

RESUMEN

Se han estudiado las estructuras cristalinas de los poliésteres alifáticos derivados del 1,8-octanodiol y los ácidos subérico y sebácico (PE(8,8) y PE(8,10)) mediante las técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica.

Los citados poliésteres se sintetizaron mediante una policondensación en masa por etapas, utilizando como catalizador tetrabutóxido de titanio IV.

Se prepararon cristales lamelares a partir de cristalizaciones isotérmicas de disoluciones diluidas en alcoholes. La morfología básica de los cristales corresponde a rombos truncados, obteniéndose monocristales, crecimientos en terrazas y dislocaciones helicoidales -L y -D. Las técnicas de decoración con polietileno ponen de manifiesto una sectorización de los cristales y un plegamiento molecular regular a lo largo de éstos. Asimismo, se ha llevado a cabo la degradación enzimática con las lipasas de *Pseudomonas Cepacia* y *Rhizopus Arrhizus*.

La cristalización desde el fundido da lugar a esferulitas de textura fibrilar con una birrefringencia negativa. Destaca la obtención de diagramas de extinción anillados para el PE(8,8).

El PE(8,8) cristaliza en una celda rómbica con parámetros $a = 5,03\text{Å}$, $b = 14,78\text{Å}$ y $c = 21,70\text{Å}$ y simetría $P2_1ab$. Mediante los estudios de simulación del diagrama de difracción de electrones y rayos X, se ha podido determinar el ángulo azimutal y la disposición relativa de las cadenas moleculares en la celdilla cristalina.

El PE(8,10) cristaliza en una celda monoclinica con parámetros $a = 5,56\text{Å}$, $b = 7,50\text{Å}$, $c = 24,63\text{Å}$ y $\beta = 115,1^\circ$, con una simetría $PI2_1/a1$. A semejanza del poliéster anterior, la cadena molecular adopta una conformación prácticamente extendida.





SUMARIO

RESUMEN	1
SUMARIO	3
GLOSARIO	7
1. PREFACIO	9
1.1. Origen del proyecto.....	9
1.2. Motivación.....	9
1.3. Requerimientos previos.....	9
2. INTRODUCCIÓN	11
2.1. Objetivos del proyecto	11
2.2. Alcance del proyecto.....	11
3. ESTRUCTURA DE LOS POLÍMEROS	13
3.1. Introducción histórica.....	13
3.2. Definición de polímero	13
3.2.1. Polimerización	14
3.3. Estructura molecular	15
3.3.1. Constitución química.....	15
3.3.2. Arquitectura de cadena	16
3.3.3. Configuración de cadena	17
3.3.4. Otras clasificaciones para polímeros.....	18
3.3.5. Tamaño molecular	20
3.4. La estructura supramolecular.....	21
3.4.1. El estado amorfo	21
3.4.2. El estado cristalino.....	22
3.4.3. La estructura de fibra	26
4. SÍNTESIS DE POLIÉSTERES	27



5.	CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS POLIÉSTERES	29
5.1.	Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)	29
5.2.	Determinación de la Viscosidad	30
5.3.	Espectroscopía de Infrarrojos	30
5.4.	Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	31
6.	CARACTERIAZACIÓN TÉRMICA	33
6.1.	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	33
6.1.1.	Estimación de la Cristalinidad	33
6.2.	Termogravimetría	34
7.	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA	35
7.1.	Características de los cristales obtenidos por disolución	35
7.1.1.	Características de los cristales del PE(8,8) obtenidos por disolución	35
7.1.2.	Características de los cristales del PE(8,10) obtenidos por disolución	40
7.2.	Decoración con polietileno	43
7.3.	Degradación enzimática de monocristales	46
7.4.	Difracción de electrones	49
8.	MICROSCOPIA ÓPTICA	51
8.1.	Estudio de Esferulitas	51
8.1.1.	Esferulitas del PE(8,8)	51
8.1.2.	Esferulitas del PE(8,10)	52
9.	DATOS ESTRUCTURALES	55
9.1.	Rayos X	55
9.1.1.	Diagrama de Fibra o Film Orientado	55
9.1.2.	El grupo espacial	58
9.1.3.	Sedimentos de monocristales ("mat")	58
9.2.	Modelado y análisis de los resultados mediante el programa Cerius ²	60
9.2.1.	Modelado del PE(8,8)	60



9.2.2. Modelado del PE(8,10).....	64
10. CONCLUSIONES	69
11. IMPACTO AMBIENTAL	71
11.1. Impacto ambiental de los polímeros	71
11.2. Impacto ambiental de la realización del proyecto.....	72
11.2.1. Síntesis de polímeros	72
11.2.2. Servicios generales	72
11.2.3. Aparatos y material de laboratorio.....	73
11.2.4. Material de oficina.....	73
12. EVALUACIÓN ECONÓMICA	75
12.1. Costes de personal.....	75
12.2. Costes de material	75
12.2.1. Coste de los productos químicos.....	75
12.2.2. Coste de amortización de los aparatos	76
12.3. Coste total del proyecto.....	77
13. AGRADECIMIENTOS	79
14. BIBLIOGRAFÍA	81





GLOSARIO

A continuación se definen una serie de signos, símbolos y términos que aparecen a lo largo de esta memoria.

Ángulo azimutal τ : Ángulo definido entre el eje cristalográfico a y la proyección transversal según el eje c de la cadena molecular.

Biodegradación: Destrucción gradual de un material mediante un sistema biológico, donde el sistema biológico no causa necesariamente el proceso degradativo, pero sí es el medio donde se produce dicha degradación.

Conformación: Cada una de las disposiciones espaciales que puede adoptar una molécula por rotación de sus ángulos diedros. Estos ángulos se definen como el que forman entre sí los dos planos definidos por el enlace al cual se atribuye, con cada uno de los enlaces contiguos a él en la cadena.

DSC: Calorimetría diferencial de barrido (técnica que mide el flujo de calor intercambiado en una muestra al variar su temperatura).

GPC: Cromatografía de permeación en gel.

IR: Espectroscopía de Infrarrojos.

“mat”: Sedimento de monocristales obtenidos en un proceso isotérmico en disolución. El proceso de sedimentación se lleva a cabo en un sistema concebido para la deposición lenta de los cristales por filtración de una suspensión de éstos.

PE(x,y): Acrónimo empleado para nombrar los poliésteres, donde x e y son, respectivamente, el número de carbonos en la cadena lineal de las unidades diol y diácido.

RMN: Espectroscopía de resonancia magnética nuclear.

Subenfriamiento: Diferencia entre las temperaturas de fusión y de cristalización.

TGA: Termogravimetría (técnica que detecta los cambios de peso que tienen lugar en una muestra sometida a un determinado tratamiento térmico).

THF: Tetrahidrofurano.

UCR: Unidad Constitutiva Repetitiva (unidad que se repite a lo largo de la estructura molecular de un polímero)





1. PREFACIO

1.1. Origen del proyecto

Debido a sus reducidas aplicaciones prácticas, la estructura cristalina de los poliésteres derivados de dioles y diácidos ha sido, en general, poco estudiada. En cambio, se tienen abundantes datos sobre las poliamidas alifáticas. Sin embargo, recientemente se ha incrementado el interés hacia los mencionados poliésteres, debido a su elevada degradabilidad y por ser necesario el conocimiento de sus características estructurales para el estudio de poliesteramidas relacionadas, ya que son un grupo de polímeros con aplicaciones potenciales en el campo de los biomateriales al combinar unas buenas propiedades físicas con una elevada biodegradabilidad.

1.2. Motivación

La realización de este proyecto se enmarca en la voluntad por parte de la unidad de Química Macromolecular del Departamento de Ingeniería Química de continuar con la línea de investigación referente a poliésteres alifáticos derivados de diácidos y dialcoholes.

En el ámbito personal, desde mi universidad de origen (Universidad Rey Juan Carlos I), se me exigía realizar un Proyecto Fin de Carrera de tipo experimental. Elegí este campo porque en mi formación nunca había tocado el tema de los polímeros y, al estar cursando aquí la asignatura *Estructura y propiedades de los polímeros*, impartida por el profesor Jordi Puiggalí, me pareció una buena oportunidad el poder profundizar en este tema.

1.3. Requerimientos previos

Entre los requerimientos previos puede mencionarse la necesidad de disponer de unos conocimientos acerca de la estructura y propiedades de los polímeros, cristalografía y las técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica.





2. INTRODUCCIÓN

2.1. Objetivos del proyecto

El objetivo del proyecto consiste en la obtención de nuevos datos que permitan una sistematización sobre las características estructurales de los poliésteres alifáticos PE(8,8) y PE(8,10).

2.2. Alcance del proyecto

En el trabajo se aborda el estudio de la estructura y morfología cristalina de los poliésteres sintetizados mediante la policondensación del diol 1,8-octanodiol con el ácido subérico (PE(8,8)) y el ácido sebácico (PE(8,10)).

El estudio abarca tanto la síntesis, caracterización físico-química (viscosidad, espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía de resonancia magnética nuclear) y de las propiedades térmicas de los polímeros (punto de fusión, temperatura de descomposición), como su estudio estructural. Se insiste en la optimización de las condiciones de cristalización, el análisis morfológico de lamelas y el modelado molecular.

El Proyecto consta de 3 volúmenes:

- Memoria
- Anexo A: Materiales y métodos
- Anexo B: Estudios de degradación en poliésteres





3. ESTRUCTURA DE LOS POLÍMEROS

3.1. Introducción histórica

Durante los últimos 100 años se ha introducido una nueva clase de materiales, los denominados plásticos. La rápida expansión y crecimiento de estos materiales ha ocurrido a expensas de los materiales tradicionales en aplicaciones ya establecidas, así como en el desarrollo de nuevas aplicaciones y mercados.

Sin los materiales plásticos es difícil concebir cómo se podrían haber desarrollado y extendido algunos objetos característicos de la vida moderna (tales como el teléfono, la televisión o los ordenadores) que en las sociedades desarrolladas tanto han ayudado a mejorar el confort y la calidad de vida.

En una primera clasificación, los materiales poliméricos se pueden dividir en dos grandes grupos: los polímeros naturales y los polímeros sintéticos, denominándose estos últimos generalmente como materiales plásticos.

Los polímeros naturales son aquellos que, tal y como su propio nombre indica, tienen un origen natural (como la lana, la seda, el algodón, las proteínas) y han sido utilizados y aprovechados por el hombre desde hace milenios.

La ignorancia química de la existencia de las macromoléculas no impidió su explotación industrial, generalmente como modificación de polímeros naturales. Entre 1870 y 1920 se desarrollaron grandes industrias derivadas de la celulosa: fibras de acetato de celulosa, explosivos de nitratos de celulosa. Asimismo, a principios del siglo pasado, *Goodyear* descubrió la vulcanización del caucho, que fue explotada comercialmente.

Aunque la utilización de polímeros naturales se remonta a la antigüedad, la industria de los polímeros no se extendió y desarrolló hasta la década de los cuarenta. El primer polímero sintético se produjo en 1908 cuando Baekeland obtuvo bakelita (resina fenol-formaldehído) y el surgimiento de la ciencia de los polímeros data de 1920, cuando Staudinger postuló la existencia de las macromoléculas, estableciendo así los fundamentos científicos y tecnológicos en que se basan estos materiales.

3.2. Definición de polímero

Un *polímero* puede definirse como un material constituido por moléculas formadas por unidades constitucionales que se repiten de una manera más o menos ordenada^[1]. Dado el gran tamaño de estas moléculas, reciben el nombre de macromoléculas. De hecho, el nombre de estos compuestos ya sugiere su constitución interna, puesto que la palabra *polímero* deriva



de los términos griegos *poli* y *meros*, que significan *mucho* y *partes*, respectivamente. Cuando la molécula está formada por pocas unidades, se habla de un *oligómero*, derivado etimológicamente del término griego *oligo* (poco).

En los polímeros, las unidades que se repiten a lo largo de la estructura reciben el nombre de **unidad constitucional repetitiva** (UCR), que también se les denomina con la palabra **residuo**.

El proceso químico mediante el cual se obtiene un polímero se conoce con el nombre de **polimerización**. En este proceso, el polímero se forma a partir de la unión entre sí de pequeñas moléculas. A estas pequeñas moléculas se les denomina **monómeros**. Para que una molécula pueda generar el polímero, es necesario que presente dos o más grupos funcionales que puedan reaccionar, es decir, debe tener una funcionalidad igual o superior a dos^[1].

3.2.1. Polimerización

A partir de los monómeros se obtienen los polímeros mediante el proceso de polimerización. Básicamente existen dos tipos de reacciones de polimerización: de adición y de condensación. Las polimerizaciones de condensación proceden a través de reacciones por etapas de los grupos funcionales, mientras que las polimerizaciones de adición son reacciones en cadena que implican centros activos de tipo radical o iónico.

En los polímeros de **adición**, la fórmula de la unidad estructural es la misma que la del monómero, exceptuando los dobles enlaces que han desaparecido. En tales polímeros no aparecen grupos funcionales en las cadenas, sino que están formados por la sucesión de átomos de carbono, aunque ciertos grupos funcionales pueden estar presentes como sustituyentes laterales. Al desarrollarse el polímero a partir de un centro activo, se obtienen polímeros de peso molecular elevado. La reacción transcurre a través de un mecanismo caracterizado por la coexistencia entre cadenas de alto peso molecular y monómero que no ha reaccionado.

En los polímeros de **condensación**, la fórmula de la unidad estructural tiene normalmente algunos átomos menos que la del monómero, ya que casi siempre se separa una partícula pequeña en la polimerización. Por otra parte, en estos polímeros los grupos funcionales generalmente forman parte del esqueleto de la cadena. El mecanismo de la reacción por etapas consiste en la reacción sucesiva de dos monómeros que tienen funciones complementarias o un monómero con dos funciones complementarias. Los polímeros resultantes se caracterizan por tener pesos moleculares inferiores a los obtenidos mediante mecanismos en cadena



3.3. Estructura molecular

La estructura química de un polímero incluye la composición, la constitución molecular y el tamaño molecular.

La **composición** viene definida por la composición atómica y se expresa mediante el análisis elemental. Los polímeros orgánicos se caracterizan por la presencia inevitable de los átomos de carbono e hidrógeno. Otros átomos frecuentes, denominados **heteroátomos**, son el oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo, silicio y ciertos halógenos.

La **constitución molecular** determina de forma inequívoca la identidad de un polímero y comprende la constitución química, la arquitectura de la molécula y la configuración.

El **tamaño molecular** se define mediante valores promedios, dado el carácter polidisperso que inevitablemente tienen los polímeros. Los pesos moleculares pueden oscilar entre unos cuantos miles y varios millones, y en el caso de los polímeros fuertemente entrecruzados, se puede considerar que el peso molecular es infinito.

Asimismo, una molécula de polímero puede adoptar diversas formas espaciales o **conformaciones**. La conformación puede modificarse por rotación de los enlaces simples. Las distintas disposiciones espaciales que resultan son las múltiples conformaciones moleculares que pueden generarse. La conformación particular que adopta una cadena de polímero, es decir aquella más estable, viene determinada por su constitución y por su tamaño, pero también por las condiciones del entorno en que se encuentra, por lo que no puede considerarse como una característica intrínseca del polímero.

3.3.1. Constitución química

Una molécula de polímero consiste en una cadena ininterrumpida de átomos (esqueleto o cadena principal) de la que, por lo general, cuelgan otros átomos o grupos de átomos (grupos laterales). Tal y como ha sido comentado anteriormente, se conoce como unidad constitucional repetitiva (UCR) el segmento de cadena que, con tamaño mínimo, puede representar exactamente la estructura del polímero.

3.3.1.1. Clasificación química de los polímeros

La clasificación química de los polímeros en familias se establece basándose en la constitución química de la unidad repetitiva^[1]. Atendiendo a esta clasificación, se distinguen dos grupos principales:

- Polímeros **heterocadena**: la cadena principal contiene heteroátomos, es decir, átomos distintos al carbono y al hidrógeno.



➤ Polímeros **homocadena**: la cadena principal no contiene heteroátomos, es decir, está formada solamente de carbono e hidrógeno.

3.3.1.2. Clasificación según el número de unidades repetitivas

Los polímeros pueden clasificarse en dos grandes grupos dependiendo del número de unidades repetitivas del que están formados. Así pues, un polímero puede ser:

- **Homopolímero**: está constituido por una única unidad repetitiva.
- **Copolímero**: está constituido por dos o más unidades repetitivas distintas.

La organización de las diferentes unidades repetitivas en los copolímeros puede tener lugar de diferentes maneras (Figura 3.1):

➤ **Al azar**: las unidades repetitivas se encuentran dispersas de forma estadística.

➤ **Alternantes**: las unidades repetitivas se suceden alternativamente.

➤ **En bloque**: existen secuencias largas de cada una de las unidades repetitivas.

➤ **De injerto**: a una cadena formada por la misma unidad repetitiva le cuelgan como ramificaciones cadenas formadas por otra unidad repetitiva.

-A-A-A-B-A-B-B-A-B-A-B-B-A-	Copolímero al azar o estadístico
-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-	Copolímero alternado
-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-	Copolímero en bloque
-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-	Copolímero de injerto
B B B	
B B B	
B B B	

Figura 3.1: Tipos de copolímero

3.3.2. Arquitectura de cadena

Según la morfología de la cadena, los polímeros se clasifican en^[1]:

➤ **Polímeros lineales**: no existen otras ramas que no sean aquellas correspondientes a los grupos laterales ya presentes en el monómero.

➤ **Polímeros ramificados**: existen cadenas más o menos largas, de constitución idéntica a la cadena principal, que emergen de manera estocástica de la cadena principal.

➤ **Polímeros entrecruzados**: se pueden considerar como polímeros ramificados en los que las ramificaciones entrelazan las cadenas unas con otras, de manera que todo el conjunto puede concebirse como una sola macromolécula de tamaño ilimitado.



- **Polímeros estrella:** son un caso particular de los polímeros ramificados en el que tres o más cadenas emanan de una misma unidad central.
- **Polímeros peine:** contienen cadenas laterales de igual o distinta longitud, dispuestas con una cierta regularidad a lo largo de la cadena principal.
- **Polímeros escalera:** están constituidos por una sucesión regular de ciclos. También pueden describirse como grupos de dos cadenas entrecruzadas entre sí.

En la Figura 3.2 se muestra un ejemplo de cada uno de los tipos de polímeros comentados.

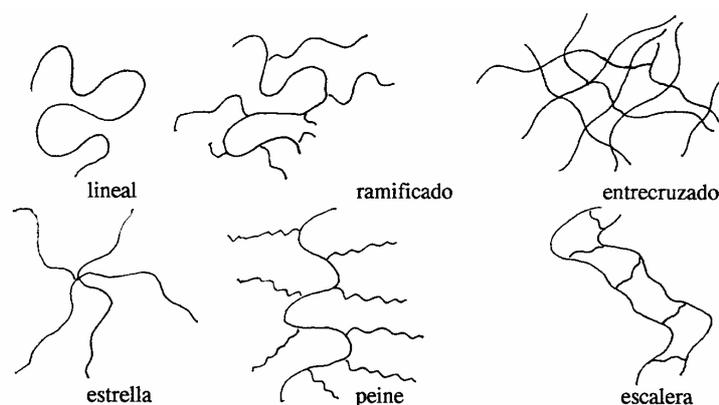


Figura 3.2: Tipos de polímero según su arquitectura^[1]

Destacar que la estructura que adoptan las cadenas poliméricas influye decisivamente en las propiedades del material.

3.3.3. Configuración de cadena

Una característica de los polímeros que tiene interés estructural y que se deriva de su constitución es la **direccionalidad**^[1]. Un polímero o un monómero presentan direccionalidad en la cadena si no tienen un eje de simetría perpendicular a ella. La condición necesaria, pero no suficiente, para que un polímero sea direccional es que el monómero también lo sea. De este modo, un polímero o un monómero pueden ser:

- **Direccional:** no presenta un eje binario perpendicular a ella.
- **Adireccional:** sí que presenta un eje de simetría.

A su vez, los monómeros direccionales pueden incorporarse a la cadena polimérica con dos orientaciones distintas. En función de esto, los polímeros pueden clasificarse en:



➤ **Regiorregulares:** las unidades repetitivas quedan orientadas de manera regular en la cadena.

➤ **Regioirregulares:** las unidades repetitivas quedan orientadas de manera irregular en la cadena.

Finalmente, para el caso de polímeros generados a partir de monómeros del tipo A-B, es decir, con grupos funcionales distintos en sus extremos, se pueden obtener:

➤ Polímeros **cabeza-cola:** la orientación es la misma para todas las unidades.

➤ Polímeros **cabeza-cabeza** o, lo que es lo mismo, **cola-cola:** la orientación cambia alternativamente a lo largo de la cadena.

En general, los polímeros regiorregulares suelen ser cabeza-cola. Por otro lado, las uniones cabeza-cabeza se producen en pequeña proporción y suelen considerarse como defectos de cadena.

3.3.4. Otras clasificaciones para polímeros

3.3.4.1. Según su comportamiento mecánico

Existe una clasificación de aplicación muy general, que atiende al comportamiento mecánico del material^[1]. Según ella, los materiales formados por polímeros se clasifican en tres grandes grupos:

➤ **Elastómeros:** son los materiales que tienen una consistencia elástica y gomosa.

➤ **Fibras:** son materiales poliméricos con propiedades optimizadas en una dirección, que presentan una relación longitud/diámetro de como mínimo 100.

➤ **Plásticos:** son todos aquellos polímeros de síntesis cuyas propiedades son intermedias entre las de los elastómeros y las de las fibras.

3.3.4.2. Según su comportamiento térmico

Los polímeros pueden dividirse, según su comportamiento térmico, en tres grandes grupos:

➤ **Termoplásticos:** son polímeros que, al someterlos a un calentamiento progresivo, se reblandecen y funden en un proceso que puede ser reversible. Se trata de polímeros lineales o ramificados sin enlaces covalentes intermoleculares. Su moldeo es factible. A su vez, este grupo de polímeros puede dividirse en:



- **Amorfos:** son polímeros termoplásticos que no cristalizan debido a que sus irregularidades impiden que una cadena se ordene junto a sus vecinas.
 - **Semicristalinos:** son polímeros termoplásticos constituidos por moléculas lineales muy regulares. Presentan zonas, denominadas cristalitas, donde las moléculas muestran un ordenamiento.
- **Elastómeros:** son polímeros que presentan una consistencia elástica y gomosa que se pierde a temperaturas muy bajas. Se trata de moléculas reticuladas de malla poco tupida. No son termoconformables ni soldables.
- **Termoestables:** son polímeros que al calentarlos no funden, sino que se mantienen rígidos y sólidos a temperatura elevada, hasta que se descomponen por efecto de la energía térmica. Son moléculas reticuladas de malla muy tupida. No son procesables por fundido.

En la Figura 3.3 se muestra un esquema de los distintos tipos de polímeros comentados.

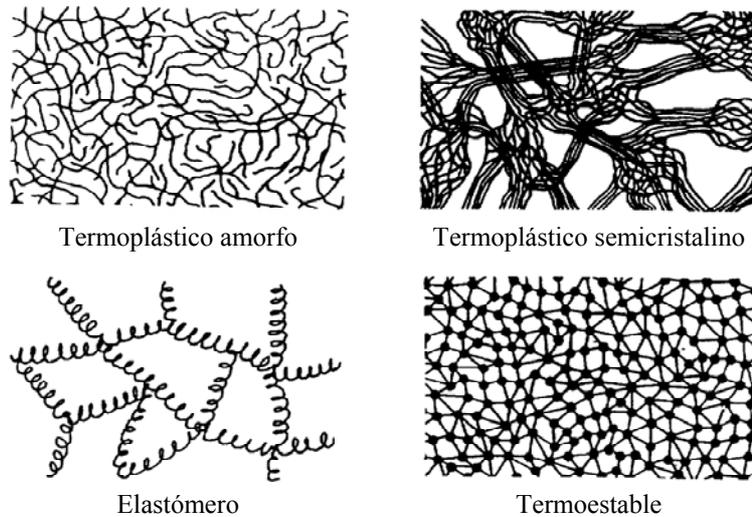


Figura 3.3: Tipos de polímero según su comportamiento térmico

En los polímeros termoplásticos, una característica muy importante que determina su comportamiento mecánico, es la **temperatura de transición vítrea (T_g)**. Ésta se define como la temperatura por encima de la cual los segmentos de las cadenas adquieren movimiento, pasando el polímero del estado vítreo o semicristalino al amorfo.

Si un termoplástico se halla a una temperatura inferior a T_g , se encuentra en estado **vítreo**. Este estado se caracteriza por la rigidez y fragilidad del material. En cambio, cuando el



polímero se halla a una temperatura superior a la T_g se encuentra en estado **amorfo**, que se caracteriza por una baja rigidez y unas mayores flexibilidad y ductilidad.

3.3.4.3. Según su uso

Los plásticos pueden clasificarse según el tipo de utilización que tengan, lo cual está directamente relacionado con la cantidad producida y con su precio. Así, una primera clasificación consiste en dividir los plásticos en:

- Plásticos “**commodities**”:
son plásticos de uso cotidiano, con un consumo masivo y un precio relativamente barato.
- Plásticos de **altas prestaciones**:
son plásticos de menor utilización, con unas aplicaciones concretas y un precio relativamente caro.

Esta clasificación es muy general. Existe una clasificación un poco más detallada, según la cual los plásticos pueden dividirse en:

- Plásticos **estándar**:
son “*commodities*” de producción y uso masivos.
- Plásticos **técnicos**:
son “*commodities*” de uso industrial, utilizados en general, para la construcción de piezas.
- Plásticos **especiales**:
son plásticos que poseen algunas propiedades concretas muy optimizadas.
- Plásticos de **altas prestaciones**:
son plásticos de un gran valor añadido que se usan en aplicaciones muy concretas.

3.3.5. Tamaño molecular

Como consecuencia de los procesos de polimerización empleados para la obtención de los polímeros sintéticos, las cadenas de las moléculas de polímero obtenidas suelen presentar diferentes longitudes, es decir, que la masa molecular no es única para todas las moléculas.

Estas distribuciones de masas moleculares se suelen caracterizar por valores promedios mediante el peso molecular medio en número M_n y el peso molecular medio en peso M_w .

En general, a medida que aumentan los pesos moleculares, aumentan también las propiedades mecánicas del material plástico, pero por el contrario también aumenta la dificultad de procesar o transformar el material como consecuencia del aumento de su viscosidad.

La distribución de masas moleculares (Figura 3.4) y los valores promedio se pueden determinar por métodos físico-químicos. A efectos prácticos, en la industria se define el



denominado índice de fluidez, que corresponde a la cantidad de material, expresada en gramos, que fluye por una boquilla de dimensiones normalizadas durante 10 minutos a una presión y temperatura determinadas. El valor del índice de fluidez es muy fácil de determinar, y su magnitud está relacionada con el peso molecular y la viscosidad. Cuanto mayor es la masa molecular, mayor es la viscosidad y, en consecuencia, el índice de fluidez es menor al disminuir la velocidad de flujo del material.

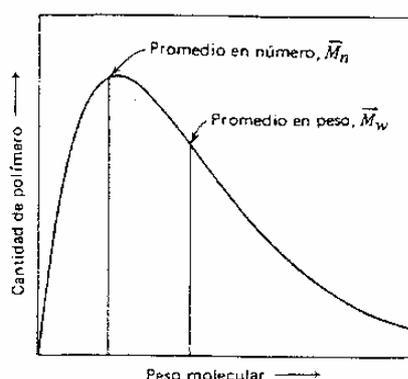


Figura 3.4: Distribución de masas moleculares

3.4. La estructura supramolecular

3.4.1. El estado amorfo

El estado amorfo se caracteriza por una ausencia tanto de orden axial como de orden ecuatorial, no conociéndose con precisión su estructura detallada, ya que dada la ausencia de orden, las técnicas estructurales habituales suministran una información escasa. Los estudios realizados, de carácter preferentemente teórico, suministran modelos conceptuales más o menos capaces de explicar el comportamiento físico de este estado (Figura 3.5).

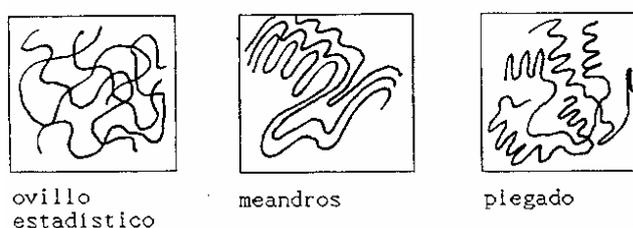


Figura 3.5: Modelos más característicos del estado amorfo

Entre los modelos propuestos, el ovillo estadístico es el más aceptado porque permite un tratamiento estadístico capaz de explicar de manera cuantitativa un buen número de propiedades.



3.4.2. El estado cristalino

El estado cristalino en polímeros es, en realidad, bifásico, coexistiendo la fase cristalina junto con la amorfa, por lo que estos materiales deberían ser denominados como semicristalinos. La relación cuantitativa entre estas dos fases viene expresada por la cristalinidad.

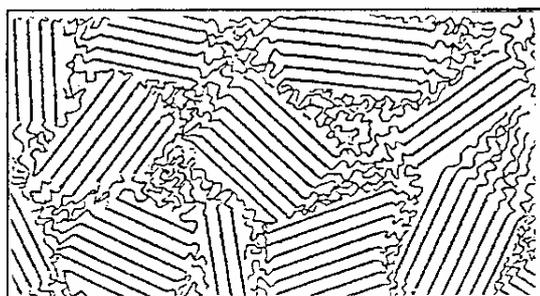


Figura 3.6: Modelo del estado cristalino según Flory

3.4.2.1. Cristalinidad

La **cristalinidad** se define como la fracción en peso de fase cristalina presente en la masa polimérica (Ecuación 3.1).

Ecuación 3.1: Cristalinidad

$$\omega_c = \frac{W_c}{W}$$

donde W_c es el peso de la fase cristalina, W es el peso total de la muestra y ω_c es el índice de cristalinidad, cuyo valor oscila entre 0,4 para polímeros poco cristalinos y 0,95 para muestras muy bien cristalizadas de polímeros de constitución muy regular.

El **índice de cristalinidad** es una magnitud relativa cuya medida puede efectuarse por densitometría, calorimetría o espectroscopía. El método densitométrico resulta el más simple y asequible si se conocen las densidades amorfas y cristalinas del polímero (Ecuación 3.2).

Ecuación 3.2: Cálculo de la cristalinidad por el método densitométrico

$$\omega_c = \frac{\rho_c \cdot (\rho - \rho_a)}{\rho \cdot (\rho_c - \rho_a)}$$

donde ρ , ρ_c , y ρ_a son las densidades de la muestra problema, de una muestra 100% cristalina y de una muestra 100% amorfa, respectivamente.

La densidad cristalina (ρ_c) se calcula en base a los parámetros cristalográficos. La densidad amorfa (ρ_a) se determina experimentalmente mediante una muestra vitrificada a partir del fundido. Cuando no es posible evitar totalmente la cristalización, el valor de la densidad amorfa se obtiene por extrapolación a temperatura ambiente de la del fundido.



Factores determinantes de la cristalinidad

En las condiciones óptimas de cristalización, el grado de cristalinidad de un polímero viene determinado por la constitución de su cadena molecular. En general puede decirse que todo defecto que reduzca la regularidad constitucional de la cadena afecta negativamente a la cristalinidad.

- **Comonómeros:** la cristalinidad disminuye con la copolimerización, siendo este efecto mayor cuanto más diferentes sean las constituciones de los comonómeros.
- **Tamaño:** la cristalinidad disminuye con el peso molecular.
- **Configuración:** la cristalinidad está estrechamente vinculada a la estereorregulidad, hasta el punto de que la ausencia de tacticidad suele ser sinónimo de carácter amorfo.
- **Ramificaciones:** la presencia de ramas disminuye la cristalinidad, siendo el efecto más pronunciado cuanto más irregulares sean éstas.

3.4.2.2. Las estructuras cristalinas de los polímeros

La fase cristalina en polímeros semicristalinos se concibe como una continuación ordenada de la fase amorfa, pudiendo formar parte una misma cadena tanto de una zona amorfa como de una zona cristalina.

La red cristalina en polímeros presenta unas características peculiares que derivan de la forma de cadena que tienen las moléculas:

- Un eje de la celdilla (por convenio suele asignarse a c) que coincide con el eje molecular.
- Las celdillas cúbicas se presentan raramente.
- Las cadenas adoptan su conformación más estable y se empaquetan lateralmente en las celdillas dejando entre ellas el mínimo hueco posible.
- Es frecuente la existencia de polimorfismo.

3.4.2.3. Morfologías cristalinas

Los niveles de organización supramolecular de un polímero cristalino se identifican con dos tipos de morfologías: las *lamelas* y las *esferulitas*.



La estructura lamelar

Las **lamelas** son microcristales de grosor muy pequeño ($l \leq 25\text{nm}$) y de dimensiones basales que pueden llegar a ser de decenas de micrómetros. En estos cristales, la cadena molecular se dispone perpendicularmente a las bases y se pliega sobre sí misma con una cierta periodicidad que determina el grosor de los mismos.

La manera precisa en que ocurre el plegamiento molecular no está bien definida. En unos casos el plegamiento es adyacente y regular, de modo que la porción de la molécula que no forma parte de la red cristalina es mínima y queda limitada a la estrictamente necesaria para formar la curva del plegamiento. En otros casos el plegamiento puede ser más o menos errático, escasamente adyacente y con numerosos extremos en forma de cilios más o menos largos (Figura 3.7).

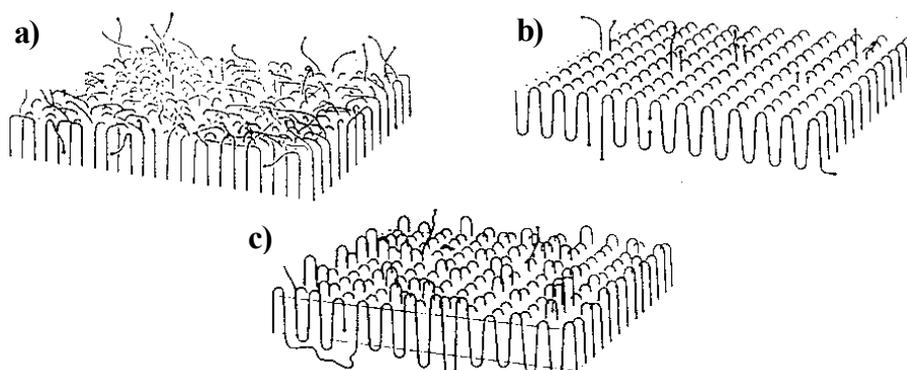


Figura 3.7: Modelos de lamela: a) plegamiento al azar. b) plegamiento regular. c) modelo mixto

Dado el pequeño tamaño de la lamela, la energía requerida para la formación de sus superficies supone una contribución significativa a la inestabilidad del cristal. La cristalización de disoluciones muy diluidas permite obtener estos microcristales, cuyas formas revelan la geometría de la celdilla cristalina.

La estructura esferulítica

A escala microscópica, la **esferulita** es la morfología más prominente en un polímero. Consiste en un agregado esférico con un tamaño que puede oscilar entre décimas de micrómetro y varios milímetros. Destacan por ser fácilmente reconocibles en el microscopio óptico como círculos fuertemente birrefringentes que exhiben una cruz de malta característica.

Las esferulitas se generan por cristalización a partir de un núcleo que se sitúa en el centro de las mismas, estando así constituidas internamente por lamelas que irradian desde el centro (Figura 3.8). En muchos casos, la lamela se retuerce sobre sí misma, de forma que la



orientación del eje molecular rota alrededor del radio esferulítico. Este fenómeno se refleja en la esferulita como una serie de bandas de extinción concéntricas que muestran una periodicidad dependiente de las condiciones de cristalización.

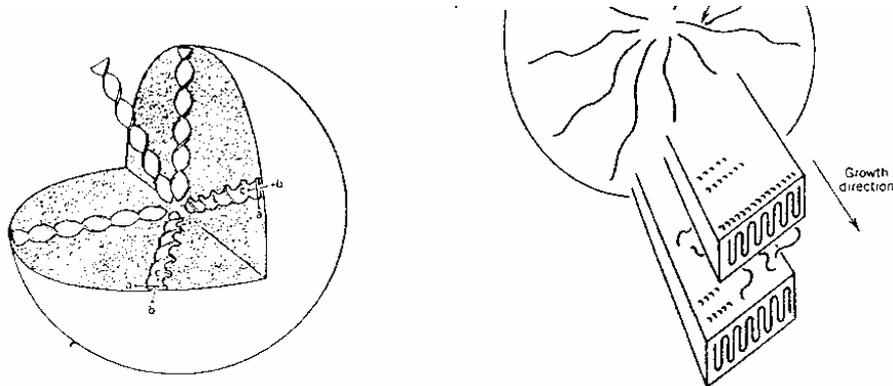


Figura 3.8: Estructura interna de las esferulitas

La esferulita se suele identificar con la fase cristalina, mientras que los espacios interesferulíticos constituyen la fase amorfa. No obstante, existe también fase amorfa en el espacio interlamelar dentro de la esferulita.

Desde el punto de vista de la relación estructura-propiedades, el tamaño esferulítico es un factor crítico del comportamiento de los polímeros cristalinos. El control del tamaño de las esferulitas se efectúa mediante una selección apropiada de las condiciones de cristalización y los agentes nucleantes.

El estado semicristalino

La morfología de un polímero depende de las contribuciones de tres tipos de macroconformaciones:

- El ovillo estadístico, propio de los polímeros amorfos y del estado fundido.
- La estructura lamelar, propia de los monocristales de polímeros cristalinos.
- La estructura en cadena extendida, presente en polímeros de cadena rígida, donde no es factible el plegamiento.

En los polímeros sólidos semicristalinos, el modelo comúnmente aceptado es el de la *micela con flecos*. Este modelo flexible (Figura 3.9) puede aproximarse más o menos a cualquiera de los modelos anteriormente citados en función del material que se trate y del grado de cristalinidad que posea.



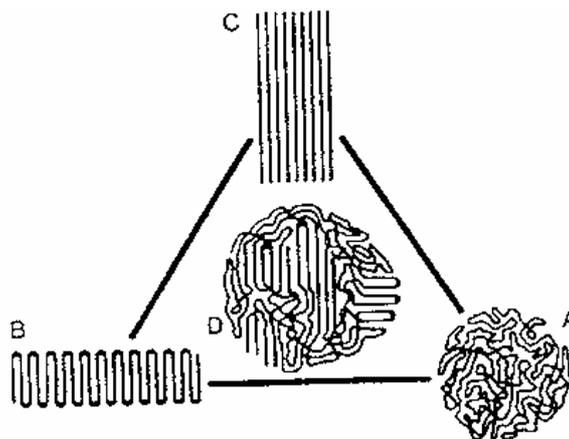


Figura 3.9: Relación entre los modelos macroconformacionales: a) ovillo estadístico, b) lamela, c) cadena extendida, d) micela con flecos mezcla de los dos anteriores

3.4.3. La estructura de fibra

A escala macroscópica una fibra se define como un objeto flexible y homogéneo que presenta una relación longitud/diámetro de como mínimo 100. Sin embargo, lo que caracteriza la estructura de fibra es la existencia de un orden monoaxial a escala molecular con dirección paralela al eje del filamento. Aunque es posible obtener fibras en fase amorfa, la mayoría de ellas, tanto las naturales como las sintéticas, poseen un elevado grado de cristalinidad.

Los parámetros estructurales que definen la estructura de fibra son la cristalinidad y el grado de orientación. La medida de este último se lleva a cabo mediante diferentes técnicas, como la difracción de rayos X o la microscopía óptica de polarización.



4. SÍNTESIS DE POLIÉSTERES

A los polímeros sintetizados a lo largo del Proyecto se les nombra empleando el acrónimo PE (x,y), donde x e y son, respectivamente, el número de carbonos de la cadena lineal de las unidades diol y diácido. Por ejemplo, el PE (8,8) simboliza un poliéster alifático derivado del 1,8-octanodiol y el ácido subérico.

En este Proyecto se prepararon en el laboratorio los poliésteres alifáticos PE (8,8) y PE (8,10). El método de polimerización utilizado fue la policondensación en masa en dos etapas, describiéndose a continuación, de modo ilustrativo, la síntesis del PE (8,8), cuya estructura química resultante se presenta en la Figura 4.1.



Figura 4.1: Estructura del PE (8,8).

Este polímero se sintetiza siguiendo la ruta representada a continuación, en la Figura 4.2 y utilizando un exceso del 40 % de diol.

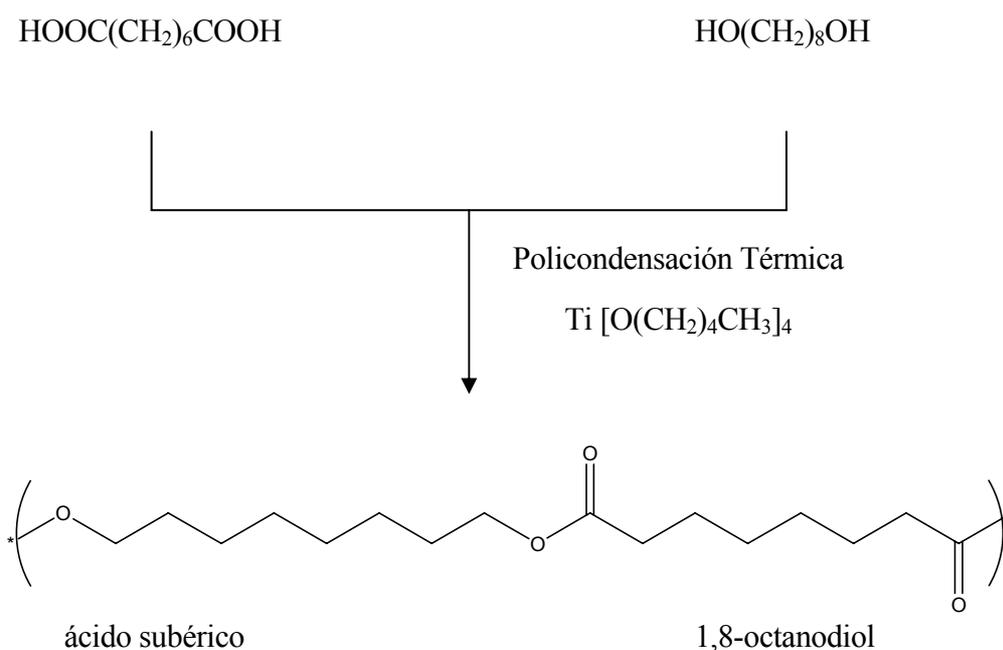


Figura 4.2: Esquema de la ruta de síntesis seguida para la obtención del PE (8,8)

En un balón de tres bocas de 100 mL de volumen se introducen 4 g de ácido subérico (0.023 moles), 4.7 g de 1,8-octanodiol ((0.03215 moles) y un imán mediano. Se prepara el equipo sobre un agitador magnético y el balón se sumerge en un baño de silicona. En una boca del balón se coloca un codo con un termómetro y un refrigerante conectado a otro balón más pequeño, donde se deja gotear el 1,8-octanodiol evaporado que se tiene en exceso. Por la otra boca se hace pasar nitrógeno, cerrando la tercera boca con un tapón de cristal. El proceso se inicia calentando a 150 °C durante aproximadamente cuatro horas. En la Figura 4.3 puede



observarse un esquema del dispositivo experimental utilizado para llevar a cabo la síntesis de este polímero.

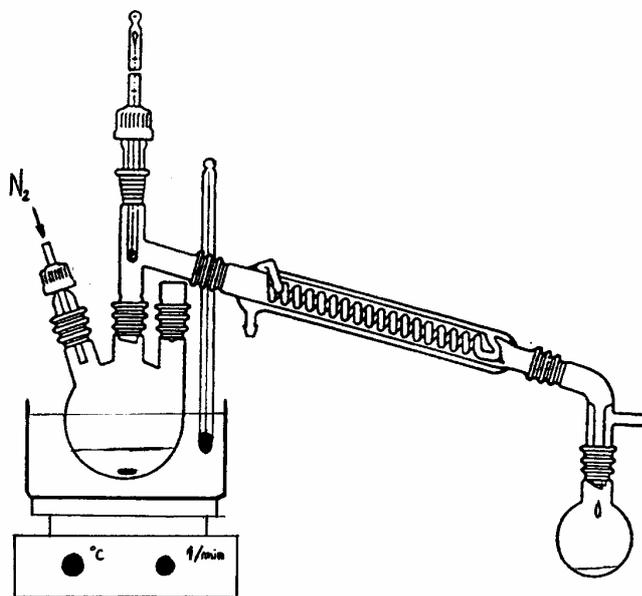


Figura 4.3: Esquema del sistema empleado para la síntesis de los polímeros

A continuación se conecta la bomba de vacío, se añaden tres o cuatro gotas del catalizador butóxido de titanio (IV) y se calienta a 180 °C durante un total de unas 18 horas. Con el fin de desplazar el equilibrio, se detiene varias veces la polimerización para limpiar con acetona la parte interna del equipo y las paredes del balón, impregnadas de 1,8-octanodiol y polímero de bajo peso molecular que haya quedado adherido al conectar el sistema al vacío. El proceso se da por terminado cuando no destila más 1,8-octanodiol y el polímero fundido en el fondo del balón es una masa tan viscosa que impide el giro del imán. Una vez fría, la masa polimérica se disuelve en cloroformo y se precipita en éter etílico. Se filtra y se lava con éter etílico.

En la Tabla 4.1 se detallan las cantidades de monómeros utilizadas en la síntesis de los dos poliésteres estudiados, así como el rendimiento de la reacción.

Poliéster	Diácido	1,8-Octanodiol	Rendimiento (%)
PE(8,8)	4 g (22.96 mmol)	4.70 g (32.15 mmol)	82.2 (19.01 mmol)
PE(8,10)	5 g (24.51 mmol)	5.12 g (34.31 mol)	80.7 (19.79 mmol)

Tabla 4.1: Monómeros y rendimientos de la reacción de Polimerización



5. CARACTERIZACIÓN FÍSICO-QUÍMICA DE LOS POLIÉSTERES

5.1. Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

La determinación del peso molecular de los dos poliésteres se llevó a cabo mediante un cromatógrafo de permeación en gel (GPC) **Waters 510**, obteniéndose los pesos moleculares medios en número y en peso, así como el índice de polidispersidad.

El peso molecular promedio en número se define como:

$$M_n = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i}{\sum_i N_i}$$

Ecuación 5.1

El peso molecular promedio en peso viene dado por:

$$M_w = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i^2}{\sum_i N_i \cdot M_i}$$

Ecuación 5.2

El índice de polidispersidad representa una medida de la variedad de pesos moleculares de las diferentes cadenas que componen la muestra de polímero y se calcula mediante:

$$PD = \frac{M_w}{M_n} \quad \text{Ecuación 5.3}$$

En la Tabla 5.1 se dan los valores de pesos moleculares promedio e índices de polidispersidad que se han obtenido con los polímeros sintetizados.

Poliéster	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	Polidispersidad
PE(8,8)	2580	24404	9,46
PE(8,10)	3130	22743	6,65

Tabla 5.1: Pesos moleculares e índices de polidispersidad

El elevado valor del índice de polidispersidad indica la presencia de oligómeros que afectan considerablemente al peso molecular promedio en número. Debido a esto, se decidió llevar a cabo una precipitación fraccionada de los polímeros que permitiera separar mejor los oligómeros y, de esta forma, asegurar la utilización de material polimérico en los estudios de cristalización.



El proceso elegido fue la disolución en tetrahidrofurano (THF), seguida de una precipitación fraccionada en frío con etanol, para así obtener fracciones con menor polidispersidad. Puede destacarse que el etanol es un agente menos precipitante que el éter dietílico, anteriormente utilizado en la recuperación del material de síntesis.

A continuación se muestran los pesos moleculares y polidispersidades de las fracciones con las que se realizó el estudio estructural posterior.

Poliéster	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	Polidispersidad
PE(8,8)	12516	35496	2,84
PE(8,10)	10194	29008	2.85

Tabla 5.2: Pesos moleculares e índices de polidispersidad de las muestras fraccionadas

5.2. Determinación de la Viscosidad

Tal y como se describe en el *Anexo A: Materiales y métodos*, la determinación de la viscosidad intrínseca de un polímero constituye una medida indirecta de su peso molecular. En dicho apartado, se describe también el procedimiento experimental llevado a cabo para calcular este parámetro para una muestra de polímero.

En la Tabla 5.3 se detallan los valores de la viscosidad intrínseca obtenidos para los cuatro poliésteres utilizando un microviscosímetro **Cannon-Ubbelohde**.

	PE(8,8)	PE(8,10)
[η] (dl/g) inicial	0,72	0,75
[η] (dl/g) fraccionada	0.82	0.90

Tabla 5.3: Resumen de los valores de la viscosidad para las muestras antes y después del fraccionamiento

5.3. Espectroscopía de Infrarrojos

El análisis de un polímero mediante la espectroscopía de infrarrojos permite estudiar los grupos funcionales que contiene. La descripción de la técnica empleada para obtener los espectros se recoge en el *Anexo A: Materiales y métodos*.

Los espectros de infrarrojos se obtuvieron a partir de la disolución de los polímeros en ácido fórmico y la posterior evaporación del disolvente sobre las placas de cloruro de sodio. Los espectros se registraron en un rango de longitudes de onda de 4000 a 500 cm⁻¹ en un espectrofotómetro dispersivo **Perkin-Elmer 783**.

Los poliésteres muestran bandas características de grupos metilénicos y carbonilo. En la Tabla 5.4 se recogen los desplazamientos de las bandas IR encontradas para los dos



poliésteres estudiados, especificándose el tipo de enlace que corresponde a cada una de las señales observadas.

Tipo de vibración	PE(8,8) (cm ⁻¹)	PE(8,10) (cm ⁻¹)
Tensión asimétrica del C-H	2931	2928
Tensión simétrica del C-H	2857	2853
Vibración de tensión del C=O	1733	1732
Deformación asimétrica del C-H	1468	1466
Deformación simétrica del C-H	1376	1377
Vibración de tensión del C-O-C	1234 ; 1173	1222 ; 1178
Deformación balanceo del C-H	728	722

Tabla 5.4: Interpretación de los espectros de IR

Ambos poliésteres presentan espectros de infrarrojos similares, mostrándose de modo ilustrativo el correspondiente al PE(8,8) en la Figura 5.1 .

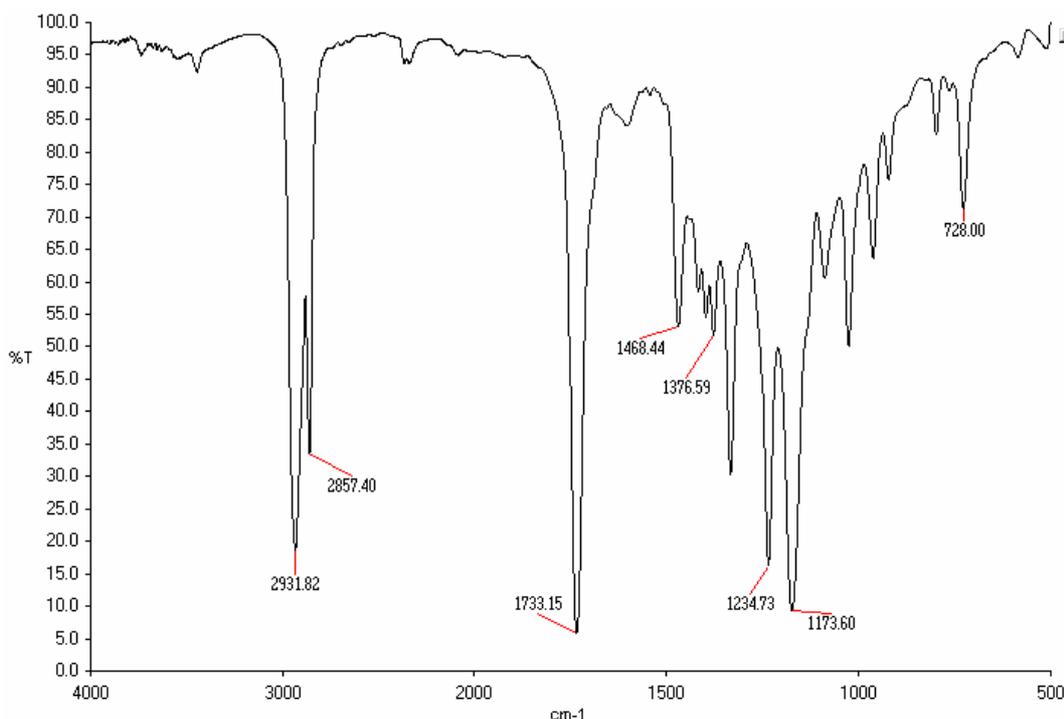


Figura 5.1: Espectro de IR del PE(8,8)

5.4. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Para los poliésteres estudiados en este Proyecto, los espectros RMN de protón (¹H-RMN) se realizaron en un espectrómetro **Brucker AMX-300** de transformada de Fourier a



300.13 MHz. Los desplazamientos químicos de los picos observados, expresados en ppm, se muestran en la Figura 5.2.

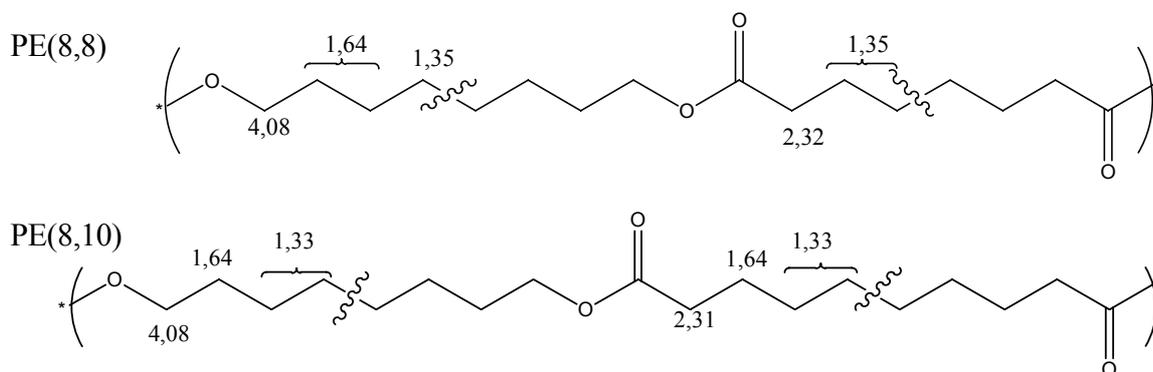


Figura 5.2: Asignaciones de los picos de los espectros de ^1H -RMN



6. CARACTERIAZACIÓN TÉRMICA

6.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Mediante esta técnica, puede determinarse la temperatura de transición vítrea (T_g), el punto de fusión (T_f), la temperatura de descomposición (T_d), la temperatura de cristalización (T_c), las entalpías de fusión y cristalización (ΔH_f y ΔH_c), así como evaluar cambios estructurales entre forma cristalina y estudiar la cinética de cristalización.

En este Proyecto, para los análisis de calorimetría, se empleó un calorímetro **Perkin-Elmer DSC-PYRIS 1**, cuyo funcionamiento se describe en el *Anexo A: Materiales y métodos*, así como el protocolo seguido.

En la Tabla 6.1 se resumen los resultados obtenidos para las muestras de PE(8,8) y PE(8,10), donde T_c es la temperatura de cristalización, T_f es la temperatura de fusión y ΔH_f y ΔH_c son las entalpías de fusión y cristalización, respectivamente, del polímero.

Parámetro	PE(8,8)	PE(8,10)
T_f (°C)	63	65
ΔH_f (J/g)	126	121
T_c (°C)	53	55
ΔH_c (J/g)	-90	-80

Tabla 6.1: Datos obtenidos con la DSC para los dos poliésteres

6.1.1. Estimación de la Cristalinidad

A partir de los datos obtenidos en la calorimetría, es posible realizar una estimación del grado de cristalinidad de la muestra analizada. El fundamento teórico de este cálculo se basa en las contribuciones de grupo, que permiten obtener la entalpía de fusión de una muestra 100 % cristalina y se detalla en el *Anexo A: Materiales y métodos*.

Por ejemplo, en el caso del PE(8,8), deben contabilizarse dos grupos éster y 14 grupos metileno (ocho de la unidad correspondiente al octanodiol (-O-(CH₂)₈-O-) y seis de la correspondiente al ácido subérico (-OC-(CH₂)₆-CO-)).

En el caso de los polímeros objeto de estudio en este Proyecto, los grupos que intervienen y los calores que aportan se muestran en la Tabla 6.2.



Grupo	Contribución (KJ/mol)
Metileno (-CH ₂ -)	4
Éster (-COO-)	-2,5

Tabla 6.2: Contribuciones de los grupos que componen los poliésteres en el calor de fusión

A partir de estos valores se estima el calor de fusión que tendría el polímero si fuese completamente cristalino, ΔH_{fc} . El grado de cristalinidad se obtiene dividiendo entre este calor de fusión, el determinado experimentalmente:

$$\chi_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{fc}} \quad \text{Ecuación 6.1}$$

Los valores de cristalinidad así calculados se muestran a continuación en la Tabla 6.3.

Polímero	ΔH_{fc} (KJ/mol)	χ_c (%)
PE(8,8)	51	70
PE(8,10)	59	64

Tabla 6.3: Cálculo del grado de cristalinidad de los poliésteres

6.2. Termogravimetría

La termogravimetría (TGA) permite estudiar la degradación térmica de un material en función de la temperatura a la que se somete. La descripción de esta técnica se recoge en el *Anexo A: Materiales y métodos*. El estudio de los poliésteres se llevó a cabo mediante termogravimetrías dinámicas (con una velocidad de calentamiento constante de 20 °C/min). Los resultados numéricos suministrados por este análisis se muestran en la Tabla 6.4.

Polímero	T _{d,0} (°C)	T _{d,1/2} (°C)
PE(8,8)	252	445
PE(8,10)	283	445

Tabla 6.4: Resultados de las termogravimetrías para los poliésteres PE(8,8) y PE(8,10)

Las curvas indican que la descomposición se produce en una sola etapa, de modo que se tratará de una descomposición total al no apreciarse residuos en ninguno de los dos poliésteres.



7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

7.1. Características de los cristales obtenidos por disolución

Los poliésteres PE(8,8) y PE(8,10) fueron cristalizados utilizando alcoholes monofuncionales y dioles en un proceso de cristalización isotérmica. Todas las micrografías de los cristales obtenidos que se muestran en esta memoria, contienen una barra indicativa del aumento que poseen.

Los cristales se obtuvieron disolviendo el polímero a la temperatura elevada que aporta un baño de silicona, dejándolo posteriormente cristalizar a una temperatura inferior utilizando un baño isotérmico **Precis-Bat**. Las variables que pueden influir en estas cristalizaciones son, en general, la temperatura de disolución (T_d), el tipo de disolvente, la concentración y la temperatura de cristalización (T_c).

La cristalización se realizó a partir de disoluciones diluidas del polímero, efectuándose ensayos con los siguientes disolventes: 1-butanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-nonanol, 1,4-butanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol y 2,5-hexanodiol.

Asimismo, las cristalizaciones se llevaron a cabo considerando diferentes concentraciones. Los mejores resultados se obtuvieron con una relación 1:4 (1 mg de muestra por 4 ml de disolvente), ya que concentraciones superiores dieron lugar a una abundancia de agregados y material mal cristalizado, mientras que concentraciones inferiores originaron una cantidad muy reducida de cristales.

La temperatura de cristalización se optimizó en el intervalo comprendido entre 7 y 45°C.

7.1.1. Características de los cristales del PE(8,8) obtenidos por disolución

Mediante la cristalización isoterma del PE(8,8) se obtienen tanto monocristales (Figura 7.1 a), como agrupaciones formadas por cristales en terrazas (Figura 7.1 b), y dislocaciones helicoidales L- y D- (Figura 7.1 c). La morfología corresponde generalmente a rombos truncados, llegándose a obtener rombos perfectos sólo en determinadas condiciones de cristalización.

El efecto de la temperatura en la morfología se ilustra mediante los cristales del PE(8,8) obtenidos a partir de disoluciones diluidas (0,05% peso/volumen) en 2-metil-2,4-pentanodiol. A 7°C el PE(8,8) cristaliza dando lugar prácticamente a rombos (Figura 7.2), ya que la dimensión relativa de la cara de truncamiento es muy pequeña. Además, aparecen estrías en la superficie del cristal que se disponen alineadas paralelamente a la cara de truncamiento, y una gran cantidad de núcleos unidos, consecuencia de la elevada densidad de



nucleación y la dificultad de las cadenas moleculares para organizarse a tan bajas temperaturas.

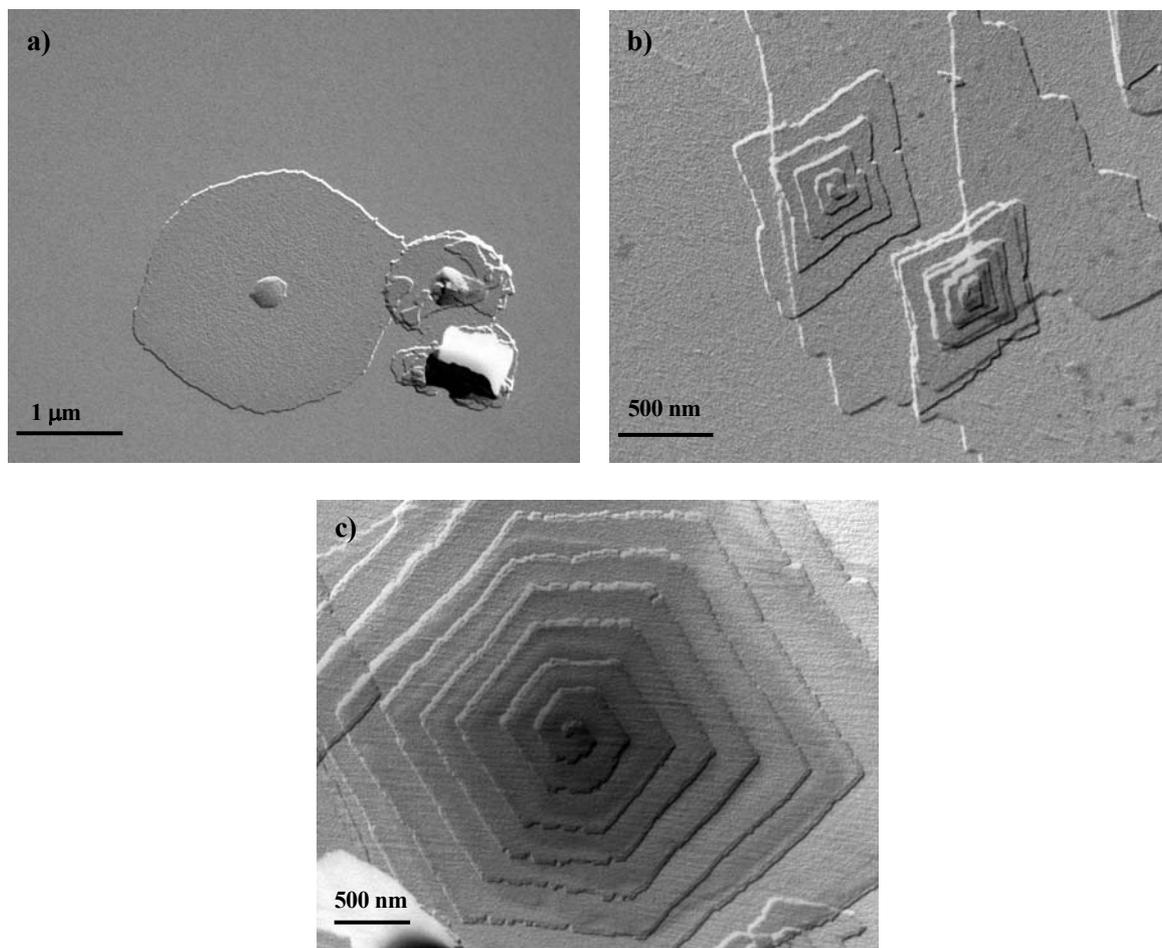


Figura 7.1: Micrografías electrónicas correspondientes a cristales lamelares del PE(8,8) obtenidos a partir de disoluciones diluidas en 1,4-butanodiol a 30°C (a) y 2-metil-2,4-pentanodiol a 45 °C (b y c)

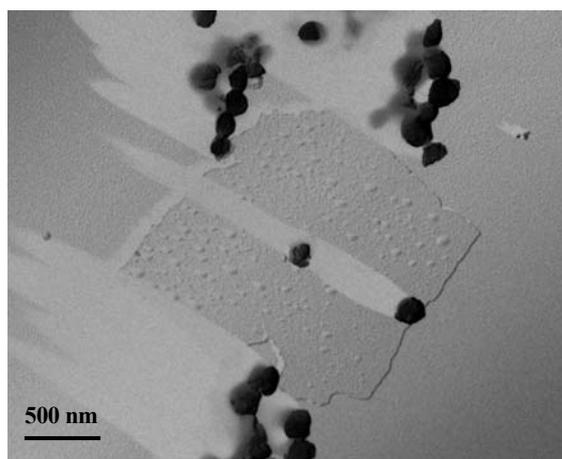


Figura 7.2: Micrografía electrónica correspondiente a cristales lamelares del PE(8,8) obtenidos a partir de disoluciones diluidas en 2-metil-2,4-pentanodiol a 7°C



Al incrementar la temperatura de cristalización ($T_c = 30^\circ\text{C}$) aumenta la velocidad de crecimiento según la dirección $[100]$, como posteriormente se indicará mediante la interpretación y correlación de los diagramas de difracción de electrones. Este hecho se traduce en un aumento de la dimensión relativa de la cara de truncamiento (010) . Generalmente, se observa en el centro del cristal el núcleo precursor (Figura 7.3).

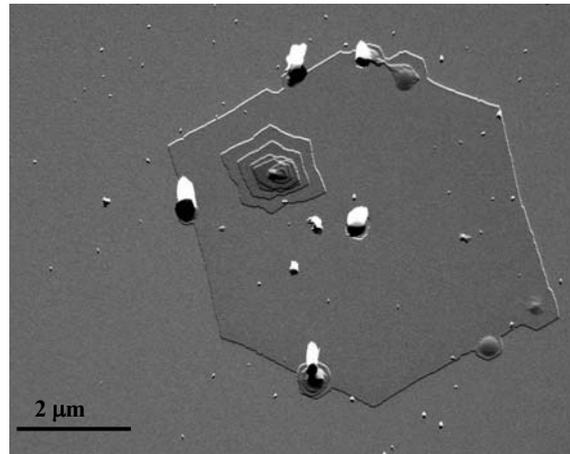


Figura 7.3: Micrografía electrónica correspondiente a cristales lamelares del PE(8,8) obtenidos a partir de disoluciones diluidas en 2-metil-2,4-pentanodiol a 30°C

Finalmente, a temperaturas de cristalización cercanas a la temperatura de fusión, se obtienen cristales de grandes dimensiones, en cuya superficie se llegan a generar cristales con una morfología cercana al rombo (Figura 7.4 a). Sobresale, en algunos casos, el apilamiento de cristales formando una bicapa, donde el cristal situado debajo tiene unas dimensiones más reducidas (Figura 7.4 b). De este modo, la parte exterior de los cristales tiene un espesor inferior. Asimismo, se observan diferencias en la textura de la superficie lamelar: en la parte interior se aprecian claramente estrías a lo largo de la dirección del truncamiento, mientras que en la parte exterior donde no hay contacto con el otro cristal se aprecian protuberancias (Figura 7.4 c) parecidas a las detectadas en la superficie de los cristales obtenidos a inferior temperatura (Figura 7.5).

En la Figura 7.6 se muestra un cristal lamelar donde se aprecian núcleos asociados a etapas primarias de cristalización con elongaciones a lo largo de la cara de crecimiento $[100]$. La existencia de estas elongaciones podría explicar las estriaciones paralelas a la dirección $[100]$ observadas en otros cristales (Figura 7.4 c).



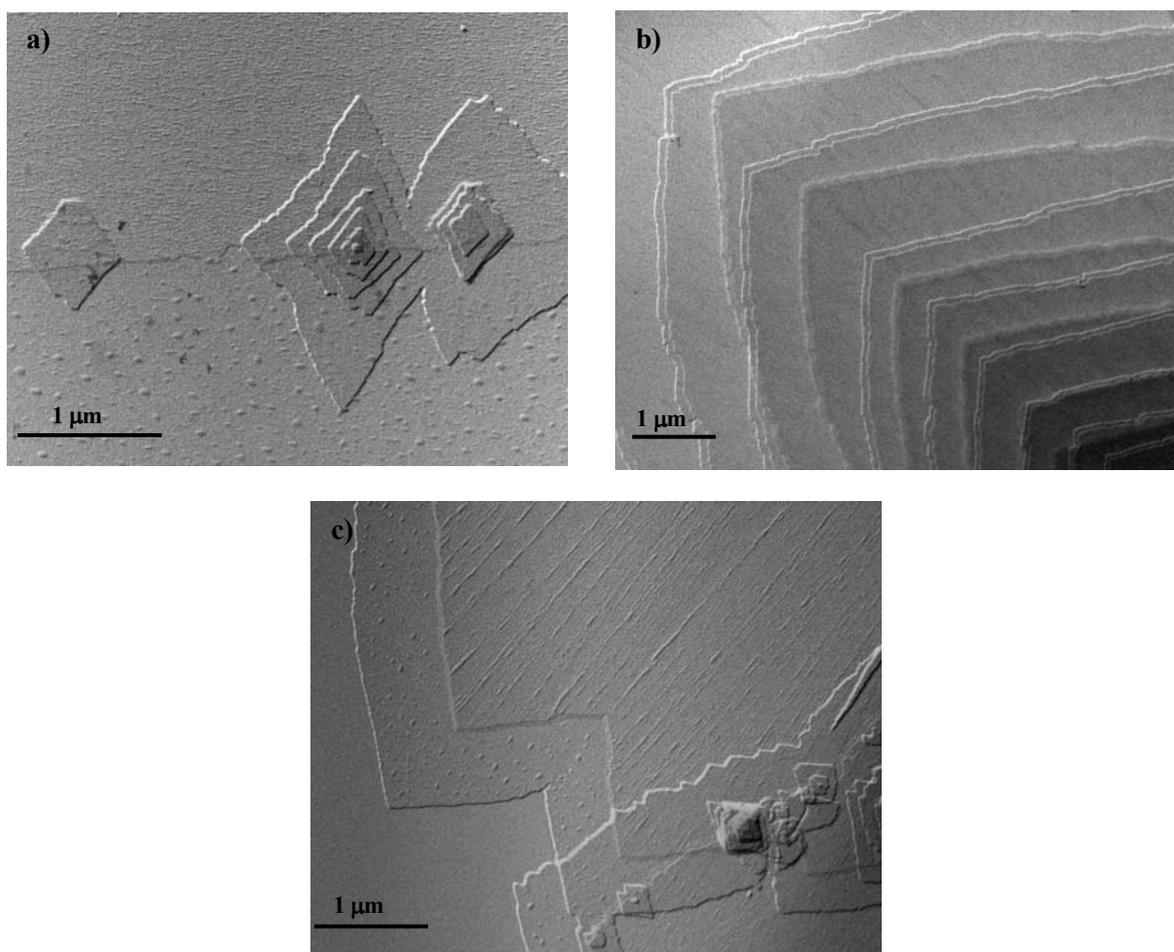


Figura 7.4: Micrografías electrónicas correspondientes a cristales lamelares del PE(8,8) obtenidos a partir de disoluciones diluidas en 2-metil-2,4-pentanodiol a 45°C

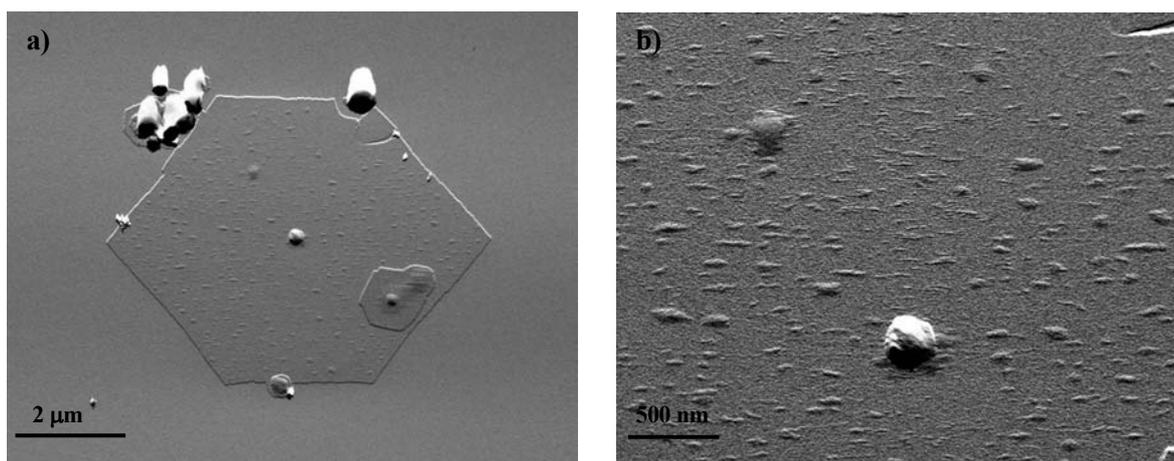


Figura 7.5: Micrografía electrónica correspondiente a cristales lamelares del PE(8,8) obtenidos a partir de disoluciones diluidas en 2-metil-2,4-pentanodiol a 30°C (a) y detalle de la parte central del monocristal (b)



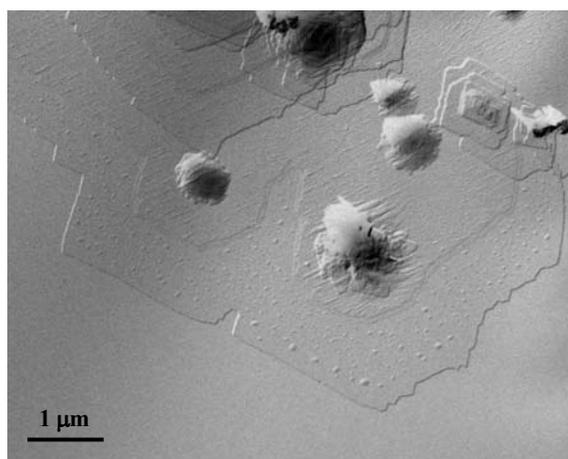


Figura 7.6: Micrografía electrónica correspondiente a cristales lamelares del PE(8,8) obtenidos a partir de disoluciones diluidas en 2-metil-2,4-pentanodiol a 45°C

Las preparaciones en 1-nonanol dan lugar a cristales de elevadas dimensiones con una gran tendencia a agruparse, generándose frecuentemente cristales con una morfología de rombos truncados en forma de dislocaciones helicoidales tanto L- como D- (Figura 7.7 a). Sobresale el hecho de que, a diferencia de las preparaciones en 2-metil-2,4-pentanodiol, la superficie de los cristales es homogénea, no observándose la presencia de estrías y/o protuberancias (Figura 7.7 b).

En todos los casos, el ángulo obtuso de los cristales se encuentra entre 110 y 115°, y concuerda con el calculado a partir de los parámetros de la celdilla cristalina deducidos mediante difracción de electrones (111.5°).

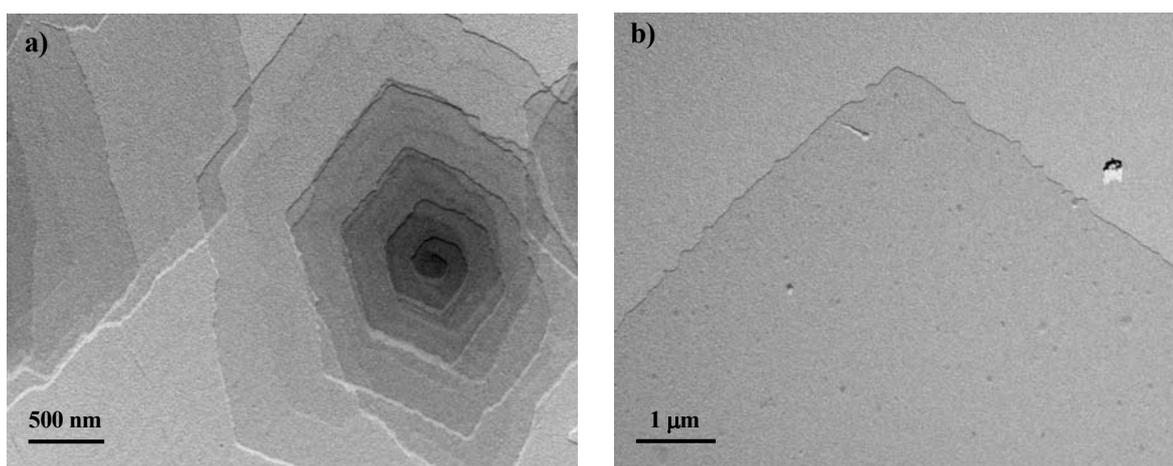


Figura 7.7: Micrografías electrónicas correspondientes a cristales lamelares del PE(8,8) obtenidos a partir de disoluciones diluidas en 1-nonanol a 50°C



7.1.2. Características de los cristales del PE(8,10) obtenidos por disolución

Se han obtenido monocristales (Figura 7.8 a), cristales en terrazas (Figura 7.8 b) y dislocaciones helicoidales L- y D- (Figura 7.8 c), cuya morfología corresponde a rombos truncados.

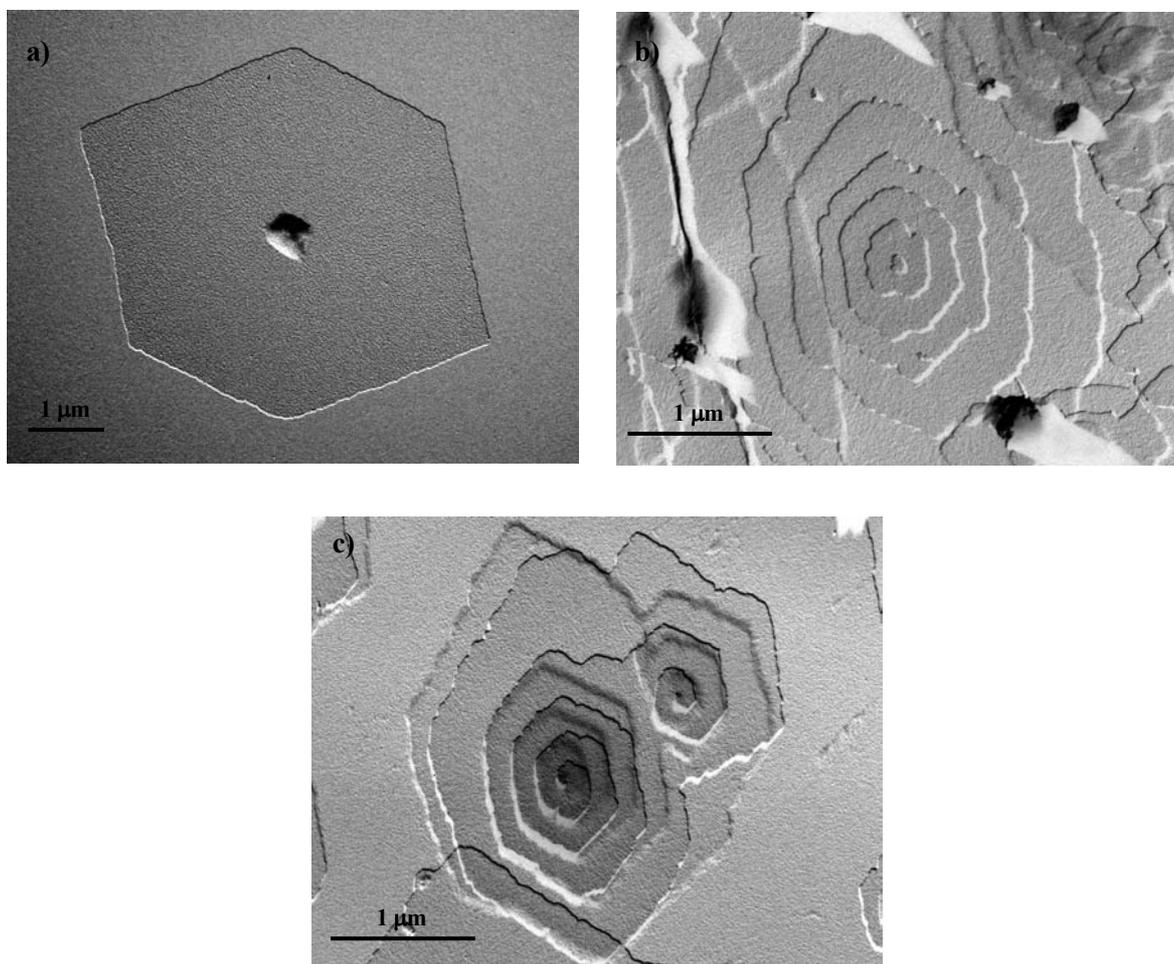


Figura 7.8: Micrografías electrónicas correspondientes a cristales lamelares del PE(8,10) obtenidos a partir de disoluciones diluidas en 1-octanol a 45°C (a) y 1-heptanol a 50 °C (b y c)

Un aspecto que sobresale de la cristalización del PE(8,10) consiste en la frecuente aparición de estrías en la superficie del cristal, que se disponen perpendicularmente a la cara del cristal (Figura 7.9).



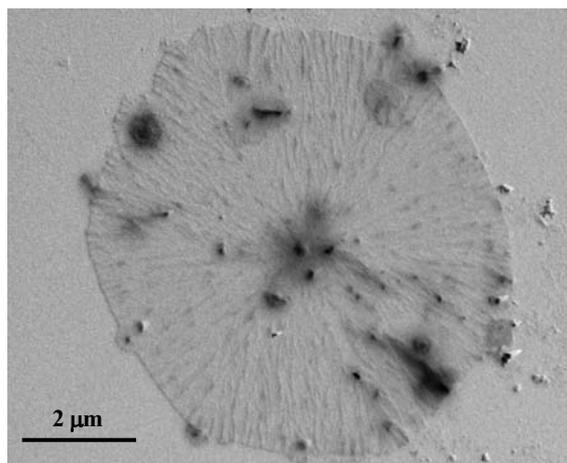


Figura 7.9: Micrografía electrónica correspondiente a cristales lamelares del PE(8,10) obtenidos a partir de disoluciones diluidas en 2-metil-2,4-pentanodiol a 35 °C

Los efectos de la temperatura en el hábito cristalino se ilustran mediante las preparaciones en 1-hexanol y 1-heptanol. A 30°C se obtienen cristales con terrazas y dislocaciones helicoidales irregulares cuya morfología tiende a un rombo (Figura 7.10 a). Generalmente se disponen de forma orientada (Figura 7.10 b), de modo que se alinean según la dirección [100]. Como en el caso del poliéster anterior, al incrementar la temperatura de cristalización aumenta la velocidad de crecimiento en la dirección [100]. Experimentalmente, se traduce en un incremento de la longitud relativa de la cara de truncamiento del rombo. Concretamente, a 50°C se obtienen rombos con un notable grado de truncamiento. Se observan tanto monocristales, caracterizados por la presencia de un núcleo de cristalización en el centro del cristal (Figura 7.10 c), como cristales en terrazas y dislocaciones helicoidales (Figura 7.10 d). El ángulo obtuso (110-115°) concuerda con el calculado a partir de los parámetros de la celdilla cristalina deducidos mediante la difracción de electrones (112°).

Del mismo modo que sucedía con el PE(8,8), las preparaciones en 2-metil-2,4-pentanodiol a 45°C dan lugar a parejas de cristales. Se aprecian estrías paralelas a la dirección [100] (Figura 7.11 a), destacando la existencia de una superficie irregular en los extremos del cristal superior (Figura 7.11 b).



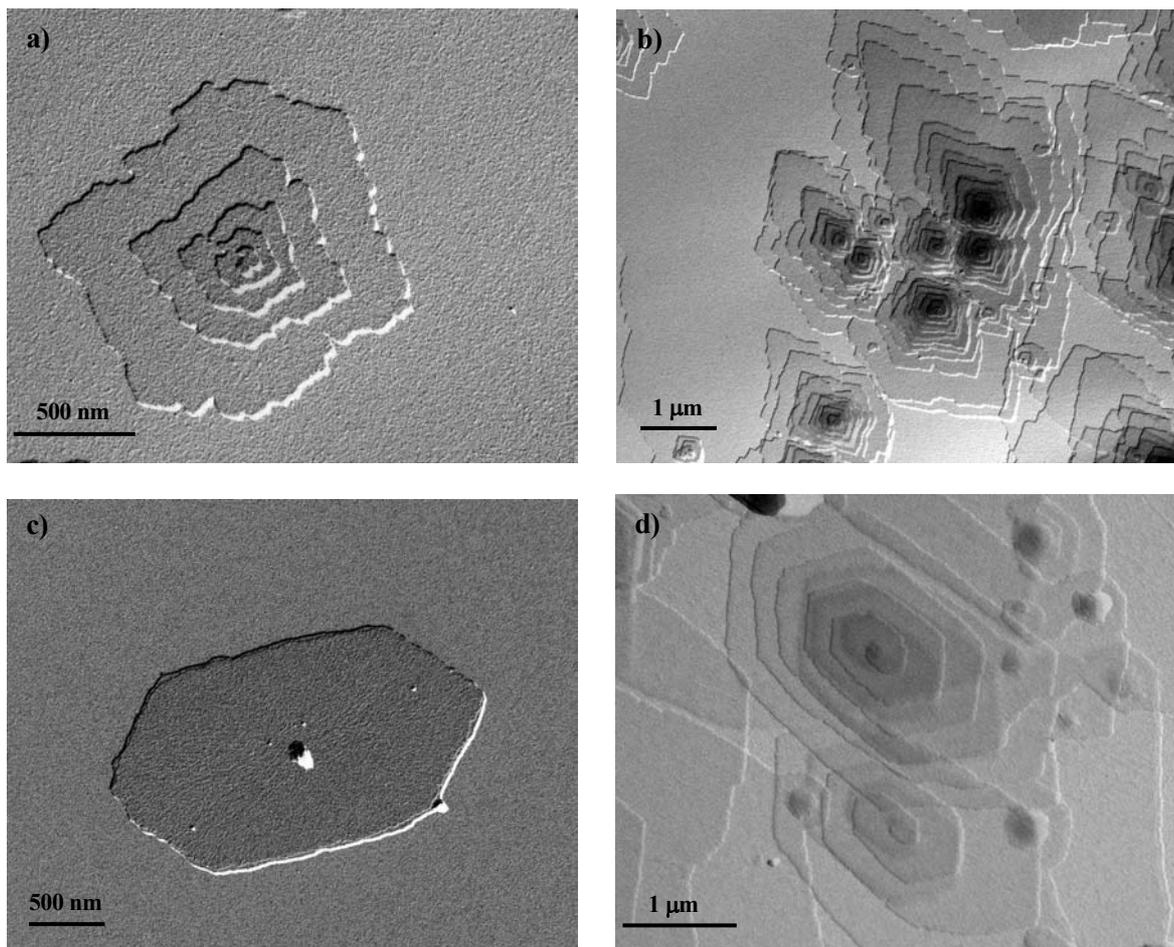


Figura 7.10: Micrografías electrónicas correspondientes a cristales lamelares del PE(8,10) obtenidos a partir de disoluciones diluidas en 1-heptanol a 30°C (a y b), 1-hexanol a 50°C (c) y 2,5-hexanodiol a 50°C (d)

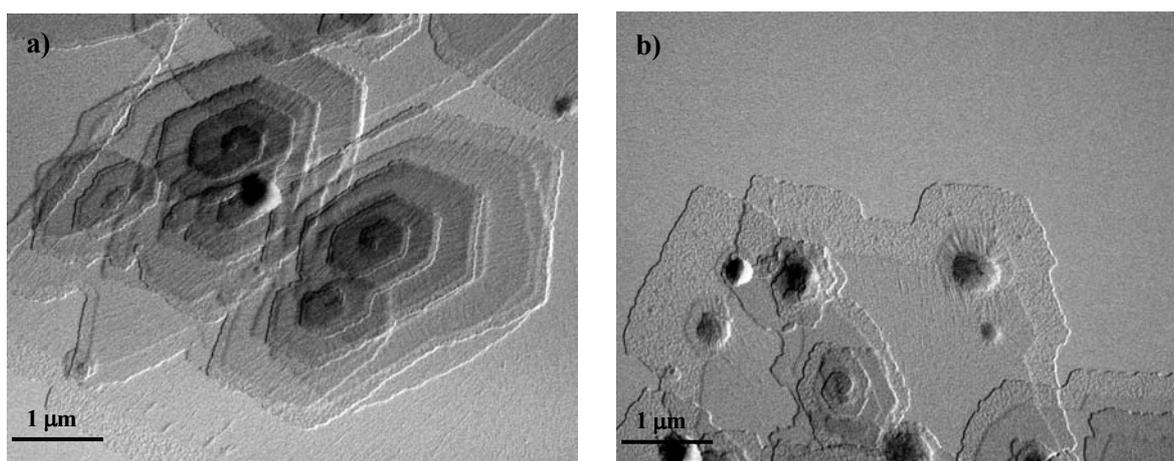


Figura 7.11: Micrografías electrónicas correspondientes a cristales lamelares del PE(8,10) obtenidos a partir de disoluciones diluidas en 2-metil-2,4-pentanodiol a 45°C



7.2. Decoración con polietileno

Tal como se describe en el *Anexo A: Materiales y métodos*, las muestras obtenidas por cristalización en disolución se decoraron con polietileno. La técnica de decoración se caracteriza por ser sensible a la orientación del plegamiento del polímero en la superficie de los cristales lamelares.

La superficie de los cristales simples contiene plegamientos cortos, curvaturas largas, finales de cadena (cilia) o segmentos moleculares que son susceptibles a la interacción con los polímeros en forma de vapor, como el polietileno. Las barritas lamelares de polietileno condensadas sobre la superficie de los cristales simples pueden observarse en el microscopio, permitiendo deducir la orientación del plegamiento característico del sustrato.

En las micrografías registradas para los poliésteres se observa un hecho común, que es la existencia de una orientación clara de las barritas decoradoras en los cristales simples. En función de la orientación que toman las barritas, se divide la superficie del cristal en diferentes sectores.

Las barritas de polietileno se orientan condicionadas por los “*loops*”, que consisten en curvaturas de plegamientos entre cadenas cristalinas no adyacentes y otros tipos de plegamientos o irregularidades del plegamiento en la superficie del cristal (Figura 7.12). Destacar que las barritas se disponen encima del plegamiento de la cadena.

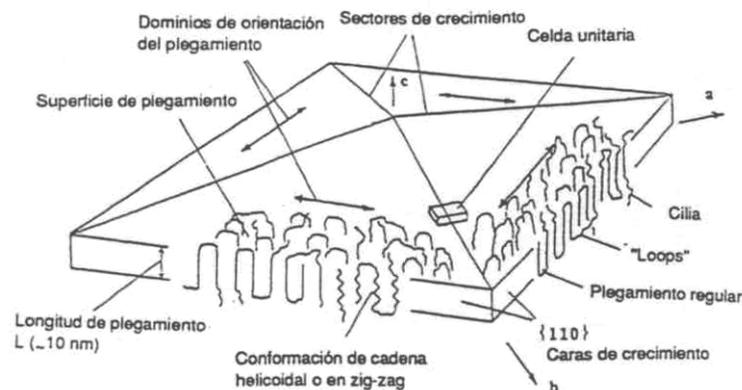


Figura 7.12: Representación esquemática de un monocristal de polietileno indicando sus principales características estructurales

De todas las muestras obtenidas por cristalización fueron escogidas, para cada poliéster, aquellas con una superficie más regular, que permitiera ver con más nitidez la disposición de las barritas de polietileno en la superficie de cristal simple.



En la Figura 7.13, correspondiente a cristalizaciones del PE(8,10) en 1-octanol, se deduce una organización del plegamiento en 6 sectores. En los sectores correspondientes a las caras de crecimiento (110) las barritas de polietileno se orientan de forma perpendicular a la cara cristalina, indicando una disposición de los plegamientos moleculares paralela a la cara del cristal (Figura 7.13 a). En la Figura 7.13 b es posible observar con claridad la disposición de las barritas respecto la cara de crecimiento (010), deduciéndose la existencia de un orden en el plegamiento molecular. Se decoraron cristales de mayores dimensiones con el fin de poder apreciar con mayor claridad la disposición relativa de las barritas de polietileno respecto a la cara del cristal. Tal y como puede observarse en la Figura 7.13 c, existe una sectorización del plegamiento cristalino, donde el sector correspondiente al truncamiento del rombo es el de menor regularidad.

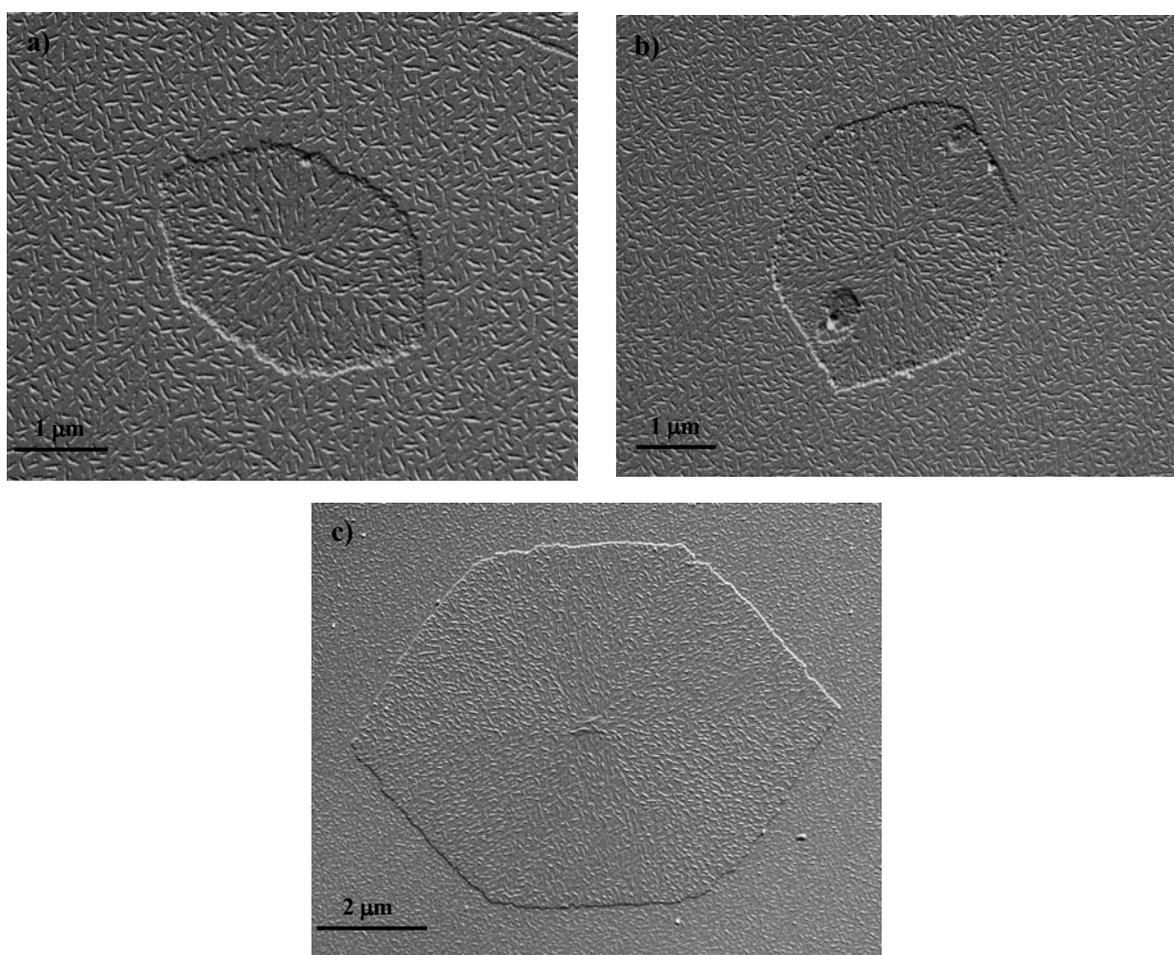


Figura 7.13: Micrografías electrónicas correspondientes a cristales lamelares del PE(8,10) decorados con polietileno obtenidos a partir de disoluciones diluidas en 1-octanol a 7°C (a y b) y 50 °C (c)



Para el PE(8,8) también se deduce una organización de la superficie cristalina en sectores y un plegamiento molecular regular según las direcciones cristalográficas [100] y [120] (Figura 7.14). De todos modos, en las preparaciones en 2-metil-2,4-pentanodiol, caracterizadas por la presencia de dobletes de cristales, no se observa una disposición regular de las barritas de polietileno ni en los sectores {010} (Figura 7.15 a) ni en los {110} (Figura 7.15 b).

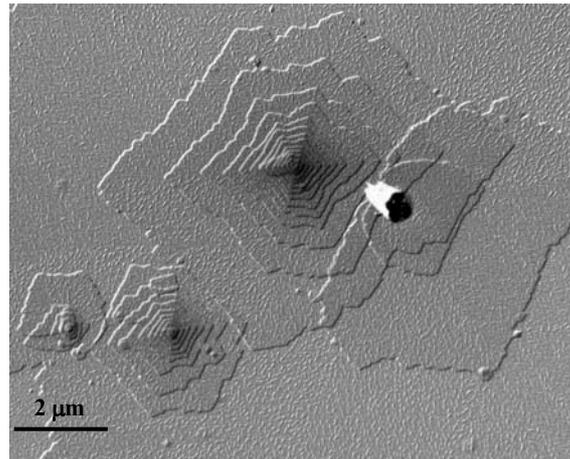


Figura 7.14: Micrografía electrónica correspondiente a cristales lamelares del PE(8,8) decorados con polietileno obtenidos a partir de disoluciones diluidas en 1-hexanol a 50 °C

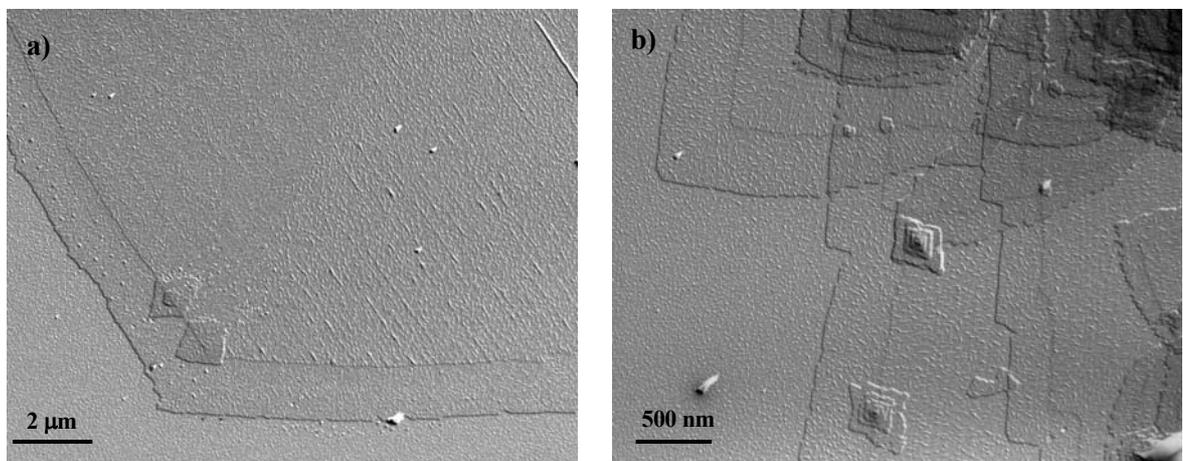


Figura 7.15: Micrografías electrónicas correspondiente a cristales lamelares del PE(8,8) decorados con polietileno obtenidos a partir de disoluciones diluidas en 2-metil-2,4-pentanodiol a 45 °C



7.3. Degradación enzimática de monocristales

En la hidrólisis química o enzimática de biomateriales, la distribución de las regiones cristalinas, las dimensiones del cristal lamelar, y la morfología y estructura cristalina, juegan un papel decisivo en la velocidad de degradación. A fin de determinar el mecanismo de la degradación enzimática en la región cristalina, se prepararon cristales como un sustrato modelo y se estudió su degradación enzimática.

Se han realizado degradaciones de los cristales del PE(8,10) obtenidos en 1-octanol a 7°C y a 50°C, al presentar éstos una morfología de rombo truncado muy regular y prácticamente libre de núcleos. Las enzimas ensayadas fueron las lipasas de *Pseudomonas Cepacia* y *Rhizopus Arrhizus*. La metodología empleada se detalla en el *Anexo A: Materiales y Métodos*.

Los experimentos de degradación llevados a cabo sobre el PE(8,10) mediante una lipasa de *Rhizopus Arrhizus*, demuestran que la hidrólisis tiene lugar preferentemente en la superficie del cristal, llegando a alcanzar por completo el espesor del cristal (Figura 7.16). Asimismo, un análisis de las micrografías correspondientes a diferentes tiempos de exposición enzimática y la muestra control, pone de manifiesto que parte de la rugosidad observada en la superficie es producida por productos de la degradación (Figura 7.17)

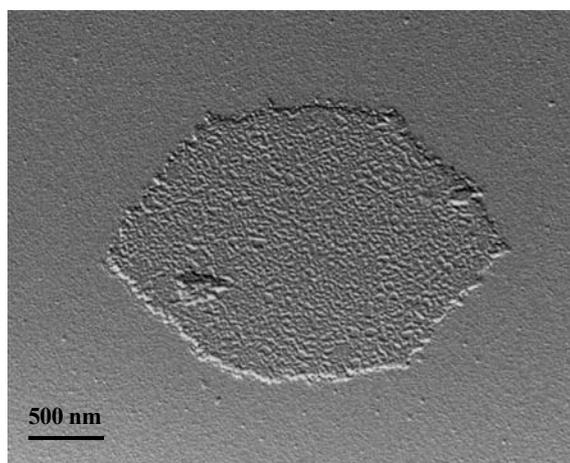


Figura 7.16: Micrografía electrónica correspondiente a cristales lamelares del PE(8,10) obtenidos a partir de disoluciones diluidas en 1-octanol a 7°C y sometidos a degradación con lipasas de *Rhizopus Arrhizus* durante 60 minutos



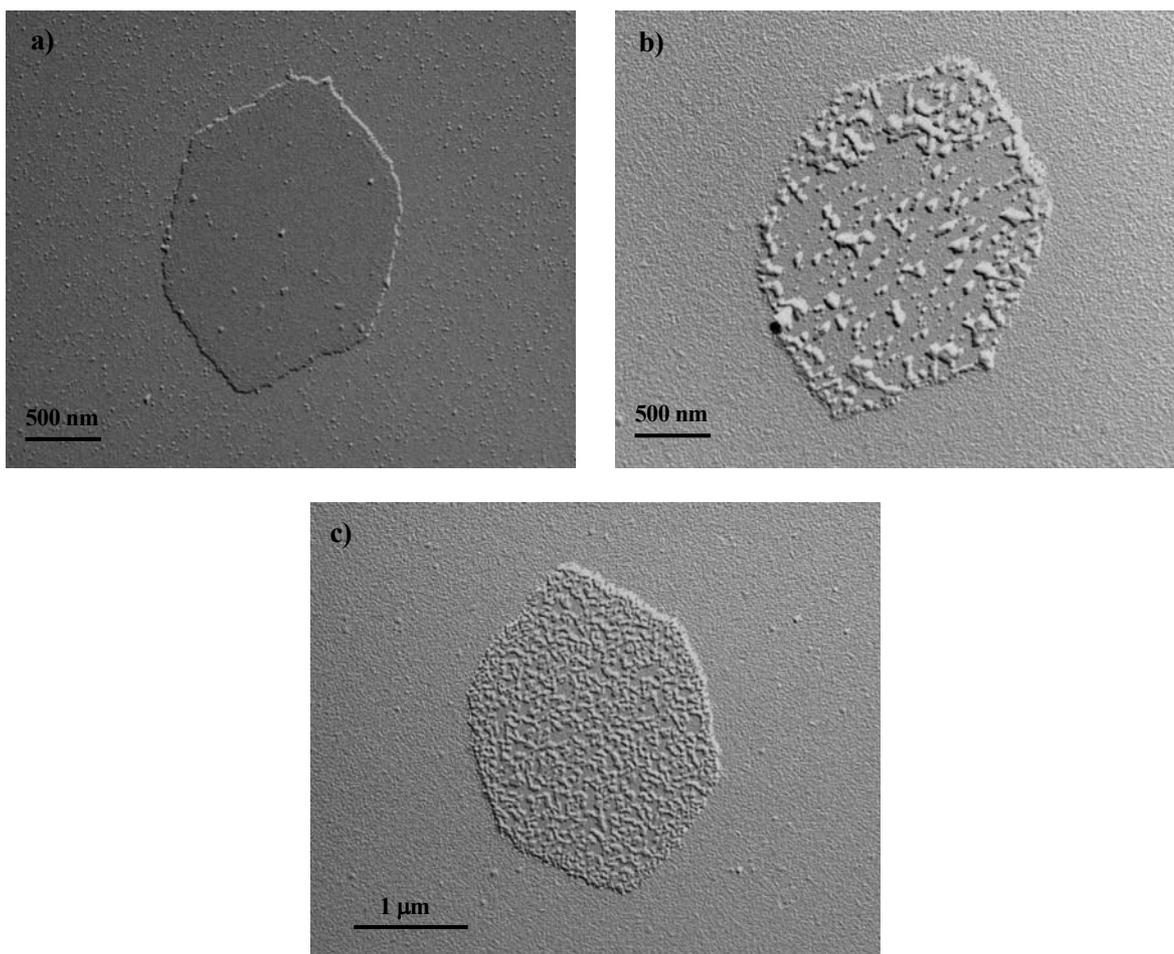


Figura 7.17: Micrografías electrónicas correspondiente a cristales lamelares del PE(8,10) obtenidos a partir de disoluciones diluidas en 1-octanol a 7°C y sometidos a degradación con lipasas de *Rhizopus Arrhizus* durante 10 minutos(b), 20 minutos(c) y muestra control (a)

Los ensayos con las preparaciones de 1-octanol a 50°C confirman los resultados obtenidos en las preparaciones de 1-octanol a 7°C. Se pueden detectar dos posibles zonas donde se produce el ataque enzimático. Existe degradación en los plegamientos moleculares (Figura 7.18 a), avanzando el ataque perpendicularmente al plano lamelar, y degradación desde el lateral del cristal (Figura 7.18 b), reduciéndose sistemáticamente las dimensiones del cristal a lo largo del plano lamelar. El ataque progresa desde el lateral del cristal hasta el centro de éste. De este modo las cadenas se degradan de forma individual desde los laterales de los cristales.



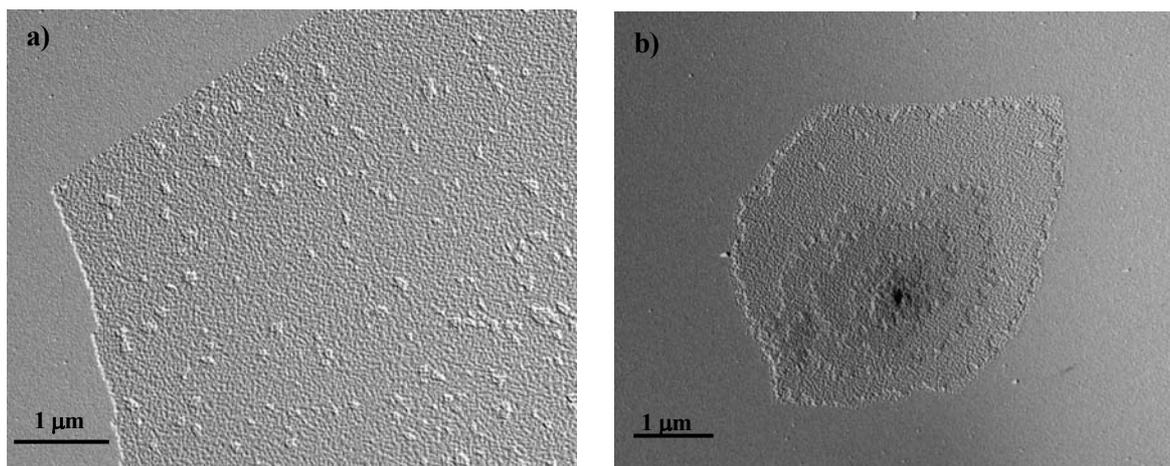


Figura 7.18: Micrografía electrónica correspondiente a cristales lamelares del PE(8,10) obtenidos a partir de disoluciones diluidas en 1-octanol a 50°C y sometidos a degradación con lipasas de *Rhizopus Arrhizus* durante 20 minutos (a) y 30 minutos (b)

Asimismo, se realizó la degradación de los cristales del PE(8,8) en 2-metil-2,4-pentanodiol a 45°C mediante la lipasa de *Pseudomonas Cepacia*. A diferencia del film de carbono que ejerce de sustrato, en la superficie del cristal se observa una textura ondulada paralela a la dirección [100], de modo similar a las estrías anteriormente descritas para los cristales simples (7.1.2). Este efecto superficial puede ser consecuencia de la degradación de la superficie del cristal o bien de la deposición de productos de la degradación (Figura 7.19).

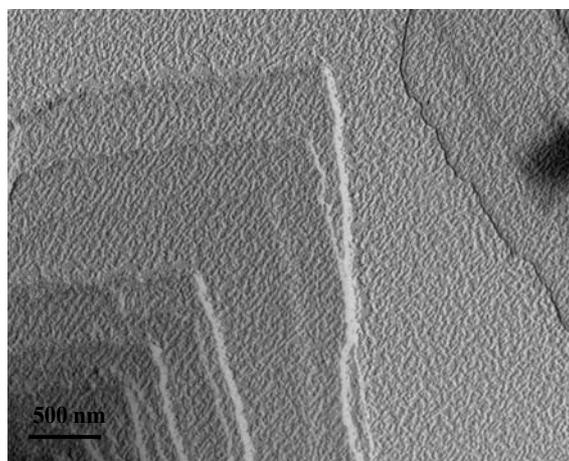


Figura 7.19: Micrografía electrónica correspondiente a cristales lamelares del PE(8,8) obtenidos a partir de disoluciones diluidas en 2-metil-2,4-pentanodiol a 45°C y sometidos a degradación con lipasas de *Pseudomonas Cepacia* durante 90 minutos



7.4. Difracción de electrones

La Figura 7.20 muestra a modo representativo el diagrama de difracción de electrones del tipo $hk0$ correspondiente a los cristales del PE(8,8) obtenidos mediante cristalización isotérmica de disoluciones diluidas en 2-metil-2,4-pentanodiol a 30°C .

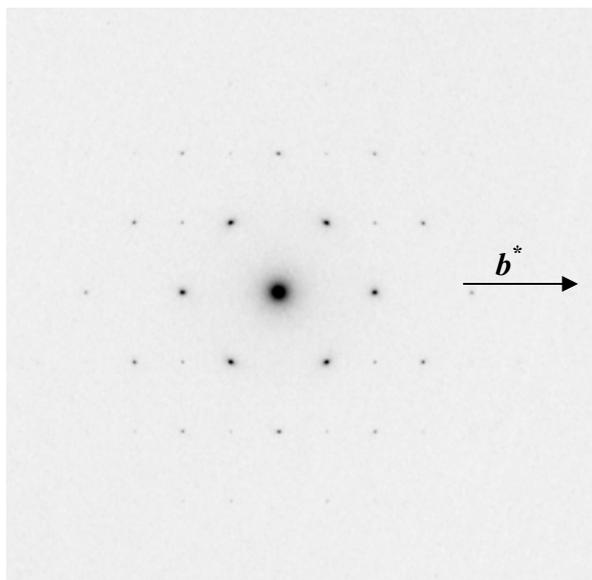


Figura 7.20: Diagrama de difracción de electrones del PE(8,8)

El indexado de las reflexiones observadas permite deducir los parámetros de la celdilla proyectada según la dirección de la cadena molecular. En la Tabla 7.1 se resumen las reflexiones observadas y su correspondiente indexado. Como puede observarse se obtiene un resultado satisfactorio utilizando como dimensiones de la celda cristalina proyectada los parámetros $a = 5,03 \text{ \AA}$ y $b = 7,39 \text{ \AA}$ para el PE(8,8), y $a = 5,04 \text{ \AA}$ y $b = 7,50 \text{ \AA}$ para el PE(8,10).



Índice	PE(8,8)		PE(8,10)	
	d _{obs} (Å) ^a	d _{calc} ^{*1} (Å)	d _{obs} (Å) ^a	d _{calc} ^{*2} (Å)
110	4,15 mf	4,16	4,18 mf	4,18
020	3,69 mf	3,69	3,75 mf	3,75
120	2,98 m	2,98	3,01 d	3,01
200	2,52 f	2,52	2,52 f	2,52
210	2,39 d	2,38	2,39 md	2,39
130	2,22 f	2,21	2,24 m	2,24
220	2,08 m	2,08	2,09 m	2,09
040	1,84 m	1,85	1,88 m	1,88
230	1,76 d	1,76	1,77 md	1,77
140	1,73 md	1,73	1,76 md	1,76
310	1,64 d	1,64	1,64 d	1,64
320	1,53 md	1,53	1,53 md	1,53
240	1,49 md	1,49	1,50 md	1,50

^{*1} a partir de los valores $a = 5,03 \text{ \AA}$; $b = 7,39 \text{ \AA}$

^{*2} a partir de los valores $a = 5,04 \text{ \AA}$; $b = 7,50 \text{ \AA}$

^a Abreviación de las intensidades relativas: mf≡muy fuerte; f≡fuerte; m≡medio; d≡débil; md≡muy débil

Tabla 7.1: Espaciados observados y medidos en los diagramas de difracción de electrones



8. MICROSCOPIA ÓPTICA

8.1. Estudio de Esferulitas

La birrefringencia de los dos poliésteres se estudió mediante microscopía óptica. Las esferulitas se prepararon por cristalización desde el fundido. Para esto, una pequeña cantidad de muestra se coloca entre dos portaobjetos y se calienta por encima de su temperatura de fusión mediante un horno **Mettler FP-82 Hot Stage**, controlado por un **Mettler FP-800 Central Processor**. Con el objeto de obtener un film fino y homogéneo, se aplica presión sobre el portaobjetos superior, llevándose a cabo a continuación la cristalización a la temperatura deseada.

Las esferulitas de los poliésteres 8,8 y 8,10 obtenidas desde la fusión muestran normalmente la típica cruz de Malta y una birrefringencia de signo negativo, tal y como es común en los poliésteres. Muestran un crecimiento limitado por su colisión, presentando unos bordes irregulares al ajustarse a los contornos de las esferulitas vecinas. Evidentemente, una misma preparación produce esferulitas de dimensiones diversas.

8.1.1. Esferulitas del PE(8,8)

Todas las preparaciones de esferulitas de este poliéster presentan, además de la cruz de malta antes señalada, un anillado concéntrico. Una posible interpretación de este anillado esferulítico, lo atribuye a un giro cooperativo de las lamelas a lo largo de la dirección radial de crecimiento^[2].

El tamaño de las esferulitas dependerá del grado de subenfriamiento desde la temperatura del fundido a la que se haya llevado a cabo la cristalización. De este modo, para altos subenfriamientos ($T_c = 30^\circ\text{C}$), se tendrán reducidas dimensiones, observándose un diámetro medio de $37\ \mu\text{m}$ y un espaciado interanular de $1\ \mu\text{m}$ (Figura 8.1 a). A temperaturas mayores, las dimensiones crecerán, siendo las esferulitas de 45 y $60\ \mu\text{m}$ de diámetros medios y los anillos de $1,4$ y $2\ \mu\text{m}$ de espesor medio para temperaturas de cristalización de 40 y 50°C , respectivamente (Figura 8.1 a y b). Finalmente, a temperaturas cercanas a la de fusión, dejando cristalizar durante más de $24\ \text{h}$, se obtuvieron esferulitas de hasta $110\ \mu\text{m}$ de diámetro, produciéndose distorsión en los anillos, que presentan un espesor medio de $7\ \mu\text{m}$ (Figura 8.1 c).



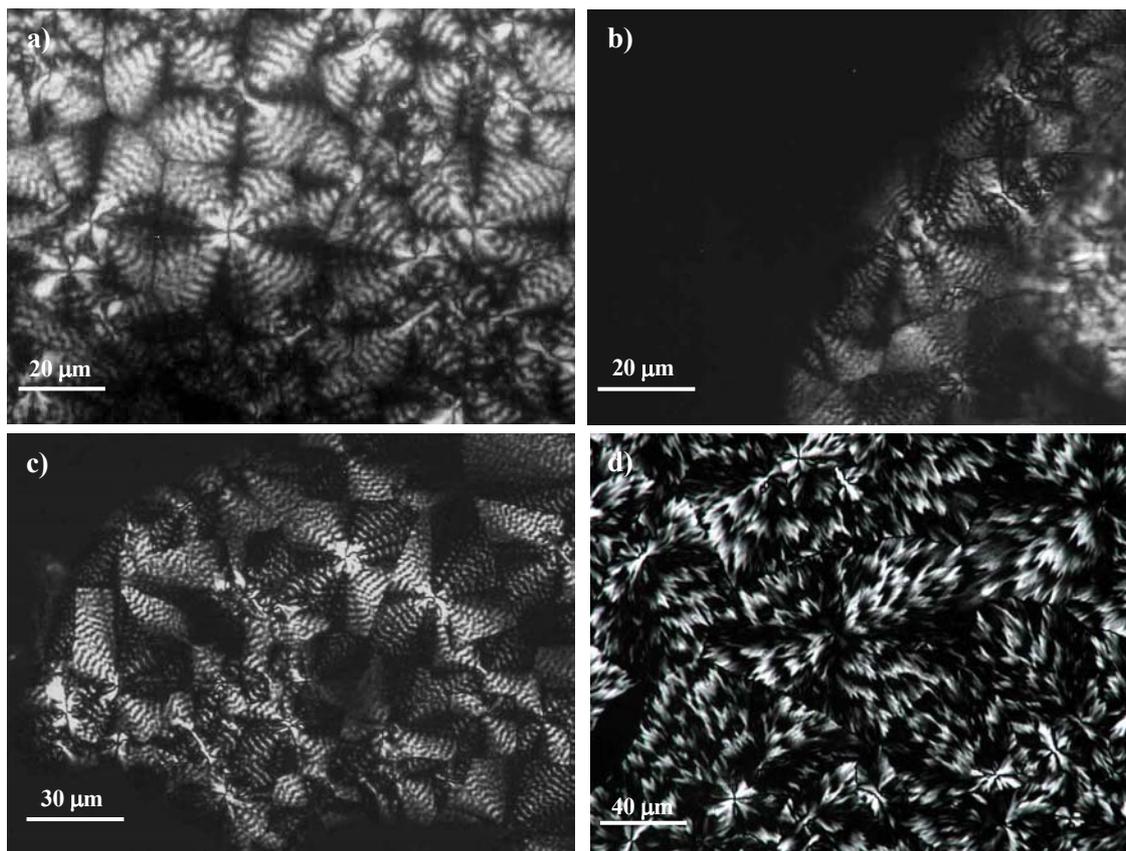


Figura 8.1: Micrografías ópticas de esferulitas del PE(8,8) cristalizadas desde el fundido a 30°C (a), 40°C (b), 50°C (c) y 60°C (d)

8.1.2. Esferulitas del PE(8,10)

La Figura 8.2 muestra las diferentes esferulitas obtenidas para el PE(8,10). La temperatura de cristalización parece afectar solamente a las dimensiones de la esferulita, aumentando el diámetro con la temperatura como consecuencia del descenso de la velocidad de nucleación. No se han detectado evidencias de esferulitas anilladas ni cuando se han alcanzado bajos subenfriamientos (i.e. $T_c = 64^\circ\text{C}$), observándose en todo momento una textura fibrilar.

El crecimiento del tamaño de las esferulitas con el aumento de la temperatura puede apreciarse en las micrografías de la Figura 8.2, pasando de diámetros medios de 10 μm para 45°C a 15 y 70 μm para 50 y 64°C, respectivamente



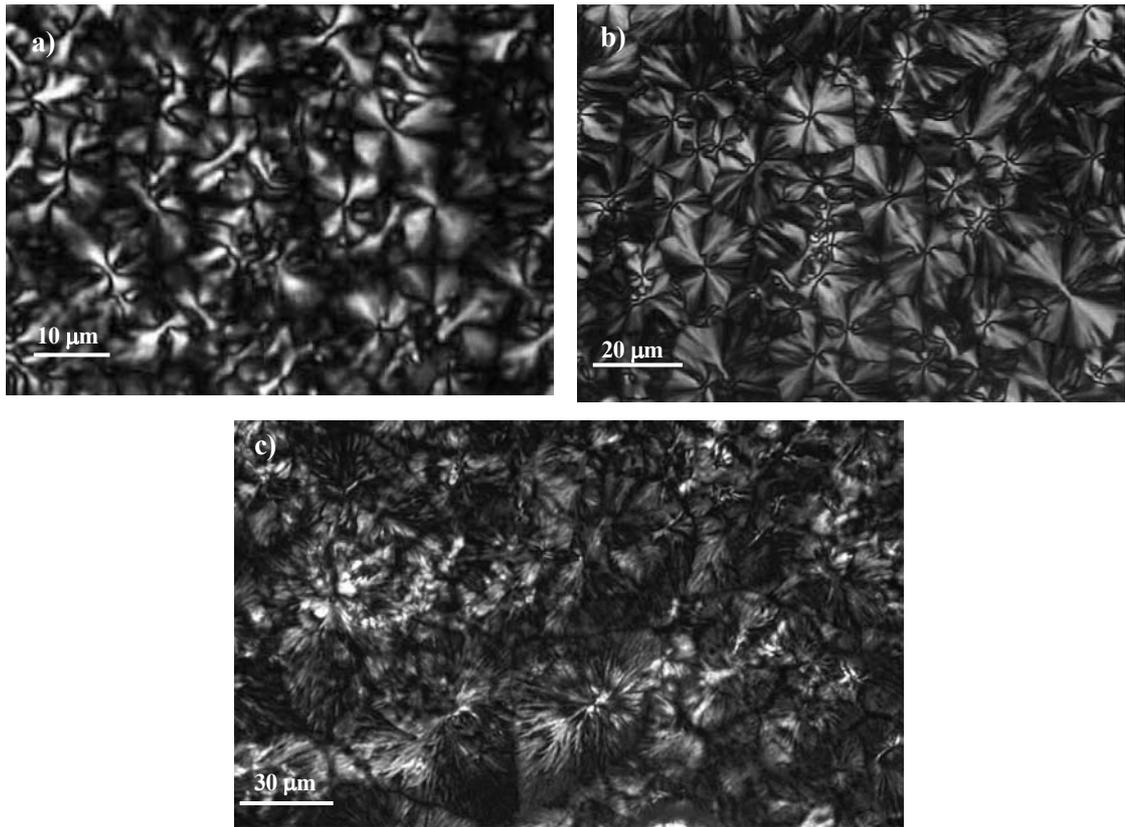


Figura 8.2: Micrografías ópticas de esferulitas del PE(8,10) cristalizadas desde el fundido a 45°C (a), 50°C (b) y 64°C (c)





9. DATOS ESTRUCTURALES

9.1. Rayos X

Mediante la técnica de difracción de rayos X se obtuvieron los diagramas correspondientes a films orientados y sedimentos de monocristales o "mat" siguiendo la metodología descrita en el *Anexo A: Materiales y métodos*. A partir de la información que proporcionan los diagramas de "mat" es posible la determinación precisa de los espesores lamelares y la verificación de la estructura asociada a las lamelas cristalinas. Para el análisis cristalográfico se utilizan los diagramas orientados o de fibra, que permiten determinar las dimensiones de la celdilla unitaria y la simetría correspondiente al grupo espacial, así como la disposición de las moléculas en la celdilla cuando se realiza un análisis de intensidades.

9.1.1. Diagrama de Fibra o Film Orientado

La Figura 9.1 muestra los diagramas de difracción de rayos X correspondientes al PE(8,8) y PE(8,10), mientras que las principales reflexiones observadas se detallan en la (para el PE(8,8)) y la Tabla 9.2 (PE(8,10)).

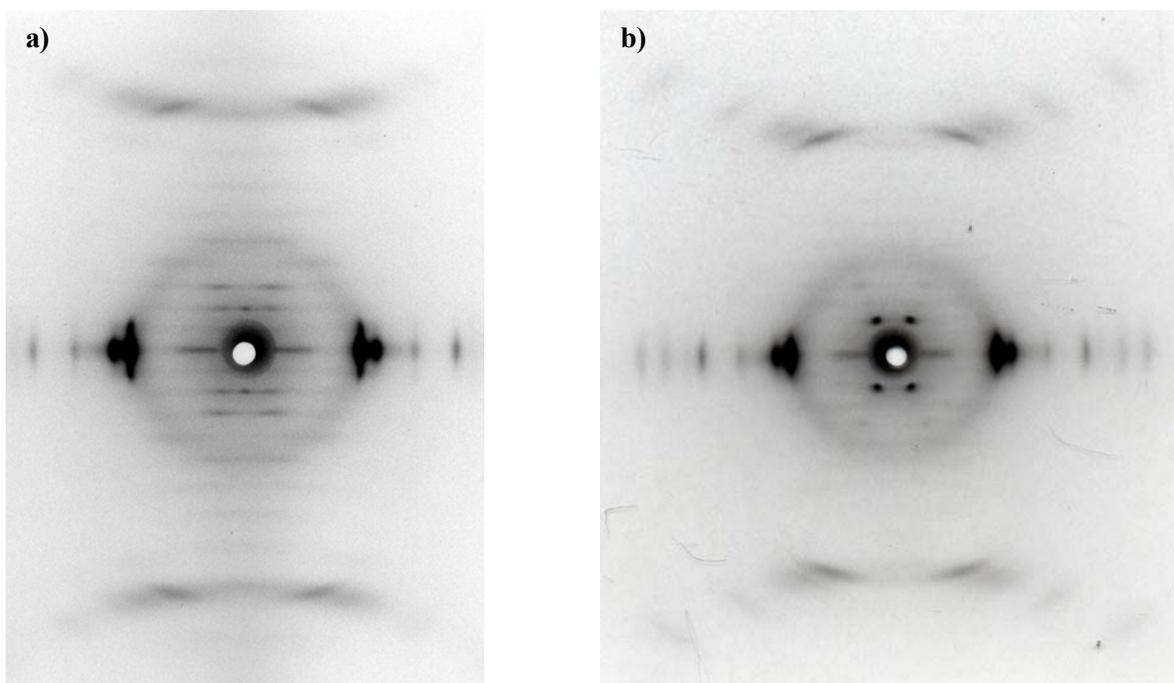


Figura 9.1: Diagramas de rayos X correspondientes al PE(8,8) (a) y PE(8,10) (b)



Índice	PE(8,8)	
	d_{obs} (Å) ^a	d_{calc} ^{*1} (Å)
120	4,16 mf E	4,16
040	3,69 mf E	3,69
140	2,98 m E	2,98
200	2,52 f E	2,52
220	2,38 md E	2,38
011	12,29 d n M	12,28
002	11,03 f M	11,03
012	8,84 m n M	8,84
003	7,35 d M	7,35
021	7,01 d n M	7,01
013	6,59 m n M	6,58
022	6,13 md n M	6,14
024	4,42 d n M	4,42
015	4,22 d n M	4,23
103	4,15 d n M	4,15
121	4,09 mf n M	4,09
104	3,71 d n M	3,72
016	3,56 md n M	3,57
017	3,07 md n M	3,08
029	2,33 m n M	2,33
119	2,19 f n M	2,18
129	2,11 m n M	2,11
049	2,04 d n M	2,04
149	1,89 m n M	1,89

^{*1} A partir de los valores $a = 5,03\text{Å}$; $b = 14,78\text{Å}$; $c = 21,70\text{Å}$

^a Abreviación de las intensidades relativas y orientaciones: mf≡muy fuerte; f≡fuerte; m≡media; d≡débil; md≡muy débil; M≡meridional; E≡ecuatorial; n M≡no meridional

Tabla 9.1: Espaciados observados y medidos en los diagramas de rayos X del PE(8,8)



Índice	PE(8,10)	
	d_{obs} (Å) ^a	d_{calc}^{*1} (Å)
110	4,18 mf E	4,18
020	3,69 f E	3,75
120	2,98 m E	3,01
200	2,54 m E	2,52
210	2,39 md E	2,39
130	2,21 m E	2,24
220	2,09 d E	2,09
002	11,16 d n M	11,15
003	7,44 d n M	7,44
004	5,58 m n M	5,58
013	4,76 m n M	6,58
-113		4,36
005	4,46 m n M	4,46
014	4,38 m n M	4,47
-114		4,11
015	3,81 d n M	3,83
-115		3,79
-11,10	2,34 d n M	2,34
00,10	2,23 mf n M	2,23
-20,10	2,06 d n M	2,06
-22,10	1,89 d n M	1,89
11,10	1,72 d n M	1,72

*¹ A partir de los valores $a = 5,56 \text{ \AA}$; $b = 7,50 \text{ \AA}$; $c = 24,63 \text{ \AA}$; $\beta = 115,1^\circ$

^a Abreviación de las intensidades relativas y orientaciones: mf=muy fuerte; f=fuerte; m=media; d=débil; md=muy débil; M=meridional; E=ecuatorial; n M=no meridional

Tabla 9.2: Espaciados observados y medidos en los diagramas de rayos X del PE(8,10)



9.1.2. El grupo espacial

Para el PE(8,8) se propone el grupo espacial $P2_1ab$. Este grupo dispone de un plano de deslizamiento b perpendicular al eje de la fibra, un plano de deslizamiento a perpendicular al eje cristalográfico b y un eje helicoidal 2_1 . Las extinciones sistemáticas corresponden a $hk0$ para k impar, $h0l$ para h impar y $h00$ para h impar.

En cambio, el PE(8,10) se empaqueta en una celdilla monoclinica con un ángulo β diferente de 90° . En los diagramas de difracción se detecta la existencia de ausencias sistemáticas para las reflexiones $h0l$ con $h+l$ impar y $h0l$ con h impar. Los grupos espaciales que cumplen estas condiciones son el $P12_1/n1$, (postulado para otros poliésteres alifáticos como el PE(4,4)^[3], PE(4,6)^[4], PE(6,10)^[5] y PE(12,10)), y el $P12_1/a1$ (también postulado para el PE(2,6)^[7], PE(2,8)^[7] y PE(2,10)^[8]). Tal y como se detalla en el apartado 9.2.2, se asume el $P12_1/a1$ al obtenerse una simulación más satisfactoria, confirmando de este modo la existencia de un plano de deslizamiento a perpendicular al eje cristalográfico b .

9.1.3. Sedimentos de monocristales ("mat")

Se filtraron lentamente muestras de los poliésteres hasta conseguir un sedimento de cristales adecuado para el estudio por rayos X. La técnica para obtener este tipo de preparaciones se describe en el *Anexo A: Materiales y métodos*.

En general, la interpretación de las reflexiones de este tipo de diagramas resulta difícil por existir dentro del mismo la presencia de reflexiones características de órdenes de lamela y reflexiones debidas a la estructura del poliéster.

Los diagramas de rayos X de sedimentos de monocristales (Figura 9.2, Figura 9.3) confirman que los cristales obtenidos por disolución tienen la misma estructura que la observada en las fibras, ya que las nuevas reflexiones apreciables se asocian solamente al grosor lamelar.

La presencia de reflexiones nítidas y definidas en el "mat" del **PE(8,8)** indica que el grosor lamelar de estos cristales obtenidos en 1-hexanol a 30°C es ligeramente superior a 100 \AA . Concretamente, en el diagrama de difracción son claramente visibles el segundo y tercer orden del espaciado lamelar a $51,5 \text{ \AA}$ y 34 \AA , respectivamente.

En el diagrama de Rayos X de la Figura 9.3, correspondiente a un "mat" de cristales del **PE(8,10)** en 1-hexanol a 30°C , también se observan las reflexiones correspondientes al segundo y tercer órdenes lamelares a 50 \AA y 33 \AA , respectivamente. De este modo, se deduce un espesor lamelar de aproximadamente 100 \AA , que concuerda con el valor estimado mediante las micrografías de transmisión electrónica. Asimismo, es interesante destacar la elevada intensidad de la reflexión correspondiente al plano (002) a $11,15 \text{ \AA}$.



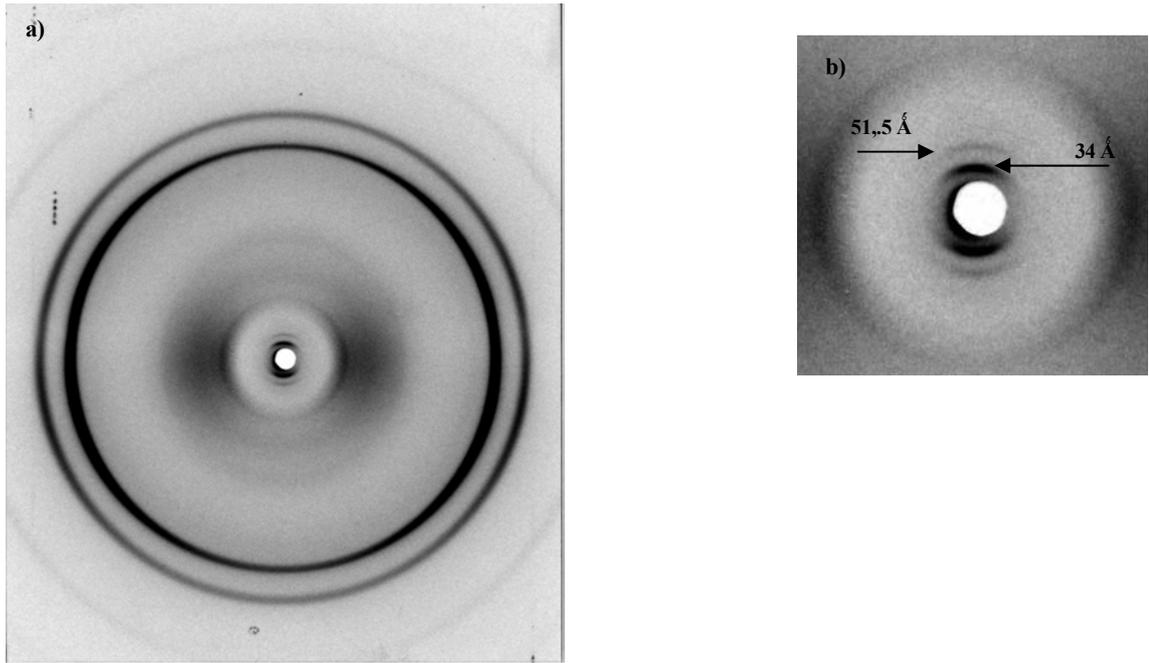


Figura 9.2: Diagrama de difracción de rayos X de “mat” del PE(8,8) obtenido mediante cristalización isoterma a 30°C en 1-hexanol(a) y detalle de la parte central (b)

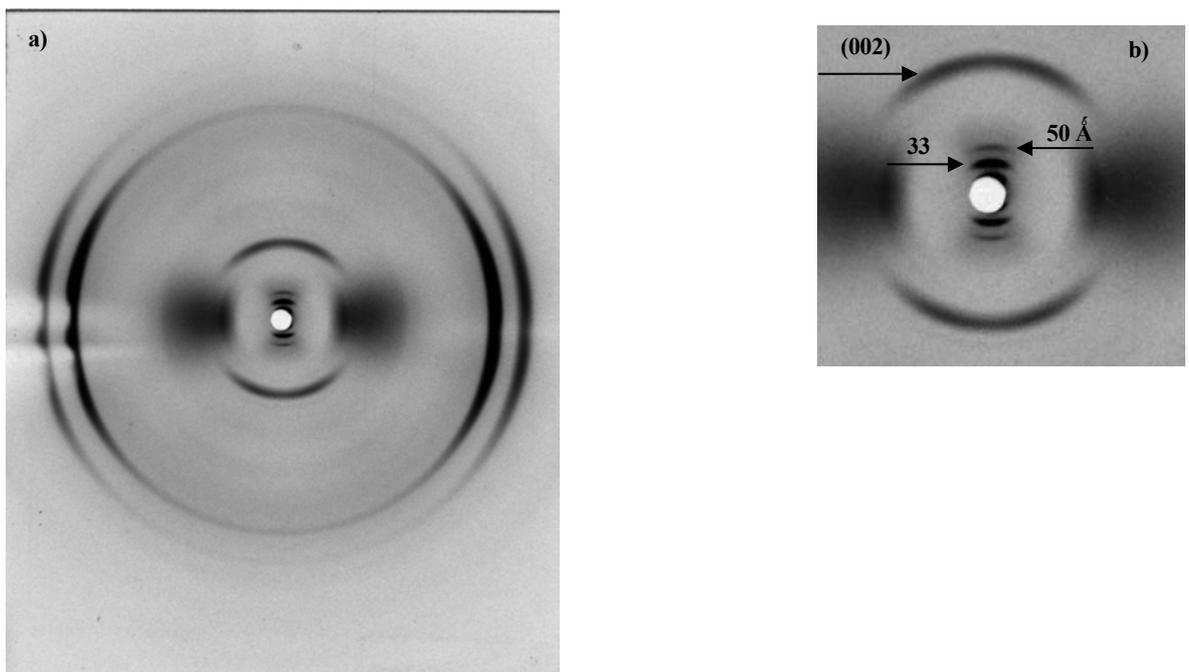


Figura 9.3: Diagrama de difracción de rayos X de “mat” del PE(8,10) obtenido mediante cristalización isoterma a 30°C en 1-hexanol (a) y detalle de la parte central (b)



9.2. Modelado y análisis de los resultados mediante el programa Cerius²

Para llevar a cabo el modelado estructural se utilizó el programa informático Cerius² (Biosym/Molecular Simulations Inc), utilizando un ordenador Silicon Graphics Indigo.

Las moléculas fueron construidas asumiendo una conformación extendida y unos ángulos y longitudes de enlace estándar para poliésteres (Tabla 9.3).

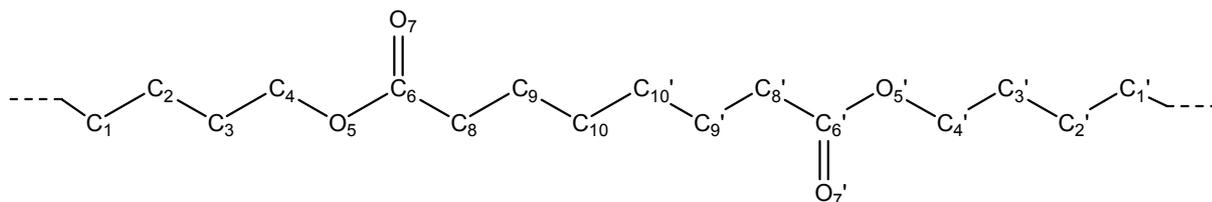


Figura 9.4: Conformación extendida de un poliéster

Longitud de enlace (Å)		Ángulo de enlace (°)	
C ₁ -C ₂	1,54	C ₁ -C ₂ -C ₃	110
C ₂ -C ₃	1,54	C ₂ -C ₃ -C ₄	110
C ₃ -C ₄	1,54	C ₃ -C ₄ -O ₅	108
C ₄ -O ₅	1,41	C ₄ -O ₅ -C ₆	116
O ₅ -C ₆	1,33	O ₅ -C ₆ =O ₇	122
C ₆ =O ₇	1,23	O ₇ =C ₆ -C ₈	123
C ₆ -C ₈	1,50	C ₆ -C ₈ -C ₉	110
C ₈ -C ₉	1,54	C ₈ -C ₉ -C ₁₀	110
C ₉ -C ₁₀	1,54	C ₉ -C ₁₀ -C _{10'}	110
C ₁₀ -C _{10'}	1,54	C ₁₀ -C _{10'} -C _{11'}	110

Tabla 9.3: Parámetros estereoquímicos asumidos para el PE(8,8)

9.2.1. Modelado del PE(8,8)

El grupo espacial asumido para el PE(8,8) es el $P2_1ab$. De este modo, conocidos los parámetros de la celda unitaria calculados mediante los diagramas de rayos X experimentales, la celda unitaria se define mediante el ángulo azimutal τ (ángulo definido entre el eje cristalográfico a y la proyección transversal según el eje c de la cadena molecular) y la disposición relativa respecto al eje c de una de las cadenas moleculares, ya que las otras tres se encuentran unidas por simetría.



El ángulo azimutal se escogió optimizando el factor R (Ecuación 9.1), que es función de los factores de estructura, calculados a partir de las intensidades de las reflexiones experimentales [F_0] (calculadas mediante el programa informático ELD), de las intensidades de las reflexiones teóricas [F_c] (calculadas por el programa Cerius²), y de la multiplicidad de dichas reflexiones [m].

$$R = \frac{\sum m |F_0 - F_c|}{\sum F_0}$$

Ecuación 9.1: Factor de correlación R

Al empezar el análisis se asumió un ángulo azimutal de 43° , ya que se toma como referencia el ángulo azimutal del polietileno. La magnitud de dicho ángulo condiciona las reflexiones ecuatoriales. En los poliésteres, al estar constituidos por grupos CH_2 , O y C=O de pesos 14, 16 y 48 g/mol, son más importantes las contribuciones en la densidad electrónica de los grupos carbonilo. La teoría de rayos X indica que las reflexiones más intensas corresponden a los planos cristalográficos que presentan una mayor fluctuación en su densidad electrónica. De este modo, la disposición azimutal de las cadenas poliméricas influye claramente en la intensidad de las reflexiones.

El ángulo τ se varió en incrementos de $\pm 2^\circ$ y se calcularon los correspondientes diagramas de difracción de electrones. El ángulo azimutal τ propuesto para el PE(8,8) es de 45° (Figura 9.5), valor con el que la comparación entre la simulación de difracción de electrones (Figura 9.6) y la simulación de las reflexiones ecuatoriales del diagrama de rayos X es más satisfactoria. Concretamente se obtuvo un mínimo factor R de 0,16 (Tabla 9.4) cuando se consideraron los datos de difracción de electrones.

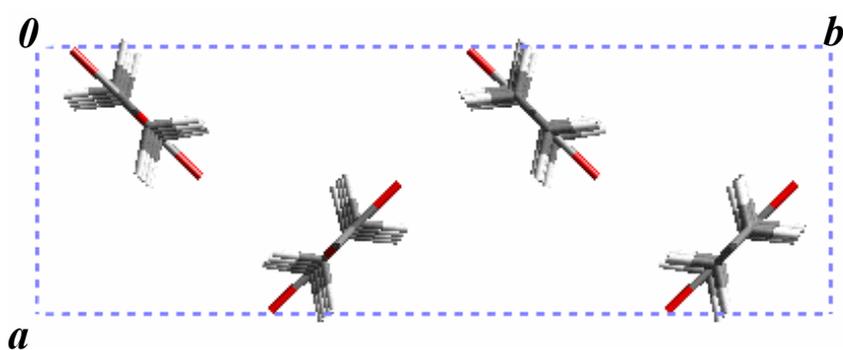


Figura 9.5: Proyección según el plano a-b del modelo propuesto para el PE(8,8)



En una segunda fase, se desplazó la cadena molecular a lo largo del eje c con el objetivo de obtener un diagrama de difracción de rayos X simulado que se ajustara al máximo con el diagrama experimental. La disposición de las restantes cadenas moleculares en la celdilla unitaria viene determinada por la simetría del grupo espacial. La disposición relativa de la cadena molecular 1 puede definirse a través de la coordenada fraccional del átomo de oxígeno de la unidad diol, de valor igual a 0,43. En la Figura 9.7 se muestra la proyección b - c del modelo resultante.

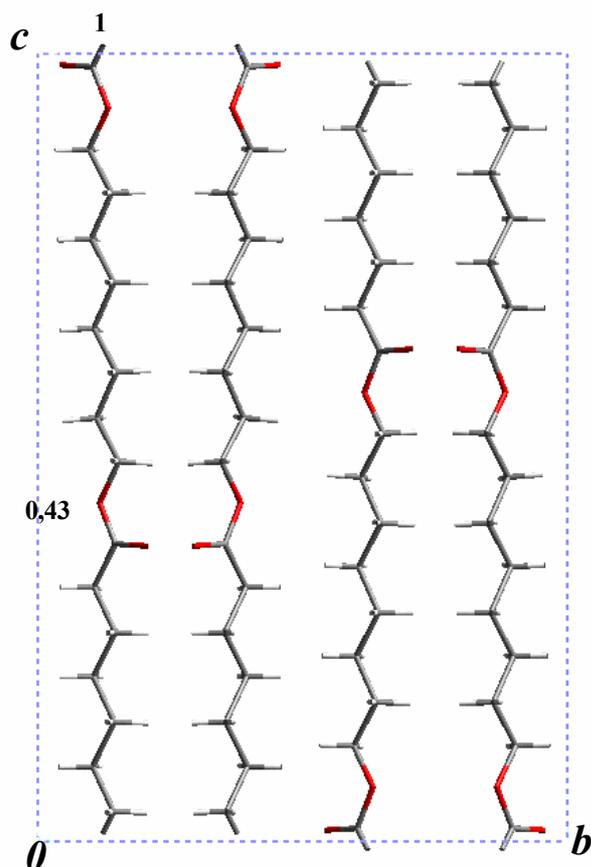


Figura 9.7: Proyección según el plano b - c del modelo propuesto para el PE(8,8)

La Figura 9.8 muestra el diagrama de difracción de rayos X optimizado considerando este grupo espacial. A fin de minimizar las divergencias entre los diagramas se debería asumir un grupo espacial de menor simetría, como el grupo espacial $P11b$. La celda cristalina se generaría mediante el plano de deslizamiento perpendicular al eje cristalográfico c y traslación $b/2$ a lo largo del eje b definido por el grupo espacial, y una relación entre los ángulos azimutales de las moléculas 1 y 2 de la celdilla reducida (a , $b/2$) según el grupo planar pgg , donde a la molécula 2 le corresponde un ángulo de $-\tau$ (o un ángulo de $180-\tau$, tomando como referencia la proyección a - b).





Figura 9.8: Diagrama de rayos X simulado correspondiente al PE (8,8)

9.2.2. Modelado del PE(8,10)

Como se ha comentado en el apartado 9.1.2, hay dos posibles grupos espaciales para el PE(8,10). Son el $P12_1/n1$ y el $P12_1/a1$. Mediante la simulación, se dilucidará cuál de estos dos grupos es realmente el que rige la simetría de este polímero.

Al igual que con el PE(8,8), en primer lugar se procede a la estimación del ángulo azimutal siguiendo un procedimiento idéntico (Tabla 9.5). Nuevamente se propone un valor de 45° (Figura 9.10), con el que la comparación entre la simulación de difracción de electrones (Figura 9.9) y el diagrama experimental es más satisfactoria. Además, también se observa un buen acuerdo cuando se consideran las reflexiones ecuatoriales del diagrama de difracción de Rayos X.

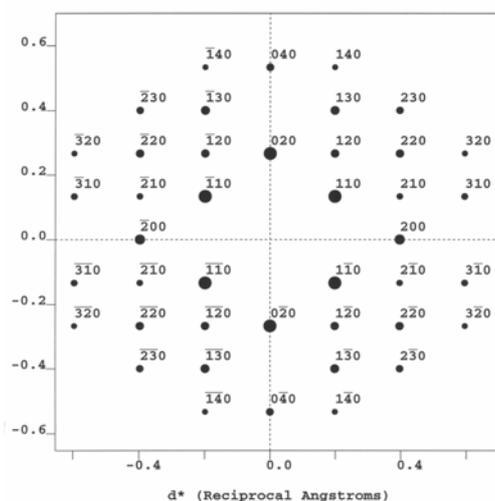


Figura 9.9: Diagrama de difracción de electrones simulado correspondiente al PE(8,10) obtenido para $\tau = 45$



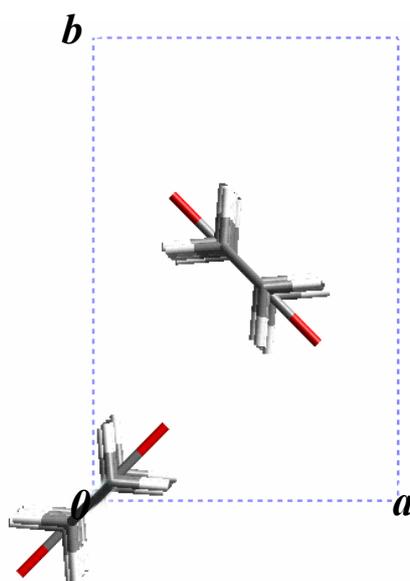


Figura 9.10: Proyección según el plano a-b de los modelos propuestos para el PE(8,10)

h	k	l	m ^a	F _o ^b	F _c				
					τ = 33°	τ = 43°	τ = 45°	τ = 47°	τ = 55°
1	1	0	2	65,70	72,97	75,62	76,16	76,70	78,75
0	2	0	1	67,66	76,76	69,20	67,66	66,11	60,12
2	0	0	1	36,18	24,27	32,38	34,07	35,77	42,49
1	3	0	2	25,42	19,93	22,91	23,57	24,24	26,84
2	2	0	2	31,58	34,27	29,15	28,09	27,03	22,98
0	4	0	1	23,25	22,01	24,15	24,22	24,16	22,75
1	2	0	2	16,05	13,05	14,38	14,47	14,49	14,00
2	1	0	2	22,09	28,24	22,70	21,43	20,10	14,41
3	1	0	2	13,50	16,96	19,07	19,17	19,16	18,01
2	3	0	2	15,66	8,84	14,49	15,58	16,65	20,72
3	2	0	2	13,19	9,43	11,42	11,74	12,02	12,56
2	4	0	2	10,27	13,37	12,93	12,65	12,32	10,56
1	4	0	2	9,77	6,74	10,60	10,23	9,87	8,76
					R^c = 0,26	R^c = 0,18	R^c = 0,17	R^c = 0,18	R^c = 0,35

^aMultiplicidad

^bTodas las reflexiones equivalentes tienen intensidades similares

^cFactor R calculado según la Ecuación 9.1

Tabla 9.5: Factores de estructura observados para el PE(8,10)



En una segunda fase, se desplazó la cadena molecular a lo largo del eje c con el objetivo de obtener un diagrama de difracción de rayos X simulado que se ajustara al máximo con el diagrama experimental. La disposición de las restantes cadenas moleculares en la celdilla unitaria viene determinada por la simetría del grupo espacial.

En un primer lugar se supuso un grupo espacial $P12_1/n1$. En la Figura 9.11 se muestra la proyección a - c del modelo resultante.

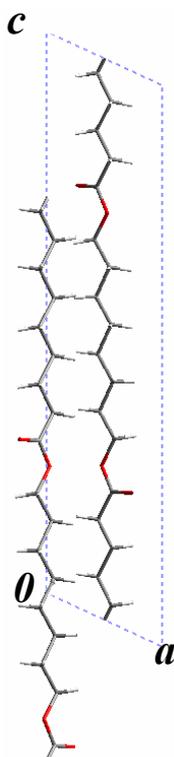


Figura 9.11: Proyección según el plano a - c del modelo $P12_1/n1$ propuesto para el PE(8,10)

La Figura 9.12 muestra el diagrama de difracción de rayos X optimizado considerando este grupo espacial.

Se encuentran las siguientes diferencias con el diagrama experimental (Figura 9.1 b)

- Alta intensidad de las reflexiones (005) y (012) (señaladas sobre el diagrama)
- Aparición de las reflexiones (021) y $(20\bar{6})$
- Ausencia de la reflexión 003



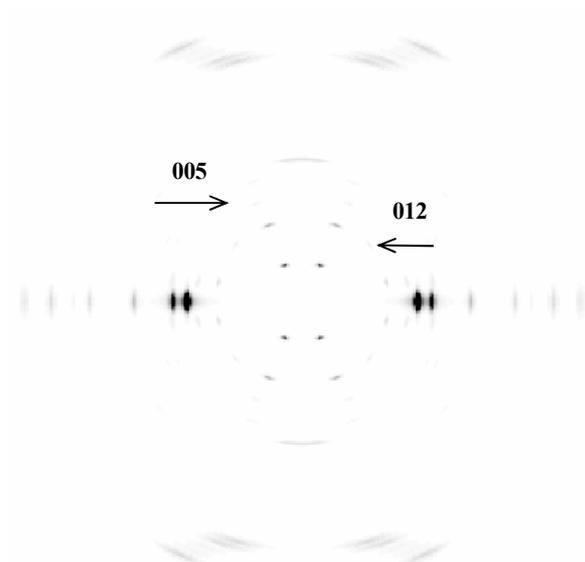


Figura 9.12: Diagrama de rayos X simulado para el PE(8,10) suponiendo un grupo espacial $P12_1/n1$

Con la intención de obtener un mejor ajuste, se propuso un grupo espacial $P12_1/a1$. En la Figura 9.13 se muestra la proyección a - c del modelo resultante.

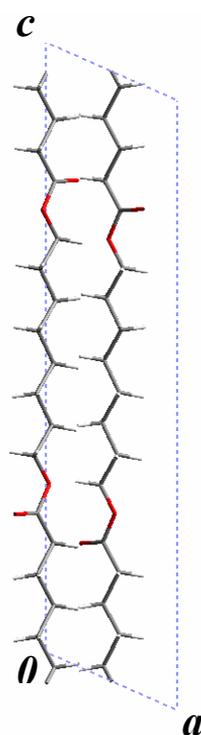


Figura 9.13: Proyección según el plano a - c del modelo $P12_1/a1$ propuesto para el PE(8,10)



La Figura 9.14 muestra el diagrama de difracción de rayos X optimizado considerando este grupo espacial. Se observa la reflexión (003), que no aparecía con el modelo propuesto inicialmente, así como una buena simulación de las reflexiones ($\bar{1}1l$) y (01 l) correspondientes a los estratos 3 y 4. Por este motivo, se considera que este grupo espacial es el que más fielmente refleja la estructura de este poliéster.



Figura 9.14: Diagrama de rayos X simulado para el PE(8,10) suponiendo un grupo espacial $P12_1/a1$



10. CONCLUSIONES

El Proyecto final de carrera efectuado durante este período, ha permitido obtener algunas conclusiones sobre la estructura y morfología de los dos poliésteres estudiados: PE(8,8) y PE(8,10).

La cristalización isoterma de disoluciones diluidas de los citados polímeros da lugar a una morfología de rombo truncado, obteniéndose monocristales, crecimientos en terrazas y dislocaciones helicoidales.

Las técnicas de decoración con polietileno evidencian una sectorización de los cristales, mostrando un plegamiento molecular regular de las cadenas moleculares a lo largo de las direcciones [100] y [120] para el PE(8,8) y [100] y [110] para el PE(8,10).

Se ha observado una dependencia del hábito cristalino con la temperatura. Al aumentar la temperatura de cristalización se potencia la velocidad de crecimiento preferente, concretamente la correspondiente al plano cristalino (010), es decir, a la cara del truncamiento del rombo.

Para ambos polímeros, las cristalizaciones en 2-metil-2,4-pentanodiol, dan lugar a un apilamiento de cristales formando una bicapa, donde los cristales presentan dimensiones ligeramente distintas. Es común la observación de estrías paralelas a la dirección [100], aunque éstas no aparecen en las regiones donde existe un único cristal

Las degradaciones de cristales lamelares con las lipasas *Pseudomonas Cepacia* y *Rhizopus Arrhizus* ponen de manifiesto que la hidrólisis tiene lugar preferentemente en la superficie cristalina.

Es posible obtener esferulitas de estructura fibrilar con birrefringencia negativa a partir del fundido. El diámetro de estas esferulitas se incrementa al aumentar la temperatura de cristalización, al descender la densidad de nucleación. Destaca la obtención de diagramas de extinción en forma de anillos concéntricos para el PE(8,8). El espaciado interanular también es función de la temperatura de cristalización, aumentando con la misma y observándose una distorsión del anillado para temperaturas cercanas a la de fusión del polímero.

Los datos de difracción de rayos X indican que el PE(8,8) cristaliza según una celda rómbica que contiene cuatro segmentos moleculares, mientras que el PE(8,10) se empaqueta según una celda monoclinica con un ángulo β diferente de 90° . Los valores obtenidos para el eje de la cadena (c) indican que las cadenas moleculares de ambos polímeros adoptan una conformación prácticamente extendida.

Mediante la simulación de los diagramas de difracción de electrones y de fibra de rayos X se ha demostrado que el PE(8,8) cristaliza en una red rómbica con simetría espacial $P2_1ab$. La celdilla cristalina se define con los parámetros a , b , y c , de valor 5,03 Å, 14,78 Å y



21,70 Å, respectivamente. El empaquetamiento se describe a través de un ángulo azimutal de 45 ° definido por el eje a y la proyección a - b de la cadena molecular, y la disposición relativa de las cadenas moleculares. Ésta puede definirse a través de la coordenada fraccional z del átomo de oxígeno perteneciente a la unidad diol, de valor 0,43. La disposición de las otras cadenas moleculares está ligada por simetría.

El PE(8,10), a diferencia del PE(8,8), cristaliza en una celda monocónica de parámetros a , b , c y β de 5,56 Å, 7,50 Å, 24,63 Å y 115,1°, respectivamente. El grupo espacial es el $P12_1/a1$ con un ángulo azimutal de 45°.



11. IMPACTO AMBIENTAL

El objetivo de este capítulo es hacer un breve estudio del impacto ambiental relacionado con este Proyecto Final de Carrera. En primer lugar se analizará el impacto que supone la utilización de los polímeros objeto de estudio y, a continuación, el impacto ambiental derivado del proceso seguido, lo que incluye, entre otras cosas, el trabajo realizado en el laboratorio.

11.1. Impacto ambiental de los polímeros

En este apartado se pretende analizar el impacto ambiental que se derivaría de la utilización de los polímeros estudiados en este Proyecto. En primer lugar, cabe comentar que su mera utilización no conlleva un impacto ambiental, sino que éste se deriva de los procesos de obtención de cada polímero, así como de su deposición en el medio una vez utilizados.

Una característica muy importante de los polímeros estudiados en este trabajo es su degradabilidad. Los poliésteres contienen enlaces éster que son susceptibles a la degradación por microorganismos y enzimas hidrolíticas, originándose, tras su degradación completa, CO_2 y agua, productos básicos en la nutrición de los seres vivos.

Por tanto, los residuos de estos polímeros depositados en el medio ambiente pueden causar, en un primer momento, un impacto negativo, aunque sólo sea visual, por el volumen que ocupan. Sin embargo, su presencia en el medio será solamente temporal, puesto que acabarán degradándose. En consecuencia, a medio o largo plazo, dependiendo de las condiciones de degradación, el impacto ambiental acabará siendo positivo, ya que suministrarán nutrientes al ecosistema en el que se hallen.

Finalmente, cabe comentar que un posible destino de los residuos de estos polímeros es la elaboración de compost. En este caso, los impactos ambientales negativos serían de tipo indirecto y estarían asociados básicamente a la construcción de las instalaciones de compostaje, al transporte de los polímeros hasta dichas instalaciones y al suministro de materiales y servicios auxiliares para la operación de la planta. Sin embargo, el impacto ambiental directo de esta posibilidad sería positivo, ya que el compost obtenido se utilizaría como sustrato para el crecimiento de vegetales.



11.2. Impacto ambiental de la realización del proyecto

La realización de este proyecto ha supuesto llevar a cabo un conjunto de operaciones y utilizar ciertos elementos que tienen asociados un impacto ambiental.

11.2.1. Síntesis de polímeros

Dentro de este apartado no se han considerado los impactos ambientales indirectos, derivados de la utilización de energía, productos químicos y servicios auxiliares, sino que éstos se comentan en el siguiente apartado. Así pues, como impactos ambientales debidos directamente a la síntesis de los polímeros, cabe considerar los siguientes conceptos:

- **Emisión de gases:** a través de las campanas extractoras se producen emisiones gaseosas a la atmósfera compuestas básicamente por nitrógeno y disolventes volátiles.
- **Eliminación de residuos líquidos:** estos residuos provienen, mayoritariamente, del uso de disolventes. Se separan en residuos clorados y no clorados y son entregados posteriormente a una empresa que se encarga de su tratamiento.

11.2.2. Servicios generales

A pesar de su carácter indirecto, también es necesario tener en cuenta los impactos ambientales negativos asociados a la utilización de servicios generales, entre los que destacan:

Electricidad: emisión de contaminantes en su generación, explotación de recursos no renovables, construcción de instalaciones con los consiguientes consumos de materiales y energía, emisión de contaminantes y destrucción del medio.

Agua: consumo de un recurso valioso, generación de contaminación tras su utilización, posibilidad de depuración con sus impactos asociados (construcción y explotación de las instalaciones, con consumo de materiales y energía, emisión de contaminantes asociados, destrucción del medio donde se implanta la instalación).

Aire acondicionado y calefacción: impactos ambientales relacionados con el consumo eléctrico (mencionados anteriormente), emisiones causadas por pérdidas de refrigerantes e impactos originados por una caldera (consumo de recursos no renovables, emisión de gases de efecto invernadero a la atmósfera, liberación de partículas sólidas...) Anualmente se cambian los filtros de estas instalaciones.



11.2.3. Aparatos y material de laboratorio

Existen unos impactos ambientales negativos indirectos generados por los instrumentos y los materiales de laboratorio, incluidos los productos químicos, debidos a su:

Elaboración: consumo de recursos, en su mayoría no renovables, impactos ambientales relacionados con la construcción de instalaciones para su fabricación y almacenamiento y con el funcionamiento del proceso de producción.

Funcionamiento: pequeñas emisiones gaseosas de helio y nitrógeno líquido (gases no perjudiciales para el medio ambiente) de refrigeración del espectrómetro de RMN, emisión de gases en la termobalanza a consecuencia de la descomposición térmica que se lleva a cabo. Los disolventes deuterados usados en RMN son recogidos y tratados por una empresa especializada. Asimismo, en general, todos los aparatos consumen electricidad, aspecto ya comentado.

Transporte: tanto antes como después de su utilización, tiene asociado un consumo de energía, en general obtenida a partir de recursos fósiles no renovables y una emisión a la atmósfera de gases contaminantes y partículas nocivas.

Destino: acabada su vida útil, los materiales e instrumentos de laboratorio pueden tener varios destinos, con unos impactos ambientales asociados. Algunos serán depositados, con tratamiento previo o no, en vertederos, contribuyendo a los problemas generados por los residuos sólidos. Otros, como por ejemplo el vidrio o el plástico pueden ser recuperados. Este hecho tiene un impacto negativo debido al proceso necesario que hay que seguir (instalaciones, energía,...), pero tiene también un matiz positivo, al reducirse el consumo de recursos para fabricar nuevo material.

11.2.4. Material de oficina

Finalmente, puede mencionarse el consumo de material de oficina: mobiliario, papel, impresoras, ordenadores, fotocopadoras, etc. Todos ellos tienen impactos ambientales análogos a los de los materiales de laboratorio y los instrumentos. Cabe comentar que el papel y el plástico se recogen en contenedores especiales para su posterior reciclado.





12. EVALUACIÓN ECONÓMICA

La estimación del coste económico que supone la realización de este proyecto se puede desglosar en dos grandes partidas:

- Costes de personal
- Costes de material

12.1. Costes de personal

Incluye el coste humano para llevar a cabo el proyecto, desde el estudio previo hasta la documentación. Los costes horarios dependen de la fase del proyecto, ya que, en cada una, intervendrá un perfil de personal de diferente cualificación (Tabla 12.1).

FASE	Nº horas	Coste (€/hora)	Coste (€)
Estudio previo	35	30	1.050
Experimentación	315	15	4.725
Análisis de resultados	70	40	2.800
Documentación	60	30	1.800
TOTAL	480		10.375

Tabla 12.1: Coste de personal

Aunque el Proyecto se ha realizado durante un período de tiempo superior al reflejado en los costes de personal, se contabilizan un número de horas inferior al entender que durante el desarrollo del Proyecto existe una etapa de aprendizaje de conceptos y técnicas que un investigador no requeriría.

12.2. Costes de material

12.2.1. Coste de los productos químicos

Incluye el coste de los reactivos utilizados en las distintas síntesis y los productos y disolventes necesarios para la elaboración de los cristales y esferulitas.

El coste de los disolventes se estima mediante un porcentaje del coste total anual en disolventes del laboratorio de la planta 0 del Pabellón G del departamento de Ingeniería Química de la ETSEIB (Tabla 12.2).



CONCEPTO	Consumo total (€)	Porcentaje (%)	Coste proyecto (€)
Disolventes	3.005,06	10	300,51
TOTAL	3.005,06		300,51

Tabla 12.2: Coste de los disolventes

Los costes de los reactivos y de los productos utilizados en las cristalizaciones, se encuentran en la Tabla 12.3. Los precios de estos productos se han obtenido de los catálogos de las empresas suministradoras.

PRODUCTOS	Consumo (u)	Precio (€/u)	Coste (€)
1,5-pentanodiol	0,28	12,50	3,50
2,5-hexanodiol	0,06	10,88	0,65
1-butanol	0,02	33,18	0,66
1-hexanol	0,16	19,30	3,09
1-heptanol	0,08	9,20	0,74
1-octanol	0,2	7,70	1,54
1-nonanol	0,12	11,96	1,44
Ácido subérico	0,20	17,20	3,44
Ácido sebácico	0,20	14,01	2,80
Cloroformo	0,10	30,00	3,00
1,8-octanodiol	0,48	17,70	8,50
TOTAL			29,35

Tabla 12.3: Coste de los reactivos empleados

Por lo tanto, el coste de los productos químicos es de **329,86 €**

12.2.2. Coste de amortización de los aparatos

Incluye el coste de los diferentes aparatos utilizados en el proyecto: calorímetro diferencial de barrido, la amortización, el microscopio electrónico de transmisión, el microscopio de luz polarizada, la cámara digital, el Mettler, el evaporador, los generadores de rayos X y los espectrómetros de infrarrojo y resonancia magnética nuclear.

Para calcular el coste de ellos, se ha tenido en cuenta su amortización, diferente para cada aparato, el número de usuarios que comparte el aparato y el tiempo de uso (7 meses).



APARATO	Coste amortización (€)	Amortización (años)	nº Usuarios	Coste (€)
Calorímetro	22.135	10	12	106,98
Termobalanza	22.135	10	12	106,98
Microscopio electrónico	216.867	20	6	1.048,19
Microscopio de luz polarizada	7.815	15	7	43,17
Cámara digital microscopio óptico	7.213	5	7	119,53
Mettler	15.000	10	3	290,00
Evaporador	24.096	25	6	93,16
Rayos X	42.000	10	2	1.218,00
Espectrómetro de IR	24.040	10	7	199,19
Espectrómetro de RMN	240.405	15	12	774,64
TOTAL				3.999,84

Tabla 12.4: Coste de los aparatos empleados

12.3. Coste total del proyecto

El coste total del proyecto se obtiene sumando el coste de personal, el coste de material (coste de productos químicos mas coste de utilización de aparatos), los gastos generales del laboratorio y el *Overhead* de la UPC.

Los gastos generales de laboratorio incluyen el coste del material auxiliar, servicios generales utilizados y material de oficina del Departamento de Química. Se estima en un 10% del subtotal del proyecto.

El *Overhead UPC* incluye los gastos indirectos provenientes de haber realizado el proyecto en la UPC: mantenimiento de las instalaciones, suministros, alquiler, etc. Se estima en un 10% del subtotal del proyecto.

CONCEPTO	Coste (€)
Coste de personal	10.375
Coste de productos químicos	330
Coste de utilización de los aparatos	4.000
SUBTOTAL	14.705
+10% gastos generales de laboratorio	1.470
+10% <i>Overhead</i> UPC	1.470
TOTAL	17.646

Tabla 12.5: Coste total del Proyecto

Por lo tanto, el coste total del proyecto es de **17.646 €**





13. AGRADECIMIENTOS

En primer lugar quiero agradecer la paciencia en las explicaciones y la ayuda en el trabajo al doctorando Sebastiá Gestí, que ha estado supervisándome a lo largo de la realización de este Proyecto y sin cuya colaboración no habrían sido posibles los resultados obtenidos.

Agradezco al Catedrático Jordi Puiggalí el haberme dado la oportunidad de realizar este Proyecto en el Departamento de Ingeniería Química, permitiéndome profundizar en este campo que, de otro modo, nunca habría abordado en mi formación.

A la Dra. María Teresa Casas, por iniciarme en la microscopía electrónica y por haber estado disponible para cualquier duda o pregunta.

Agradecer la realización de los análisis de propiedades térmicas por parte de la Dra. Lourdes Franco y los de GPC, así como sus indicaciones y consejos por parte del Dr. Alfonso Galán.

En general, querría agradecer a todo el departamento su calidez y afabilidad, que me han hecho sentir una más entre ellos.

En particular, a mi compañera durante todo el curso, tanto en el Proyecto como en las clases, Carolina Gastone, que me ha ayudado y escuchado en todo momento y me ha ofrecido su amistad.

A mi prima Isa, que me ha hecho sentir en casa y me ha cuidado durante todo este curso, gracias por tu hospitalidad.

Especialmente, quiero agradecer a Grègory su apoyo y ayuda, así como su comprensión y sus consejos, que me han permitido terminar mi trabajo a tiempo.

También y sobre todo, a mis padres y hermano, que durante todos estos años, me han permitido seguir el camino que elegí, apoyándome en la distancia y estando siempre dispuestos a ayudarme en todos mis problemas. Sin vuestro esfuerzo no habría llegado hasta aquí, así que a vosotros os dedico este trabajo.





14. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Sebastián Muñoz Guerra, Estructura y caracterización de polímeros, **2002**, CPDA-ETSEIB.
- [2] Wu, P. L.; Woo, E. M.; Liu, H.-L., *J. Polymer Science: Part B* **2004**, *42*, 4421-4432
- [3] Ichikawa, Y.; Kondo, H.; Igarashi, Y.; Noguchi, K.; Okuyama, K.; Washiyama, J. *Polymer* **2000**, *41*, 4719.
- [4] Pouget, E.; Almontassir, A.; Casas, M. T.; Puiggali *Macromolecules* **2003**, *36*, 698.
- [5] Armelin, E.; Casas, M. T.; Puiggali', J. *Polymer* **2001**, *42*, 5695.
- [6] Armelin, E.; Almontassir, A.; Franco, L.; Puiggali, J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3630.
- [7] Liao, W.; Boyd, R. H. *Macromolecules* **1990**, *23*, 1531-1539
- [8] Kanamoto T.; Tanaka K. *Journal of polymer science part A-2*, **1971**, *9*, 2043-2060
- [9] Armelin, E.; Almontassir, A.; Franco, L.; Puiggali, J. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3630.

