



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN
EN QUÍMICA APLICADA**

TESIS

“DESARROLLO DE NANOCOMPUESTOS POLIMÉRICOS
BIODEGRADABLES A PARTIR DE POLIÉSTERES ALIFÁTICOS
Y NANOCARGAS ELECTRO Y TERMO-CONDUCTORAS”

Presentado por:

LUIS DANIEL MALAGÓN OSORNIO

Para obtener el grado de:

MAESTRO EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Asesorado por:

Dr. Dámaso Navarro Rodríguez

Dr. Héctor Ricardo López González

Saltillo, Coahuila

Agosto 2024



GOBIERNO DE
MÉXICO



CONAHCYT
CONSEJO NACIONAL DE HUMANIDADES
CIENCIAS Y TECNOLOGÍAS



CENTRO DE INVESTIGACION
EN QUÍMICA APLICADA

Saltillo, Coahuila a 2 de septiembre de 2024

Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

**Coordinación de Posgrado
Presente**

Por este conducto nos permitimos informar a esta coordinación que, el documento de tesis preparado por **LUIS DANIEL MALAGÓN OSORNIO** titulado Desarrollo de Nanocompuestos Poliméricos Biodegradables a Partir de Poliésteres Alifáticos y Nanocargas Electro y Termo-Conductoras el cual fue presentado el día 30 de agosto de 2024, ha sido modificado de acuerdo a las observaciones, comentarios y sugerencias, realizadas por el Comité Evaluador asignado. Por tal motivo, avalamos que el documento adjunto corresponde a la versión final del documento de tesis.

Atentamente,

SINODALES

Dr. Ernesto Hernández Hernández
Presidente

Dra. Odilia Pérez Camacho
Secretario

Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez
Vocal

ASESORES

Dr. Dámaso Navarro Rodríguez

Dr. Héctor Ricardo López González



TESIS CON CARACTER ABIERTO

PROGRAMA: MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

AUTOR: LUIS DANIEL MALAGÓN OSORNIO FIRMA



TITULO: Desarrollo de Nanocompuestos Poliméricos Biodegradables a Partir de Poliésteres Alifáticos y Nanocargas Electro y Termo-Conductoras

ASESORES: Dr. Dámaso Navarro Rodríguez

FIRMA



Dr. Héctor Ricardo López González

FIRMA



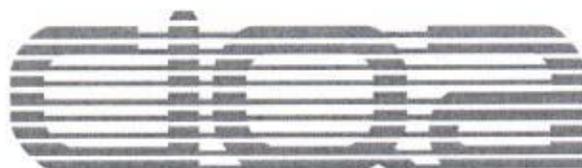
El Centro de Investigación en Química Aplicada clasifica el presente documento de tesis como ABIERTO.

Un documento clasificado como Abierto se expone en los estantes del Centro de Información para su consulta. Dicho documento no puede ser copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Titular del Centro de Información o del Director General del CIQA.

Saltillo, Coahuila, a 30 de Agosto de 2024




Dra. Julieta Torres González
Directora General del CIQA



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Desarrollo de Nanocompuestos Poliméricos Biodegradables a Partir de Poliésteres Alifáticos y Nanocargas Electro y Termo-Conductoras

Presentada por:

LUIS DANIEL MALAGÓN OSORNIO

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Dámaso Navarro Rodríguez
Dr. Héctor Ricardo López González

Saltillo, Coahuila. México.

Agosto, 2024

CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA
Programa de Maestría en Tecnología de Polímeros

TESIS

Desarrollo de Nanocompuestos Poliméricos Biodegradables a Partir de Poliésteres Alifáticos y Nanocargas Electro y Termo-Conductoras

Presentada por:

LUIS DANIEL MALAGÓN OSORNIO

Para obtener el grado de:

Maestro en Tecnología de Polímeros

Asesorado por:

Dr. Dámaso Navarro Rodríguez
Dr. Héctor Ricardo López González

SINODALES



Dr. Ernesto Hernández Hernández
Presidente



Dra. Odilia Pérez Camacho
Secretario



Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez
Vocal

DECLARACIÓN

Declaro que la información contenida en la Parte Experimental así como en la Parte de Resultados y Discusiones de este documento y que forman parte de las actividades de investigación y desarrollo realizadas durante el período que se me asignó para llevar a cabo mi trabajo de tesis, será propiedad del Centro de Investigación en Química Aplicada.

Saltillo, Coahuila a 30 de agosto de 2024



LUIS DANIEL MALAGÓN OSORNIO

Nombre y Firma

AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por el apoyo económico brindado a través de los proyectos de Ciencia Básica y/o Ciencia de Frontera. Modalidad: Paradigmas y Controversias de la Ciencia 2022 (No. 320806) e interno (6697), con los cuáles fue posible la realización de este trabajo de investigación y al Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), por darme la oportunidad de cursar el programa de Maestría en Tecnología de Polímeros, extendiendo este agradecimiento a su cuerpo de docentes, por la atención y el apoyo al impartir las materias correspondientes al programa de este posgrado

Un inmenso agradecimiento a mis asesores al Dr. Dámaso Navarro Rodríguez y al Dr. Héctor Ricardo López González, por su constante orientación y mentoría durante el desarrollo de este trabajo de investigación, al igual que por su tiempo, apoyo, guía y motivación durante mi estancia en CIQA. Extiendo este agradecimiento a la Dra. Diana Iris Medellín Banda por el gran apoyo y asistencia proporcionada a lo largo de este proyecto, por su importante colaboración y aportaciones.

Un agradecimiento especial a L.C.Q. María Guadalupe Méndez Padilla, M.C. Myrna Salinas Hernández y al Dr. Israel Sifuentes Nieves por su apoyo en los análisis térmicos de DSC, TGA y DMA, así como las pruebas en MDSC para la medición de conductividad térmica. A la Lic. Maricela García Zamora por su asistencia en las pruebas de RMN de protón, al Lic. Jesús ángel Cepeda Garza por su apoyo en la obtención de las imágenes de SEM, al Dr. Antonio Serguei Ledezma Pérez por su ayuda en las pruebas de biodegradación hechas en este trabajo. Al M.C. Gilberto Francisco Hurtado López por su asistencia en las pruebas de conductividad eléctrica, al Ing. Ricardo Mendoza Carrizales y Dr. José Alejandro Díaz Elizondo por su apoyo técnico y asistencia dentro del laboratorio. Igualmente, se agradece al Ing. Jesús Alfonso Mercado Silva, por el apoyo proporcionado desde el Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG) para las mediciones de rayos X (XRD) y espectroscopia infrarroja.

A la Dra. Odilia Pérez Camacho, al Dr. Ernesto Hernández Hernández y al Dr. Ramón Enrique Díaz de León Gómez, por su atención como sinodales, al igual que por sus

valiosas sugerencias y retroalimentación para el desarrollo de este trabajo de investigación.

A mis amigos Yeltsin Zarate, Brenda Rosales, Luis Rivera y compañeros de posgrado, tanto de maestría como de doctorado, por su apoyo y amistad dentro y fuera del laboratorio.

Finalmente, agradezco infinitamente a mi familia, especialmente a mis padres Cecilia y Antonio quienes siempre me han apoyado incondicionalmente en todos los ámbitos y cuyo soporte ha sido crucial para superar cada uno de los retos que la vida me ha impuesto.

CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS	2
ÍNDICE DE TABLAS	3
RESUMEN	4
1. INTRODUCCIÓN.....	6
2. ANTECEDENTES	7
2.1. <i>Materiales poliméricos.</i>	7
2.2. <i>Cargas y refuerzos para materiales poliméricos.</i>	7
2.3. <i>Nanopartículas como refuerzo para materiales poliméricos.</i>	8
2.3.1. <i>Nanotubos de carbono.</i>	9
2.3.2. <i>Nitruro de boro.</i>	10
2.4. <i>Nanocompuestos poliméricos.</i>	11
2.5. <i>Métodos de mezclado.</i>	13
2.5.1. <i>Mezclado en estado fundido.</i>	13
2.5.2. <i>Mezclado en solución.</i>	13
2.5.3. <i>Mezclado in situ.</i>	14
2.6. <i>Biodegradación de polímeros.</i>	14
2.6.1. <i>Factores que afectan la biodegradación.</i>	15
2.6.2 <i>Compostaje.</i>	16
2.7. <i>Polímeros biodegradables.</i>	16
2.8. <i>Poliésteres alifáticos.</i>	17
2.8.1. <i>Síntesis de poliésteres alifáticos.</i>	18
2.8.2. <i>Poli(ϵ-caprolactona).</i>	20
2.8.3. <i>Copolímeros de policaprolactona.</i>	20
2.9. <i>Nanocompuestos poliméricos a base de policaprolactona.</i>	22
2.10. <i>Potencial de los nanocompuestos sustentables en la industria electrónica.</i>	23
3. HIPÓTESIS	25
4. OBJETIVOS	25
4.1. <i>Objetivo general</i>	25
4.2. <i>Objetivos particulares</i>	25

5.	JUSTIFICACIÓN	26
6.	METODOLOGÍA	27
	6.1. Reactivos.....	27
	6.2. Síntesis de homopolímeros y copolímeros a partir de ésteres alifáticos cíclicos y su caracterización.....	27
	6.3. Preparación de nanocompuestos.....	28
	6.4. Caracterización de los nanocompuestos.....	28
	6.5. Evaluación de la biodegradabilidad de los nanocompuestos poliméricos.....	29
7.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	30
	7.1. Síntesis del homopolímero y copolímeros a partir de ésteres alifáticos cíclicos y su caracterización.....	30
	7.1.1 Pesos moleculares, dispersidades y rendimiento de los polímeros sintetizados	30
	7.1.2. Caracterización química de los poliésteres sintetizados	31
	7.1.3. Caracterización morfológica de los poliésteres	33
	7.1.4 Caracterización térmica de los poliésteres	36
	7.2 Caracterización de los nanocompuestos.....	39
	7.2.1 Caracterización térmica.....	39
	7.2.2 Caracterización morfológica	43
	7.2.3 Caracterización dinámica-mecánica	50
	7.2.4 Estudio de la conductividad térmica.	53
	7.2.5 Estudio de la conductividad eléctrica.	56
	7.3 Degradación de los nanocompuestos.....	58
8.	CONCLUSIONES	62
9.	TRABAJO A FUTURO	63
10.	REFERENCIAS	64
11.	ANEXOS	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Polimerización de una lactona vía ROP usando una súper base como catalizador.....	19
Figura 2. Síntesis vía ROP de la policaprolactona	20
Figura 3. Monómeros copolimerizables con ϵ -caprolactona, a) brasilato de etileno y b) ϵ -decalactona.	21
Figura 4. Curvas de distribución de peso molecular de los poliésteres obtenidas por GPC.	31
Figura 5. Espectros de RMN de ^1H de los polímeros sintetizados.	32
Figura 6. Espectros FTIR de los polímeros sintetizados.	33
Figura 7. Patrones de cristalización de los polímeros sintetizados obtenidos por POM; a-) PCL, b-) PCL-PEB y c-) PCL-PDL	34
Figura 8. Patrones de difracción en XRD de los polímeros sintetizados.	35
Figura 9. Gráfica TGA de los polímeros sintetizados.	37
Figura 10. Termogramas de DSC de los polímeros sintetizados, a) fusión y b) cristalización.....	37
Figura 11. Termogramas de fusión de los nanocompuestos a base de PCL.	41
Figura 12. Termogramas de cristalización de los nanocompuestos a base de PCL. ...	41
Figura 13. Termograma TGA de los nanocompuestos a base de PCL-PEB: a) descomposición térmica y b) velocidad de descomposición	43
Figura 14. Difractogramas XRD de los nanocompuestos; a-) Sistema PCL, b-) Sistema PCL-PEB y c-) Sistema PCL-PDL.....	44
Figura 15. Imágenes de la cristalización del sistema PCL por POM; a-) PCL, b-) PCL con 2.5% de NB-h y c-) PCL con 5% de NB-h.	46
Figura 16. Imágenes de la cristalización de los nanocompuestos; PCL-PEB a-) 2.5% NB-h y b-) 5% de NB-h, PCL-PDL c-) 2.5% NB-h y d-) 2.5% NB-h.....	47
Figura 17. Imágenes obtenidas vía SEM del sistema PCL con a-) NB-h y b-) NTCs... 48	48
Figura 18. Imágenes en SEM de los nanocompuestos con 5% de NB-h; a y b-) PCL, c y d-) PCL-PEB, e y f-) PCL-PDL, a 10 000 y 50 000 aumentos, respectivamente.	49
Figura 19. Imágenes en SEM de los nanocompuestos con 5% de NTCs; a y b-) PCL, c y d-) PCL-PEB, e y f-) PCL-PDL, a 30 000 y 75 000 aumentos respectivamente	50
Figura 20. Módulo de almacenamiento de los nanocompuestos; a-) Sistema PCL, b-) Sistema PCL-PEB y c-) Sistema PCL-PDL.	51
Figura 21. Tan δ de los nanocompuestos; a-) Sistema PCL, b-) Sistema PCL-PEB y c-) Sistema PCL-PDL.	52
Figura 22. Comportamiento de degradación de; a) Material de referencia y b) material plástico (PCL).....	59

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Formulación del homopolímero de PCL y los copolímeros a base de ϵ -caprolactona.....	28
Tabla 2. Formulación de los nanocompuestos preparados por mezclado.	28
Tabla 3. Relación de los comonómeros, peso molecular y rendimiento de los polímeros sintetizados.	31
Tabla 4. Masa molecular, propiedades térmicas y cristalinidad de los poliésteres sintetizados.	36
Tabla 5. Propiedades térmicas y morfológicas de los nanocompuestos.....	39
Tabla 6. Valores de G' y $\tan \delta$ de los nanocompuestos	53
Tabla 7. Valores obtenidos de las propiedades térmicas de los nanocompuestos.....	54
Tabla 8. Valores obtenidos en las propiedades eléctricas de los nanocompuestos con NTC.....	57
Tabla 9. Comportamiento del peso de los nanocompuestos evaluados durante el compostaje.....	60

RESUMEN

Se sintetizaron y caracterizaron 3 matrices poliméricas biodegradables a base de ϵ -caprolactona (CL). Un homopolímero (PCL) y dos copolímeros usando etilen brasilato (EB) y ϵ -decalactona (ϵ -DL) como co-monómeros (PCL-PEB 91:9 y PCL-PDL 92:8). Obteniendo rendimientos por encima del 90% para PCL y PCL-PEB, y del 83% para PCL-PDL. Las caracterizaciones mostraron que la adición del comonómero disminuyó las propiedades térmicas (T_f y T_c) y el grado de cristalinidad, aunque hubo un aumento en la velocidad de degradación. Con las 3 matrices poliméricas, se prepararon y caracterizaron 3 sistemas de nanocompuestos usando nitruro de boro (NB-h) y nanotubos de carbono (NTCs) como cargas a través del método de mezclado en fundido. Los nanocompuestos mostraron un incremento en las propiedades térmicas con la adición de NTCs, aunque la cristalinidad se vio disminuida, mientras que en los nanocompuestos con NB-h no hubo un cambio significativo en las propiedades térmicas, pero mantuvieron una buena cristalinidad. Esta cristalinidad afectó a las propiedades mecánicas como el módulo de almacenamiento (G') en los sistemas PCL y PCL-PEB, donde la adición de NB-h mostró un mayor incremento de dicho módulo.

Los análisis por POM mostraron que los polímeros y nanocompuestos cristalizan en forma de esferulitas, mientras que con los análisis por SEM se observó una baja dispersión del NB-h, consecuencia una baja interacción carga-matriz, mientras las cargas de NTCs mostraron buena compatibilidad con las matrices poliméricas. Los resultados en la conductividad térmica fueron relacionados con las interacciones entre los materiales y la compatibilidad, donde los mejores resultados en conductividad térmica se dieron en los sistemas con 5% de NTCs y cuya matriz es un copolímero, siendo el sistema PCL-PEB con el cual se alcanzó la conductividad más alta con un valor de $0.58 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$, lo cual es una mejora superior al 100% respecto al copolímero sin la carga de NTCs. Para el estudio de la conductividad eléctrica, se observó que la adición de NTCs en un 5% a los copolímeros, mejoró de 10^{-13} a 10^{-2} S/cm, lo cual también se atribuye a la buena compatibilidad entre los NTCs y las matrices poliméricas. Finalmente, los estudios de biodegradación de los nanocompuestos mostraron que el NB-h no afecta

en la desintegración del material, mientras que la carga de NTCs, al tener buena interacción, da mejor estabilidad y retrasa la degradación de los nanocompuestos.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, el uso de materiales poliméricos en dispositivos electrónicos se ha visto incrementado considerablemente debido a que son versátiles en sus propiedades físicas, ligeros, de bajo costo, de fácil procesamiento, y químicamente resistentes. Además, con la adición de nanocargas han podido incursionar en nuevas aplicaciones. Una de estas aplicaciones es como materiales de interfaz térmica en artículos electrónicos (ya sea como geles, adhesivos, piezas sólidas, etc.) cuya función principal es disipar el calor generado durante el funcionamiento de los dispositivos. Actualmente, los materiales de interfaz térmica son hechos a base de PBT, PC, ABS, PC/ABS, PA66, PP, entre otros. El inconveniente de estos polímeros es que se obtienen a partir de fuentes fósiles (petróleo) y no son biodegradables, por lo que al concluir el tiempo de vida del artículo electrónico y ser desechado, se generan piezas o partes de plástico que se acumulan y por lo tanto contaminan el medioambiente. Una alternativa para disminuir este problema de contaminación es sustituirlos por polímeros sustentables, los cuales se preparan principalmente a partir de fuentes naturales. Los polímeros sustentables tienen la característica de poder degradarse por hidrólisis y medios biológicos [1] como es el caso del polibutilen succinato (PBS) [2] y el poliácido láctico (PLA) [3], así como algunos poliésteres alifáticos como la policaprolactona (PCL) [4]. Respecto a este último, se ha encontrado que sus propiedades mecánicas, así como su conductividad térmica y eléctrica aumentan al mezclarlo con nanocargas en pequeñas cantidades o al copolimerizarlo. Por lo que la PCL es un material biodegradable candidato para la aplicación en dispositivos electrónicos. Con base en lo anterior, en este trabajo de tesis se propone la preparación y estudio de nanocompuestos a base de policaprolactona (PCL), poli(caprolactona-co-etilen brasilato) (PCL-PEB) y poli(caprolactona-co- ϵ -decalactona) (PCL-PDL) con nanotubos de carbono o nitruro de boro, a través de mezclado en estado fundido. Se busca que los nanocompuestos tengan una alta dispersión de las nanopartículas y que esta adecuada dispersión se vea reflejada en la modificación de las propiedades de termo- y electro-conducción que les permita funcionar como materiales de interfaz térmica y disipadores de cargas electroestáticas en dispositivos electrónicos.

2. ANTECEDENTES

2.1. *Materiales poliméricos.*

Los polímeros son macromoléculas formadas por la unión de unidades repetitivas o moléculas pequeñas llamadas monómeros, las cuales se unen a través de enlaces covalentes en una reacción química llamada polimerización. Debido a su amplia variedad de propiedades y facilidad para fabricar materiales “a la medida”. Los podemos encontrar en una gran variedad de aplicaciones de la vida diaria como: ropa, productos de cuidado personal, muebles, dispositivos electrónicos, partes de automóviles, material de empaque y embalado, pinturas, etc. [5, 6]. Entre los polímeros más utilizados se encuentra el polietileno (PE), polipropileno (PP), poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(etileno tereftalato) (PET) y poliestireno (PS), por mencionar algunos, y a menudo pueden ser reforzados con diversos materiales de relleno tales como cargas minerales, fibras sintéticas o naturales y materiales cerámicos, ya sea para mejorar sus propiedades o disminuir costos [6]. Por otra parte, los polímeros son conocidos como materiales aislantes efectivos debido a su baja conductividad térmica y eléctrica. Las conductividades térmica y eléctrica en los polímeros presentan valores tan bajos como 0.2 W/mK y 10^{-14} S/cm respectivamente. No obstante, si se incrementan sus valores de conductividad térmica ($> 0.5 \text{ W/mK}$) y eléctrica ($> 10^{-6} \text{ S/cm}$) se pueden usar como disipadores de calor y de cargas electrostáticas en dispositivos electrónicos. Además si se varía la cantidad y naturaleza de los aditivos o cargas en el polímero, las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas pueden ser adaptadas para lograr una funcionalidad deseada [7].

2.2. *Cargas y refuerzos para materiales poliméricos.*

La gran mayoría de los materiales poliméricos no están constituidos de un solo polímero, ya que suelen tener algún otro material o químico añadido para modificar su comportamiento físico, mecánico o biológico. Estos materiales o químicos añadidos (llamados aditivos) suelen modificar las propiedades, ayudar en el procesado o implementar nuevas propiedades a los materiales poliméricos. Los aditivos pueden ser

añadidos como gases, líquidos o sólidos y dependiendo su función pueden fungir como espumantes, lubricantes, plastificantes, cargas o refuerzos [8]. Las cargas, también llamadas rellenos, son materiales relativamente inertes que se añaden al material para modificar su resistencia al desgaste, mejorar sus propiedades de procesado, o reducir costos entre otras cualidades. Mientras que un refuerzo, generalmente mejora las propiedades mecánicas (esfuerzo a la tensión y/o módulo de Young) del material al que es añadido. Las cargas y refuerzos son por lo general, partículas que vienen en una amplia variedad de formas y tamaños, la forma de las partículas varía desde geometrías precisas como esferas, placas o fibras, hasta estructuras irregulares. En cuanto al tamaño de partícula, de manera general, en la mayoría de las aplicaciones se requiere un tamaño micrométrico (μm), sin embargo, con partículas más finas (nanométricas) se ha observado una mejora en las propiedades de los materiales. Estas partículas más finas son llamadas nanopartículas y actualmente son el foco de atención de una gran cantidad de investigaciones, gracias a la mejora en propiedades que le confieren al material polimérico cuando son añadidas. [8, 9].

2.3. Nanopartículas como refuerzo para materiales poliméricos.

En general, la definición de nanopartícula difiere dependiendo del material o del campo de aplicación, aunque frecuentemente se les llama así a las partículas cuyo intervalo de tamaño de una de sus dimensiones está entre 1 y 100 nm [10]. Normalmente, las nanopartículas suelen tener formas esféricas, cúbicas o poligonales (como la icosaédrica), aunque también pueden encontrarse en otras formas como: nanofibras, nanotubos, nanoalambres y estructuras supramoleculares [11, 12]. Lo que hace atractivo a las nanopartículas, es su gran incremento de área superficial y su alta relación área superficial-volumen, lo cual les confiere propiedades diferentes e inusuales. La forma y tamaño de una partícula individual puede tener un gran impacto en las propiedades mecánicas y químicas de un compuesto polimérico, sin embargo, debido a la mejora de la relación área superficial-volumen, las nanopartículas también interactúan entre ellas mismas, por lo que tienden a formar aglomerados que dificultan su dispersión en una matriz polimérica. Debido a esto casi no existen nanocargas como partículas individuales

de su estructura primaria, por lo que se requiere un método de mezclado adecuado para romper los aglomerados e incorporarlos en la estructura del compuesto polimérico [9, 10].

Las nanocargas generalmente suelen ser agrupadas en tres categorías dependiendo de las dimensiones de la partícula. La primera categoría (1-D) se refiere a nanocargas que tienen dos de sus dimensiones en la escala nanométrica (1-100 nm) y su tercera dimensión tiene una medida mayor a dicha escala, formando estructuras elongadas tales como los nanotubos y las nanofibras. En la segunda categoría (2-D), las nanocargas tienen al menos una de sus dimensiones menores a 100 nm, formando estructuras tipo placas, laminas, hojuelas o películas las cuales presentan espesores de hasta 1 nm. La tercera categoría (3-D) engloba partículas relativamente equiaxiales cuyas dimensiones tienen un rango de tamaño dentro de la escala nanométrica, sin embargo pueden formar una “masa” nanoestructurada cuyas dimensiones pueden rebasar los 100 nm. Algunos ejemplos son los nanocristales, silica esférica y nanoclusters [13, 14, 10]

Actualmente hay varias partículas de tamaño nanométrico con varias formas para mejorar el desempeño de los polímeros tales como nanoarcillas, nanopartículas de óxidos metálicos, nanocargas orgánicas, nanoláminas ultrafinas y nanocargas de carbono [15]. De las últimas mencionadas, las nanocargas de carbono tales como el grafeno, las nanofibras y nanotubos de carbono han captado la atención gracias a sus excepcionales propiedades físicas, como alta conductividad eléctrica y térmica que pueden ser transferidas a una matriz polimérica [16].

2.3.1. Nanotubos de carbono.

Desde su descubrimiento, los nanotubos de carbono (NTCs) han atraído mucha atención debido a sus inusuales estructuras y propiedades, y además han mostrado una buena transferencia de propiedades a una matriz polimérica debido a su alta “relación de aspecto”. A grandes rasgos los NTCs son estructuras 1-D de grafeno enrolladas en forma cilíndrica o tubular con apenas unos pocos nanómetros de diámetro y gracias a su estructura grafénica son químicamente estables debido a que sus átomos de carbono

forman enlaces covalentes sp^2 en forma de panal. Los NTCs pueden tener una o varias capas concéntricas adyacentes de carbono, por lo que se pueden clasificar como nanotubos de pared simple (SWCNTs, por sus siglas en inglés) los cuales consisten en una carcasa de grafito hueca o una sola pared cilíndrica con diámetros típicos entre 0.6 y 3 nm. Mientras que las estructuras de NTCs con varias paredes cilíndricas son llamadas nanotubos de pared múltiple (MWCNT, por sus siglas en inglés). Algunas propiedades como su alto módulo de Young y resistencia a la tracción los hace un atractivo refuerzo para compuestos basados en matrices poliméricas con propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas mejoradas. En trabajos previos se ha observado que los MWCNTs presentan mejores propiedades térmicas que los SWCNTs y por tanto presentan ventajas a la hora de mejorar las propiedades térmicas en los polímeros compuestos. Por ejemplo, en cuanto a conductividad térmica, los MWCNTs presenta valores de 3000 W/m K, mientras que SWCNTs tiene valores de 2000 W/m K [11, 17].

2.3.2. Nitruro de boro.

Otra nanocarga que ha recibido gran atención, tanto desde el punto de vista académico como industrial, es el nitruro de boro (NB). Este compuesto se puede encontrar en varias estructuras cristalinas tales como cubica (c-NB), bursita (w-NB), romboédrica (r-NB), amorfa (a-NB) y hexagonal (h-NB); a esta última también se le llama grafito blanco debido a su estructura química hexagonal análoga a la del grafito [18]. Normalmente, los cristales de h-NB se producen en forma de nanoláminas, las cuales son estructuras 2-D cuyo espesor es de escala nanométrica. La característica más importante de estas estructuras es que exhiben una conductividad térmica de 1700 a 2000 W/mK, con una brecha energética (*band gap*) de 5.8 eV, lo cual las convierte en un excelente aislante eléctrico con capacidad de disipación o conducción de calor [18, 19]. Esto, aunado a sus buenas propiedades mecánicas, alta estabilidad estructural, baja densidad y alta resistencia a la temperatura (degradación termo-oxidativa) hacen del nitruro de boro un material adecuado para la preparación de nanocompuestos termoconductores [14].

2.4. Nanocompuestos poliméricos.

En los últimos años se han intensificado los trabajos de investigación y desarrollo de nanocompuestos poliméricos, sobre todo para atender la demanda de materiales reforzados y/o funcionales en aplicaciones emergentes. Los nanocompuestos poliméricos representan una nueva clase de materiales compuestos que exhiben mejores propiedades que los microcompuestos tradicionales ya que en estos sistemas las nanopartículas dispersas mejoran y/o imparten nuevas propiedades al polímero, tales como conductividad térmica y eléctrica, propiedades ópticas, resistencia al desgaste, estabilidad térmica y dimensional, permeabilidad a gases y resistencia química. La gran área superficial específica que tienen las nanopartículas es lo que permite un gran contacto con la matriz polimérica, lo cual hace posible la transferencia y mejora en las propiedades, aún a bajos niveles de carga de nanopartículas ($< 5\%$) [10, 20].

En cualquier compuesto hay tres principales constituyentes: La matriz o fase dispersante que suele ser el polímero, el refuerzo o fase dispersa la cual se refiere a la carga y la llamada zona interfacial que es la responsable de la comunicación entre la matriz y la carga. La mayoría de las propiedades finales de los nanocompuestos poliméricos depende de las propiedades de la interfase, que a su vez depende de la fuerza interfacial entre la carga y el polímero, ya que la falta de adhesión de ambos componentes puede causar la formación de agregados de nanopartículas fuertemente unidas durante la preparación del nanocompuesto, formando una zona interfacial débil y con ello cambios en las propiedades físicas del compuesto final [10, 20]. La dispersión de las partículas también es un factor a tomar en cuenta, al estar directamente relacionada con la interacción matriz-partícula, ya que a una mayor dispersión puede haber una mejor interacción entre los componentes del compuesto. Normalmente, la mayoría de los polímeros son incompatibles con las nanocargas y por ello es difícil lograr una dispersión uniforme de las nanopartículas en la matriz polimérica. Sin embargo, existen 3 métodos para incrementar la dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica. El primero consiste en la disgregación de los aglomerados en una solución, a través de la adsorción de un surfactante en la superficie de la partícula, o por un tratamiento superficial o ambos. El segundo es la funcionalización de la superficie de la nanopartícula con compuestos

que sean compatibles con la matriz polimérica y el tercero es una polimerización *in situ* del monómero junto con la nanopartícula [10, 15]. Una buena dispersión también depende en gran medida de los métodos de mezclado, los cuales se explican en el siguiente punto.

Para propiedades específicas como la conductividad térmica y eléctrica, las nanopartículas pueden hacer que las matrices poliméricas aislantes, sean térmica y eléctricamente conductoras. Para el caso de la conductividad eléctrica, el mecanismo de conducción se debe a la formación de una estructura percolada en la cual hay una distancia crítica mínima entre las nanopartículas. Este comportamiento de percolación puede ser explicado con dos mecanismos de conducción; El primero considera un incremento en la concentración de la nanocarga en la matriz polimérica, lo cual puede causar la formación de un camino de conducción a macroescala a través del contacto de las cargas. El segundo mecanismo considera un salto electrónico o tunelamiento cuántico a nanoescala y se basa en la probabilidad de que los electrones salten de una nanopartícula a otra cuando no hay un contacto directo. La probabilidad se incrementa cuando se reduce la distancia entre las nanopartículas [21]. En cuanto a la conductividad térmica, en materiales sólidos el calor es mayormente transportado por electrones y vibraciones atómicas. En materiales dieléctricos, como la mayoría de los plásticos, las vibraciones atómicas contribuyen a la mayor parte de la conductividad térmica. Estas vibraciones atómicas están compuestas por modos normales cuyo cuanto es llamado fonón [22].

De los trabajos donde se ha reportado el uso de nanopartículas para mejorar la conductividad de un material plástico, se encuentra el trabajo de Sinha-Ray y *col.* [15] donde al añadir una carga de MWCNT al 3% en peso a una matriz de PBS, hubo un incremento de 6 órdenes de magnitud en la conductividad eléctrica pasando de 5.8×10^{-9} a 4.4×10^{-3} S/cm en el nanocompuesto. Otro caso es el del iPP (Polipropileno isotáctico) en el trabajo de Medellín-Banda y *col.* [23], donde mediante la adición de nanopartículas de Cu-Ag al polímero se mejoró la conductividad térmica hasta un intervalo de 0.65 y 1.56 W/m K (considerando que el PP tiene una conductividad térmica de alrededor de 0.22 W/m K), mientras que en el trabajo de Haggemueller y *col.* [24] se observó algo

similar con el PE, donde al utilizar una concentración del 2% en peso de MWCNTs, se mejoró tanto la conductividad térmica como la conductividad eléctrica.

2.5. Métodos de mezclado.

Una de las mayores dificultades de la preparación de nanocompuestos es lograr la dispersión y distribución homogénea de las nanopartículas en la matriz polimérica, por ello se han implementado diversos métodos cuya elección es un paso crítico si se quiere lograr un alto rendimiento de los nanocompuestos poliméricos. Entre los métodos más comunes se encuentran: Mezclado en fundido, mezclado en solución, mezclado en polimerización in situ, entre otros [25].

2.5.1. Mezclado en estado fundido.

El mezclado en estado fundido es uno de los métodos más utilizados ya que, a través de éste, se producen nanocompuestos con nanopartículas relativamente bien dispersas a bajas cantidades de carga. En este método los componentes son mezclados en estado fundido, es decir, el polímero se funde y a través de esfuerzos de corte se dispersan las nanocargas. Esto se lleva a cabo en extrusores de doble husillo o mezcladores batch (Ej. Extrusores doble husillo co-rotatorios, mezcladores tipo kneader, Brabender o Banbury, etc.). Dentro de las ventajas de este método están: i) la relativa universalidad de los mezcladores en cuanto a la amplia cantidad de mezclas y compuestos poliméricos que se pueden preparar y ii) que las cantidades de los componentes en la mezcla están bien definidas [25, 26]. Además, es un método considerado amigable con el medio ambiente ya que no utiliza disolventes.

2.5.2. Mezclado en solución.

Este es un método para producir nanocompuestos poliméricos particulares, por lo que es más utilizado a escala laboratorio. Aquí el polímero es disuelto y las

nanopartículas son dispersas en un disolvente por medio de una agitación continua en un recipiente. Posteriormente, la mezcla es separada del disolvente por precipitación o evaporación. La estructura formada en el proceso está en función de la velocidad y tiempo de agitación (mecánica + ultrasonido), parámetros de interacción, tipo de disolvente e historia de separación. Las ventajas de este proceso son el rápido mezclado de los componentes, bajo gasto energético y la posibilidad de evitar reacciones químicas desfavorables [25, 26].

2.5.3. Mezclado in situ.

En este método las nanopartículas son primero dispersadas en el monómero y la mezcla resultante es posteriormente polimerizada [15]. Durante la polimerización en masa o solución, se logra una buena dispersión y una buena adhesión polímero-nanocarga. Se pueden obtener dispersiones bastante homogéneas cuando las nanopartículas son modificadas con algún agente de acoplamiento o compatibilizante. Además, los materiales obtenidos por este método también pueden ser procesados ya que tienen buenas propiedades de flujo [27].

2.6. Biodegradación de polímeros.

La biodegradación es un proceso irreversible que causa cambios estructurales en los materiales, lo cual lleva a la pérdida de propiedades (como su integridad, peso molecular, resistencia mecánica, etc.) y/o su fragmentación. Este proceso se lleva a cabo bajo efecto de condiciones ambientales en un cierto periodo de tiempo y puede tener uno o varios pasos [28]. La biodegradación se puede llevar a cabo de manera aeróbica o anaeróbica, cuya diferencia es la presencia o ausencia de oxígeno, respectivamente. En una biodegradación aeróbica, los microorganismos rompen la cadena polimérica usando oxígeno durante el proceso de metabolismo, dando como resultado dióxido de carbono y agua, que son liberados a la atmósfera. En cambio una biodegradación anaeróbica sucede en un ambiente sin oxígeno, donde en lugar de dióxido de carbono, se genera gas metano, el cual es liberado a la atmósfera junto con agua [29].

En lo que respecta a los plásticos convencionales, debido a su tamaño y poca o nula solubilidad en agua de las cadenas poliméricas, los microorganismos no pueden transportar el material polimérico dentro de las células como en la mayoría de los procesos bioquímicos. En un proceso de biodegradación los microorganismos primero excretan enzimas extracelulares que despolimerizan las cadenas poliméricas fuera de las células. Si la masa molar de los polímeros es suficientemente reducida de tal forma que se puedan generar intermediarios solubles en agua que posteriormente pueden ser transportados dentro de los microorganismos y alimentar la ruta metabólica apropiada, dando como resultado los productos finales del proceso metabólico como el agua, el dióxido de carbono y el metano junto con una nueva biomasa. Por ello se estipula que la biodegradación de plásticos es un proceso heterogéneo [28, 29, 30].

2.6.1. Factores que afectan la biodegradación.

La biodegradabilidad de los polímeros depende de dos grupos de factores: El primero se refiere a las características del polímero y el segundo a las condiciones de exposición. Dentro de las características del polímero, el principal factor es la estructura química ya que determina si el polímero puede o no ser biodegradable, y si es el caso, será biodegradado o erosionado. De manera general, existen dos modos de erosión para polímeros biodegradables. El primer modo es la erosión superficial, donde los microorganismos comienzan a consumir enzimáticamente los polímeros desde la superficie, causando una temprana y lenta reducción de la masa molecular. El segundo es la erosión en masa, donde el polímero comienza a degradarse a lo largo de su sección transversal donde el agua puede difundirse a través de las regiones amorfas del polímero y producir reacciones de hidrólisis que causen escisiones en la cadena principal del polímero, reduciendo el tamaño de la molécula y causando una rápida reducción de la masa molecular en una etapa temprana [29]. Algunos ejemplos de macromoléculas naturales como las proteínas, la celulosa o el almidón normalmente son degradadas en sistemas biológicos mediante hidrólisis, seguido de una reacción de oxidación. Por ello, la mayoría de los polímeros sintéticos biodegradables contienen enlaces hidrolizables a lo largo de la cadena principal como los enlaces amida, éster, enamina, urea y uretano

[30]. Otras características que afectan la biodegradabilidad del polímero son: flexibilidad, cristalinidad, morfología, grupos funcionales, entrecruzamiento, tacticidad, peso molecular y también los aditivos cuando se tienen mezclas [31].

Por otro lado, las condiciones de exposición se pueden categorizar como factores abióticos y bióticos. Los factores abióticos como temperatura, humedad, pH y radiación UV pueden afectar la velocidad de reacción de hidrólisis o la actividad microbiana y por ende la velocidad de biodegradación. Mientras que los factores bióticos como hidrofobicidad, biosurfactantes o enzimas extracelulares pueden generar sitios activos con diferentes formas y de esta manera mejorar la biodegradabilidad del polímero [29, 31].

2.6.2 Compostaje.

De acuerdo a la ASTM D 6400-04, el compostaje se define como un proceso donde un material biodegradable es descompuesto y transformado en minerales, agua y una sustancia similar al humus, llamado composta, a través de microorganismos en un proceso biológico controlado. Además, la velocidad de biodegradación debe ser consistente con otros materiales conocidos que son compostables y no dejar residuos visualmente distinguibles o tóxicos. Este proceso es predominantemente aeróbico y puede ser considerado como una manera natural de reciclaje [29].

Para que un material pueda ser considerado compostable cuando es desintegrado y biodegradado en un sistema de compostaje, evaluado por métodos de prueba estándar. La composta debe cumplir con los criterios de calidad que incluyen la cantidad de metales pesados, no tener residuos distinguibles y no ser ecotóxica [28].

2.7. Polímeros biodegradables.

Los polímeros sintéticos tienen un amplio rango de aplicaciones debido a su flexibilidad de diseño, buenas propiedades mecánicas y facilidad de procesamiento, sin embargo, estos materiales suelen fabricarse a partir de monómeros de fuente fósil, lo cual implica un serio problema de contaminación ambiental. Por ello, los polímeros de

fuentes renovables han sido de gran interés en la última década por ser materiales sustentables y amigables con el medio ambiente [1,32]. Un polímero biodegradable es aquel que es degradado por la acción de agentes biológicos (ej. enzimas, bacterias y hongos) en condiciones ambientales y tiempos relativamente cortos. Entre los polímeros biodegradables más estudiados se encuentran el poli(butilen-succinato) (PBS), el poli(ácido láctico) (PLA) y la poli(caprolactona) (PCL), que son de fácil procesamiento y buen balance en propiedades termo-mecánicas, de manera que pueden sustituir a los polímeros no-biodegradables en algunas aplicaciones [33, 34, 2-4]. Se ha demostrado que al modificar estos polímeros biodegradables con pequeñas cantidades de nanopartículas, se ven modificadas (o mejoradas) su temperatura de fusión y cristalización, velocidad de cristalización, grado de cristalinidad, resistencia a la flama, y estabilidad térmica, entre otras [35]. Estos cambios en propiedades, al igual que la interacción polímero-NP, se pueden ver reflejados en la mejora de propiedades mecánicas, tales como resistencia a la tensión, módulo de Young, módulo de flexión, rigidez y resistencia al impacto, entre otras. Además de lo anterior, los nanocompuestos pueden presentar propiedades de termo- y electro- conducción, así como efecto antiestático [15]. Estas mejoras hacen de los nanocompuestos a base de polímeros sustentables/nanocargas, materiales de potencial uso en la industria electrónica y otras industrias como la automotriz [36].

2.8. Poliésteres alifáticos.

Los poliésteres alifáticos, como los antes mencionados (PBS, PLA y PCL), son polímeros que se caracterizan por su estructura lineal saturada y la presencia de grupos éster en la cadena principal [37], los cuales son susceptibles a degradarse por hidrólisis [30]. Gracias a estas características, son casi los únicos polímeros de alto peso molecular que muestran ser biodegradables, por lo que han sido ampliamente estudiados en los últimos años. Además de sus notables características de biodegradabilidad, pueden presentar biocompatibilidad [1,38]. Los primeros poliésteres alifáticos desarrollados eran de bajo peso molecular con pobres propiedades mecánicas, no obstante, con el descubrimiento de nuevos métodos de síntesis y catalizadores, se pudieron obtener

polímeros de alto peso molecular. Sin embargo, las propiedades físicas y mecánicas no solo dependen de la masa molecular, sino también de otros factores tales como la composición de la unidad repetitiva, la flexibilidad de la cadena principal, el grado de ramificaciones, la cristalinidad, la presencia de grupos polares, y la orientación, entre otros. Las propiedades de estos materiales incluso pueden ser ajustadas o hacerse a la medida a través del mezclado con otros polímeros, por cambios en la arquitectura molecular o mediante una copolimerización [39].

2.8.1. Síntesis de poliésteres alifáticos.

La manera tradicional de sintetizar poliésteres ha sido a través de reacciones de policondensación de dioles, diácidos o hidroxiácidos, sin embargo, este método tiene ciertos inconvenientes como la necesidad de una alta temperatura, tiempos de reacción muy largos, constante remoción de subproductos de la reacción y un balance preciso en la estequiometría de los reactivos, por lo que es difícil conseguir altos grados de conversión y altas masas moleculares con buenas propiedades mecánicas en el producto final [39]. No obstante, con el uso de nuevos monómeros cíclicos como las lactonas (ésteres cíclicos) y las lactamas (aminas cíclicas), surgen otras rutas de síntesis donde se puede tener una polimerización controlada, como lo es la polimerización por apertura de anillo (ROP por sus siglas en inglés, *Ring Opening Polymerization*). Las primeras reacciones de ROP consistían en polimerizaciones aniónicas y catiónicas de lactonas para la formación de poliésteres alifáticos de bajo peso molecular debido a reacciones secundarias que perjudicaban el proceso [40]. Posteriormente, con el desarrollo de los catalizadores organometálicos, cuyo mecanismo de reacción es a través de coordinación-inserción, la eficiencia de las polimerizaciones se vio incrementada ya que se obtenían polímeros de alto peso molecular y con mejores propiedades mecánicas en tiempos cortos. Pero a pesar de su eficacia, estos catalizadores suelen ser tóxicos y difíciles de eliminar el polímero final [40, 41].

Ante la necesidad de migrar hacia una química más sostenible, se introdujeron las reacciones de organocatálisis en la síntesis de polímeros, donde se utiliza un catalizador

orgánico. Los catalizadores orgánicos son compuestos orgánicos con actividad catalítica formado por elementos no metálicos como el carbono, nitrógeno, fósforo o azufre. Tienen casi la misma eficiencia que los organometálicos, con la ventaja de que estos catalizadores son menos tóxicos y se pueden eliminar del polímero final con relativa facilidad, además de ser fáciles de purificar y diseñarse de acuerdo a su uso [41]. Las reacciones de ROP mediante catálisis orgánica hoy en día son de las más estudiadas para la polimerización de lactonas, lactidas, carbonatos y siliconas, aunque son más populares en la obtención de poliésteres alifáticos. Aunque hay una gran cantidad de catalizadores orgánicos, la aparición de las súper bases han dado un gran impulso a la catálisis en ROP. Algunos ejemplos de estos compuestos son; DBN (*1,5-diazabicyclo[4.3.0]-non-5-ene*), DBU (*1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene*), TMG (*tetramethyl guanidine*), TBD (*1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene*), y MTBD (*7-methyl-TBD*). Estos compuestos extremadamente básicos son capaces de extraer fácilmente el protón de la especie propagante, volviéndolo muy reactivo y permitiendo que la reacción de polimerización se pueda llevar a cabo en tiempos cortos y con un buen control [41, 42]. En la Figura 1 se muestra el ejemplo para una lactona y como la súper base desprotona a un alcohol, haciendo posible el ataque del alcóxido para formar el grupo carbonilo, permitiendo la polimerización.

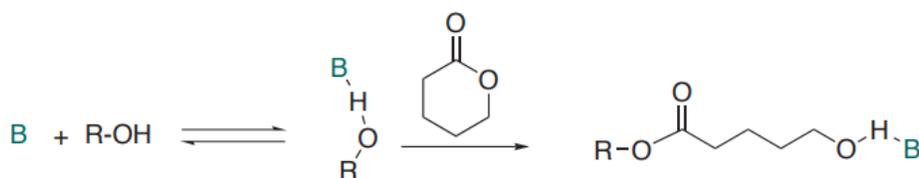


Figura 1. Polimerización de una lactona vía ROP usando una súper base como catalizador.

[41].

De esta manera, los poliésteres alifáticos pueden ser preparados con un grado de polimerización predecible, distribuciones de peso molecular relativamente estrechas y con grupos terminales bien definidos bajo condiciones moderadas y tiempos de polimerización relativamente cortos [26].

2.8.2. Poli(ϵ -caprolactona).

De los poliésteres alifáticos, la poli(ϵ -caprolactona) (PCL) es uno de los polímeros más destacados debido a su buen balance de propiedades mecánicas, altos valores de deformación, buena procesabilidad, biodegradabilidad y biocompatibilidad [43]. En general, la PCL es un polímero lineal semicristalino que se obtiene a través de la polimerización del monómero ϵ -caprolactona, el cual es un monómero cíclico relativamente barato. La PCL es soluble en una amplia variedad de disolventes. Su temperatura de transición vítrea (T_g) es baja (alrededor de -60°C) y su punto de fusión se encuentra entre 60 y 65°C [1]. La PCL, al igual que otras lactonas y lactidas, pertenece al grupo de los poliésteres alifáticos cíclicos, los cuales son polimerizados por medio de la reacción de apertura de anillo (ROP) a través de diversos mecanismos de polimerización; entre ellos el órgano-catalítico. Estas reacciones de polimerización se controlan mediante la adición de órgano-catalizadores como el TBD (1, 5, 7 triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene) y un iniciador, el cual suele ser un alcohol primario [42]. De manera general, en la Figura 2 se representa la reacción de polimerización de la ϵ -caprolactona usando TBD como catalizador y un alcohol como iniciador.

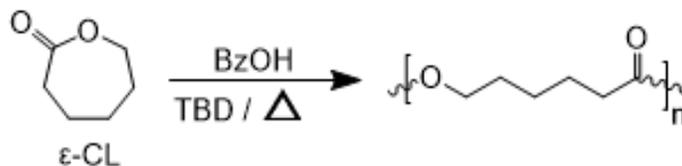


Figura 2. Síntesis vía ROP de la policaprolactona [42].

2.8.3. Copolímeros de policaprolactona.

La copolimerización es un proceso en el cual dos monómeros son polimerizados simultáneamente para incorporarlos a la misma cadena polimérica. A estas cadenas se les llama copolímeros [44]. Para el caso de la ϵ -caprolactona, puede combinarse con otros monómeros renovables para obtener copolímeros con propiedades físicas

mejoradas o con mayor rapidez de degradación. Entre estos monómeros se encuentra la ϵ -decalactona y el brasilato de etileno, que son de estructura cíclica y pueden copolimerizar con la ϵ -caprolactona por el método de apertura de anillo, permitiendo obtener altos pesos moleculares y ausencia de residuos en la reacción [37]. El monómero de brasilato de etileno es una lactona cíclica de 17 miembros con dos grupos éster en su estructura (Figura 3a), su apariencia es de un líquido incoloro viscoso con un ligero olor dulce, por lo que suele ser muy usado en fragancias y cosméticos, además de ser de bajo costo. Al polimerizarse forma poli(brasilato de etileno) o PEB (por sus siglas en inglés) el cual es un poliéster biodegradable con propiedades similares a la PCL, con una temperatura de transición vítrea alrededor de -30°C y una temperatura de fusión de 70°C [45]. Por otro lado, el monómero de la ϵ -decalactona es una molécula que pertenece al grupo de las decalactonas, las cuales son una clase de lactonas renovables compuestas por 10 carbonos. La ϵ -decalactona en particular presenta una estructura cíclica de 7 miembros con un grupo éster conformando el anillo (al igual que la ϵ -caprolactona) con la diferencia de que presenta una ramificación de 4 carbonos en el carbono 6 del anillo, como se observa en la figura 3b. Al polimerizarse presenta una estructura amorfa con una T_g alrededor de -53°C . [46]

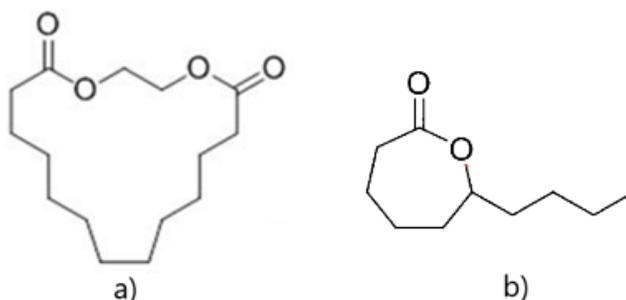


Figura 3. Monómeros copolimerizables con ϵ -caprolactona, a) brasilato de etileno y b) ϵ -decalactona.

[47, 48].

Los copolímeros a base ϵ -caprolactona/ ϵ -decalactona y ϵ -caprolactona/brasilato de etileno han sido previamente estudiados por diversos autores. Se ha observado que entre estos copolímeros no hay perturbaciones importantes en la cristalización a baja composición del comonómero ϵ -decalactona o brasilato de etileno, lo mismo ocurre con

las propiedades mecánicas. Se caracterizan por ser dúctiles y altamente deformables [37]. La adición de nanopartículas a este tipo de copolímeros suele mejorar las propiedades mecánicas y térmicas, así como proveer de propiedades adicionales como conductividad térmica y eléctrica. Si bien hay algunos trabajos respecto a este tipo de polímeros y sus nanocompuestos, éstos tienen un enfoque hacia campos de las ciencias médicas. Hay relativamente pocos trabajos donde se busque mejorar propiedades de polímeros sustentables para otro tipo aplicaciones como las requeridas en la electrónica [49]. Por ello, en investigaciones recientes se ha tratado de mejorar las propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas, así como el desarrollo de nuevas funciones de los materiales poliméricos mediante la adición de nanocargas [17].

2.9. Nanocompuestos poliméricos a base de policaprolactona.

De los trabajos reportados con ϵ -caprolactona, se encuentra el trabajo hecho por Tian H. y *col.* [14] quienes prepararon compuestos de PCL y nitruro de boro (NB) *in situ* usando el método asistido por microondas, mejorando la dispersión y la compatibilidad interfacial entre ambos componentes, logrando un incremento en la conductividad térmica del material. Otro trabajo fue el llevado a cabo por Wu y *col.* [50] en donde se preparó una mezcla de PCL con MWCNT, en la cual a través de las interacciones químicas entre la nanocarga y la matriz polimérica, se mejoraron las propiedades físicas como la estabilidad térmica, reología y el comportamiento de la cristalización no isotérmica del material. Por otra parte, Du y *col.* [51] fabricaron PCL con MWCNT modificados con poli(4-estirenosulfonato de sodio) (PSS), donde los nanotubos fueron enrollados por el PSS a través de interacciones de Van der Waals, que mejoran la conductividad eléctrica y otras propiedades. En nanocompuestos de PCL, una dispersión fina de la nanocarga condujo a un bajo umbral de percolación eléctrica, buena estabilidad térmica, y buenas propiedades mecánicas y reológicas [52]. En otro trabajo hecho por Zhang y *col.* [53] prepararon un nanocompuesto polimérico biodegradable de policaprolactona y grafeno térmicamente reducido usando el método de mezcla en solución. En este trabajo se observó una buena adhesión interfacial entre la matriz y la nanocarga, lo cual mejoró las propiedades térmicas. Por análisis DMA se observó un

aumento en el módulo de almacenamiento (G') del nanocompuesto del 292% con un 2 % en peso de la nanocarga de grafeno. Y en un trabajo llevado a cabo por Lebedev y *col.* [54] se prepararon nanocompuestos PCL/SWCNT a través del método de mezclado en fundido donde se observó un incremento en la admitancia (paso de la corriente) de entre 3 y 6 órdenes de magnitud y donde el umbral de percolación se consiguió con alrededor de 0.1% en peso de SWCNT en el nanocompuesto.

Entre los trabajos de investigación sobre dispositivos electrónicos que incluyen polímeros biodegradables se pueden citar los siguientes: Abdulrhman y *col.* desarrollaron circuitos impresos de cobre sobre sustrato de policaprolactona [4]. Estos circuitos mostraron ser eficientes en el encendido de diodos LED. Con este trabajo demostraron que la policaprolactona es una plataforma adecuada para la industria electrónica “verde”. Luoma y *col.* prepararon circuitos electrónicos sobre sustratos de PLA, celulosa y PET de origen “bio” (bioPET) [55]. En estas plataformas transparentes lograron mayor conductividad comparada con los circuitos impresos preparados sobre PET de origen fósil. Hiseh y *col.* fabricaron celdas de memoria de switch resistivo usando una capa atrapa-cargas a base de PBS/perfluoreno, encontrando que estas celdas flexibles pueden operar a bajo voltaje de encendido (2.5 volts) y con alta estabilidad de retención (hasta 7000 s) [2]. Estas dos características son prometedoras para aplicaciones en electrónica sustentable.

2.10. Potencial de los nanocompuestos sustentables en la industria electrónica.

El desempeño de los dispositivos electrónicos que usamos diariamente se ve afectado en gran medida por el calor. Cuando un equipo electrónico como los celulares y las computadoras están en uso, el calor generado no sólo es la mayor causa de la disminución del desempeño del equipo, sino también de la reducción de su tiempo de vida útil. Aunado a lo anterior, con el continuo incremento de desechos electrónicos que se está generando (54 MT en 2019), resulta en una contaminación masiva de polímeros que en su mayoría son no-biodegradables, potencialmente peligrosos y difíciles de reciclar. Hasta hoy, solo el 10% de los plásticos son sintetizados de fuentes renovables,

de los cuales, sólo una insignificante fracción es aplicada a la industria de los electrónicos, a pesar de que utiliza hasta el 15% total de todos los polímeros producidos [56]. Una manera de disminuir estos problemas es sustituir los polímeros convencionales con bioplásticos, los cuales no requieren fuentes fósiles y así tener una huella de carbono más pequeña, aunque el inconveniente en estos materiales radica en que las propiedades de los polímeros biobasados disponibles actualmente son inferiores comparados con los polímeros desarrollados para electrónicos [56]. No obstante, en trabajos recientes se ha demostrado que la adición de nanocargas como refuerzo en estos materiales puede igualar a las propiedades de los polímeros ya desarrollados para electrónicos, teniendo la ventaja de ser biodegradables. Por ello, en este trabajo se propone desarrollar nanocompuestos poliméricos de interfaz térmica con poliésteres alifáticos como la policaprolactona como principal componente de la matriz polimérica y nanocargas de carbono (como los NTCs) y nitruro de boro (NB-h) mediante el proceso de mezclado en fundido.

3. HIPÓTESIS

Es posible que los nanocompuestos a base de copoliésteres alifáticos de poli(ϵ -caprolactona-co- ϵ -decalactona) (PCL-PDL) y poli(ϵ -caprolactona-co-brasilato de etileno) (PCL-PEB)) con nanocargas de carbono o nitruro de boro sean materiales con propiedades mejoradas de termo-conducción y/o electro-conducción lo cual les conferiría un potencial uso en dispositivos electrónicos y que además podrían ser biodegradables.

4. OBJETIVOS

4.1. *Objetivo general*

Desarrollar nanocompuestos electro y termo-conductores a base políesteres alifáticos (matriz) y nanocargas de carbono y nitruro de boro mediante el proceso de mezclado en fundido.

4.2. *Objetivos particulares*

- a) Sintetizar copoliésteres alifáticos poli(ϵ -caprolactona-co- ϵ -decalactona) y poli(ϵ -caprolactona-co-brasilato de etileno)
- b) Caracterizar las propiedades químicas, morfológicas y térmicas de los copolímeros.
- c) Preparar por el método de mezclado en estado fundido los nanocompuestos poliméricos a partir de los copoliésteres alifáticos y nanocargas base carbono o nitruro de boro.
- d) Evaluar la morfología, propiedades mecánicas y térmicas de los nanocompuestos.
- e) Evaluar la capacidad termo y electro-conductora de los nanocompuestos.
- f) Estudiar la biodegradabilidad de los copoliésteres con y sin nanocargas.

5. JUSTIFICACIÓN

Los desechos de la industria electrónica contienen un alto porcentaje de material plástico no-biodegradable, el cual tiene un efecto desfavorable para el medio ambiente, así como un enorme impacto económico. Globalmente se generan 50 millones de toneladas de basura electrónica al año que no pasa por un sistema adecuado de re-uso o reciclaje. Una alternativa para disminuir este problema es usar materiales plásticos biodegradables, los cuales ya empiezan a despertar el interés de esta industria debido principalmente a medidas y regulaciones gubernamentales que buscan disminuir impacto ecológico de desechos. Teniendo en mente lo anterior, en este trabajo de tesis se desarrollarán nanocompuestos de interfaz térmica (termo-conductores) y disipación de cargas (electro-conductores) a base de poliésteres alifáticos y nanocargas conductoras. El principal polímero a utilizar es la policaprolactona, que es un polímero biodegradable con buenas propiedades físico-mecánicas, copolimerizada con brasilato de etileno y ϵ -decalactona. Los nanocompuestos a obtener son de bajo impacto ambiental por ser hidrolizables y biodegradables.

6. METODOLOGÍA

6.1. Reactivos.

Brasilato de etileno (EB; 99%), ϵ -caprolactona (ϵ -CL; 97%) y ϵ -decalactona (ϵ -DL; 99%) (Sigma Aldrich), catalizador TBD (TCI Chemicals) , alcohol bencílico (BzOH;>99%) (Sigma Aldrich) tolueno (J. T. Baker) metanol (J. T. Baker). Todos los reactivos y disolventes se utilizaron tal y como se recibieron. Los nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT: 99%) de Alpha Nano Tech Co y el nitruro de boro (h-NB) proporcionado por 3M, se utilizaron sin algún tratamiento previo.

6.2. Síntesis de homopolímeros y copolímeros a partir de ésteres alifáticos cíclicos y su caracterización.

Se prepararon 3 materiales poliméricos (1 homopolímero y 2 copolímeros) a base de ϵ -caprolactona en un reactor de acero inoxidable marca Delta Reactory con capacidad de 1 Lt configurado con agitación mecánica por propela, serpentín de enfriamiento y sistema de calentamiento por resistencias eléctricas; la síntesis se llevó a cabo por el proceso “*batch*” en solución. Se añadió la ϵ -CL junto con los co-monómeros (ϵ -DL o brasilato de etileno), el disolvente (tolueno) y se calentó hasta una temperatura de 100°C. Una vez alcanzada esa temperatura, se agregó el catalizador (TBD) y el iniciador (alcohol bencílico (BzOH)) en solución en las proporciones mostradas en la Tabla 1, utilizando jeringas adaptadas con válvulas para el manejo de sustancias sensibles al oxígeno y la humedad ambiental. Posteriormente, los sistemas de reacción se mantuvieron en agitación vigorosa a 300 rpm y 100°C por periodos de tiempo de 24 o 48 horas como se indica en la Tabla 1, con el fin de alcanzar una conversión > 90%. En lo que respecta a la purificación de los polímeros, ésta se llevó a cabo precipitando las mezclas reactivas en metanol a ~0°C empleando agitación vigorosa (400 rpm). El producto sólido se filtró y secó a temperatura ambiente. Los 3 polímeros preparados fueron: a) poli(ϵ -caprolactona), b) poli(ϵ -caprolactona-co-brasilato de etileno) (PCL-PEB) y c) poli(ϵ -caprolactona-co-decalactona) (PCL-PDL). La estructura y composición química de los copoliésteres alifáticos se determinó por resonancia magnética nuclear (^1H RMN) en un

espectrómetro Bruker advance III 400 MHz usando cloroformo deuterado como solvente, difracción de rayos X (XRD) en un equipo Bruker D8 ECO Advance y espectroscopia infrarroja (FTIR) en modo ATR en un espectrómetro Nicolet iS5 de Thermo Scientific para confirmar los grupos funcionales característicos en los copolímeros. Los pesos moleculares se determinaron por cromatografía de permeación en gel (GPC) en un equipo Agilent G7810A PL-GPC50 calibrado con estándares de poliestireno (PS).

Tabla 1. Formulación del homopolímero de PCL y los copolímeros a base de ϵ -caprolactona.

Polímero	% mol			Relación molar					Tiempo (h)
	ϵ -CL	EB	ϵ -DL	ϵ -CL	EB	ϵ -DL	TBD	BzOH	
PCL	100	0	0	600	0	0	3	1	24
PCL-PEB	90	10	0	540	60	0	4	1	24
PCL-PDL	90	0	10	540	0	60	5	1	48

6.3. Preparación de nanocompuestos.

A partir del homopolímero y copolímeros sintetizados anteriormente (Tabla 1) e incorporando nitruro de boro (NB-h) o nanotubos de carbono (NTCs) en un mezclador Brabender marca Instrumenta Inc. Los nanocompuestos poliméricos se prepararon con una relación nanocarga-poliéster de acuerdo a la Tabla 2 a 70°C, con una velocidad de 60 rpm durante 20 minutos.

Tabla 2. Formulación de los nanocompuestos preparados por mezclado.

Polímero	PCL			PCL-PEB			PCL-PDL								
Nanopartícula	NTCs		NB-h	-	NTCs		NB-h	-	NTCs		NB-h	-			
% peso	2.5	5	2.5	5	0	2.5	5	2.5	5	0	2.5	5	2.5	5	0

6.4. Caracterización de los nanocompuestos.

Los nanocompuestos poliméricos se caracterizaron térmica, morfológica, termomecánica, y conductivamente (térmica y eléctrica). La evaluación de las propiedades

térmicas (T_g , T_i , T_c , T_{id} , ΔH_i , y ΔH_c) se llevó a cabo por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC) en un equipo TA Instruments Discovery-2500 y por análisis termogravimétrico (TGA) en un equipo TA Instruments Q500. Las características morfológicas se estudiaron por difracción de rayos X en ángulos amplios (WAXD) en un equipo Bruker D8 ECO advance, por microscopía óptica de luz polarizada (POM, por sus siglas en inglés), acoplada a platina de calentamiento (LINKAM 320) y por microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) en un microscopio electrónico JEOL JSM-7401F. El estudio del comportamiento termo-mecánico se llevó a cabo por el análisis mecánico dinámico (DMA) en un equipo TA Instruments DMAQ800. Las propiedades termo-físicas (conductividad térmica CT , capacidad calorífica C_p , difusividad térmica (DT) se estudiaron por DSC modulado (MDSC) en un equipo TA Instruments Discovery-2500 y el transporte eléctrico se determinó mediante resistividad volumétrica utilizando un medidor de resistividad eléctrica (Keithley 6517B / Keithley 8009) de acuerdo a la norma ASTM D4496.

6.5. Evaluación de la biodegradabilidad de los nanocompuestos poliméricos.

El grado de biodegradación de los polímeros y los nanocompuestos poliméricos se determinó de acuerdo al método estandarizado para la degradación de plásticos por compostaje ISO20200, en una incubadora marca Precision Scientific Mechanical Convection. Para ello se requirieron 10g de polímero, los cuales fueron puestos en el material de compostaje en condiciones controladas por un periodo de 90 días.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1. Síntesis del homopolímero y copolímeros a partir de ésteres alifáticos cíclicos y su caracterización.

7.1.1 Pesos moleculares, dispersidades y rendimiento de los polímeros sintetizados

En este trabajo de investigación se sintetizaron: a) un homopolímero de policaprolactona (PCL), b) un copolímero de poli(ϵ -caprolactona-co-brasilato de etileno), (PCL-PEB) y c) un copolímero de poli(ϵ -caprolactona-co- ϵ -decalactona) (PCL-PDL) a través del mecanismo de polimerización por apertura de anillo. Para la PCL y PCL-PEB se obtuvieron conversiones superiores al 90%, en tanto que para el PCL-PDL la conversión apenas superó el 83%. Esta baja conversión es atribuida a la baja reactividad de la ϵ -decalactona debido a la presencia del grupo sustituyente butilo cerca de la posición de propagación, lo cual afecta significativamente la cinética de polimerización del monómero [43, 60]. En cuanto a la estructura de los polímeros, ésta fue estudiada por GPC, RMN de ^1H y FTIR.

En la Figura 4 se muestran los cromatogramas de GPC de la PCL, PCL-PDL y PCL-PEB). De los tres polímeros, el PCL-PDL presentó el menor peso molecular (17.4 KDa), lo cual se atribuye a la baja reactividad de la ϵ -decalactona, que hace lenta la adición de monómero a la cadena de polímero. Esta desaceleración en la adición de monómero también se vio reflejada en una baja distribución de pesos moleculares (1.7) [43]. Los otros dos polímeros, PCL y PCL-PEB, mostraron mayores valores de peso molecular, aunque similares entre ellos, sugiriendo que el brasilato de etileno posee una reactividad similar a la de la ϵ -caprolactona, a las condiciones experimentales utilizadas. Los datos extraídos de los cromatogramas se muestran en la Tabla 3.

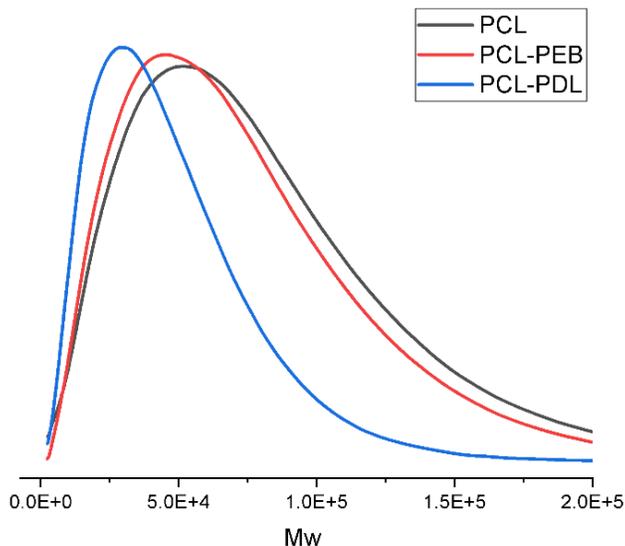


Figura 4. Curvas de distribución de peso molecular de los poliésteres obtenidas por GPC.

Tabla 3. Composición química, peso molecular y rendimiento de los polímeros sintetizados.

Polímero	ϵ -CL (% mol)	EB (% mol)	ϵ -DL (% mol)	Rend. (%)	Mn (kDa)	Mw (kDa)	\bar{D}
PCL	100	0	0	95.4	22.7	48.2	2.12
PCL-PEB	91	9	0	93	25.4	46.9	1.84
PCL-PDL	92	0	8	83.5	17.4	30.9	1.77

7.1.2. Caracterización química de los poliésteres sintetizados

En la Figura 5 se muestran los espectros de RMN de ^1H de los polímeros sintetizados, donde se pueden observar las bandas características de cada material. Para la PCL, el triplete “a” en $\delta_m = 4.08$ ppm corresponde a los protones del metileno α al grupo éster ($\text{O}-\text{C}=\text{O}$) y el triplete “b” en $\delta_m = 2.32$ ppm corresponde a los protones del metileno α al grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$), lo cual concuerda con lo reportado en los trabajos de Wei y *col.* [37] y Ramos-Duran y *col.* [43]. Mientras que las señales etiquetadas como “c” corresponden a los protones de los metilenos internos. Para el espectro del copolímero PCL-PEB se distingue un singulete (señalado con la letra “d” en $\delta_m = 4.29$ ppm), correspondiente a los protones de los grupos etileno equivalentes de acuerdo a Wei y *col.* [37], y los cuales están ubicados entre los grupos éster. Para el copolímero PCL-PDL, que posee una estructura similar a la de la PCL, se alcanza a distinguir, en

$\delta_m=4.88$ ppm, la señal del protón del grupo metino en posición α al grupo éster (O-C=O) de la ϵ -decalactona, la cual está etiquetada como “h”, concordando con lo encontrado por Robles-gonzález y *col.* [38] y Ramos-Duran y *col.* [43]. De igual manera se distingue la señal i en $\delta_m = 0.90$ ppm, que también es característica de la polidecalactona y pertenece a los protones del grupo metileno CH₃ al final de la ramificación [43]. En la composición química final de los copolímeros (calculada por las integrales de RMN de ¹H), se observó que la composición química obtenida difiere de la teórica, lo cual se puede atribuir a la reactividad de los comonómeros y que no se alcanzó un 100% de rendimiento en la reacción, lo cual pudo modificar la composición química final, la cual se muestra en la Tabla 3.

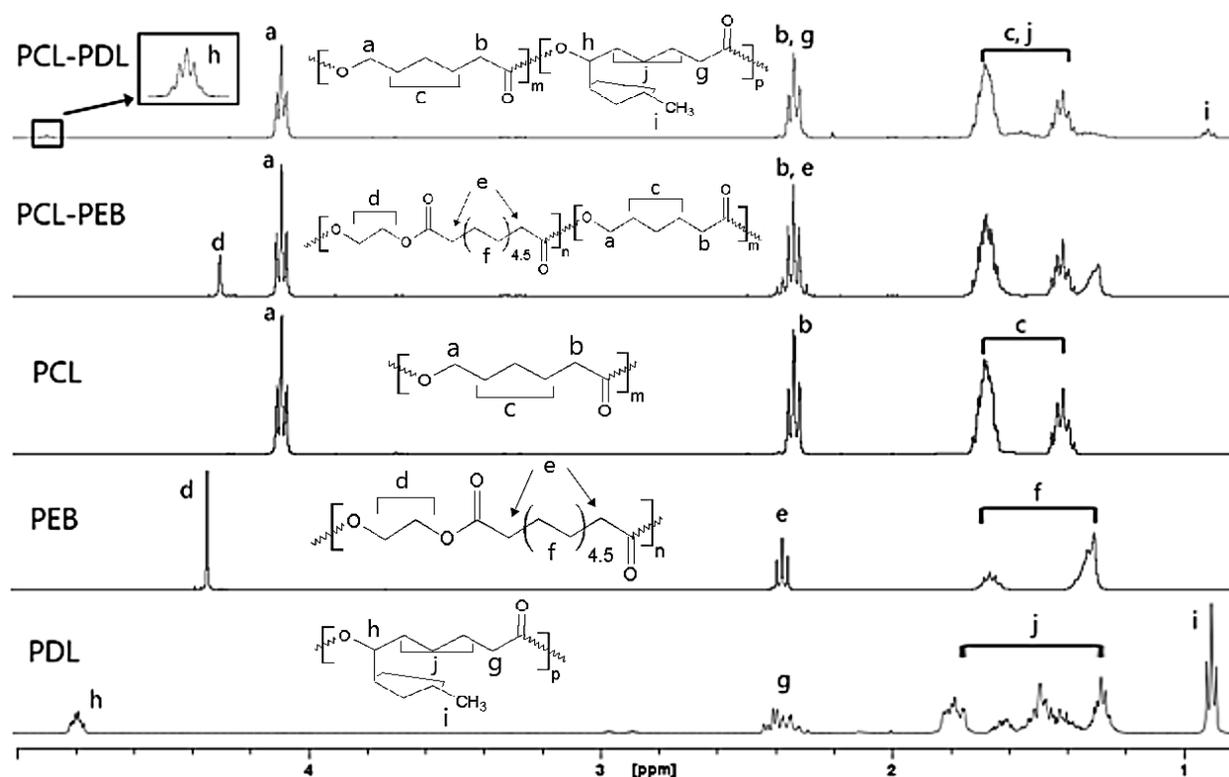


Figura 5. Espectros de RMN de ¹H de los polímeros sintetizados.

Los polímeros también fueron analizados por espectroscopia infrarroja (Figura 6). Para efectos de comparación, la intensidad de la banda del carbonilo en 1720 cm⁻¹ se igualó para los tres espectros. Se observa similitud en cuanto a la posición en las bandas y sólo diferencias insignificantes en la intensidad de las mismas. Por ejemplo, alrededor de 2943 cm⁻¹ se observa que la intensidad de banda del estiramiento simétrico y asimétrico

del C-H de los copolímeros PCL-PEB y PCL-PDL es ligeramente mayor a la correspondiente del homopolímero de PCL. Esta ligera diferencia con respecto al PCL se puede atribuir a que el sistema PCL-PEB tiene una cadena polimérica de mayor longitud debido a la estructura del brasilato de etileno en la cadena, presentando una mayor cantidad de metilenos y algo similar sucede con el sistema PCL-PDL ya que se tiene una ramificación debido a la estructura de la decalactona, la cual además presenta un grupo CH₃ que también influye en la intensidad de dicha banda. Otras bandas relevantes son aquellas que se encuentran alrededor de 1240 cm⁻¹ y arriba de 1170 cm⁻¹ las cuales se deben al movimiento de estiramiento del grupo éster (CO-O) [38].

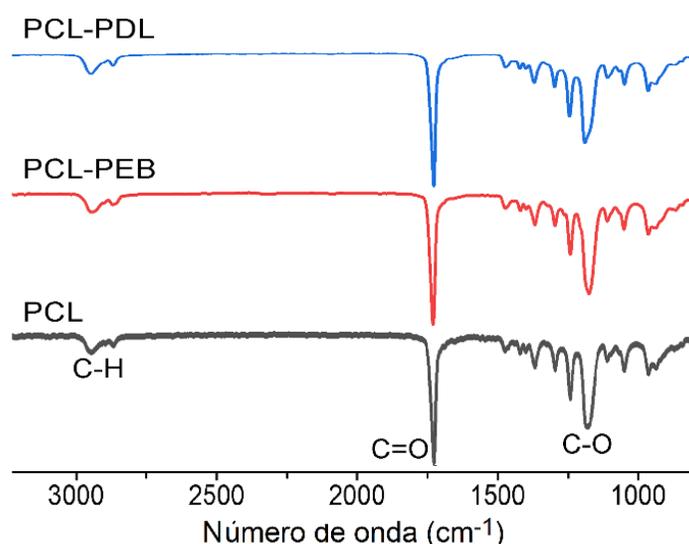


Figura 6. Espectros FTIR de los polímeros sintetizados.

7.1.3. Caracterización morfológica de los poliésteres

Para la parte morfológica se empleó la técnica de microscopía óptica de luz polarizada acoplada a una platina caliente. Para este estudio se hicieron cristalizaciones isotérmicas donde las muestras se calentaron hasta 65°C y se enfriaron a 3°C/min hasta una temperatura determinada para cada polímero donde se dejó por 20 minutos para observar los patrones de cristalización. Las temperaturas de cristalización isotérmica fueron: 50°C para el homopolímero PCL, 33°C para el copolímero PCL-PEB y 30°C para el copolímero PCL-PDL. En este estudio se observó que los tres polímeros presentan el

mismo patrón de cristalización, en el cual se forman esferulitas, tal como se puede ver en la Figura 7, donde las esferulitas del homopolímero PCL (Figura 7a) presentan un tamaño de alrededor de $10\mu\text{m}$, lo mismo se observa en copolímero PCL-PEB (Figura 7b) donde las esferulitas muestran un tamaño similar al del homopolímero. Para el caso del copolímero PCL-PDL (Figura 7c) se observan dos tamaños de esferulita, lo cual estaría indicando la presencia de dos poblaciones diferentes de cristales.

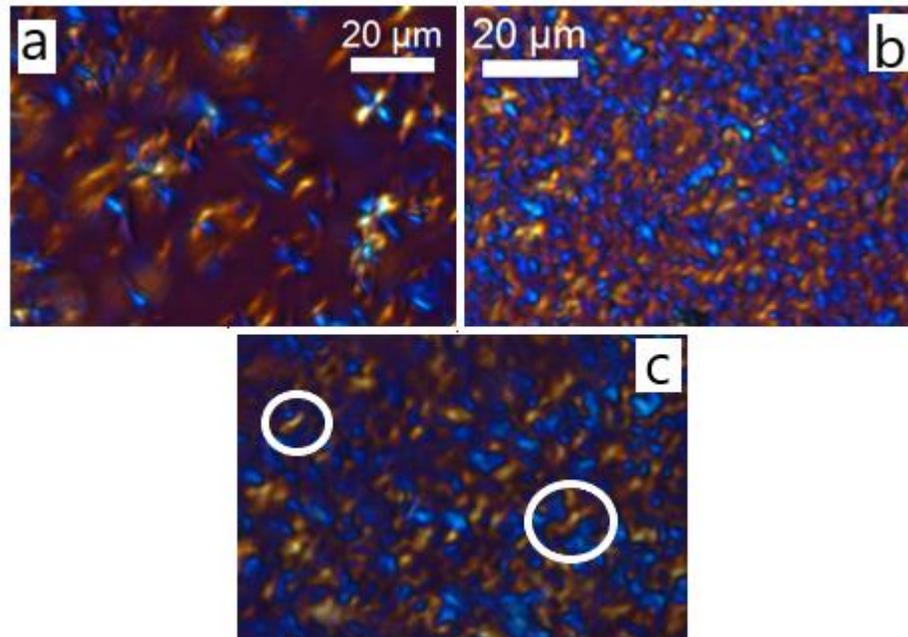


Figura 7. Patrones de cristalización de los polímeros sintetizados obtenidos por POM; a-) PCL, b-) PCL-PEB y c-) PCL-PDL

Empleando análisis por rayos X (XRD), se obtuvieron difractogramas donde resaltan 2 picos cristalinos los cuales son patrones característicos de la PCL (Figura 8). De acuerdo a la literatura, la señal alrededor de $2\theta = 21.3^\circ$ corresponde al plano (110) y la señal alrededor de $2\theta = 23.6^\circ$ al plano (200). Sin embargo, en la señal a $2\theta = 21.3^\circ$ se observa un pequeño “hombro” en $2\theta = 22^\circ$, indicando la presencia de otro plano cristalino y que correspondería al plano (111) [37]. Al comparar los difractogramas de los 3 sistemas, se observa que presentan el mismo patrón en cuanto a planos cristalográficos aunque con una ligera variación en cuanto al ensanchamiento de los picos cristalinos. La presencia del mismo patrón de cristalización en los sistemas sucede gracias a que, los

sistemas PCL y PEB pueden co-cristalizar y formar la misma estructura cristalina, presentando isomorfismo, mientras que en el sistema PCL-PDL, los segmentos de polidecalactona no presenta estructura cristalina como tal, por lo que los cristales de este sistema son debidos a la cristalización de la PCL [37, 38].

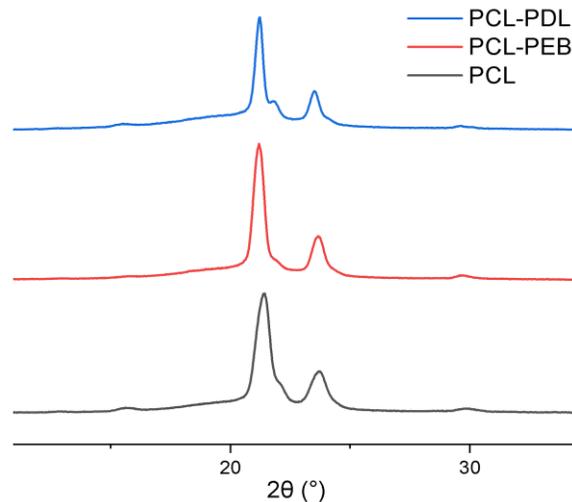


Figura 8. Patrones de difracción en XRD de los polímeros sintetizados.

La PCL y el copolímero PCL-PEB mostraron una intensidad y ensanchamiento casi igual en los picos cristalinos, indicando un grado de cristalinidad similar, mientras que el sistema PCL-PDL muestra un ensanchamiento ligeramente menor, aunque con una señal empalmada al lado de la señal principal en $2\theta = 21.3^\circ$, lo cual podría deberse a una segunda población de cristales. Para el cálculo de la cristalinidad, se utilizó el software OriginPro 9.0, en conjunto con la Ecuación 1:

$$\% X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} * 100 \quad (1)$$

donde $\%X_c$ es el grado de cristalinidad, A_c el área bajo la curva de las señales correspondientes a la fase cristalina del polímero y A_a el área bajo la curva de la señal correspondiente a la fase amorfa del polímero. En la Tabla 4 se muestran los grados de cristalinidad obtenidos por XRD para cada sistema.

7.1.4 Caracterización térmica de los poliésteres

Respecto a la caracterización térmica, se empleó la técnica de TGA para el estudio de la estabilidad térmica. En la Figura 9 se muestran los termogramas obtenidos por TGA donde se puede observar que los 3 poliésteres tuvieron una estabilidad térmica similar, presentando temperaturas de degradación por encima de los 400°C, como se puede ver en la Tabla 4, donde el copolímero PCL-PEB presentó apenas un ligero aumento de temperatura (2°C) respecto al homopolímero. También se llevaron a cabo análisis por DSC en un rango de temperatura de -90 °C a 120 °C para los 3 polímeros con una rampa de calentamiento de 10°C/min. En la Tabla 4 se muestran los resultados por DSC y en los termogramas de la Figura 10, se observan las endotermas de fusión (Figura 10a) y las exotermas de cristalización (Figura 10b) para los 3 poliésteres, donde el homopolímero de PCL presentó las temperaturas más altas de fusión y cristalización con valores de 52.8 y 34.7 °C respectivamente, y una T_g de -62.7 °C.

Tabla 4. Masa molecular, propiedades térmicas y cristalinidad de los poliésteres sintetizados.

Polímero	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_g (°C)	T_d (°C)	X_c (%) (XDR)	X_c (%) (DSC)
PCL	52.8	95.06	34.7	86.34	-62.7	403.5	54.90	69.89
PCL-PEB	42.7	70.09	22.6	65.10	-58.2	405.5	49.24	51.53
PCL-PDL	40.8 / 48.2	30.42 / 31.76	21.7	61.72	-62.4	402.1	41.0	45.72

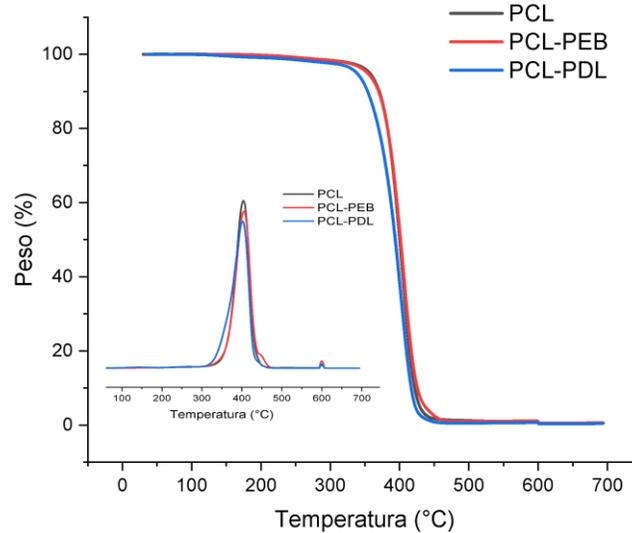


Figura 9. Gráfica TGA de los polímeros sintetizados.

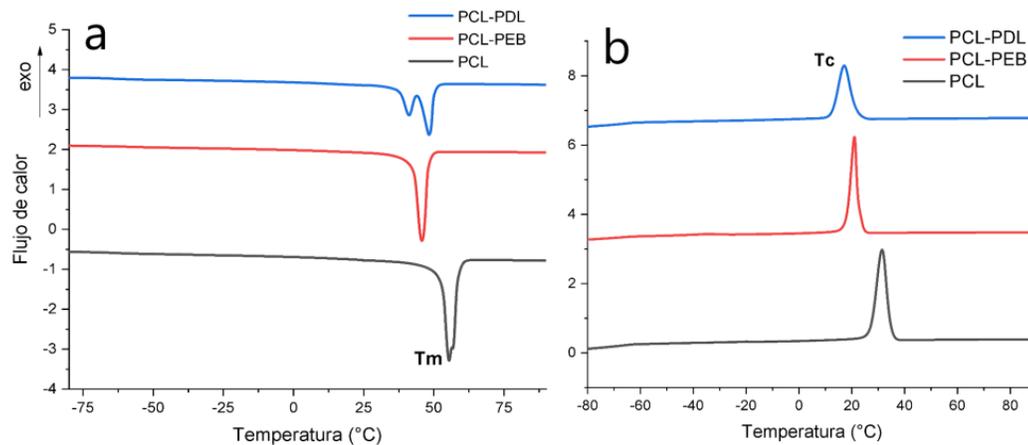


Figura 10. Termogramas de DSC de los polímeros sintetizados, a) fusión y b) cristalización.

El copolímero PCL-PEB mostró temperaturas de fusión y cristalización menores que la del homopolímero de PCL, de casi 10°C menos en el caso de la fusión y de 12°C de diferencia en la temperatura de cristalización, lo cual se atribuye a la existencia de defectos cristalinos introducidos por el comonomero de EB causando una interrupción en la secuencia de unión de las unidades de caprolactona y por lo tanto una disminución en la cristalinidad en el copolímero [37]. Para el caso del copolímero PCL-PDL se

observan dos endotermas a 40.8 y 48.2 °C, indicando la presencia de dos poblaciones cristalinas distintas, las cuales se deben a arreglos cristalinos que pueden estar relacionados con los dominios de lamelas ordenadas de los bloques de polímero dominados por segmentos de PCL (representados por el endoterma a mayor temperatura) en coexistencia con segmentos de cadena de PCL interrumpidos por segmentos de PDL en la unión de las cadenas, provocando una reducción de la cristalización debido a interacciones reducidas y dificultad en el doblamiento de las cadenas por la ramificación presente en la DL (representado por la endoterma a menor temperatura) [38]. Esto concuerda con lo visto en el estudio morfológico llevado a cabo por POM, donde se observaron dos tamaños de esferulitas.

Mediante la técnica de DSC también se realizó el cálculo del grado de cristalinidad de los polímeros. Para dicho cálculo se usó la Ecuación 2 y las entalpías de fusión cristalina (ΔH_f) de la Tabla 4.

$$\% X_c = \left(\frac{\Delta H_f}{\Delta H^{\circ}_f} * 100 \right) \quad (2)$$

donde $\%X_c$ es el grado de cristalinidad, ΔH_f = entalpía de fusión obtenida mediante DSC y ΔH°_f = entalpía de fusión de una PCL 100% cristalina y para la cual se tomó un valor de 136 J/g [38]. Al comparar los valores del grado de cristalinidad obtenidos por XRD y DSC (Tabla 4), se observa una notable variación entre un valor y otro, principalmente con el homopolímero PCL, que presenta una diferencia de un 15% en la cristalinidad. Esta variación se debe a los procesos por los que pasaron las muestras antes de medirse, ya que la muestra medida por XRD se midió tal y como salió del proceso de síntesis, mientras que la muestra medida por DSC pasó por un tratamiento térmico, donde se permitió una mayor cristalización del polímero. Para el caso de los copolímeros, cabe destacar que para el cálculo de cristalinidad por DSC, se tomó el valor de la entalpía de fusión de la PCL 100% cristalina, considerando que por el momento no existe reportado el valor de entalpía de fusión de los copolímeros utilizados y que la cantidad de comonomero es relativamente baja comparada con la cantidad de PCL, por lo que la diferencia en la cristalinidad entre una técnica y otra era de esperarse.

7.2 Caracterización de los nanocompuestos.

7.2.1 Caracterización térmica

Los polímeros sin carga, así como los nanocompuestos obtenidos después del mezclado entre los polímeros y las cargas de nitruro de boro y nanotubos de carbono, fueron analizados por DSC y TGA para la caracterización térmica. Los resultados de estas caracterizaciones se muestran en la Tabla 5, donde en primera instancia se observa que hubo un incremento en la temperatura de fusión cristalina de los polímeros sin carga después del procesado con respecto a los polímeros obtenidos de la síntesis; es decir, comparados con los datos de la Tabla 4. La PCL y el copolímero PCL-PEB tienen un aumento de alrededor de 5°C, mientras que para el copolímero PCL-PDL se observa que sigue presentando las dos endotermas de fusión debido a sus poblaciones cristalinas, lo cual era de esperarse considerando que el polímero no ha sido modificado en sí, aunque las temperaturas de fusión también se incrementan un par de grados centígrados. Sin embargo, se observa que una vez añadidas las cargas de NB-h y NTCs, sólo aparece un endoterma en los compuestos resultantes. En las temperaturas de cristalización (T_c) y transición vítrea (T_g) tampoco se vieron cambios significativos, salvo la PCL que tuvo una disminución de 5° en su T_c y que el sistema PCL-PEB tuvo un incremento de 4°C en su T_g , lo cual se puede atribuir a la rigidez de las cadenas aportada por el comonomero EB en el polímero.

Tabla 5. Propiedades térmicas y morfológicas de los nanocompuestos.

Polímero	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_g (°C)	T_d (°C)	χ_c (%)
PCL	58	80.47	29.1	69.23	-62.7	411.2	59.2
PCL NB2.5	57.7	70.12	36.2	77.21	-63.3	410.6	53.8
PCL NB5.0	57.1	68.52	37.2	62.05	-61.3	413.5	63.2
PCL NTC2.5	59.6	77.78	43.2	73.83	-61.6	413.45	45.7
PCL NTC5.0	57.8	79.67	45.4	71.3	-62.5	416.1	45.1
PCL-PEB	47.2	90.45	19.4	79.50	-58.2	412.3	63.4
PCL-PEB NB2.5	47.2	77.21	24.3	67.76	-55.9	407.8	61.7
PCL-PEB NB5.0	47.5	77.62	31.2	68.94	-57.9	406.6	60.3

PCL-PEB NTC2.5	53.4	73.30	31.7	64.55	-54.2	418.23	41.7
PCL-PEB NTC5.0	52.9	79.96	33.4	66.36	-55.4	419.83	44.3
PCL-PDL	43.2/49.3	32.63/22.1	21.5	54.05	-62.6	409.4	45.6
PCL-PDL NB2.5	46.4	55.11	28.4	52.13	-61.4	410.5	46.9
PCL-PDL NB5.0	46.8	57.54	28.1	51.44	-62.3	409.4	49.2
PCL-PDL NTC2.5	49.1	63.18	33.0	55.70	-62.8	412.4	39.5
PCL-PDL NTC5.0	49.0°C	65.05	34.7°C	57.16	-63.5	413.4	42.3

Al analizar los resultados de los nanocompuestos, se observa que para los tres materiales poliméricos no hubo un cambio significativo en las temperaturas de fusión al añadir el NB. La variación es de menos de un grado centígrado respecto al polímero procesado sin carga, a excepción de los compuestos con PCL-PDL, donde el sistema mostró una sola endoterma a una temperatura media de las dos presentadas anteriormente, lo cual estaría indicando que la carga estaría favoreciendo el crecimiento de un sólo tipo de cristal para este copolímero. En las temperaturas de cristalización si se observa un mayor cambio, ya que al añadir la carga de NB-h hay un incremento de alrededor de 7°C en los polímeros de PCL y PCL-PDL, independientemente de la carga añadida, mientras que en el copolímero PCL-PEB, hubo un incremento de 5°C en la temperatura con 2.5% de NB-h y de casi 12 °C de incremento con 5% de NB-h con respecto al polímero sin carga. Estos incrementos en las temperaturas de cristalización se atribuyen a que la carga de NB-h actúa como agente nucleante en los polímeros, favoreciendo la formación de una mayor cantidad de cristales.

Por otra parte, con la carga de NTCs si se observó un ligero incremento en la temperatura de fusión, principalmente en los copolímeros, ya que en el copolímero PCL-PEB hubo un incremento de 6°C, y en el PCL-PDL, se observó una endoterma de fusión 3°C mayor que el formado en el mismo polímero pero con NB-h. En la temperatura de cristalización se observaron mayores incrementos en todos los sistemas al usar los nanotubos de carbono como carga con respecto a los polímeros sin carga. Los nanocompuestos con nanotubos de carbono tuvieron un incremento de entre 12 y 14°C en la T_c , lo cual indica que la carga de NTCs promueve una mayor cristalización. Además, los NTCs tienen un menor tamaño que el de las partículas de NB-h, por lo que

incrementan la cantidad de puntos de cristalización. En las Figuras 11 y 12 se muestran las gráficas de los comportamientos de fusión y cristalización respectivamente, y como estos comportamientos varían en función de la carga y la concentración.

En cuanto a las temperaturas de transición vítrea, no se observaron variaciones significativas, aunque se puede destacar el leve incremento que se tuvo en el sistema PCL-PEB, donde al añadir las cargas hubo un aumento de hasta 4°C con 2.5% de NTCs, lo cual puede atribuirse a impedimentos de movimiento debido tanto a las cargas como al polímero por el comonomero EB.

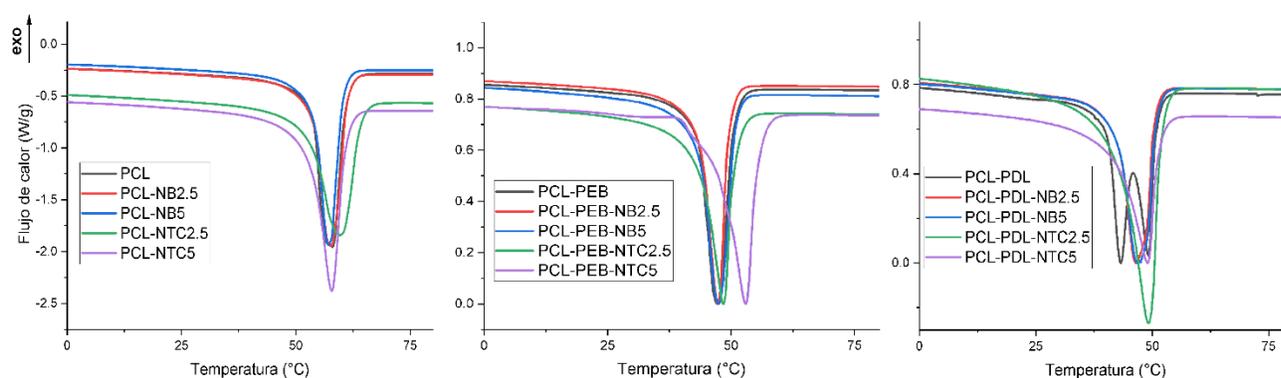


Figura 11. Termogramas de fusión de los nanocompuestos a base de PCL.

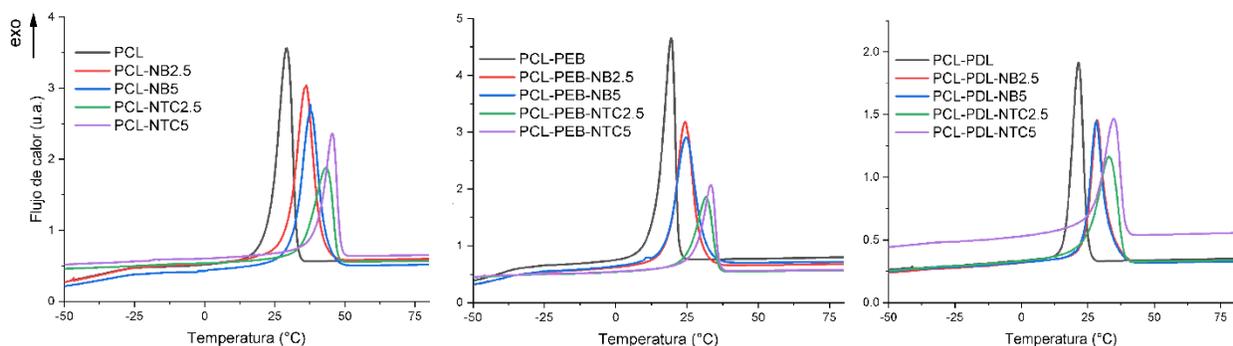


Figura 12. Termogramas de cristalización de los nanocompuestos a base de PCL.

En la Figura 13a se muestra el termograma de estabilidad térmica de los nanocompuestos, en este caso de los nanocompuestos del copolímero PCL-PEB de manera representativa, considerando que los demás sistemas tuvieron un

comportamiento similar. Lo primero a destacar es que hubo un incremento en las temperaturas de degradación térmica después del procesado lo cual podría deberse a una mejor interacción y ordenamiento de las cadenas poliméricas, especialmente para el polímero PCL-PEB cuya periodicidad de los grupos éster en la estructura le confiere mayor estabilidad. Posteriormente, al agregar las cargas de NB-h y carbono, en el termograma se observa que hubo poca variación en las temperaturas de degradación, aunque es de notar que con la adición de NB-h se tuvo una disminución de la T_d de hasta 6°C con la adición de un 5% de esta carga, lo cual podría indicar la poca interacción que tiene la carga con la matriz polimérica, pudiendo afectar las propiedades del nanocompuesto. La adición de NTCs, por el contrario, aumenta en poco más de 6°C la estabilidad térmica con un 5% de NTCs, indicando que esta carga tiene mayor afinidad con la matriz polimérica y por lo tanto una buena compatibilidad. En la Figura 13b se observan las velocidades de descomposición térmica, donde el comportamiento fue similar en todos los nanocompuestos. Además en los nanocompuestos con NTCs, se observa otra pequeña pérdida de peso por encima de 600°C , lo cual se debe a la oxidación de los nanotubos de carbono y su posterior conversión a dióxido de carbono considerando que a esa temperatura la atmosfera es oxidativa. Con los otros dos sistemas suceden fenómenos similares, donde la adición de NB-h no muestra una mejora en la T_d , en tanto que la adición de NTCs si muestra una mejora, aunque apenas en un par de grados. Estas variaciones se pueden observar también en la Tabla 5, donde todos los compuestos muestran una T_d mayor a 400°C .

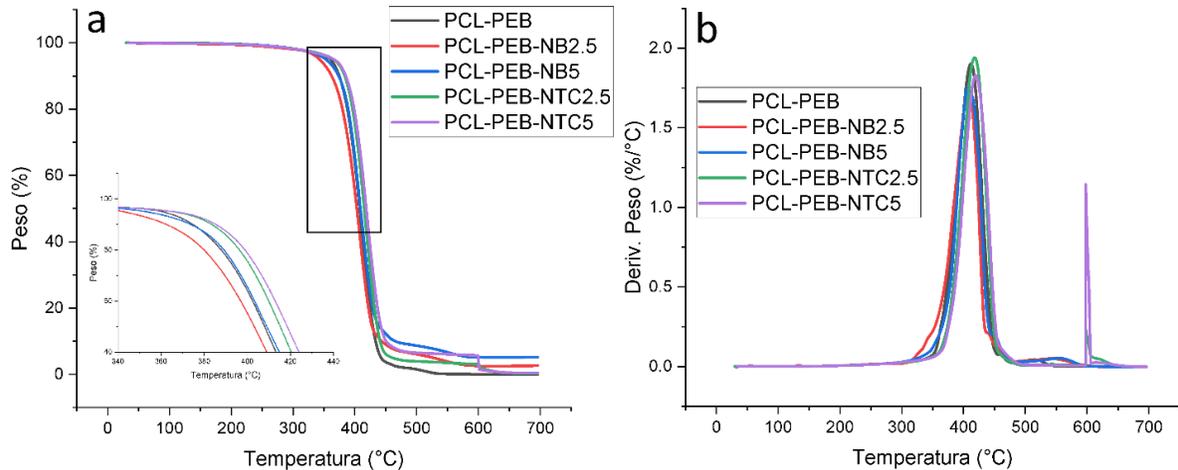


Figura 13. Termograma TGA de los nanocompuestos a base de PCL-PEB: a) descomposición térmica y b) velocidad de descomposición

7.2.2 Caracterización morfológica

La caracterización morfológica de los nanocompuestos se llevó a cabo por la técnica de rayos X (XRD), SEM y POM, aunque esta última sólo se realizó para los compuestos con NB-h, debido a las limitaciones de la técnica. De los análisis por XRD, en la Figura 14 se muestran los difractogramas obtenidos para los nanocompuestos, donde se observan que los planos cristalográficos (110) y (200) siguen formándose aun con la adición de las cargas en $2\theta = 21.3^\circ$ y $2\theta = 23.6^\circ$ respectivamente. Se observa que los sistemas PCL y PCL-PDL (Figura 14a y 14c) tuvieron patrones de cristalización muy parecidos después de la adición de las cargas, lo cual indica que la cristalización sigue siendo dominada por los pliegues de cadena de la policaprolactona en los nanocompuestos. En el sistema PCL-PEB (Figura 14b) se observa un patrón de cristalización parecido a los antes mencionados, con la diferencia de que la población cristalina en el plano (200) parece verse afectada con la adición de las cargas. También se observa que en los nanocompuestos con NB-h (azul y rojo) aparece un pequeño pico cristalino alrededor de $2\theta = 26.5^\circ$ [14], el cual se debe a la estructura cristalina del nitruro de boro hexagonal, que podría estar indicando una posible concentración o aglomeración de este material en el polímero. Por su parte, la estructura de los NTCs no se observa en los difractogramas debido al tamaño de partícula y baja cristalinidad [58].

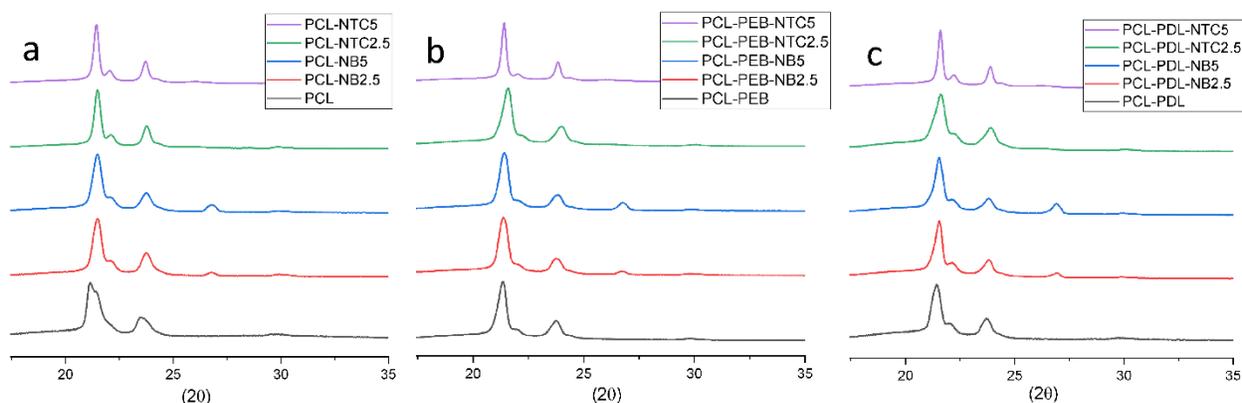


Figura 14. Difractogramas XRD de los nanocompuestos; a-) Sistema PCL, b-) Sistema PCL-PEB y c-) Sistema PCL-PDL.

Cabe mencionar que después del procesado, se observó una variación en el grado de cristalinidad de los polímeros aun sin cargas, como el caso de la PCL que tuvo una disminución en la cristalinidad después del procesamiento, lo cual podría deberse a un rompimiento de las cadenas poliméricas durante el proceso por los esfuerzos de corte, sin embargo esto fue descartado posteriormente ya que se realizaron pruebas de GPC después del procesado y se encontró que el peso molecular no tuvo cambios significativos, por lo que la disminución de la cristalinidad puede deberse a un reordenamiento cristalino. Caso contrario ocurrió con el copolímero PCL-PEB, que tuvo un incremento del grado de cristalinidad hasta en un 10%, lo cual puede deberse a un reordenamiento en las cadenas durante el procesado, permitiendo un mejor arreglo cristalino, mientras que el copolímero PCL-PDL no tuvo variación en su cristalinidad durante el procesado. Los datos de cristalinidad de los nanocompuestos se visualizan en la Tabla 5, resaltando que los cálculos de cristalinidad sólo se llevaron a cabo usando los datos de XRD y mediante la Ecuación 1, ya que al tener cargas, no se cuentan con las entalpías de fusión.

Analizando ahora los grados de cristalinidad de los nanocompuestos, se observaron cambios en la cristalinidad de cada sistema polimérico de acuerdo a la cantidad y tipo de carga utilizada. Por ejemplo, en los nanocompuestos a base de PCL, se observa que con un 2.5% de NB-h la cristalinidad disminuyó en un 6%, pero con un 5% de carga, la cristalinidad se vio aumentada si se compara con el polímero sin carga. Esta variación

podría deberse a la dispersión de NB-h en la matriz polimérica, donde una poca cantidad se dispersó un poco mejor, produciendo más puntos de nucleación y un tamaño de cristal pequeño, mientras que una mayor cantidad de carga, pudo tener dificultades de dispersarse generando aglomerados y una menor cantidad de puntos de nucleación pero con cristales de mayor tamaño. Algo similar podría estar ocurriendo con la adición de NTCs, donde se observa una disminución en la cristalinidad llegando hasta un 45%, esto debido al tamaño de partícula de los nanotubos, los cuales producen una mayor cantidad de puntos de nucleación y por tanto se tienen cristales más pequeños. Esto también estaría indicando que los nanotubos tienen una buena dispersión en la matriz polimérica y dado el aumento de las propiedades térmicas, también podría haber una buena compatibilidad entre los materiales.

Para el caso del sistema PCL-PEB, se observa que con la adición de NB-h hay una ligera disminución en la cristalinidad, aun con 5% de carga. Por otra parte, nuevamente la adición de NTCs produce una disminución significativa en la cristalinidad, reafirmando que se tiene una buena dispersión y compatibilidad de esta carga con la matriz. Con el sistema PCL-PDL se observa el mismo fenómeno, donde el NB-h incrementa el grado de cristalinidad, mientras que la carga de NTCs la disminuye. Algo a destacar es que la cristalinidad en los nanocompuestos con nanotubos en su mayoría se encuentra entre un 40 y 45%, por lo que se puede decir que con esta carga se genera una determinada cantidad de cristales, variando ligeramente dependiendo de la matriz polimérica que se utilice.

A través de microscopía óptica de luz polarizada (POM), se estudió el patrón de cristalización de los nanocompuestos con NB-h, donde a pesar del tamaño de los cristales, por el patrón del color se puede inferir que crecen en forma de esferulitas. En la Figura 15 se puede observar la cristalización y las esferulitas del polímero de PCL cuando no contiene carga (Figura 15a), cuando se añade 2.5% de NB-h (Figura 15b), y con 5% de carga (Figura 15c). De manera que en la figura 15 se puede observar como varía el tamaño de los cristales con y sin carga, donde los cristales en el polímero con carga son mucho menores en tamaño (15b y 15c), confirmando que las cargas cumplen su papel como agente nucleante al crear más puntos de nucleación, aumentando la

cristalinidad pero disminuyendo el crecimiento del cristal. Otro punto a resaltar es que la carga de NB-h no parece dispersarse completamente ya que se observan puntos negros en la matriz polimérica (Figura 15b) debido a posibles aglomeraciones de la carga aún con un 2.5% en peso, lo cual indicaría la poca compatibilidad entre estos materiales. Esto se ve más marcado con un 5% de NB-h (Figura 15c) donde se observan aglomerados más grandes, cuyos tamaños van hasta los 40 μm de diámetro. Estos resultados reafirman parte de lo discutido en XRD, donde la carga produce menor cantidad de puntos de nucleación debido a la formación de aglomerados dentro de la matriz polimérica.

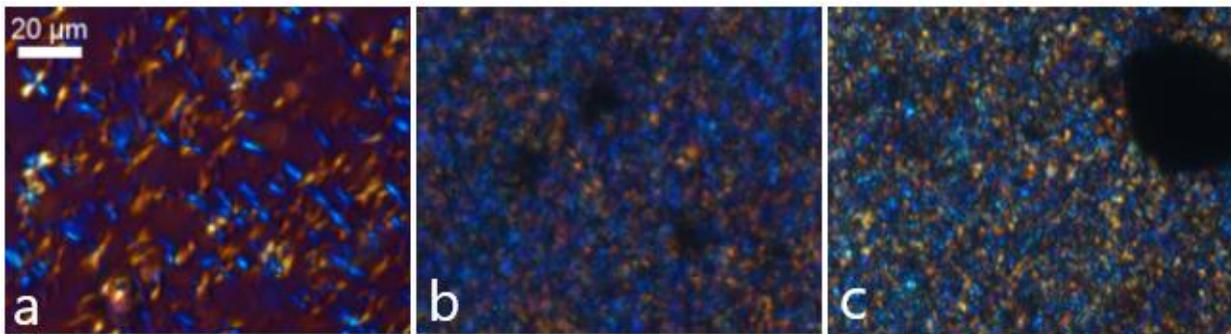


Figura 15. Imágenes de la cristalización del sistema PCL por POM; a-) PCL, b-) PCL con 2.5% de NB-h y c-) PCL con 5% de NB-h.

En los sistemas PCL-PEB y PCL-PDL se observaron fenómenos similares salvo algunas diferencias, como a continuación se observan en la Figura 16. En los compuestos PCL-PEB se puede ver que independientemente de la cantidad de NB-h (Figura 16a y 16b), se generan aglomerados de un tamaño significativo, indicando la poca interacción con esta matriz polimérica donde el NB-h sólo funciona como agente nucleante. En el sistema PCL-PDL (Figura 16c y 16d) se observan zonas ligeramente oscurecidas además de los aglomerados formados, las cuales corresponden a zonas de estructura amorfa en el polímero, considerando que este copolímero tiene baja cristalinidad debido a las ramificaciones introducidas por el comonomero DL, sin embargo los aglomerados formados en esta matriz polimérica son menores, por lo que la dispersión del NB-h en esta matriz es un poco mejor.

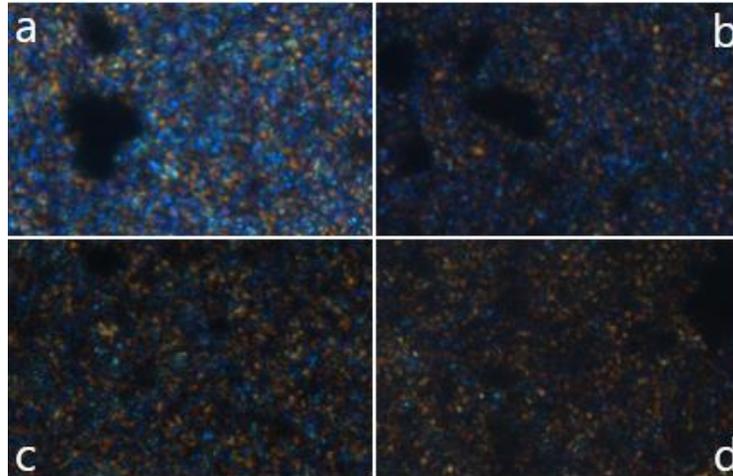


Figura 16. Imágenes de la cristalización de los nanocompuestos; PCL-PEB a-) 2.5% NB-h y b-) 5% de NB-h, PCL-PDL c-) 2.5% NB-h y d-) 2.5% NB-h.

En adición a los resultados de XDR y POM, se llevó a cabo un análisis por microscopía electrónica de barrido (SEM) en los nanocompuesto poliméricos para obtener más información sobre la morfología superficial. En la Figura 17 se muestra como fue la dispersión y distribución de la carga en la matriz de PCL con un 5% de carga, donde se observa que el NB-h (Figura 17a) aparentemente tuvo una buena dispersión en el mezclado, pero no una buena distribución, ya que se aprecian aglomerados a lo largo de la matriz, lo cual es indicativo de que las partículas de NB-h interactúan mejor entre sí, por lo que los esfuerzos de corte durante el mezclado no son suficientes para poder separar y dispersar las partículas de NB-h. En cambio, en la Figura 17b se observa como la carga de NTCs tuvo una buena dispersión y distribución en la matriz de PCL, indicando una buena interacción carga-matriz de estos materiales.

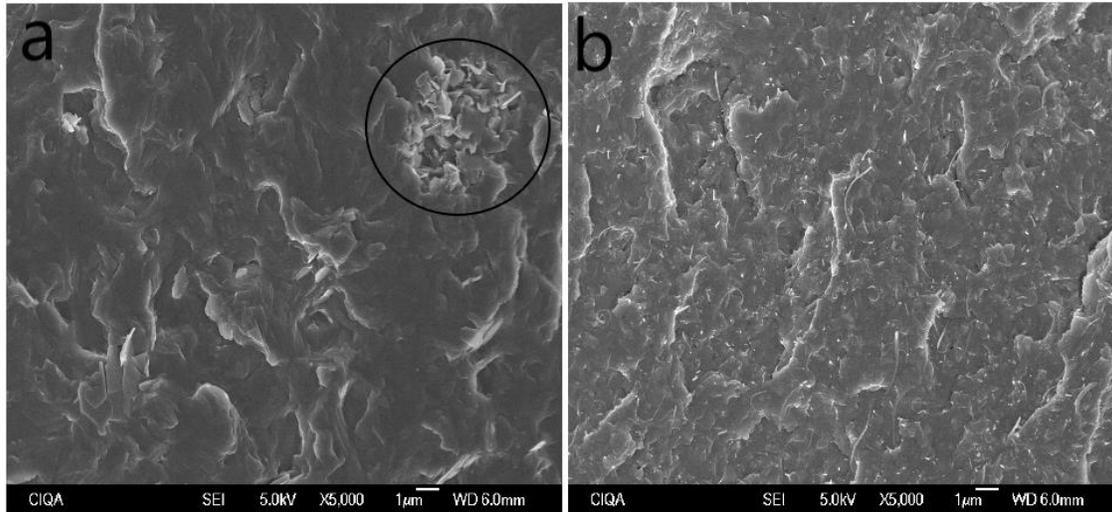


Figura 17. Imágenes obtenidas vía SEM del sistema PCL con a-) NB-h y b-) NTCs.

En la Figura 18 se observa la distribución/dispersión de NB-h en las diferentes matrices poliméricas, en donde se observa principalmente los aglomerados formados por esta carga. En las Figuras 18a, 18c y 18e se observan los agregados de NB-h en las matrices de PCL, PCL-PEB y PCL.PDL respectivamente. Después, en las Figuras 18b, 18d y 18f se aprecia a un mayor aumento, la interacción entre el NB-h y las matrices poliméricas, donde las partículas de NB-h, en forma de hojuela, se pueden distinguir sin mucho problema, observándose una interfase o frontera entre la carga y matriz polimérica. Esta interfase normalmente es indicativa de una baja o nula interacción entre los componentes de la mezcla, por lo que se tendría una incompatibilidad entre dichos componentes. En las propiedades térmicas, esto explicaría el poco o nulo aumento de los puntos de fusión y transición vítrea en los nanocompuestos con NB-h, así como el aumento de las T_c y cambios en la cristalinidad debido a la poca dispersión de la partícula y formación de agregados, además de corroborar lo comentado en los resultados por POM. Otras propiedades como las mecánicas y las físicas pueden verse afectadas por esta incompatibilidad

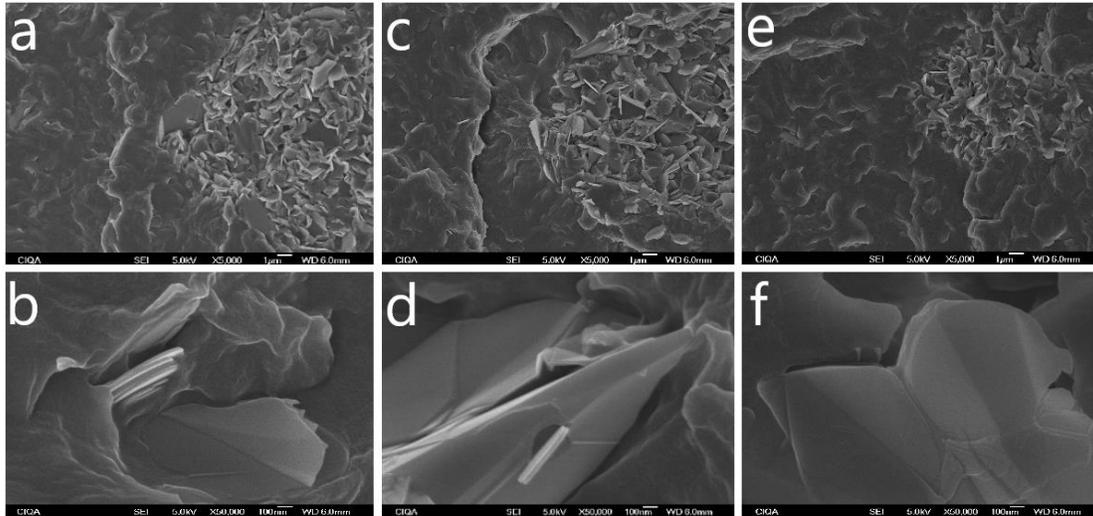


Figura 18. Imágenes en SEM de los nanocompuestos con 5% de NB-h; a y b-) PCL, c y d-) PCL-PEB, e y f-) PCL-PDL, a 10 000 y 50 000 aumentos, respectivamente.

Por otra parte, en las Figuras 19a, 19c y 19e se muestra el comportamiento de los NTCs en las diferentes matrices de PCL, PCL-PEB y PCL-PDL respectivamente, denotando que de manera general hay una buena dispersión y distribución de esta carga en todos los sistemas poliméricos. De la misma forma, a un mayor aumento en las Figuras 19b, 19d y 19f se observa la interacción de los nanotubos dentro de la matriz polimérica, donde a diferencia de las mezclas con NB-h, se aprecia que hay una transición o zona interfacial entre la matriz y el nanotubo, como si el nanotubo creciera directamente de la matriz. Esta zona interfacial indica que hay una buena interacción de la carga con el polímero, lo que significa que hay compatibilidad entre estos materiales y por lo tanto una posible mejoría en las propiedades físicas del compuesto en general, tal como se observó en la propiedades térmicas, donde de manera general hubo un incremento en las temperaturas de fusión, cristalización y degradación térmica de los nanocompuestos con NTCs. Esta buena interacción también promueve una mejoría en las propiedades mecánicas, en la conductividad térmica y sobre todo en la conductividad eléctrica, donde se observó un gran incremento de esta propiedad con la adición de los nanotubos y que de acuerdo a las imágenes por SEM, se pueden tener los dos mecanismos de conducción eléctrica en el nanocompuesto.

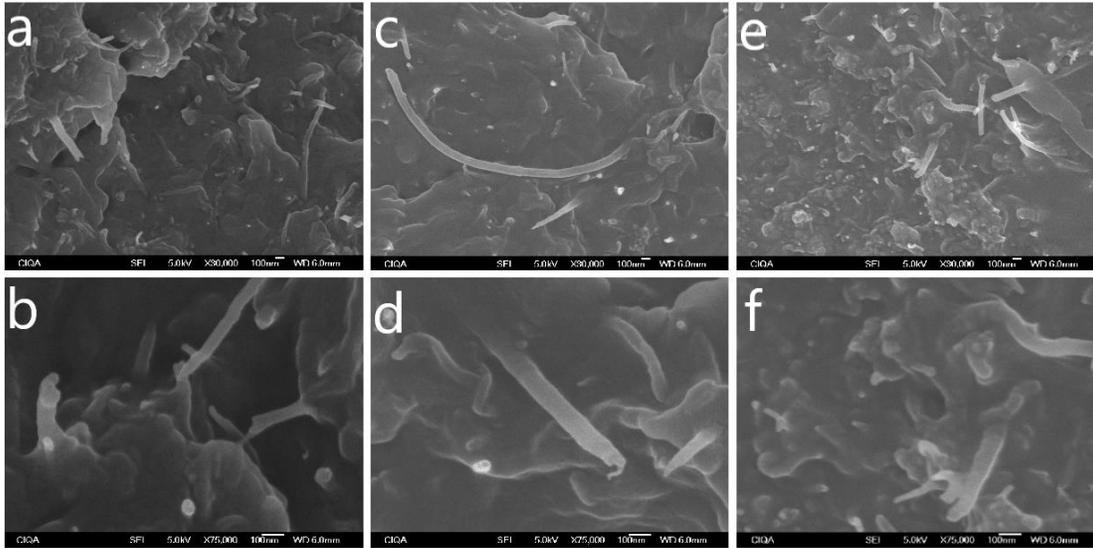


Figura 19. Imágenes en SEM de los nanocompuestos con 5% de NTCs; a y b-) PCL, c y d-) PCL-PEB, e y f-) PCL-PDL, a 30 000 y 75 000 aumentos respectivamente

7.2.3 Caracterización dinámica-mecánica

De acuerdo a los resultados obtenidos por DMA, en la figura 20 se muestra el comportamiento del módulo de almacenamiento (G') en los diferentes sistemas de nanocompuestos. A grandes rasgos, se observa una clara tendencia en los sistemas PCL y PCL-PEB (Figura 20a y 20b), donde hay un incremento de G' con la adición de las cargas, sin embargo la adición de NB-h presentó la mayor mejora, mostrando alrededor de un 50% en el aumento de G' para ambos sistemas como se observa en la Tabla 6. Tanto en las Figuras 20a y 20b como en la Tabla 6 también se muestra el incremento que hubo con los NTCs, el cual varía un poco más con la cantidad añadida de esta carga en cada matriz, siendo el sistema PCL-PEB el que menos incremento tuvo con los NTCs. Por su parte, el sistema PCL-PDL (Figura 20c) mostró una disminución en el módulo G' con la adición de las cargas, aunque no hay una tendencia clara en cuanto a la cantidad o tipo de partícula añadida y como afecta al módulo de almacenamiento. Estos comportamientos pueden estar más relacionados a la cristalinidad de los nanocompuestos que a las interacciones carga-matriz, ya que como se observó en los análisis morfológicos por XRD, los nanocompuestos con NB-h mostraron un grado de cristalinidad más alto que aquellos que tenían NTCs. De esta manera, los

nanocompuestos con NB-h en los sistemas PCL y PCL-PEB muestran mayores valores de G' atribuidos a su mayor cristalinidad y a la rigidez impartida por las mismas partículas de NB-h en la matriz polimérica. Si fuera por las interacciones carga-matriz, los nanocompuestos con NTCs estarían mostrando una mayor mejora. Otro punto a denotar, es que por encima de los cero grados, los polímeros presentan una menor rigidez, lo cual es de esperarse considerando el aumento de temperaturas, sin embargo, los sistemas PCL y PCL-PEB siguen manteniendo una mayor rigidez con las cargas de NB-h y NTCs comparados con el copolímero puro, mientras que en el sistema PCL-PDL se observa una tendencia donde los nanocompuestos y el copolímero presentan similitud en el módulo G' , lo cual se atribuye a una pérdida de la rigidez en los materiales debido a un mayor movimiento de las cadenas poliméricas a esas temperaturas, considerando que el copolímero PCL-PDL tiene un menor punto de fusión. Además, debido a que se tiene parte de estructura amorfa, puede que las cargas migren a zonas de volumen libre y actúen también como un plastificante a estas temperaturas [61].

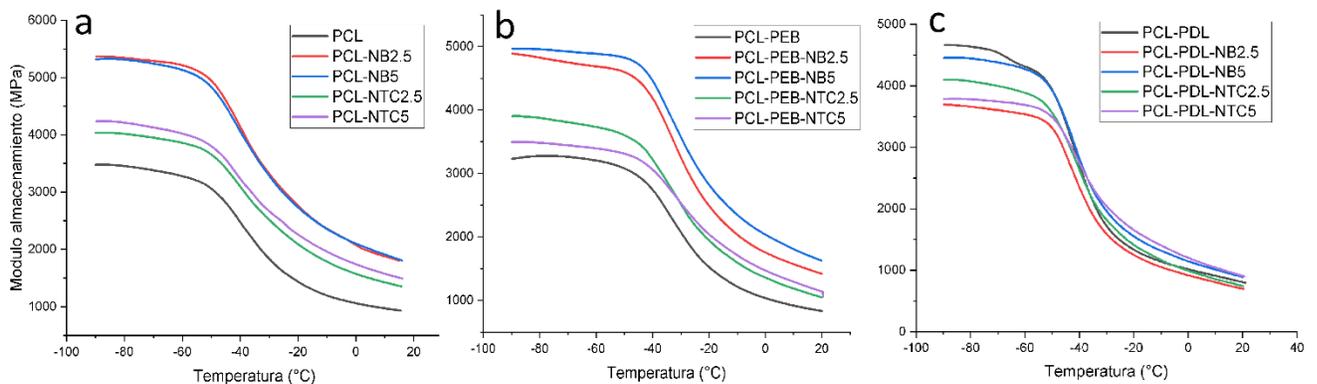


Figura 20. Módulo de almacenamiento de los nanocompuestos; a-) Sistema PCL, b-) Sistema PCL-PEB y c-) Sistema PCL-PDL.

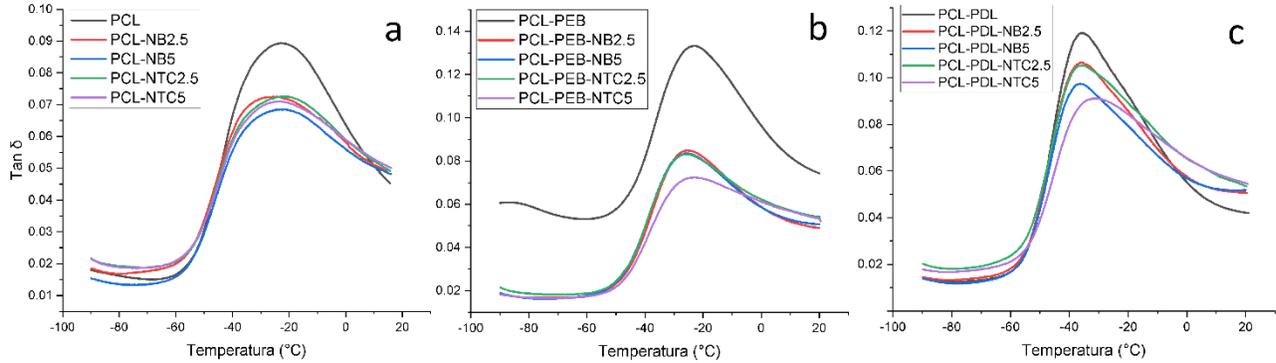


Figura 21. Tan δ de los nanocompuestos; a-) Sistema PCL, b-) Sistema PCL-PEB y c-) Sistema PCL-PDL.

En el análisis de la Tan δ , en la Figura 21 se observa el comportamiento de los 3 sistemas con la adición de las cargas. Nuevamente se observa que los sistemas PCL y PCL-PEB (Figura 21a y 21b) muestran una tendencia similar, donde el punto máximo de Tan δ se desplaza ligeramente hacia la izquierda o a valores más negativos de temperatura, lo cual si tomamos este punto máximo como la T_g obtenida por DMA, nos estaría indicando que los polímeros se vuelven flexibles a menor temperatura con la adición de las cargas en ambos sistemas. Esta disminución del punto máximo de Tan δ se puede ver un poco más evidente en la Tabla 6. Para el caso del sistema PCL-PDL (Figura 21c) no se observa mucha variación de Tan δ con la temperatura, por lo que las cargas en este no variaron el comportamiento de este parámetro, salvo por la adición del 5% de NTCs que aumentó en 5°C la temperatura de la T_g , indicando que el compuesto polimérico se vuelve flexible a más alta temperatura que el resto en este sistema.

Tabla 6. Valores de G' y $\text{Tan } \delta$ de los nanocompuestos

Nanocompuesto	Módulo G' (MPa)	Variación de G'	$\text{Tan } \delta$ (Punto máx.)
PCL	3459	0%	-23°C
PCL-NB2.5	5369	55.2%	-27.1°C
PCL-NB5.0	5317	53.7%	-24.1°C
PCL-NTC2.5	4017	16.1%	-24.3°C
PCL-NTC5.0	4214	21.8%	-24°C
PCL-PEB	3265	0%	-23.4°C
PCL-PEB-NB2.5	4892	49.8%	-25°C
PCL-PEB-NB5.0	4969	52.2%	-25.4°C
PCL-PEB-NTC2.5	3809	16.6%	-26.2°C
PCL-PEB-NTC5.0	3495	7%	-23.8°C
PCL-PDL	4663	0%	-35.2°C
PCL-PDL-NB2.5	3668	-21.3%	-35.4°C
PCL-PDL-NB5.0	4452	-4.5%	-36.3°C
PCL-PDL-NTC2.5	4346	-6.8%	-35.7°C
PCL-PDL-NTC5.0	3783	-18.9%	-30.5°C

7.2.4 Estudio de la conductividad térmica.

Mediante análisis en DSC modulado para la medición del calor específico y de acuerdo a la norma ASTM E1952-2011, se calculó la conductividad y la difusividad térmica para todos los polímeros y nanocompuestos hechos en este trabajo. Los resultados de estos cálculos se encuentran concentrados en la Tabla 7, donde puede notarse que cada sistema tuvo un comportamiento diferente en la conductividad térmica de acuerdo a la carga y cantidad de carga adicionada.

Tabla 7. Valores obtenidos de las propiedades térmicas de los nanocompuestos.

Nanocompuesto	Conductividad térmica (W/mk)	Difusividad térmica (mm²/s)
PCL	0.26	0.13
PCL-NB2.5	0.44	0.23
PCL-NB5.0	0.42	0.22
PCL-NTC2.5	0.34	0.16
PCL-NTC5.0	0.37	0.19
PCL-PEB	0.28	0.18
PCL-PEB-NB2.5	0.29	0.17
PCL-PEB-NB5.0	0.35	0.19
PCL-PEB-NTC2.5	0.33	0.16
PCL-PEB-NTC5.0	0.58	0.25
PCL-PDL	0.17	0.07
PCL-PDL-NB2.5	0.38	0.18
PCL-PDL-NB5.0	0.39	0.17
PCL-PDL-NTC2.5	0.28	0.12
PCL-PDL-NTC5.0	0.54	0.24

Analizando las conductividades del sistema PCL, se encontró que la conductividad térmica del homopolímero PCL fue de $0.26 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$, el cual es mayor al reportado en la literatura ($0.2 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$) [14], no obstante esta variación se debe a consideraciones hechas durante el cálculo de acuerdo a la norma. Entonces, tomando el valor encontrado como base, se observa que con la adición de un 2.5% de NB-h, el valor de la conductividad incrementa hasta $0.44 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ en el nanocompuesto de PCL, lo cual significa un incremento de casi el 70% del valor inicial. Sin embargo al añadir el 5% de NB-h, hubo una disminución del valor respecto al contenido anterior de carga. Esta variación puede deberse a los aglomerados de NB-h en la matriz, ya que se observó que a un 5% de la carga había una mayor cantidad de aglomerados, razón por lo que a menor cantidad de carga hubo una aparente mejor dispersión del NB-h, traduciéndose a una

mejor conductividad térmica. Estos resultados en la conductividad de los nanocompuestos PCL-NB, aunque los valores son menores a los reportados por Tian y *col.* [14], se podrían considerar buenos resultados tomando en cuenta que el NB-h se utilizó sin tratamiento previo. Para el caso de la adición de NTCs a la matriz de PCL, también se observó un incremento en la conductividad térmica, aunque este no fue tanto como con la adición de NB-h. El valor de la conductividad térmica aumentó a $0.34 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$, lo cual es un 26% de incremento en el valor y con el 5% de carga, incremento hasta un 30% del valor inicial. A pesar de la buena compatibilidad que tuvieron los NTCs en la matriz de PCL, el desempeño en la mejora de la conductividad térmica fue menor que la del NB-h, lo cual puede deberse al tamaño de los cristales y a la disminución de la cristalinidad en los nanocompuestos por la adición de los nanotubos, recordando que la conductividad térmica se ve fuertemente afectada por la cristalinidad del polímero [58].

Para el sistema PCL-PEB, primero se observó una pequeña mejoría en la conductividad por la adición del comonomero EB, llegando a un valor de $0.28 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ sin carga. No obstante al añadir 2.5% de NB-h, no se observó mejoría significativa en la conductividad, sino hasta que se agregó un 5% de dicha carga, donde el valor de la conductividad aumentó alrededor de un 25%. Esta diferencia con respecto a lo visto en el sistema PCL, puede deberse a la poca interacción que tiene el NB-h con la matriz PCL-PEB, que en si ya es baja, pero en este sistema es aún menor, ya que en los análisis por SEM y POM se observaron aglomerados más grandes que en los demás sistemas. Por otro lado, la carga de NTCs si mostró un aumento en la conductividad con la adición de un 2.5%, pero mediante la adición del 5% de NTCs en esta matriz, hubo un incremento mayor al 100% del valor de la conductividad, llegando a un valor de $0.58 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$, que fue el valor más alto de conductividad térmica obtenido en este trabajo, demostrando también la buena compatibilidad entre estos materiales.

En el sistema PCL-PDL es donde se registraron los mayores incrementos en la conductividad térmica. De inicio, la adición del monómero de ϵ -DL al polímero PCL provocó una disminución en la cristalinidad del polímero, por lo que el valor de la conductividad también disminuyó, quedando en un valor de $0.17 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. Sin embargo al añadir las cargas, se observó que con el NB-h hubo un incremento de más del 120%

en la conductividad térmica, independientemente de la cantidad de esta partícula añadida. Con la adición de un 2.5% de NTCs, se observó un incremento del 65%, el cual es menor que con el NB-h, pero aun así es un valor significativo. Posteriormente con la adición del 5% de NTCs, se notó el mayor incremento en la conductividad, llegando hasta un valor de $0.54 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$, el cual representa una mejora del 215%

De esta forma, se reafirma lo visto en los análisis anteriores, donde la carga de NB-h tuvo un cierto grado de dispersión en las matrices utilizadas, y aunque las interacciones no son muy buenas, se logró una mejora en las conductividades térmicas de los polímeros. Mientras que en el caso de los NTCs, se observó una buena compatibilidad en general, sin embargo, se encontró una mayor mejora térmica en los copolímeros, por lo que la inserción de los comonomeros EB y ϵ -DL en la PCL mejoraron la interacción de la matriz con la carga de NTCs, lo cual significó un mayor incremento o la obtención de valores mayores de conductividad térmica. Para el caso de la difusividad térmica, cuyo comportamiento fue similar al de la conductividad, los copolímeros PCL-PEB y PCL-PDL con 5% presentaron los mayores valores de este parámetro, los cuales fueron 0.25 y $0.24 \text{ mm}^2/\text{s}$ respectivamente, indicando que estos nanocompuestos podrían presentar un buen desempeño en la disipación del calor.

7.2.5 Estudio de la conductividad eléctrica.

Los resultados para conductividad eléctrica solo se obtuvieron para la serie de los nanocompuestos con nanotubos de carbono, ya que la carga NB-h no presenta propiedades de conducción eléctrica. Estos resultados se muestran en la Tabla 8, donde se observa que con un 2.5% en peso de carga de los NTCs disminuyó la resistividad superficial hasta en 10 órdenes de magnitud en los tres sistemas, y hasta 8 órdenes de magnitud para el caso de la resistividad volumétrica, lo que significaría un aumento de la conductividad eléctrica en la misma magnitud. Con un 5% de NTCs en el compuesto, las propiedades eléctricas tuvieron una mayor mejora llegando a valores de hasta $10^1 \Omega\text{cm}$ de resistividad volumétrica y de 10^{-2} S/cm en conductividad. Este incremento en la conductividad eléctrica también fue reportado por Saeed y *col.* [59], pero usando el 7% en peso de NTCs como carga. El compuesto que mayor conductividad eléctrica presentó,

fue la PCL con 5% en peso de NTCs, mientras que el copolímero PCL-PDL con el 5% de la carga también se observó un buen rendimiento. Esta mejora en la conductividad eléctrica sucede gracias a la buena dispersión de los NTCs, así como su buena interacción con la matriz polimérica, tal como se observó en el análisis morfológico, donde los nanotubos y la matriz polimérica forman una zona interfacial. De acuerdo a lo observado en SEM, la buena dispersión de los nanotubos pudo generar un camino para el paso de los electrones a través del polímero, aunque en las imágenes también se observan partes donde los nanotubos no se tocan, por lo que en ciertas zonas también se tiene movimiento de electrones debido al efecto de tunelamiento. De esta manera, se podría afirmar que en los nanocompuestos con NTCs la conducción eléctrica se da por los dos mecanismos de transporte de electrones [16].

Tabla 8. Valores obtenidos en las propiedades eléctricas de los nanocompuestos con NTCs.

Nanocompuesto	Resistividad superficial (Ω/sq)	Resistividad volumétrica (Ωcm)	Conductividad eléctrica (S/cm)
PCL	6.3×10^{14}	1.4×10^{12}	7.14×10^{-13}
PCL-NTC2.5	4.9×10^3	1.21×10^4	8.27×10^{-5}
PCL-NTC5.0	3.68×10^2	5.36×10^1	1.87×10^{-2}
PCL-PEB	1.1×10^{15}	1.5×10^{12}	6.67×10^{-13}
PCL-PEB-NTC2.5	1.65×10^3	2.76×10^4	3.63×10^{-5}
PCL-PEB-NTC5.0	9.12×10^1	9.69×10^1	1.02×10^{-2}
PCL-PDL	8.0×10^{13}	2.5×10^{11}	4.0×10^{-12}
PCL-PDL-NTC2.5	2.37×10^3	1.96×10^3	5.01×10^{-4}
PCL-PDL-NTC5.0	1.54×10^2	6.9×10^1	1.45×10^{-2}

7.3 Degradación de los nanocompuestos.

Los polímeros y nanocompuestos poliméricos se manejaron de acuerdo a la norma ISO 20200 para evaluar su biodegradación en composta. Para este estudio, se tomaron los 3 polímeros sintetizados y procesados sin carga, junto con los nanocompuestos con la máxima proporción de carga (5% en peso) de NB-h y NTCs. De igual manera, para el estudio de la degradación de estos materiales, dada sus características, se llevó a cabo de manera gravimétrica y visual durante un tiempo de 90 días, enfocándose en el tiempo que le lleva al material desintegrarse.

De los resultados obtenidos en esta prueba, en la Figura 22 se muestra el comportamiento del material estándar formulado para compostaje de acuerdo a la norma y la composta junto con las probetas del material a degradar. En la Figura 22a, se presenta una secuencia del comportamiento registrado a un periodo de evolución de la prueba de 30, 60 y 90 días bajo un proceso de incubación termofílica, donde se puede apreciar que al inicio de la prueba la mezcla de componentes del material estándar de compostaje presenta una coloración café claro y a medida que se va desarrollando el proceso de formación de la composta se hace evidente el crecimiento y acción de los microorganismos (hongos y bacterias termófilas) con el paso del tiempo, provocando una transformación y desarrollo de una composta con una coloración café oscuro la cual representa un desarrollo y maduración de la composta por efecto de los microorganismos presentes.

En la Figura 22b se muestra el comportamiento de un material plástico, que en este caso es el homopolímero de PCL, el cual fue sometido a las mismas condiciones que el material estándar. Puede observarse que el comportamiento, en cuanto a la maduración del material de compostaje, fue similar al observado en el material control (Composta). Asimismo, a través de la inspección de los materiales durante el proceso de exposición, en un periodo de 30 días ya se presentaba visualmente que el material había sufrido un proceso de fragmentación y/o desintegración, sin embargo, se continuo hasta concluir el periodo de exposición (90 días) para poder efectuar el tamizado y cuantitativamente definir el proceso de desintegración. El resto de los materiales evaluados presentó un comportamiento similar al mostrado en la Figura 22b.

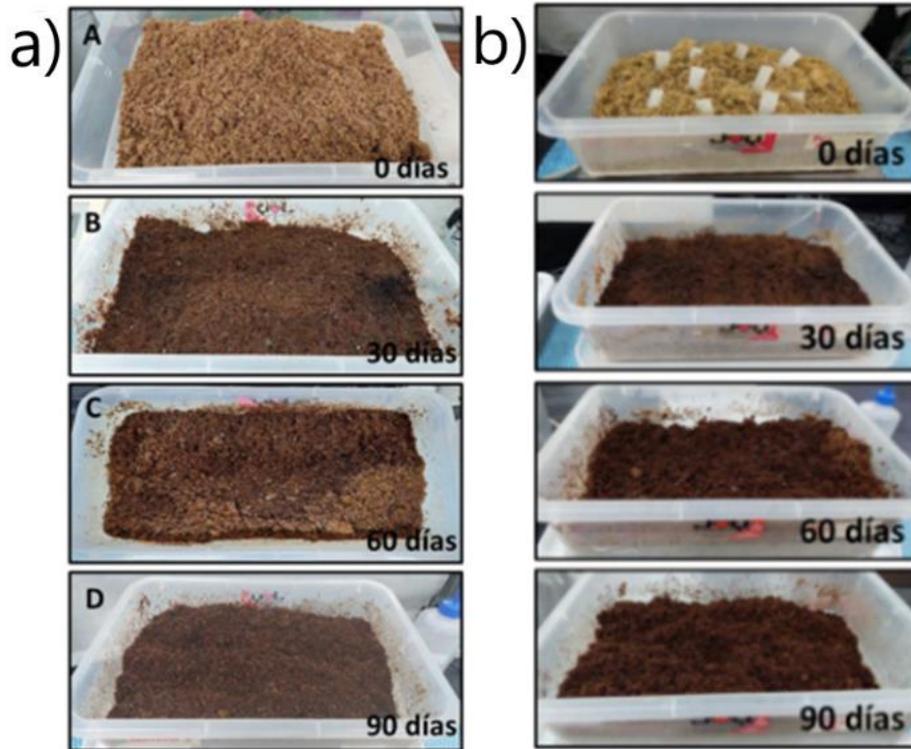


Figura 22. Comportamiento de degradación de; a) Material de referencia y b) material plástico (PCL).

Una vez concluida la prueba, se procedió a realizar un secado del material contenido en cada reactor de prueba y posteriormente se efectuó un tratamiento de tamizado para recuperar el material de prueba evaluado siguiendo el procedimiento establecido en la norma ISO 20200. En la Tabla 9 se presenta el comportamiento en el peso de la muestra original al inicio de la prueba con respecto al peso del material recuperado, después de concluir el proceso de compostaje de 90 días.

Tabla 9. Comportamiento del peso de los nanocompuestos evaluados durante el compostaje.

Muestra	Peso antes del tratamiento (gr)	Peso recuperado después del tratamiento (gr)	Fragmentación y/o Desintegración (%)
PCL	10	0.45	95.5
PCL NB 5%		0	100
PCL NTC 5%		2.05	79.5
PCL-PEB		0	100
PCL-PEB NB 5%		0	100
PCL-PEB NTC 5%		0.55	94.5
PCL-PDL		0	100
PCL-PDL NB 5%		0	100
PCL-PDL NTC 5%		0.8	92

Tal como se puede apreciar en la Tabla 9, la mayoría de las muestras tienen una desintegración casi total del material. El caso de los copolímeros sin carga es de notar, ya que la muestra se desintegró en su totalidad, por lo que la adición de los comonomeros de etilen brasilato y ϵ -decalactona a las cadenas de PCL incrementan la degradación del material cumpliendo su papel propuesto en este trabajo. De igual manera se observa que los nanocompuestos con NB-h también se desintegraron en su totalidad, por lo que la poca compatibilidad e interacción NB-polímero puede ser un factor importante en el proceso de degradación del material.

Por otro lado, los nanocompuestos con NTCs no se desintegraron en su totalidad después del tiempo dado, lo cual puede deberse a la buena compatibilidad entre la carga y la matriz polimérica, los cuales presentan una buena interacción como se pudo observar a través de SEM, dando una buena estabilidad al material y haciendo que el proceso de degradación sea más tardado.

Es entonces que de acuerdo a la norma ISO 20200 que establece que “Se considera que un producto plástico ha demostrado su desintegración satisfactoriamente, si después del periodo de exposición o proceso de compostaje controlado durante aproximadamente 90 días, no más del 10 % de su peso seco original se puede recuperar después de un cribado con un tamiz de apertura de malla de 2.0 mm, y de acuerdo a los resultados antes mostrados, es posible decir que todas las muestras evaluadas, a excepción de la muestra PCL-NTC 5%, cumplen con los requisitos establecidos en la norma, por lo que pueden ser materiales compostables y biodegradables. Mientras que la muestra PCL-NTC 5%, si bien registra un grado de fragmentación y/o desintegración considerable, aún no cumple aun con los requisitos de la norma, por lo que no es considerado material compostable.

8. CONCLUSIONES

Se logró sintetizar y caracterizar 2 copolímeros biodegradables a base de ϵ -caprolactona usando etilen brasilato (EB) y ϵ -decalactona (ϵ -DL) como comonómeros, obteniendo rendimientos por encima del 90% para PCL-PEB (91:9), y del 83% para PCL-PDL (92:8). Se observó que la adición de los comonómeros disminuyó las propiedades térmicas y el grado de cristalinidad, aunque hubo un aumento en la velocidad de desintegración.

Con los polímeros sintetizados se lograron preparar y caracterizar 3 sistemas (PCL, PCL-PEB y PCL-PDL) de nanocompuestos usando NB-h y NTCs como cargas, donde se observó un incremento en las propiedades térmicas con la adición de NTCs, aunque la cristalinidad se vio disminuida, mientras que en los nanocompuestos con NB-h no hubo un cambio significativo en las propiedades térmicas, aunque mantuvieron una buena cristalinidad.

Los análisis por microscopia (POM y SEM) mostraron que las matrices poliméricas tienen un patrón de cristalización en forma de esferulitas (aún con la adición de las cargas) y que además hubo poca compatibilidad entre las matrices poliméricas y el NB-h, mientras que los NTCs mostraron una buena interacción carga matriz.

Las propiedades mecánicas fueron más afectadas por la cristalinidad que por la compatibilidad de los componentes, ya que en los nanocompuestos PCL y PCL-PEB con NB-h, el módulo G' tuvo un incremento del 50%, mientras que los nanocompuestos con NTCs, mostraron poco aumento en G' . En el sistema PDL no hubo una tendencia clara en su comportamiento dinámico-mecánico con la adición de las cargas.

Los análisis en la conductividad térmica mostraron que los mejores resultados se dieron en los sistemas con 5% de NTCs y cuya matriz es un copolímero, siendo el sistema PCL-PEB el que tuvo el valor más alto, pasando de 0.28 a $0.58 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$ el cual es una mejora superior al 100%. Mientras que el sistema PCL-PDL tuvo un 215% de incremento pasando de 0.17 a $0.54 \text{ W m}^{-1}\text{K}^{-1}$. Los nanocompuestos con NB-h también mostraron un incremento en la conductividad térmica, pero en menor grado.

El estudio de la conductividad eléctrica mostró que la adición de un 5% de NTCs a los polímeros, mejora significativamente dicha conductividad, observándose incrementos de

más de 10 órdenes de magnitud (de 10^{-13} a 10^{-2} S/cm) en la conductividad eléctrica gracias a la buena compatibilidad entre los NTCs y las matrices poliméricas, por lo que estos compuestos pudieran presentar potenciales aplicaciones de disipación de cargas electrostáticas o como pantallas contra radiación electromagnética.

Por último, los estudios de biodegradación de los nanocompuestos mostraron que aun con las cargas, los copolímeros presentan una buena velocidad de degradación y que las partículas de NB-h no afectan en la desintegración del material, mientras que la carga de NTCs, mejora la estabilidad del material y retrasa la fragmentación y degradación de los nanocompuestos.

9. TRABAJO A FUTURO

- Exfoliación y funcionalización de las partículas de nitruro de boro (NB-h) para lograr una buena interacción con la matriz polimérica y observar si se mejoran sus propiedades térmicas y conductivas.
- Probar diferentes cantidades de NTCs (mayores y menores) en los copolímeros para generar una tendencia en las propiedades eléctricas y predecir el umbral de percolación.

10. REFERENCIAS

- [1] Vroman I., Tighzert L., Biodegradable polymers, *Materials* 2 (2009); 307.
- [2] Hsieh HC, Wu N, Chuang TH, Lee WY, Chen JY, Chen WC. Eco-friendly polyfluorene /poly(butylene succinate) blends and their electronic device application on biodegradable Substrates. *ACS Appl. Polym. Mater.* 2 (2020) 2469.
- [3] Mattana G, Briand D, Marette A, Vásquez-Quintero A, de Rooij NF, Polylactic acid as a biodegradable material for all-solution-processed organic electronic devices. *Organic Electronics* 7 (2015) 77.
- [4] Abdulrhman M, Zhakeyev A, Fernández-Posada CM, Melchels FPW, Marques-Hueso J. Routes towards manufacturing biodegradable electronics with polycaprolactone (PCL) via direct light writing and electroless plating. *Flex. Print. Electron.* 7 (2022) 25006.
- [5] Saldívar-Guerra E., Vivaldo-Lima E., Handbook of polymer synthesis, characterization and processing. USA, Wiley & Sons. (2013) 3.
- [6] Serrano-Ramos F., Mendizábal E., Introducción a la ciencia de los polímeros, México, (2006) 2.
- [7] Gulrez, S. K. H., Ali Mohsin, M. E., Shaikh, H., Anis, A., Pulose, A. M., Yadav, M. K., Al-Zahrani, S. M. A review on electrically conductive polypropylene and polyethylene. *Polym. Comp.* 35 (2013) 900.
- [8] Carraher C. Introduction to polymer chemistry, 4ta edición, Ed. CRC Press. Pp 437-446
- [9] Mark H., (2007), Encyclopedia of polymer science and technology: Vol. 10. 3ra edición, Ed. Wiley&Interscience, p.1-15
- [10] Šupová M., Simha-Martynková G., Barabaszová K. Effect of Nanofillers Dispersion in Polymer Matrices: A Review. *ASP* 3 (2011) 1.
- [11] Kumar R., (2018) "Nanomaterials and Nanocomposites Nanomaterials and Nanocomposites: Synthesis, Properties, Characterization Techniques and Applications", CRC Press. Pp 1-10

- [12] Pokropivny V., Lohmus R., Hussainova I., Pokropivny A., Vlassov S., (2007) “introduction to nanomaterials and nanotechnology”, Ukania, Tartu universuty, pp. 209-216
- [13] Fu S., Sun Z., Huang P., Li Y., Hu N., Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review, *Nano Materials Science* 1 (2019) 2–30
- [14] Tian H. Wu F., Chen P., Peng X. Fang H. Microwave-assisted in situ polymerization of polycaprolactone/boron nitride composites with enhanced thermal conductivity and mechanical properties. *SCI, Polym. Int.* 69 (2020) 635.
- [15] Sinha-Ray S., Vaudreuil S., Maazouz A., Bousmina M. Dispersion of Multi-Walled Carbon Nanotubes in biodegradable Poly(butylene succinate) matrix. *ASP* 6 (2006) 2191.
- [16] Wurm A., Lellinger D., Minakov A., Skipa T., Pötschke P., Nicula R., Alig I., Schick C., Crystallization of poly(ϵ -caprolactone)/MWCNT composites: A combined SAXS/WAXS, electrical and thermal conductivity study, *Polymer* 55 (2014) 2220.
- [17] Dong-Kwan L., Jongchan Y., Hyunwoo K., Byung-Ho K., Sung-Hoon P. Electrical and thermal properties of carbon nanotube polymer composites with various aspect ratios. *Materials* 15 (2022) 1356.
- [18] Joy J., George E., Haritha P., Thomas S., Anas S., An overview of boron nitride based polymer nanocomposites. *J. of Polym. Sci.* (2020), 1-27
- [19] An L., Yu Y., Cai Q., Mateti S., Hua L., Chen Y., Hexagonal boron nitride nanosheets: Preparation, heat transport property and application as thermally conductive fillers, *Progress in Materials Science* 138(2023), 101154
- [20] Rallini M., Kenny J., *Modification of polymer properties: Nanofillers in polymers.* Elsevier, (2017) 47.
- [21] Feng C., Jiang L., Micromechanics modeling of the electrical conductivity of carbon nanotube (CNT)–polymer nanocomposites, *Composites: Part A* 47 (2013) 143.
- [22] Quian X., Zhou J., Chen G., Phonon-engineered extreme thermal conductivity materials, *Nature Materials* 20 (2021) 1188.

- [23] Medellín-Banda D, Navarro-Rodríguez D, Fernández-Tavizón S, Ávila-Orta CA, Cadenas-Pliego G, Comparán-Padilla, VE: Enhancement of the thermal conductivity of polypropylene with low loadings of CuAg alloy nanoparticles and grapheme nanoplatellets. *Mater. Today Comm.* 21 (2019) 100695.
- [24] Haggenueller R Csaba Guthy, Lukes J., Fischer J., Winey K., Single wall carbon nanotube/polyethylene nanocomposites: thermal and electrical conductivity, *ACS, Macromolecules* 40 (2007) 2417.
- [25] Shaoyun F., Zheng S., Pei H., Yuanqing L., Ning H. Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review. *Nanomaterials Science* 1 (2019) 2.
- [26] Mark H., (2007), *Encyclopedia of polymer science and technology: Artículos suplementarios, Polymer blends*. 3ra edición, Ed. Wiley&Interscience, p.9-10
- [27] Yang F., Ou Y., Yu Z. Polyamide 6/silica nanocomposites prepared by in situ polymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* 69 (1998), 355.
- [28] Achilias D., *Recycling materials based on environmentally friendly techniques; Chapter 4, INTECH*, 1(2015), 77-81
- [29] Kijchavengkul T., Auras R., *Perspective; Compostability of polymers, Polym. Int.* 57 (2008), 793–804
- [30] Chandra R., Rustgi R., *Biodegradable polymers, Prog. Polym. Sci.*, 23 (1998) 1273
- [31] Kale G., Kijchavengkul T., Auras R., Rubino M., Selke S., Singh S., *Compostability of bioplastic packaging materials: an overview, Macromol Biosci* 7 (2007), 255
- [32] Han-Sheng S., Yu-Cheng C., Wen-Chang C. *Renewable polymeric materials for electronic applications, Polym. J.* 49 (2017) 61.
- [33] Tripathi N, Misra M, Mohanty AK. Durable polylactic acid (PLA)-based sustainable engineered blends and biocomposites: Recent developments, challenges, and opportunities. *ACS Eng. Au* 1 (2021) 7.

- [34] Rafiqah SA, Khalina A, Harmaen AS, Tawakkal IA, Zaman K, Asim M, Nurrazi MN, Lee CH. A review on properties and application of bio-based poly(butylene succinate). *Polymers* 13 (2021) 1436.
- [35] Papageorgiou GZ, Terzopoulou Z, Achilias DS, Bikiaris DN, Kapnisti M, Gournis D. Biodegradable poly(ethylene succinate) nanocomposites. Effect of filler type on thermal behaviour and crystallization kinetics. *Polymer* 54 (2013) 4604.
- [36] Notta-Cuvier D, Murariu M, Odent J, Delille R, Bouzouita A, Raquez JM. Tailoring polylactide properties for automotive applications: effects of co-addition of halloysite nanotubes and selected plasticizer. *Macromol. Mater. Eng.* 300 (2015) 684.
- [37] Wei Z, Jin C, Xu Q, Leng X, Wang Y, Li Y. Synthesis, microstructure and mechanical properties of partially biobased biodegradable poly(ethylene brassylate-co- ϵ -caprolactone) copolyesters. *J. Mech. Behav. Biom. Mater.* 91 (2019) 255.
- [38] Robles-González F., Rodríguez-Hernández T., Ledezma-Pérez A., Díaz de León R., De Jesús-Téllez M., López-González H. Development of biodegradable polyesters: study of variations in their morphological and thermal properties through changes in composition of alkyl-substituted (ϵ -DL) and non-substituted (ϵ -CL, EB, L-LA) monomers. *Polymers* 14 (2022) 1.
- [39] Albertsson A., Varma I., *Aliphatic Polyesters: Synthesis, Properties and Applications*, *Advances in Polymer Science*, 157 (2002) 2.
- [40] Mark H., (2007), *Encyclopedia of polymer science and technology*: Vol. 11. 3ra edición, Ed. Wiley&Interscience, p.547-550
- [41] Pascual A., Sardon H., Hedrick J., Mecerreyes D., *Organocatálisis: hacia una nueva generación de catalizadores para la síntesis de polímeros*, *An. Quím.* 109(3) (2013), 173
- [42] Simón, L., & Goodman, J. M. (2007). The Mechanism of TBD-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters. *The Journal of Organic Chemistry*, 72(25), 9656
- [43] Ramos-Duran G., González-Zarate A., Enríquez-Medrano F., Salinas-Hernández M., De Jesús-Téllez M., Díaz de León R., López-González H. Synthesis of copolyesters based on substituted and non-substituted lactones towards the control of their crystallinity

and their potential effect on hydrolytic degradation in the design of soft medical devices. RSC Adv. 12 (2022) 18154.

[44] Odian G., Principles of polymerization, 4ta edición, Ed. Wiley&Interscience, (2004) 464

[45] Fernández J., Amestoy H., Sardon H., Aguirre M., Varga A., Sarasua J., Effect of molecular weight on the physical properties of poly(ethylene brassylate) homopolymers, Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, (2016).

[46] Olsen P., Borke T., Odelius K., Albertsson A., ϵ -Decalactone: A thermoresilient and toughening comonomer to poly(L-lactide), ACS. Biomacromolecules, (2016)

[47] Pascual A., Sardon H., Ruiperez F., Gracia R., Sudam P., Veloso A., Mecerreyes D., Experimental and computational studies of ring-opening polymerization of ethylene brassylate macrolactone and copolymerization with ϵ -caprolactone and tbd-guanidine organic catalyst. Polymer chemistry, 2014, 00, 000-000

[48] Zhu, Y., Radlauer, M. R., Schneiderman, D. K., Shaffer, M. S. P., Hillmyer, M. A., & Williams, C. K. Multiblock Polyesters Demonstrating High Elasticity and Shape Memory Effects. Macromolecules, 51(2018), 2466

[49] Sun HS, Chiu YC, Chen WC. Renewable polymeric materials for electronic applications. Polym. J. 49 (2017) 61.

[50] Wu D., Wu L., Sun Y., Rheological properties and crystallization behavior of multi-walled carbon nanotube/poly (ϵ -caprolactone) composites. J Polym Sci B Polym Phys. 45 (2007) 3137.

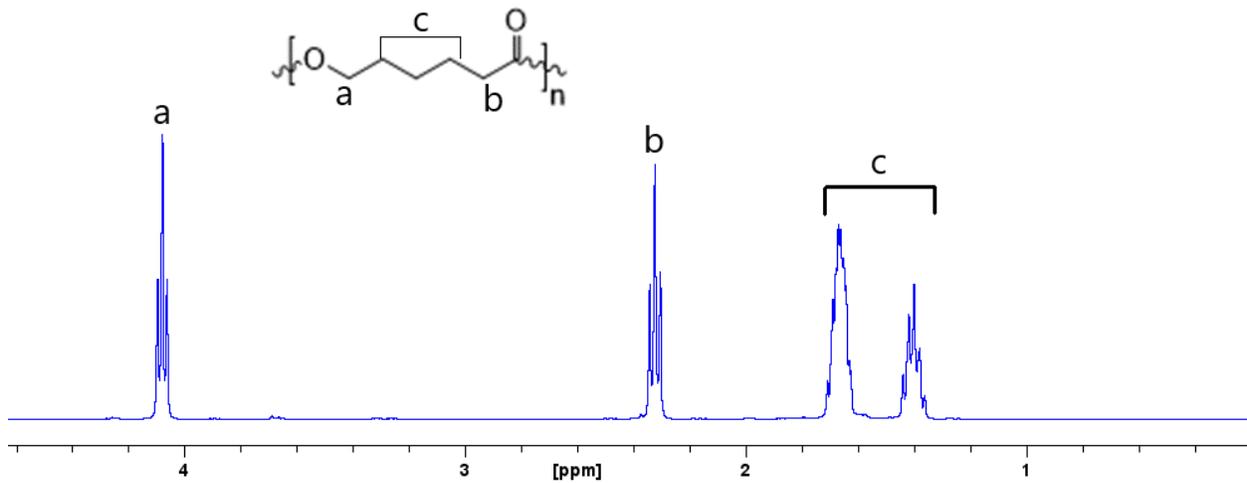
[51] Du AK, Yang KL, Zhao TH, et al. Poly(sodium 4-styrenesulfonate) wrapped carbon nanotube with low percolation threshold in poly(ϵ -caprolactone) nanocomposites. Polym Test. 51 (2016) 40.

[52] Kausar A., Nanocomposites of poly(ϵ -caprolactone) with nanocarbon and inorganic nanoparticles: a versatile platform for industrial applications. Materials Research Innovations (2019) 1.

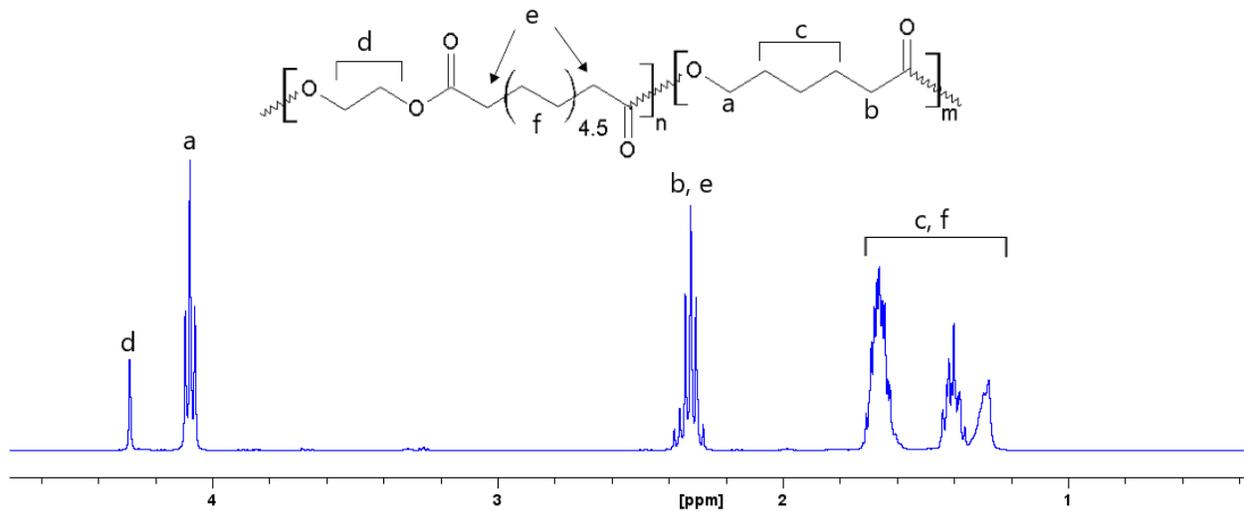
- [53] Zhang J, Qiu Z. Morphology, crystallization behavior, and dynamic mechanical properties of biodegradable poly(ϵ -caprolactone)/thermally reduced graphene nanocomposites. *Indus. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 13885.
- [54] Lebedev S., Amitov E., Mikutskiy E., Biodegradable electrically conductive polycaprolacton-based composites filled with carbon nanotubes, *Russian Physics Journal*, 62 (10) (2020) 1753.
- [55] Luoma E, Välimäki M, Ollila J, Heikkinen K, Immonen K. Bio-based polymeric substrates for printed hybrid electronics. *Polymers* 14 (2022) 1863.
- [56] Bozó E., Ervasti H., Halonen N., Hosseini-Shokouh S, Tolvanen J., Pitkänen O., Järvinen T, Pálvölgyi P., Szamosvölgyi A., Sági A., Konya Z., Zacccone M, Montalbano L., De Brauwer L., Nair R., Martínez-Nogués V., Laurent L., Dietrich T., Fernández de Castro L., Kordas K. Bioplastics and Carbon-Based Sustainable Materials, Components and Devices: Toward Green Electronics, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 13 (2021) 49301.
- [57] Soleimani H., Yahya N., Baig M., Khodapanah L., Sabet M., Burda M., Oechsner A., Awang M., Synthesis of carbon nanotubes for oil-water interfacial tension reduction. *Oil Gas Res*, 1 (2015), 104.
- [58] Han Z., Fina A., Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: a review. *Progress in Polymer Science*, 36 (2011), 914–944
- [59] Saeed K., Park S-Y., Preparation and properties of multiwalled carbon nanotube/polycaprolactone nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* 104 (2007), 1957–1963
- [60] Thongkham S., Monot J., Martin-Vaca B., & Bourissou D. Simple In-Based Dual Catalyst Enables Significant Progress in ϵ -Decalactone Ring-Opening (Co)polymerization. *Macromolecules*, 52 (2019), 8103-8113
- [61] Lizundia E., Serna I., Axpe E., Vilas J. Free-volume effects on the thermomechanical performance of epoxy-SiO₂ nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(2017), 45216.

- [62] Lehman J., Terrones M., Mansfield E., Hurst K., Meunier V., Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes. *Carbon*, 49(2011), 2581–2602
- [63] Pandey P., Dahiya M., Carbon nanotubes: Types, methods of preparation and applications. *International Journal of Pharmaceutical Science and Research*, 1(2016), 15-21
- [64] ASTM D 6400-04 Standard specification for compostable plastics. ASTM International, West Conshohocken, PA (2004).

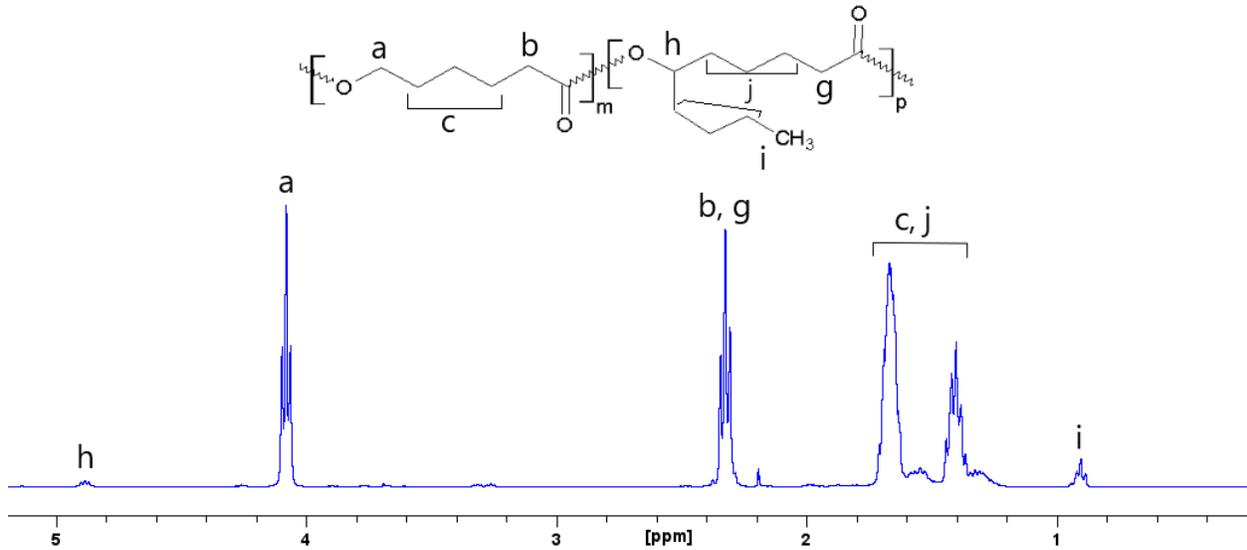
11. ANEXOS



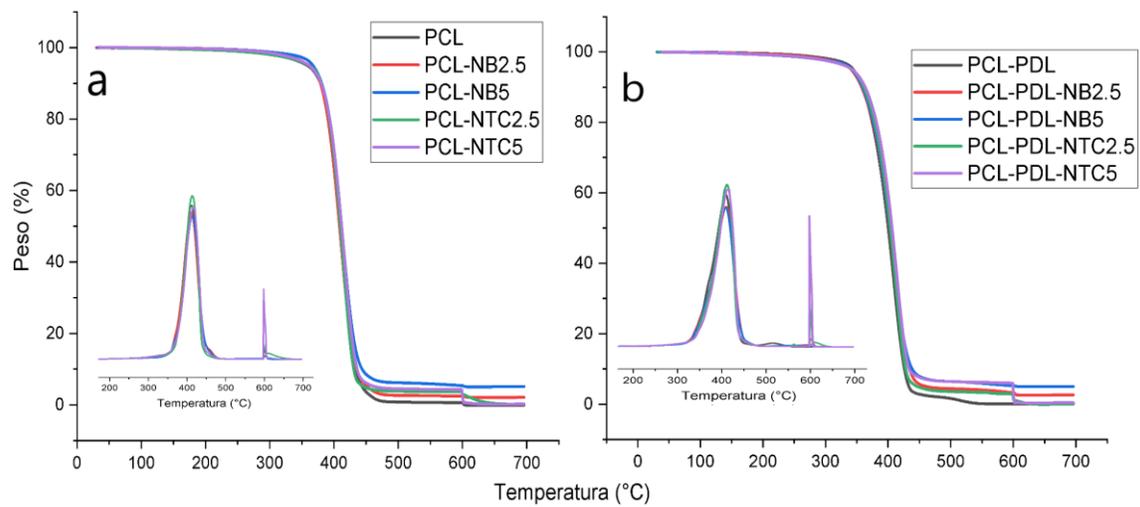
Anexo 1. Espectro de RMN de 1H de la policaprolactona (PCL)



Anexo 2. Espectro de RMN de 1H del copolímero poli(caprolactona-co-etilen brasilato) (PCL-PEB)



Anexo 3. Espectro de RMN de 1H del copolímero poli(caprolactona-co-ε-decalactona) (PCL-PDL)



Anexo 4. Termogramas de TGA de los nanocompuestos con matriz polimérica de a) PCL y b) PCL-PDL

$$\% \text{ molar de } M1 = \frac{M1}{M1+M2} * 100$$

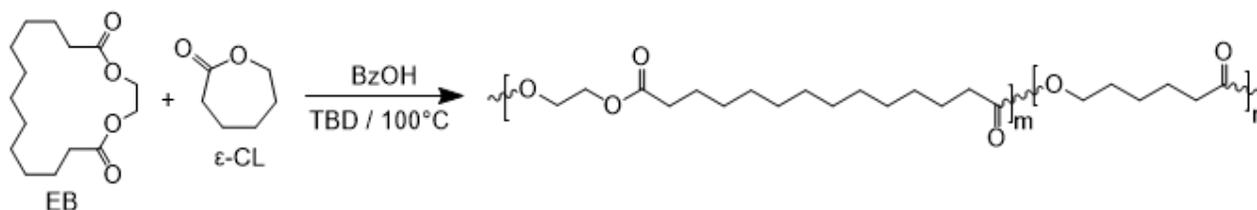
$$\% \text{ molar de } M2 = 100 - (\% \text{ molar de } M1)$$

Donde:

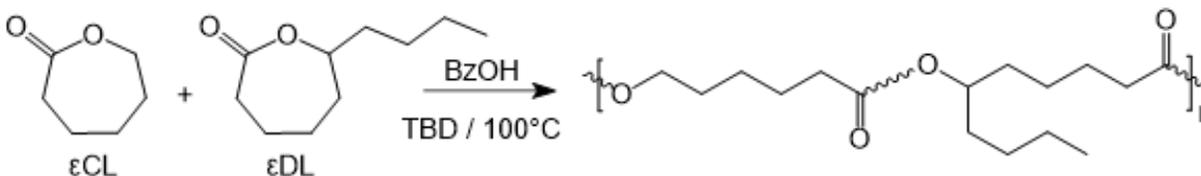
$M1$ = área bajo la curva de la señal correspondiente a los protones del comonomero 1 por ^1H RMN.

$M2$ = área bajo la curva de señal correspondiente a los protones del comonomero 2 por ^1H RMN.

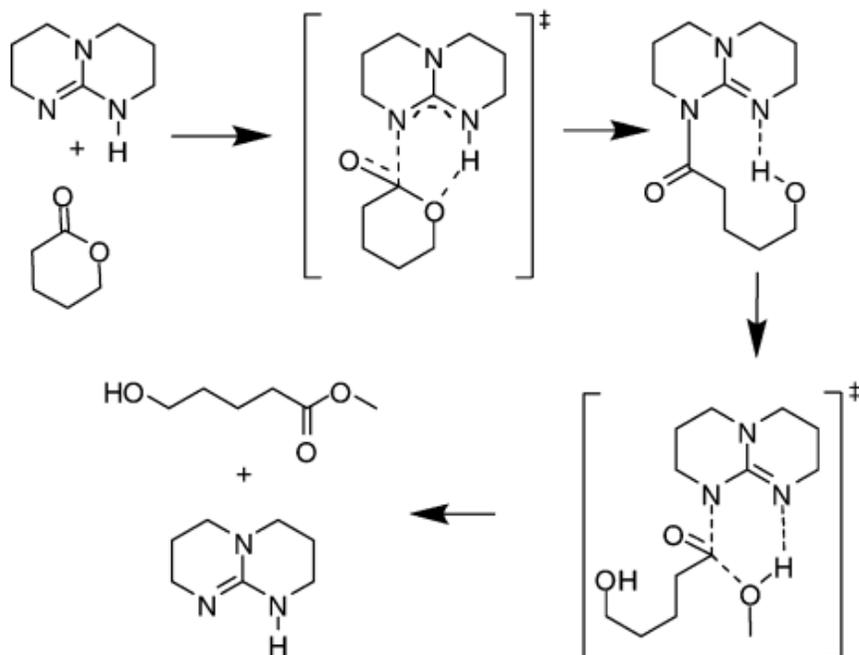
Anexo 5. Ecuaciones utilizadas en el cálculo de las relaciones molares para los copolímeros sintetizados



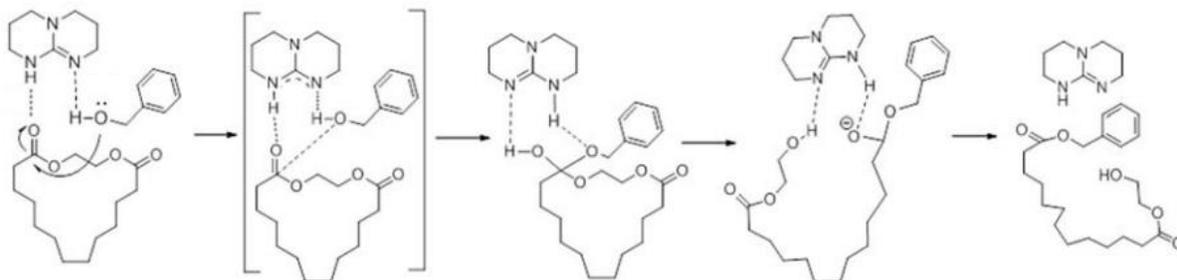
Anexo 6. Reacción de copolimerización de la ϵ -caprolactona y el etilen brasilato



Anexo 7. Reacción de copolimerización de la ϵ -caprolactona y la ϵ -decalactona



Anexo 8. Representación del mecanismo del TBD como catalizador en la reacción de apertura de anillo en las lactonas.



Anexo 9. Representación del mecanismo de reacción por ROP del brasilato de etileno usando TBD como catalizador y BzOH como iniciador.