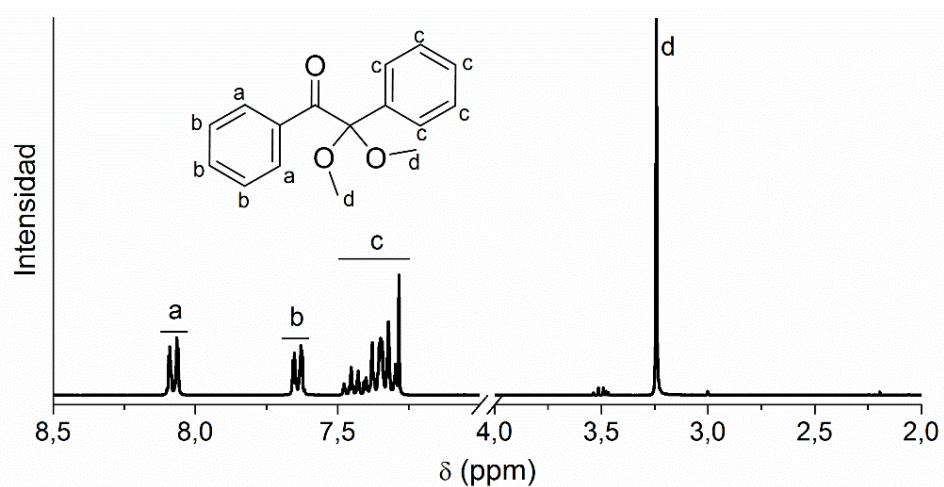


Figura A.11 FTIR-ATR de DMPA.

Tabla A.5 Asignación de las bandas características del DMPA.

Número de onda (cm^{-1})	Vibración
>3000	Tensión =CH (anillo aromático)
<3000	Tensión -CH (alifática)
1690	Tensión C=O
1608	Tensión C=C simétrica (aromático)

1509	Tensión C=C asimétrica (anillo aromático)
1460	Tensión C=C asimétrica (anillo aromático)
1370	Deformación -CH ₃ simétrica (paraguas)
1300-1000	Deformación C=C (anillo aromático)
1100	Tensión C-O

Figura A.12 Espectro ¹H-RMN del DMPA.

A.2.6 Ecoflex

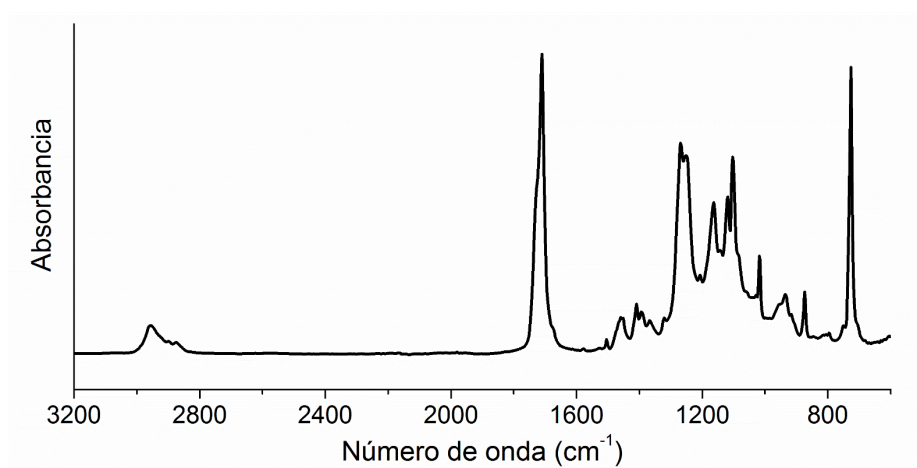


Figura A.13 FTIR-ATR de Ecoflex.

Tabla A.6 Asignación de las bandas características del Ecoflex.

Número de onda (cm ⁻¹)	Vibración
<3000	Tensión -CH (alifática)
1735-1720	Tensión C=O
1500	Tensión C=C asimétrica (anillo aromático)
1280	Tensión C-O-C asimétrica
1100	Tensión C-O-C simétrica
1250	Tensión C-O-C asimétrica (unidades de PET)
730	Deformación =C-H fuera de plano

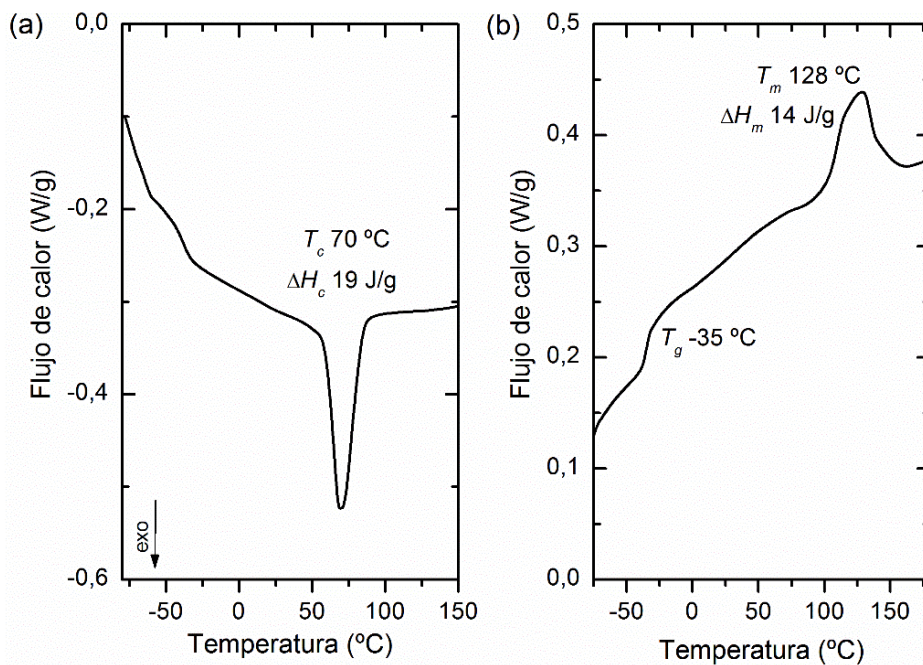


Figura A.14 Barrido de DSC de enfriamiento tras eliminar el historial térmico (a) y posterior calentamiento (b) para el Ecoflex.

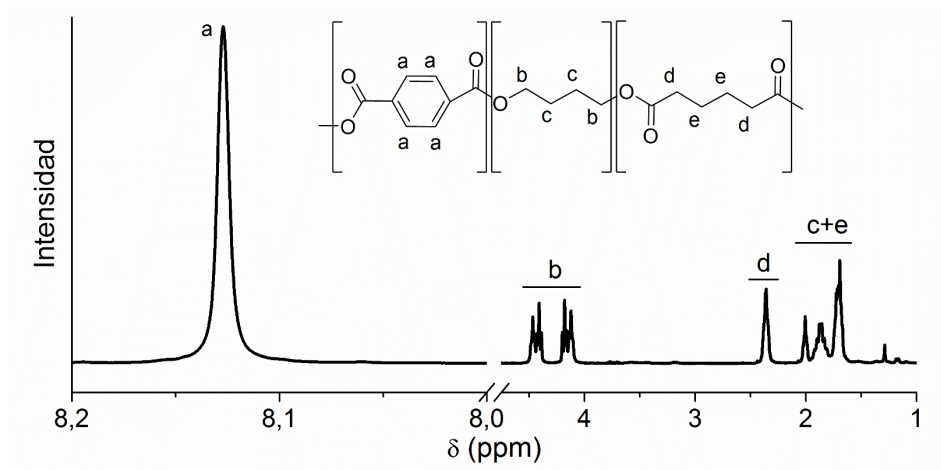
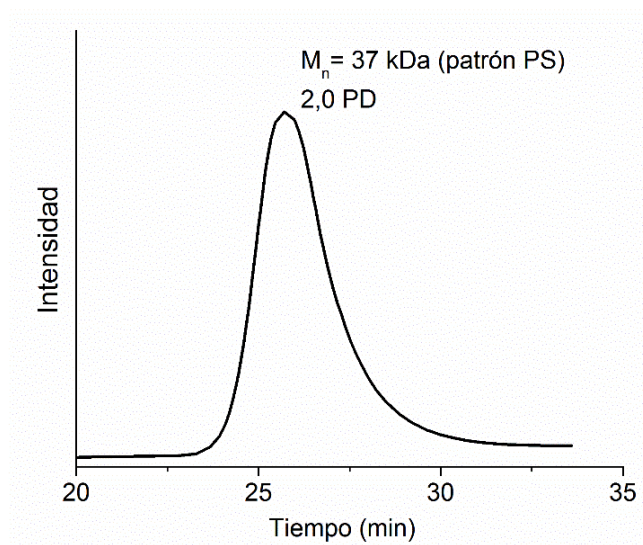
Figura A.15 Espectro $^1\text{H-RMN}$ del Ecoflex.

Figura A.16 Cromatograma obtenido por GPC para el Ecoflex.

A.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES Y MÉTODOS

A.3.1 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)-Reflectancia Total Atenuada (ATR)

El seguimiento de la reacción de fotocurado de la resina epoxi, así como la obtención de los espectros infrarrojos de las muestras antes y después del curado se ha llevado a cabo en un modo de reflexión total atenuada (ATR) empleando el espectrómetro Nicolet 6700 FTIR acoplado a un accesorio de ATR Golden Gate MK II con un cristal de diamante. Cada espectro ha sido obtenido empleando 10 barridos y una resolución de 4 cm^{-1} . Para calcular la conversión de la resina DGEBA se ha evaluado la disminución de la intensidad relativa de la banda de 915 cm^{-1} tomando como referencia la banda correspondiente al anillo aromático de dicha resina a 1500 cm^{-1} . Para la resina EEC se ha seguido la reacción mediante la disminución de la intensidad relativa de la banda a 815 cm^{-1} tomando como referencia la banda de 1730 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo.

A.3.2 Calorimetría Diferencia de Barrido (DSC)

Mediante la Calorimetría Diferencial de Barrido se han llevado a cabo tres tipos de estudios:

Para obtener barridos dinámicos se ha empleado un equipo TA Instruments Q2000. Las muestras se han introducido en cápsulas de aluminio herméticas y se han realizado barridos de temperatura (un primer calentamiento para eliminar el historial térmico, un enfriamiento para observar si el material cristaliza y un segundo calentamiento para estudiar la temperatura de transición

vítrea y de fusión) a 10 °C/min y bajo atmósfera inerte de N₂ a un flujo de 50mL/min.

Para estudiar el fotocurado de las resinas, se ha empleado un accesorio de fotocalorimetría Omnicure S2000 al cual se le ha acoplado la misma lámpara ultravioleta de 365 nm de longitud de onda empleada para realizar el curado de los filmes y de las mallas (M365LP1, ThorLabs).

Para llevar a cabo estudios de autonucleación, se ha seguido el siguiente protocolo para cada una de las temperaturas de autonucleación estudiadas: primero se ha calentado la muestra a 100 °C durante 3 minutos para borrar el historial térmico de la muestra. Posteriormente se ha creado el estado estándar de cristalinidad enfriando a 10 °C/min hasta -20 °C la muestra. Después, se ha calentado nuevamente hasta la temperatura de autonucleación deseada a 10 °C/min y se ha llevado a cabo una isoterma de 5 minutos. Tras esta isoterma se ha enfriado de nuevo la muestra a -20 °C a la misma velocidad, y por último se ha calentado hasta 100 °C a 10 °C/min.

A.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido se ha empleado para observar las morfologías obtenidas tras el proceso de electrohilado y poder obtener imágenes que permitan calcular la distribución de diámetros de las fibras. Se ha empleado un equipo Hitachi S-2700 a un voltaje de 15 kV. Con el fin de obtener una superficie conductora, todas las muestras fueron doradas antes de ser analizadas (SC 500 Sputter Coater, Emscope).

A.3.4 Microscopía óptica de luz polarizada (PLOM)

La Microscopía Óptica de Luz Polarizada fue empleada para analizar la morfología cristalina de las mezclas DGEBA/PCL. Para ello se depositaron sobre porta muestras de vidrio dos gotas de una disolución al 5% en peso en cloroformo de la composición deseada. Estas muestras se analizaron bajo un microscopio óptico (PLOM BX51, Olympus) equipado con polarizadores de luz cruzados y un plato de tinción rojo. Para llevar a cabo los distintos tratamientos térmicos se empleó una plataforma con capacidad de regular la temperatura (Mettler FP85Ht).

A.3.5 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica fue empleada para analizar la morfología cristalina de los filmes obtenidos por disolución-evaporación y las nanofibras DGEBA/PCL obtenidas mediante electrohilado. Para ello se utilizó un equipo AFM (Nanoscope IVa, Digital Instruments) de los Servicios Generales de la UPV/EHU (SGiker) empleando puntas estándar (TESP-V2, Bruker, $f = 320$ kHz, $k = 37$ N·m⁻¹).

A.3.6 Contenido en gel de las muestras

El contenido en gel ha sido obtenido mediante la medida de la pérdida de peso de las muestras tras llevar a cabo una extracción en cloroformo empleando un microondas con celdas presurizadas (MARS 5, CEM) que permite trabajar a altas presiones. Así se llevaron a cabo las extracciones a 100 °C y 200 Psi empleando una potencia de 80 W durante 1 hora, tras las cuales se separaron por filtración la parte sólida de la parte soluble.

A.3.7 Ensayos Mecánicos Dinámicos (DMA)

La variación del módulo elástico con la temperatura de los filmes obtenidos por disolución-evaporación se midió en un equipo DMA (Eplexor 100N, Gabo Qualimeter) empleando probetas rectangulares con unas dimensiones de 5 mm×10 mm×0,3 mm abarcando un rango de temperaturas desde los 0 °C hasta los 80 °C a una frecuencia de 1 Hz, con una deformación del 0,5% y una velocidad de calentamiento de 2 °C/min.

Para los estudios de memoria de forma cuantitativos se empleó un DMA (Q800, TA Instruments) trabajando en un modo de control de fuerza y con unas mordazas específicas para trabajar en tensión con filmes. Las muestras empleadas consistieron en geometrías rectangulares con dimensiones de 5 mm×10 mm×0,3 mm. La fuerza mínima que se estableció en el equipo fue de 0,001 N. Para cada ensayo de memoria de forma, primero se calentó la muestra hasta 80 °C y se mantuvo una isoterma durante 5 minutos, midiendo la deformación como la deformación inicial. Después, se programó una rampa de fuerza de 0,1 N/min hasta un valor máximo de 2 N, si bien se estableció que al 10% de deformación se parase la rampa de fuerza. Tras una isoterma a 5 minutos se midió la deformación como la deformación programada y se llevó a cabo un enfriamiento a 3 °C/min hasta 0 °C manteniendo la fuerza alcanzada en el paso anterior. Tras una isoterma de 5 minutos a 0 °C, se disminuyó la fuerza al valor mínimo (0,001 N) a una velocidad de 0,1 N/min y se midió la deformación como la deformación fijada. Por último, se llevó a cabo una rampa de temperatura de 10 °C/min hasta 80 °C y se mantuvo una

isoterma a esa temperatura durante 30 minutos, tomando el valor final de deformación como la deformación recuperada.

A.3.8 Cromatografía de Permeación de Gel (GPC/SEC)

La Cromatografía de Permeación de Gel, o Cromatografía de Exclusión Molecular, se ha empleado para analizar la distribución de pesos moleculares de la parte soluble que se ha separado tras la extracción en cloroformo. Para ello se ha utilizado THF como fase móvil con un caudal de 1 mL/min en un equipo GPC Ultimate 3000 (Thermo Scientific) con un detector RI RefractoMax 250 (ERC) y con 4 columnas Phenogel (Phenomenex) en serie.

En el caso de la PCL, se empleó la ecuación de Mark-Houwink para calcular la distribución de pesos moleculares con $K = 1.395 \cdot 10^{-4}$ dL/g y $\alpha = 0.786$ para la PCL en THF a 25 °C, y $K = 1.41 \cdot 10^{-4}$ dL/g y $\alpha = 0.70$ para los patrones de poliestireno en THF a 25 °C.

A.3.9 Propiedades de las disoluciones a electrohilar

Para medir la viscosidad newtoniana de las disoluciones a electrohilar se ha empleado un reómetro Anton Paar MCR 101 utilizando una geometría de cilindros concéntricos con las siguientes dimensiones: diámetro del cilindro exterior = 18,08 mm y diámetro del cilindro interior = 16,66 mm.

Para medir la conductividad eléctrica de estas mismas disoluciones se ha utilizado un reómetro ARES (TA Instrument) utilizando el dispositivo DETA (Dielectric Thermal Analyzer) que cuenta con unos platos dieléctricos de 25 mm de diámetro y un equipo LCR Meter de Agilent E4980A que opera en el intervalo desde 20Hz hasta 2MHz. Se aplicó un campo eléctrico de 1V.

Por último, la tensión superficial se midió en un equipo KSV Sigma 700 utilizando un anillo Du Noüy.

Todas las medidas (viscosidad, conductividad y tensión superficial) se realizaron a 25 °C.

A.3.10 Sorción de vapores

Para analizar la cantidad de disolvente que pueden sorber las mallas obtenidas por electrohilado en disolución se empleó una electrobalanza gravimétrica (Intelligent Gravimetric Analyzer IGA-2, Hiden Isochema) que permite regular la presión de vapor de los disolventes que se seleccionen a diferentes temperaturas. Sobre el soporte de la balanza se depositó una malla electrohilada con un peso aproximado de 40 mg y tras realizar vacío se aumentó progresivamente la presión parcial de vapor del disolvente tomando como mínimo 20 puntos intermedios entre el vacío y una actividad de 1 del disolvente a 25 °C.

A.4 PUBLICACIONES Y APORTACIONES A CONGRESOS

Publicaciones

- Iregui, A., Otaegi, I., Arandia, I., Martín, L., Müller, A., Irusta, L., González, A. Fully reversible spherulitic morphology in cationically photopolymerized DGEBA/PCL shape-memory blends. *Macromolecules* **2020**, (pendiente de publicación).

- Iregui, A., Irusta, L., Martin, L., González, A. Analysis of the process parameters for obtaining a stable electrospun process in different composition epoxy/poly ϵ -caprolactone blends with shape memory properties. *Polymers* **2019**, *11*, 475-490.
- Iregui, A., Irusta, L., Llorente, O., Martin, L., Calvo-Correas, T., Eceiza, A., González, A. Electrospinning of cationically polymerized epoxy/poly caprolactone blends to obtain shape memory fibers (SMF). *European Polymer Journal* **2017**, *94*, 376-383.

Aportaciones a congresos

- Iregui, A., Otaegi, I., Arandia, I., Müller, A., Irusta, L., González, A. Shape memory materials from PCL/epoxy blends. *VII International Baekeland Symposium*, 15-18 de octubre de 2019, Tarragona (España). Póster.
- Iregui, A., Arandia, I., Perotto, C., Weder, C., Müller, A., Irusta, L., González, A. Cationically Photo-polymerized PCL/Epoxy Shape Memory Blends: Comparison between Bulk and Nanofiber Morphology. *International Symposium on Stimuli-Responsive Materials*, 21-23 de octubre de 2018, Windsor (CA, EEUU). Póster.
- Iregui, A., Irusta, L., Martin, L., Eceiza, A., González, A. Electrospinning of epoxy/polycaprolactone blends to obtain shape memory fibers

(SMF); Influence of process parameters. *Smart Coatings 2018*, 28 de febrero - 2 de marzo de 2018, Orlando (FL, EEUU). Póster.

- Iregui, A., Irusta, L., Llorente, O., Zulaika, U., González, A. Shape memory fibers (SMF) obtained from simple electrospinning of cationically polymerized epoxy/polycaprolactone blends. *European Polymer Congress*, 2-7 de julio de 2017, Lyon (Francia). Presentación oral.
- Iregui, A., Irusta, L., Llorente, O., González, A. Nanofibras con memoria de forma a partir de electrohilado en disolución de mezclas fotopolimerizables epoxi/PCL. *IX Congreso de Jóvenes Investigadores en Polímeros*, 5-8 de junio de 2017, Tarragona (España). Presentación oral.

Otras publicaciones

- Mendes-Felipe, C., Oliveira, J., Costa, P., Ruiz-Rubio, L., Iregui, A., González, A., Vilas, J. L., Lanceros-Mendez, S. Stimuli responsive UV cured polyurethane acrylated/carbon nanotube composites for piezoresistive sensing. *European Polymer Journal* **2019**, *120*, 109226-109235.

Premios

- Premio al mejor poster en el congreso *International Symposium on Stimuli-Responsive Materials 2018*.
- Ganador del concurso de fotografía científica POLYMAT 2018.

