



---

**Universidad de Valladolid**

Facultad de Ciencias

**Trabajo Fin de Grado**

Grado en Física

**Espumado de nanofibras de Policaprolactona (PCL) con  
Carbon Black**

*Autor: Alberto Martínez Álvarez*

*Tutor/es: Suset Barroso, Daniel Cuadra y Javier Pinto*



## Resumen

En este trabajo se realizaron fibras poliméricas mediante el proceso de electrospinning a partir de una solución polimérica. En concreto se ha utilizado como polímero Policaprolactona (PCL) al cual se le añadirá nanopartículas de Carbón Black (CB) de diferentes tipos y a diferentes concentraciones con el fin de estudiar su influencia en el proceso de fabricación para mejorar las propiedades de las fibras. Las fibras obtenidas se caracterizaron usando microscopía electrónica de barrido (SEM), que nos permite estudiar su tamaño y distribución. Por medio del electrospinning obtuvimos fibras en el rango nanométrico, lo cual las hace tener interesantes propiedades debido a su alta área superficial y su pequeño tamaño, esto las hará idóneas para diferentes aplicaciones. Posteriormente las fibras obtenidas se han espumado con el fin de aumentar su área superficial. El espumado se ha llevado a cabo por el método de espumado por disolución de gas, donde superaremos las limitaciones de la técnica para espumar fibras de tamaño nanométrico mediante la utilización de una barrera de difusión de gases, sin la cual sería imposible alcanzar el espumado de sistemas micro o nanométricos. Como último paso estudiaremos la influencia en el tamaño de las fibras una vez espumadas analizando las imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de barrido (SEM).

## Abstract

In this study polymer fibers were fabricated by the electrospinning process from a polymer solution. In particular, Polycaprolactone (PCL) has been used as polymer base adding different kind of nanoparticles of Carbon Black (CB) at several concentrations; aiming to study their influence on the fabrication process and enhance the fibers properties. The morphology of the obtained fibers was characterized using the scanning electron microscope (SEM), that allow us to analyse their size and distribution. By the electrospinning process we obtained fibers in the nanometric range, which make them to have interesting properties due to their high surface area and small size, as well as suitable for diverse applications. Later the resulting fibers have been foaming with a view to increase their surface area. The foaming has been carried out by gas dissolution foaming, overcoming the limitations of the foaming process by using a gas diffusion barrier, without which the foaming of micro and nanometric systems will be hindered. Finally, the influence on the fibers morphology prior and after foaming was analysed and discussed by scanning electron microscope (SEM).

## Índice

1.Introducción: fibras poliméricas .....	5
2.Desarrollo teórico .....	8
2.1. Electrospinning.....	8
Parámetros de la solución .....	10
Parámetros de procesamiento .....	11
Parámetros ambientales .....	12
2.2. Espumado por disolución de gas:.....	13
3.Materiales y métodos: .....	17
3.1. Materiales:.....	17
3.2. Fabricación de las fibras .....	17
3.3. Proceso de espumado por disolución de gas.....	18
3.4. Caracterización.....	19
4.Resultados .....	20
Conclusión .....	32
Bibliografía.....	34

# 1.Introducción: fibras poliméricas

El estudio y fabricación de nanofibras poliméricas es un sector de gran interés en la actualidad, debido a las características que presentan. Las fibras poliméricas son estructuras alargadas disponiendo así las cadenas de polímero en una única dirección. Desde la antigüedad el ser humano ha manipulado fibras naturales para la fabricación de textiles [1]. La fabricación de fibras poliméricas en el rango micro-nano métrico ha despertado gran interés debido a sus propiedades, ya que presentan una alta relación superficie-volumen, pequeño diámetro e interconectividad entre ellas [2]. Estas membranas fibrosas o madejas de fibras pueden considerarse como estructuras tridimensionales formadas por una fase sólida, y una fase gaseosa formada por los espacios entre fibras [3]. Las fibras se caracterizan principalmente por su diámetro, lo que condicionará sus propiedades macroscópicas [4]. Existen diferentes métodos para la fabricación de fibras poliméricas en el rango micro-nano métrico como el estirado, síntesis de plantilla, separación de fases o electrospinning [2]. Entre todas ellas, el electrospinning es la técnica más adecuada para la creación de este tipo de fibras, debido a su gran versatilidad y bajo costo [3][5][6]. Brevemente, este método consiste en aplicar un campo eléctrico elevado a un polímero disuelto o fundido contenido en una jeringuilla que por influencia de las fuerzas eléctricas es alargado y recolectado en un colector metálico [5]. Las fibras creadas por este método son utilizadas en gran número de aplicaciones dependiendo de su composición y/o tamaño [2]. Entre otras muchas, podemos citar biomedicina [7], procesos de filtración [8][9][10], electrónica [11], refuerzos en composites [12], industria textil [1] o envasado de alimentos [13]. Las aplicaciones de las fibras poliméricas fabricadas por electrospinning están resumidas en la Figura 1. El electrospinning es una técnica muy adecuada para conseguir estructuras con las características deseadas para una aplicación concreta, mediante el cambio las variables del proceso [14], la mezcla de diferentes polímeros con las propiedades requeridas [15], o añadiendo aditivos como nanopartículas [16].



Figura 1: Esquema de las aplicaciones de las fibras poliméricas fabricadas por electrospinning.

Entre los muchos polímeros que se utilizan para la producción de fibras poliméricas mediante electrospinning destaca la Policaprolactona (PCL). La PCL es un polímero semicristalino, hidrófobo, cuyo punto de fusión es unos 60 °C [16][17]. Además, es un polímero biodegradable y biocompatible, es decir, se degrada tanto hidrolíticamente como enzimáticamente en condiciones fisiológicas en productos no

tóxicos, lo que lo convierte en uno de los polímeros sintéticos más utilizados en aplicaciones biomédicas [18]. Además, su tasa de degradación es lenta en comparación con otros polímeros, lo que lo hace idóneo como "scaffolds" para ingeniería de tejidos, usándose como una matriz extracelular en la que las células deben proliferar [16][19]. Además, las fibras de PCL se han utilizado como soporte en la liberación controlada de fármacos [15][20][21], como apósitos para heridas donde se recubren las fibras de PCL con polisacáridos acelerando la regeneración celular [22], como medio de encapsulación de diferentes estructuras como enzimas o distintos tipos de nanopartículas [23], como membranas en tratamiento de agua [24], como dopante en plásticos como el polietileno para mejorar sus propiedades mecánicas, o como material en envasado de alimentos [13].

Como se ha mencionado anteriormente la técnica del electrospinning también permite la fabricación de fibras poliméricas con aditivos como nanopartículas. Las nanopartículas dotarán a las fibras de propiedades mejoradas, lo que es muy útil en distintas aplicaciones. A continuación, veremos como distintas nanopartículas se han añadido a la matriz de PCL con el fin de fabricar membranas fibrosas con una aplicación específica. Por ejemplo, se ha demostrado como la adición de nanotubos de carbono en la matriz de policaprolactona mejora la resistencia mecánica de las fibras [16], en este estudio se ha dopado la matriz polimérica con distintas concentraciones de nanotubos de carbono, donde las fibras con concentración del 0,5 wt.% (en peso) de nanopartículas presentaron la mayor resistencia a la tracción, logrando un incremento de un 46% [16]. Este aumento de la resistencia mecánica hace a estas fibras apropiadas como "scaffolds" en ingeniería de tejidos, los cuales necesitan unas propiedades mecánicas idóneas para que sea posible la proliferación celular [16]. Otros tipos de nanopartículas como la hidroxiapatita se han añadido a la matriz de PCL para mejorar la adhesión y la proliferación celular [25]. Estas fibras también se han dopado con nanopartículas de plata, fabricándose así una membrana con respuesta antimicrobiana utilizada como apósito para heridas [26]. También se ha estudiado [27] cómo la incorporación de nanopartículas magnéticas de  $Fe_3O_4$  proporciona una forma de administración de fármacos con respuesta magnética. En procesos de filtración por membrana, aprovechando la hidrofobicidad del PCL, se ha demostrado [8][24] que introduciendo nanopartículas de sílice de superficie hidrofóbica es posible fabricar una matriz hidrófoba y oleofílica capaz de separar aceite de emulsiones de aceite-agua. Las propiedades mecánicas de las fibras de PCL también han sido mejoradas con la adición de nanopartículas de Carbon Black [17].

Las nanopartículas de Carbon Black por su parte, son nanopartículas de carbono de superficie hidrofóbica producidas en la combustión incompleta de derivados del petróleo [17]. Debido a su pequeño tamaño poseen una gran relación superficie-volumen y alta conductividad eléctrica, esta es menor que en otras nanoestructuras de carbono como los nanotubos de carbono, pero debido a su bajo costo resultan de gran interés en un gran número de aplicaciones comerciales. Se han utilizado ampliamente en la industria como refuerzo de goma y caucho, por ejemplo, en neumáticos para vehículos, o como tinta de impresión [28][29]. Los Carbon Black tienden a formar agregados, es decir, estructuras tridimensionales donde un gran número de nanopartículas se unen para formar cadenas [17]. Estas partículas se han utilizado como aditivo de fibras poliméricas fabricadas por electrospinning creando así fibras conductoras con propiedades piezorresistivas, utilizadas como sensores capaces de medir la tensión mecánica que soportan ciertas estructuras de cemento u hormigón [30][31][32]. También se ha utilizado como refuerzo en fibras fabricadas por electrospinning de PCL proporcionando una mejora en las propiedades mecánicas o para formar fibras conductoras usadas como recubrimiento de electrodos [17].

Las fibras fabricadas por electrospinning tienen grandes capacidades debido a su gran superficie específica. Con el objetivo de mejorar esta propiedad que las hace

únicas en muchos campos, han surgido nuevas tecnologías anexas al electrospinning donde se busca mejorar u optimizar el rendimiento de estas estructuras. La modificación más común es crear fibras huecas por electrospinning coaxial [27][33], de esta manera se aumenta significativamente su relación área/volumen lo que las hace idóneas para aplicaciones como regulación térmica, aislamiento térmico o microfluidos [34][35]. Además, es posible obtener fibras huecas con otras técnicas como hilado en seco/ fundido / húmedo o mediante extrusión, con el inconveniente de no ser posible obtener estructuras de diámetro tan pequeño [34]. Recientemente se ha descubierto otro proceso alternativo para crear fibras huecas o con porosidad mejorada es el espumado por disolución de gas [21], una técnica muy común en la fabricación de polímeros celulares que presenta grandes ventajas como ser respetuoso con el medio ambiente, bajo costo y fácil escalabilidad. Esta técnica consiste en introducir gas a alta presión en el interior del polímero hasta la saturación. Posteriormente se libera la presión de forma brusca produciendo inestabilidades termodinámicas en el interior de la muestra, a partir de las cuales se forman pequeñas burbujas de gas en el interior del polímero que crecen hasta formar una estructura porosa. [36]. El proceso de espumado por disolución de gas en su aplicación convencional, es decir, sin el uso de barreras de difusión, no permite el espumado en muestras en el rango micro-nanométrico [37]. Este concepto será explicado en detalle en la siguiente sección. Gracias al uso de barreras de difusión en el proceso de espumado por disolución de gas es posible tanto el espumado de sistemas micro y nanométricos como de films delgados [21][38]. Utilizando esta aproximación se fabricaron fibras huecas y/o con porosidad superficial con un aumento de su relación superficie-volumen, que a su vez fue relacionado con una mejorada capacidad de absorber fármacos para su posterior liberación. Además, se ha demostrado que las fibras huecas son capaces de almacenar más carga de fármaco, siendo a su vez capaces de liberar el ibuprofeno de forma controlada durante más de 24 horas, evitando así gran parte de la toxicidad vinculada a la rápida liberación del medicamento [21].

El objetivo de este trabajo es espumar mediante el proceso de espumado por disolución de gas fibras de PCL fabricadas por electrospinning dopadas con nanopartículas. Para ello, se han añadido cuatro tipos diferentes de nanopartículas de Carbon Black a diferentes concentraciones y obtendremos las fibras nanocompuestas. Posteriormente las fibras nanocompuestas se espumaron por el método de espumado por disolución de gas utilizando barreras de difusión con el objetivo de generar porosidad y así aumentar su superficie específica [36]. En este proyecto se intentará por primera vez espumar fibras fabricadas por electrospinning dopadas con nanopartículas. Las fibras nanocompuestas espumadas y sin espumar, se estudiarán como posibles membranas fibrosas en el tratamiento de agua contaminada con nitratos, este proceso de filtración por membrana se describe en la Figura 2. Su alta relación superficie-volumen y el pequeño tamaño de poro les proporciona una gran reactividad superficial, además, la adicción de partículas de superficie hidrófoba como los Carbon Black y el posterior espumado, donde se aumenta más aún la superficie específica, pueden mejorar el rendimiento de la filtración [39].

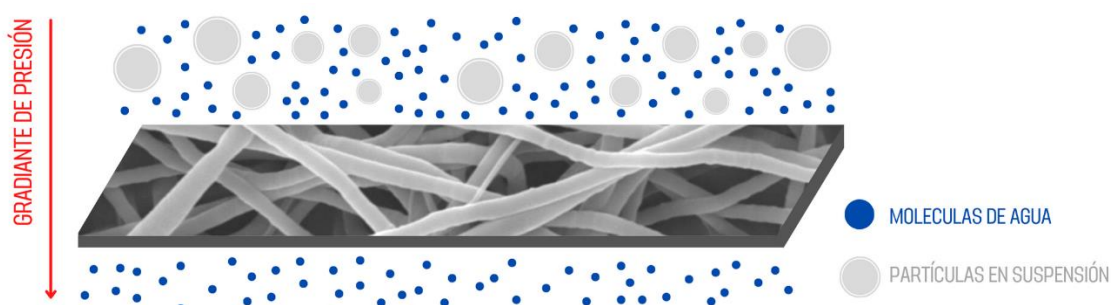


Figura 2: Proceso de filtración de agua contaminada mediante una membrana fabricada por electrospinning.

## 2.Desarrollo teórico

### 2.1. Electrospinning

El electrospinning es una técnica estudiada ampliamente en la actualidad debido a su capacidad para producir fibras sólidas en la escala submicrométrica a partir de una amplia variedad de polímeros, tanto biopolímeros [40] como polímeros sintéticos. Esta tecnología, aunque se patentara hace más de un siglo ha ganado gran popularidad en la actualidad debido al desarrollo de la nanotecnología. La posibilidad de crear estructuras en estas escalas las dota de unas características que no se encuentran en muestras de tamaño superior. Las nanofibras así obtenidas presentan una alta relación superficie-volumen, porosidad ajustable y maleabilidad para adaptarse a todo tipo de superficies. Además, la capacidad de crear fibras de mezclas de polímeros o la adición de nanocompuestos hace posible crear sistemas con propiedades mejoradas [16][25], además recientemente se han usado otros tipos de materiales como metales o cerámicas [41]. La elección de los materiales, la adición de nanopartículas o la manipulación de los parámetros del proceso hacen del electrospinning una técnica versátil capaz de crear membranas fibrosa altamente especializadas, con múltiples aplicaciones en campos como ingeniería de tejidos [25], fotocatalisis [42], filtración [8], sensores químicos [43] o farmacia [21][44].

En este trabajo obtendremos fibras a partir de una solución polimérica por lo que nos limitaremos a explicar el proceso de electrospinning en este supuesto. El electrospinning es una técnica de hilado electrostático, esto quiere decir que se requieren campos eléctricos suficientemente elevados para formar fibras desde un polímero en solución. La fabricación de fibras utilizando esta técnica requiere varios elementos, una fuente de alta tensión capaz de suministrar tensiones continuas de decenas de kV, una jeringuilla en la que se encontrará el polímero en forma de solución acoplada a una aguja metálica, una bomba de caudal programable capaz de mantener un flujo constante del fluido en la jeringuilla, y un colector metálico que hará de contraelectrodo cuya función es recolectar las fibras [5]. La configuración experimental se aprecia en la Figura 3.

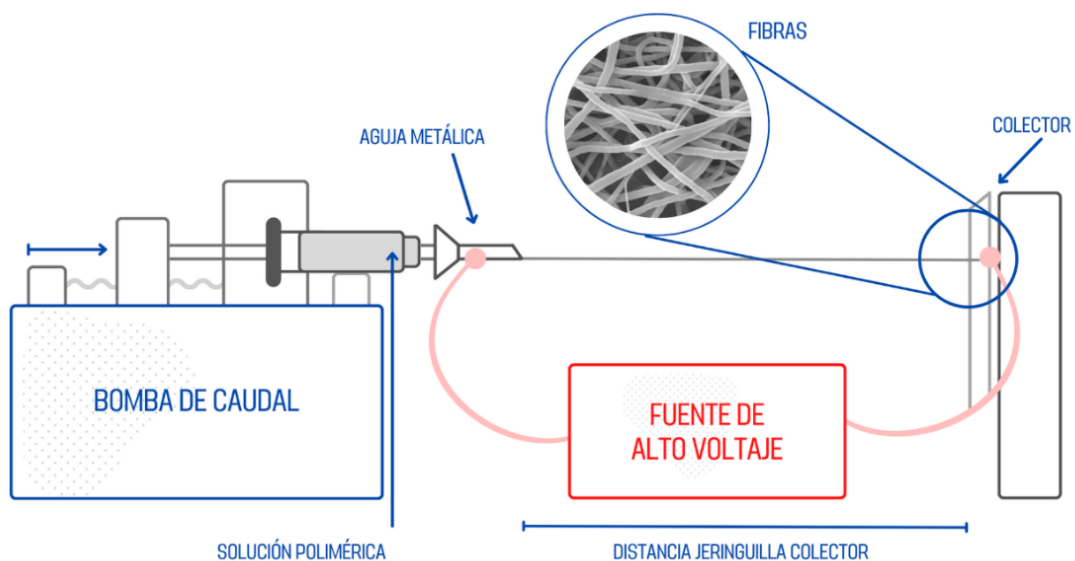


Figura 3: Esquema del montaje experimental de un equipo de electrospinning.



Los polímeros son disueltos en un solvente volátil formando así una solución polimérica. Dicha solución es cargada en la jeringuilla con aguja que se coloca a una distancia dada de la placa colectora, posteriormente se genera una diferencia de potencial entre ambas. Con la ayuda de la bomba de caudal la solución fluye hasta la punta de la aguja con un flujo constante. Cuando un fluido es expulsado por la punta de una aguja, la tensión superficial y las fuerzas de cohesión de la solución hacen que se forme una gota esférica que minimiza la energía superficial. Los polímeros son materiales dieléctricos, por lo que al aplicarse un campo eléctrico no existen electrones libres que contribuyan a la conducción, las cargas se desplazarán ligeramente de su posición de equilibrio creando un arreglo de dipolos eléctricos, en este punto diremos que el material está polarizado. En la configuración del electrospinning, cuando se aplica una diferencia de potencial entre la aguja y el colector la solución polimérica en forma de gota esférica se polariza de tal forma que se genera una carga superficial positiva, la repulsión entre las cargas superficiales del mismo signo produce una fuerza eléctrica opuesta a las fuerzas de cohesión del líquido [6]. A medida que aumentamos la intensidad del campo eléctrico más carga superficial se acumula en la superficie y la inicialmente superficie hemisférica del fluido en la punta de la aguja se estirará hasta producir una forma cónica llamada "cono de Taylor" [2][45][46]. Por lo tanto, esta

formación del "cono de Taylor" es el resultado del balance entre la fuerza eléctrica, que tiende a aumentar la superficie del líquido y las fuerzas de cohesión, que tienden a disminuir su superficie. Si seguimos aumentando el valor del potencial eléctrico las fuerzas eléctricas superarán la tensión superficial del fluido, y un hilo cargado de la solución saldrá despedido desde la punta del "cono de Taylor" [46]. Una vez el hilo es expulsado se produce una aceleración producida por el campo electrostático que tiende a estirarlo, las fuerzas viscoelásticas de la solución tienen que superar lo que se conoce como "inestabilidad de Rayleigh" por el contrario el hilo se desintegrará en pequeñas gotas de líquido lo que se conoce como electro-pulverización [6]. En el viaje del hilo polarizado hacia el colector se producen gran número de inestabilidades producidas por el balance de las fuerzas involucradas en el proceso, el primer tramo de vuelo se caracteriza por seguir una trayectoria rectilínea en la que es fácil medir la corriente que transporta el filamento. En este primer trayecto las fuerzas de cohesión desaceleran el hilo hasta llegar a un punto de aceleración nula en el que cualquier tipo de fuerza será suficiente para desviarlo de su trayectoria rectilínea, fuerzas de origen radial como por ejemplo las provocadas por la presencia de carga en el material ya depositado hacen que la trayectoria empiece a formar gran cantidad de bucles cuya envolvente describe una forma cónica, es en este punto donde inestabilidades conocidas como "whipping or bending instability" (inestabilidades por latigazo) son capaces de estirar el hilo produciendo un adelgazamiento hasta la escala nanométrica [2][6]. El solvente se evaporará en el viaje aguja-colector, produciendo así fibras poliméricas sólidas [47]. Debido a la evaporación de los solventes, es necesario llevar a cabo el proceso de electrospinning en una cabina ventilada. Normalmente este proceso se realiza a temperatura ambiente en condiciones atmosféricas.

Existen dos configuraciones para el proceso de electrospinning estándar, vertical y horizontal. En la configuración vertical la fuerza de la gravedad ayuda al campo eléctrico en la salida de la solución polimérica, pero tiene el inconveniente de que la caída de gotas de solución pueda contaminar las muestras fibrosas, esta contaminación se evita totalmente con la configuración horizontal como la mostrada en Figura 3. Además de las configuraciones estándar existen modificaciones del proceso capaces de formar sistemas fibrosos con características más específicas, por ejemplo, con el objetivo de crear fibras huecas se ha estudiado ampliamente el electrospinning coaxial que consiste en una disposición donde dos soluciones de polímero diferentes son expulsadas desde dos jeringuillas concéntricas formando así una fibra con estructura núcleo-corteza, es decir, el polímero exterior envuelve al interior [12]. Tras un proceso

de eliminación del polímero interno mediante disolución o fusión se obtienen las fibras huecas deseadas [27][35]. Otra posible modificación del proceso consiste en utilizar colectores rotatorios capaces de acumular fibras alineadas, estas son requeridas para aplicaciones en ingeniería de tejidos donde las mallas fibrosas deben tener la morfología del tejido que se quiera regenerar [48].

El objetivo del electrospinning es crear fibras sólidas sin defectos, es decir crear una membrana fibrosa homogénea e isotrópica, donde el diámetro de las fibras se mantenga a lo largo de su longitud. Este objetivo parece sencillo, pero en esta técnica intervienen un gran número de variables interrelacionadas que pueden afectar a la morfología final de las fibras, diámetro, porosidad o rugosidad superficial [49]. En el caso de que los parámetros no estén bien seleccionados las membranas fibrosas fabricadas tendrán gran cantidad de defectos y un amplio rango de diámetros. La comparación entre fibras homogéneas y fibras no homogéneas con defectos se observa en la Figura 4. Es necesario comprender como afectan estos parámetros al proceso con el fin de crear estructuras fibrosas con las características requeridas. Los parámetros que intervienen en la técnica pueden dividirse en tres grupos: los parámetros de la solución, los parámetros del proceso y los parámetros ambientales [5].

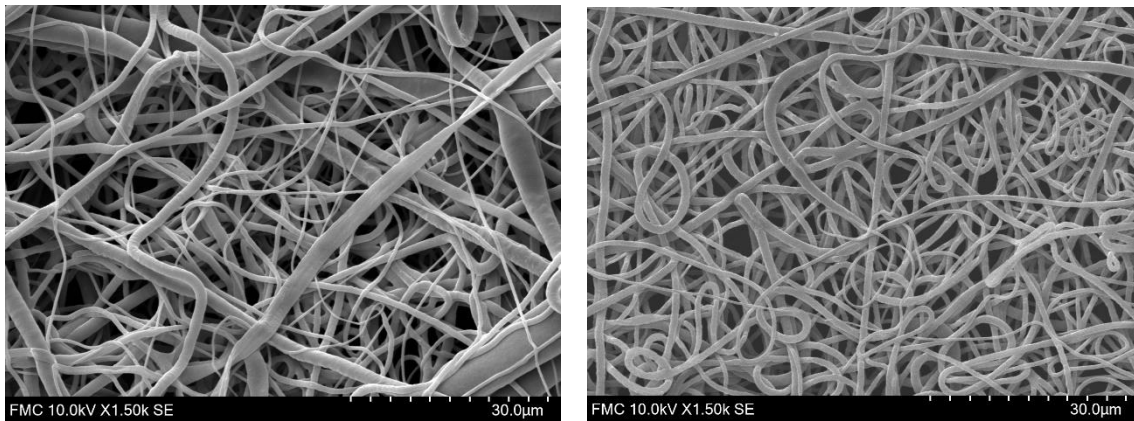


Figura 4: Comparación de fibras no homogéneas y con defectos, y fibras homogéneas.

## Parámetros de la solución

Estos parámetros tienen una gran importancia en la morfología final de las fibras. Entre ellos podemos distinguir la concentración de la solución, la viscosidad, la tensión superficial, el peso molecular del polímero, la conductividad y la volatilidad de los solventes. Cabe destacar que estos parámetros están interrelacionados a lo largo del proceso.

La concentración del polímero en la solución es un parámetro clave en la formación de las fibras, ya que este está directamente relacionado con la viscosidad y por tanto con las fuerzas viscoelásticas involucradas en el proceso de electrospinning. Es necesaria una concentración adecuada para la formación de fibras continuas sin defectos [27]. Para bajas concentraciones se ha demostrado que se recolectan fibras no uniformes con gran cantidad de perlas y gotas, esto es debido a que la tensión superficial es mucho mayor que la fuerza viscoelástica [49][50]. Según aumentamos la concentración del polímero y por tanto la viscosidad de la solución, las pequeñas perlas se van alargando hasta formar fibras uniformes [5]. En concentraciones demasiado altas la elevada viscosidad impide la salida de un flujo continuo de solución desde la punta

de la aguja produciendo fibras no homogéneas o incluso el taponamiento de la jeringuilla, deteniendo el proceso de electrospinning. Se ha demostrado que el diámetro de las fibras aumenta con la concentración de polímero [2][49]. La relación entre la concentración y la viscosidad de la solución está influida por el peso molecular del polímero, esto quiere decir que encontrar la viscosidad ideal para el correcto funcionamiento de la técnica de electrospinning depende de la relación entre el peso molecular del polímero y la concentración de éste. Pesos moleculares altos proporcionarán la viscosidad necesaria en la formación de fibras homogéneas. Además, el peso molecular tiene un efecto significativo en otras propiedades reológicas como la tensión superficial y la conductividad [51].

La conductividad de la solución también juega un papel importante en la morfología de las fibras, el campo eléctrico aplicado generará una fuerza eléctrica superior cuando la conductividad eléctrica aumente, es decir, las soluciones con conductividad eléctrica elevada tendrán mayor capacidad de transportar cargas. La conductividad eléctrica depende del polímero y solvente utilizado y de la posible adición de sales iónicas o partículas conductoras [51]. Se ha demostrado que con el aumento de la conductividad eléctrica o de la densidad superficial el diámetro de las fibras es menor, esto se debe a un mayor alargamiento de las fibras debido a las inestabilidades de flexión en el recorrido del hilo hacia el colector [39][52]. Una conductividad eléctrica insuficiente producirá fibras no homogéneas [5]. Además, con el aumento de la conductividad se reducen los defectos de las fibras, en este caso hay que tener en cuenta que añadir partículas a la solución aumenta radicalmente la viscosidad de la solución, como hemos dicho anteriormente todos los parámetros están relacionados.

La tensión superficial depende principalmente de la composición del solvente utilizado. Una disminución de la tensión superficial favorece el proceso de electrospinning, ya que el campo eléctrico tendrá mayor facilidad en alargar el hilo polimérico [5]. Se ha demostrado que con la disminución de la tensión superficial se obtienen fibras más finas y sin defectos, en cambio concentraciones con gran tensión superficial forman fibras con una gran cantidad de perlas debido a que esta fuerza tiende a disminuir la superficie por unidad de masa formando estructuras esféricas [53].

La volatilidad del disolvente también es un parámetro para tener en cuenta, se requiere que la evaporación del disolvente en el camino desde la punta de la aguja hasta el colector sea la adecuada [5]. Una evaporación demasiado rápida pondrá fin al alargamiento del hilo, por lo que las fibras tendrán un diámetro muy ancho, incluso se puede llegar a solidificarse la solución en la punta del capilar produciendo así la detención del proceso [54]. En el caso contrario, cuando la evaporación es demasiado lenta las fibras pueden llegar húmedas al colector provocando una contaminación de la muestra [45].

## **Parámetros de procesamiento**

Una vez preparada la disolución esta se coloca en la jeringuilla para someterla al proceso de electrospinning, es en este punto donde entran en escena los parámetros de procesamiento. Estos parámetros son la tensión aplicada, el caudal o flujo y la distancia aguja-colector. Un correcto ajuste de los parámetros es necesario en fabricación de fibras homogéneas [14]. Es necesario recalcar que este tipo de parámetros depende fuertemente del sistema polímero-solvente utilizado, por lo que solo es posible exponer de manera aproximada como afectan a las estructuras finales.

El voltaje aplicado es el causante de la polarización de la solución polimérica y

por tanto del proceso de electrospinning, por ello, la relación de la morfología de las fibras con el voltaje ha sido estudiada ampliamente. Como se ha mencionado anteriormente existe un voltaje umbral por debajo del cual no es posible el proceso de electrospinning esto es debido a que la fuerza eléctrica no supera la tensión superficial del fluido [6]. Con el aumento del voltaje el hilo cargado sufrirá una fuerza coulombiana superior por lo que las fibras tendrán un diámetro más pequeño [49][53]. El aumento del voltaje produce a su vez más cantidad de defectos y un rango más amplio de diámetros [50]. También cabe señalar que a medida que se aumenta el voltaje el cono de Taylor se estrecha, hasta el extremo de su desaparición, en este punto el hilo cargado se eyecta directamente desde el interior del capilar girando aleatoriamente por la superficie de este, lo que produce un gran número de defectos [5]. Este estrechamiento del cono de Taylor a medida que aumentamos el voltaje se esquematiza en la Figura 5.

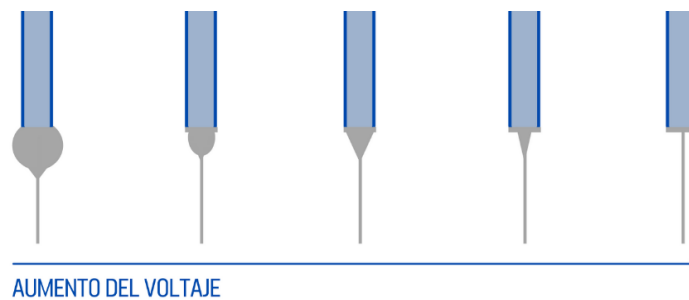


Figura 5: Cambio de la estructura en la salida de la solución polimérica en la punta de la jeringuilla con el aumento del volumen.

La tasa de alimentación de la solución debe ser la adecuada para la formación de fibras poliméricas homogéneas, ya que tasas de alimentación demasiado altas producen gruesos en los que no es posible la evaporación total del disolvente, lo que da como resultado defectos en las mallas recolectadas [5]. Además, es necesario un caudal mínimo para mantener estable el cono de Taylor por el contrario el hilo se expulsará desde la superficie del capilar dando también fibras con defectos [49]. Se ha demostrado que disminuyendo el caudal se forman fibras con diámetros más pequeños, por lo tanto, es deseable un bajo caudal que mantenga estable el proceso de electrospinning [12].

La distancia aguja-colector es un parámetro cuyo efecto en la morfología de las fibras no es tan significativo. Una distancia óptima es requerida para el correcto secado de las fibras, con una distancia demasiado corta las fibras llegarán al colector húmedas lo que produce fibras aplanadas con defectos. Diferentes estudios han demostrado que dentro del rango de distancias que permiten el proceso, un aumento de la distancia produce fibras más redondeadas, en cambio, distancias cortas producen fibras aplanadas [5].

### Parámetros ambientales

Los parámetros ambientales tales como la temperatura y la humedad influyen en la morfología de las fibras fabricadas por electrospinning. El aumento de la temperatura reduce la viscosidad de la solución, esta disminución de la viscosidad reduce el diámetro de las fibras como se ha expuesto anteriormente [5], además, este aumento favorece la evaporación del solvente durante el viaje del polímero hasta el colector. El efecto de la

humedad en el proceso de electrospinning está correlacionado con la evaporación del solvente, una humedad muy baja genera una evaporación excesivamente alta que en casos extremos puede llegar a bloquear la punta de la aguja. Se ha demostrado que la humedad está íntimamente relacionada con la porosidad superficial, diferentes estudios muestran como el aumento de la humedad genera mayor cantidad de poros esféricos superficiales. Una humedad elevada no permite la solidificación total de las fibras antes de llegar al colector, además las cargas superficiales en el hilo se pueden descargar en las moléculas de agua ambientales disminuyendo el efecto del campo eléctrico [55].

## 2.2. Espumado por disolución de gas

El proceso de espumado por disolución de gas es una técnica muy utilizada en la fabricación de polímeros celulares. Estos polímeros son materiales bifásicos formados por una matriz sólida en cuyo interior se encuentran las celdas que contienen la fase gaseosa [38][56]. Esta técnica se ha utilizado ampliamente en la fabricación de polímeros micro y nanocelulares, es decir, muestras cuyo tamaño de celda se encuentra en ese orden de tamaños [36]. Estos poseen una gran área superficial y una elevada porosidad en comparación con los materiales sólidos lo que los hace idóneos para gran cantidad de aplicaciones como aislamiento térmico, o materiales de protección con gran resistencia al impacto usados en embalaje. El proceso de espumado por disolución de gas es una técnica de bajo costo capaz de producir estructuras con poros de tamaño controlable, mediante la variación de los parámetros del proceso, con una gran versatilidad, capaz de crear materiales celulares a partir de una amplia variedad de polímeros y respetuosa con el medio ambiente ya que el agente espumante más utilizado es dióxido de carbono, un gas inocuo [38].

El montaje del equipo para llevar a cabo este proceso se compone básicamente de una autoclave capaz de mantener el experimento a una temperatura y presión determinadas, conectado a una bombona de dióxido de carbono con un control de presión y una válvula para liberar el gas del autoclave con una tasa de liberación controlable [36]. El esquema del montaje experimental se muestra en la Figura 6.

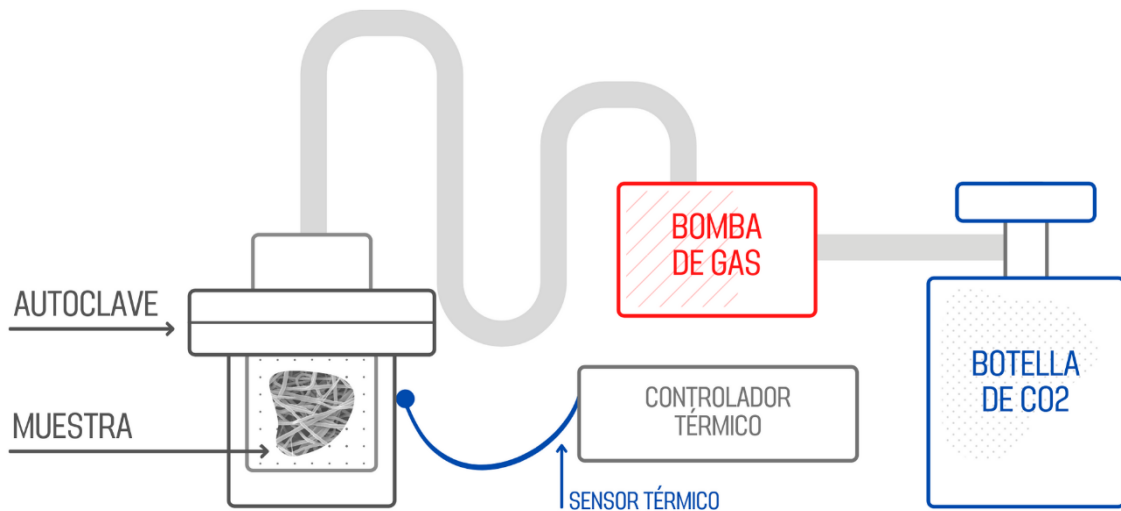


Figura 6: Esquema del montaje experimental del proceso de espumación por disolución de gas.

La primera fase del proceso se denomina etapa de saturación, el autoclave en cuyo interior se encuentra la muestra polimérica se acondiciona a la temperatura requerida, y la bomba de dióxido de carbono se activa para aumentar la presión hasta que se consiguen las condiciones adecuadas para el proceso, denominados parámetros de saturación [36][38]. Las condiciones de saturación se mantienen en la autoclave hasta que la concentración de dióxido de carbono en el polímero alcance el máximo de solubilidad [21]. El tiempo de saturación puede determinarse empíricamente o utilizando el coeficiente de difusión del dióxido de carbono en el polímero utilizado, en las condiciones de saturación y teniendo en cuenta el espesor de la muestra.

Cabe señalar que, durante la etapa de saturación el gas disuelto en la matriz polimérica promueve un aumento en la movilidad de las cadenas aumentando la viscosidad, es decir, el dióxido de carbono disminuye la temperatura de transición vítrea del sistema plastificando la muestra. La temperatura de transición vítrea de la muestra en las condiciones de saturación es lo que denominaremos temperatura de transición vítrea efectiva ( $T_{g\text{ef}}$ ), esta disminuirá con el aumento de la presión en el autoclave [57]. Una vez alcanzada la saturación de la muestra se procede a la liberación del gas de forma brusca, comenzando así la segunda etapa del proceso de espumado.

La rápida liberación del gas o desorción genera inestabilidades termodinámicas por el exceso de energía de Gibbs en el interior del polímero, que debido a la diferencia de presiones se encuentra en un estado sobresaturado. Este exceso de energía promueve que el gas, que hasta ahora estaba uniformemente distribuido en polímero, se localice en ciertos núcleos denominados puntos de nucleación. En resumen, la etapa de nucleación corresponde a un proceso de separación de fases. Además, se ha demostrado que la adición de agentes nucleantes como nanopartículas [58] o copolímeros de bloque [59] crean interfases polímero/partícula o polímero/polímero que ayudan a reducir la energía requerida para formar un núcleo con respecto a la matriz polimérica sin aditivos [60]. Posteriormente, la tercera etapa del proceso, la etapa de espumado puede comenzar casi simultáneamente con la nucleación si la temperatura en la que se encuentra la muestra está por encima de la temperatura de transición vítrea (o temperatura de fusión) efectiva del sistema polímero-gas. En ese caso, el espumado se produce en instantes posteriores a la rápida despresurización, ya que la temperatura durante la caída de la presión decae por debajo de la temperatura ambiente y es inferior a la temperatura de transición vítrea efectiva. Cuando la temperatura de la muestra se estabiliza a temperatura ambiente, por encima de la temperatura de transición vítrea del sistema comienza el crecimiento de los núcleos formando poros, esto es debido a que las cadenas poliméricas circundantes a los núcleos de dióxido de carbono tienen la movilidad suficiente para permitir su expansión [36][60]. Este proceso es denominado como proceso de espumado por disolución de gas en un solo paso. En el caso contrario, si la  $T_{g\text{ef}}$  está por encima de la temperatura del ensayo, entonces es necesario elevar la temperatura de la muestra por encima de la temperatura de transición vítrea efectiva del sistema polímero-gas mediante un baño térmico, en el que los parámetros principales son la temperatura y el tiempo de espumado, este proceso se denomina espumado por disolución de gas en dos pasos [60]. En la Figura 7 se observa el esquema típico de una muestra espumada, donde se distinguen las diferentes etapas del proceso.

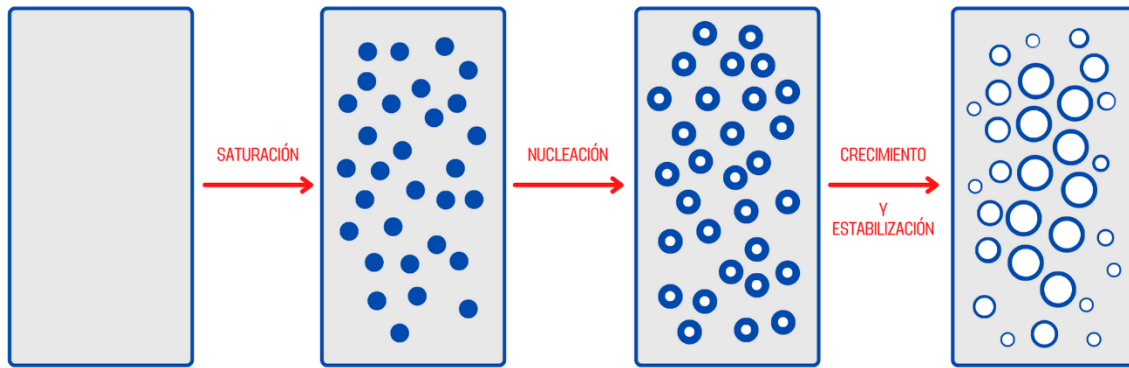


Figura 7: Esquema de una muestra polimérica durante el proceso de espumado por disolución de gas.

En las muestras espumadas de gran tamaño se pueden diferenciar tres regiones diferentes, el interior de la muestra homogéneamente espumado, una pared sólida sin espumar y la interfase entre ambas, con un gradiente en el tamaño de poro [38]. Estas estructuras se producen porque en la etapa de desorción existe una gran difusión de gas debido a la diferencia de presiones, lo que hace que las moléculas de dióxido de carbono cercanas a la superficie libre externa puedan escapar de la matriz polimérica [38]. Esto explica la formación de paredes sólidas sin espumar en las superficies de las muestras, con el espesor correspondiente al camino de difusión del dióxido de carbono en el polímero, que puede llegar a los cientos de micras [61]. Se demuestra así que la concentración de gas en el polímero es el factor de mayor importancia en la formación de espuma, ya que por debajo de un cierto valor crítico no se produce el espumado, la importancia de la concentración de dióxido de carbono en la muestra la podemos observar en la Ecuación 1, la cual da cuenta del número de núcleos formados con la liberación de la presión de acuerdo con la teoría de nucleación [62].

$$N_0 = C_0 f_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{hom}}{k_B T}\right) \quad (1)$$

Donde  $C_0$  es la concentración de moléculas de gas por unidad de volumen,  $f_0$  indica la frecuencia con la que las moléculas de gas se acoplan al núcleo,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura y  $\Delta G_{hom}$  es la energía de Gibbs que representa la energía de activación para generar un núcleo, la cual a su vez depende de la diferencia de presión entre la fase gaseosa y polimérica.

En este marco, la formación de huecos en fibras de tamaño submicrométrico no es posible por el método de espumado por disolución de gas, debido a que el camino de difusión del gas es mayor que el tamaño característico de estas estructuras, es decir, la mayor parte del gas solubilizado en la muestra se pierde. Por ello no se alcanza el límite crítico en la concentración de dióxido de carbono y no es posible la formación de núcleos [21][37]. En este trabajo se propone utilizar un método desarrollado en el laboratorio CellMat que permite el espumado de sistemas de bajo espesor, como fibras nanométricas o films delgados (<200 micras), así como la eliminación de pieles sólidas en los bordes de muestras más gruesas [38]. La idea se basa en el uso de una barrera de difusión de gases que recubre por completo el polímero a espumar, en el caso de las fibras poliméricas debe envolverlas individualmente. Este tipo de barrera retarda la difusión de gas fuera de la muestra durante el tiempo necesario para que ocurra la separación de fases polímero-gas, es decir, supone un obstáculo para la salida del dióxido de carbono durante la etapa de desorción [37][38]. Además, debe tener propiedades viscoelásticas que le permitan un comportamiento deformable capaz de ajustarse al crecimiento de los poros en la muestra polimérica [36]. Con el fin de evitar la contaminación de las fibras esta barrera debe ser fácilmente eliminable. Cumpliendo

estos objetivos, en trabajos previos [21,63] se ha utilizado un recubrimiento de poli(vinil-alcohol) como barrera de difusión, ya que es un polímero que presenta una baja difusividad de  $\text{CO}_2$  y es soluble en agua, lo cual facilita tanto la incorporación sobre las fibras como su eliminación tras el proceso de espumado.

En el actual trabajo fabricaremos fibras poliméricas en el rango nanomicro-métrico. Con el fin de mejorar su relación superficie-volumen procederemos a espumarlas por el proceso descrito anteriormente, para ello será necesario utilizar una barrera de difusión, sin la cual será imposible espumar fibras de este espesor. Las nanopartículas de Carbon Black además de mejorar las propiedades mecánicas de las fibras, actuarán como agentes nucleantes creando nuevas interfases polímero/partícula favoreciendo así el espumado de las muestras.



### 3. Materiales y métodos

#### 3.1. Materiales

La policaprolactona (PCL,  $M_w \sim 80\,000$  g/mol) se adquirió de Sigma Aldrich, España para la fabricación de fibras. Como disolventes se utilizó metanol y diclorometano (Sigma Aldrich, España) usados en el proceso de electrospinning. Kuraray proporcionó poli (vinil alcohol) (PVOH) (Mowiflex C17) para su uso como barrera de difusión de gases. Los diferentes tipos de Carbon Black se adquirieron de Cabot Corporation y los datos de cada partícula como por ejemplo su tamaño promedio, que no se especificaba en la hoja del fabricante, hemos tenido que obtenerlos de diferentes artículos y se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Parámetros de Carbon Black.

Código	Nombre comercial	Tamaño promedio	Conductividad [64]	Densidad aparente ( $\text{kg/m}^3$ ) [64]
CB1	Regal 400R	25nm [64]	Baja	240
CB2	Monach1300	13nm[64]	Media	289
CB3	MogulE	10nm[65]	Muy baja	290
CB4	MogulL	24nm [66]	Alta	240

#### 3.2. Fabricación de las fibras

El primer paso es preparar las disoluciones empleadas para la fabricación de las fibras. El polímero utilizado y las nanopartículas deben estar bien diluido o dispersas, respectivamente, en el disolvente para el correcto funcionamiento del electrospinning. Inicialmente se prepararon las disoluciones mezclando directamente una concentración del 10 wt.% (en peso) de PCL con el porcentaje deseado de Carbon Black, en cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ). Se eligió el porcentaje mencionado porque en otros estudios se demostró que es la concentración perfecta de PCL para formar fibras homogéneas [27]. Para ello se pesaron en una báscula de precisión la cantidad indicada de cada componente y se mezcló directamente en un vial los tres elementos. Esta mezcla se agitó a 800 rpm durante 24 horas a temperatura ambiente y posteriormente se intentó realizar el proceso de electrospinning, pero, debido a la mala dispersión de los Carbon Black fue imposible obtener una muestra aceptable, la razón de este comportamiento es que la adición de nanopartículas aumentó significativamente la viscosidad de la solución.

Debido a los contratiempos mencionados anteriormente se llevó a cabo otro procedimiento. Se eligió como disolvente una mezcla de diclorometano y metanol en una relación en volumen (vt.:%:vt.%) de 3:1 siguiendo las condiciones propuestas por Z.X. Ming, et al. [16]. A continuación, se prepararon dos disoluciones distintas, la primera se prepara con una concentración del 10 wt.% de PCL la cual se deja agitando a 800 rpm durante 24 horas a temperatura ambiente. La segunda disolución se prepara con los Carbon Black en la mezcla de disolventes (3:1). Para evitar la agregación de las nanopartículas sometemos a la disolución a un baño de ultrasonidos durante 30 minutos. Una vez extraída esta disolución del baño ultrasónico, mezclamos ambas

disoluciones para formar las disoluciones finales con porcentaje de nanopartículas elegido. Las concentraciones finales de Carbon Black fueron 0,1 wt.% y 0,5 wt.% en peso respecto la masa de PCL en la disolución.

Posteriormente, se carga 1 ml de solución polimérica en una jeringuilla con una aguja 21G. Una placa colectora formada por una placa de cobre recubierta de aluminio se fijó con un potencial negativo de 3 kV para asegurar que las fibras se recolecten correctamente. La punta de la aguja se fija a un potencial positivo y la jeringuilla es introducida en una máquina de caudal programable (NE-1000, New Era Pump Systems, Inc.) que mantendrá el flujo constante durante el experimento. El proceso se llevará a cabo en una campana cerrada a temperatura ambiente donde hemos colocado un deshumidificador con el fin de mantener la humedad en unos niveles que permitan el desarrollo correcto de la técnica. Una vez consumida la solución de la jeringuilla despegamos la fibra pegada en el colector con ayuda de unas pinzas quirúrgicas y la dejamos reposar varias horas para asegurarnos de la evaporación total del disolvente. El voltaje (V), el flujo (F) y la distancia (D) entre la punta de la aguja y el colector se fijarán para cada disolución con el fin de optimizar la fabricación de las fibras.

### 3.3. Proceso de espumado por disolución de gas

Una vez fabricadas las fibras por electrospinning se procede a su espumado por el método de espumado por disolución de gas. Como se ha expuesto en el apartado teórico este método no funciona en muestras con pequeño diámetro por ello es necesario utilizar barreras de difusión que dificulten la salida del gas del interior del polímero. La barrera de difusión se incorpora a las fibras mediante el recubrimiento de estas con polyvynil alcohol (PVOH). El recubrimiento se ha realizado mediante el proceso conocido como evaporación de solvente (solvent casting), para ello se ha preparado una disolución de alcohol polivinílico en agua destilada desionizada en una concentración del 5%. Posteriormente se ha estimado el espesor del film de polyvynil alcohol de manera que recubra toda la madeja de fibras, con un espesor de 300  $\mu\text{m}$  es suficiente teniendo en cuenta el tamaño de las muestras fabricadas. A partir de ese espesor se ha vertido el volumen necesario de disolución sobre las fibras colocadas en una placa Petri, y finalmente se ha dejado evaporar lentamente el solvente a temperatura ambiente hasta la formación del film de PVOH recubriendo las fibras. El aspecto de la membrana fibrosa después de recubrirla con un film de PVOH se puede observar en la Figura 8 (corte transversal del film).

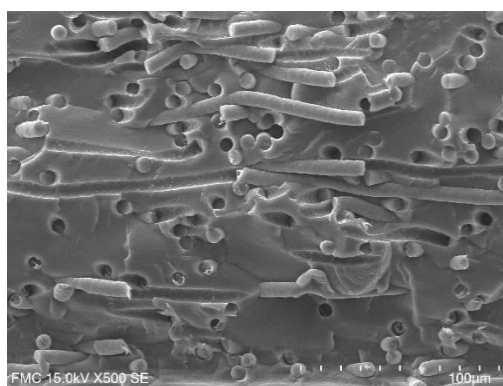


Figura 8: Film de PVOH recubriendo la membrana fibrosa (corte transversal del film).

Las muestras recubiertas de alcohol polivinílico se sometieron al método espumado por disolución de gas. Se utilizó una autoclave (modelo PARR 4760) suministrado por Parr Instrument Company (Moline, IL, EUA), utilizando CO<sub>2</sub> (dióxido de carbono de grado médico, 99,9% de pureza) controlada por una bomba de gas (modelo STF-10). La presión de saturación se fijó en 30 MPa y la temperatura en 45 °C [21]. Además, para asegurarnos de alcanzar la máxima saturación de gas en las fibras poliméricas, las muestras se mantuvieron en esas condiciones durante 24 horas. De acuerdo con lo descrito en el Desarrollo Teórico las fibras se han espumado siguiendo el proceso de espumado por disolución de gas en un paso, [21] es decir, sin ningún calentamiento adicional.

Una vez extraídas las fibras de la autoclave es necesaria la eliminación del PVOH, para asegurarnos de ello sometemos a las muestras a un baño ultrasónico en agua a temperatura ambiente durante un tiempo total de 90 minutos. El agua del baño se cambia cada 15 minutos con el fin de favorecer la disolución del PVOH y para que no se produzca un calentamiento del agua debido a los ultrasonidos capaz de degenerar las fibras.

### 3.4. Caracterización

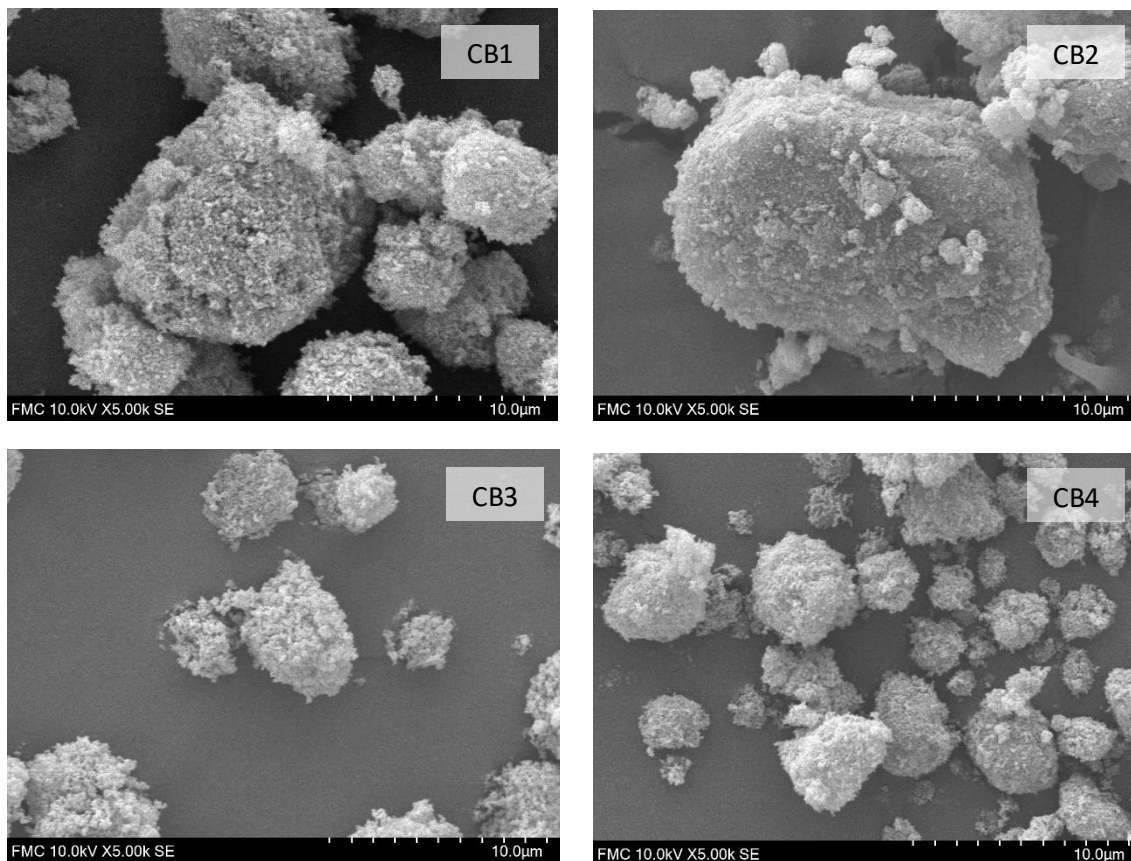
Como primera aproximación se utilizó un microscopio óptico (Microscope DM2500 M, Leica; Camera, EC3, Leica) para determinar el tamaño aproximado y la homogeneidad de las fibras.

La caracterización de las muestras se realizó mediante Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, Hitachi, flexSEM1000). Se estudió el diámetro de las muestras, así como la morfología superficial y la sección transversal. Para el estudio de la superficie de las fibras colocamos una pequeña muestra directamente en la placa metálica utilizada como soporte del microscopio. En el estudio de la sección transversal, utilizada para observar la presencia de fibras huecas, es necesario exponer la zona transversal de la madeja de fibras. Esta acción se llama fracturar las fibras. Con el objetivo de obtener fibras sin deformación, se introdujeron en nitrógeno líquido, y posteriormente con la ayuda de dos pinzas se fractura la muestra rápidamente. Estas muestras se colocan sobre los lados del soporte metálico de manera que el microscopio enfoque la sección fracturada. Para obtener imágenes con el SEM de buena calidad es necesario metalizar las muestras, para ello se recubren con una capa de partículas de oro de 10 nm de diámetro usando un pulverizador (modelo SDC 004, Balzers Union). Además, las imágenes SEM se utilizaron para comparar las muestras fabricadas antes y después del proceso de espumado. La distribución del diámetro de las fibras se obtuvo a partir de las micrografías SEM utilizando el software específico FIJI/ImageJ [67], donde se han medido para cada muestra unas 50 fibras individuales seleccionadas al azar.

El contenido de nanopartículas de Carbon Black de las muestras se determinó por Análisis Termogravimétrico (TGA). Se tomaron aproximadamente 5 mg de muestra y se sometió a una rampa de temperatura en un rango de 30 a 650 °C en una atmósfera de nitrógeno (N<sub>2</sub>) con un paso de 20 °C/min. Luego se aumentó la temperatura hasta 850 °C en una atmósfera de oxígeno para descomponer las partículas de Carbon Black. El equipo registra la pérdida de peso en función del aumento de la temperatura. En el termograma obtenido se evalúa la relación de peso-temperatura para cada uno de los componentes de la muestra. La pérdida de peso correspondiente al polímero (PCL) se corresponde con el rango de temperaturas de 350 °C a 550 °C y para las nanopartículas de Carbon Black con el rango de 650 °C a 850 °C.

## 4.Resultados

Con el fin de estudiar las diferencias en el tamaño y morfología de las nanopartículas, se han realizado imágenes SEM de cada tipo de Carbon Black. Estas imágenes se exponen en la Figura 8, en las que se pone de manifiesto la gran diferencia en los tamaños de los agregados, lo que influirá en la facilidad de llevar a cabo el proceso de electrospinning.



*Figura 9: Imágenes SEM de las distintas nanopartículas de Carbon Black, en orden, CB1 (Regal 400R), CB2 (Monach1300), CB3 (MogulE) y CB4 (Mogul L).*

Con el fin de organizar las fibras fabricadas hemos otorgado un código cuyo primer término referencia la concentración de nanopartículas, el segundo el tipo de Carbon Black utilizado y el tercero, el número de la muestra fabricada con los dos primeros números iguales. Por ejemplo, el código 0,1-2-3 corresponde a la tercera muestra fabricada con una concentración del 0,1 wt.% de Carbon Black del tipo 2 (CB2). La información sobre las fibras fabricadas se adjunta en la Tabla 2, donde se han ordenado según su fecha de fabricación.

Tabla 2: Parámetros de electrospinning de las fibras fabricadas siendo: voltaje (V), distancia (D), flujo (F), temperatura (T) y humedad (H).

Código	PCL (wt.\%)	Carga (wt. %)	Parámetros				
			V(KV)	D (cm)	F (mL / h)	T(°C)	H (%)
0,1-1-1	10	0.1	15.1	15	0.6	21	40
0,1-1-2	10	0.1	15.1	15	0.6	22	40
0,1-2-1	10	0.1	16.3	15	0.4	21.5	51
0,1-3-1	10	0.1	16.3	15	0.4	21.8	49
0,1-2-3	10	0.1	13.9	15	0.5	24.3	28
0,1-4-1	10	0.1	14.5	19	0.5	23	36
0,1-2-2	10	0.1	15.5	15	0.5	24.6	25
0,1-4-2	10	0.1	13.9	15	0.6	24.6	32
0,1-4-3	10	0.1	14.1	17	0.6	24.6	33
0,1-3-2	10	0.1	13.5	16	0.6	21.6	32
0,1-3-3	10	0.1	14.5	19	0.5	22.7	32
0,1-1-3	10	0.1	14.9	19	0.5	21	33
0,1-4-4	10	0.1	13.9	15	0.4	23.1	36
0,1-2-3	10	0.1	14.1	17	0.4	21.9	32
0,5-2-1	10	0.5	17.5	18	0.7	20	30
0,1-4-5	10	0.1	13.9	15	0.4	23.1	36
0,5-2-2	10	0.5	17.5	18	0.7	20.9	31
0,5-4-1	10	0.5	17.5	18	0.7	21	30
0,5-4-2	10	0.5	17	18	0.7	19	29
0-0-1	10	0	17	20	0.6	20	30
0,5-3-1	10	0.5	17	18	0.7	23.7	41
0,5-1-1	10	0.5	17	18	0.7	24.5	39
0-0-2	10	0	17	18	0.6	23.7	49

Debido al cambio entre las viscosidades de las diferentes soluciones, durante el proceso de electrospinning fue necesario cambiar los parámetros de fabricación para cada tipo de fibras, es decir, fibras con la misma concentración y tipo de Carbon Black, todas ellas se exponen en la Tabla 2. Con la incorporación de nanopartículas de Carbon Black se ha aumentado la viscosidad de la solución polimérica, que como se mencionó en la introducción tiene un efecto de gran importancia en la morfología de las fibras fabricadas [27]. Por lo tanto, la adicción de Carbon Black ha hecho que la solución polimérica sobrepase en nivel de viscosidad óptimo conseguido en la solución de PCL puro, lo que provocaba un taponamiento constante de la aguja y producía gran cantidad de defectos e inhomogeneidad en las fibras. En las muestras con contenido de nanopartículas de CB1 y CB2 se observaron mayores contratiempos para llevar a cabo el proceso de electrospinning, esto se debe a que los agregados que forman tienen mayor tamaño en comparación con CB3 y CB4 (Figura 9). El tiempo de dispersión de las nanopartículas en el baño ultrasónico fue el mismo para todas las disoluciones, por lo que estas nanopartículas con agregados de mayor tamaño no se dispersaron correctamente. Además, las fibras fabricadas con una humedad superior al 35% presentan gran cantidad de defectos y baja homogeneidad por lo que han sido descartadas, esto se debe a que una humedad elevada retrasa la solidificación de las fibras, por lo que pueden llegar al colector húmedas, además las cargas superficiales

en el hilo se descargan en moléculas de agua suspendidas disminuyendo el efecto del campo eléctrico [55]. Tras la optimización de los parámetros de procesamiento fuimos capaces de obtener fibras con bastante homogeneidad y sin apenas defectos, las cuales se han seleccionado para someterlas al proceso de espumado por disolución de gas y posteriormente estudiar su morfología y diámetro promedio mediante SEM antes y después del espumado. Las fibras seleccionadas se exponen en la Tabla 3, donde aparecen los parámetros de electrospinning.

Tabla 3: Fibras seleccionadas para llevar a cabo el estudio de su morfología y de su diámetro siendo: voltaje (V), distancia (D), flujo (F), temperatura (T) y humedad (H).

Código	PCL (wt. \%)	Carga (wt. %)	Parámetros				
			V(KV)	D (cm)	F (mL / h)	T(°C)	H (%)
0-pcl	10	0	17	20	0.6	20	30
0,1-1-3	10	0.1	14.9	19	0.5	21	33
0,1-2-2	10	0.1	15.5	15	0.5	24.6	25
0,1-3-3	10	0.1	14.5	19	0.5	22.7	32
0,1-4-2	10	0.1	13.9	15	0.6	24.6	32
0,5-2-1	10	0.5	17.5	18	0.7	20	30
0,5-4-1	10	0.5	17.5	18	0.7	21	30

Mediante análisis termogravimétrico (TGA) se ha estudiado la concentración de Carbon Black en las fibras fabricadas. En la Figura 10 se expone un termograma en el que la muestra 0,5-4-1 se ha calentado progresivamente hasta los 850 °C, en él se observa una gran pérdida de masa en el rango de 350 °C a 550 °C correspondiente al PCL, además se observa otra pequeña pérdida de peso entre las temperaturas 630 °C y 680 °C, que se debe a la descomposición de las nanopartículas de Carbon Black. Hay que tener en cuenta que para este estudio los porcentajes que se fabricaron (0,1 wt.% o del 0,5 wt.%) son muy bajos y entran en el rango de error del experimento. Por lo tanto, aunque no se pueda calcular con precisión la concentración de nanopartículas en las fibras, este método nos garantiza la presencia de Carbon Black. Mediante la derivada de la pérdida de masa podemos asegurar con claridad la presencia de nanopartículas, las gráficas de las derivadas se presentan a la derecha en la Figura 10, donde se ha seleccionado la temperatura de acuerdo con el rango de descomposición del PCL y del Carbon Black (300 °C- 750 °C). En esta ampliación se han colocado tres imágenes una para cada concentración, es decir, una de PCL puro, otra de 0,1 wt.% y otra de 0,5 wt.%, ambas para CB4. En ellas se puede observar como la pérdida de masa correspondiente a los Carbon Black (entre 630 °C y 680 °C) aumenta según aumentamos la concentración de nanopartículas en la muestra. En la muestra 0-PCL no se aprecia un pico en la derivada entre las temperaturas 630 °C y 680 °C, en cambio en las muestras con concentraciones 0,1 wt.% y 0,5 wt.% aparece un pico en el rango de temperaturas mencionado, siendo de mayor tamaño el correspondiente a la muestra con 0,5 wt.%.

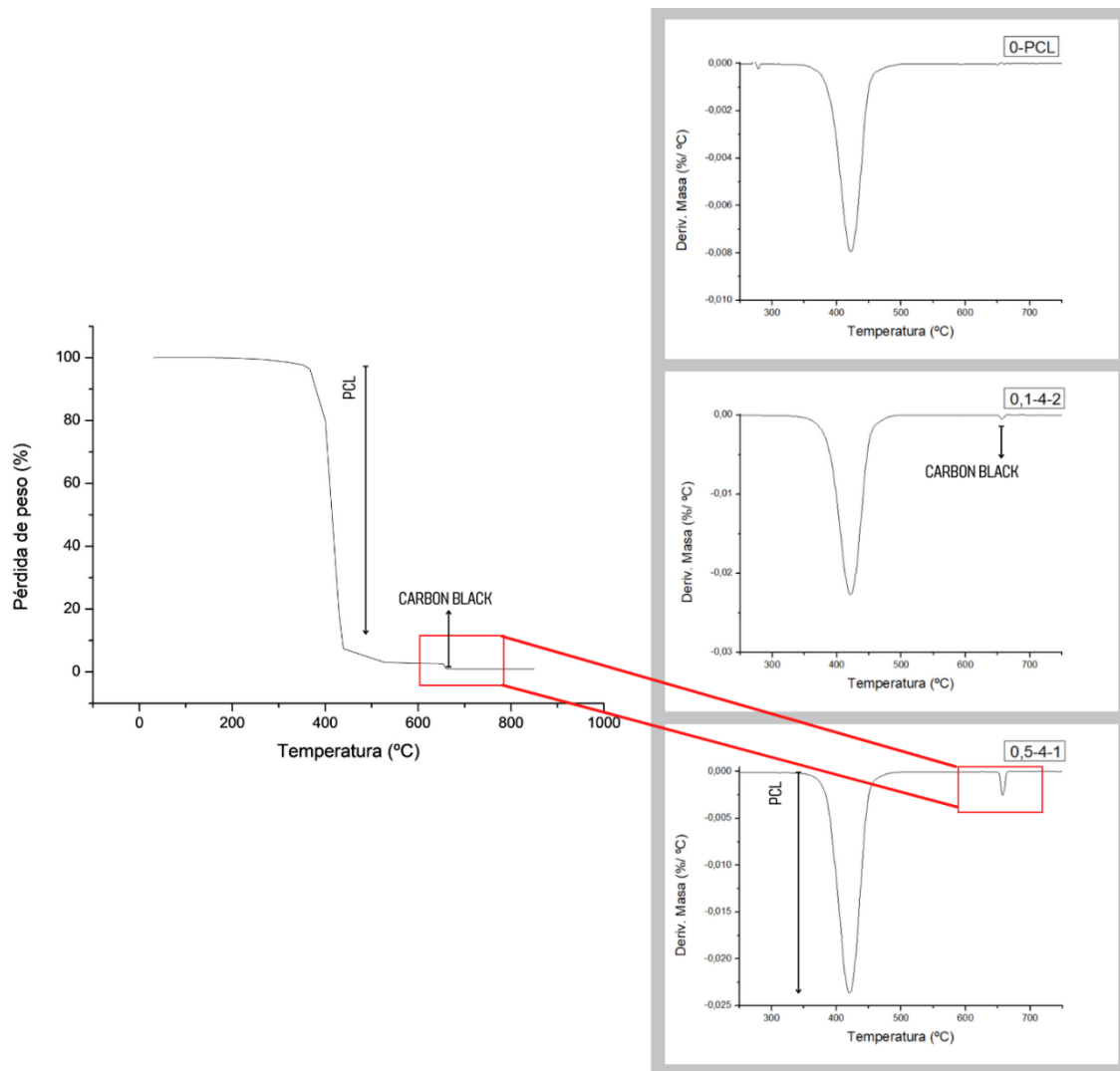


Figura 10: A la izquierda se representa un termograma realizado mediante análisis termogravimétrico (TGA) de la muestra 0,5-4-1, a derecha se ha representado la derivada de la pérdida de masa, para cada concentración (0 wt.%, 0,1 wt.% y 0,5 wt.%).

Para el estudio del diámetro mediante SEM se han seleccionado distintas zonas de la muestra con el fin de realizar un estudio estadístico más preciso. A continuación, desde la Figura 11 hasta la Figura 17, se expondrán las distintas fibras, donde se han colocado las imágenes SEM de las fibras sólidas, en la parte superior y de las fibras espumadas, en la parte inferior. Además, se han dispuesto los histogramas en los que se muestra la distribución de diámetros a la derecha de la imagen SEM correspondiente.

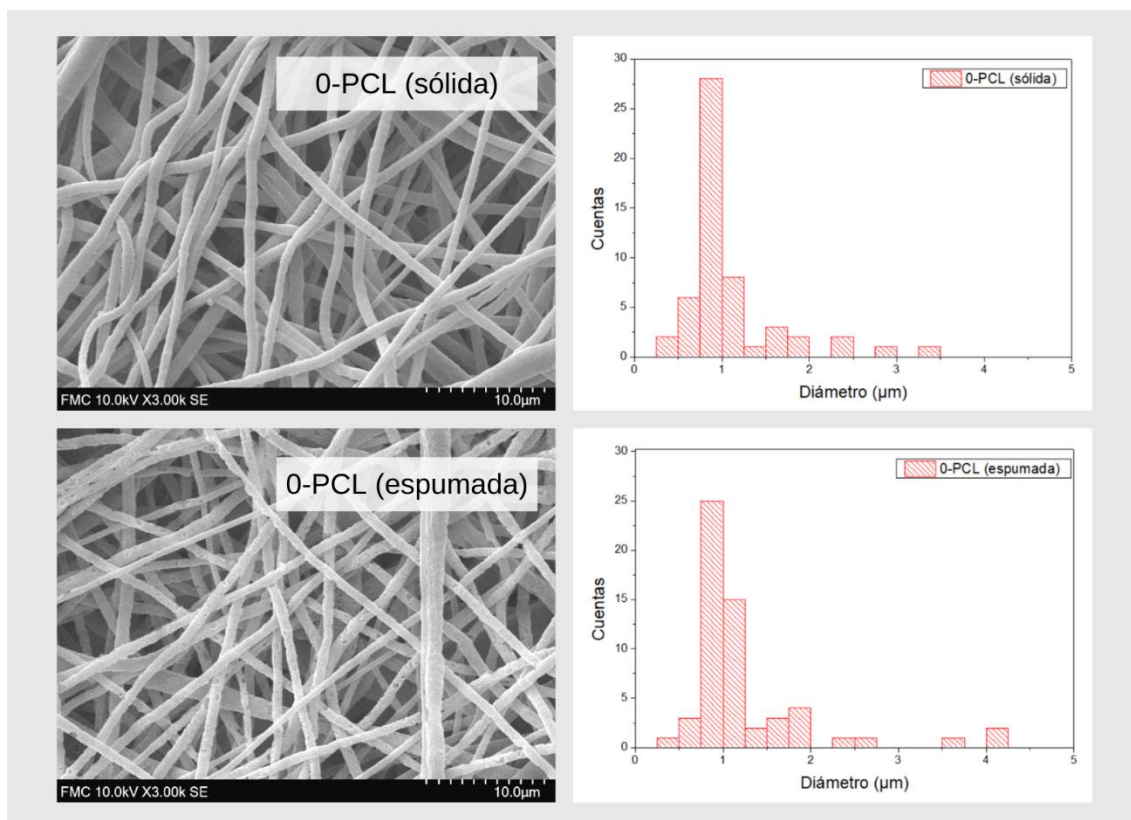


Figura 11: Imágenes de SEM de las fibras con código 0-pcl: sin espumar (arriba) y espumadas (abajo). A la derecha de cada imagen se muestra su histograma correspondiente.

La muestra sin concentración de nanopartículas (0-PCL) fue la más fácil de fabricar mediante electrospinning, esto se debe a que la solución polimérica precursora tenía la viscosidad adecuada para llevar a cabo el proceso, como se ha demostrado en otros estudios [21][27]. Se elaboró una membrana fibrosa con alta homogeneidad con un diámetro promedio de  $1.09 \pm 0.59 \mu\text{m}$ , además se pueden comprobar que las fibras poseen una superficie bastante lisa. Después de llevar a cabo su espumado se observa la formación de pequeños poros en la superficie de las fibras y un diámetro promedio de  $1.28 \pm 0.76 \mu\text{m}$ , lo que representa un aumento del 17%. La distribución de diámetros se observa en la Figura 11. La morfología interna de las fibras no se puede observar mediante estas imágenes, por lo que en la siguiente sección se estudiará mediante imágenes SEM de la sección transversal.



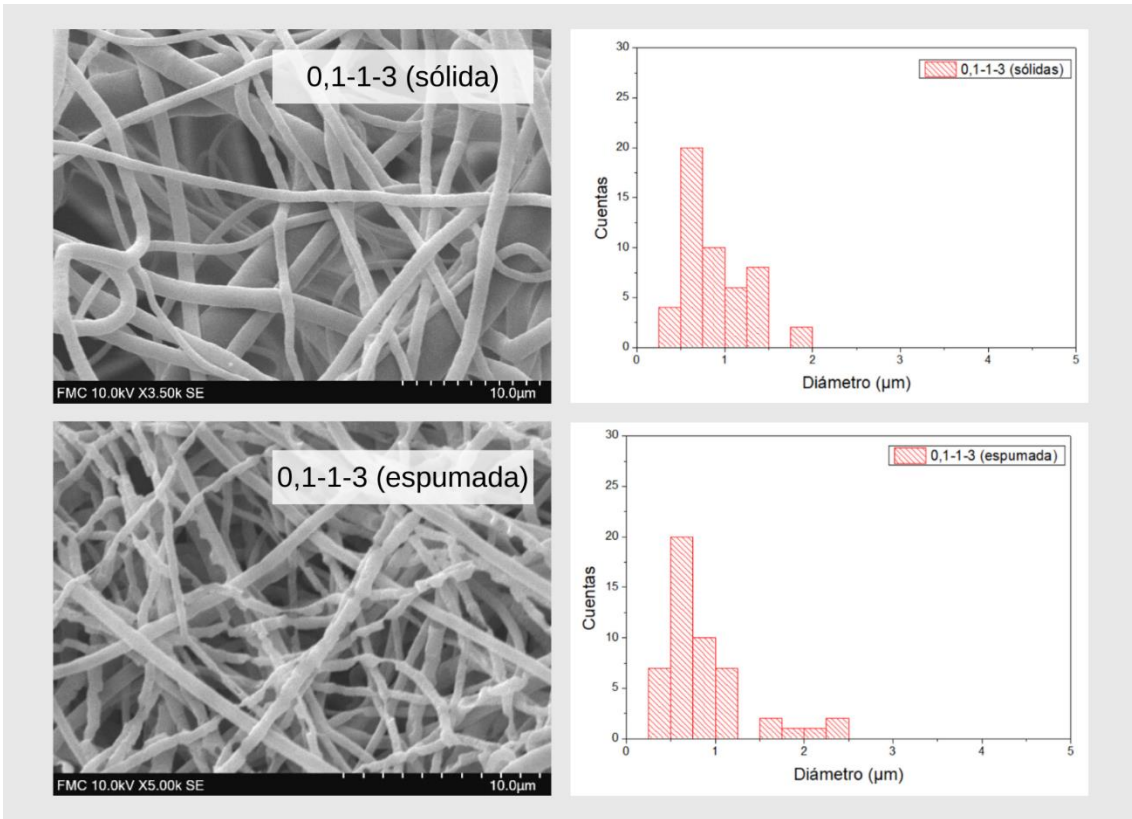


Figura 12: Imágenes de SEM de las fibras con código 0,1-1-3: sin espumar (arriba) y espumadas (abajo). A la derecha de cada imagen se muestra su histograma correspondiente.

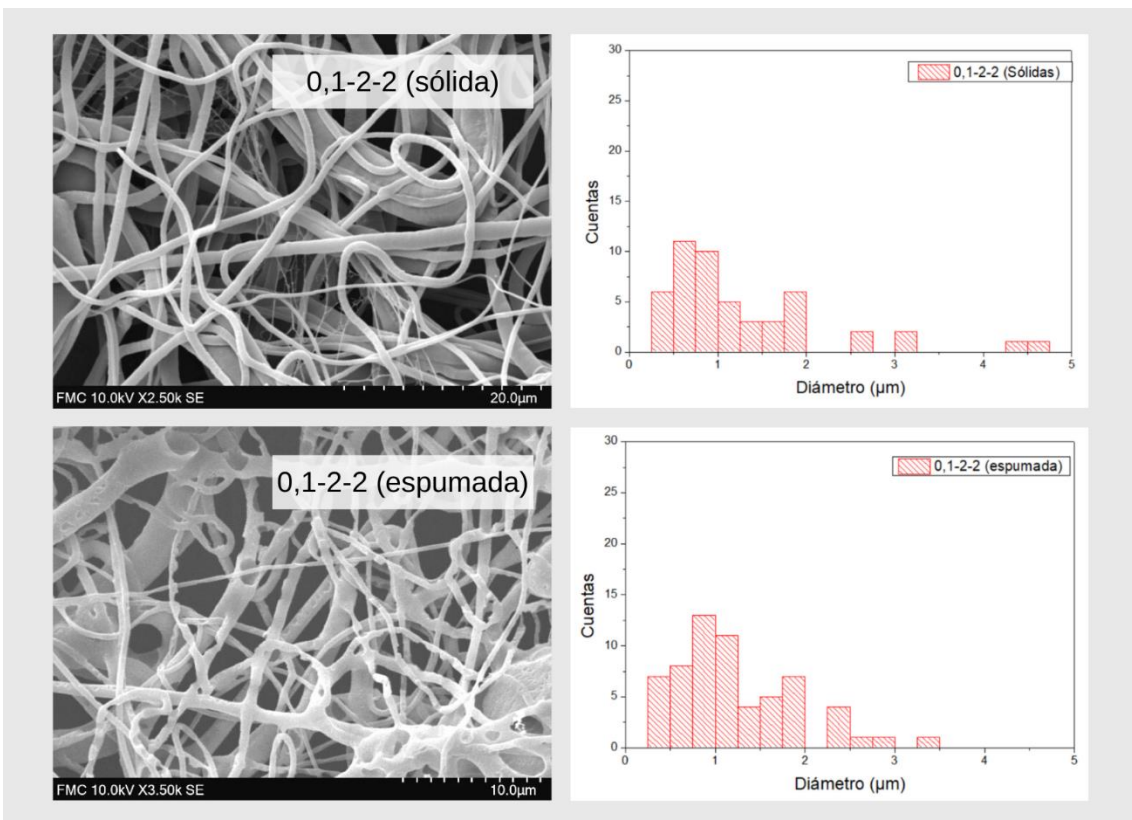


Figura 13: Imágenes de SEM de las fibras con código 0,2-2-2: sin espumar (arriba) y espumadas (abajo). A la derecha de cada imagen se muestra su histograma correspondiente.

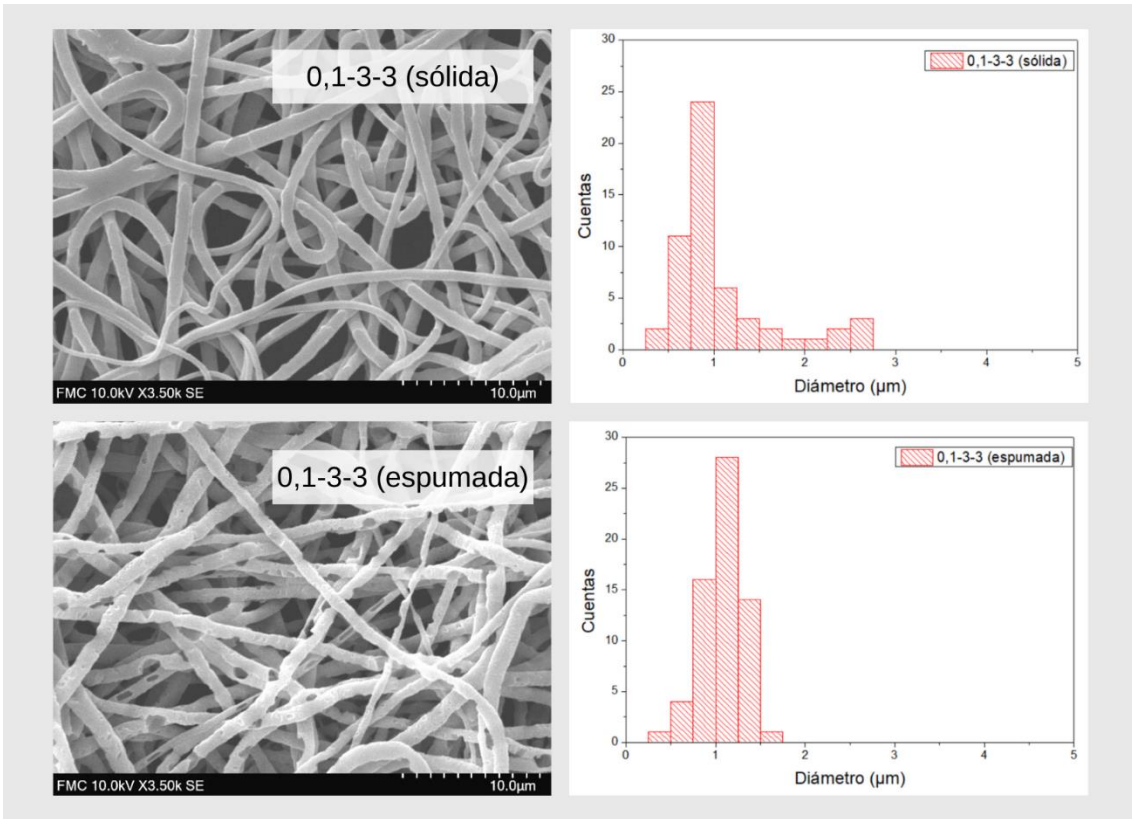


Figura 14: Imágenes de SEM de las fibras con código 0,3-3-3: sin espumar (arriba) y espumadas (abajo). A la derecha de cada imagen se muestra su histograma correspondiente.

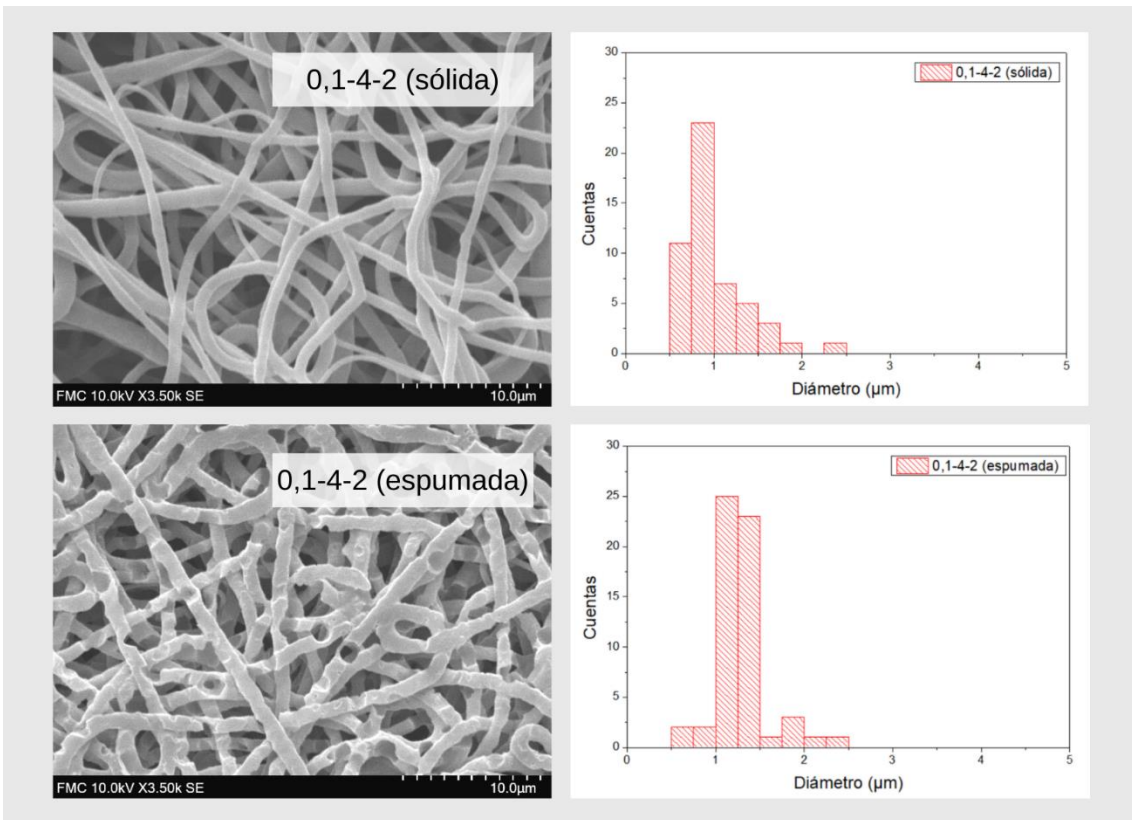
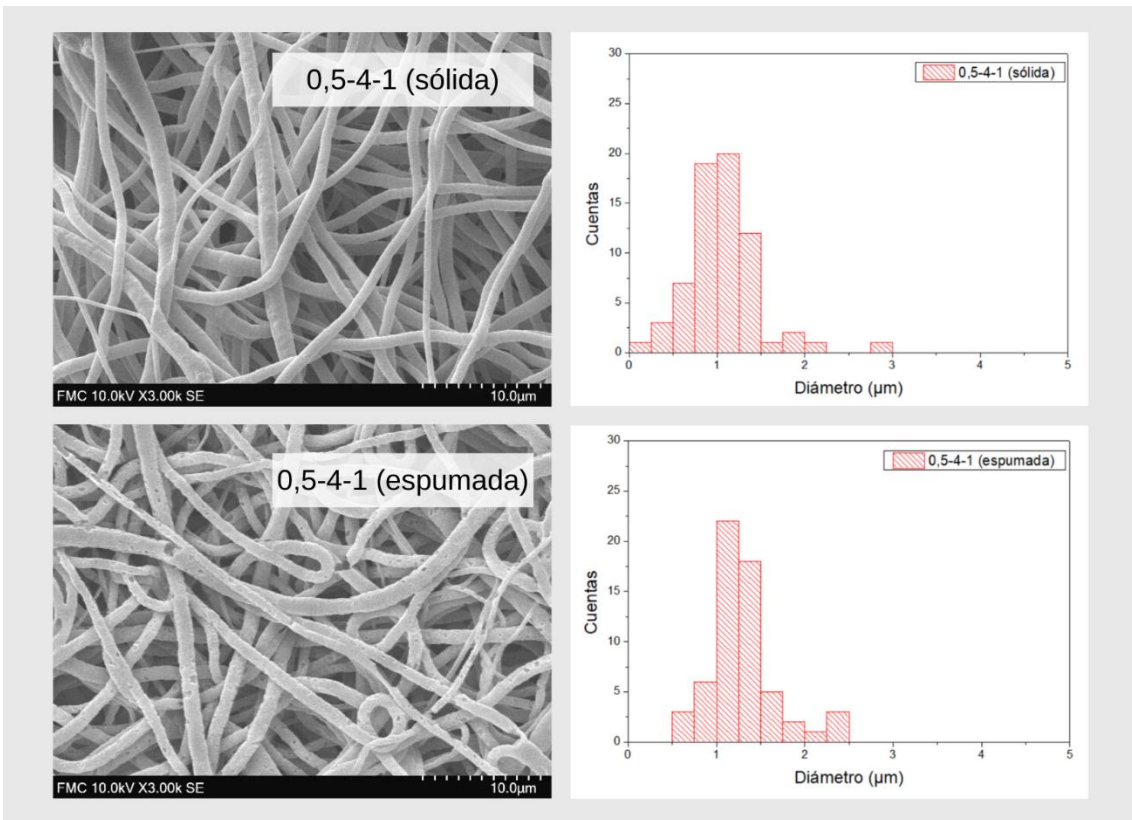
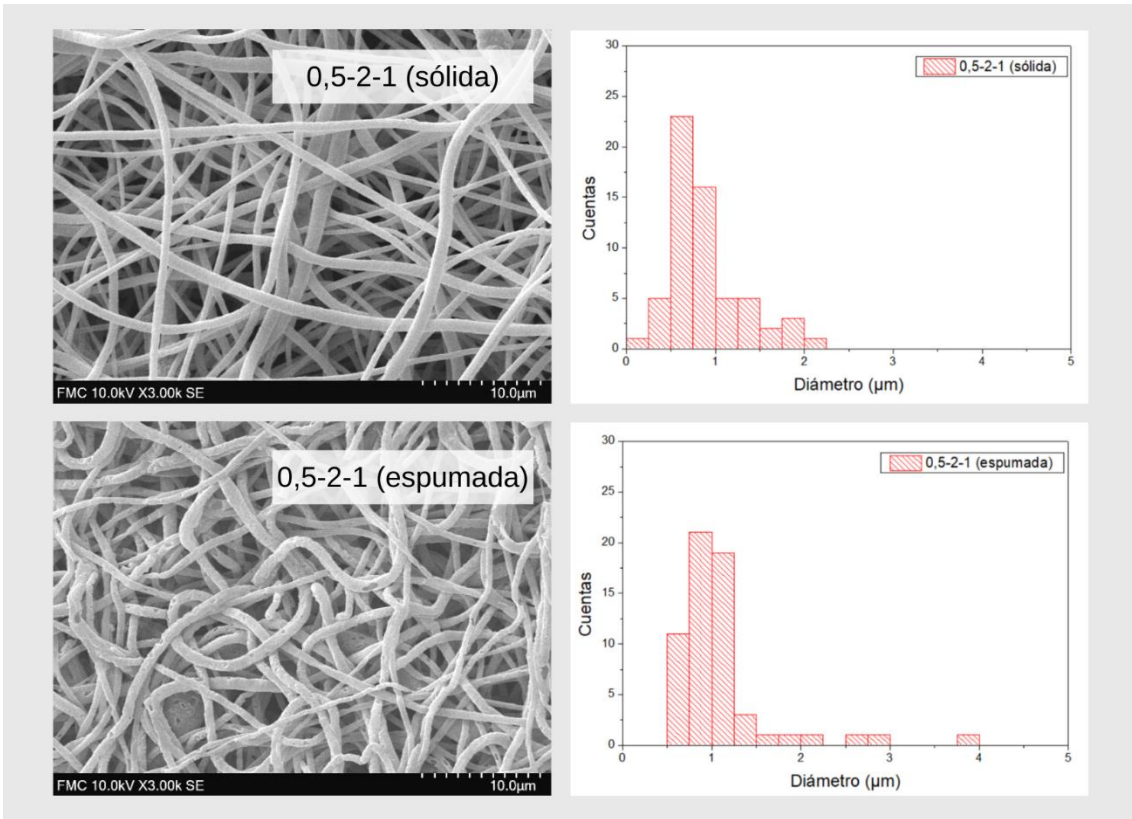


Figura 15: Imágenes de SEM de las fibras con código 0,4-4-2: sin espumar (arriba) y espumadas (abajo). A la derecha de cada imagen se muestra su histograma correspondiente.

Se estudiaron muestras con concentración de 0,1 wt.% para los cuatro tipos de nanopartículas, las cuales presentaron alta homogeneidad exceptuando las que contienen nanopartículas CB2, con código 0,2-2-2 que contienen gran cantidad de defectos y una amplia distribución en el diámetro. Esta membrana fibrosa defectuosa puede deberse a que las partículas CB2 son las que tienen mayor tamaño de agregado, además si nos fijamos en los parámetros de electrospinning, presentados en la Tabla 2, podemos observar una temperatura de 24,6 °C y una humedad baja del 25%, esta combinación conlleva una evaporación excesivamente rápida del solvente provocando un taponamiento constante de la aguja y un alargamiento a veces insuficiente de las fibras. Los diámetros en orden del número de Carbon Black (Tabla 4) son  $0.89 \pm 0.36 \mu\text{m}$  (PCL+ CB1),  $1.26 \pm 0.94 \mu\text{m}$  (PCL+ CB2),  $1.07 \pm 0.55 \mu\text{m}$  (PCL+ CB3) y  $1.00 \pm 0.34 \mu\text{m}$  (PCL+ CB4), donde se puede observar que estas poseen una distribución más estrecha en los diámetros que las fibras de PCL puro ( $1.09 \pm 0,59 \mu\text{m}$ ), lo cual se puede deber al aumento de la conductividad en la solución polimérica. También se observan superficies lisas en todas las fibras sólidas.

Después del proceso de espumado la morfología de las muestras cambia. En la superficie de las fibras se observan poros de gran tamaño. Aunque era de esperar que el diámetro de las fibras tras el proceso de espumado aumentara, no fue así. El diámetro promedio solo ha aumentado para la muestra con contenido de CB4, donde el diámetro pasa a  $1.29 \pm 0.30 \mu\text{m}$ , lo que representa un aumento del 29%. Esto es debido a la dinámica de formación y crecimiento de la fase gaseosa, en aquellos casos en los que se crean numerosas conexiones entre la parte interna y externa de las fibras, la presión de gas se pierde rápidamente reduciendo la posibilidad de que exista una expansión volumétrica global de la fibra. Por el contrario, en ausencia de ese tipo de conexiones la fase gaseosa permanece en el interior de las fibras manteniéndose la presión interna y promoviendo la expansión volumétrica global. Las diferencias en el comportamiento podrían deberse a cambios en el comportamiento viscoelástico de la fase polimérica en presencia del gas disuelto debido a el mayor o menor contenido de cargas.



La concentración de 0,5 wt.% de nanopartículas solo se estudió con los CB2 y CB4 (Figura 16 y 17), elegimos estos dos tipos de nanopartículas con el objetivo de estudiar cómo afecta el aumento de la concentración en las fibras con mayor y menor homogeneidad al 0,1 wt.%. Comparando los parámetros de electrospinning representados en la Tabla 3 vemos como ha sido necesario aumentar el voltaje aplicado, esto ha sido inevitable para contrarrestar el aumento de la viscosidad de la solución polimérica debido a la adición de nanopartículas. El diámetro promedio de las muestras con 0,5 wt.% para CB2 y CB4 es de  $0.89 \pm 0.41 \mu\text{m}$  y  $1.07 \pm 0.42 \mu\text{m}$  respectivamente, además se aprecia como las fibras con contenido en CB2 poseen una gran homogeneidad por lo que se concluye que los defectos de la muestra con concentración 0,1 wt.% de CB2 se deben a los parámetros ambientales con los que se llevó a cabo la fabricación de las fibras y a la mala dispersión de estas en la solución polimérica. Tras el proceso de espumado por disolución de gas se observan fibras con gran porosidad superficial formada por poros de pequeño tamaño, lo que no altera la morfología global de las fibras, también podemos percibir como estas están más retorcidas formando una membrana con mayor entrelazamiento. Además, obtuvimos unos diámetros promedio de  $1.09 \pm 0.58 \mu\text{m}$  y  $1.29 \pm 0.38 \mu\text{m}$ , lo que proporciona un aumento del 23% y 21% en las muestras con concentraciones de CB2 y CB4 respectivamente (Tabla 4).

En general, podemos observar unas membranas fibrosas con una distribución bastante homogénea y sin defectos en la mayoría de las muestras estudiadas. Las fibras fabricadas presentan un diámetro promedio en el rango de  $0.9 \mu\text{m}$  a  $1.3 \mu\text{m}$ . La muestra 0,1-2-2 ha sido la única donde se puede observar un rango muy amplio de diámetros con una gran cantidad de defectos. Además, se ha notado como las fibras sólidas no presentan porosidad superficial apreciable mientras que las fibras espumadas presentan porosidad superficial. En la Tabla 4 se muestran todos los diámetros promedios de las fibras seleccionadas.

A falta de analizar la morfología interna de las fibras, solo analizando la morfología superficial, podemos llegar a la conclusión de que el proceso de espumado por disolución de gas ha cambiado la morfología de las fibras, donde se ha visto mejorada la relación superficie-volumen debido a la presencia de poros y/o huecos. Por lo tanto, se ha comprobado el funcionamiento de la barrera de difusión de gases en fibras poliméricas en el rango del nanómetro. También hemos podido distinguir dos tipos de fibras espumadas, en unas no ha existido una expansión volumétrica global y presentan poros superficiales de gran tamaño, en cambio en el resto se ha observado una expansión entre el 15% y el 25%. Para estudiar estas diferencias habría que hacer un estudio de la dispersión de las partículas en el interior de la matriz polimérica mediante técnicas complejas como la interferometría, con técnicas de diferencias de fase en tomografía de alta resolución, generalmente solo disponible en instalaciones tipo sincrotrón.

Tabla 4: Diámetros de las muestras estudiadas.

Código	Media diámetro ( $\mu\text{m}$ )	Desviación típica ( $\mu\text{m}$ )	Desviación relativa (%)
0-PCL (sólida)	1.09	0.57	53
0-PCL(espumada)	1.28	0.76	60
0,1-1-3(sólida)	0.89	0.36	40
0,1-1-3(espumada)	0.87	0.47	55
0,1-2-2(sólida)	1.26	0.94	74
0,1-2-2(espumada)	1.24	0.67	54
0,1-3-3(sólida)	1.07	0.55	51
0,1-3-3(espumada)	1.08	0.22	20
0,1-4-2(sólida)	1.00	0.34	34
0,1-4-2(espumada)	1.29	0.30	23
0,5-2-1(sólida)	0.89	0.41	46
0,5-2-1(espumada)	1.09	0.58	53
0,5-4-1(sólida)	1.07	0.42	38
0,5-4-1(espumada)	1.29	0.38	29

A partir de las imágenes SEM de las secciones transversales estudiamos la morfología en el interior de las fibras. En todas las muestras se observa la presencia de fibras huecas tras el proceso de espumado por disolución de gas. En la Figura 17 se observa el corte transversal de fibras de PCL puras donde se aprecia un gran número de fibras huecas.

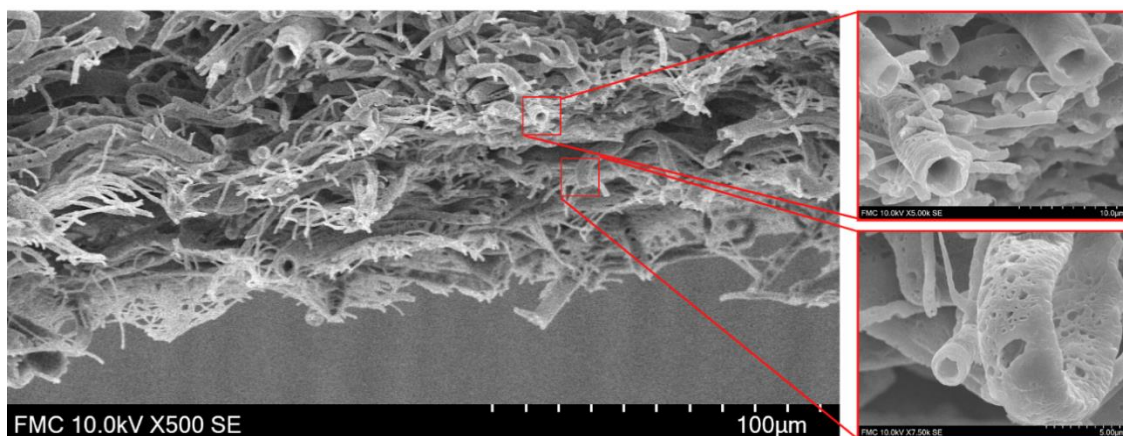


Figura 17: : Imágenes transversales de SEM de la muestra 0-pcl espumada, buscando fibras huecas.

A continuación, presentamos imágenes SEM de fibras huecas seleccionadas en cada muestra, esta recopilación se puede observar en la Figura 18. Aunque en todas las muestras se pueden encontrar fibras huecas, podemos observar varias morfologías en las fibras espumadas, por ejemplo, en la Figura 18(c y e) se aprecian pocas fibras

ahuecadas totalmente y estas presentan grandes poros superficiales. Además, en la Figura 18(a, b, d, f y g) se observa con claridad que las fibras con un diámetro comprendido entre los 2  $\mu\text{m}$  y 4  $\mu\text{m}$  se han ahuecado por completo. La formación de fibras huecas con un diámetro inferior a la micra es el resultado más interesante del actual trabajo, estas estructuras se muestran en la Figura 18(b y d), correspondientes a fibras con una concentración de nanopartículas del 0,1 wt.%, en estas muestras se han medido fibras huecas con un diámetro desde los 0,70  $\mu\text{m}$ . El único estudio precedente en el que se ha espumado mediante el proceso de espumado por disolución de gas fibras poliméricas fabricadas por electrospinning, realizado por Suset Barroso-Solares et al.[21], en el que se notificó la aparición de fibras huecas de un diámetro de alrededor de  $11.0 \pm 1.3 \mu\text{m}$ . Además en dicho trabajo se ha estudiado la morfología de las fibras espumadas mediante espumado por disolución de gas en uno y dos pasos, obteniendo fibras huecas con porosidad superficial en el de un solo paso y fibras huecas lisas en el de dos pasos [21]. Como resultado diferencial con el anterior trabajo, en esta investigación hemos comprobado que el proceso de espumado en un solo paso crea fibras huecas con gran porosidad superficial también en fibras con diámetros por debajo de la micra. Por lo tanto, podemos concluir que la barrera de difusión de gases permite espumar fibras en el rango nanométrico y que la adicción de cargas (Carbon Black en este caso) no supone un obstáculo para el espumado.

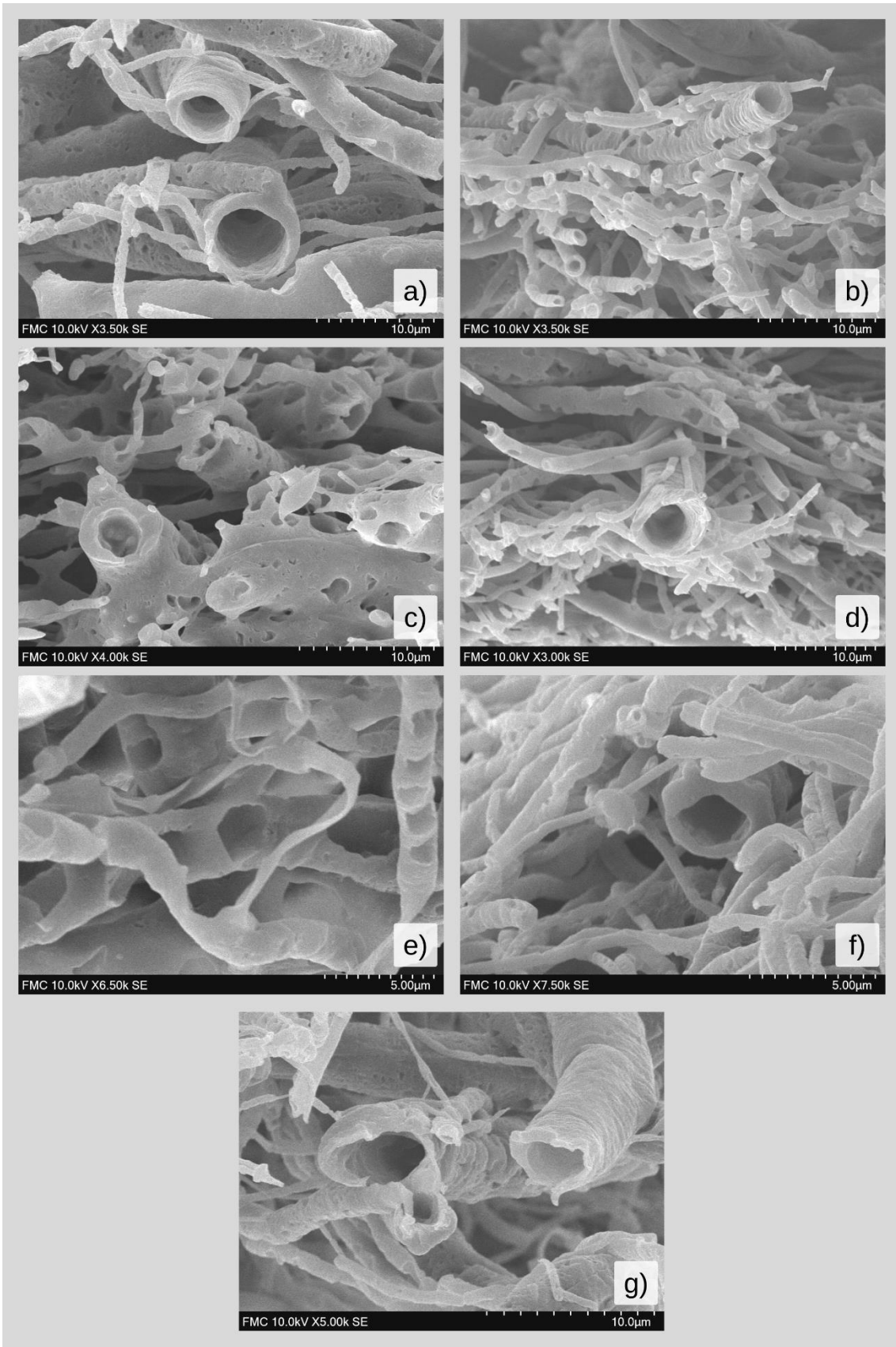


Figura 18: Imágenes transversales de SEM de las fibras espumadas, mostrándose fibras huecas en las: a) 0-PCL, b) 0,1-1-3, c) 0,1-2-2, d) 0,1-3-3, e) 0,1-4-2, f) 0,5-2-1, g) 0,5-4-1.



## Conclusión

En el actual trabajo se ha logrado con éxito fabricar mediante la técnica de electrospinning fibras de Policaprolactona (PCL) con nanopartículas de Carbon Black en varias concentraciones (0,1 wt.% y 0,5 wt.%). También se han preparado fibras de PCL puras a modo de comparación. Los parámetros de electrospinning fueron seleccionados adecuadamente para hacer frente al aumento de la viscosidad producida por la adicción de nanopartículas de Carbon Black en la solución polimérica, así fue posible la obtención de fibras homogéneas y sin defectos.

La presencia de Carbon Black se ha comprobado mediante análisis termogravimétrico (TGA). Además, los distintos tipos de Carbon Black se han estudiado mediante SEM, donde se ha podido apreciar los distintos tamaños de agregados para cada nanopartícula.

Las fibras homogéneas seleccionadas tras su fabricación por electrospinning, se han espumado mediante el proceso de espumado por disolución de gas en un solo paso, donde ha sido necesaria la utilización de una barrera de difusión de gases de alcohol-polivinílico (PVOH), sin la cual no es posible el espumado de muestras de tan pequeño espesor.

El análisis de la morfología de las fibras, así como del diámetro promedio, antes y después del espumado, se llevó a cabo mediante imágenes SEM. Después del espumado se ha obtenido fibras con gran cantidad de poros en su superficie y mejorando su relación superficie-volumen. Las fibras han alcanzado incrementos en su diámetro entre un 15% y un 25% en los mejores casos.

La morfología interna de las fibras fue estudiada mediante SEM transversal, a partir de dichas micrografías se observaron fibras huecas en todas las muestras espumadas. Además, se obtuvo exitosamente fibras huecas de diámetro inferior al micrómetro lo que supone el resultado más interesante del actual trabajo.

Por lo tanto, podemos concluir que se ha espumado con éxito fibras de PCL dopadas con nanopartículas de Carbon Black mediante el proceso de espumado de disolución de gas, lo que no hubiera sido posible sin la barrera de difusión de gases de PVOH. Además, hemos comprobado que la adicción de nanopartículas de Carbon Black no supone un obstáculo para el espumado.

En el actual trabajo, he aplicado conocimientos adquiridos a lo largo del grado en un proyecto de investigación real, donde me he familiarizado con la dinámica de trabajo de un grupo de investigación y he aprendido como la colaboración entre investigadores, técnicos de laboratorio y alumnos permite crear proyectos desde su planteamiento hasta el desarrollo de un artículo científico. También, he comprendido las fases de un proyecto científico y como han de superarse distintos contratiempos que surgen en el desarrollo de un proyecto. Además, he aprendido el funcionamiento de diferentes técnicas de fabricación y caracterización de materiales, los cuales no había utilizado hasta la fecha.

## Bibliografía

- [1] M. Mirjalili, S. Zohoori, Review for application of electrospinning and electrospun nanofibers technology in textile industry, *J. Nanostructure Chem.* 6 (2016) 207–213. <https://doi.org/10.1007/s40097-016-0189-y>.
- [2] Z.M. Huang, Y.Z. Zhang, M. Kotaki, S. Ramakrishna, A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites, *Compos. Sci. Technol.* 63 (2003) 2223–2253. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(03\)00178-7](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(03)00178-7).
- [3] A. Greiner, J.H. Wendorff, Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 46 (2007) 5670–5703. <https://doi.org/10.1002/anie.200604646>.
- [4] S. V. Fridrikh, J.H. Yu, M.P. Brenner, G.C. Rutledge, Controlling the Fiber Diameter during Electrospinning, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.90.144502>.
- [5] A. Kulkarni, V.A. Bambole, P.A. Mahanwar, Electrospinning of Polymers, Their Modeling and Applications, *Polym. - Plast. Technol. Eng.* 49 (2010) 427–441. <https://doi.org/10.1080/03602550903414019>.
- [6] J. Xue, T. Wu, Y. Dai, Y. Xia, Electrospinning and electrospun nanofibers: Methods, materials, and applications, *Chem. Rev.* 119 (2019) 5298–5415. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00593>.
- [7] Q.P. Pham, U. Sharma, A.G. Mikos, Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: A review, *Tissue Eng.* 12 (2006) 1197–1211. <https://doi.org/10.1089/ten.2006.12.1197>.
- [8] S. Barroso-Solares, J. Pinto, G. Nanni, D. Fragouli, A. Athanassiou, Enhanced oil removal from water in oil stable emulsions using electrospun nanocomposite fiber mats, *RSC Adv.* 8 (2018) 7641–7650. <https://doi.org/10.1039/c7ra12646h>.
- [9] M. Bassyouni, M.H. Abdel-Aziz, M.S. Zoromba, S.M.S. Abdel-Hamid, E. Drioli, A review of polymeric nanocomposite membranes for water purification, *J. Ind. Eng. Chem.* 73 (2019) 19–46. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.01.045>.
- [10] J. Cheng, X. You, H. Li, J. Zhou, Z. Lin, D. Wu, C. Liu, Z. Cao, H. Pu, Laser irradiation method to prepare polyethylene porous fiber membrane with ultrahigh xylene gas filtration capacity, *J. Hazard. Mater.* 407 (2021) 124395. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124395>.
- [11] M. Icmp-, M.K. Tiwari, A.L. Yarin, C.M. Megaridis, *MSEC \_ ICM & P2008-72475*, (2014) 1–5.
- [12] S. Jiang, Y. Chen, G. Duan, C. Mei, A. Greiner, S. Agarwal, Electrospun nanofiber reinforced composites: A review, *Polym. Chem.* 9 (2018) 2685–2720. <https://doi.org/10.1039/c8py00378e>.
- [13] T. Senthil Muthu Kumar, K. Senthil Kumar, N. Rajini, S. Siengchin, N. Ayrilmis, A. Varada Rajulu, A comprehensive review of electrospun nanofibers: Food and packaging perspective, *Compos. Part B Eng.* 175 (2019) 107074. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107074>.
- [14] V. Pillay, C. Dott, Y.E. Choonara, C. Tyagi, L. Tomar, P. Kumar, L.C. Du Toit, V.M.K. Ndesendo, A review of the effect of processing variables on the fabrication of electrospun nanofibers for drug delivery applications, *J. Nanomater.* 2013 (2013).

<https://doi.org/10.1155/2013/789289>.

- [15] S.F. Chou, K.A. Woodrow, Relationships between mechanical properties and drug release from electrospun fibers of PCL and PLGA blends, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 65 (2017) 724–733. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.09.004>.
- [16] Z.X. Meng, W. Zheng, L. Li, Y.F. Zheng, Fabrication and characterization of three-dimensional nanofiber membrane of PCL-MWCNTs by electrospinning, *Mater. Sci. Eng. C* 30 (2010) 1014–1021. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2010.05.003>.
- [17] N. Al Habis, A. El Moumen, M. Tarfaoui, K. Lafdi, Mechanical properties of carbon black/poly ( $\epsilon$ -caprolactone)-based tissue scaffolds, *Arab. J. Chem.* 13 (2020) 3210–3217. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.10.005>.
- [18] M. Abedalwafa, F. Wang, L. Wang, C. Li, Biodegradable PCL for tissue engineering applications: A review, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 34 (2013) 123–140.
- [19] J. Xue, Y. Niu, M. Gong, R. Shi, D. Chen, L. Zhang, Y. Lvov, Electrospun microfiber membranes embedded with drug-loaded clay nanotubes for sustained antimicrobial protection, *ACS Nano* 9 (2015) 1600–1612. <https://doi.org/10.1021/nm506255e>.
- [20] K. Madhaiyan, R. Sridhar, S. Sundarrajan, J.R. Venugopal, S. Ramakrishna, Vitamin B12 loaded polycaprolactone nanofibers: A novel transdermal route for the water soluble energy supplement delivery, *Int. J. Pharm.* 444 (2013) 70–76. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2013.01.040>.
- [21] S. Barroso-Solares, D. Cuadra-Rodriguez, M.L. Rodriguez-Mendez, M.A. Rodriguez-Perez, J. Pinto, A new generation of hollow polymeric microfibers produced by gas dissolution foaming, *J. Mater. Chem. B* 8 (2020) 8820–8829. <https://doi.org/10.1039/d0tb01560a>.
- [22] F. Croisier, G. Atanasova, Y. Poumay, C. Jérôme, Polysaccharide-Coated PCL Nanofibers for Wound Dressing Applications, *Adv. Healthc. Mater.* 3 (2014) 2032–2039. <https://doi.org/10.1002/adhm.201400380>.
- [23] T. Song, Y. Zhang, T. Zhou, C.T. Lim, S. Ramakrishna, B. Liu, Encapsulation of self-assembled FePt magnetic nanoparticles in PCL nanofibers by coaxial electrospinning, *Chem. Phys. Lett.* 415 (2005) 317–322. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.035>.
- [24] S. Barroso-Solares, M.G. Zahedi, J. Pinto, G. Nanni, D. Fragouli, A. Athanassiou, Oil removal from water–oil emulsions using magnetic nanocomposite fibrous mats, *RSC Adv.* 6 (2016) 71100–71107. <https://doi.org/10.1039/C6RA12246A>.
- [25] P. Taylor, N. Thuy, B. Linh, Y.K. Min, B. Lee, *Journal of Biomaterials Science*, Hybrid hydroxyapatite nanoparticles- loaded PCL / GE blend fibers for bone tissue engineering, (2012) 37–41.
- [26] R. Augustine, N. Kalarikkal, S. Thomas, Electrospun PCL membranes incorporated with biosynthesized silver nanoparticles as antibacterial wound dressings, *Appl. Nanosci.* 6 (2016) 337–344. <https://doi.org/10.1007/s13204-015-0439-1>.
- [27] B. Wang, H. Zheng, M.W. Chang, Z. Ahmad, J.S. Li, Hollow polycaprolactone composite fibers for controlled magnetic responsive antifungal drug release, *Colloids Surfaces B Biointerfaces.* 145 (2016) 757–767. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.05.092>.
- [28] S. Savetlana, Zulhendri, I. Sukmana, F.A. Saputra, The effect of carbon black loading and structure on tensile property of natural rubber composite, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 223 (2017). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/223/1/012009>.

- [29] K. Sivaselvi, V.S. Varma, A. Harikumar, A. Jayaprakash, S. Sankar, C.Y. Krishna, K. Gopal, Improving the mechanical properties of natural rubber composite with carbon black (N220) as filler, *Mater. Today Proc.* 42 (2020) 921–925. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.836>.
- [30] W. Dong, W. Li, K. Wang, Y. Guo, D. Sheng, S.P. Shah, Piezoresistivity enhancement of functional carbon black filled cement-based sensor using polypropylene fibre, *Powder Technol.* 373 (2020) 184–194. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.06.029>.
- [31] W. Dong, W. Li, L. Shen, D. Sheng, Piezoresistive behaviours of carbon black cement-based sensors with layer-distributed conductive rubber fibres, *Mater. Des.* 182 (2019) 108012. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108012>.
- [32] W. Li, W. Dong, L. Shen, A. Castel, S.P. Shah, Conductivity and piezoresistivity of nano-carbon black (NCB) enhanced functional cement-based sensors using polypropylene fibres, *Mater. Lett.* 270 (2020) 127736. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127736>.
- [33] T.W. Cheung, L. Li, A review of hollow fibers in application-based learning: from textiles to medical, *Text. Res. J.* 89 (2019) 237–253. <https://doi.org/10.1177/0040517517741164>.
- [34] M.T. Demeuse, Production and applications of hollow fibers, in: *Handb. Text. Fibre Struct.*, Elsevier, 2009: pp. 485–499. <https://doi.org/10.1533/9781845697310.3.485>.
- [35] J.T. McCann, D. Li, Y. Xia, Electrospinning of nanofibers with core-sheath, hollow, or porous structures, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 735–738. <https://doi.org/10.1039/b415094e>.
- [36] S. Costeux, CO<sub>2</sub>-blown nanocellular foams, *J. Appl. Polym. Sci.* 131 (2014) n/a-n/a. <https://doi.org/10.1002/app.41293>.
- [37] S. Orsi, E. Di Maio, S. Iannace, P.A. Netti, Hollow micro- and nano-particles by gas foaming, *Nano Res.* 7 (2014) 1018–1026. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0465-4>.
- [38] D. Cuadra-Rodríguez, S. Barroso-Solares, M.A. Rodríguez-Pérez, J. Pinto, Production of Cellular Polymers Without Solid Outer Skins by Gas Dissolution Foaming: A Long-Sought Step Towards New Applications, *SSRN Electron. J.* (2022). <https://doi.org/10.2139/ssrn.3995174>.
- [39] J.H. Yeo, J.H. Choi, Enhancement of nitrate removal from a solution of mixed nitrate, chloride and sulfate ions using a nitrate-selective carbon electrode, *Desalination.* 320 (2013) 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.04.013>.
- [40] J.D. Schiffman, C.L. Schauer, A review: Electrospinning of biopolymer nanofibers and their applications, *Polym. Rev.* 48 (2008) 317–352. <https://doi.org/10.1080/15583720802022182>.
- [41] S. Agarwal, A. Greiner, J.H. Wendorff, Functional materials by electrospinning of polymers, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 963–991. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.02.001>.
- [42] A.M. Nasir, N. Awang, J. Jaafar, A.F. Ismail, M.H.D. Othman, M. A. Rahman, F. Aziz, M.A. Mat Yajid, Recent progress on fabrication and application of electrospun nanofibrous photocatalytic membranes for wastewater treatment: A review, *J. Water Process Eng.* 40 (2021) 101878. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101878>.
- [43] J.E. Kwon, K. Lee, W. Koh, K. W-gun, SC, (2018).
- [44] P. Balakrishnan, L. Gardella, M. Forouharshad, T. Pellegrino, O. Monticelli, Star poly( $\epsilon$ -

- caprolactone)-based electrospun fibers as biocompatible scaffold for doxorubicin with prolonged drug release activity, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 161 (2018) 488–496. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2017.11.014>.
- [45] N. Bhardwaj, S.C. Kundu, Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique, *Biotechnol. Adv.* 28 (2010) 325–347. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004>.
- [46] K. Aruchamy, A. Mahto, S.K. Nataraj, Electrospun nanofibers, nanocomposites and characterization of art: Insight on establishing fibers as product, *Nano-Structures and Nano-Objects*. 16 (2018) 45–58. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.03.013>.
- [47] H. Chen, M. Huang, Y. Liu, L. Meng, M. Ma, Functionalized electrospun nanofiber membranes for water treatment: A review, *Sci. Total Environ.* 739 (2020) 139944. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139944>.
- [48] R. Scaffaro, F. Lopresti, A. Maio, L. Botta, S. Rigogliuso, G. Ghersi, Composites : Part A Electrospun PCL / GO-g-PEG structures : Processing-morphology- properties relationships, 92 (2017) 97–107.
- [49] J.M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harris, N.C.B. Tan, El efecto de las variables de procesamiento en la morfología de nanofibras y textiles electrohilados, 42 (2001) 261–272.
- [50] S.A. Theron, E. Zussman, A.L. Yarin, Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions, *Polymer (Guildf)*. 45 (2004) 2017–2030. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.01.024>.
- [51] A. Koski, K. Yim, S. Shivkumar, Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning, *Mater. Lett.* 58 (2004) 493–497. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00532-9](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00532-9).
- [52] S.S. Ray, S.S. Chen, C.W. Li, N.C. Nguyen, H.T. Nguyen, A comprehensive review: Electrospinning technique for fabrication and surface modification of membranes for water treatment application, *RSC Adv.* 6 (2016) 85495–85514. <https://doi.org/10.1039/c6ra14952a>.
- [53] E. Process, J. Doshi, D.H. Reneker, *Journal of*, 35 (1995) 151–160.
- [54] M.J. Mochane, T.S. Motsoeng, E.R. Sadiku, T.C. Mokhena, J.S. Sefadi, Morphology and properties of electrospun PCL and its composites for medical applications: A mini review, *Appl. Sci.* 9 (2019) 1–17. <https://doi.org/10.3390/app9112205>.
- [55] S. De Vrieze, T. Van Camp, A. Nelvig, B. Hagström, P. Westbroek, K. De Clerck, The effect of temperature and humidity on electrospinning, *J. Mater. Sci.* 44 (2009) 1357–1362. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-3010-6>.
- [56] J. Pinto, S. Pardo, E. Solorzano, M.A. Rodriguez-Perez, M. Dumon, J.A. De Saja, Solid skin characterization of PMMA/MAM foams fabricated by gas dissolution foaming over a range of pressures, *Defect Diffus. Forum.* 326–328 (2012) 434–439. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.326-328.434>.
- [57] P. Alessi, A. Cortesi, I. Kikic, F. Vecchione, Plasticization of polymers with supercritical carbon dioxide: Experimental determination of glass-transition temperatures, *J. Appl. Polym. Sci.* 88 (2003) 2189–2193. <https://doi.org/10.1002/app.11881>.
- [58] D. Cuadra-Rodríguez, X.L. Qi, S. Barroso-Solares, M.Á. Rodríguez Pérez, J. Pinto, Microcellular foams production from nanocomposites based on PS using MOF nanoparticles with enhanced CO<sub>2</sub> properties as nucleating agent, *J. Cell. Plast.* 0 (2022) 1–22. <https://doi.org/10.1177/0021955X221087599>.

- [59] D. Cuadra-rodriiguez, S. Barroso-solares, J. Pinto, Advanced nanocellular foams: Perspectives on the current knowledge and challenges, *Nanomaterials*. 11 (2021) 1–8. <https://doi.org/10.3390/nano11030621>.
- [60] J. Martín-de León, V. Bernardo, M.Á. Rodríguez-Pérez, Two-Stage Depressurization in Gas Dissolution Foaming: The Production of Nanocellular Materials Free of Defects, *Macromol. Mater. Eng.* 305 (2020) 1–10. <https://doi.org/10.1002/mame.202000283>.
- [61] J. Martín-de León, V. Bernardo, M. Rodríguez-Pérez, Low Density Nanocellular Polymers Based on PMMA Produced by Gas Dissolution Foaming: Fabrication and Cellular Structure Characterization, *Polymers (Basel)*. 8 (2016) 265. <https://doi.org/10.3390/polym8070265>.
- [62] J.S. Colton, N.P. Suh, The nucleation of microcellular thermoplastic foam with additives: Part II: Experimental results and discussion, *Polym. Eng. Sci.* 27 (1987) 493–499. <https://doi.org/10.1002/pen.760270703>.
- [63] D. Cuadra Rodríguez, S. Barroso-Solares, M.A. Rodríguez Pérez, J. Pinto, Production of cellular polymers without solid outer skins by gas dissolution foaming: a long-sought step towards new applications, *Mater. Des.* 217 (2022) 110648. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110648>.
- [64] J. McBreen, H. Olender, S. Srinivasan, K. V. Kordesch, Carbon supports for phosphoric acid fuel cell electrocatalysts: alternative materials and methods of evaluation, *J. Appl. Electrochem.* 11 (1981) 787–796. <https://doi.org/10.1007/BF00615184>.
- [65] J.H. Chae, G.Z. Chen, Influences of ions and temperature on performance of carbon nano-particulates in supercapacitors with neutral aqueous electrolytes, *Particuology*. 15 (2014) 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2013.02.008>.
- [66] Q. Li, N. Yu, Z. Qiu, X. Zhou, C.F. Wu, Preparation of modified carbon black with nano-scale size and enhanced stability in organic solvent by solid state method, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 317 (2008) 87–92. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.09.038>.
- [67] M.D. Abràmoff, P.J. Magalhães, S.J. Ram, Image processing with imageJ, *Biophotonics Int.* 11 (2004) 36–41. <https://doi.org/10.1201/9781420005615.ax4>.