

ANÁLISIS DE LA EFICIENCIA DE NUCLEACIÓN DE DIVERSOS AGENTES EN LA POLICAPROLACTONA

V. BALSAMO*, A. SÁNCHEZ, E. AGUILERA, A.J. MÜLLER, G. RONCA

Grupo de Polímeros USB, Universidad Simón Bolívar, Dpto. Ciencia de los Materiales,
Apartado 89000, Caracas 1080-A, Venezuela. *e-mail: vbalsamo@usb.ve

Recibido: mayo de 2006

Recibido en forma final revisado: diciembre de 2006

RESUMEN

El posible efecto nucleante o su ausencia al añadir ocho sustancias diferentes a la Poli(ϵ -Caprolactona), PCL, fue examinado mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Los resultados indicaron que el mejor agente nucleante para la PCL, de aquellos que fueron examinados, es el Nitruro de Boro (NB). Adicionalmente, se analizó el comportamiento de autonucleación de la PCL pura y mezclada con tres agentes nucleantes, incluyendo el NB. A la temperatura de autonucleación ideal, el NB es capaz de desplazar la temperatura de cristalización de la PCL a valores inclusive mayores que los que se obtienen autonucleando la PCL en condiciones equivalentes. Este resultado implica una eficiencia de nucleación de NB mayor al 100% si se emplea la escala propuesta por Fillon *et al.*, (1993). Si para el cálculo de la eficiencia se toma en cuenta la máxima temperatura de cristalización luego del recocido, en lugar de la propuesta por Fillon *et al.*, (1993), los valores son menores al 100%. Este resultado muestra que los cristales de PCL de gran espesor lamelar son mejores nucleantes, tal y como se espera, que el NB. A partir de este resultado se puede concluir que la escala utilizada por Fillon *et al.*, (1993) no es la adecuada en este caso dada la alta eficiencia del NB como agente nucleante y debe ser modificada tomando como referencia la nucleación producida por cristales recocidos de PCL.

Palabras clave: nucleación, agente nucleante, poli(ϵ -caprolactona), Nitruro de Boro, autonucleación.

NUCLEATION EFFICIENCY ANALYSIS OF DIFFERENT AGENTS IN POLYCAPROLACTONE

ABSTRACT

The potential nucleating effect of eight different compounds on the poly(ϵ -caprolactone), PCL, was evaluated by means of Differential Scanning Calorimetry (DSC). From these, Boron Nitride (NB) was the best nucleating agent. In addition, the self-nucleation behavior of pure PCL as well as PCL with three nucleating agents was analyzed. At the optimal self-nucleation temperature, the NB leads to a shift of the PCL crystallization temperature to values that are even higher than those obtained in the self-nucleated PCL under the same conditions. This result indicates a nucleation efficiency higher than 100% if the scale proposed by Fillon *et al.*, (1993) is used. On the other hand, if the maximum crystallization temperature after annealing is used for the calculations, values lower than 100% are obtained. Then, as expected, the thickest PCL lamellar crystals are better nucleating agents than NB. From these results, it can be concluded that the scale used by Fillon *et al.*, (1993), is not the most appropriate due to the high efficiency of the NB to nucleate the PCL; therefore, it should be modified taking into account as a reference the nucleation induced by the annealed crystals of PCL.

Keywords: nucleation, nucleating agent, $\pi\alpha\lambda\psi$ (ϵ -caprolactone ϵ -caprolactona), Boron Nitride, self-nucleation.

INTRODUCCIÓN

A lo largo de los años, con los avances tecnológicos, los materiales poliméricos han adquirido gran importancia. Sin embargo, existe preocupación sobre el problema ambiental que ellos ocasionan en lo que a desperdicios se refiere. Por esta razón, muchas investigaciones recientes se han

enfocado en el estudio de materiales que permitan atenuar dicho efecto tales como los materiales biodegradables, los cuales pueden ser además empleados en variados campos de la medicina. Entre estos polímeros se pueden mencionar a la polidioxanona (PDX), el poli(ácido láctico) (PLLA) y la policaprolactona (PCL) (Elvira, 1999; Sabino, 2001; Dell'Erba, 2001; Broz, 2003). La PCL además puede ser muy útil en

mezclas con almidón para materiales de empaque (Yavuz, 2003; Wu, 2003).

La PCL es un polímero semicristalino que, además de ser biodegradable, posee numerosas ventajas entre las cuales se pueden mencionar su facilidad de impresión, buen poder dispersante para pigmentos, procesabilidad y excepcional capacidad para formar mezclas miscibles o parcialmente miscibles con una amplia variedad de polímeros: Policaprolactona/Policarbonato (Cheung, 1994; Herrera, 2005; Balsamo, 2001; Hernández, 2002), Policaprolactona/Poli(estireno-*co*-acrilonitrilo) (Kummerlowe, 1995; Wang, 1997), Policaprolactona/Poli(estireno-*co*-anhídrido maleico) (Defiew, 1989; Vanneste, 1997; Balsamo, 2006). Ahora bien, es necesario mencionar que las propiedades ópticas y mecánicas de los polímeros semicristalinos dependen, en gran parte, de su morfología y del grado de cristalinidad que posean. Es por ello que el análisis de la cristalización es de vital importancia cuando se trata de buscar nuevas aplicaciones para los polímeros.

El estudio de la nucleación heterogénea de biomateriales poliméricos ha sido poco desarrollado y, en particular, en el caso de la PCL es escasa la información que se encuentra en la literatura. Como ejemplo, se pueden mencionar los trabajos de Sabino *et al.*, (2000) que reportaron un efecto nucleante del Nitruro de Boro sobre la polidioxanona (PDX), el cual se hizo evidente por el desplazamiento de la temperatura de cristalización (T_c) a valores mayores (Sabino *et al.*, 2000; 2002). Los otros trabajos reportados sobre poliésteres prácticamente se limitan a la investigación de la nucleación en polietiléntereftalato (PET), ya que este polímero presenta una baja velocidad de cristalización y es por ello que la adición de un agente nucleante durante su procesamiento es muy importante en muchos de los casos. Turturro *et al.*, (1984) encontraron que la sílica es efectiva como agente nucleante en el PET para ciertas concentraciones, pero que un aumento del contenido de sílica en el sistema produce el efecto contrario; es decir, disminuye la T_c si se compara con el polímero no nucleado. Se presume que esto se debe a una disminución en la movilidad de las cadenas causada por la presencia de la sílica en el sistema. Un efecto similar fue observado por Cheng y Shanks (1993) al agregarle al PET distintas cargas como Dióxido de Titanio, fibra de vidrio, carbonato de calcio, y negro de humo.

Por otro lado, Dobrev *et al.*, (1987) publicaron un estudio sobre la actividad de ciertos sustratos como agentes nucleantes en mezclas con PET. Ellos utilizaron AgBr, AgI, PbI₂, LiF, Ag₂S, Au, CaF₂, Pt, TiO₂ (anastasa), ZnO, Al₂O₃ e Ir, y encontraron que en este orden se comportan como efectivos agentes nucleantes. Gilmer *et al.*, (1995) realizaron un estudio sobre los mecanismos de acción de los

compuestos de Sodio en el PET; estos compuestos ocasionan una nucleación química que no depende de la superficie del sustrato sino de los grupos químicamente activos presentes en el compuesto.

Estudios realizados en otros polímeros incluyen el de Kolstad (1996) sobre el efecto del talco como agente nucleante en el copolímero de poli(L-lactida-*co*-meso-lactida). En este caso se demostró que el contenido de talco afecta de manera diferente a ambos componentes que conforman el copolímero y que la concentración óptima para la nucleación es de 6% de talco.

Como se ha mencionado, la literatura sobre nucleación heterogénea es escasa en el caso de poliésteres, el objetivo de este trabajo es el de investigar el posible efecto nucleante de una amplia variedad de sustancias, la mayoría de ellas inorgánicas, en el proceso de cristalización de la policaprolactona.

TÉCNICASEXPERIMENTALES

Materiales

Se empleó una Policaprolactona (PCL) P-787 (Union Carbide) de peso molecular promedio en número (Mn) de 120.000 g/mol como polímero base. Los compuestos estudiados como posibles agentes nucleantes fueron: bentonita, sílice, sulfato de Sodio, carbonato de calcio, Acetato de Sodio, hidroxiapatita, óxido de zinc, Dióxido de Titanio, fosfato de Sodio y Nitruro de Boro, algunas de cuyas propiedades se presentan en la tabla 1.

Preparación de las muestras

Para estudiar de manera preliminar la capacidad como agente nucleante de los diferentes compuestos se prepararon mezclas sobre portaobjetos de vidrio. El procedimiento consistió en colocar la sustancia sobre un portaobjeto en una plancha de calentamiento a una temperatura de aproximadamente 70°C (~15°C por encima de la temperatura de fusión del polímero puro), luego se añadió el polímero y se esperó hasta que fundiera, para comenzar a mezclar con una varilla de vidrio, la cual se giró imitando el movimiento de un rodillo, de tal manera de producir la fuerza de corte requerida para asegurar una buena dispersión. Las concentraciones empleadas de sustancia potencialmente nucleante fueron 1, 3 y 10% en peso.

Una vez realizado un análisis preliminar mediante Calorimetría Diferencial de Barrido se seleccionaron tres sustancias: Nitruro de Boro (NB), Acetato de Sodio (AcNa) y Dióxido de Titanio (TiO₂), y se prepararon nuevas mezclas.

Tabla 1. Propiedades de las sustancias estudiadas (Perry, 1978).

| Compuesto inorgánico | Fórmula molecular | Tamaño promedio partícula (μm) | Forma cristalina |
|----------------------------|--|---|-----------------------|
| Nitruro de Boro | NB | 18 | Hexagonal |
| Carbonato de Calcio | CaCO_3 | 20 | Rómbica o Hexagonal |
| Acetato de Sodio | $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ | 50 | Monoclínica |
| Fosfato de Sodio | $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_6$ | - | Monoclínica |
| Sulfito de Sodio | Na_2SO_3 | 40 | Hexagonal, Prismática |
| Sulfito de Sodio Hidratado | $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ | - | Monoclínica |
| Dióxido de Titanio | TiO_2 | - | Rómbica |
| Óxido de Zinc | ZnO | - | Hexagonal |

Las mezclas con Nitruro de Boro se realizaron en una extrusora doble tornillo contrarrotante, marca Haake, con el siguiente perfil de temperaturas: 105°C (alimentación), 140°C, 150°C y 145°C (boquilla), a una velocidad de tornillo de 15 rpm y con un torque de 8,5–10,0 Kg/m. Las mezclas con Dióxido de Titanio se realizaron en una miniextrusora marca ATLAS, modelo TUS, con temperaturas de tornillo y de cabezal iguales a 150°C y a una velocidad de rotación del tornillo de 27 rpm. Por último, las mezclas con Acetato de Sodio se prepararon sobre un portaobjetos mediante el procedimiento ya descrito anteriormente, ya que el procesamiento en la extrusora degrada a este material. Las concentraciones de agente nucleante fueron: 0,5; 1,0; 3,0; 6,0; 10,0 y 15 % en peso.

Análisis térmico mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Los ensayos se llevaron a cabo en un calorímetro Perkin-Elmer DSC-7 (precisión de $\pm 1^\circ\text{C}$) calibrado con indio y ciclohexano. Las muestras, cuyo peso varió entre 9,9 y 10,1 mg fueron encapsuladas en cápsulas de aluminio. Todos los ensayos se realizaron a una velocidad de 10°C/min, en un rango de temperatura de 0°C a 100°C, y permanecieron a esta temperatura por un período de 3 a 5 minutos para borrar la historia térmica de las muestras. Posteriormente, se realizó un barrido de enfriamiento a la velocidad establecida para finalmente proceder a la fusión de la muestra en un calentamiento posterior.

En el mismo equipo se llevaron a cabo experimentos de autonucleación (Fillon, 1993) en la PCL pura y aditivada con Acetato de Sodio. Para ello las muestras previamente cristalizadas (bajo las condiciones descritas anteriormente), fueron fundidas inicialmente hasta una temperatura (T_s) mayor a la temperatura de fusión y enfriadas a partir de esa temperatura. Seguidamente se calentó y enfrió para borrar

la historia térmica previa. En barridos posteriores, el valor de T_s hasta el cual fue calentada la muestra, fue disminuyéndose hasta que se observaron cambios apreciables tanto en el comportamiento de cristalización a partir de esa temperatura, como en la fusión posterior, tal como se discutirá posteriormente.

Análisis por Espectroscopía Infrarroja

Con la finalidad de estudiar si ocurren interacciones químicas entre el Nitruro de Boro y la policaprolactona se tomaron espectros infrarrojo del polímero puro y de la PCL con 10% NB. Para ello se prepararon películas por evaporación de solvente a partir de soluciones en cloroformo. Los espectros fueron obtenidos por medio de un Espectrofotómetro Infrarrojo de Transformada de Fourier, marca NICOLET, modelo MAGNA-750.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Evaluación preliminar mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Para llevar a cabo el estudio de la nucleación heterogénea de la PCL se realizó, tal como se mencionó en la parte experimental, la evaluación preliminar de una amplia variedad de sustancias (Bentonita, Sílice, Sulfito de Sodio, Carbonato de Calcio, Acetato de Sodio, Hidroxiapatita, Óxido de Zinc, Dióxido de Titanio, Fosfato de Sodio y Nitruro de Boro) mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para calificar la eficiencia de los posibles agentes nucleantes. El criterio de escogencia utilizado fue el de observar cuáles de los compuestos mencionados anteriormente afectaba mayormente a la temperatura de cristalización; de esta manera, se seleccionaron al Nitruro de Boro (NB), Dióxido de Titanio (TiO_2) y Acetato de Sodio (AcNa) para este estudio.

Vale la pena mencionar que para el estudio detallado se escogió la técnica del mezclado por extrusión, ya que éste es el método de mezclado que se emplea a nivel industrial; por otra parte, se espera una mejor dispersión del aditivo en el polímero. Sin embargo, la susceptibilidad a degradación de la muestra con Acetato de Sodio impidió preparar la mezcla por extrusión y, en su lugar, se utilizó la técnica del portaobjeto. A pesar de que es bien conocido que el método de preparación puede influir notablemente en la dispersión del agente nucleante y afectar los resultados, los estudios preliminares demostraron que, en estos casos específicos, las diferencias no son significativas. Los valores de temperatura de cristalización pico (T_{cp}) y onset (T_{co}), temperatura de fusión pico (T_{fp}) y onset (T_{fo}), y las respectivas diferencias entálpicas de cristalización y de fusión (ΔH), así como el grado de cristalinidad se resumen en la tabla 2. Igualmente, en la figura 1 se muestran los termogramas de enfriamiento obtenidos para las mezclas PCL/NB.

Tal como se aprecia en la tabla 2 y en la figura 1, al enfriar la PCL desde el fundido se obtiene una exoterma cuyo mínimo se encuentra en 31,5°C. Para las muestras de PCL con NB, la

T_c muestra un desplazamiento a valores mayores, lo cual se acentúa con el porcentaje de agente, indicando un efecto nucleante. Asimismo, se puede observar en la figura 2 que para 10 y 15% de este aditivo el aumento en el valor de la T_c es menos pronunciado; es decir, se alcanza un *plateau* de saturación o una densidad de núcleos constante. Este comportamiento es similar al de la polidioxanona (PDX), cuando a ésta se le agrega NB (Sabino, 2000). Adicionalmente, se aprecia en la tabla 2 que la temperatura de fusión es a su vez ligeramente mayor que la de la PCL pura y que la variación en el valor de la entalpía de cristalización es menor del 10% por lo que el aumento en el porcentaje de cristalinidad no es significativo.

Uno de los factores más importantes a considerar en el proceso de nucleación es el arreglo molecular del compuesto. Se ha encontrado que los agentes nucleantes activos, cuyos cristales poseen moléculas que se ordenan en forma de capas o filas paralelas facilitan en mayor grado el proceso de cristalización, ya que el polímero puede asumir una conformación extendida en cualquier dirección (Wittmann, 1990; Beekmans, 2002).

Tabla 2. Caracterización térmica de las muestras estudiadas.^{a)}

| % en peso | T_{co} (°C) | T_{cp} (°C) | ΔH_c (J/g) | T_{fo} (°C) | T_{fp} (°C) | ΔH_f (J/g) | % X_c |
|------------------|---------------|---------------|--------------------|---------------|---------------|--------------------|---------|
| 0 | 33,8 | 31,5 | -62 | 54,3 | 57,9 | 64 | 44 |
| NB | | | | | | | |
| 0,5 | 38,7 | 34,8 | -62 | 54,4 | 59,0 | 65 | 44 |
| 1 | 38,7 | 34,8 | -62 | 54,5 | 60,2 | 69 | 47 |
| 3 | 41,9 | 36,8 | -67 | 54,2 | 59,4 | 75 | 47 |
| 6 | 42,6 | 37,3 | -68 | 54,2 | 59,7 | 73 | 48 |
| 10 | 43,9 | 38,6 | -67 | 54,2 | 59,4 | 75 | 47 |
| 15 | 44,0 | 38,7 | -68 | 54,2 | 60,4 | 70 | 48 |
| AcNa | | | | | | | |
| 0,5 | 34,9 | 32,1 | -65 | 55,1 | 58,7 | 72 | 46 |
| 1 | 34,3 | 31,1 | -67 | 55,1 | 58,7 | 74 | 47 |
| 3 | 34,2 | 31,1 | -66 | 53,6 | 57,5 | 68 | 47 |
| 6 | 34,1 | 31,0 | -66 | 53,4 | 59,7 | 69 | 47 |
| 10 | 34,6 | 31,8 | -70 | 54,3 | 58,7 | 71 | 49 |
| 15 | 34,0 | 31,0 | -69 | 53,5 | 57,9 | 77 | 48 |
| TiO ₂ | | | | | | | |
| 0,5 | 34,6 | 31,8 | -69 | 54,6 | 59,7 | 75 | 48 |
| 1 | 34,7 | 31,8 | -68 | 54,3 | 59,9 | 78 | 48 |
| 3 | 34,5 | 32,0 | -71 | 53,8 | 58,9 | 72 | 50 |
| 6 | 34,8 | 32,3 | -69 | 54,1 | 58,5 | 76 | 49 |
| 10 | 35,4 | 32,6 | -73 | 54,5 | 58,9 | 68 | 51 |
| 15 | 35,6 | 33,0 | -72 | 54,9 | 58,3 | 82 | 51 |

^{a)} Los valores de ΔH se normalizaron con respecto al contenido de PCL en la mezcla.

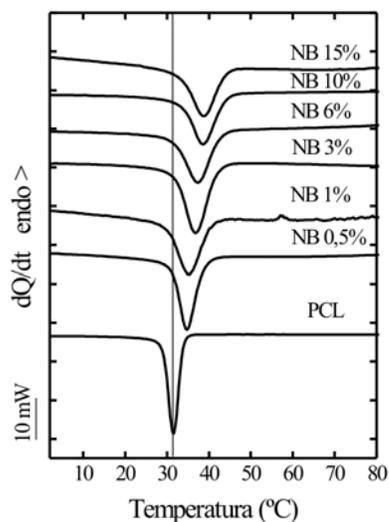


Figura 1. Termogramas de enfriamiento obtenidos a 10°C/min para las mezclas PCL/NB.

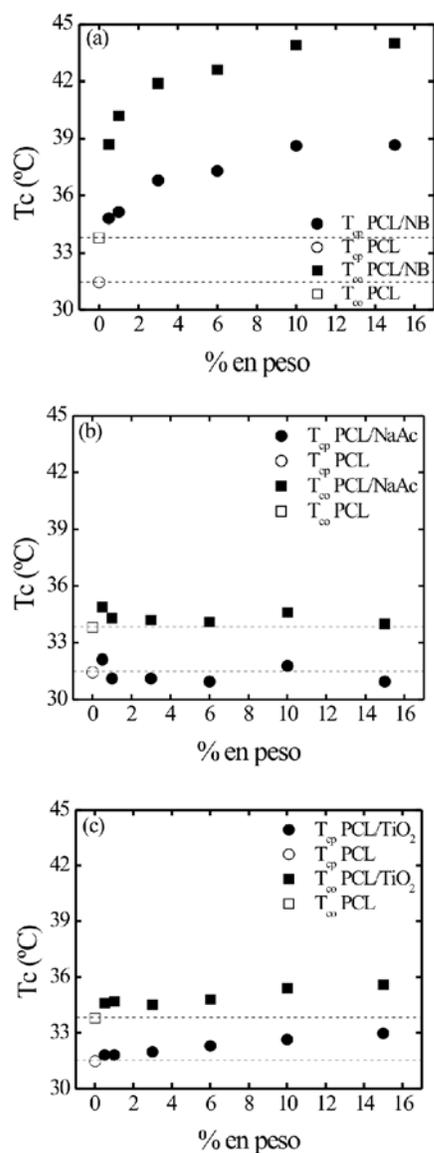


Figura 2. Variación de la temperatura de cristalización de la PCL en función de la concentración de (a) Nitruro de Boro, (b) Acetato de Sodio, (c) Dióxido de Titanio.

El NB cristaliza en forma hexagonal y, aparentemente, dependiendo del método usado para su manufactura, es posible obtener un sistema orientado, en el cual los cristales se ordenan en forma de placas delgadas (Fukarek, 1997). En este caso, el proceso de cristalización de la PCL con NB se vería favorecido.

Para las muestras de PCL aditivadas con AcNa se observan sólo pequeñas variaciones ($-0,9^{\circ}\text{C}$) en las temperaturas de cristalización pico y onset, las cuales se encuentran prácticamente dentro del error experimental del equipo. Sin embargo, la T_{fp} experimenta aumentos de hasta 2°C con 6% AcNa. Igualmente, el ΔH_f presenta un aumento mayor al error asociado para 1 y 15% de aditivo. Esto puede deberse a variaciones en la dispersión del agente dentro del polímero al preparar las mezclas debido al método empleado (parte experimental) por la formación de aglomerados. Se han reportado resultados similares con respecto a la formación de aglomerados para el PET (Mitra, 1988), en cuyo caso se plantea la posibilidad de que, sobre cierta concentración de agente nucleante, algunas partículas del aditivo no actúan de forma efectiva como puntos de nucleación, sino que tienden a formar aglomerados. El tamaño de estos aglomerados aumenta al incrementar la cantidad de agente nucleante en el sistema.

Para las muestras con TiO_2 se aprecia un comportamiento similar al presentado con el NB, con desplazamientos de hasta 2°C en las T_{cp} y T_{co} . A medida que se aumenta la concentración del aditivo, este comportamiento se hace más marcado, es decir, se incrementa el efecto nucleante del TiO_2 sobre la PCL. Los valores de T_f y $\%X_c$ también aumentan con respecto al polímero puro, siendo el incremento de cristalinidad ligeramente mayor que para los otros compuestos estudiados.

Los resultados anteriores permiten reconocer al NB, entre los compuestos estudiados, como el agente nucleante con mayor efectividad sobre la PCL debido a su habilidad para provocar el mayor aumento en la T_c del sistema ($\sim 7^{\circ}\text{C}$) para un 10% de concentración. También se reconoce el limitado o nulo efecto del AcNa como agente nucleante sobre la PCL, debido a que los desplazamientos de la T_c observados se encuentran dentro del error de medición del equipo. Por último, el TiO_2 se comporta como un agente nucleante intermedio por su capacidad de aumentar la T_c del polímero en aproximadamente 2°C al 15% de concentración. En este caso, a diferencia del NB, no parece llegarse a un *plateau* a altos porcentajes de concentración (figura 2).

Por otra parte, se puede observar que ninguno de los agentes nucleantes afecta significativamente a la temperatura de fusión pico (T_{fp}). Este resultado es usual y se explica por la naturaleza metaestable de los cristales poliméricos, especialmente cuando los mismos se forman bajo

condiciones no-isotérmicas. Para causar un cambio en temperaturas de fusión se requeriría de un cambio todavía mayor en la temperatura de cristalización como para poder obtener lamelas con espesores suficientemente más grandes en promedio que funden a mayores valores (Gedde, 1995).

Al comparar los valores de las entalpías de cristalización y grado de cristalinidad de las muestras de PCL con agente nucleante (tabla 2) se puede notar que hay un ligero aumento respecto al grado de cristalización de la PCL no nucleada; sin embargo, a excepción de la muestra con 10 y 15% de TiO_2 y AcNa, las variaciones se encuentran dentro del rango de error para la medición ($\pm 10\%$). Aún cuando se espera un aumento en el porcentaje de cristalinidad en la medida que aumenta el efecto nucleante sobre el polímero, hay que mencionar que existen otros efectos que pueden oponerse a este aumento. Cuando el polímero sin aditivos posee una cinética de cristalización rápida (y cristaliza en un grado relativamente alto) en comparación con la velocidad de enfriamiento, generalmente la adición de un agente nucleante no incrementa el porcentaje de cristalinidad. Otro factor es la adsorción del polímero en la superficie del aditivo. De hecho, Cheng y Shanks (1993), en su estudio sobre la cinética de cristalización de PET cargado con TiO_2 , encontraron que este compuesto nucleaba al polímero, pero disminuía el grado de cristalinidad del mismo y este efecto se hacía más marcado en la medida que el porcentaje de aditivo era mayor (0 a 5%). Estos autores explicaron que el fenómeno es debido a la adsorción del PET en la superficie del Dióxido de Titanio, lo cual produce una disminución en la movilidad de las moléculas en el fundido. Una vez analizado el comportamiento preliminar, se procedió a realizar una evaluación más detallada del efecto nucleante. Para ello se recurrió al uso de la técnica de autonucleación (Fillon, 1993) como se discute a continuación.

Comportamiento autonucleante de la PCL con y sin aditivo

La técnica de la autonucleación es una herramienta que permite hallar el máximo desplazamiento de la T_c en un polímero, ya que los cristales del polímero autonucleado cumplen con los requerimientos de similitud de celda cristalográfica y parámetros cristalinos más que cualquier otro compuesto (Balsamo, 1998).

Fillon *et al.*, (1993) propusieron un método que utiliza los valores de máximo desplazamiento de la T_c producido durante la autonucleación del polímero para conocer la eficiencia de un agente nucleante, ya que éste debe procurar que el polímero alcance o se acerque al máximo cambio de la T_c .

En la figura 3 se muestra de manera esquemática el procedimiento empleado para los experimentos de autonucleación. Una vez que se borró la historia térmica del material, fundiendo a 100°C durante 3 minutos (A), se

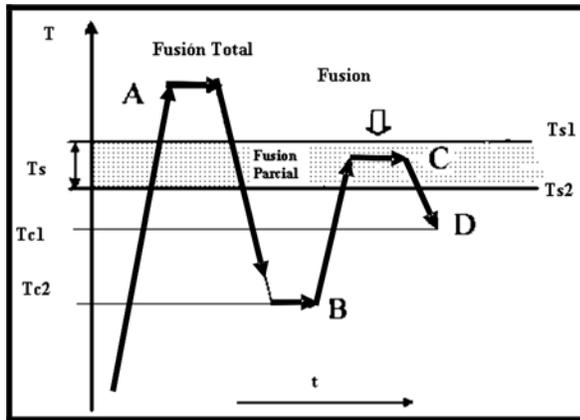


Figura 3. Procedimiento esquemático de los experimentos de autonucleación: (A) fusión total, (B) final del enfriamiento, (C) fusión parcial a una temperatura de autonucleación T_s , y enfriamiento (D) para comenzar el proceso a una nueva T_s menor (Fillon, 1993).

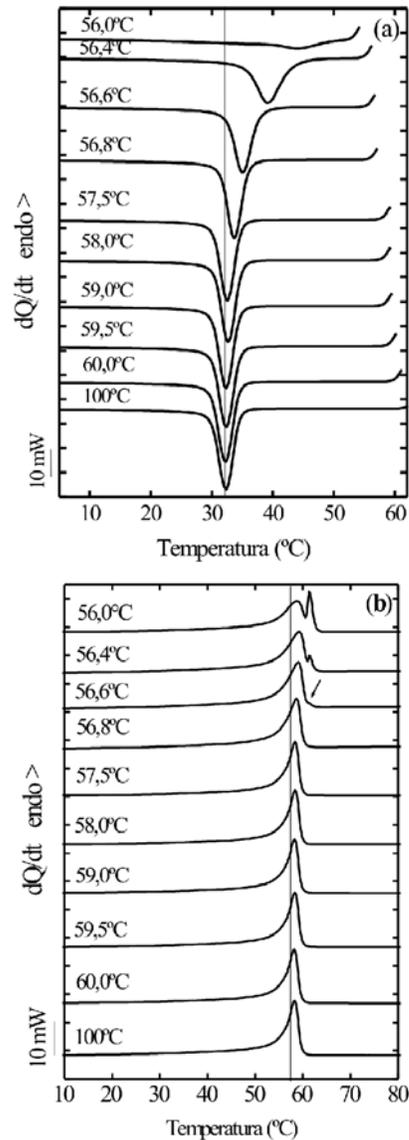


Figura 4. Termogramas de (a) cristalización y (b) fusión correspondientes a las T_s evaluadas para determinar el comportamiento autonucleante de la PCL pura.

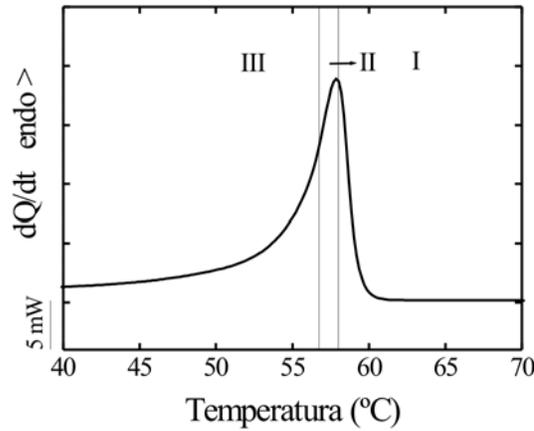


Figura 5. Dominios de autonucleación para la PCL. El dominio I está comprendido por las $T > 58^{\circ}\text{C}$, el II por $56,6 < T \leq 58^{\circ}\text{C}$, y el dominio III está formado por $T \leq 56,6^{\circ}\text{C}$.

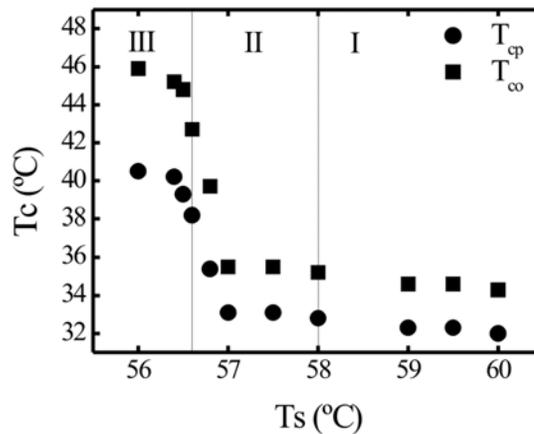


Figura 6. Curva T_c vs T_s para la PCL, obtenidos a partir de los termogramas de la Figura 4.

procedió a cristalizar a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (B), para luego fundir parcialmente hasta una temperatura de autonucleación (T_s) (C). Seguidamente se cristalizó el material a partir de esa temperatura (D) enfriando la muestra a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y por último se realizó la fusión a esta misma velocidad estándar ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

Al realizar la autonucleación de la PCL se obtuvieron los termogramas que se presentan en la figura 4, los cuales corresponden a la cristalización a partir de T_s (a) y las fusiones subsiguientes (b). En función de los cambios ocurridos para las T_s evaluadas, se definen los dominios de autonucleación del material y la temperatura de autonucleación óptima es aquella en la cual hay el máximo desplazamiento de la temperatura de cristalización sin que ocurra recocido. Para el rango de T_s entre 62 y 59°C no se observó cambio alguno en la T_c , por lo que se puede decir que en este rango la densidad de núcleos permanece constante.

Estos núcleos son térmicamente estables en el fundido y la cristalización ocurre a la misma temperatura de cristalización (Fillon, 1993). Este rango corresponde al dominio I, el cual puede observarse sobre la curva de fusión de la PCL en la figura 5.

A partir de 58°C la T_c empieza a aumentar, implicando esto un incremento en la densidad de núcleos. Este rango corresponde al dominio II, en el cual la T_s no es lo suficientemente alta como para que ocurra la fusión completa del material, sino una fusión parcial de los cristales, quedando fragmentos remanentes que sirven de núcleos en la cristalización posterior. El dominio III comienza cuando en la fusión subsiguiente se observa un pico de recocido (figura 4b). La T_s en la cual sucede esto es tal que los cristales remanentes experimentan un recocido y engrosamiento al mantenerse allí. Este fenómeno se hace evidente en el calentamiento posterior por la presencia de dos picos, uno correspondiente a los cristales formados en la cristalización producida durante el enfriamiento inmediatamente anterior y otro a más altas temperaturas correspondiente a los cristales que se recocieron. La temperatura máxima de cristalización pico lograda, antes de que ocurra el recocido, fue de $35,4^{\circ}\text{C}$ a una T_s óptima de $56,8^{\circ}\text{C}$.

Graficando T_c vs T_s , se encontró que la tendencia de los cambios es similar tanto para la T_{cp} como para la T_{co} (figura 6). En esta figura es posible identificar los límites de los dominios esquematizados en la figura 5, tomando en cuenta

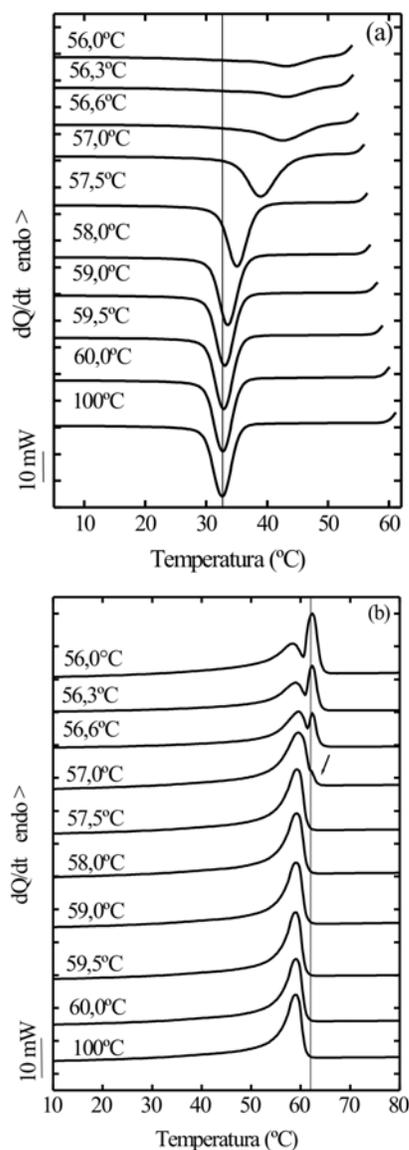


Figura 7. Termogramas de (a) cristalización y (b) fusión correspondientes a las T_s evaluadas para determinar el comportamiento autonucleante de la PCL con 0,5% de AcNa (porcentaje con el cual se logró mayor nucleación).

los valores de T_s en los que ocurren los cambios mencionados anteriormente.

Una vez conocidos los límites de los dominios de autonucleación para la PCL pura, se procedió a realizar las autonucleaciones con el agente menos efectivo, el AcNa, (figura 7) y el mejor nucleante, el NB (figura 8). El procedimiento empleado fue similar al señalado anteriormente para la PCL pura. En la figura 7, la autonucleación de la PCL con 0,5% AcNa muestra que los valores de T_s que limitan a los dominios (figura 9a) variaron con respecto a los valores obtenidos para la PCL no nucleada. La temperatura máxima de cristalización alcanzada antes del recocido fue $T_{cp} = 33,5^\circ\text{C}$ a una $T_s = 57,5^\circ\text{C}$; es decir, menor a la de la PCL pura ($T_c = 35,4^\circ\text{C}$). Si se comparan las temperaturas de cristalización de la PCL ($T_{cp} = 31,5^\circ\text{C}$) con el

máximo corrimiento de T_c en la autonucleación de las muestras de PCL pura y con NaAc, se puede observar que la T_c óptima de autonucleación es mayor para el caso del polímero puro como era esperado, confirmándose que los cristales de la PCL son más efectivos que el AcNa (tabla 3). En la autonucleación de la PCL con 15% NB (porcentaje en el cual se logra la máxima nucleación del polímero), el primer aumento de la temperatura de cristalización, luego del tratamiento térmico a la T_s , coincide con el recocido de los cristales como se verifica en la fusión subsiguiente. Por lo tanto, sólo se puede delimitar el cambio del dominio I al dominio III de cristalización, como se aprecia en la figura 9b.

El NB ha demostrado ser muy efectivo para nuclear a la PCL cuando se encuentra en altas proporciones (10 y 15%) y pareciera ser igual de efectivo que los propios cristales del

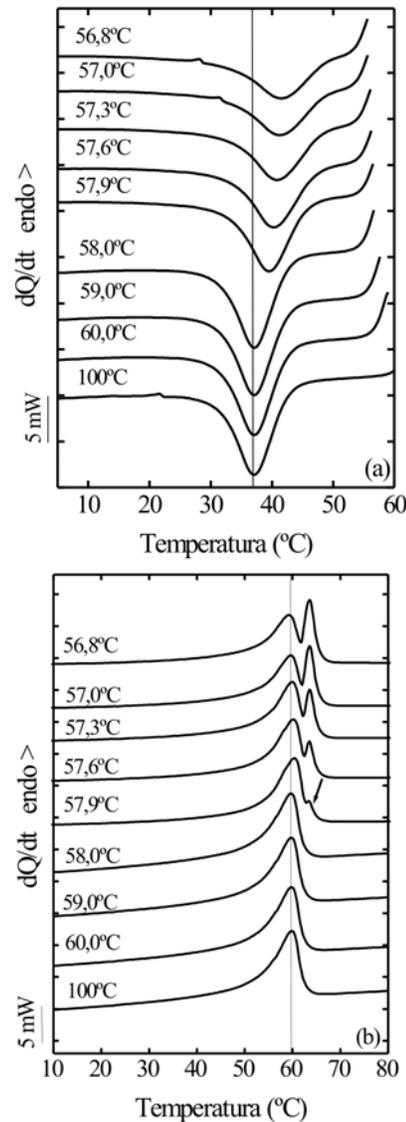


Figura 8. Termogramas de (a) cristalización y (b) fusión correspondientes a las T_s evaluadas para determinar el comportamiento autonucleante de la PCL con 15% de NB.

polímero. Por esta razón probablemente no se aprecia en la autonucleación de la PCL, con 15% Nitruro de Boro, el cambio de la temperatura de cristalización cuando comienza a ser nucleada por restos de cristales que quedan producto de la fusión incompleta, pues ya está nucleada con el NB.

El máximo desplazamiento de la temperatura de cristalización antes del recocido es de $37,5^\circ\text{C}$, indicando que alcanza un valor mayor que el polímero puro ($35,4^\circ\text{C}$) y a una T_s de 58°C , siempre y cuando la comparación se realice para una temperatura de autonucleación tal que no sea posible recocer los cristales. Vale la pena mencionar que este tipo de comportamiento ha sido reportado anteriormente únicamente cuando la fase que está siendo autonucleada se encuentra dispersa. (Balsamo, 2000; Müller, 2005).

En la figura 10 se presenta el montaje de las curvas T_{cp} vs T_s de las autonucleaciones realizadas con los tres compuestos, con el fin de apreciar de manera comparativa los cambios de pendiente y las temperaturas óptimas en cada caso. Con la presencia de AcNa las diferencias entre las T_c en el dominio I para la PCL y la PCL aditivada son pequeñas. Sin embargo, en el caso de PCL con NB, esta variación es bastante significativa, lo cual demuestra una vez más el efecto del compuesto como agente nucleante, ya que no hay una delimitación entre el dominio I-II (tabla 3). Vale la pena mencionar que Vesely (2001) encontró mediante microscopía electrónica de barrido que polímeros como el PP, PHB, y POM cristalizan epitaxialmente sobre Nitruro de Boro. En algunos casos éste cristaliza en forma hexagonal, lo cual permite un acoplamiento cristalográfico bastante bueno con el polímero.

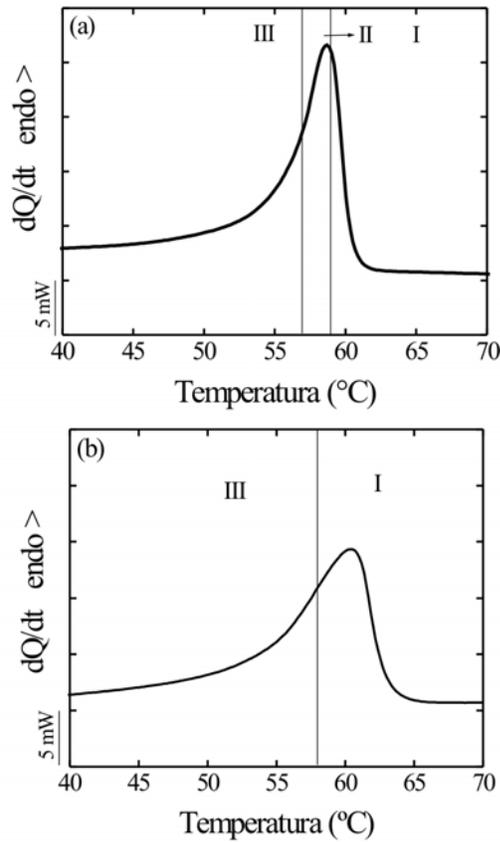


Figura 9. Dominios de cristalización de (a) PCL/AcNa 0,5%, (b) PCL/NB 15%.

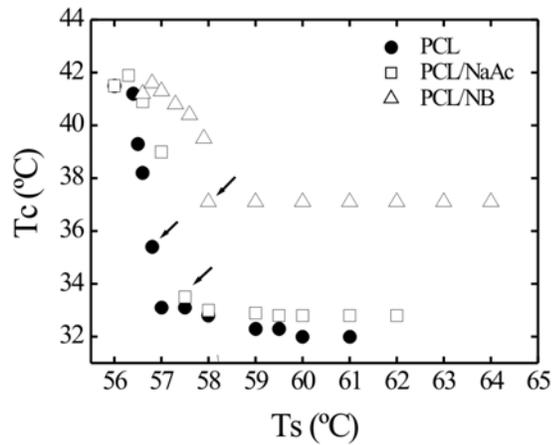


Figura 10. Variación de la temperatura de cristalización T_c con la temperatura de autonucleación T_s para la PCL no nucleada y para la PCL nucleada con Nitruro de Boro al 15% y Acetato de Sodio al 0,5%. Las flechas indican los valores de las temperaturas óptimas.

Tabla 3. Valores de las temperaturas de autonucleación óptima para cada muestra.

| Muestra | I-II | II-III | T_s óptima | T_c óptima |
|---------------|------|--------|--------------|--------------|
| PCL estándar | *** | *** | *** | 31,5 |
| PCL | 58 | 56,6 | 56,8 | 35,4 |
| PCL/AcNa 0,5% | 59 | 57 | 57,5 | 33,5 |
| PCL/NB 15% | *** | 57,9 | 58 | 37,1 |

Cálculo de la eficiencia de los agentes nucleantes mediante el método de Fillon *et al.* (1993)

Al realizar un estudio del efecto de distintos agentes nucleantes sobre un polímero dado es útil conocer la eficiencia relativa con la cual dichas sustancias afectan el proceso de nucleación, lo cual se puede traducir en una mejora del procesamiento de los polímeros, al disminuir el tiempo de ciclo de inyección, y en algunos casos mejoran también sus propiedades ópticas y mecánicas. Para determinar la eficiencia se puede emplear el método de DSC propuesto por Fillon *et al.*, (1993). Este consiste en realizar una comparación entre el valor de la T_c del polímero puro, del polímero con agente nucleante y de la temperatura de cristalización con núcleos provenientes de la fusión incompleta del polímero, los cuales actúan como autonúcleos durante el proceso de cristalización posterior; es decir, el valor de temperatura de cristalización óptima obtenido a partir de la autonucleación antes de que se produzca el recocido (NE), como se explicó anteriormente.

La ecuación propuesta por Fillon *et al.*, (1993) para el cálculo de la eficiencia de nucleación es:

$$NE = \left(\frac{T_{cNA} - T_c}{T_{cmax} - T_c} \right) \times 100 \quad (\text{ec. 1})$$

donde T_c es la temperatura de cristalización del polímero sin agente nucleante; T_{cNA} es la temperatura de cristalización del polímero con agente nucleante y T_{cmax} es la temperatura de cristalización máxima para el polímero puro obtenida durante la autonucleación sin que se presente recocido (NE). Si, por otra parte, T_{cmax} se toma como la máxima temperatura de cristalización obtenida durante la autonucleación, luego de ocurrir el recocido, la eficiencia de nucleación viene dada por NE*. Los resultados obtenidos en ambos casos se muestran en la tabla 4 y en la figura 11 para el NB y el TiO_2 , que son las sustancias que exhiben efecto nucleante.

A partir de los resultados de NE obtenidos se aprecia que la eficiencia del TiO_2 es bastante baja si se compara con el NB. Por otro lado, para las muestras nucleadas con NB se obtiene un valor de NE mayor al 100%; esto podría interpretarse como si la nucleación producida en presencia de este compuesto fuera más eficiente que la nucleación del polímero a partir de sus propios cristales. Esto resulta difícil de entender si se toma en cuenta que la similitud en estructura química y cristalográfica para los propios cristales de PCL debería propiciar un mayor efecto nucleante que las partículas de NB. Manaure *et al.*, (2000) obtuvieron resultados similares en su trabajo sobre mezclas PP/PELBD, ya que el PP mostró tener un efecto nucleante igual o ligeramente superior al del propio PELBD. Sin embargo, en

Tabla 4. Eficiencia de los diferentes aditivos como agentes nucleantes de la PCL.^{a)}

| %AN | T_{ep} (°C) | %NE | %NE* |
|---------|---------------|-------|------|
| 0 | 31,5 | | |
| NB | | | |
| 0,5 | 34,8 | 84,6 | 33,3 |
| 1 | 35,1 | 92,3 | 36,4 |
| 3 | 36,8 | 135,9 | 53,5 |
| 6 | 37,3 | 148,7 | 58,6 |
| 10 | 38,6 | 182,1 | 71,7 |
| 15 | 38,7 | 184,6 | 72,7 |
| TiO_2 | | | |
| 0,5 | 31,8 | 7,7 | 3,0 |
| 1 | 31,8 | 7,7 | 3,0 |
| 3 | 32,0 | 12,8 | 5,1 |
| 6 | 32,3 | 20,5 | 8,1 |
| 10 | 32,6 | 28,1 | 11,1 |
| 15 | 33,0 | 38,5 | 15,2 |

^{a)} Valores obtenidos partir del máximo corrimiento antes del recocido (NE) y después del recocido (NE*).

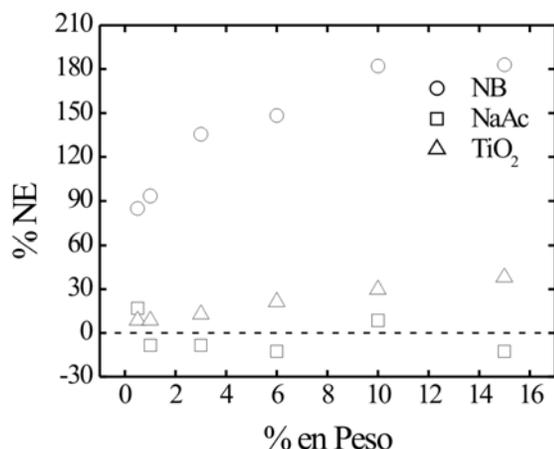


Figura 11. Valores de eficiencia (NE) de agente nucleante en función del porcentaje en peso en el polímero para los diferentes compuestos nucleantes.

este caso esto resulta un poco más razonable debido a la similitud química entre el agente nucleante y la matriz.

Dekoninck *et al.*, (1988) en sus estudios sobre la nucleación del PET con compuestos de Sodio, explican que ciertas reacciones químicas ocurridas durante el mezclado pueden producir la nucleación del PET con dichas sales. Para descartar la posibilidad de una interacción entre el NB y el polímero capaz de producir un efecto nucleante tan efectivo, se analizaron espectros por medio de la técnica de Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier, del polímero no nucleado y del nucleado por este agente. Los resultados no presentaron ninguna variación en los picos de absorbancia, por lo que descartó esta posibilidad.

Si para el cálculo de la eficiencia (NE*) se toma en cuenta la máxima temperatura de cristalización luego del recocido (41,5°C) en lugar de la propuesta por Fillon *et al.*, (1993) los valores son menores al 100%, tal y como se muestra en la tabla 4. Este resultado evidencia que los cristales de PCL de gran espesor son mejores nucleantes, tal y como se espera, que el NB. A partir de este resultado se puede concluir que la escala utilizada por Fillon *et al.*, (1993) no es la adecuada en este caso dada la alta eficiencia del NB como agente nucleante y debe ser modificada tomando como referencia la nucleación producida por cristales recocidos de PCL.

CONCLUSIONES

De los aditivos empleados en este estudio el Nitrato de Boro resultó ser no sólo el mejor, si no un excelente agente nucleante para la PCL. Si se emplea la escala sugerida por Fillon *et al.*, (1993) para determinar la eficiencia nucleante del NB, se obtiene un valor mayor al 100%. Si para el cálculo de la eficiencia se toma en cuenta la máxima temperatura de cristalización luego del recocido en lugar de la propuesta

por Fillon *et al.*, (1993) los valores son menores al 100%. Este resultado muestra que los cristales recocidos de PCL son mejores nucleantes que el NB. Se puede entonces concluir que la escala utilizada por Fillon *et al.*, (1993) debe ser modificada tomando como referencia la nucleación producida por cristales recocidos de PCL.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por el Decanato de Investigación y Desarrollo de la Universidad Simón Bolívar a través del proyecto DID-GID-G02.

REFERENCIAS

- BALSAMO V., MÜLLER A.J. (1998). Antinucleation effect of the polyethylene block on the polycaprolactone block in ABC triblock copolymers. *Macromolecules*, 31(22): 7756-7763.
- BALSAMO V., PAOLINI Y., RONCA G., MÜLLER A.J. (2000). Crystallization of the polyethylene block in polystyrene-polyethylene-polycaprolactone triblock copolymers. 1. Self-Nucleation behaviour. *Macromol. Chem. Phys.*, 201(18): 2711-2720.
- BALSAMO V., CALZADILLA N., MORA G., MÜLLER A.J. (2001). Thermal characterization of polycarbonate/polycaprolactone blends. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 39: 771-785.
- BALSAMO V., GOUVEIA L.M, HERRERA L., LAREDO E., MÉNDEZ B. (2004). Miscibilidad en mezclas de poli(estireno-co-anhídrido maleico) y poli(ε-caprolactona) (SMA/PCL). *Rev. LatinoAm. Metal. Mat.*, 24: 17-30.

- BALSAMO V., NEWMAN D., GOUVEIA L., HERRERA L., GRIMAU M., LAREDO E. (2006). Molecular dynamics and crystallization kinetics in PSMA14/PCL blends. *Polymer*, **47**: 5810-5820.
- BEEKMANS L.G.M., VALLÉE R., VANCOS G.J. (2002). Nucleation and growth of poly(epsilon-caprolactone) on poly(tetrafluoroethylene) by in-situ AFM. *Macromolecules*, **35**: 9383-9390.
- BROZ M.E., VANDERHART D.L., WASHBURN N.R. (2003). Structure and mechanical properties of poly(D,L-lactic acid)/poly(epsilon-caprolactone) blends. *Biomaterials*, **24**: 4181-4190.
- CHENG S., SHANKS R.A. (1993). The crystallization kinetics of filled poly(ethylene-terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**: 2149-2160.
- CHEUNG Y.W., STEIN R.S. (1994). Evolution of crystalline structures of poly(epsilon-caprolactone)/polycarbonate blends. 1. Isothermal crystallization kinetics as probed by synchrotron small-angle X-ray scattering. *Macromolecules*, **27**(13): 3589-3595.
- DEFIEUX G., GROENINCKX G., REYNAERS H. (1989). Miscibility, crystallization and melting behavior, and morphology of binary blends of polycaprolactone with styrene-co-maleic anhydride copolymers. *Polymer*, **30**: 2158-2163.
- DELL'ERBA R., GROENINCKX G., MAGLIO G., MALINCONICO M., MIGLIOZZI A. (2001). Immiscible polymer blends of semicrystalline biocompatible components: thermal properties and phase morphology analysis of PLLA/PCL blends. *Polymer*, **42**(18), 7831-7840.
- DOBREVA A., ALONSO M., GONZALES M., DE SAJA J. (1987). Activity of substrates in the catalyzed nucleation of poly(ethylene terephthalate) melts. *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**: 349-353.
- ELVIRA C., GALLARDO A., SAN ROMAN J., LOPEZ A. (1999). Polímeros biodegradables en medicina: Diseño estructural y desarrollo de materiales. *Rev. Plast. Mod.*, **51**: 49-59.
- FILLON B., LOTZ B., THIERRY A., WITTMANN J.C. (1993). Self-nucleation and enhanced nucleation of polymers. Definition of a convenient calorimetric efficiency scale and evaluation of nucleating additives in isotactic polypropylene (alpha-phase). *Polym Sci., Polym. Phys.*, **31**(10): 1395-1405.
- FUKAREK W., KRUSE O., KOLITSCH A., MOLLER W. (1997). Investigations on the structure of Boron nitride films. *Thin Solid Films*, **308**: 38-41.
- GEDDE U.W. (1995). *Polymer Physics*, Chapman & Hall. London.
- GILMER J.W., NEU R.P., LIU Y.J., JEN A.K.Y. (1995). The use of sodium-salts as nucleation agents for polyethylene terephthalate with minimal molecular-weight reduction. *Polym. Eng. Sci.*, **35**(17): 1407-1412.
- HERNÁNDEZ M.C., LAREDO E., BELLO A., CARRIZALES P., MARCANO M., BALSAMO V., GRIMAU M., MÜLLER A.J. (2002). From miscible to immiscible polycarbonate/poly(epsilon-caprolactone) blends. *Macromolecules*, **35**: 7301-7313.
- HERRERA D., ZAMORA J.C., BELLO A., GRIMAU M., LAREDO E., MÜLLER A.J., LODGE T.P. (2005). Miscibility and crystallization in polycarbonate/poly(epsilon-caprolactone) blends: Application of the self-concentration model. *Macromolecules*, **38**(12): 5109-5117.
- KOLSTAD J.J. (1996). Crystallization kinetics of poly(L-lactide-co-meso-lactide) *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**: 1079-1091.
- KUMMERLOWE C., KAMMER H.W. (1995). Spherulite formation in miscible blends comprising poly(epsilon-caprolactone), *Polymer Networks Blends*, **5**(3): 131-140.
- MANAURE, A.; MÜLLER, A.J. (2000). Nucleation and crystallization of blends of polypropylene and ethylene/alpha-olefin copolymers. *Macromol. Chem. Phys.*, **201**: 958-972.
- MITRA D., MISRA Y. (1988). Study on the agglomeration of nucleating agents in amorphous and semicrystalline polymer systems. *Polymer*, **29**(11): 1990-1994.
- MÜLLER, A.J.; BALSAMO, V.; ARNAL, M.L. (2005). Nucleation and crystallization in diblock and triblock copolymers. *Adv. Polym. Sci.*, **190**: 1-63.
- PERRY J. (1978). *Manual del Ingeniero Químico*, Unión Tipográfica Editorial Hispanoamericana, Tercera Edición, México.
- SABINO M.A., RONCA G., MÜLLER A.J. (2000). Heterogeneous nucleation and self-nucleation of poly(p-dioxanone). *J. Mat. Sci.*, **35**: 5071-5084.

- SABINO M.A., FEIJOO J.L., MÜLLER A.J. (2001). Crystallization and morphology of neat and degraded poly(p-dioxanona). *Polym. Deg. Stab.*, 73(3): 541-547.
- SABINO M.A., SABATER L., RONCA G., MÜLLER A.J. (2002). The effect of hydrolytic degradation on the tensile properties of neat and reinforced poly(p-dioxanone). *Polym. Bull.*, 48: 291-298.
- TURTURRO G., BROWN G.R., ST. PIERRE L.E. (1984). Effect of silica nucleants on the rates of crystallization of poly(ethylene-terephthalate). *Polymer*, 25(5), 659-663.
- VANNESTE M., GROENINCKX G. (1997). Miscibility, crystallization and melting behaviour and semicrystalline morphology of ternary blends of poly(epsilon-caprolactone), poly(hydroxy ether of bisphenol A) and poly(styrene-co-acrylonitrile). 2. Semicrystalline morphology. *Polymer*, 38: 4407-4411.
- VESELY D., RONCA G. (2003). Epitaxial nucleation of crystallization at polymer-filler interfaces. *J. Microscopy-Oxford*. 201: 137-143.
- XANTHOS M., BALTZIS B., HSU P. (1997). Effects of carbonate salts on crystallization kinetics and properties of recycled poly(ethylene terephthalate). *J. Appl. Polym. Sci.*, 64: 1423-1435.
- YAVUZ H., BABAC C. (2003). Preparation and degradation of starch/polycaprolactone films. *J. Polym. Environ.*, 11(3): 107-113.
- WANG Z., JIANG B. (1997). Crystallization kinetics in mixtures of poly(epsilon-caprolactone) and poly(styrene-co-acrylonitrile). *Macromolecules*, 30: 6223-6229.
- WITTMANN J.C., LOTZ B. (1990). Epitaxial crystallization of polymers on organic and polymeric substrates. *Prog. Polym. Sci.*, 15(6): 909-948.
- WU C.S. (2003). Physical properties and biodegradability of maleated-polycaprolactone/starch composite. *Polym. Deg. Stab.*, 80(1): 127-134.