

# Contribución a la evolución de la Ciencia y Tecnología de Polímeros. De la macrofabricación a la nanofabricación

Carmen Mijangos 

## INVESTIGACIÓN QUÍMICA



C. Mijangos

Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC)  
Juan de la Cierva 3, 28006 Madrid  
C-e: [cmijangos@ictp.csic.es](mailto:cmijangos@ictp.csic.es)  
Recibido: 09/12/2021  
Aceptado: 28/01/2022  
ORCID: 0000-0003-3347-3181

**Resumen:** Con motivo de la concesión del Premio de la RSEQ a una *Carrera Distinguida*, la autora describe su contribución a la investigación en polímeros y su evolución a lo largo de sus más de 45 años de profesión en la que ha compaginado retos científicos y tecnológicos. El trabajo recoge desde sus inicios con el estudio de la degradación térmica del policloruro de vinilo (PVC), el paso a las reacciones de modificación en disolución, en estado fundido (extrusora) y las reacciones de modificación superficial de algunos polímeros. Finaliza con sus aportaciones más actuales en el campo de la nanociencia y nanotecnología.

**Palabras clave:** degradación de polímeros, modificación química, modificación superficial, modificación en fundido, polímeros nanoestructurados.

**Abstracts:** On the occasion of the RSEQ Award for *Distinguished Career*, the author describes her contribution to polymer research and its evolution throughout her more than 45 years of profession in which she has combined scientific and technological challenges. The work includes the study of the thermal degradation of polyvinyl chloride (PVC), the transition to modification reactions in solution, in the molten state (extruder) and the surface modification reactions of some polymers. It ends with her most current contributions in the field of nanoscience and nanotechnology.

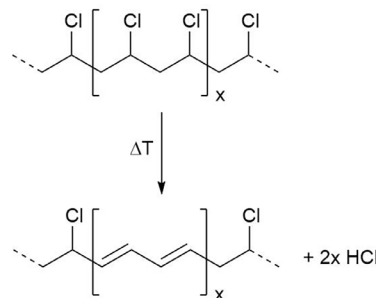
**Keywords:** polymer degradation, chemical modification, surface modification, melt modification, nanostructured polymers.

## 1. Inicio/Origen

La autora inicia sus investigaciones sobre los polímeros en el año 1975, cuando apenas habían transcurrido 50 años del nacimiento de la Ciencia de Polímeros (1). En aquellos años de 1970, el progreso científico y tecnológico empezaba a ser espectacular y los temas de investigación iban dirigidos a la síntesis de nuevos polímeros, a los procesos de polimerización industriales, la determinación de las propiedades del polímero, la estabilidad térmica de los polímeros, procesos de transformación etc. Uno de los problemas que planteaba la Ciencia y Tecnología de Polímeros era averiguar las causas de la inestabilidad del policloruro de vinilo (PVC), segundo polímero en cuota de mercado, que limitaba sus aplicaciones.

En aquellos años, estaba bien establecido que, en relación a otras moléculas de estructura química semejante, pero de menor peso molecular, la inestabilidad del PVC era mucho mayor que la de éstas y que al degradarse se formaban secuencias poliénicas conjugadas como consecuencia de la eliminación de HCl en cadena (*Zip elimination*), esquema 1:

La formación de los dobles enlaces conjugados causaba la coloración del polímero (desde amarilla hasta negra), la pérdida de propiedades y, por tanto, la pérdida de prestaciones. De ahí surgió un gran interés científico en demostrar



Esquema 1. Esquema de degradación térmica del PVC

las causas de la inestabilidad/degradación del polímero e identificar los llamados cloros "lábilés" y un gran interés tecnológico en resolver la inestabilidad del polímero para aumentar sus aplicaciones.

El estudio emprendido sobre la degradación térmica del policloruro de vinilo para la determinación de la velocidad y de la entalpía de reacción, así como el análisis de la longitud de las cadenas poliénicas formadas, y otros aspectos, se llevó a cabo a partir de polímeros sintetizados a distintas temperaturas (con distinta estereoregularidad). Ello permitió la identificación de los cloros alílicos causantes de

la inestabilidad del polímero y asociar las configuraciones isotácticas con el inicio del proceso de degradación (formación de un doble enlace) y a las sindiotácticas con la etapa de propagación del proceso (formación de dobles enlaces conjugados) (2,3).

En un intento de resolver/paliar el problema de la inestabilidad, se planteó la sustitución de los Cl lábiles de la cadena por otros grupos más estables mediante las reacciones de modificación química (sustitución nucleófila) de los Cl de la cadena del polímero. El estudio de la reacción se llevó a cabo, en disolución y se encontró que los cloros de la cadena del polímero sustituidos con grupos tiolato eran más estables que los de partida y que la velocidad de reacción dependía de la estereoregularidad del polímero. Este planteamiento dio lugar al inicio de una nueva línea de investigación sobre reacciones de modificación en polímeros, *Línea de Modificación de Polímeros*, que se describe a continuación.

## 2. Modificación química de polímeros en disolución

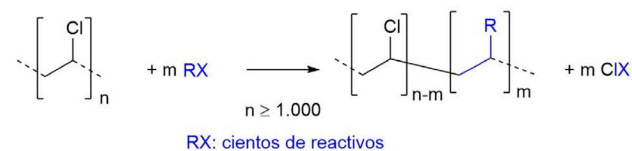
A partir de mediados de los 80 se empieza a desarrollar un nuevo método, alternativo al de polimerización directa, para la obtención de nuevos polímeros a partir de reacciones de modificación de un polímero precursor ya existente. Un ejemplo conocido es el polialcohol vinílico que no se puede obtener por síntesis directa y se obtiene a partir de reacciones de transesterificación del poliacetato de vinilo. Se sabía que, en general, las reacciones de modificación de polímeros difieren de las de sus homólogos de bajo peso molecular, por los denominados "efectos poliméricos".

Tras un estudio preliminar de la reacción de modificación del PVC, se planteó un estudio general de las reacciones de modificación del polímero con un doble objetivo. Primero, se propuso el estudio del mecanismo y la cinética de la reacción de sustitución del polímero con reactivos nucleófilos y, segundo, se planteó aportar nuevas propiedades específicas al polímero mediante la selección de reactivos *ad hoc*.

El estudio de la evolución de la estereoestructura química de los polímeros modificados con grupos tiolatos mediante C<sup>13</sup>-RMN y, posteriormente, mediante RMN bidimensional permitió concluir que las tríadas sindiotácticas del PVC eran más reactivas que las hetero- e isotácticas y la modelización de la reacción por el método de Montecarlo permitió la cuantificación de las mismas (tríadas sindio/hetero/isotáctica: (10/5/1) (4, 5, 6).

Una vez establecido el mecanismo general de reacción del policloruro de vinilo, las propiedades finales del polímero se podrían predecir en función del reactivo incorporado, según se muestra en el esquema 2. En primer lugar, se planteó la *plastificación interna* del polímero (plastificante unido a la cadena del polímero) para la aplicación de los polímeros resultantes como materiales flexibles para el contacto humano. Ello evitaría los problemas de exudación del plastificante externo, otro de los principales problemas de este polímero. Para ello, se modificó el polímero mediante reacciones de sustitución con reactivos portadores de funciones plastificantes que redujeran la temperatura de transición vítrea del políme-

ro. Dependiendo del reactivo nucleófilo empleado, alifático o aromático, en el estudio por calorimetría diferencial de barrido se observa un descenso mayor o menor de la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) del polímero en función del grado de conversión y del tipo de nucleófilo empleado. Por ejemplo, para un grado de sustitución del polímero del 20% la T<sub>g</sub> desciende de 80°C a 22°C en el primer caso y a 45°C en el segundo (7,8).



Esquema 2. Reacción de modificación del PVC

Además, mediante reacciones de sustitución se propuso fabricar un polímero (PVC) "marcado", lo que facilitaría el reciclado del mismo. En este caso, se eligió la introducción de grupos cromóforos (sensibles al UV) en la cadena del PVC (9) y se observó que para grados de sustitución inferiores al 1% se podía identificar el PVC "marcado" por las bandas de UV lo que permitiría su separación de las poliolefinas (junto con el PVC, son polímeros de mayor consumo y, por tanto, de mayor deshecho). Siguiendo este mismo procedimiento, se prepararon membranas poliméricas a base de polímeros de PVC mediante la incorporación de reactivos portadores de grupos OH, COOH, NH<sub>2</sub> y otros, en la cadena de PVC (10, 11).

Este tipo de reacciones de modificación se extendió a otros polímeros, como el polialcohol vinílico, con el objetivo de mejorar sus propiedades mecánicas mediante reacciones de entrecruzamiento químico del polímero. De esta forma se pudo correlacionar las propiedades mecánicas y térmicas con el grado de entrecruzamiento (12) lo que ha despertado gran interés en la literatura (más de 500 citas).

## 3. Modificación química en estado fundido. Procesado reactivo (3D)

Como hipótesis de partida se pensó que los resultados del estudio anterior podrían tener una aplicación práctica si las reacciones se pudieran llevar a cabo en condiciones industriales como, por ejemplo, durante el procesado de transformación del material (cuando adquiere su forma final). Estos procesos transcurren a altas temperaturas (≥ 180°C) y en tiempos muy cortos (≤ 5min). En la literatura no había antecedentes de cómo modificar químicamente el PVC en condiciones industriales.

Inicialmente se eligió el método de modificación química del polímero fundido en discontinuo, en un reómetro de par de torsión, que actúa como reactor, para posteriormente llevar a cabo el estudio en continuo en una extrusora de doble husillo (Figura 1). El estudio permitió concluir que, en una extrusora, en condiciones de procesado industrial, el proceso de modificación del PVC con reactivos nucleófilos aromáticos

es altamente eficaz, pues transcurre en tiempos relativamente cortos -alrededor de 10 minutos- con eficacias del 85% o más. Además, el policloruro de vinilo es susceptible de sustituir al menos el 50% de los cloros de su cadena. Este estudio pionero permitió establecer una nueva serie de variables de procesado: distribución de tiempos de residencia, velocidad de giro del husillo, calidad de la mezcla, perfil de temperaturas y configuración de la extrusora y relacionarlas con la reactividad del polímero, lo que a su vez permitió establecer la correlación entre el procesado del polímero y su reactividad química. Las conclusiones de ese estudio demostraron que las reacciones de sustitución de PVC en un proceso continuo permiten el injerto controlado de reactivos nucleófilos, con alta eficacia, en tiempos de reacción muy cortos y en ausencia de reacciones paralelas (13,14). Por tanto, este método supone un gran ahorro de tiempo y energía, y una gran reducción de la agresión química al medio ambiente -sin disolventes ni purificaciones- respecto al método clásico de modificación.

En un estudio posterior, al igual que en disolución, se seleccionaron diversos reactivos para mejorar las propiedades del PVC de partida. En particular, se estudió un reactivo difuncional derivado del silano con el objetivo de entrecruzar el polímero (15).

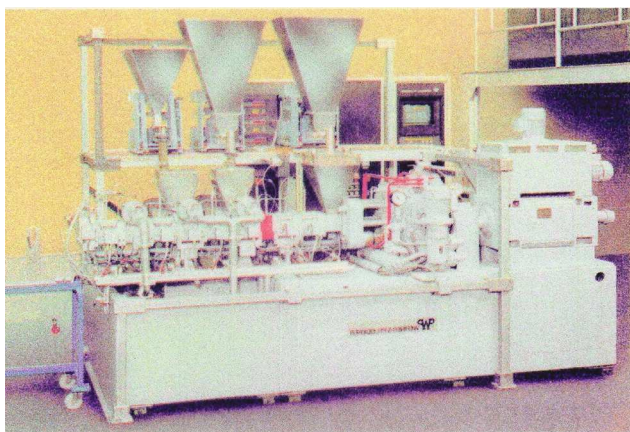


Figura 1. Extrusora de doble husillo (catálogo Werner&Pfleider)

Dado el interés tecnológico despertado en el sector industrial, esta metodología de estudio se aplicó al campo de las poliolefinas, en particular para la fabricación de cables de media tensión empleados en motores de automoción. Estos polímeros tenían el problema de reblandecimiento (disminución de la temperatura de transición vítrea) producido por las altas temperaturas. Para ello, se propuso desarrollar un polímero en base a un polietileno reticulable con una alta velocidad de curado, mediante la incorporación de silanos difuncionales y posterior condensación de éstos.

A título de ejemplo se cita un artículo (la mayoría de los resultados son confidenciales, bajo contrato con empresas del sector de la automoción) (16).

**Influencia del medio de reacción.** Al comparar las características de los polímeros de PVC obtenidos mediante modificación

en disolución y en fundido, esto es, en ausencia de disolvente, se encontró que, para la misma composición química del polímero obtenido, la temperatura de transición vítrea de los polímeros no era la misma. Del estudio exhaustivo sobre la modificación del polímero en distintos disolventes y a distintas temperaturas junto con el estudio bibliográfico correspondiente, se llegó a la conclusión de que la diferencia de comportamiento se debía a la facilidad de formación de agregados/geles del PVC en distintos disolventes (17,18). Este resultado inesperado dio lugar a profundizar en el estudio de la gelificación del polímero, lo que nos llevó a plantear el estudio de la correlación entre la estructura del polímero, la estructura del gel y sus propiedades viscoelásticas, iniciado con el estudio de series análogas de PVC (véase el siguiente apartado). Ello abrió la puerta a posteriores estudios sobre la gelificación del PVC y a abrir una línea de investigación sobre *geles poliméricos*. Bajo esta línea se han estudiado: geles químicos y físicos, geles de polímeros sintéticos (PVC, PVA, PAAc y otros) y geles de polímeros de origen natural (agarosa, quitosano, etc), geles de distinto tamaño (macrogeles, microgeles y nanogeles) y geles híbridos (cargados con partículas magnéticas), así como su correlación con las propiedades viscoelásticas de los mismos. La línea también abarca algunas de las aplicaciones de los mismos, tales como hipertermia magnética, liberación de fármacos, etc. (19-25) En un futuro próximo se enviará a publicar a *Anales de la RSEQ* un artículo específico sobre geles poliméricos.

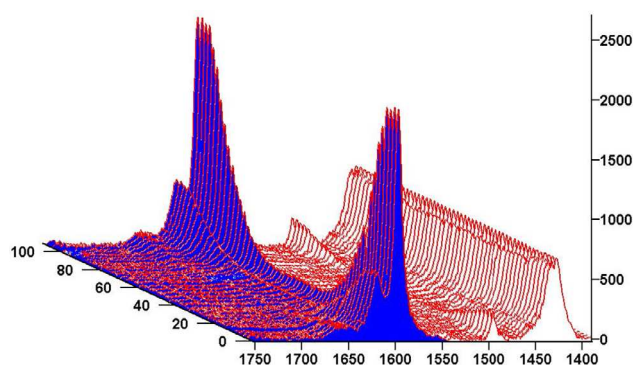
**Series análogas de PVC.** La importancia de las reacciones controladas en polímeros, tanto en disolución como en fundido o en la superficie, radica en el hecho de que permiten preparar series homólogas de PVC (compuestos modelo de PVC) en las que se varía gradualmente el porcentaje y la naturaleza de los cloros de la cadena, es decir, la microestructura del polímero. De esta forma se pueden utilizar estas muestras para estudiar la influencia de la microestructura en diferentes estudios fenomenológicos, evitando la influencia de otros parámetros como el peso molecular o la distribución de unidades monoméricas, que hubieran afectado también al fenómeno estudiado (como hubiera sido el caso si se utilizaran reacciones de copolimerización). Esta metodología se aplicó posteriormente al estudio fundamental de los mecanismos de gelificación del policloruro de vinilo y al estudio de las transiciones térmicas de polímeros (véase la sección anterior).

#### 4. Reacciones de modificación superficial en polímeros. Funcionalización de Superficies Poliméricas (2D)

En aquellas aplicaciones que no requieren la transformación de todo el polímero sino solo la de su superficie, por ejemplo, un polímero expuesto a la radiación solar, la mejora de la biocompatibilidad y de la adhesión superficial o simplemente el desarrollo de superficies funcionales, solo es necesario llevar a cabo la Reacción en la superficie del sistema polimérico (2D). De esta forma se consigue gran ahorro de reactivo, energía y tiempo. Desde un punto de vista básico, se abrían bastantes

interrogantes: ¿Cómo se ve afectada la reactividad de los grupos funcionales por la reducción de la dimensionalidad cuando la reacción se desarrolla en la interfase? ¿Es controlable y homogénea? ¿La reacción está confinada en la superficie o interfase del sistema o puede extenderse al interior del film?. El desarrollo de técnicas sofisticadas de caracterización, en particular las técnicas de Microscopía Raman Confocal (MRC), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Elipsometría, entre otras, ayudó a elucidar muchos interrogantes.

Como resumen del estudio de la reacción de modificación superficial de filmes de distintos polímeros, PVC, poliestireno (PSt) y policlorometil-estireno (PCMSt) se pudo concluir que el parámetro de selectividad superficial de la reacción (SS) depende de la temperatura, del sistema polímero/disolvente elegido y del tamaño del agente modificador. Además, se pudo proponer un mecanismo de modificación superficial basado en tres etapas: difusión del disolvente, difusión del reactivo y la propia reacción, cada una con una velocidad determinada. La relación entre las tres determina si la reacción transcurre de forma superficial o si se modifica homogéneamente el film. (26,27).



**Figura 2.** Espectro de Microscopía Raman Confocal en función de la profundidad de un film de PVC modificado con 4-aminotiofenol

A título de ejemplo, la Figura 2 muestra los espectros Raman normalizados de un film de PVC modificado con 4-aminotiofenol en función de la profundidad del film. En la zona 1550-1650  $\text{cm}^{-1}$ , se observa un perfil de concentración (gradiente de concentración) máximo en la superficie y mínimo en el centro, confirmando así la especificidad superficial de la reacción. Esta proporción entre el máximo y el mínimo (especificidad) puede ser variada (controladamente) en un amplio intervalo en función de los parámetros de la reacción: tiempo, temperatura, proporción disolvente/precipitante y naturaleza del reactivo

## 5. Nanociencia y Nanotecnología. Fabricación de nanoestructuras poliméricas y aplicaciones. Polímeros 1D

Por sus características intrínsecas, por la infinidad de estructuras químicas posibles, la variedad y complementaridad de propiedades y su facilidad de procesado, los polímeros

despertaron un gran interés en el campo de la nanociencia y nanotecnología desde los primeros años del siglo XXI (28). El VI Programa Marco de la EU le dedicó un alto presupuesto mediante la financiación de 6 redes de excelencia basadas en polímeros (unos 6M€ por proyecto) y ayudó a muchos laboratorios de polímeros a adentrarse en el mundo de la nanotecnología. Hoy en día, en la escala nanoscópica se está demostrando que los polímeros son la clave para el desarrollo de materiales y/o dispositivos con respuesta a estímulos, la electrónica flexible, biomateriales para la regeneración de tejidos del cuerpo humano, nanosensores, y otras muchas aplicaciones. La Nanociencia no solo persigue la fabricación de nanomateriales sino también el ordenamiento y/o uniformidad de las estructuras en la escala nanométrica, de forma análoga a como ocurre en los métodos de auto-organización propios de la Naturaleza. Además, la Nanociencia planteaba un interrogante ¿las propiedades de un polímero en la escala nanoscópica se ven afectadas por la reducción del tamaño del material?.

Entre los incipientes métodos de fabricación de nanoestructuras poliméricas conocidos, caben destacar la nanolitografía, el autoensamblado de copolímeros de bloque, y el empleo de plantillas porosas de tamaño nanoscópico. Entre estas últimas hay que señalar las plantillas de alúmina nanoporosa, esto es, un sistema auto-organizado de nanoporos cilíndricos paralelos (1D) que actúa de nanomolde.

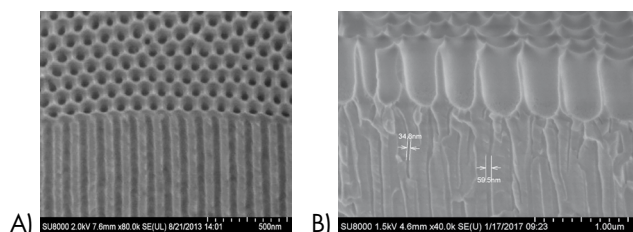
Hace poco más de 10 años, se planteó adentrarnos en el campo de la Nanociencia y Nanotecnología mediante la fabricación de polímeros en una escala de dimensiones/tamaños más reducida, esto es, pasar de fabricación 3D y 2D a 1D. Para ello se diseñó una nueva estrategia en la fabricación y caracterización de nanoestructuras poliméricas ordenadas basada en procesos de moldeo del polímero en el interior de nanocavidades ordenadas de alúmina porosa. Estos trabajos abrieron una nueva línea de investigación sobre Nanoestructuración de Polímeros, dedicada a:

- 1) Fabricación de plantillas de alúmina porosa (AAO) con tamaño de poro controlado;
- 2) Preparación de nanoestructuras poliméricas a partir de la infiltración del polímero en las plantillas AAO (nanomoldeo);
- 3) Estudio del impacto del confinamiento en las propiedades del polímero y
- 4) Exploración de aplicaciones de los polímeros nanoestructurados.
- 5) En los últimos 5 años se ha iniciado otra estrategia mediante la síntesis directa del polímero en el interior de las plantillas (nanopolimerización).

A continuación, se describen muy resumidamente las principales conclusiones del trabajo de los últimos 10 años.

1) *Fabricación de plantillas de alúmina porosa "a la carta"*. La fabricación se lleva a cabo mediante un sencillo y económico proceso de oxidación electroquímica (anodización) en dos pasos sobre una lámina de aluminio ultrapura. El proceso de anodización permite controlar el diámetro, la longitud y el espaciado de los poros en función del tipo y concentración del electrolito empleado y de las condiciones en que se lleva a cabo el proceso, esto es, voltaje, tem-

peratura de anodización y tiempo de anodización. Ello ha permitido establecer un procedimiento general de fabricación de plantillas AAO con tamaños "a la carta" (29), Figura 3A. En los últimos años se ha desarrollado un proceso de triple anodización para la fabricación de plantillas de alumina con poros ramificados (30) (Figura 3B).

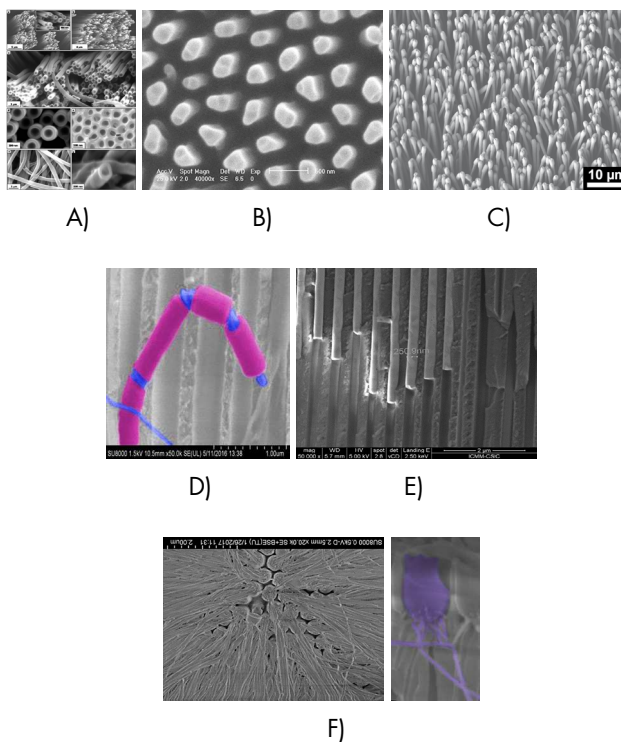


**Figura 3.** Imagen SEM de plantillas AAO. A) nanoporos 1D (doble anodización); B) nanoporos ramificados (triple anodización), adaptado Fig1 (30)

2) *Fabricación de nanoestructuras poliméricas mediante proceso de nanomoldeo.* Se han explorado y desarrollado nuevos métodos de infiltración de polímeros en plantillas de alumina porosa que han contribuido a generalizar la estrategia de fabricación de nuevos polímeros nanoestructurados. Los resultados experimentales obtenidos sobre los distintos métodos empleados, a partir del estado fundido o de disoluciones poliméricas, y de las diferentes condiciones del proceso de infiltración exploradas, temperatura, tiempo, concentración, etc., permitieron extraer las siguientes conclusiones:

- Es posible obtener nanoestructuras poliméricas unidimensionales con gran variedad de tamaños a partir de la infiltración de polímeros en nanoporos de alumina de distinto tamaño y longitud, esto es, nanoestructuras cilíndricas con diámetros comprendidos entre 20 y 400 nm y longitudes entre unos pocos cientos de nanómetros a varios cientos de micrómetros (29).
- Se han fabricado polímeros nanoestructurados de distinta naturaleza química y comportamiento: poliolefinas, polímeros acrílicos, metacrílicos, polímeros fluoracrílicos, etc., con las siguientes características: polímeros hidrosolubles, amorfos, semicristalinos, biocompatibles, ferroeléctricos, conductores, etc. Se han obtenido, entre otras, nanoestructuras de polipropileno (PP), polietileno (PE), polioxido de etileno (PEO), polimetacrilato de metilo (PMMA), ácido poliláctico (PLA), polialcohol vinílico (PVA), policaprolactona (PCL), polidimetilsiloxano (PDMSi), polifluoruro de vinilideno (PVDF), policarbonato (PC), y nanoestructuras de polímeros compuestos, entre otras, nanoestructuras de PVDF+ nanotubos de carbono (CNT), nanoestructuras de PVA+ magnetita ( $\text{CO}_3\text{Fe}_2$ ) (29-33).
- Es posible obtener una gran variedad de morfologías poliméricas, entre otras: nanotubos (Figura 4A); nanoestructuras unidimensionales macizas, tipo nanocolumnas (Figura 4B) y nanofibras (Figura 4C); nanoestructuras concéntricas (nucleo-corteza) tipo polímero-polímero (Figura 4D) o polímero-metal (Figura 4E); nanoestructuras poliméricas ramificadas

(Figura 4F); superficies nanoestructuradas, a partir de arreglos ordenados sobre superficies (ver aplicaciones). A título de ejemplo ver referencias (29-33).



**Figura 4.** Imágenes SEM de alguna nanoestructuras poliméricas representativas. A) nanotubos de PS; nanocolumna de PMMA, C) nanofibras de PLL, adaptada Fig 6 (38); D) nanoestructuras núcleo-corteza de PCL-PS, adaptada de Fig 3 (31); E) nanoestructuras núcleo-corteza de Ni metal-PS y F) PS ramificado, adaptado Fig 2 (30)

3) *Propiedades de los polímeros confinados.* No existe una regla general que pueda predecir cómo afecta el confinamiento a las propiedades de los polímeros, en particular a la cristalización y a la dinámica molecular, cuando se les confina en los nanoporos AAO. La cristalización de polímeros puede verse afectada por el confinamiento, tanto en las primeras etapas de la nucleación como en el frente de avance de los cristales. Igualmente, los procesos dinámicos de polímeros en el interior de nanoporos pueden verse ralentizados o impulsados por el confinamiento, debido a la obstaculización del movimiento molecular como consecuencia del espacio restringido en el que se hayan confinados y/o a los efectos de confinamiento asociados a la interacción con la superficie, y, por lo tanto, relacionados con la baja dimensionalidad.

El amplio estudio llevado a cabo se puede resumir en que el nanoconfinamiento juega un papel importante en dos factores principales de cristalización: (a) un cambio en el mecanismo de nucleación, que pasa de nucleación heterogénea a superficial o a nucleación homogénea y (b) la dependencia de la temperatura de cristalización con el volumen o la superficie (o interfase) de los micro o nanodominios cristalizables. Además, el punto de fusión también disminuye con el confinamiento, pero en un grado mucho menor que la temperatura

de cristalización. Otro factor que varía son los índices de Avrami, que disminuyen con el confinamiento. Este tipo de cinética refleja que la nucleación es el paso que determina la velocidad de cristalización general de polímeros confinados.

En general, al estudiar distintos procesos dinámicos de polímeros confinados en el interior de nanoporos, en particular la dinámica segmental (relajación  $\alpha$ ) del PVDF y la dinámica de la cadena del PEO y de otros polímeros, se observa en ambos casos una ralentización de la cadena debido a la interfase polímero-pared de la plantilla AAO (34-37).

4) *Exploración de aplicaciones de los polímeros nanoestructurados.* La estrategia de fabricación seguida para la generación de nanoestructuras poliméricas es muy apropiada para preparación de sistemas con potenciales aplicaciones. Por ejemplo, se sabe que las características estructurales de las matrices extracelulares gobiernan el crecimiento de los sistemas biológicos, ya que las células son capaces de reconocer la topología de los sustratos incluso a escala nanoscópica. Por lo tanto, una buena estrategia en este sentido es emplear patrones con elementos organizados de una forma definida, por ejemplo, con polímeros biodegradables. De esta forma, se ha fabricado mediante nanomoldeo con plantillas de alúmina un arreglo ordenado de nanocolumnas biodegradables de ácido poliláctico y se ha estudiado el crecimiento de células sobre él. Las células, sobre todo los fibroblastos, muestran un gran número de filopodios alrededor de todo el contorno celular, lo que indica actividad biológica y buena interacción entre la célula y el medio (Figura 5). Además, las células "reconocen" las nanocolumnas ya que los filopodios se depositan sobre sus puntas (38-39).

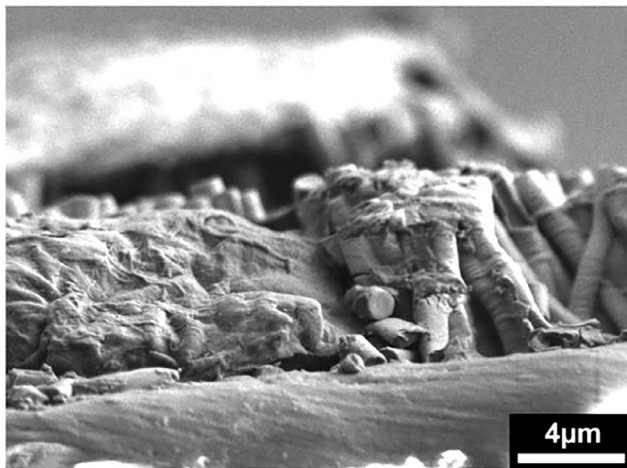


Figura 5. Crecimiento de fibroblastos sobre superficie nanoestructurada de PLLA

Además, se han podido fabricar estructuras magnéticas basadas en polímeros como nanotubos, nanofibras o arreglos ordenados de nanocolumnas, con potenciales aplicaciones en campos como la biomedicina, la separación y transporte molecular, el etiquetado magnético flexible, etc. (40).

Sin embargo, en el proceso de fabricación de las nanoestructuras por el método de infiltración de polímeros en

las plantillas AAO (nanomoldeo), se encontraron algunos inconvenientes: i) tiempos de infiltración excesivamente largos; ii) degradación del polímero, y iii) imposibilidad de infiltrar polímeros termoestables. Por ello, surgió la necesidad de explorar un método fácil y directo de preparación de polímeros nanoestructurados en plantillas AAO, mediante la polimerización *in situ* del monómero correspondiente. Sobre este método, complementario al de infiltración de polímeros, no había antecedentes en la literatura.

5) *Método de polimerización in situ en plantillas de AAO nanoporosa (nanoreactores).* Contrariamente a los métodos de infiltración, donde la estructura química final del polímero, esto es, estereorregularidad, peso molecular, polidispersidad, etc., es obviamente la misma que la del precursor polimérico, la estructura química final del compuesto polimerizado no es predecible. Las restricciones geométricas del material poroso pueden afectar al patrón de inserción de monómeros y al proceso de crecimiento de la cadena y, por tanto, pueden controlar la estructura de la cadena de polímero y su morfología macroscópica. Trabajos puntuales y recientes de la literatura en otros sistemas de confinamiento, tales como sílica porosa, vidrio poroso, etc., muestran que los efectos de confinamiento debido a restricciones geométricas de los nanoreactores pueden impactar en el propio mecanismo de la reacción y, por tanto, en cualquiera de los pasos involucrados en el proceso de polimerización, esto es, en la iniciación, propagación (o crecimiento) y terminación y, en consecuencia, en la estructura del polímero y en la conversión de reacción.

De ahí surgió la necesidad de llevar a cabo un amplio estudio sobre las reacciones de *Polimerización en confinamiento en nanoreactores AAO* para distintos mecanismos de reacción y sobre los efectos del confinamiento en la cinética de la reacción. Los estudios llevados a cabo para la reacción de i) homo-polimerización por radicales libre de distintos monómeros: estireno (St), metacrilato de metilo (MMA), ácido perfluorododecilacrilico (FMA), metacrilato de butilo (BMA), acrilato de 2etilhexilo (2-HEA), vinilpirrolidona (VP); ii) polimerización por etapas para los monómeros de isocianato y alcoholes; iii) la polimerización radical controlada por transferencia de átomo (ATRP) y, por último, iv) la copolimerización por radicales libres y ATRP del metacrilato de butilo (BMA) y el acrilato de 2-hidroxietilo (HEA) en confinamiento, permite extraer algunas conclusiones generales:

- El estudio cinético de la homopolimerización por radicales libres del St, MMA, FPA, BMA y de HEA, y de policondensación de isocianatos, tanto mediante MRC, RMN como DSC, muestra que la polimerización *in situ* en plantillas de AAO es una vía fácil y rápida de obtención de polímeros nanoestructurados a partir del monómero correspondiente. Además, cuanto mayor es el grado de confinamiento, la reacción transcurre a mayor velocidad, disminuyendo el tiempo de iniciación de la reacción (41,42). Por ejemplo, el tiempo de reacción del St es casi tres veces mayor que el de la polimerización convencional en masa; en el caso del PMMA el tiempo de obtención de nanofibras

por polimerización del monómero MMA es de 1-2h, frente a las 24h que dura la infiltración de PMMA en las nanocavidades AAO (41, 42). Igualmente, en el caso de polímeros hidrofóbicos derivados de fluoracrilato, la síntesis tiene lugar en menos de 2h.

- Los estudios de modelización de la polimerización radical del MMA en nanoreactores AAO han permitido identificar tres efectos del confinamiento en la nanopolimerización: i) un efecto catalítico creciente (debido a las paredes de superficie AAO) en la descomposición del iniciador, que conduce así a una velocidad de polimerización más rápida; ii) la variación de la temperatura de transición vítrea por efectos de nanoconfinamiento –los valores de la transición vítrea puede ajustarse con el diámetro del cilindro AAO–; y iii) efecto de la variación del volumen libre que disminuye con la conversión. En algún momento de la polimerización, el volumen libre alcanza un punto crítico en el que la reacción de terminación comienza a ser controlada por difusión (aproximación de Martin y Hamielec). Los modelos se ajustan bastante bien a los datos experimentales de la cinética de polimerización en masa y en confinamiento. Además, la determinación de los pesos moleculares del polímero en confinamiento y en masa ha permitido comprobar que los modelos se ajustan bastante bien a los datos experimentales de la cinética de polimerización en masa y en confinamiento
- Finalmente, el control sobre la copolimerización en confinamiento ha permitido la determinación de las relaciones de reactividad hasta ahora no disponibles en la bibliografía. Por ejemplo, los valores de las relaciones de reactividad determinados para la copolimerización FRP del BMA y HEA en confinamiento son  $r_{\text{BMA}} = 0,40$  y  $r_{\text{HEA}} = 3,82$ , mientras que para la copolimerización en masa  $r_{\text{BMA}} = 0,31$  y  $r_{\text{HEA}} = 4,62$ . Los valores obtenidos indican que los radicales en crecimiento acabados en HEA son notablemente más reactivos frente a BMA para todos los casos y se podría tratar de una polimerización en la que uno de los monómeros es más reactivo que el otro hacia las especies propagantes o bien de un comportamiento ideal moderado. En el estudio de la copolimerización ATRP, los valores de las relaciones de reactividad encontrados para el confinamiento,  $r_{\text{BMA}} = 0,04$  y  $r_{\text{HEA}} = 1,58$ , y para la polimerización en masa  $r_{\text{BMA}} = 0,66$  y  $r_{\text{HEA}} = 0,30$ , difieren grandemente. Es decir, las condiciones de confinamiento en la polimerización ATRP favorecen de nuevo la incorporación de HEA en la cadena; sin embargo, en la polimerización ATRP en masa se obtiene un polímero estadístico, que se confirma con el ajuste al modelo de Flory-Fox.

Estado actual del tema: Los estudios sobre la polimerización dentro de nanoporos AAO demuestran que es un método complementario al de la infiltración de polímeros preformados (nanomoldeo) para obtener nanoestructuras poliméricas a medida. De hecho, éstas se pueden fabricar

fácilmente a partir del monómero correspondiente en un proceso más rápido y menos enérgico que las obtenidas mediante el proceso de infiltración del polímero. El método presenta varias ventajas: por ejemplo, cada nanoporo AAO es un compartimento estanco (poros no interconectados); la cinética de la reacción de polimerización se puede controlar *in situ* mediante DSC y RMN; el modelado de polimerización se puede implementar para la polimerización por radicales libres, incluso para aquellos monómeros que muestran un efecto gel pronunciado, y también para la polimerizaciones por pasos. Además, se han empleado nanoreactores AAO como precursores de aplicaciones como, por ejemplo, en la construcción de biosensores electroquímicos que muestren buena estabilidad operativa, andamios poliméricos para la adhesión celular; etc.

Aunque los estudios sobre el desarrollo de nuevas geometrías AAO y sobre la nanoestructuración de polímeros a partir de ellos son de gran actualidad, todavía son necesarios otros estudios con el fin de extraer conclusiones generales sobre la reactividad del polímero en confinamiento y las características de los polímeros nanoestructurados obtenidos.

## Conclusión general

Las reacciones de modificación en polímeros es un método práctico y muy extendido en la actualidad para mejorar las propiedades del polímero de partida en función del reactivo empleado. Mientras que las reacciones en disolución son un método de laboratorio para determinar la reactividad del polímero y la estructura química y propiedades del polímero resultante, las reacciones en estado fundido se pueden llevar a cabo en los procesos de transformación del polímero y por tanto tienen un interés tecnológico. Las reacciones de modificación superficial tienen también un interés práctico, si se optimizan las condiciones de reacción.

Por último, los procesos de nanoestructuración de polímeros han abierto el camino para la preparación de cualquier tipo de polímero nanoestructurado. En el caso de la nanopolimerización, es necesario profundizar en el estudio de los mecanismos y la cinética de polimerización con el objetivo de generalizar los resultados. La modelización de los procesos es un factor clave en el estudio.

## Agradecimientos

La autora agradece a todas las personas que han formado parte de su grupo de investigación: a los estudiantes de doctorado, de máster, técnicos, visitantes de otros laboratorios nacionales e internacionales y a los numerosos grupos de investigación con los que ha colaborado. Su contribución ha sido decisiva para conseguir aportaciones valiosas en el campo de la Ciencia y Tecnología de Polímeros, en particular, en el campo de la Modificación Química, Gelificación y Nanotecnología.

La autora agradece a Rebeca Hernández la revisión del trabajo

## Bibliografía

- [1] Carmen Mijangos, *Anales de Química (RSEQ)* **2020**, 116 (4), 214-222.
- [2] G. Martínez, C. Mijangos, J. Millán, D.L. Gerrard, W.F. Maddams, *Makromol Chem.* **1979**, 180, 2937
- [3] J. Millán, G. Martínez, C. Mijangos, *J. Polym. Sci. Chem.* **1980**, 18, 505
- [4] J. Millán, G. Martínez, C. Mijangos, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1985**, 23, 1077
- [5] C. Mijangos, D. López, *Macromolecules* **1995**, 28, 1369
- [6] R. Spitz, M.F. Llauro, A. Michel, A. Guyot, C. Mijangos, G. Martínez y J. Millán, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1986**, 24, 1753
- [7] C. Mijangos, G. Martínez, J. Millán, *Eur. Polym. J.* **1986**, 22(5), 423
- [8] C. Mijangos, G. Martínez y A. Michel, *Eur. Polym. J.* **1986**, 22 (5), 417-422
- [9] M. Hidalgo, D. López, C. Mijangos, *J. Vinyl. Techn.* **1994**, 16 (3), 162-8
- [10] H. Reinecke, C. Mijangos, *Polymer. Comm.* **1997**, 38(9), 2291
- [11] H. Reinecke, M. Hidalgo, C. Mijangos, *Macromol. Chem. Rapid. Comm.*, **1966**, 17, 15
- [12] M. Krumova, D. López, R. Benavente, C. Mijangos, J. Pereña, *Polymer* **2000**, 41, 9265
- [13] C. Mijangos, G. Martínez, A. Mendez, J.M. Gómez-Elvira, J. Millán, *Eur. Polym. J.* **1989**, 25, 361
- [14] C. Mijangos, P. Cassagnau, A. Michel, *J. Appl. Polym. Sci.* **1992**, 44 (11), 2019-27
- [15] M. Hidalgo, I. Beltran, H. Reinecke, C. Mijangos, *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, 70, 865-872
- [16] M. Beltran, C. Mijangos, *Polym. Eng. Sci.* **2000**, 40(7), 1534
- [17] D. López, C. Mijangos, *Colloid Polym. Sci.* **1994**, 272 (2) 159-167
- [18] C. Mijangos, M. Hidalgo, *Polymer* **1994**, 35, 348-52
- [19] C. Mijangos, D. López, M.E. Muñoz, A. Santamaría, *Macromolecules* **1993**, 26(21), 5693
- [20] D. López, C. Mijangos, M.E. Muñoz, A. Santamaría, *Macromolecules* **1996**, 29(22), 7108
- [21] R. Hernández, D. López, C. Mijangos, J. Guenet, *Polymer* **2002**, 43, 5661
- [22] C. Echeverría, D. Lopez, C. Mijangos, *Macromolecules* **2009**, 42, 9118-9123
- [23] Zamora, V; Fernández, M; San Roman, J; Goya, G; Hernández, R; Mijangos, C, *CARBPOL* **2014**, 15, 691
- [24] V Zamora, D Velasco, R Hernández, C Mijangos, E Kumacheva, *CARBPOL* **2014**, 111, 348-355
- [25] C Echeverría and C Mijangos, *Nanomaterials* **2019**, 9(10), 1499
- [26] J. Sacristan, C. Mijangos, H. Reinecke, S. Spells, J. Yarwood, *Macromolecules* **2000**, 33, 6134
- [27] M. Herrero, S. Ulvé, Y. Grohens, E. Quemén, H. Reinecke, C. Mijangos, *J. of Adhesion Science and Technology* **2006**, 20-2, 183
- [28] *White Book on Polymer Nanoscience and Nanotechnology, a European Perspective*, editors, Jean-Pierre Pascault, Saverio Russo and Roberto, JJ Williams **2008**, ISBN: 978-88-96051-00-9
- [29] Jaime Martin, Carmen Mijangos, *Langmuir* **2009**, 25(2), 1181-1187
- [30] I Blaszczyk, D Juanes, J Martín, C Mijangos, *Langmuir* **2018**, 34(38), 11449-11453
- [31] B Sanz, I Blaszczyk, C Mijangos, J. Palacios, A. Müller, *Langmuir* **2016**, 32, 7860-7865
- [32] B Sanz, E Palmero, R del Real, Ml Vázquez, C Mijangos, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, 54, 13005
- [33] C Mijangos, R Hernández and J. Martin, *Progress in Polymer Science* **2016**, 54-55, 148-182
- [34] J Martín, A Nogales, C Mijangos, *Macromolecules* **2013**, 46(18), 7415
- [35] R Michell, A Lorenzo, Alejandro J. Müller, Ming- Lin, H Chen, I Blaszczyk-J Martin, CMijangos, *Macromolecules* **2012**, 45, 1517
- [36] Iwona Blaszczyk-Lezak, Marianella Hernández and Carmen Mijangos, *Macromolecules* **2013**, 46(12), 4995
- [37] J. Martin, M. Krutyeva, M. Monkenbusch, A. Arbe, J. Allgaier, A. Radulescu, P. Falus, C. Mijangos, J. Colmenero, and D. Richter, *Phys Rev Letters* **2010**, 104, 19781
- [38] Silko Grimm, Jaime Martin, Gema Rodriguez, Mar Fernandez, Klaus Mathwig, Ralf B. Wehrspohn, Ulrich Gosele, Julio San Roman, Carmen Mijangos and Martin Steinhart, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 3171-3177
- [39] Lastra, Laura; Molinuevo, María; CortizoSusana; Blaszczyk-Lezak, Iwona; Mijangos Carmen, *Journal of Biomedical Materials Research: Part A* **2018**, 106(2) 570-579
- [40] Juan M. Giussi, Catalina von Bilderling, Emiliano Alarcon, Lía Pietrasanta, Rebeca Hernandez, Rafael Pérez del Real, Manuel Vázquez, Carmen Mijangos, Lorena Cortez, Omar Azzaroni, *Nanoscale* **2018**, 10(3), 1189
- [41] Belén Sanz, Nick Ballard, José M Asua, Carmen Mijangos, *Macromolecules* **2017**, 50(3), 811-821
- [42] Belén Sanz, Nick Ballard, Angel Marcos, José M Asua, Carmen Mijangos, *Polymer* **2018**, 140, 131-139
- [43] Laia León, R Navarro, C Mijangos, *Polymer* **2021**, 229, 123989
- [44] L León, C von Bilderling, LPietrasanta, OAzzaroni, C Mijangos, J Giussi, *ACS Appl Polymer Materials* **2021**, 3, 640-650
- [45] M Tarnacka, P Maksym, A Dzienia, AMielanczyk, M Gepert-Ribczynska, L Leon-Boigues, C Mijangos, K Kamiński, M Paluch, *RSC-Chem Commun* **2019**, 55(45), 6441