

UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA TEXTIL Y PAPELERA



TESIS DOCTORAL

“Obtención de velos de nanofibras de alcohol de polivinilo (PVA) sobre substratos textiles, con aplicaciones como absorbentes acústicos.”

AUTOR:

María Blanes Company

DIRIGIDA POR:

Dra. M^a Ángeles Bonet Aracil

Dr. Jesús Alba Fernandez

Abril 2011

Agradecimientos

En primer lugar me gustaría mostrar mi más sincero agradecimiento a la Dra. M^a Ángeles Bonet Aracil y al Dr. Dr. Jesús Alba Fernandez por su apreciable labor como directores de este trabajo, sin cuya guía, orientación y entereza hubiese sido imposible finalizar el mismo.

En segundo lugar, deseo agradecer al Dr. Rafael Balart Gimeno el soporte y ayuda mostrados durante la realización de este trabajo.

Del mismo modo, y de forma muy especial a mis compañeros de AITEX, especialmente a Bruno, M^a José y Óscar por su magnífica labor, el apoyo prestado y por todo lo aprendido con ellos durante la realización de este trabajo.

Al personal del Servicio de Microscopía de la Universidad Politécnica de Valencia que con tanta amabilidad me han asesorado durante la utilización de sus instalaciones.

A la dirección de AITEX por sus consejos, ánimos y soporte mostrado por la utilización de todas las instalaciones, equipos y demás recursos utilizados.

Finalmente agradecer a mi familia, especialmente a Vicent y a Sofía, el tiempo que les he ido hurtando para poder realizar este trabajo, los dibujos dedicados mientras escribía, la paciencia y el buen humor con el que me han apoyado, haciendo el desarrollo de este trabajo mucho más agradable.

“Obtención de velos de nanofibras de alcohol de polivinilo (PVA) sobre substratos textiles, con aplicaciones como absorbentes acústicos.”

RESUMEN

La tecnología de la electrohilatura, mediante la que se obtienen filamentos de polímero utilizando una fuerza electrostática, a partir de la disolución de polímero cargado eléctricamente, se ha convertido en los últimos años en la tecnología más popular para la obtención de velos de nanofibras, habiéndose desarrollado dispositivos capaces de obtener de forma continua y a escala industrial dichos velos, para ser utilizados en aplicaciones tan diversas como son la filtración, defensa y seguridad, electrónica y medicina, entre otras. Estos materiales catalogados estructuralmente de nanométricos, se caracterizan por ser materiales continuos, porosos y de gran relación superficie/volumen, al estar conformados por un enmarañado homogéneo de fibras de diámetros nanométricos.

Desde el punto de vista de la absorción acústica, estos materiales presentan un fuerte potencial como elementos resonadores a bajas frecuencias y absorbentes acústicos a altas frecuencias, al ser combinados con absorbentes acústicos convencionales, capaces de actuar en todo el rango de frecuencias de interés para la acústica arquitectónica.

En este trabajo se pretende optimizar el proceso de obtención de los velos de nanofibras de alcohol de polivinilo, (PVA) sobre substratos textiles de polipropileno no tejido, haciendo uso de la tecnología de la electrohilatura, para posteriormente ser caracterizados acústicamente, con el fin de conocer la capacidad de mejora que aportan a los absorbentes acústicos convencionales base-textil, en edificación y en la industria de la automoción y aeroespacial, teniendo en cuenta que la contribución en peso y espesor al conjunto resulta despreciable. Para todo ello, será necesario el uso de técnicas instrumentales que permitan analizar las propiedades superficiales del substrato colector del velo de nanofibras, como la medición de los ángulos de contacto o la medición de la conductividad eléctrica superficial. También será necesaria una serie de técnicas instrumentales que permitan caracterizar la disolución precursora de los velos de nanofibras, como son la viscosimetría o la conductividad eléctrica de las mismas. Para el estudio de los velos obtenidos, en cuanto a morfología y homogeneidad, (imperfecciones del tipo agregados de polímero y microagujeros) se harán uso de técnicas instrumentales como la cantidad de masa depositada, la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la microscopía electrónica de barrido (SEM)

y la microscopía de fuerza atómica (AFM). Finalmente, para la caracterización acústica de los velos junto con el substrato colector y los absorbentes convencionales base-textil, se medirá la resistencia al flujo de dichos materiales y la medición del coeficiente de absorción e impedancia específica en tubo de Kundt.

Los velos de nanofibras de PVA, combinados con materiales absorbentes base-textil, presentan la capacidad de absorber los sonidos emitidos a bajas frecuencias, al tiempo que mejoran notablemente el comportamiento de dichos absorbentes convencionales. El material que actúa como absorbente acústico base determina la tendencia inicial del comportamiento de los combinados (velo/absorbente), obteniéndose resultados diferentes para el mismo velo en función del material base utilizado como referencia.

La estructura óptima para un velo, con fines acústicos, es aquella que presenta una elevada porosidad. Esto es posible conseguirlo obteniendo una distribución uniforme y homogénea de nanofibras de pequeño diámetro, libres de imperfecciones del tipo agregados de polímero.

“Obtenció de vels de nanofibres d’alcohol de polivinil (PVA) sobre substrats tèxtils, amb aplicacions com absorbents acústics.”

RESUM

La tecnologia de l’electrofilatura, mitjançant la qual s’obtenen filaments de polímer utilitzant una força electrostàtica, partint de la dissolució de polímer carregat elèctricament, s’ha convertit durant els últims anys en la tecnologia més popular per a l’obtenció de vels de nanofibres, havent-se desenvolupat dispositius capaços d’obtenir de forma contínua i a escala industrial els citats vels, per ser utilitzats en aplicacions tant diverses com la filtració, defensa i seguretat, electrònica i medicina, entre altres. Estos materials catalogats estructuralment de nanomètrics, es caracteritzen per ser un material continu, porós i de gran relació superfície/volumen, al estar conformats per un embull homogeni de fibres de diàmetres nanomètrics.

Des del punt de vista de l’absorció acústica, estos materials presenten un fort potencial com elements ressonadors a baixes freqüències i absorbents acústics a altes freqüències, al ser combinats amb absorbents acústics convencionals, capaços d’actuar en tot el rang de freqüències d’interès per a l’acústica arquitectònica.

En este treball es pretén optimitzar el procés d’obtenció dels vels de nanofibres d’alcohol de polivinil, (PVA) sobre substrats tèxtils de polipropilè no teixit, fent ús de la tecnologia de l’electrofilatura, per posteriorment ser caracteritzats acústicament, amb la finalitat de conèixer la capacitat de millora que aporten als absorbents acústics convencionals base-tèxtil, en edificació i en la indústria de l’automoció i aeroespacial, tenint en compte que la contribució en pes i gruix al conjunt resulta menyspreable. Per tot açò, serà necessari l’ús de tècniques instrumentals que permeten analitzar les propietats superficials del substrat col·lector del vel de nanofibres, com la medició de l’angle de contacte o la medició de la conductivitat elèctrica superficial. També serà necessària una sèrie de tècniques instrumentals que permeten caracteritzar la dissolució precursora del vels de nanofibres, com són la viscosimetria o la conductivitat elèctrica de les mateixes. Per l’estudi dels vels obtinguts, respecte a la morfologia i homogeneïtat, (imperfeccions del tipus agregats de polímer i microforats) es farà ús de tècniques instrumentals com la quantitat de massa dipositada, la calorimetria diferencial de rastreig (DSC), la microscopia electrònica de rastreig (SEM) i la microscopia de força atòmica (AFM). Finalment, per a la caracterització acústica dels vels juntament amb el substrat col·lector i els absorbents convencionals base-tèxtil, es mesurarà la resistència al flux d’eixos materials i la mesura del coeficient d’absorció i impedància específica en tub de Kundt.

Els vels de nanofibres de PVA, combinats amb materials absorbents base-tèxtil, presenten la capacitat d'absorbir els sorolls emesos a baixes freqüències, al temps que milloren notablement el comportament dels citats absorbents convencionals. El material que actua com absorbent acústic base determina la tendència inicial del comportament dels combinats (vel/absorbent), obtenint-se resultats diferents per al mateix vel en funció del material base utilitzat com a referència.

L'estructura òptima per a un vel amb fins acústics, és aquella que presenta una elevada porositat. Això és possible aconseguir-ho obtenint una distribució uniforme i homogènia de nanofibres de xicotet diàmetre, lliures d'imperficcions del tipus agregat de polímer.

**“Obtaining of polyvinyl alcohol (PVA) nanofiber webs on textile substrates,
with applications as acoustic absorbents”.**

ABSTRACT

Electro-spinning technology, by means of which polymer filaments are obtained using an electrostatic strength, from the solution of the electrically charged polymer, has become in the last years the most popular technology to obtain nanofiber webs, having been developed devices able to get, in a continuous way, on an industrial scale, the above mentioned webs, to be used in such diverse applications as filtering, defense and security, electronics and medicine, among others.

These materials classed as being nanostructured, are characterized by being a porous, continuous material and with wide area/volume relation, made up by a homogeneous tangled of nanosized diameters fibers.

From the acoustic absorption's point of view, these materials show a great potential as low frequencies resound elements and acoustics absorbent on high frequencies, when they are combined with conventional acoustic absorber, able to act in the whole range of interest for architectural acoustics.

The aim of this Phd work is to optimize the process of obtaining nanofiber webs of polyvinyl alcohol (PVA) over nonwoven textile substrates of polypropylene, using electrospinning technology, and to be acoustically characterized subsequently with the aim of knowing the capacity of improvement that they provide to the conventional absorbent acoustic textile-base, in building and automotive industry and aerospace, having into account that the weight and thickness contribution to the whole turns out to be insignificant. Because of that, the use of instrumental techniques will be necessary to analyze the superficial properties of the nanofiber web's substrate collector, such as measuring angles of contact or measuring the superficial electrical conductivity. It will also be required a series of instrumental techniques which allow to characterize the nanofiber webs precursor solution, such as viscosimetry or electrical conductivity. For the study of the obtained webs, regarding to their morphology and homogeneity (polymers aggregates and micro-holes) instrumental techniques will be used, as the amount of deposited mass, differential scanning calorimetry (DSC), scanning electron microscopy (SEM), and atomic force microscopy (AFM). Finally, for the acoustics characterization of the webs, together with the collector substrate and the textile-base conventional absorbents, resistance to the flow of such material will be measured and the measurement of the absorption coefficient and specific impedance in Kundt's tube.

The nanofiber webs of polyvinyl alcohol, combined with textile-base absorbent materials, are able to absorb emitted low frequencies sounds, and at the same time, they remarkably improve the behavior of the above mentioned conventional absorbents. The material acting as acoustic base absorber determines the behavior's initial tendency of the combined (web/absorbent), getting different results for the same web, depending on the base material used as reference.

A high level of porosity is the optimal structure of a web for acoustic purpose. This can be achieved by getting a uniform and homogeneous distribution of small diameter nanofiber, free of imperfections like polymer beads.

Índice de contenidos.

I. INTRODUCCIÓN.....	17
1. NUEVOS DESARROLLOS EN LA INDUSTRIA TEXTIL.	19
1.1. Condicionantes para nuevos desarrollos textiles.	19
1.1.1. Condicionantes de tipo económico.	19
1.1.2. Condicionantes de tipo técnico.	20
1.1.3. Condicionantes de tipo ético.	21
1.2. Materiales biomiméticos para el sector textil.	22
1.3. Materiales para la protección térmica y protección contra el fuego en el sector textil.	23
1.4. Materiales con cambio de fase para el sector textil.	24
1.5. Materiales multifuncionales para el sector textil.	25
1.6. Materiales conductores para el sector textil.	26
1.7. Materiales con efecto de memoria térmica para el sector textil.	27
1.8. Materiales ecológicos para el sector textil.	27
1.9. Materiales de alta superficie específica para el sector textil.	28
2. NANOFIBRAS EN EL SECTOR TEXTIL.	30
2.1. Obtención de nanofibras.	30
2.1.1. Procesos de obtención de nanofibras.	30
2.1.2. Principios básicos de funcionamiento de la electrohilatura.	35
2.1.3. Parámetros del material a considerar en el proceso de electrohilatura.	39
2.1.4. Parámetros de control del proceso de electrohilatura.	42
2.2. Polímeros base para la formación de nanofibras.	45
2.2.1. Polímeros hidrosolubles.	46
2.2.2. Polímeros no hidrosolubles.	47
2.3. Tipos de nanofibras.	49
2.3.1. Nanofibras sin aditivos.	49
2.3.2. Nanofibras funcionalizadas con aditivos.	51
2.4. Aplicaciones y usos de las nanofibras.	52
2.4.1. Introducción.	52
2.4.2. Filtración.	54
2.4.3. Salud y medicina.	54
2.4.4. Bioingeniería de tejidos.	55

2.4.5. Energía y Electrónica.....	56
3. NANOFIBRAS DE ALCOHOL DE POLIVINILO (PVA).....	57
3.1. Estructura y características de polímeros de PVA.....	57
3.1.1. Estructura y obtención de polímeros de PVA.....	57
3.1.2. Características generales de polímeros de PVA.....	61
3.1.3. Aditivos de polímeros de PVA.....	65
3.1.4. Producción y consumo de polímeros de PVA.....	66
3.2. Proceso de electrohilatura de PVA en disolución acuosa.....	69
3.3. Substratos para depósito de nanofibras.....	71
3.4. Aplicaciones de nanofibras de PVA.....	73
4. MATERIALES TEXTILES EN APLICACIONES ACÚSTICAS.....	75
4.1. Sistemas de aislamiento y acondicionamiento acústico, en acústica arquitectónica.....	75
4.1.1. Aislamiento acústico.....	75
4.1.2. Acondicionamiento acústico.....	77
4.1.3. Absorción del sonido.....	77
4.2. Materiales para la absorción acústica.....	81
4.2.1. Materiales absorbentes acústicos.....	82
4.2.2. Dispositivos resonadores.....	83
4.3. Nuevos desarrollos textiles en materiales para aislamiento acústico.....	85
4.3.1. Velos de nanofibras como absorbentes acústicos a bajas frecuencias.....	88
II. OBJETIVO.....	89
1. OBJETIVOS.....	91
2. PLANIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN.....	93
2.1. Optimización del proceso de deposición de nanofibras de PVA sobre substratos textiles.....	93
2.1.1. Optimización superficial del substrato colector.....	93
2.1.2. Optimización de las variables de la disolución precursora del velo de nanofibras..	94
2.1.3. Optimización de las variables del proceso de electrohilatura.....	95
2.1.4. Influencia de la presencia del Glioxal.....	96
2.2. Caracterización acústica de substratos textiles.....	97

2.2.1. Caracterización acústica de los velos de nanofibras.....	97
2.2.2. Caracterización acústica de estructuras compuestas (sándwiches).....	98

III. EXPERIMENTAL..... 101

1. MATERIALES.....	103
1.1. Alcohol de polivinilo (PVA).....	103
1.2. Ácido fosfórico.....	103
1.3. Glioxal.....	103
1.4. Substratos.....	104
1.4.1. Substrato colector con acabado antiestático.....	104
1.4.2. Substrato colector sin acabado.....	104
1.5. Productos de acabado.....	105
1.5.1. Antiestático catiónico.....	105
1.5.2. Antiestático aniónico.....	105
1.5.3. Mezcla gas oxígeno/metano.....	105
1.6. Materiales referencia absorción acústica.....	106
2. MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS.....	107
2.1. Acabado superficial mediante plasma a baja presión.....	107
2.2. Acabado por impregnación de productos antiestáticos.....	108
2.3. Proceso de electrohilatura.....	110
2.4. Preparación de composites en forma de sándwich.....	113
3. TÉCNICAS INSTRUMENTALES.....	114
3.1. Medición de ángulos de contacto.....	114
3.1.1. Cálculo energías superficiales.....	115
3.2. Medición de conductividad eléctrica superficial.....	116
3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	117
3.4. Viscosimetría.....	119
3.5. Conductividad eléctrica de disoluciones.....	120
3.6. Cantidad de masa depositada.....	121
3.7. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	122
3.8. Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	123

3.9. Medición de la resistencia al flujo.....	124
3.10. Medición del coeficiente de absorción e impedancia específica en Tubo de Kundt.	127

IV. RESULTADOS..... 131

1. OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE DEPOSICIÓN DE NANOFIBRAS DE PVA SOBRE SUBSTRATOS TEXTILES.....133

1.1. Optimización superficial del sustrato colector.....	134
1.1.1. Funcionalización superficial del sustrato colector con tecnologías de plasma. ...	134
1.1.2. Optimización superficial del sustrato colector mediante acabado antiestático. ...	137
1.1.2.1. Acabado con antiestático catiónico.....	137
1.1.2.2. Acabado con antiestático aniónico.....	138
1.1.3. Conclusiones parciales.	141
1.2. Optimización de las variables de la disolución precursora del velo de nanofibras.....	141
1.2.1. Influencia de la concentración de alcohol de polivinilo.	142
1.2.1.1. Efecto de la concentración de PVA sobre los parámetros de la disolución.	142
1.2.1.2. Efecto de la concentración de PVA sobre los parámetros de las nanofibras.	144
1.2.1.3. Conclusiones Parciales.....	158
1.2.2. Influencia de la conductividad de la disolución.	158
1.2.2.1. Efecto de la conductividad de la disolución sobre otros parámetros de la disolución.	158
1.2.2.2. Efecto de la conductividad sobre los parámetros de las nanofibras.	161
1.2.2.3. Conclusiones parciales.	175
1.2.3. Influencia de la presencia de tensoactivos.....	176
1.2.3.1. Efecto de los tensoactivos sobre otros parámetros de la disolución.....	176
1.2.3.2. Efecto de los tensoactivos sobre los parámetros de las nanofibras.....	178
1.2.3.3. Conclusiones parciales.	193
1.2.4. Conclusiones parciales.	194
1.3. Optimización de las variables de proceso de electrohilatura.....	195
1.3.1. Influencia de la distancia entre electrodos.	196
1.3.1.1. Disolución precursora y proceso de electrohilatura.	197
1.3.1.2. Efecto de la distancia entre electrodos sobre los parámetros de las nanofibras....	199
1.3.1.3. Conclusiones parciales.	212
1.3.2. Influencia de la velocidad.	213
1.3.2.1. Disolución precursora y proceso.....	213
1.3.2.2. Efecto de la velocidad sobre los parámetros de las nanofibras.	216
1.3.2.3. Conclusiones parciales.	228
1.3.3. Conclusiones parciales.	229
1.4. Influencia de la presencia del Glioxal.	230
1.4.1. Disolución precursora y proceso de electrohilatura.	230

1.4.2. Efecto de la cantidad del agente entrecruzador, Glioxal, sobre los parámetros de las nanofibras.....	233
1.4.2.1. Caracterización de los velos de nanofibras.....	233
1.4.2.2. Disolución de los velos en agua.....	243
1.4.3. Conclusiones parciales.....	244
2. CARACTERIZACIÓN ACÚSTICA DE SUBSTRATOS TEXTILES.....	246
2.1. Caracterización acústica de los velos de nanofibras.....	246
2.1.1. Influencia del sustrato colector.....	247
2.1.2. Influencia de los parámetros de la disolución formadora de nanofibras en las propiedades acústicas de los velos.....	250
2.1.2.1. Determinación de la resistencia al flujo.....	250
2.1.2.2. Determinación del coeficiente de absorción en incidencia normal.....	254
2.1.3. Influencia de los parámetros de proceso en las propiedades acústicas de los velos. 264	
2.1.3.1. Determinación de la resistencia al flujo.....	264
2.1.3.2. Determinación del coeficiente de absorción en incidencia normal.....	267
2.1.4. Conclusiones parciales.....	273
2.1.5. Influencia de la presencia de glioxal sobre las propiedades acústicas de los velos. 276	
2.2. Caracterización acústica de estructuras compuestas (sándwiches).....	278
2.2.1. Caracterización acústica de los composites en forma sándwich con configuración 3 capas.....	279
2.2.2. Caracterización acústica de los composites en forma sándwich con configuración 4 capas.....	282
2.2.3. Estudio comparativo de las estructuras simples y compuestas.....	284
2.2.4. Conclusiones parciales.....	286
V. CONCLUSIONES.....	289
1. INTRODUCCIÓN A LAS CONCLUSIONES.....	291
2. CONCLUSIONES.....	293
2.1. Optimización del tratamiento de la superficie del sustrato textil colector del velo de nanofibras.....	293
2.2. Optimización de las variables de la disolución precursora del velo de nanofibras.....	294
2.3. Optimización de las variables del proceso de electrohilatura.....	295
2.4. Influencia de la presencia de glioxal.....	296

2.5. Caracterización acústica de substratos textiles.....	297
VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	299
VII. APÉNDICES.....	317

I. Introducción.

1. Nuevos desarrollos en la industria textil.

1.1. Condicionantes para nuevos desarrollos textiles.

La industria textil es un sector en continuo cambio que apuesta por la innovación como vía de desarrollo. El sector textil engloba empresas dedicadas a diferentes subsectores como son la hilatura, tejeduría, ennoblecimiento y confección, los cuales directa o indirectamente pueden verse favorecidos por la aparición de nuevas tecnologías y nuevos desarrollos. Las necesidades de los usuarios y consumidores finales cada vez más exigentes, obligan a la búsqueda continuada de alternativas tecnológicas y el desarrollo de nuevos materiales que aporten la capacidad de innovar los productos convencionales.

1.1.1. Condicionantes de tipo económico.

Actualmente, el sector textil vive un periodo de adaptación a nuevos mercados. Las empresas textiles se enfrentan a la competencia de productos de terceros países que basan sus ventajas competitivas en ofertar productos de reducido coste, debido principalmente a que la mano de obra en estos lugares es significativamente más barata. Estos productos no ofrecen nada nuevo al consumidor pero son competitivos por el precio final.

La llegada de estos productos más baratos, provenientes de mercados extranjeros, ha obligado a cambiar inevitablemente el panorama de lo que se considera como el sector tradicional textil. La postura adoptada por las empresas del sector propone una solución que pasa por aumentar la calidad y las prestaciones de sus productos, elevando el valor añadido y consecuentemente justificando su coste. De esta forma se produce, en muchos casos, la transición del sector textil tradicional a los textiles técnicos. El sector de los textiles técnicos tiene como pilares fundamentales la investigación y el desarrollo de nuevas tecnologías y materiales que permiten obtener la funcionalización de los productos, otorgándoles un elevado valor añadido.

1.1.2. Condicionantes de tipo técnico.

La industria textil no se queda atrás, y experimenta un interés creciente por el dominio de nuevas tecnologías, como es el caso de la nanotecnología, un campo de las ciencias aplicadas dedicado al estudio, desarrollo, control y manipulación de los materiales a una escala menor que un micrómetro, es decir, a nivel de átomos y moléculas. Nano- es un prefijo griego que indica una medida, no un objeto, de manera que la nanotecnología se caracteriza por ser un campo esencialmente multidisciplinar, y cohesionado exclusivamente por la escala de la materia con la que trabaja. La nanotecnología se ha convertido en una de las disciplinas científicas de mayor crecimiento en los últimos años debido a su enorme potencial en la creación de nuevos materiales y consecuentemente de aplicaciones de carácter innovador. Esta tecnología combina principios de química molecular y física con principios de ingeniería de sistemas, análisis y estructura, lo que la ha llevado a generar un tremendo impacto en diferentes disciplinas científicas, tales como la electrónica, la biomedicina, la ingeniería de los materiales y más concretamente la ingeniería de los materiales poliméricos.

En líneas generales existen dos tipos de actuación desde el punto de vista nanotecnológico:

- Reducir dimensiones de grande a pequeño. La sociedad exige productos con elevado contenido tecnológico y de muy reducidas dimensiones. Un ejemplo en el sector textil sería el paso de fibras de títulos convencionales a microfibras.
- Estudio o similitud de elementos pequeños a escala molecular. La manipulación de la materia a escala nanométrica permite obtener propiedades y comportamientos diferentes a los obtenidos a escala macroscópica.

En el campo de la biomedicina, la nanotecnología ha generado un importante impacto, explotándose las propiedades de los nanomateriales, que pueden ser funcionalizados como agentes biológicos para múltiples aplicaciones. Empezando por los agentes de contraste para imágenes celulares, agentes de uso terapéutico para tratar enfermedades como el cáncer o el alzhéimer, pasando por dispositivos de diagnóstico, vehículos para liberación de medicamentos, hasta la regeneración de tejidos y estructuras óseas, mediante la inserción de tejidos generados a partir de nanofibras sintéticas.

En cuanto a la filtración, ya hace tiempo que la nanotecnología se está utilizando en el acondicionamiento y tratamiento de aguas y purificación de aire. Las membranas con poros de tamaño nanométricos resultan excelentes para los procesos de filtración mecánica. La nanofiltración puede rechazar contaminantes tan pequeños como de 10nm, por lo que pueden llevar a la eliminación de sales, dureza (iones divalentes), patógenos, turbidez y la mayoría de los contaminantes del agua potable.

Las nanopartículas presentan una importante ventaja debido al incremento de la relación área superficial a volumen. Cuando algunas nanopartículas pasan a formar parte de la masa de otro material, éstas influyen en gran medida en las propiedades mecánicas, tales como el módulo y la elasticidad. Los polímeros tradicionales pueden ser nanoaditivados con nanoarcillas o “nanoclays”, resultando en materiales más fuertes pero muy ligeros, capaces de reemplazar a muchos metales.

La nanotecnología en la industria textil está generando aplicaciones en tres áreas bien diferenciadas:

- Desarrollo de nanofibras.
- Ensamblaje de distintos elementos electrónicos y otros tipos de mecanismos en miniatura, a artículos textiles.
- Desarrollo de nanoacabados en forma de nanodispersiones o dispersiones de nanopartículas de polímeros o nanocápsulas.

Aunque estas aplicaciones textiles dentro del campo de la nanotecnología, son de reciente aparición (2001), algunas de ellas ya están en fase de comercialización y de aplicación industrial, mientras que otras se encuentran en plena fase de investigación. Crear, modificar y mejorar los textiles a escala molecular e incrementar su durabilidad y prestaciones más allá de lo que ofrecen los textiles en la actualidad, es posible gracias a la nanotecnología. Algunos expertos estiman que no menos de un 20% de los materiales textiles europeos incorporará la nanotecnología en un plazo de cinco años [1].

1.1.3. Condicionantes de tipo ético.

Los recursos renovables del planeta, como el agua, el aire, la madera, y los peces, se están agotando rápidamente como consecuencia del aumento de población y del desarrollo económico, mientras que la explotación de recursos no renovables tales como metales y minerales está modificando el medio ambiente de forma irreversible.

Las nuevas tecnologías deben permitir el desarrollo de productos que se rijan por la innovación y la ecoeficiencia; reducción de los impactos ambientales y de los gastos del proceso productivo, acciones orientadas a la mejora ambiental del producto en la etapa inicial de diseño mediante la selección de materiales menos impactantes, aplicación de procesos alternativos, mejora en el transporte y en el uso, así como la minimización de los impactos del producto cuando este entra en desuso.

La utilización de materiales que se consideran reciclables y biodegradables, como es el caso del alcohol de polivinilo y la utilización de tecnologías limpias, facilita la sostenibilidad de los nuevos productos desarrollados. Si además se hace referencia al hecho de que la contaminación acústica, que soportan los ciudadanos en sus propias viviendas, se considera uno de los principales obstáculos para poder disfrutar tanto de

una vivienda digna y adecuada, como del derecho a un ambiente propicio, y que el ruido es causa de molestias, dolencias y enfermedades, se encuentra la justificación a la búsqueda de soluciones que establezcan mecanismos adecuados para la construcción de viviendas libres de contaminación acústica.

Teniendo en cuenta los condicionantes anteriormente descritos, el sector textil ha estructurado sus líneas de I+D en diferentes ámbitos que abordan las siguientes disciplinas:

- Materiales biomiméticos para el sector textil.
- Materiales para la protección térmica y protección contra el fuego en el sector textil.
- Materiales con cambio de fase para el sector textil.
- Materiales multifuncionales para el sector textil.
- Materiales conductores para el sector textil.
- Materiales con efecto de memoria térmica para el sector textil.
- Materiales ecológicos para el sector textil.
- Materiales de alta superficie específica para el sector textil.

1.2. Materiales biomiméticos para el sector textil.

El biomimetismo es la disciplina que se inspira en la naturaleza para generar estructuras, materiales, procesos y en general soluciones a los problemas del ser humano en la tierra. El hombre siempre ha aprendido de la naturaleza, durante años ha practicado el biomimetismo, sin embargo actualmente existe un especial interés por el análisis de los tejidos y las estructuras internas de los diseños naturales biológicos, con la esperanza de crear nuevos materiales similares, sostenibles y constructivos.

Dentro de la industria textil existen algunos ejemplos muy conocidos como es el caso del *Velcro* o la posibilidad de imitar la seda natural; mediante la combinación de fibras sintéticas ultra-finas de diferente finura, con sección transversal triangular y el uso de métodos de tejeduría adecuados. La imitación de la lana también se ha llevado a cabo a partir fibras de poliéster formando micro-rizos mediante texturización por aire y mediante la extrusión de estructuras complejas, como son las *islas en el mar* y *corteza-núcleo* específicas de la lana.

La seda de la araña es otro ejemplo de biomimetismo, las fibras de seda de araña constituyen un material enormemente atractivo. Su elevada resistencia y deformabilidad les permite almacenar gran cantidad de energía de deformación que pueden después disipar, de modo que son especialmente apropiadas para absorber impactos. Como consecuencia de ello, actualmente se dedican importantes esfuerzos a intentar producir fibras de proteínas similares a las de la seda de araña mediante

ingeniería genética. El insecto produce la fibra natural a partir de una proteína diluida en agua, que al contacto con el aire genera una sustancia más fuerte que el acero, más elástica que el nylon y más dura que el kevlar.

Otro ejemplo de biomimetismo muy atractivo es el de los nanoacabados que confieren al textil la propiedad de ser autolimpiables. Estos acabados se basan en la imitación de la estructura superficial de las hojas de ciertas plantas y de las alas de los insectos, las cuales siempre están limpias porque tanto la suciedad, como el agua no pueden adherirse a la superficie de los mismos, conformada por toda una serie de nanovellosidades, como es el caso del nanoacabado desarrollado por Scholler *Nano sphere schoeller®technology*.

1.3. Materiales para la protección térmica y protección contra el fuego en el sector textil.

La mejor protección contra el fuego se consigue con materiales incombustibles, no obstante, la incombustibilidad no es una característica fácilmente asimilable a soluciones protectivas de indumentaria textil, ni la propiedad de no descomponerse por acción del calor es la única a considerar en este tipo de prendas. El diseño de prendas de protección térmica depende en primera instancia de la aplicación final y exige la consideración de los diferentes tipos de propagación del calor, por conducción, radiación, convección y por contacto así como, de la eventual simultaneidad de su presencia. Además en muchos casos se requiere que este tipo de materiales sean transpirables para favorecer la difusión del sudor.

Aparte de las nuevas mezclas y variaciones de productos ya existentes que persiguen la mejora de sus propiedades, toda una serie de nuevos materiales se están desarrollando para mejorar las propiedades de protección contra el fuego. A medida que aparecen nuevas resinas con propiedades especiales, se intentan procesar fibras textiles para su estudio en aplicaciones técnicas. Tal es el caso de la fibra de cristal líquido Vectran, basada en la polieterimida. Además de sus propiedades térmicas, muchas tienen características de resistencia mecánica y química elevadas.

A excepción de las fibras de vidrio, la mayoría de las fibras termorresistentes, además de caras, se consideran fibras de alta especialización y no están del todo disponibles para el usuario ni en fibra, ni en hilo, ni en tejido. Algunas se encuentran aún en fase de desarrollo con una mínima capacidad de producción, e incluso las que están comercializadas están disponibles sólo en cantidades limitadas de productores o intermediarios. Tal es el caso de las aramidas, el polisulfuro fenileno (PPS) y el polibenzimidazol (PBI).

La mezcla de fibras juega un papel muy importante para alcanzar una relación de características de comportamiento/precio óptimas. La mezcla permite el empleo de una fibra con mejores propiedades, a un coste total razonable, siempre que se mantengan las propiedades deseadas de la fibra más cara.

Como ejemplo de las posibilidades de la combinación de fibras y procesos de hilatura conocidos, como el core-spun, cabe citar que la marca Suiza Schoeller Textil fabrica un tejido a base de combinar Kevlar de Du Pont y Basofil de BASF. Incorporando los hilos de carbono NegaStat el tejido ofrece protección a los peligros ocasionados por la electricidad estática, además de tener alta resistencia a la abrasión y protección contra rayos UV.

En el mismo sentido, Ikena Textilwerke Beckmann GmbH & Co y Boco GmbH & Co han desarrollado conjuntamente ProFlex 4. Su alto contenido en Viscosa FR lo hace confortable y el Kevlar da la protección contra cortes y pinchazos con objetos metálicos. Finalmente, la fibra P140 aporta al material propiedades antiestáticas.

En este campo, los no tejidos permiten la optimización de mezclas de fibras, por ejemplo, los no tejidos Vilene, mezcla de fibras de resina (Basofil), fibras de meta-aramida (Nomex) y fibras para-aramida (Twaron).

1.4. Materiales con cambio de fase para el sector textil.

Los tejidos que contienen materiales con cambio de fase (PCM's o *phase change materials*), son elementos termorreguladores que actúan como barreras térmicas, independientemente de la temperatura del entorno, así pues el efecto buscado es minimizar el flujo de calor desde el cuerpo hacia el exterior, manteniendo una temperatura constante a un nivel considerado como confortable.

Este tipo de materiales han sido desarrollados por el Material Research and Tester Centre de Leipzig. Los PCM poseen la capacidad de cambiar de estado en un cierto rango de temperaturas (habitualmente se eligen materiales cuyo cambio tenga lugar entre 15°C y 34°C: octadecano, heptadecano o hexadecano), cambiando de sólido a líquido y viceversa.

Un textil normal absorbe aproximadamente 1kJ por kg para aumentar 1°C, en cambio un PCM absorbe una cantidad de calor mucho mayor para llegar al mismo cambio de temperatura. El principio químico de los PCM está basado en el calor latente que tiene la parafina-PCM para pasar de su estado líquido a su estado cristalino y una vez cristalizado esta temperatura no cambia al igual que una vez fundido. La temperatura aumenta hasta que llega a su temperatura de fusión y una vez alcanzada esta no cambia. En definitiva estos materiales almacenan calor. La parafina microencapsulada

se dispone en fibras acrílicas o en resinas de poliuretano para recubrir posteriormente la superficie del substrato textil.

Dos de los ejemplos de la materialización de esta tecnología en el mercado vienen dados por un lado por los microencapsulados patentados como Thermocules® Outlast® de Outlast Technologies, Inc., los cuales se presentan según las dos modalidades descritas; embebidos en la fibra y en forma de recubrimiento textil. Por otro lado la firma Schoeller Textil también ha desarrollado una línea de tejidos basados en esta tecnología, tejidos diseñados para mantener la temperatura corporal aún en ambientes de extremo frío. El tejido innovador Schoeller®Interactive es fruto de la colaboración entre Schoeller y la firma americana Frisby Technologies.

1.5. Materiales multifuncionales para el sector textil.

La funcionalización de los tejidos consiste en dotarlos de propiedades especiales, además de las inherentes al propio tejido, mediante la incorporación de fibras o productos químicos que incluyen sustancias activas, las cuales responden de un modo determinado frente a un estímulo concreto, sin necesidad de suministrar energía, como consecuencia de su propia naturaleza y de su estructura química.

Entre ellos se encuentra los elementos termoactivos, fotoactivos y electroactivos; que incorporados a los textiles, bien formando parte de la fibra o bien en el proceso de acabado textil, permiten al tejido reaccionar al cambio de temperatura, por acción de la luz o por el paso de una corriente eléctrica a través de ellos respectivamente, provocando un cambio de color, un cambio de conductividad o de forma y/o emitiendo luz, entre otras.

Del mismo modo se pueden incorporar otro tipo de principios activos con propiedades terapéuticas y por tanto con aplicaciones en el campo de la medicina, la cosmética o la estética. Este tipo de principios activos se presentan en forma de microencapsulados que lo albergan en su interior y tienen la capacidad de desprenderlo progresivamente, por roce o frotamiento de la microcápsula.

También se han desarrollado tejidos con propiedades antiestáticas, tejidos con protección de la luz ultravioleta, bien por la acción del colorante, bien por la incorporación de agentes mateantes como el dióxido de titanio, bloqueadores de la luz UV, biofibras...

Otra de las principales funcionalidades a destacar, son los productos textiles con propiedades antimicrobianas; los tejidos antibacterianos y/o antibacterioestáticos, antifúngicos y antiolor. Los tejidos antimicrobianos despiertan actualmente un interés significativo. La mayoría de los acabados aplican compuesto bactericida sobre la

superficie de la tela, con distintos grados de permanencia. No obstante, actualmente ya existen en el mercado artículos con propiedades antibacterianas permanentes, ya que el principio activo forma parte de la propia fibra, como por ejemplo la Clorofibra de Rhovyl (Rhovyl AS), está tratada en masa con un agente antibacteriano compuesto de mercurobutol, lo mismo ocurre con la acrílica de Courtauls Amicor y Amicor Plus que lleva Triclosan, el poliéster Kanebo (Bactekiller) o la poliamida Kanebo (Livefresh). La incorporación al tejido de una proporción de otras fibras técnicas como la X-Static de la empresa Noble Biomateriales, que se caracteriza por llevar un recubrimiento de plata metálica, formando parte del polímero que conforma la propia fibra.

Algunas de las propiedades señaladas como especiales, responsables de la funcionalización de los tejidos convencionales, se pueden conseguir mediante la aplicación de productos de naturaleza nano, los cuales se incorporan a las resinas convencionales, en proporciones de hasta un 40% del total, y mejorando el resultado de durabilidad frente a los lavados (*Nano-pu BAYPROTECT®*). Otros nanoacabados más específicos permiten la eliminación de contaminantes alérgicos como el polen (*Nano-pollen BAYPROTECT®*) o son repelentes al agua por una cara del tejido y transpirables por la otra (*3XDRY schoeller®technology*). [2]

1.6. Materiales conductores para el sector textil.

Las posibilidades de tejidos con una conductividad eléctrica controlada, son conocidas y utilizadas en prendas específicas (salas limpias, bomberos, etc.). Cabe esperar una generalización de su empleo en prendas menos complejas, ya que su influencia sobre el confort, por disipación de las cargas electrostáticas generadas por el roce entre fibras sintéticas es evidente. Las opciones actualmente son:

- Fibras intrínsecamente conductoras; metálicas, carbono.
- Fibras cargadas con partículas conductoras: Belltron (Kanebo), Apeyl alfa (Unitika), Resistad (BASF), P-140 (Du Pont), Epitropic (ICI).
- Hilos híbridos de polímeros conductores como la polianilina.
- Hilos metalizados Texmet (Texmet), Rhodiastat (Rhône-Poulenc), Thunderon (Nihon Sanmo).

1.7. Materiales con efecto de memoria térmica para el sector textil.

Recientemente Mitsubishi ha desarrollado un poliuretano con efecto de memoria térmica. Los poliuretanos con este efecto son elastómeros termoplásticos que presentan temperaturas de transición vítrea variadas, desde 25°C a 100°C, pasando por los 37°C de la temperatura corporal.

El hecho de que el polímero tenga su temperatura de transición vítrea a 25°C puede ser aprovechado para variar el aislamiento térmico de un tejido dependiendo de la temperatura exterior.

Normalmente, el aislamiento térmico en vestimenta se realiza creando una cámara de aire entre varias capas de tejido. Cuando se usan films a base de polímeros con memoria térmica entre los tejidos un descenso de la temperatura ambiental puede disparar la temperatura de la cámara de aire. Para ello la temperatura del tejido exterior ha de comunicarse bien con el film.

Los films con efecto de memoria térmica que tienen una temperatura de transición vítrea alrededor de los 55°C son capaces de reaccionar en contacto con líquidos calientes, mientras que a temperaturas inferiores permanecen inalterados. Este tipo de film puede ser incorporado en ropa de protección. La exposición de la capa externa con fluidos calientes revertirá el film a su forma texturada proporcionando protección al calor.

1.8. Materiales ecológicos para el sector textil.

Un material se considera ecológico por definición cuando es respetuoso con el medio ambiente durante todo su ciclo de vida. Dentro del sector textil existen un gran número de directrices ecológicas que hacen que los artículos resultantes sean catalogados de textiles ecológicos. Entre estas directrices cabe destacar principalmente el uso de materiales biodegradables, de hilados reciclados, de fibras naturales ecológicas, la no utilización de sustancias nocivas para la salud en los procesos de manufactura y acabado de los artículos textiles y la aplicación de procesos de acabados de fuentes renovables como es el caso de la tecnología enzimática.

Los productos basados en el petróleo encuentran cada día mayores dificultades para hacerse un hueco en los distintos mercados. El elevado precio del petróleo, motivado por el gran consumo que demanda la sociedad, y el hecho de que sea un recurso limitado, son las principales causas para buscar alternativas viables en la concepción de nuevos productos. Las fibras naturales de elevado valor añadido, principalmente,

aquellas que presenten cierta funcionalidad derivada de su propia naturaleza química, y las biofibras sintéticas de origen orgánico, que se caracterizan porque los polímeros que las conforman son cadenas de unidades moleculares básicas, que provienen de fuentes renovables y tienen la particularidad de ser biodegradables, son dos alternativas de materiales ecológicos y sostenibles para la industria textil.

Entre las fibras naturales de elevado valor añadido cabe destacar a las fibras de soja, de alginato, de quitina, caseína y bambú.

Entre las fibras sintéticas de origen natural, obtenidas a partir de la extrusión del biopolímero, destacan el ácido poliláctico (PLA), el chitosan, bio-steel o el ácido poli(hidroxi-alcianoico) (PHA).

Decir que una fibra natural es más o menos ecológica que otra es inconsistente en su sentido literal pero, si se analiza desde el punto de vista de su producción a cargo de la mano del hombre, se puede advertir en ese proceso que algunas especies presentan parámetros biológicos más beneficiosos que otros. Por ejemplo el lino es desde esta perspectiva la fibra vegetal más ecológica, especialmente si se compara con el algodón. El algodón se cultiva de forma intensiva, con los condicionamientos ecológicos que eso conlleva, sin embargo el lino sólo puede producir una cosecha cada cuatro años en un mismo suelo, debiendo quedar éste en barbecho otros cuatro años para volver a cultivar.[3]

De forma paralela y con el mismo fin de minimizar el impacto medioambiental asociado a los procesos de manufactura y acabado textil, así como de aumentar el rendimiento de dichos procesos, se hace uso de la tecnología enzimática, la cual posee un elevado potencial en el acabado de artículos textiles. La tecnología enzimática, o tecnología de procesos de biocatálisis basada en la utilización de complejos enzimáticos para la transformación de un reactivo [A] en un producto [B], de forma totalmente controlada y con una alta especificidad de la reacción catalizada por estos sistemas biológicos. Cuando el sustrato sobre el que actúa la enzima es un tejido, se tiene un proceso de modificación superficial de las fibras que componen el tejido y, por tanto, una funcionalización de las mismas o inducción de nuevas propiedades.

1.9. Materiales de alta superficie específica para el sector textil.

La superficie específica es una propiedad de los sólidos basada en la relación entre el área superficial total y la masa del sólido o volumen en bruto, o en el área de la sección transversal.

Se expresa en metros cuadrados por gramo (m^2/g), y es el resultado de medir la rugosidad de la superficie y la cantidad así como la distribución por tamaño de los poros abiertos.

Las fibras de carbono activado suelen tener una superficie específica interna entre 1000 y 3000 m^2/g , siendo los carbones activados los únicos materiales que presentan superficies tan elevadas. Esto es debido a que poseen una estructura química amorfa que crea infinidad de huecos en su superficie, siendo el material más poroso que se conoce. Son especialmente indicadas para reducir concentraciones medias y bajas de distintas sustancias en aire o líquido, a niveles muy bajos. Además se ha comprobado que su capacidad adsorbente está menos influenciada por la humedad, siendo mucho más eficaces en condiciones de alta humedad que los carbones activados convencionales.

Igualmente los tejidos y tejidos no tejidos de carbón activado son considerados una forma flexible de dicho adsorbente poroso, cuya característica principal es poseer una alta superficie específica y una amplia microporosidad, estas razones, sumadas a la fácil manipulación en su aplicación, los han convertido en adsorbentes muy prometedores en la retención de contaminantes, llegando a utilizarse como protección de agentes bioquímicos. Los tejidos y no tejidos de carbón activado poseen propiedades diferentes a las otras formas tradicionales de carbón activado como el polvo, el granular y el pelletizado, ya que gracias a su forma fibrosa delgada, se produce una alta cinética de adsorción intraparticular tanto en fase acuosa como gaseosa.

La preparación de este tipo de materiales se lleva a cabo por medio de un tratamiento químico, seguido de una carbonización en atmósfera de dióxido de carbono hasta una temperatura final de 825°C. [4]

Por otro lado, dentro de este apartado cabe hacer una especial mención a los velos de nanofibras, los cuales se caracterizan por poseer una alta relación superficie/volumen, como consecuencia de su estructura porosa, provocada por el enmarañado de las fibras de diámetros nanométricos. [5]

2. Nanofibras en el sector textil.

Las nanofibras ya son una realidad, con diámetros que oscilan entre 50-300 nm. Gran parte de las aplicaciones para este tipo de fibras técnicas, se centran en el desarrollo de sistemas de nanofiltración, en el desarrollo de bioingeniería de tejidos vivos y liberación controlada de fármacos dentro del campo de la biomedicina, absorción acústica, equipos de protección individual, con mayor eficacia que los actuales, ya que se mejora considerablemente la relación superficie/volumen debido a su tamaño y a la porosidad que generan al agregarlas conformando velos continuos. [6]

2.1. Obtención de nanofibras.

2.1.1. Procesos de obtención de nanofibras.

Las nanofibras se pueden considerar dentro de la nanotecnología como nanomateriales debido a su pequeño diámetro, pero también pueden catalogarse como materiales nanoestructurados si se aditivan con nanopartículas y/o se recogen en forma de velo, de bajo espesor y gramaje, sobre un sustrato textil formando un composite o material compuesto. Además otros aspectos de las nanofibras relacionados con las características de su modelaje y obtención, así como sus aplicaciones, se interrelacionan con otros campos de la nanotecnología como son la nanomecánica y la nanobioingeniería. [7]

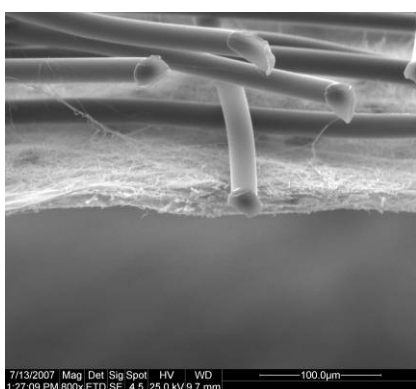


Figura 1.2.1. Microfotografía SEM, velo de nanofibras de PVA adherido a un Spunbond de PP, obtenido mediante proceso de electrohilatura. (800 aumentos). Imagen tomada de proyectos de investigación realizados en AITEX.

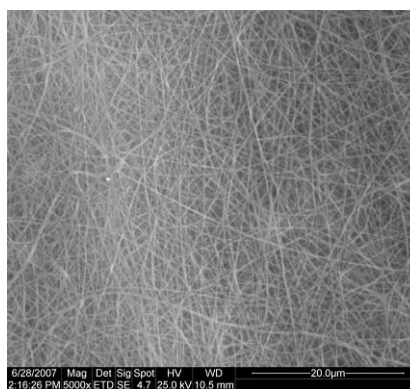


Figura 1.2.2. Microfotografía SEM nanofibras de PVA obtenidas a partir del proceso de electrohilatura. (5000 aumentos). Imagen tomada de proyectos de investigación realizados en AITEX.

Las técnicas de procesado de las nanofibras poliméricas son diversas, entre las más estudiadas destacan el *drawing* o *trazado*, la *síntesis con plantilla*, el proceso de obtención mediante *separación de fases*, el *autoensamblaje*, la extrusión de *fibras bicomponentes* y posterior disolución del polímero matriz, y el *electrospinning* o *electrohilatura*. [8]

Los cuatro primeros métodos de obtención, sólo son capaces de producir nanofibras a escala de laboratorio, mientras que tanto las fibras bicomponentes, como los velos obtenidos por el proceso de electrohilatura se realizan a escala industrial.

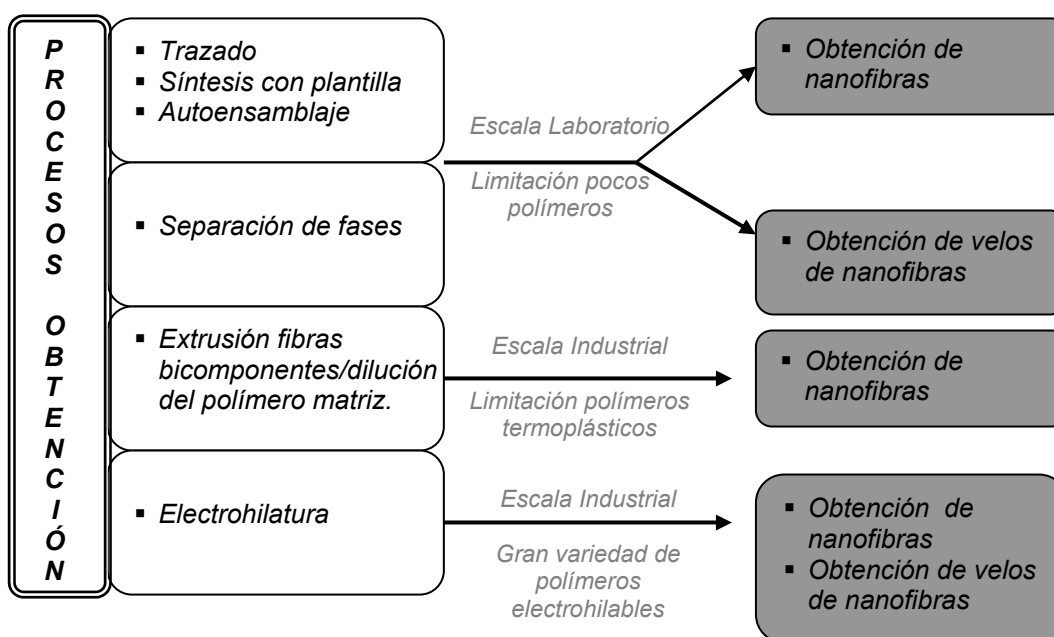


Figura 1.2.3. Procesos de obtención de nanofibras y velos de nanofibras poliméricos. Principales ventajas y limitaciones de cada uno de ellos.

- **Drawing o trazado:** método para obtener nanofibras de forma continua mediante una pipeta de vidrio y una bomba. La obtención de nanofibras mediante este método depende principalmente de la viscosidad de la disolución del polímero, del ángulo del trazado, de la velocidad con la que la disolución del polímero sale de la pipeta mientras se lleva a cabo el trazado (1×10^{-4} m/s) y del diámetro de la pipeta de vidrio, desde micrómetros hasta unos 50nm.

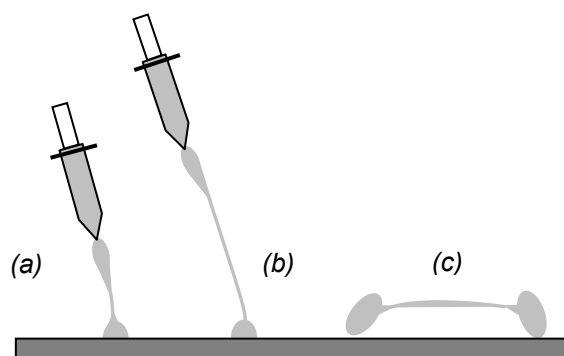


Figura I.2.4. Esquema de la secuencia del proceso de obtención de nanofibras mediante el método de Drawing o trazado. (a) Formación del puente de polímero a partir del arrastre de la gota, mediante el movimiento vertical y velocidad constante de la micropipeta. (b) Formación de la nanofibra al evaporarse el disolvente. (c) Resultado de la aproximación de la micropipeta al sustrato, consiguiendo la separación de la nanofibra suspendida sobre dicho sustrato.

La obtención de nanofibras mediante este método se ha llevado a cabo sólo a escala de laboratorio, tanto el equipamiento necesario como el proceso en sí son sencillos, sin embargo se trata de un proceso discontinuo en el que las nanofibras se producen de una en una. [9]

- **Template síntesis o síntesis con plantilla:** el método de síntesis con plantilla utiliza una membrana nanoporosa que actúa de molde para hacer nanofibras sólidas o huecas. Mediante la aplicación de agua a presión sobre el polímero en disolución a un lado de la membrana, este se contrae a través de sus poros y se extruye. Al entrar en contacto con la disolución solidificadora, al otro lado de la membrana, se obtienen las nanofibras cuyos diámetros y formas vendrán determinados por los poros de la membrana. Este método permite la fabricación de tubos nanométricos y fibrillas de varios materiales polímeros, conductores eléctricamente, metales, semiconductores y de carbono.

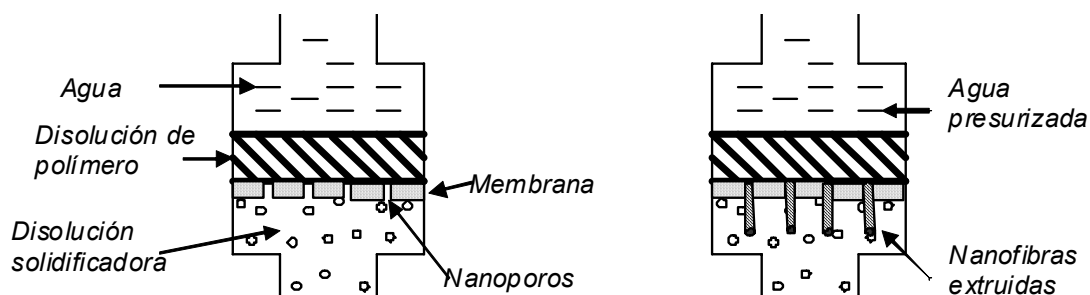


Figura I.2.5. Representación esquemática de la obtención de nanofibras por el método de síntesis con plantilla.

Este método de obtención de nanofibras es sencillo pero sólo se lleva a cabo a escala de laboratorio y es específico para unos pocos polímeros.

- **Separación de fases:** este sistema de obtención de nanofibras también parte de la disolución de un polímero en disolvente. Como su propio nombre indica, la separación de fases tendrá lugar debido a la incompatibilidad física entre el polímero y el disolvente, al someter la disolución a la temperatura de gelación de la misma para conseguir un gel. El gel se lava con agua destilada con el fin de eliminar el disolvente y posteriormente el agua se elimina mediante un proceso de liofilización, congelando el gel, e introduciéndolo en una cámara de vacío para removerla por sublimación. Mediante diversos ciclos de congelación- evaporación se consigue eliminar la totalidad del agua libre contenida en el gel. Es una técnica bastante costosa y lenta.

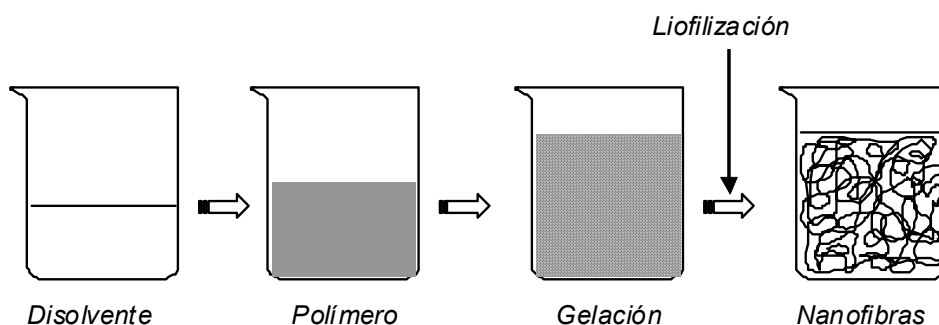


Figura I.2.6. Representación esquemática de la obtención de nanofibras por el método de separación de fases.

Con este proceso se obtienen velos de nanofibras o agregados de nanofibras formando una matriz. Es un proceso sencillo, pero al igual que los anteriores, sólo se realiza a escala de laboratorio y para unos pocos polímeros.

- **Self-assembly o autoensamblaje:** este proceso utiliza la habilidad de los componentes individuales pre-existentes para organizarse en los diseños y funciones deseadas. Sin embargo este proceso requiere mucho tiempo para la obtención de nanofibras de forma continua. El autoensamblaje se está utilizando en la rama de la biomedicina para la obtención de nanofibras sintéticas capaces de regenerar tejidos y estructuras moleculares del cuerpo humano. El autoensamblaje molecular entraña en su mayoría vínculos débiles que pueden unirse y separarse rápidamente. Las nanofibras sintéticas se moldean y se convierten en un gel que puede utilizarse como ligante en las fracturas óseas o emplearse como plataforma que estimule la regeneración de otros tejidos. [10], [11].

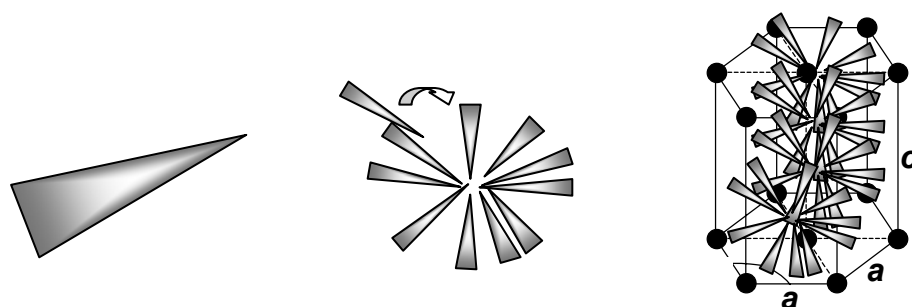


Figura I.2.7. Ejemplo del proceso de autoensamblaje para la obtención de nanofibras.

El autoensamblaje es un proceso realmente complejo, sólo se realiza a escala de laboratorio y también está limitado para unos pocos polímeros.

- **Fibras bicomponentes:** otro método de obtención de nanofibras es a partir de la extrusión de fibras bicomponentes, mediante el uso del cabezal de extrusión de *islas en el mar* y la disolución posterior del polímero matriz. Las fibras bicomponentes están formadas por el polímero matriz, el cual debe ser soluble, y el polímero deseado, que queda embebido en el polímero matriz distribuido en 1.120 filamentos. La extrusión del hilo bicomponente con esta estructura, permite obtener un tejido confeccionado que mediante el proceso de acabado, elimina el componente exterior y reduce el tamaño de los filamentos por debajo de 0.01 dtex.

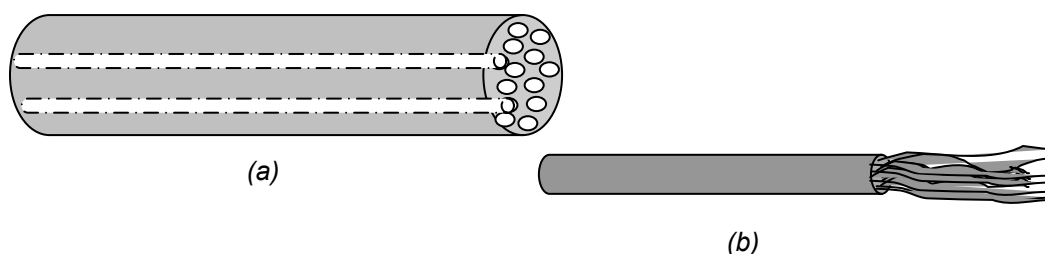


Figura I.2.8. Esquema de la obtención de nanofibras a partir de la extrusión de fibras bicomponentes. (a) Fibra bicomponente del tipo *islas en el mar*. (b) Disolución del polímero matriz y obtención de las nanofibras.

Si el polímero interior se alimenta de forma intermitente, al deshacer el polímero matriz, lo que se obtienen no son filamentos sino fibrillas de la longitud de la fibra cortada [1].

La obtención de nanofibras a partir de la extrusión de fibras bicomponentes se realiza a escala industrial.

- **Electrospinning o electrohilatura:** el método consiste en la obtención de filamentos de polímero utilizando una fuerza electrostática, a partir de la disolución de polímero o del polímero fundido, cargado eléctricamente. El proceso de

electrohilatura, en su forma más simple, consiste en una pipeta o jeringuilla para sostener la disolución de polímero, dos electrodos y un suministro de corriente continua en el rango de kV (ver figura **I.2.9**). [12]

La electrohilatura permite la obtención de nanofibras de una gran cantidad de polímeros y además cabe señalar que, la producción de velos de nanofibras se realiza de forma industrial para distintos tipos de aplicaciones. [8, 13]

2.1.2. Principios básicos de funcionamiento de la electrohilatura.

El proceso de electrohilatura o “electrospinning” fue observado por Rayleigh en 1897, estudiado con detalle por Zeley en 1914 y patentado por Fromhals en 1934, al llegar a obtener filamentos de polímero a partir de una disolución del mismo y mediante el uso de una fuerza electrostática. Después de esto, numerosas investigaciones se han llevado a cabo hasta la actualidad, consiguiéndose la deposición de estas fibras en forma de velo o membrana homogénea, de bajo espesor y gramaje, sobre la superficie de un substrato textil.

El principio de funcionamiento de la electrohilatura se basa en la obtención de fibras de pequeño diámetro a partir del polímero disuelto en el seno de una disolución cargada eléctricamente, como consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico entre dos electrodos.

Se provoca la inducción de un campo eléctrico entre la disolución de un polímero y una pantalla que actúa de electrodo. Cuando aumenta la potencia, la disolución de polímero se carga eléctricamente y es atraída hacia el electrodo opuesto.

El voltaje aplicado debe alcanzar el valor crítico necesario para que el disolvente se evapore y fluyan las fibras sólidas, creando una capa de fibras de pequeño diámetro interconectadas en la superficie de la placa colectora. [10, 14]

Aplicando este principio y mediante sencillos modelos de laboratorio, se obtienen unos pocos gramos de nanofibras sobre el substrato textil situado encima de la placa colectora, que actúa de electrodo con signo contrario.

El proceso de electrohilatura se fundamenta en la dinámica de fluidos; en él se controlan las propiedades, la geometría y la producción en masa de las nanofibras que surgen a partir de la disolución del fluido, como tubos capilares de diámetros milimétricos y transformándose en fibras sólidas, las cuales son cuatro o cinco órdenes de magnitud inferiores en diámetro.

El primer intento de estudiar estos aspectos en el proceso de electrohilatura fue llevado a cabo por Taylor. Él introdujo por primera vez el “cono de Taylor” el cual por definición es la esfera semi-vertical que forma la gota de polímero cuando queda suspendida, fuera de sus vértices, en la punta del capilar.

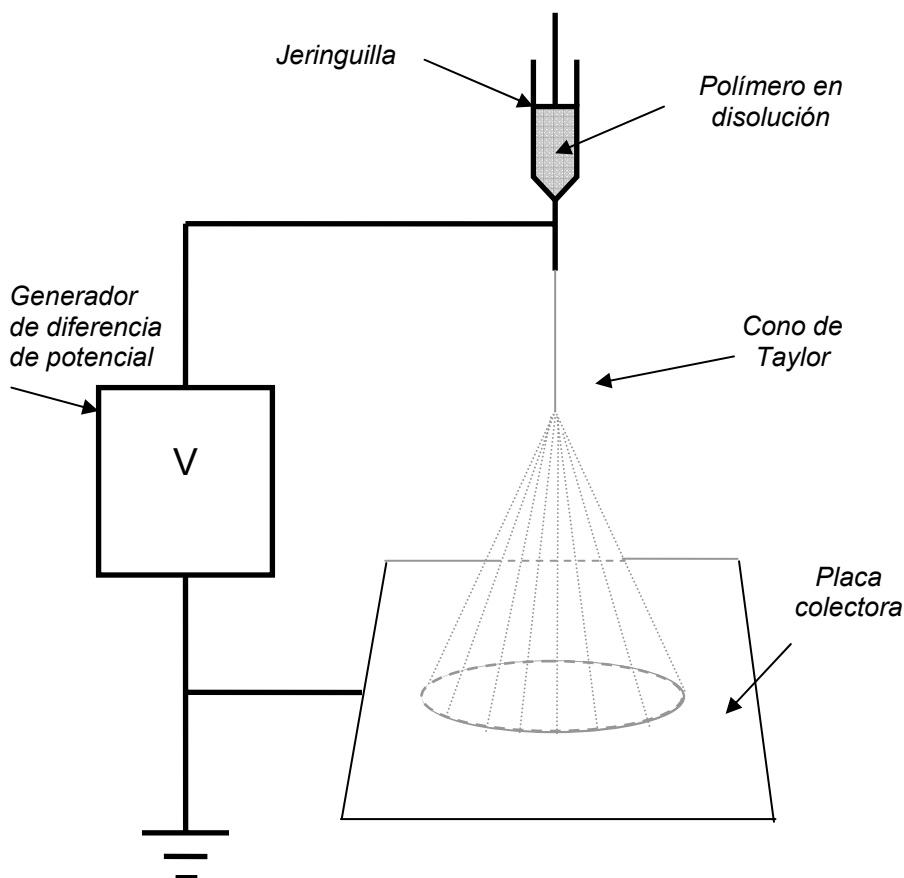


Figura 1.2.9: Representación esquemática del principio de funcionamiento de electrohilatura.

En 1969, Taylor encontró el potencial eléctrico crítico, necesario para transformar la gotita de disolución polimérica en un cono, estableciéndose un equilibrio bajo la presencia de dos fuerzas: la tensión superficial del fluido y la fuerza del campo eléctrico, como:

$$V_c^2 = 4 \cdot \frac{H^2}{L^2} \cdot \ln\left(\frac{2L}{R} - \frac{3}{2}\right) \cdot (0.117 \cdot \pi \cdot \gamma \cdot R) \quad (1.2.1)$$

Donde:

V_c , es el voltaje crítico.

H , es la distancia entre la punta del capilar y tierra.

L , es la longitud del capilar.

R , es el radio del capilar.

γ , es la tensión superficial del líquido.

Taylor trabajó con una gota en equilibrio en la punta del capilar, observó su desviación bajo campos aplicados y descubrió que los conos con un ángulo mitad de $49,3^\circ$ eran los únicos que daban lugar a las nanofibras. [15]

Hendricks encontró una ecuación similar en 1964:

$$V = 300 \cdot \sqrt{20 \cdot \pi \cdot \gamma \cdot r} \quad (1.2.2)$$

Donde:

r , es el radio de la gota.

Sin embargo, esta ecuación es sólo válida para demostrar la formación del cono a partir de fluidos monoméricos ligeramente conductores.

Los modelos propuestos por Taylor y Hendricks no tenían en cuenta la influencia de la viscosidad y la conductividad sobre el proceso, lo que puede hacer cambiar el ángulo de equilibrio ($49,3^\circ$). A pesar del hecho de que la viscosidad y la conductividad no se tuvieron en cuenta en estos modelos, la relación entre la tensión superficial y el voltaje aplicado resultan ser una guía útil para la obtención de nanofibras a partir de disoluciones débilmente conductoras y disoluciones con viscosidades medias bajas.

En 1971, Baumgarten también trabajó la disolución de polímeros para los procesos de electrohilatura. Destacó los efectos sobre este proceso de la viscosidad de la disolución, el gas circundante, la velocidad de flujo, etc. sobre el diámetro de la fibra y la longitud del chorro. Los resultados de sus experimentos mostraron como la viscosidad de la disolución aumenta el diámetro de la fibra de forma proporcional a la longitud del chorro. Estableció una relación entre el diámetro de la fibra y la viscosidad de la disolución expresada por la siguiente ecuación:

$$d = \eta^{0.5} \quad (1.2.3)$$

Donde:

d , es el diámetro de la fibra.

η , es la viscosidad de la disolución en poises.

Baumgarte también planteó que el diámetro de la fibra depende en gran medida del campo eléctrico aplicado. Un incremento en el voltaje, conduce a un incremento en las tensiones electrostáticas, las cuales, sucesivamente, producen fibras de menor tamaño. También estudió los efectos de la humedad en el hilado de las fibras y concluyó que en aire seco con una humedad relativa menor al 5%, el hilado se produciría solo durante unos pocos minutos debido a la sequedad de las gotas, y con un aire húmedo (>60% Hr), las fibras formadas no se secarían correctamente y se depositarían fusionándose entre ellas.

Más tarde los estudios de Berry también mostraron que el diámetro de las fibras producidas estaba influenciado no sólo por la concentración de polímero, sino también por su conformación molecular. Planteó que el grado de enmarañamiento de las cadenas de los polímeros en disolución podría ser descrito por un número adimensional llamado el número Berry (Be). Si un polímero está disuelto en una disolución y la concentración es muy diluida, las moléculas de polímero están apartadas en el disolvente, es decir, las moléculas individuales raras veces se tocan unas con otras y el número Be es menor que la unidad. Cuando la disolución de polímero se incrementa, a una concentración superior, las moléculas individuales interactúan y por tanto se forman líos o enmarañamientos, en este caso, Be es más grande que la unidad. El Be puede ser utilizado como un índice del proceso para el control del diámetro de las fibras electrohiladas.

Durante la década de los 80 algunos autores investigaron el proceso experimentalmente y determinaron que numerosas propiedades físicas afectaban al proceso (intensidad del potencial aplicado, el radio del capilar, la conductividad del fluido, el efecto del campo eléctrico, la tensión superficial, la viscosidad, etc.).

Después de un periodo en el que no se produjeron muchas investigaciones en el campo de la electrohilatura, dicho proceso recobra importancia como consecuencia del trabajo desarrollado por Reneker y colaboradores. En dicho trabajo ellos describieron el proceso de electrohilatura, las condiciones y variables, la morfología de la fibra y las potenciales aplicaciones de los recubrimientos de nanofibras. Desde entonces se ha producido un crecimiento exponencial en las investigaciones de electrohilatura para la obtención de nuevos materiales y nuevas aplicaciones. [16-18]

No obstante, cabe remarcar el hecho de que producir este tipo de recubrimientos específicos a escala industrial, es muy reciente. La búsqueda de patentes asociadas a la tecnología de la electrohilatura desvela que se encuentra en sus primeros pasos, puesto que las más importantes datan de los años 2003 y 2005.

- - Patente Americana del año 2003: (US 2003/0190383 A1: ELECTRONIC SPINNING APPARATUS AND A PROCESS OF PREPARING NONWOVEN FABRIC USING THE THEREOF. [19]
- - Patente Checa del año 2004, que adquiere carácter mundial en el año 2005: WO 2005/024101 A1: A METHOD OF NANOFIBRES PRODUCTION FROM POLYMER SOLUTION USING ELCTROSTATIC SPINNING AND A DEVICE FOR CARRYING OUT THE METHOD). [20]

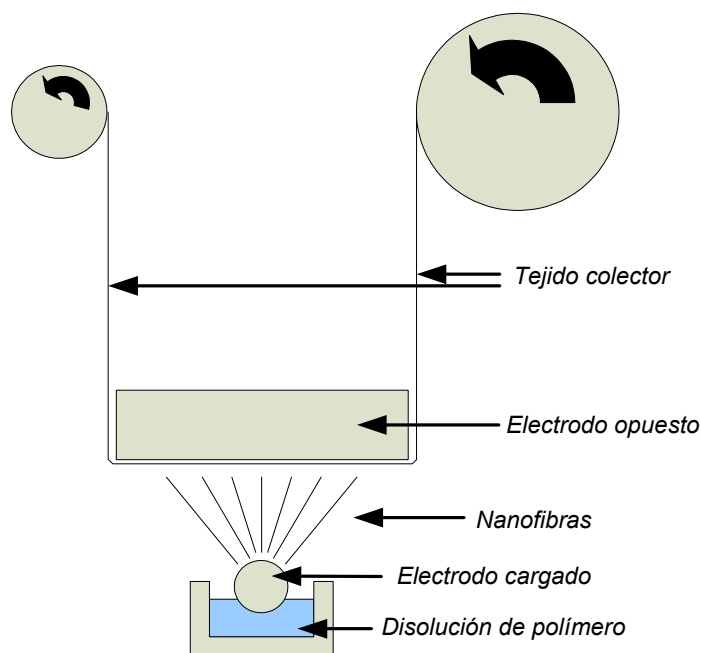


Figura I.2.10. Se presenta un esquema del proceso de la electrohilatura a escala industrial. El primer electrodo o electrodo cargado, es un cilindro metálico que gira sobre sí mismo, sumergiéndose en cada giro en la disolución de polímero cargada también eléctricamente. El substrato textil colector se desplaza sobre el electrodo opuesto, recogiendo las nanofibras en forma de recubrimiento de bajo espesor y gramaje.

2.1.3. Parámetros del material a considerar en el proceso de electrohilatura.

En el proceso de electrohilatura intervienen una serie de variables, las cuales deben ser en primera instancia estudiadas con detalle y seguidamente determinadas y optimizadas para cada polímero.

El primer grupo de variables está relacionado directamente con la química del polímero precursor de las nanofibras. Al hacer referencia a la química de los polímeros, lo que se pretende estudiar es su solubilidad en los solventes apropiados. Es condición indispensable conseguir disolver el polímero, para obtener nanofibras de

este mismo. El proceso de disolución del polímero lleva asociado el estudio de la temperatura de disolución, la adición de cargas, la presión de vapor del disolvente, la concentración del polímero, la viscosidad, la tensión superficial, la constante dieléctrica y la conductividad resultantes, centrándose especialmente en la viscosidad, la tensión superficial, y la conductividad eléctrica. [11, 16].

- **Peso molecular y viscosidad de la disolución:** el peso molecular de los polímeros está en función de la longitud de la cadena polimérica, ya que es la suma de los pesos moleculares de los monómeros que lo conforman, y afecta directamente a la viscosidad de la disolución resultante. Generalmente al tratarse de un mismo polímero, cuanto más alto sea el peso molecular del polímero, mayor será la viscosidad de la disolución. Otra manera de aumentar la viscosidad de la disolución es aumentar la concentración del polímero. [21]

Viscosidades altas en la disolución, suponen una mayor interacción entre las moléculas del polímero y las del disolvente, por lo que las moléculas del disolvente se distribuyen enmarañadamente junto con las del polímero. Sin embargo cuando la viscosidad de la disolución es baja, las moléculas del disolvente tienden a congregarse bajo la acción de la tensión superficial.

La viscosidad de la disolución es necesaria para que tenga lugar el proceso de electrohilatura. Cuando las viscosidades son bajas, se encontrarán agregados en forma de anillos a lo largo de toda la nanofibra. No obstante, cabe remarcar que una viscosidad demasiado alta puede llegar a imposibilitar el proceso de electrohilatura.

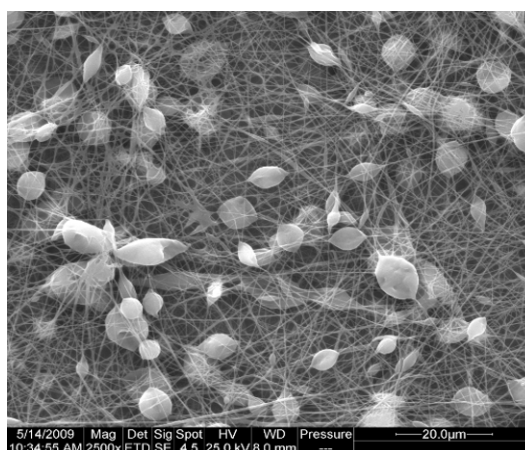


Figura 1.2.11. Microfotografía SEM, de los agregados a lo largo de todas las nanofibras electrohiladas, (2500 aumentos). Imagen tomada de proyectos de investigación realizados en AITEX.

Por tanto, para poder obtener nanofibras de un determinado polímero y evitar la aparición de defectos a lo largo de la misma, se tendrá que estudiar y determinar exactamente la viscosidad óptima de la disolución resultante. [22, 23]

- **Tensión superficial:** cuando una gota cae en el aire generalmente adopta una forma esférica, las propiedades superficiales del líquido que provocan este fenómeno es lo que se conoce como la tensión superficial de un líquido. Se debe a que las fuerzas que afectan a cada molécula son diferentes en el interior del líquido y en la superficie. Mientras que en el seno de un líquido cada molécula está sometida a fuerzas de atracción que en promedio se anulan, en la superficie hay una fuerza neta hacia el interior del líquido. [24]

La tensión superficial tiene como principal efecto la tendencia del líquido a disminuir en lo posible su superficie para un volumen dado, de aquí que un líquido en ausencia de gravedad adopte la forma esférica, que es la que tiene menor relación área/volumen.

Energéticamente, las moléculas situadas en la superficie tiene una mayor energía promedio que las situadas en el interior, por lo tanto la tendencia del sistema será a disminuir la energía total, y ello se logra disminuyendo el número de moléculas situadas en la superficie, de ahí la reducción de área hasta el mínimo posible.

Es importante tener en cuenta que la tensión superficial de una disolución se va a ver afectada tanto por temperatura, como por la mezcla con otros disolventes.

En el proceso de electrohilatura, las cargas de la solución del polímero deben ser lo suficientemente altas como para vencer la tensión superficial de la misma. Cuando la disolución se carga eléctricamente y es acelerada hacia la placa colectora, la fibra debe fluir de forma continuada, sin embargo la tensión superficial de la disolución puede ser la responsable de desintegrarla en pequeñas gotas, provocando el fenómeno de electrosprayado en vez del de electrohilatura, también puede ser la responsable de la formación de defectos en forma de anillos en las nanofibras obtenidas.

Para conseguir la formación de nanofibras continuas y sin defectos, debe trabajarse con disoluciones que presenten baja tensión superficial, por ello en algunos casos es necesaria la adición de tensoactivos. [25]

- **Conductividad:** el proceso de electrohilatura está íntimamente relacionado con la repulsión entre cargas que se crea en la superficie de la disolución. A mayor conductividad de la disolución del polímero, mayor facilidad tendrá para cargarse y formar finas fibras de polímero. Además la adición de sales y polielectrolitos facilitarán paralelamente el estirado de la nanofibra durante su formación, dando

lugar a velos con alta suavidad y calidad, como resultado de su fino diámetro. [26, 27]

Otro de los factores que se ven favorecidos directamente en el proceso de electrohilatura, como consecuencia de un aumento de la conductividad de la disolución, es que el voltaje crítico, para que tenga lugar la formación de las nanofibras, se ve reducido notablemente. No obstante, también es necesario señalar que, el aumento de conductividad en la disolución mediante la adición de iones, puede ser la causa de un aumento de la viscosidad a niveles no deseados.

En la *Tabla 1.2.1*, se adjuntan las conductividades eléctricas de los principales disolventes:

Disolvente	Conductividad 20°C(mS/m)
<i>1,2 Dicloroetano</i>	<i>0,034</i>
<i>Acetona</i>	<i>0,0202</i>
<i>Butanol</i>	<i>0,0036</i>
<i>Dimetilformamida</i>	<i>1,090</i>
<i>Agua destilada</i>	<i>0,447</i>
<i>Etanol</i>	<i>0,0554</i>
<i>Metanol</i>	<i>0,1207</i>
<i>Propanol</i>	<i>0,0385</i>

Tabla 1.2.1. Conductividad eléctrica de los disolventes.

- **Presión de vapor:** la presión de vapor o presión de saturación es aquella, para una temperatura dada, en la que la fase líquida y la fase vapor se encuentran en equilibrio dinámico. Este parámetro es el responsable de que el disolvente que forma parte de la disolución precursora, se evapore rápidamente si bien, dejando el tiempo necesario para dar lugar a la formación de los filamentos de polímero.

2.1.4. Parámetros de control del proceso de electrohilatura.

- **Intensidad del voltaje aplicado:** la aplicación del alto voltaje a la disolución es indispensable para superar la tensión superficial de la misma, dotarla de carga y establecer un campo eléctrico entre los dos electrodos. La intensidad de voltaje a aplicar es específica en cada caso, existe una intensidad óptima que produce las nanofibras con las dimensiones y morfología buscadas.

Cuanto más alta es la intensidad del voltaje, menor es el diámetro de las fibras obtenidas, no obstante cabe resaltar que un exceso de intensidad en el voltaje aplicado, también es la causa de la formación de chispas eléctricas, que van a provocar la aparición de macroagregados de polímero en el nanorecubrimiento, dando lugar a la aparición de importantes defectos y la pérdida de todas las propiedades técnicas en la zona del nanorecubrimiento formado.

Otra de las propiedades que se ve modificada en función de la intensidad del voltaje aplicado es la cristalinidad de la nanofibra polimérica obtenida, el campo electrostático provoca la ordenación de las moléculas del polímero durante el proceso de electrohilatura, induciendo un mayor grado de cristalinidad, sin embargo, el aplicar una intensidad de voltaje demasiado alta puede llegar a provocar el efecto contrario. El aumento de la intensidad del voltaje acelera el proceso de formación de nanofibras, por lo que al depositarse en forma de velo sobre la superficie del sustrato textil, deben tener el tiempo necesario para que se alineen ellas mismas.[11, 16].

- **Velocidad de alimentación de la disolución:** la cantidad de disolución disponible para el proceso de electrohilatura por unidad de tiempo es lo que conocemos como velocidad de alimentación. Para un voltaje determinado, existe una velocidad de alimentación óptima si se quiere garantizar la estabilidad del cono de Taylor. Cuando la velocidad de alimentación crece, hay un aumento evidente de la cantidad de disolución, que se traduce en un aumento del diámetro de fibras y de la formación de gotas.

Si la velocidad es alta, el chorro encontrará muchos problemas para evaporarse. Por tanto, el disolvente que acarrea cada fibra, no tiene tiempo de evaporarse y se deposita sobre el colector de forma amalgamada y fusionada. Las velocidades de alimentación bajas son más deseables porque proporcionan más tiempo para que se evaporen los disolventes. [28]

- **Distancia entre electrodos:** la separación entre electrodos debe ser lo suficientemente corta como para generar corriente entre ambos y permitir que las nanofibras se depositen en el sustrato textil colector, pero al mismo tiempo deben estar lo suficientemente separados, para permitir la evaporación del disolvente y la formación de las nanofibras con una longitud que se considere aceptable. Cuando la distancia entre electrodos es demasiado corta, el exceso de disolvente no evaporado es la causa de un velo con una estructura amalgamada, en el que las fibras se fusionan unas entre otras ver Figuras 1.2.12.y 1.2.13:

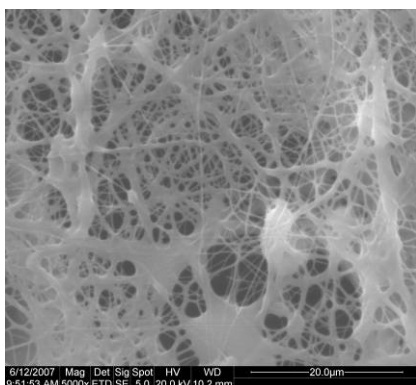


Figura 1.2.12. Microfotografía SEM, PVA depositado con una distancia entre electrodos de 7cm. (5000 aumentos). Imagen tomada de proyectos de investigación realizados en AITEX.

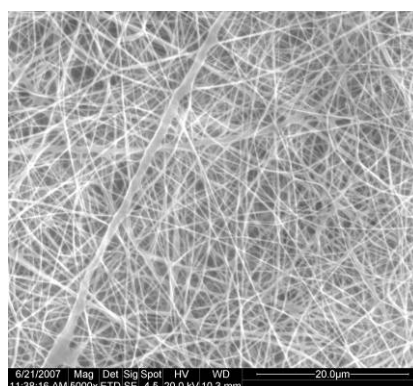


Figura 1.2.13. Microfotografía SEM, PVA depositado con una distancia entre electrodos de 11 cm. (5000 aumentos). Imagen tomada de proyectos de investigación realizados en AITEX.

La distancia entre electrodos también será específica y habrá una óptima para cada disolución de polímero. [29]

- **Naturaleza del sustrato textil colector:** el sustrato colector debe reunir una serie de requisitos y no será posible el recubrimiento con este tipo de acabados específicos sobre cualquier textil. El sustrato textil que actúa como colector, debe mantener el campo eléctrico formado entre la disolución cargada, por estar en contacto con uno de los electrodos, que estará situado justo detrás del textil colector. Lo aconsejable es trabajar con sustratos textiles finos, de bajo espesor y gramaje, con una alta porosidad, que permitan la rápida evaporación del disolvente que todavía humedece la superficie de la nanofibra formada. Por ello generalmente se hace uso de tejidos no tejidos.

La finalidad del sustrato textil colector es la de dar soporte y resistencia al velo de nanofibras, así como complementar y mejorar las propiedades específicas que el polímero depositado en forma de nanofibra, le confiere. El sustrato textil colector también va a facilitar la manipulación de estos combinados. [30]

- **Condiciones ambientales:** el efecto provocado por la estabilidad de las condiciones ambientales sobre el proceso de electrohilatura no está extensamente investigado. Cualquier interacción entre el ambiente y la disolución del polímero o entre el ambiente y el campo electrostático, puede ser la causa de un cambio en la morfología de los filamentos poliméricos. Se detallan a continuación los principales agentes externos por los que se puede ver alterado el proceso de electrohilatura:
 - o **Polvo:** es indispensable que el proceso de electrohilatura tenga lugar en un ambiente exento de polvo.

- *Temperatura*: la temperatura afecta a la viscosidad de la disolución y a la proporción de disolvente evaporado, por lo que un aumento de la temperatura permitirá acelerar el proceso de producción de nanofibras. Las imperfecciones morfológicas durante la formación de las nanofibras pueden mejorarse con un incremento de la temperatura de la disolución precursora. [31]
- *Humedad*: en el caso de trabajar con disoluciones en base acuosa, es recomendable mantener un grado de humedad constante para favorecer la formación de las nanofibras. La humedad relativa no debe ser nunca inferior al 30%, ni superior al 50%. Sin embargo cuando se trabaja con disolventes volátiles la presencia de humedad en el interior de la cámara de electrohilatura no resulta ventajosa, hasta el punto de que en algunos casos, es necesario incorporar en el interior de la cámara una corriente de aire seco para disminuir dicha humedad.
- *Tipo de atmósfera*: la composición del aire en la cámara de electrohilatura va a condicionar el campo electrostático. Por ejemplo, la presencia del helio en el interior de la cámara imposibilitaría el proceso de electrohilatura, pero si se utilizara un gas como Freon®-12, se obtendrían fibras con diámetros dos veces inferiores a los obtenidos en las mismas condiciones, pero trabajando con gas atmosférico. [32]

2.2. Polímeros base para la formación de nanofibras.

Se han obtenido con éxito, mediante el proceso de electrohilatura, nanofibras a partir de disoluciones de diversos polímeros sintéticos, entre los que se incluyen: poliacrilonitrilo (PAN), óxido de polietileno (PEO), polietilentereftalato (PET), poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC), poliamida 6, alcohol de polivinilo, policaprolactona (PCL), Kevlar (PPTA), poliuretanos, policarbonatos, polisulfonas, polivinilfenol fluoruro de polivilideno (PVDF), polibencimidazol, polimetilmetacrilato (PMMA), politrimetilén tereftalato (PTT) y algunos otros. También se han obtenido nanofibras a partir de biomacromoléculas naturales como la celulosa, el colágeno y la gelatina modificada, el quitosano e incluso el ácido desoxiribonucleico (ADN), y de polímeros biodegradables, como por ejemplo la dextrosa, el ácido poliláctico (PLA), y el ácido poliglicólico (PGL), así como el polihidroxitarato o la fibroína de la seda, con los que se está trabajando intensamente, ya que presentan aplicaciones potenciales en el campo de la medicina como base para la regeneración de tejidos dañados e implantes regenerativos. [25, 33, 34]

Otros materiales como las nanofibras cerámicas o los nanotubos de carbono, requieren de las disoluciones poliméricas precursoras y del proceso de electrohilatura, como paso previo, ya que siempre son necesarios procesos posteriores para su

obtención. Las nanofibras de acrílica así como las de poliimida se caracterizan por ser las precursoras de nanofibras de carbón obtenidas tras un proceso de carbonización de las mismas. [35, 36]

Se establece una clasificación entre los polímeros hidrosolubles y los polímeros que necesitan los disolventes orgánicos e inorgánicos para conseguir una disolución con propiedades óptimas.

El proceso de electrohilatura es un proceso físico, por lo que en teoría pueden obtenerse nanofibras de todos aquellos polímeros que sean solubles en algún disolvente. Sin embargo en la práctica, sólo serán electrohilables aquellos polímeros que posean pesos moleculares elevados y el disolvente pueda ser evaporado en el periodo de tiempo en que el electrohilado va de un electrodo al otro. Cabe destacar que a escala industrial es un impedimento importante trabajar con disolventes inflamables, puesto que el voltaje utilizado puede ser el causante de generar la chispa que inflame el polímero.

2.2.1. Polímeros hidrosolubles.

De entre los polímeros solubles en agua cabe hacer una especial mención al polivinilalcohol, puesto que la empresa checa ELMARCO, S.R.O., ya ha comercializado la maquinaria para obtener a escala industrial velos de nanofibras de PVA sobre un tejido no tejido de polipropileno. Fue el primer polímero utilizado en la empresa para la obtención de nanofibras y tienen el proceso perfectamente caracterizado. Aunque la formación de nanofibras a partir de una disolución de PVA en agua es relativamente sencilla, la baja calidad de las propiedades mecánicas del polímero limitan su uso a la hora de desarrollar aplicaciones potenciales. [37, 38]

Polímero	Disolvente	Observaciones	Aplicaciones Potenciales
<i>Alcohol de polivinilo. (PVA)</i>	<i>Agua</i>	<i>Se han obtenido nanofibras de polímeros con un amplio rango de pesos moleculares; 13.000-23.000, 31.000-50.000, 50.000-89.000, 97.000-130.000)</i>	<i>Biomedicina. [39] Filtración. [40]</i>
<i>Bómbix mori Silk fibroin</i>	<i>Agua (cloruro cálcico)</i>	<i>También se han obtenido nanofibras electrohiladas de mezclas de este polímero con el PEO.</i>	<i>Biomedicina. [41] Bioingeniería de tejidos. [42]</i>
<i>Dextrano</i>	<i>Agua</i>	<i>Se han obtenido nanofibras de polímeros con pesos moleculares entre 64.000 y 76.000.</i>	<i>Biomedicina. [43]</i>
<i>Oxido de polietileno (PEO).</i>	<i>Agua</i>	<i>Electrohilado del polímero en agua (Mw: 900.000). También se han obtenido nanofibras de PEO en acetona, cloroformo y mezclas acuosas de etanol, cloroformo e isopropanol.</i>	<i>Microelectrónica Filtración. [44]</i>

Tabla I.2.2.- Principales características de los polímeros hidrosolubles electrohilados.

En la *Tabla I.2.2* se detallan las principales características del proceso de electrohilatura para los polímeros solubles en agua. Cabe destacar que algunos de estos polímeros pueden disolverse en otros disolventes y/o mezclas de disolventes, generándose nanofibras de dicho polímero pero con distintas características. En algunos casos se obtienen nanofibras con morfologías completamente diferentes.

Cabe remarcar la cantidad de bibliografía encontrada con relación a la obtención de nanofibras con el polímero óxido de polietileno, pero en todos los casos se obtienen unos pocos gramos de nanofibras. [45]

2.2.2. Polímeros no hidrosolubles.

En cuanto a los polímeros no hidrosolubles no se tiene la limitación del disolvente ya que se dispone de una amplia variedad. Sin embargo las tareas para conseguir las variables apropiadas en la generación de las nanofibras presentan más dificultad y por ello requieren una tarea de investigación mucho más exhaustiva. Por otro lado cabe señalar que la maquinaria debe ser más compleja, sobre todo para aquellas disoluciones en las que es necesario la extracción de gases y/o vapores, así como el control de humedad en el interior de la cámara de electrohilatura. [37, 46]

En el caso del poliuretano es un polímero con importantes propiedades que puede ser combinado con diisocianatos o poliisocianatos y con dialcoholes o polialcoholes. Las poliamidas presentan generalmente buenas propiedades mecánicas, por ello se obtienen velos de nanofibras de PA con grandes prestaciones y consecuentemente con aplicaciones potenciales de interés, entre las que destacan los medios filtrantes.

Polímero	Disolvente	Observaciones (se adjuntan algunos parámetros de electrohilatura)	Aplicaciones Potenciales
<i>Politrimetilen tereftalato.</i> (PTT)	Ácido trifluoroacético	Voltaje: 13 kV, distancia: 13cm	Filtración, membranas. [47]
<i>Polietileno tereftalato-co-etileno isoftalato.</i> (PET-co-PEI)	Cloroformo/DMF (70:30)	Voltaje: 18 kV, distancia: 24cm, tasa de alimentación: 3mL/h, Mw 76	Filtración. [8]
<i>Poliuretano</i> (PU)	DMF	Concentración: 12%	Epis, filtración. [48, 49]
<i>Poliamida 6.</i> (PA)	Dimetil acetamida	Voltaje: 15 kV, distancia: 10cm, Mw 17.000	Filtración. [50]
<i>Poliamida-6,6.</i> PA-6	CH ₃ COOH/HCOOH (2:1)	Concentración: 12%	Epis, aislamiento acústico. [51]
<i>Policloruro de vinilo.</i> (PVC)	THF/DMF (50:50)	Voltaje: 15 kV, distancia: 12cm	Refuerzo composites. [52]
<i>Poliestireno.</i> (PS)	THF/DMF (50:50)	Voltaje: 15 kV, distancia: 12cm, Mw 140.000	Filtración, catalizadores. [32]
<i>Polimetil metacrilato</i> (PMMA)	Cloroformo/DMF (40:60)	Voltaje: 22 kV, distancia: 24cm, tasa de alimentación: 6mL/h, Mw 210.000	Refuerzo composites. [53, 54]
Ácido poli (D,L, láctico). (PDLA)	DMF	Concentración: 35%, voltaje: 20 kV, distancia: 15 cm, tasa de alimentación: 1,2 mL/h	Biomedicina. [55-57]
<i>Polibenzimidazol</i> (PBI)	Dimetilacetamida	Concentración ~ 10 wt%	Epis, refuerzo composites. [8, 34]
<i>Poliacrilonitrilo</i> (PAN)	DMF	Concentración ~ 15 wt%	Nanofibras de carbono. [58-60] Biomedicina: implantes. [61, 62]
Ácido poliláctico (PLA)	Diclorometano/DMSO (90:10)	Concentración: 10%, voltaje: 10 kV, distancia: 10cm, tasa de alimentación: 1,20mL/h	Biomedicina, bioingeniería de tejidos. [63] Sensores. [64, 65]
<i>Policaprolactona</i> (PCL)	DMF/CHCl ₃ (20:80)	Concentración: 10%, voltaje: 10 kV, distancia: 15cm, tasa de alimentación: 1,30mL/h	Biomedicina, bioingeniería de tejidos. [66]
Colágeno	Hexafluoro-2-propanol	Concentración: 4%, voltaje: 10 kV, distancia: 13cm, tasa de alimentación: 1,10mL/h	Bioingeniería de tejidos. [67, 68]
<i>Pilivinilidenfluoruro</i> (PVDF)	DMF/Metil etil cetona (38:62)	Concentración: 14%	Membranas indumentaria [69]

Tabla I.2.3.- Principales características de los polímeros no hidrosolubles electrohilados.

Finalmente en la *Tabla I.2.3*, se recogen las principales características del proceso de electrohilatura a escala de laboratorio (obtención de unos pocos gramos de nanofibras), para algunos de los polímeros más electrohilados, así como las aplicaciones potenciales de sus velos de nanofibras.

2.3. Tipos de nanofibras.

2.3.1. Nanofibras sin aditivos.

La introducción de pequeñas modificaciones en las diferentes variables que entran en juego en el proceso de electrohilatura, son las responsables de obtener importantes variaciones en la morfología de las nanofibras, no obstante también se pueden tener en cuenta el cambio de otros elementos influyentes dando lugar nanofibras porosas, nanofibras planas, nanofibras huecas, nanofibras ramificadas y nanofibras helicoidales [25, 70, 71].

- **Nanofibras porosas:** los poros en las nanofibras pueden ser el resultado de una humedad relativa en el interior de la cámara demasiado elevada, sin embargo existen además otros factores que pueden influir en la formación de poros durante el proceso de electrohilatura. Durante la fase de evaporación del disolvente, la disolución es termodinámicamente inestable, hecho que resulta ser ventajoso en la obtención de nanofibras porosas, puesto que se establecen dos fases; una formada por el disolvente mayoritariamente y otra por el polímero mayoritariamente. Al evaporarse definitivamente el disolvente da lugar a la matriz, mientras que la fase pobre en polímero, da lugar a los poros. El control de la presión de vapor del disolvente va a permitir la obtención de este tipo de nanofibras de forma regular. [72, 73]

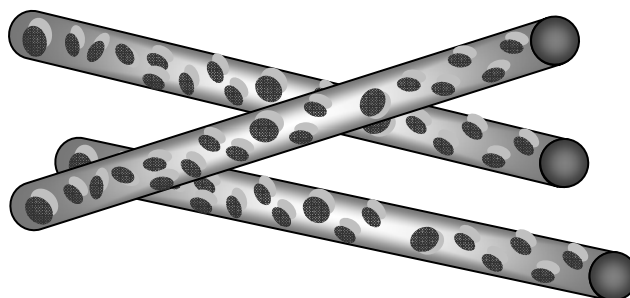


Figura I.2.14.- Representación gráfica de la estructura que presentan las nanofibras porosas.

- **Nanofibras planas:** la obtención de este tipo de nanofibras se consigue con disoluciones concentradas de polímero de alto peso molecular, las nanofibras llegan al sustrato colector húmedas y al impactar se aplanan. En algunos casos pueden llegar a crearse puentes planos entre las fibras cilíndricas.

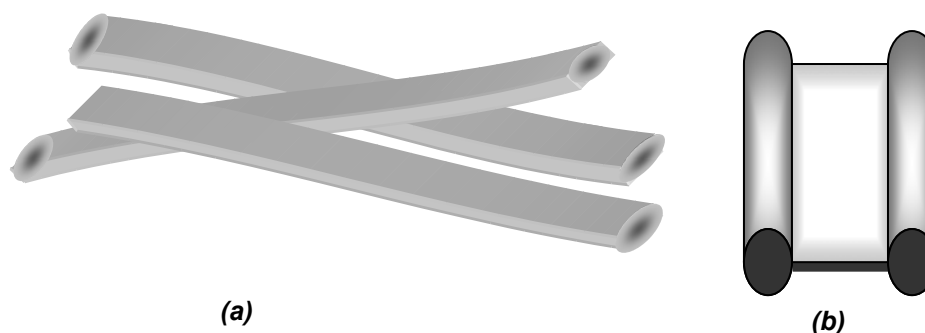


Figura 1.2.15.- (a) representación gráfica de la estructura que presentan las nanofibras planas. (b) representación gráfica de los puentes planos entre las fibras cilíndricas.

- **Nanofibras huecas:** la obtención de fibras huecas mediante el proceso de electrohilatura se llevan a cabo mediante el uso de un cabezal de electrohilatura coaxial para crear una estructura del tipo core-shell. [74] El componente exterior suele ser el polímero y como componente interior se ha de buscar un compuesto inmiscible con el polímero, normalmente se hace uso de aceites minerales que se eliminan con facilidad posteriormente, por ejemplo con octano. [75]

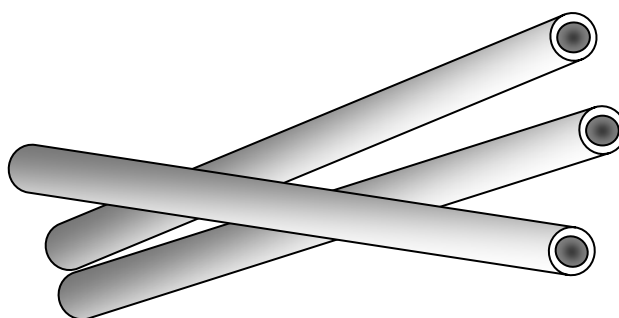


Figura 1.2.16- Representación gráfica de la estructura que presentan las nanofibras huecas.

- **Nanofibras ramificadas:** este tipo de nanofibras se obtienen a partir de la formación de pequeños chorros de disolución que surgen de la superficie de los chorros primarios o iniciales. Este efecto se consigue ejerciendo un control total sobre el balance de fuerzas electrostáticas que entran en juego en el campo eléctrico generado y de la tensión superficial de la misma disolución del polímero. [76]

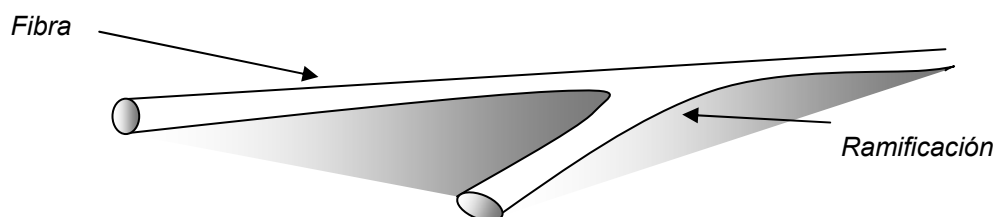


Figura 1.2.17- Representación gráfica de la estructura que presentan las nanofibras ramificadas.

- **Nanofibras helicoidales:** la formación de fibras helicoidales se lleva a cabo partiendo de disoluciones de más de un polímero y además uno de los dos debe ser un polímero conductor; por ejemplo el óxido de polietileno (PEO) y el ácido polisulfónico polianilínico (PASA). En la formación de los ciclos helicoidales entran en juego dos variables principalmente; la concentración del polímero no conductor, que va a ser la responsable del diámetro del bucle y las propiedades conductoras del otro polímero, debe establecerse un equilibrio entre las fuerzas de repulsión y las fuerzas viscoelásticas de hilado de este mismo polímero.[77]

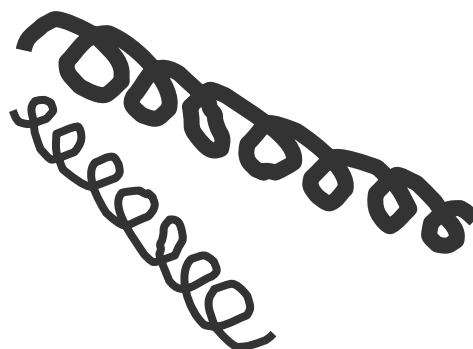


Figura 1.2.18- Representación gráfica de la estructura que presentan las nanofibras helicoidales.

2.3.2. Nanofibras funcionalizadas con aditivos.

La técnica de electrohilatura permite funcionalizar las nanofibras obtenidas, aditivando previamente la disolución polimérica precursora. Esto es posible si se utilizan dispersiones coloidales en un medio similar a la disolución polimérica, que puedan ser fácilmente mezcladas y homogeneizadas conjuntamente. Las nanopartículas pasan a formar parte de la estructura del velo, mejorando las propiedades mecánicas del mismo con el fin de poder ser utilizadas como material de refuerzo en los composites (*nanowiskers de α -quitina*), en los andamios de bioingeniería de tejidos (*nanopartículas de montmorillonita*) o confiriendo propiedades antimicrobianas (*nanopartículas de plata, plata iónica*), absorción térmica (*nanoesferas de vidrio huecas*), etc... [78-80]

La aditivación debe llevarse a cabo con partículas de tamaño nanométrico, que puedan ser arrastradas por la acción del campo eléctrico creado y quedando embebidas en las nanofibras con una distribución uniforme y perfectamente funcional sobre todo el velo formado. Seguidamente se detallan algunos de los ejemplos que se han desarrollado según la bibliografía estudiada. [81, 82]

- **Nanofibras conductoras:** los velos de nanofibras con propiedades conductoras se pueden obtener por dos caminos; directamente con un polímero conductor, como es el caso de la polianilina, el polipirrol, o el poliisopreno, cuyas aplicaciones son limitadas debido a su alto coste, o mediante la aditivación de nanopartículas conductoras de cobre o de negro de carbón en polímeros más económicos como es el caso de polivinil alcohol [83]. Las nanopartículas del negro de carbón o de cobre deben ser muy inferiores al diámetro de las nanofibras, rondando los 30 nm, y la preparación de la disolución con las partículas en dispersión debe hacerse con agua osmotizada a 85°C. La proporción de nanopartículas del material conductor en la disolución está en función de la aplicación final del velo de nanofibras, aunque se electrohilan velos de nanofibras con concentraciones del 2% hasta el 10% con respecto al peso del alcohol de polivinilo en la disolución. [84, 85]
- **Nanofibras antimicrobianas:** los velos de nanofibras con propiedades antimicrobianas se pueden obtener mediante la aditivación de la disolución con diferentes sustancias y elementos, entre los que destacan las nanopartículas de plata, plata iónica o el quitosano cuaternizado. [86-89]

Entre los polímeros utilizados para este tipo de aplicaciones destaca la poliamida por la resistencia que confiere a los velos de nanofibras y por la posibilidad de conseguir nanofibras de diámetros más finos que permiten aumentar el grado de porosidad del velo. El alcohol de polivinilo vuelve a ser un polímero especialmente indicado para aditarlo con este tipo de elementos, su solubilidad en agua permite obtener mezclas muy homogéneas con las sales de los iones indicados. Actualmente ya existen en el mercado productos de este tipo, como por ejemplo mascarillas antimicrobianas (*NS FACE Mask de ELMARCO [37]*), filtros o vendas. [90]

2.4. Aplicaciones y usos de las nanofibras.

2.4.1. Introducción.

Es una tecnología que se encuentra en pleno desarrollo experimental. Una muestra de ello viene reflejado en el gráfico adjunto (*Figura I. 2.19*), en el que se muestran los porcentajes de dedicación en I+D a la obtención de nanofibras mediante la técnica de electrohilatura [11].

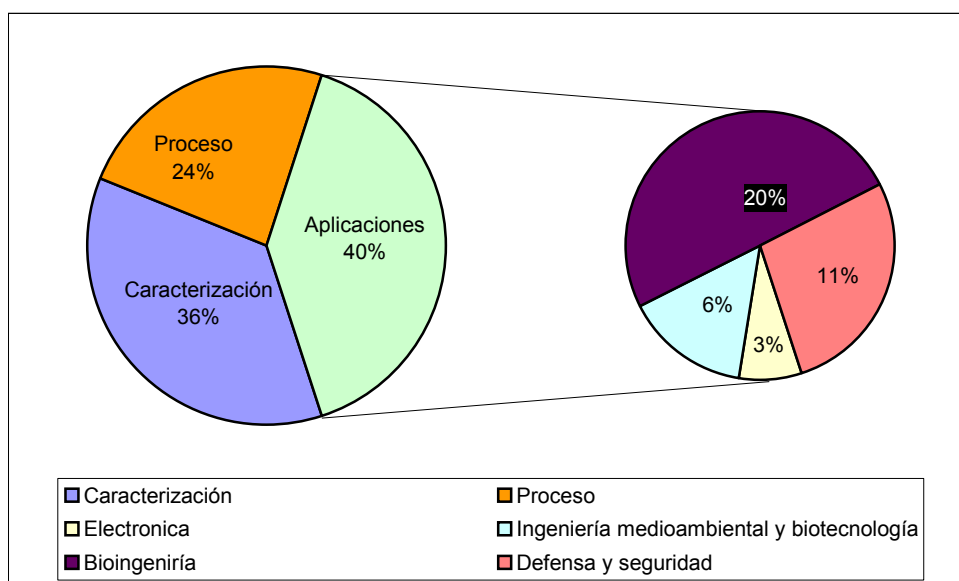


Figura I.2.19.- Porcentaje de dedicación a I+D en la tecnología de Electrohilatura.

En la *Figura I.2.19*:

- **Caracterización:** es el porcentaje más alto de dedicación en cuanto a I+D, se centra en la caracterización de las nanofibras y se corresponde con el estudio de las propiedades morfológicas, estructurales, químicas y mecánicas.
- **Proceso:** es el porcentaje de dedicación al desarrollo del equipamiento y proceso en sí, se incluye el modelaje y la ingeniería.
- **Aplicaciones:** dentro de este porcentaje se incluye la I+D para los campos de:
 - Ingeniería medioambiental y biotecnología (filtración, materiales barrera, materiales antimicrobianos).[91, 92]
 - Bioingeniería, medicina, ingeniería de regeneración de tejidos celulares o andamios, vendas, apósito etc. [93]
 - Defensa y seguridad. [94, 95]
 - Electrónica. [96-98]
 - Composites, formando parte del material de refuerzo. [99-101]

2.4.2. Filtración.

Este tipo de estructuras creadas a partir de fibras de diámetros nanométricos, permiten el paso de compuestos moleculares como el oxígeno o el vapor de agua, al tiempo que impiden el paso de microorganismos, por ello tiene un importante potencial como medios filtrantes y/o materiales barrera, en lo que se refiere a aplicaciones destinadas al cuidado de la salud, ejercito e incluso en la industria de la automoción. [102, 103]

En la industria farmacéutica la calidad, pureza y seguridad en el proceso de elaboración de los medicamentos es la garantía de su eficacia y lo mismo ocurre con los campos y salas quirúrgicas en las que los medios filtrantes utilizados aseguran la purificación del aire con la ausencia de partículas sólidas; microorganismos, polvo polen,...y partículas en estado líquido; humos, humedad, disolventes y productos químicos evaporados. Los filtros HEPA (*high-efficiency-particulate-air*) se utilizan para filtrar partículas sólidas de 300 nm de tamaño con una eficacia del 99,97%, sin embargo se precisa de un tamaño de poro menor para filtrar partículas ultra finas, se salva este contratiempo recurriendo a sistemas de filtración con aire a alta presión y manteniendo una regulación adecuada de presión diferencial. [104]

Las principales ventajas del uso de nanofibras como medios filtrantes se resumen en dos; la alta eficiencia de filtración con una baja resistencia de paso al aire y la posibilidad de retener microgotas de líquido [105, 106].

2.4.3. Salud y medicina.

Dos de cada 3 aplicaciones relacionadas con las nanofibras, obtenidas a partir del proceso de electrohilatura, se desarrollan en el campo de la salud y la medicina.

Las nanofibras presentan un importante potencial como sistemas de liberación de medicamentos de forma gradual. La disolución del polímero se funcionaliza adecuadamente con el medicamento que pasará a formar parte del velo de nanofibra, utilizado posteriormente como parche cutáneo, vendas funcionalizadas o mediante un encapsulado farmacéutico, que se distribuirá a partir del sistema digestivo del paciente. La distribución del medicamento en el cuerpo humano va a depender tanto de la biodegradabilidad del polímero como del tamaño de las nanofibras, de forma que, la distribución es tanto más rápida cuanto más pequeño y más biodegradable es el soporte que incluye el principio activo, por lo que el uso de nanofibras para este fin presenta un elevado porcentaje de éxito. En la *Tabla 1.2.4*, se adjuntan algunos ejemplos de nanofibras funcionalizadas con principios activos. [107-109]

Polímero	Medicamento	Función
Ácido poli- L-láctico (PLLA)	Rifampin Paclitaxel	Prevención de tuberculosis Prevención del cáncer
Poliuretano (PU)	Itraconazole Ketanserin	Tratamiento de la Tiña Cicatrizante
Ácido poliláctico (PLA)	Tetracycline	Tratamiento para enfermedades de las encías.
Ácido poli- D-láctico (PDLA)	Mefoxin	Antibióticos
Hidroximetil propil celulosa (HPMC)	Itraconazole	Tratamiento de la Tiña Cicatrizante

Tabla 1.2.4.- Nanofibras obtenidas a partir de disoluciones de polímeros funcionalizadas con medicamentos.

Siguiendo el mismo principio, pueden desarrollarse soluciones en el ámbito de la cosmética y la salud, utilizando componentes activos aromaterápicos y dermoestéticos. [110]

2.4.4. Bioingeniería de tejidos.

De nuevo la especificidad de estas estructuras va a condicionar las aplicaciones en la ingeniería tisular, ya que son estructuras similares a las estructuras de los tejidos vivos, incluyendo los tejidos del cuerpo humano, por ello se proponen aplicaciones del tipo: apósitos para regeneración de úlceras cutáneas, reconstrucción de tejidos y de huesos mediante el uso de andamios. [111, 112]

Los andamios en bioingeniería se utilizan para reparar los tejidos dañados, y se definen como la construcción provisional que soporta la secuencia constructiva de un armado complejo, dando estabilidad al proceso de armado definitivo. Utilizando las nanofibras como andamios, las células sembradas se adhieren y crecen entre las nanofibras inmersas en el medio nutriente, posteriormente, los andamios con las células, son implantados en los tejidos dañados. Siguiendo esta teoría y como consecuencia de la estructura que caracteriza a las nanofibras, es posible desarrollar andamios para todo tipo de tejidos humanos, entre los que destacan: tejidos para reparar vasos sanguíneos, cartílagos, huesos, nervios y piel. [113]

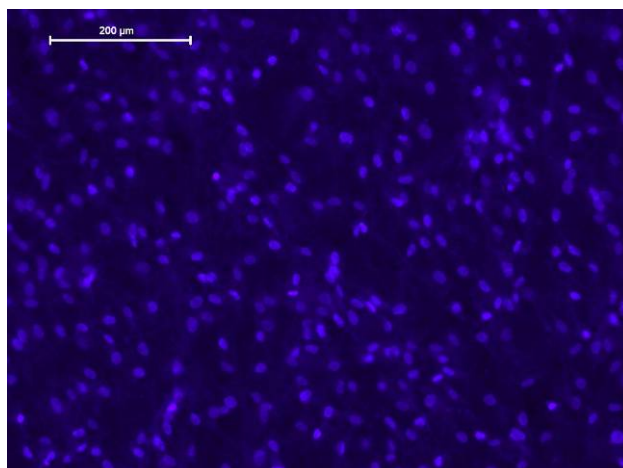


Figura 1.2.20. Microfotografía SEM, en la que se observa el crecimiento de células mesenquimales sobre el velo de nanofibras de PCL. Imagen tomada de proyectos de investigación realizados en AITEX.

En el desarrollo de andamios celulares, los intersticios que forman parte de los velos de las nanofibras, deben tener el tamaño adecuado para permitir que las células sembradas quepan y colonicen el tejido homogéneamente siguiendo los caminos marcados por las nanofibras, tanto superficialmente como tridimensionalmente.

2.4.5. Energía y electrónica.

Entre las distintas opciones de generación de energías limpias, cabe hacer una especial mención a las baterías poliméricas, conformadas por polímeros conductores utilizados como gel en disoluciones electrolíticas. Las nanofibras obtenidas por el proceso de electrohilatura vuelven a ser una opción interesante para sustituir este tipo de materiales poliméricos. Debido a su estructura porosa y de gran superficie por la que se caracterizan, actúan como materiales conductores y resistencia interfacial, aportando estabilidad electroquímica al sistema. [96, 114]

En el campo de la electrónica se están introduciendo las nanofibras como materiales para desarrollar todo tipos de sensores, sensores de gas, químicos, ópticos y biosensores. De nuevo la alta relación superficie/volumen que presentan los velos de nanofibras, vuelve a ser la variable que los hace atractivos para este tipo de aplicaciones. En algunos casos se está reemplazando el material convencional que actúa de interfase por velos y/o membranas de nanofibras. [105]

En este mismo campo se está estudiando la posibilidad de desarrollar células fotovoltaicas para la captación de la energía solar, a partir de velos de nanofibras funcionalizados mediante compuestos inorgánicos como dióxido de titanio. [14, 115]

3. Nanofibras de alcohol de polivinilo (PVA).

3.1. Estructura y características de polímeros de PVA.

3.1.1. Estructura y obtención de polímeros de PVA.

El polialcohol vinílico o PVA es el polímero hidrosoluble que se sintetiza en mayor cantidad en el mundo. Su excelente resistencia frente a agentes químicos, propiedades físicas específicas, su biocompatibilidad y biodegradabilidad, así como su fácil procesabilidad, lo convierten en una de las resinas poliméricas con mayor número de aplicaciones.

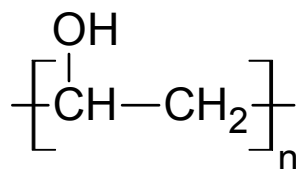


Figura I.3.1. Monómero del alcohol de polivinilo.

El proceso de obtención de este polímero no se lleva a cabo a partir de la polimerización de su monómero, sino mediante el proceso de hidrólisis en medio básico del acetato de polivinilo, (*reacción I.3.2*), que a su vez se obtiene del acetato de vinilo que polimeriza espontáneamente.

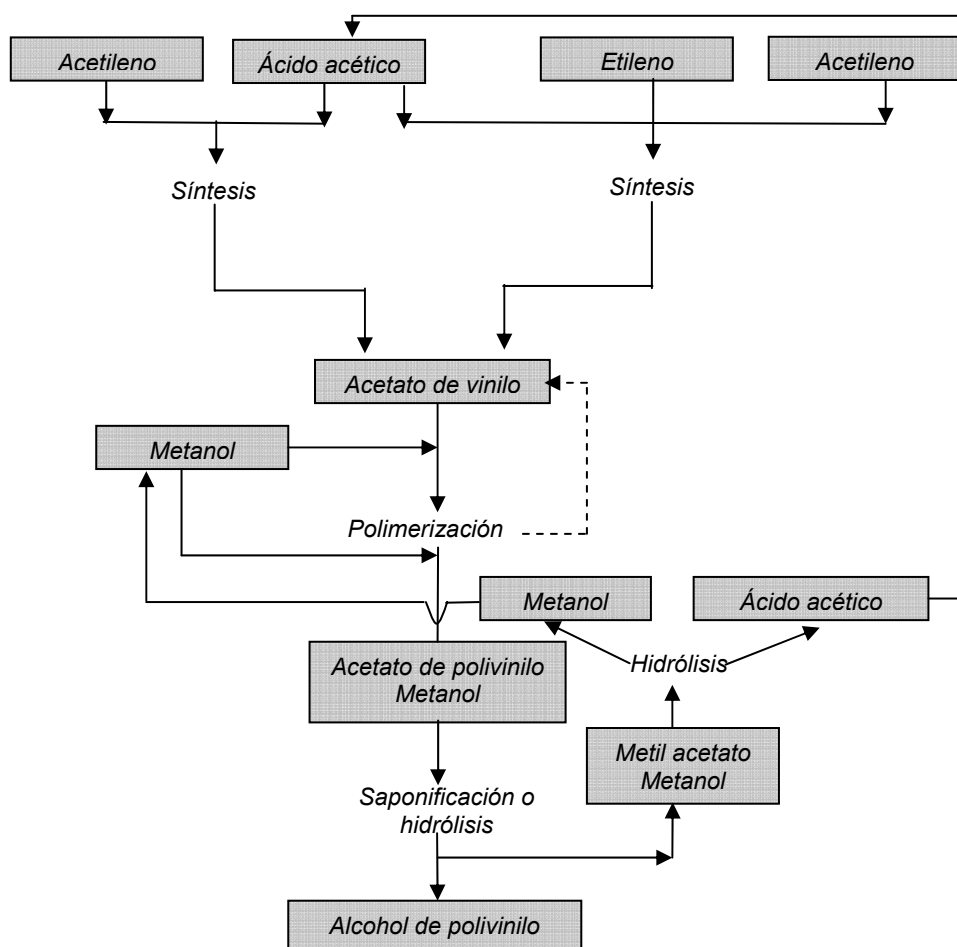
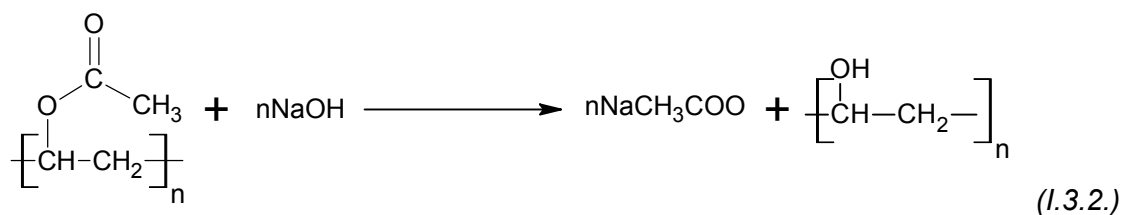
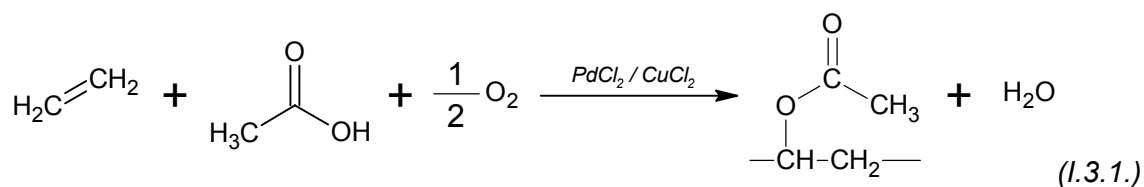


Figura 1.3.2. Diagrama de flujo del proceso de obtención del PVA.

La mayor parte de la producción del acetato de vinilo se sintetiza mediante el llamado proceso *Wacker*, haciendo reaccionar etileno, oxígeno y ácido acético en presencia de un catalizador de paladio, (*reacción 1.3.1*). También puede llegar a obtenerse el acetato de vinilo a partir del acetileno y el ácido acético en estado gaseoso, haciendo uso de un catalizador de acetato de zinc (*reacción 1.3.3*). [116]



El proceso de obtención del acetato de vinilo a partir del etileno ha sido ampliamente estudiado, tanto en fase gaseosa como en fase líquida. Sin embargo el método de obtención del acetato de vinilo utilizado por la industria en la actualidad, es el que se lleva a cabo en fase gaseosa por evitar los problemas de corrosión en el interior del reactor (*Figura I.3.3.*).

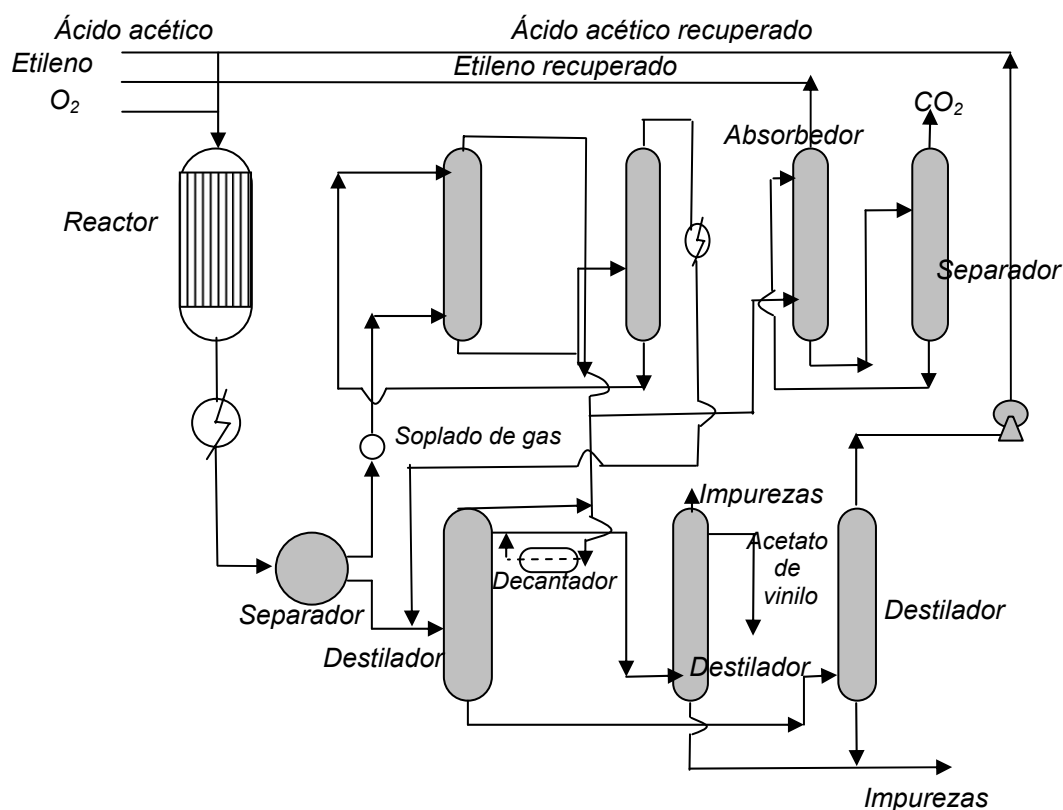
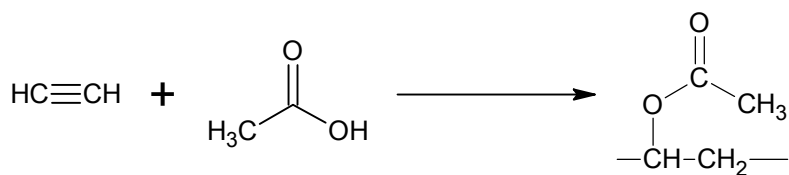


Figura I.3.3. Esquema del proceso de síntesis del acetato de vinilo a partir del etileno. Una mezcla gaseosa de oxígeno (3,5%), ácido acético (15-40%), etileno y un gas inerte pasa a través del catalizador de paladio soportado en sílica o alúmina, ubicado en el interior del reactor, bajo unas condiciones específicas de presión (5-10 atm.) y temperatura (100-200°C). En el proceso de obtención del acetato de vinilo se obtiene además como subproducto dióxido de carbono.

El proceso de obtención del acetato de vinilo a partir del acetileno no se ha estandarizado como proceso de manufactura industrial porque como resultado del mismo se generan una serie de impurezas, entre las que se encuentran el monovinil y el divinil acetileno, las cuales retrasan el proceso de polimerización posterior.



(I.3.3.)

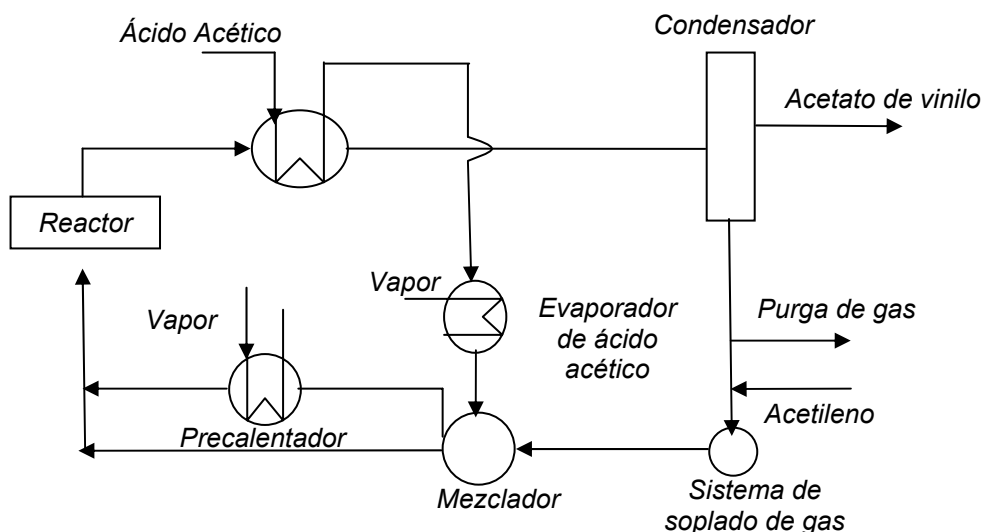


Figura I.3.4. Esquema del proceso de síntesis del acetato de vinilo a partir del acetileno. Una mezcla gaseosa de ácido acético y de acetileno de un alto grado de pureza pasa a través del reactor que contiene el catalizador de acetato de zinc soportado en carbón activado a la temperatura de 200°C.

El proceso de polimerización del acetato de vinilo tiene lugar sólo mediante mecanismos de radical libre, siguiendo los pasos de todo proceso de polimerización de iniciación, propagación y terminación. Las temperaturas de proceso óptimas se sitúan entre los 55 y 85 °C con unas presiones de entre 1-5 atm.

La reacción de polimerización del acetato de vinilo ocurre siguiendo la secuencia "cabeza-cola", casi de forma exclusiva, sólo en una pequeña proporción tiene lugar la reacción siguiendo la secuencia "cabeza-cabeza". Asumiendo que dicha polimerización tiene lugar siguiendo la secuencia "cabeza-cola", su posterior proceso de hidrólisis debe dar lugar a un alcohol de polivinilo con una estructura de cadena 1,3-gicol, obteniéndose una fórmula estructural según muestra la *Figura I. 3.5*.



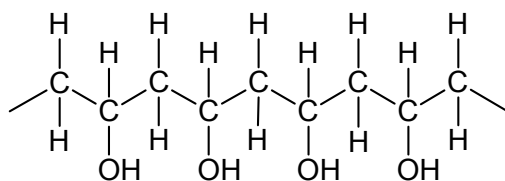


Figura I.3.5. Fórmula estructural del PVA, completamente hidrolizado.

El acetato de polivinilo disuelto en metanol se hidroliza bajo la acción catalítica de hidróxido de sodio. Variando la concentración del catalizador, la temperatura y el tiempo de reacción es posible ajustar y controlar el contenido residual de grupos acetilo, encontrándose de forma habitual en la composición química del PVA una pequeña proporción de unidades no hidrolizadas. Según esto, el PVA se comercializa estableciendo dos grupos o categorías; PVA totalmente hidrolizado, cuyo grado de hidrólisis es del 97,5-99,5% y parcialmente hidrolizado, cuyo grado de hidrólisis se encuentra entre el 81,5 y el 92,5%. Los polímeros totalmente hidrolizados son los que se utilizan para la extrusión de fibra. El PVA comercial, también contiene algunas impurezas de acetato de sodio, resultantes del propio proceso de fabricación, que pueden extraerse fácilmente con metanol. [117]

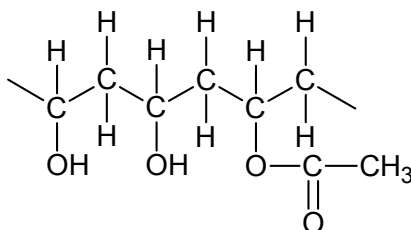


Figura I.3.6. Fórmula estructural del PVA, parcialmente hidrolizado.

El peso molecular y su distribución son fundamentales para caracterizar el PVA. Existen irregularidades en las cadenas del PVA, tanto en los finales de cadena (1,2 glicol), como en las ramificaciones e incluso en las estereoestructuras, que van a afectar el comportamiento habitual del mismo.

3.1.2. Características generales de polímeros de PVA.

Las propiedades del PVA se encuentran fuertemente influenciadas por el método de síntesis empleado. El grado de polimerización, las condiciones de hidrólisis y la etapa de secado afectan las propiedades finales del producto. Las propiedades físicas y químicas del PVA dependen en primer lugar del peso molecular y en segundo lugar del contenido de grupos acetil o grado de hidrólisis (ver Figura I. 3.7). La solubilidad

del PVA va a estar en función del peso molecular y del grado de polimerización, de forma que cuanto mayor es el peso molecular, más insoluble en agua es el polímero. El polímero totalmente hidrolizado es insoluble en agua a temperatura ambiente, sin embargo se solubiliza perfectamente por encima de los 85°C. La presencia de grupos hidroxil aumentan las interacciones por puente de hidrógeno, tanto intramolecular como intermolecularmente, disminuyendo la solubilidad en agua, mientras que la presencia residual de grupos acetil disminuye el número de interacciones por puente de hidrógeno, permitiendo la solubilidad en agua del polímero a temperaturas más bajas.

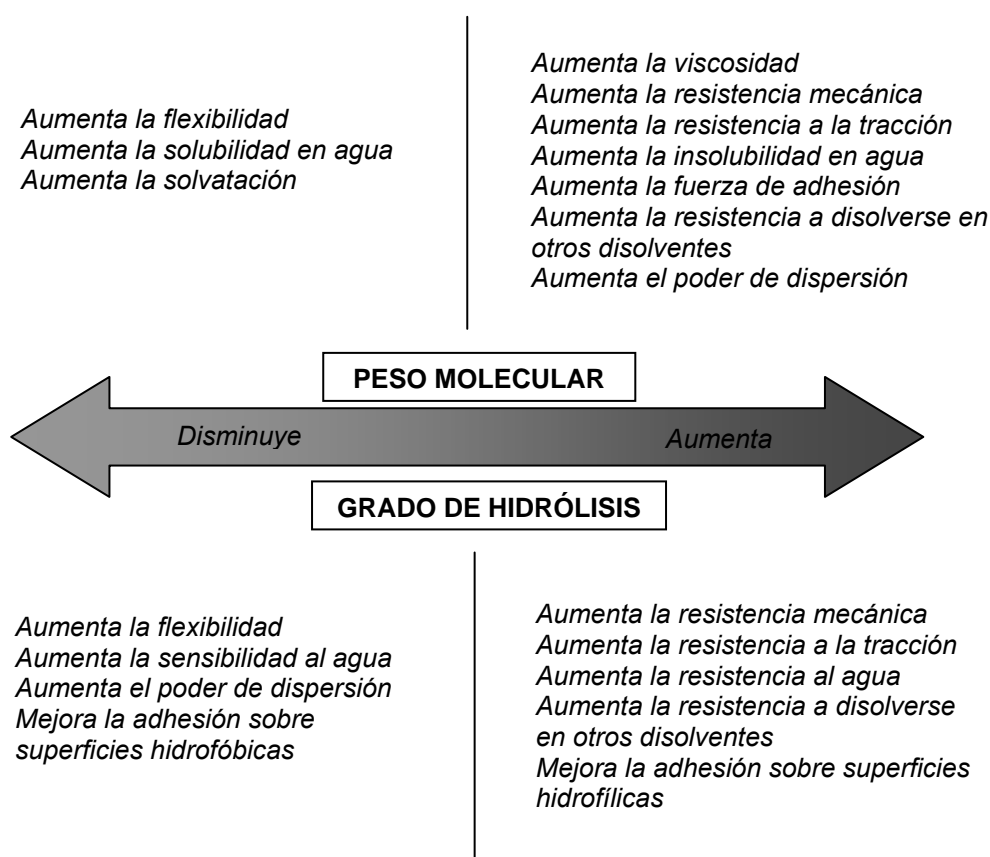


Figura 1.3.7. Influencia del peso molecular y el grado de hidrólisis en las propiedades del PVA.

Otras propiedades físicas que lo hacen interesante, es que el PVA es parcialmente cristalino, mientras que la mayoría de los compuestos de polivinilo como el poliestireno o el acetato de polivinilo son amorfos. También cabe destacar su facilidad para establecerse en forma de gel hidrosoluble.

El PVA también se caracteriza por su buena resistencia química a compuestos del tipo hidrocarburo, hidrocarburos halogenados, ésteres de ácidos carboxílicos, grasas y aceites vegetales o animales. La resistencia a disolventes orgánicos aumenta con el grado de hidrólisis.

El PVA además es una excelente barrera al oxígeno gaseoso en bajas condiciones de humedad, disminuyendo esta propiedad con el aumento de humedad relativa.

El punto de fusión del PVA estará en función de todas las propiedades descritas anteriormente, dependerá tanto del grado de polimerización como del peso molecular y en mayor medida dependerá de la distribución de zonas amorfas y cristalinas, ya que el tamaño de los cristales determina directamente el punto de fusión de dicho polímero. En la bibliografía estudiada aparece un amplio rango de puntos de fusión documentados; desde 220°C hasta 267°C. Cuando el alcohol de polivinilo se calienta gradualmente sin disolvente durante un largo periodo, se produce su descomposición gaseosa alrededor de los 110°C, dependiendo de la intensidad y la duración del proceso de calentamiento. En ese caso el punto de fusión resulta complicado de determinar. El punto de fusión determinado para una grana de PVA totalmente hidrolizada, destinada a la producción de fibra, esta en 266-267°C.

Características Generales	
<i>Resistencia a la tracción (PVA 98-99% hidrolizado)</i>	67-110 MPa
<i>Resistencia a la tracción (PVA 87-89% hidrolizado)</i>	24-79 MPa
<i>Elongación (%)</i>	0-300
<i>Calor específico</i>	1.67 J/(gK)
<i>Conductividad térmica</i>	0.2 W/(mK)
<i>Densidad</i>	1.27-1.31 g/ml
<i>Tg (PVA 98-99% hidrolizado)</i>	85°C
<i>Tg (PVA 87-89% hidrolizado)=</i>	58°C
<i>Tm (PVA 98-99% hidrolizado)=</i>	230°C
<i>Tm (PVA 87-89% hidrolizado)=</i>	180°C
<i>Estabilidad térmica:</i>	T > 100°C (amarillamiento) T > 150°C (oscurecimiento) T > 200°C (descomposición)
<i>Grado de cristalinidad: 0-0.54</i>	0,00 – 0,54
<i>Inflamabilidad</i>	Arde de forma similar al papel
<i>Estabilidad radiación UV</i>	Excelente

Tabla I.3.1.- Características generales del PVA.

La reactividad química de este polímero es similar a la de los alcoholes polihídricos secundarios, destacando los procesos de esterificación, eterificación y de acetilación principalmente.

- **Esterificación:** formación de ésteres inorgánicos y de ésteres orgánicos.

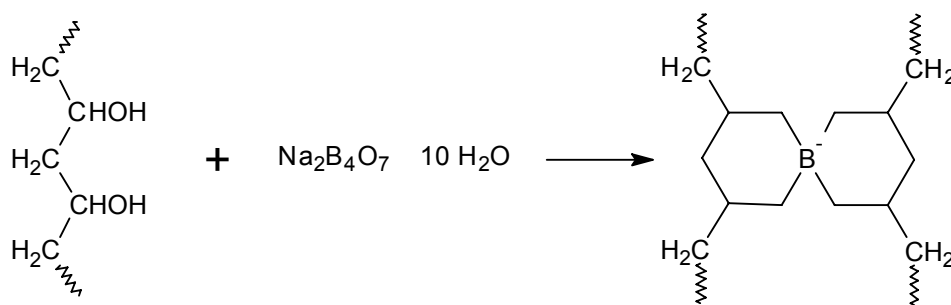


Figura I.3.8. Esterificación, formación de ésteres inorgánicos.

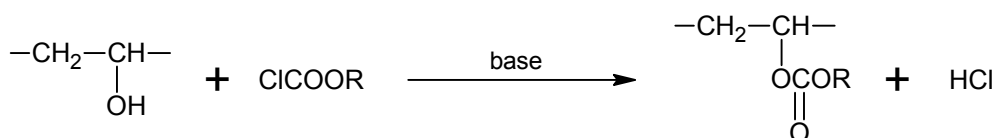


Figura I.3.9. Esterificación, formación de ésteres orgánicos.

- **Esterificación**, formación de compuestos tipo éter; éteres de PVA insolubles que se forman fácilmente mediante la eliminación del agua y cuya reacción es catalizada por ácidos minerales y bases.

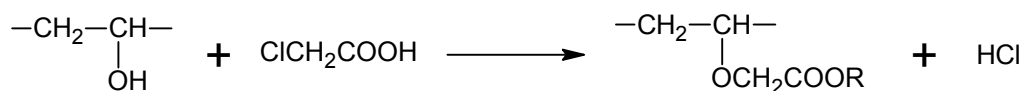


Figura I.3.10. Reacción de eterificación del PVA para obtener éteres del ácido glicólico.

- **Acetilación**: proceso de reacción con aldehídos.

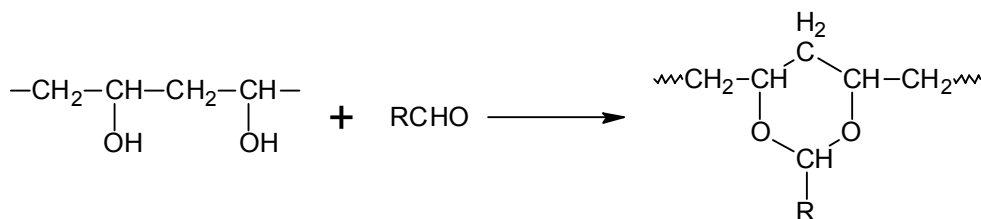


Figura I.3.11. Proceso de acetilación intramolecular.

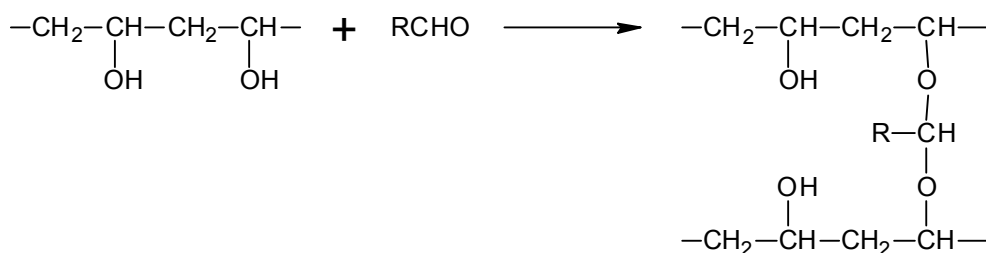


Figura I.3.12. *Proceso de acetilización intermolecular.*

Finalmente cabe señalar la biodegradabilidad del PVA, ya que es uno de los pocos polímeros sintéticos realmente degradables, obteniéndose como productos de degradación agua y dióxido de carbono. Al menos 55 especies o variedades de microorganismos muestran procesos de degradación de este polímero en diferentes entornos como son los fangos activados, digestores anaeróbios, sistemas sépticos, compostaje, sistemas acuáticos y lagunaje. El tiempo de degradación del PVA por la acción de los microorganismos vuelve a depender de sus propiedades físicas y de lo adaptados que estén dichos microorganismos para degradar este tipo de polímeros. El PVA es rápidamente biodegradable mediante el proceso de fangos activados, si la biomasa está acostumbrada a la aportación regular de este polímero.

3.1.3. Aditivos de polímeros de PVA.

Tal y como se viene comentando en apartados anteriores, los polímeros de PVA presentan muy buena resistencia, dependiendo de su composición estructural, a los agentes químicos como el oxígeno, el cloro, ácidos, bases, sales e incluso la luz. El PVA se ve inalterado en mayor o menor medida por la acción de aceites y grasas, a menos que estos sean mayormente aromáticos. Estas propiedades hacen que los polímeros y copolímeros de PVA se aditiven principalmente con plastificantes y cargas.

Los plastificantes son sustancias líquidas o sólidas de naturaleza orgánica y baja presión de vapor, destinadas a favorecer las propiedades físicas de los plásticos y, así, facilitar los procesos tecnológicos. En el caso del PVA, los plastificantes se incorporan antes de finalizar la formulación, con el fin de mejorar la fluidez y flexibilidad del polímero en los posteriores procesos de transformación como por ejemplo el secado del film.

La presencia de sustancias de relleno en la composición del PVA es variable e, incluso difiere en gran medida dependiendo de la aplicación final del polímero, como por

ejemplo el PVA destinado a la extrusión de fibra o el PVA destinado a la producción de adhesivos. Estos aditivos se emplean principalmente con fines de aprovechamiento económico para aumentar el peso del producto final, reduciendo costos. Sin embargo, también dan cuerpo y añaden fortaleza al material, comportándose, como aditivo estabilizante, al mantener las propiedades técnicas, tanto mecánicas como eléctricas, y también químicas, del producto final.

En la extrusión de films y fibra es habitual la aditivación de pigmentos y colorantes. En el caso de los colorantes estos se comportan como plastificantes o disolventes y permiten obtener laminados transparentes y con color. Sin embargo, si se quiere obtener color en la granza, es necesario someterla a una pigmentación previa en operaciones que preceden a su conversión a transformados.

Finalmente, cabe hacer una especial mención a la adición de endurecedores o elementos entrecruzadores ya que en el caso del PVA se utilizan este tipo de aditivos para aumentar la resistencia al agua o insolubilidad del polímero. El PVA se entrecruza añadiéndole compuestos multifuncionales que reaccionan con los grupos hidroxilo, mejorando la solubilidad del polímero en agua y aumentando la viscosidad del mismo en gran proporción. Los agentes más comunes utilizados como entrecruzantes del PVA son el glioxal, el glutaraldehido, melamina-formol, úrea-formol, ácido bórico y algunos isocianatos. La mayoría de las reacciones son catalizadas con un ácido o una base. [118, 119]

3.1.4. Producción y consumo de polímeros de PVA.

La producción industrial del PVA data de los años 1920, cuando las dos empresas europeas Wacker AG (consorcio) y Hoechst Works de Farbenindustrie AG, firmaron un acuerdo de colaboración en la fabricación del citado polímero. Posteriormente fue Clariant quien continuó con la tradición de estas dos empresas, fabricando este polímero bajo el nombre comercial de ®Mowiol, sin embargo en el año 2001 esta empresa fue adquirida, por el actualmente principal productor de PVA a nivel mundial, Kuraray Co., Ltd, creando la Kuraray Europe GMBH.

En la actualidad, aproximadamente dos tercios de la capacidad de producción de PVA a nivel mundial, se encuentran localizados en Japón, China y Taiwán, mientras que el tercio restante es producido en EEUU y en Europa.

El PVA no puede considerarse un plástico que se produce en grandes cantidades, existen alrededor de 22 productores por todo el mundo con aproximadamente un millón de toneladas en el mercado abierto, siendo los dos productores más importantes la empresa Kuraray en Japón, que produce el PVA conocido con el nombre comercial de Poval, y la empresa Celanese en los EEUU, que produce el PVA

con el nombre comercial de Celvol. Sin embargo el continente asiático, ha emplazado un número de instalaciones de producción muy grandes en los últimos años.

Según esto, los principales productores de PVA, con producciones superiores a las 30.000 toneladas por año, se adjuntan en la *Tabla I 3.2.*

Productores	Capacidad (t/año)
<i>Celannese</i>	<i>90.000</i>
<i>Chang Chun</i>	<i>75.000</i>
<i>Chin-Shan Petrochemical</i>	<i>33.000</i>
<i>DuPont</i>	<i>68.000</i>
<i>Kuraray Co Ltd</i>	<i>194.000</i>
<i>Kuraray Europe GMBH</i>	<i>70.000</i>
<i>Nippon Goshei</i>	<i>77.000</i>
<i>Shi-Shan Vinylon</i>	<i>45.000</i>

Tabla I.3.2.- Principales productores de PVA a nivel mundial. Datos obtenidos de www.biodegradable-plastics.com (2009).

Cabe mencionar que existe una pequeña producción de PVA en Slovakia de la empresa Novacke chemicke zavody, a.s. Novaky, la cual comercializa el PVA bajo el nombre de Sloviol.

En cuanto al consumo y principales aplicaciones del PVA, es necesario señalar que en función de las propiedades físicas y la reactividad química del polímero, el PVA presenta innumerables aplicaciones en un amplio rango de sectores industriales entre los que se encuentran:

- La industria del plástico; se fabrican bolsas hidrosolubles y films para el envase y embalaje de detergentes, pesticidas y otros productos químicos. También se utilizan como embalaje de desecho del material hospitalario.
- La industria de la construcción, en la que el PVA se utiliza como aditivo en el cemento.
- La industria del metal.
- En el sector textil presenta varias aplicaciones como adhesivo, emulsionante e hilatura de fibras.
- La industria cosmética, en la que se utiliza el PVA como agente emulsionante.
- Fotoimprintación para la fabricación de microprocesadores.
- En la fabricación de otros productos químicos como son agentes procesadores del papel, herbicidas y fertilizantes.
- En la fabricación de pinturas.

- En la industria farmacéutica, formando parte de las lentes de contacto, hidrogeles para medicinas, antisépticos y protectores de carriers.

No obstante, durante los últimos dos años el consumo de las resinas de PVA se ha destinado principalmente para la fabricación de fibras textiles, agentes de procesado textil del tipo aprestos y para la fabricación de adhesivos. El consumo asiático de este tipo de polímeros, incluyendo a China, ha permanecido estable, por el contrario la demanda de PVA en Europa actualmente se está viendo incrementada. El consumo de film de PVA para la fabricación de lentes de contacto alcanzó su cuota máxima de consumo durante el año 2008, lo que ha llevado a incrementar la producción desde 106 millones de metros cuadrados a 136 millones de metros cuadrados, desde el último trimestre del 2009 hasta marzo del 2010.[3]

En España no existe producción de PVA, sin embargo sí que existen algunas empresas como es el caso de la empresa Plásticos Hidrosolubles, S.L. que se dedican a su preparado, aditivación y manipulación, adecuándolo para diversas aplicaciones del tipo principalmente envase y embalaje y para el procesado de fibras textiles.

Para finalizar este apartado y teniendo en cuenta que la principal materia prima para la producción de PVA es el acetato de polivinilo, seguidamente se adjuntan algunos datos del 2008 relativos al consumo del acetato de polivinilo en nuestro país, extraídos de Estudio del sector del plástico Edición 2009, del Centro Español de Plásticos.

MERCADO NACIONAL	
Variación interanual	
<i>Producción</i>	8,7%
<i>Exportación</i>	46,4%
<i>Importación</i>	75,7%
<i>Consumo aparente</i>	25,6%
<i>Participación en la producción europea</i>	3,2%

Tabla I.3.3.- Consumo aparente del Acetato de polivinilo en España. Datos obtenidos del CEP.

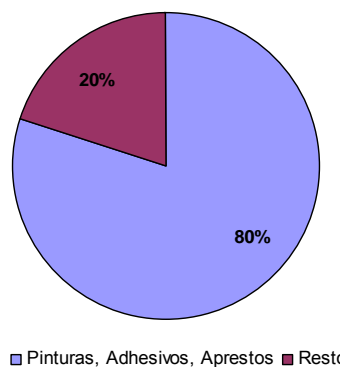


Figura I.3.13.- Principales sectores de aplicación del Acetato de polivinilo en España. Datos obtenidos del CEP.

En nuestro país la principal aplicación de este tipo de polímero está centrada en la producción de pinturas, adhesivos y aprestos.

3.2. Proceso de electrohilatura de PVA en disolución acuosa.

La obtención de nanofibras a partir de una disolución de PVA mediante el proceso de electrohilatura está ampliamente documentada en la bibliografía estudiada. La obtención de velos de nanofibras es relativamente sencilla si se compara con otros tipos de polímeros debido a su solubilidad en agua. Esto permite trabajar en condiciones atmosféricas, evitando el sistema de acondicionamiento y extracción de la cámara de electrohilatura, siempre y cuando se trabaje con humedades relativas entre 30 y 50 %. [120, 121]

Tal y como se ha detallado a nivel general en el apartado 2.1.2 del presente trabajo, las variables que intervienen directamente en el proceso de electrohilatura incluyen: la *conductividad de la disolución*, la *presión de vapor del disolvente*, el *peso molecular del polímero* el cual determinará junto con la *concentración* del mismo, la *viscosidad de la disolución* y la *tensión superficial*. En cuanto a las variables del proceso en sí, destacan la *distancia entre electrodos*, la *intensidad del voltaje aplicado* y las *condiciones ambientales de temperatura y humedad* principalmente.

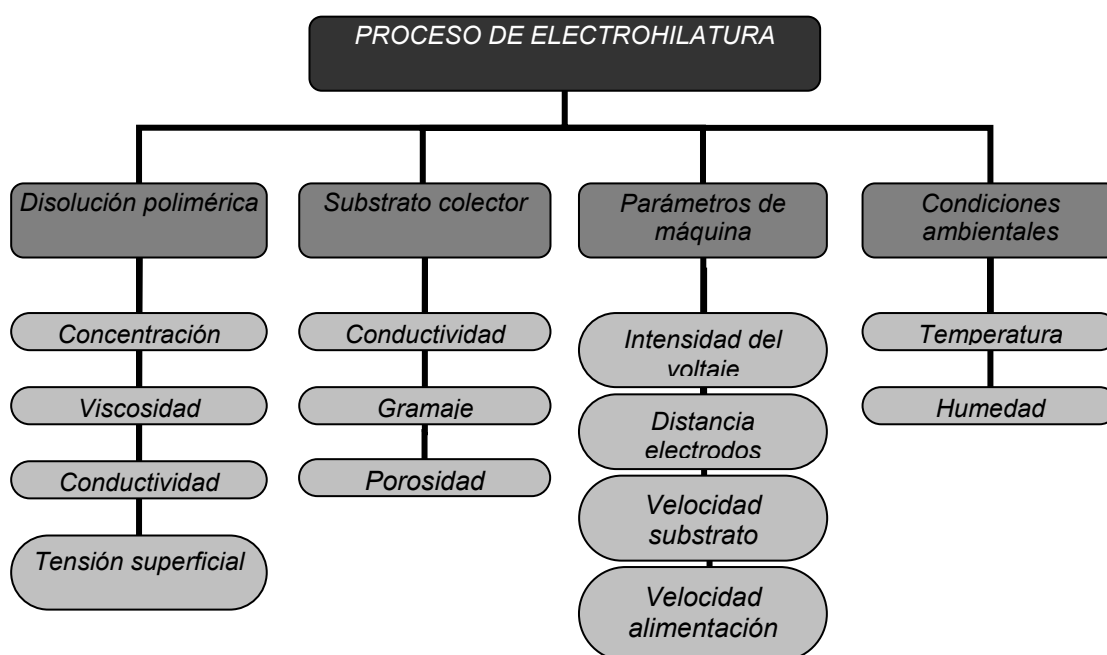


Figura I.3.14. Principales variables que intervienen en el proceso de electrohilatura.

- **Peso molecular y viscosidad de la disolución:** el peso molecular de los polímeros en disolución será el responsable de las propiedades reológicas de las nanofibras, y lo que es más importante aún, será el que determine el resto de propiedades del proceso, por ejemplo a mayor peso molecular mayor será la

intensidad de voltaje a aplicar. Se han conseguido electrohilar nanofibras de PVA de un amplio rango de pesos moleculares [15].

- **Tensión superficial:** las cargas de la solución del polímero deben ser lo suficientemente altas como para vencer la tensión superficial de la misma. La tensión superficial no se ve afectada por la adición de cargas en forma de electrolitos.[122]
- **Conductividad:** El proceso de electrohilatura está íntimamente relacionado con la repulsión entre cargas que se crea en la superficie de la disolución. A mayor conductividad de la disolución del polímero, mayor facilidad tendrá para cargarse y formar finas fibras de polímero. En el caso del PVA, el pH de la disolución afecta notablemente las propiedades finales del velo obtenido, obteniéndose mejores resultados en cuanto a uniformidad y tamaño de las nanofibras si se trabaja a pH's extremos (2-12 upH). [27]
- **Intensidad del voltaje aplicado:** la intensidad del voltaje aplicado depende como se ha detallado de las propiedades de la disolución, empezando por el peso molecular del polímero, su concentración, tensión superficial y viscosidad. También depende de la distancia entre electrodos. Cuanto mayor es el voltaje, menor es el diámetro de las nanofibras y mayor es la cristalinidad del polímero una vez electrohilado en forma de velo de nanofibras. [123]
- **Distancia entre electrodos:** la distancia es una de las variables del proceso a determinar exactamente, ya que de ella no sólo dependen las propiedades finales del velo, sino que pueden llegar a formarse o no las nanofibras si la distancia entre electrodos no está optimizada. Para que se evapore el agua que forma parte del filamento de PVA electrohilado, es necesaria una distancia mínima a partir de la cual, si se va incrementando, se obtendrán nanofibras de diámetros más finos, hasta alcanzar la distancia en la que se rompe el campo eléctrico entre los dos electrodos y los filamentos dejan de fluir. [26]
- **Velocidades de proceso:** entre las que se incluyen la velocidad de paso del substrato colector y la velocidad de alimentación de la disolución o flujo. Estas dos variables van a interferir principalmente en el gramaje del recubrimiento y espesor del mismo. A medida que aumenta la velocidad de paso del substrato colector, disminuye el espesor del velo de nanofibras. Por el contrario, cuanto mayor es la velocidad de alimentación del polímero, mayor número de nanofibras están formándose para unas condiciones dadas de proceso, obteniéndose velos de mayor espesor y gramaje.
- **Condiciones ambientales:** humedad y temperatura. La humedad tiene una enorme influencia en el proceso de electrohilatura ya que determina la proporción de evaporación del disolvente de la disolución polimérica. En el caso de la electrohilatura de PVA, aunque se puede trabajar en un cierto rango de humedades (HR%:30-50), la concentración de humedad en el interior de la cámara debe ser controlada y estabilizada de forma constante, con el fin de conseguir un entramado de fibras óptimo y homogéneo. El exceso de humedad en la cámara o

saturación hará que las nanofibras que se forman no lleguen secas al substrato colector y al entrar en contacto con el enmarañado de nanofibras depositadas previamente, provocarán su disolución, generando un velo de nanofibras de muy mala calidad. [124]

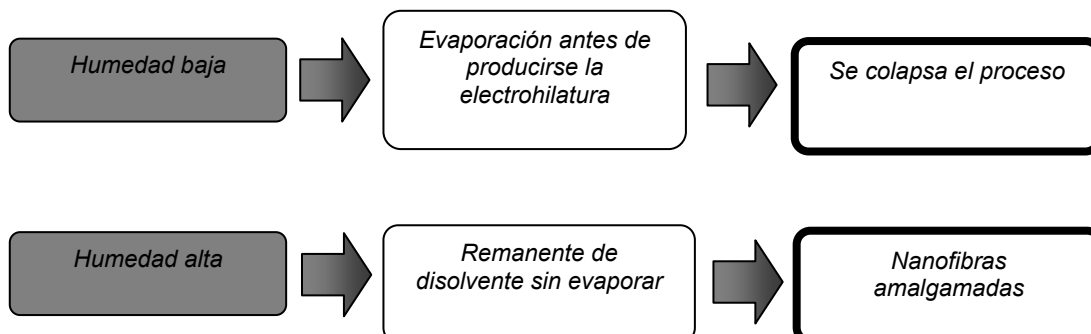


Figura I.3.15. Representación gráfica de los efectos causados por la humedad relativa en el proceso de producción de nanofibras de PVA.

En cuanto a la temperatura, provoca dos efectos en la cámara de electrohilatura, afectando a la viscosidad de la disolución y a la proporción de evaporación. Cuanto mayor es la temperatura se obtienen nanofibras de menor diámetro, sin embargo, un exceso de temperatura provoca una evaporación demasiado rápida, colapsando el proceso e impidiendo que las nanofibras alcancen el substrato colector. [31, 125]

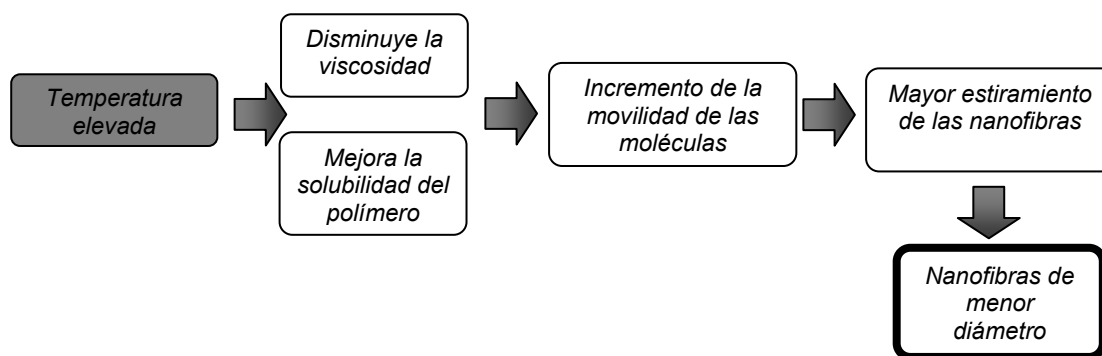


Figura I.3.16. Representación gráfica de los efectos causados por la temperatura en el proceso de producción de nanofibras de PVA.

3.3. Substratos para depósito de nanofibras.

El substrato textil colector debe mantener el campo eléctrico formado entre los dos electrodos, y en última instancia entre la disolución cargada y el propio substrato. Al encontrarse en contacto con el electrodo superior, debe facilitar la transmisión de cargas y evitar la rotura del campo eléctrico.

Como las fibras electrohiladas se encuentran cargadas y se colocan sobre el colector, se acumulan cargas sobre la malla de fibras, lo que puede llegar a tener una gran influencia sobre el proceso de electrohilatura, especialmente cuando se producen muchas fibras. La mayoría de substratos textiles utilizados como colectores tienen propiedades aislantes, por tanto la disipación de las cargas acumuladas sobre su superficie no es una tarea sencilla.

Para un material aislante, el potencial superficial variará de un punto a otro. Además, como no se puede conocer el potencial de un punto situado en el interior del material, resulta imposible determinar el voltaje total en un material aislante. Cuando se introduce una carga en el aislante, se crea un campo tanto en la superficie del substrato como en su interior. El campo resultante provoca el movimiento de las cargas hacia los puntos en equilibrio, donde la suma de las fuerzas de las repulsiones que se generan es igual a cero. Las cargas del interior del substrato se moverán hacia la superficie de manera que el campo en cualquier punto del interior del substrato sea igual a cero. Las cargas de la superficie se orientan según el campo eléctrico, perpendicularmente a la superficie, como el substrato no tiene una superficie completamente lisa y perfecta, se acumularán alrededor de los bordes o protuberancias de la superficie.

Estas irregularidades del campo eléctrico sobre la superficie pueden provocar agujeros en el velo de nanofibras depositado, por tanto, es necesario que el substrato presente cierta regularidad superficial, y que tenga capacidad de facilitar el movimiento de cargas. Cuando se trabaja con PVA, se necesitan conductividades superficiales del orden de los 10^8 Ohm.

Otro de los aspectos que determinan el correcto funcionamiento del textil como substrato colector es el gramaje. Esta propiedad está ligada a la conductividad, ya que cuanto mayor sea el gramaje del textil, mayor volumen de material aislante se interpone entre los dos electrodos. Esta circunstancia empeora el sistema de distribución de cargas y obliga a que se utilicen unas condiciones de procesado más severas, aumentando el potencial eléctrico necesario para producir la electrohilatura.

El gramaje del substrato textil colector, pese a ser un parámetro a tener en cuenta, no resulta ser determinante a la hora de obtener los velos de nanofibras, cuanto mayor gramaje, más dificultades entraña la puesta en funcionamiento del proceso, pero no impide la realización. La naturaleza del substrato textil colector dependerá de la aplicación final resultante, aunque habitualmente se emplean textiles no tejidos de fibras sintéticas obtenidos por procesos de *meltblown* o *spunbond*, que suelen ser ligeros y resistentes.

3.4. Aplicaciones de nanofibras de PVA.

El PVA es un polímero que se ha estudiado con detalle porque es fácilmente procesable y manipulable, a partir de la granza se pueden extruir film y fibras; también se encuentra comercialmente en forma de gel hidrosoluble. Como se ha detallado en los apartados anteriores presenta unas propiedades físicas muy interesante asociadas a su semicristalinidad, un alto grado de hidrofiliidad y biocompatibilidad, así como muy buena resistencia química. Además de todo ello se considera un polímero no tóxico. Estas propiedades lo convierten en un polímero idóneo para ser electrohilado y consecuentemente los velos de nanofibras de PVA son considerados en multitud de aplicaciones. [126-130]

Las principales aplicaciones de los velos de nanofibras de PVA se centran en la rama de la biomedicina como bioingeniería de tejidos. También tienen aplicaciones en la rama de filtración de partículas en suspensión, debido a la buena permeabilidad a aire que presentan y a la facilidad de combinarse con otros polímeros generando materiales nanocompuestos, capaces de aunar las propiedades de varios polímeros. [131, 132]

La disolución de PVA precursora de las nanofibras se aditiva fácilmente con nitrato de plata, quedando los iones Ag^+ en disolución y pasando a formar parte de los velos de nanofibras electrohilados. [133, 134]

El efecto antimicrobiano de la plata es ampliamente conocido, puesto que interacciona con las enzimas y proteínas de los microorganismos, impidiendo los mecanismos de respiración y transporte de nutrientes, interacciona con el ADN inhibiendo la división de las células y obstruye las paredes celulares atrofiando el intercambio intermembrana de los mismos. Este tipo de velos se utilizan como nanoacabados para vendas y apósitos, en la regeneración de heridas. [135]

En el campo de la bioingeniería, se utilizan como andamios poliméricos para la regeneración de tejidos y como sistemas de liberación controlada de fármacos, en este caso el PVA compite con otros polímeros biodegradables y biocompatibles como el ácido poliláctico (PLA), el ácido poliglicólico o el ácido poliláctico co-glicólico (PLGA). [33, 136]

En la mayoría de aplicaciones se utiliza el PVA junto con estos polímeros, electrohilando fibras a partir de disoluciones precursoras que los contienen en distintas proporciones. En el caso concreto de regeneración de cartílagos, la disolución precursora suele incluir también pequeños porcentajes de colágeno. [137, 138]

Los velos de nanofibras de PVA que se utilizan en la filtración de partículas en suspensión, suelen estabilizarse mediante el entrecruzamiento del polímero, con la adición de glioxal en la disolución precursora y el posterior proceso de secado térmico

a 130°C, con el fin de impedir la degradación del filtro por la acción de la humedad ambiental.[139, 140]

4. Materiales textiles en aplicaciones acústicas.

4.1. Sistemas de aislamiento y acondicionamiento acústico, en acústica arquitectónica.

Todos los elementos constructivos dentro de una edificación se consideran sistemas acústicos, ya que todos ellos afectan al sonido en la forma en como éste es reflejado, absorbido o transmitido. Sin embargo, entre todos estos elementos, evidentemente se encuentran aquellos que son concebidos y diseñados específicamente para comportarse como elementos estrictamente acústicos.

4.1.1. Aislamiento acústico.

Se entiende por **aislamiento acústico** a la protección de un recinto o local receptor, contra la penetración de sonidos que interfieren con la señal sonora deseada. Para ello, la acústica arquitectónica no pretende estudiar la cantidad de sonido que se absorbe o se refleja, sino la cantidad de sonido que pasa a través de los materiales que forman parte de las paredes y de los lindes con las otras estancias, con el fin de poder reducir y atenuar el ruido y las vibraciones. [141]

Desde el punto de vista del material que actúa como aislante acústico, las pérdidas por transmisión indican la capacidad de este material para reducir la transmisión de las ondas sonoras. Si el material se considera una capa impermeable (ladrillos, bloques, placas de yeso, escayolas, madera, vidrio, etc.) estas pérdidas dependen sobre todo de su masa por unidad de área, su rigidez y su amortiguamiento. Si estas capas se combinan con materiales absorbentes acústicos (lanas minerales, lanas textiles, espumas etc.) de forma conveniente, la reducción de la transmisión puede ser notablemente mayor. Para encontrar las formas de protección de los recintos contra el ruido (*el término ruido comprende cualquier sonido que pueda provocar una pérdida de audición o pueda ser nocivo para la salud o entrañar otro tipo de peligro*), se debe establecer en primer lugar la naturaleza de estos ruidos, ya que la reducción de la transmisión depende de esta, y los caminos por los cuales entran en el recinto, a través de sus superficies limítrofes.

Los ruidos penetran en el recinto principalmente por transferencia aérea y mediante su propagación a través de los cuerpos sólidos. Igualmente, las fuentes que originan estos sonidos pueden estar en el interior o el exterior del edificio y en función del modo de generarse y propagarse, se pueden clasificar en tres tipos fundamentales de ruido:

- **Ruido aéreo**, cuando llega a los elementos constructivos que delimitan el local receptor a través del aire circundante, haciendo que vibre. El aislamiento del ruido aéreo siempre va a depender de la frecuencia de la fuente de emisión. [142]

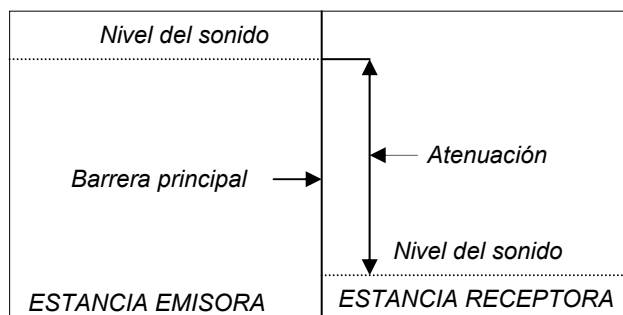


Figura I.4.1. Ilustración gráfica de la atenuación del sonido aéreo entre dos habitaciones adyacentes. El grado de atenuación del sonido viene dado por la pared (suelo o techo) entre las dos estancias y se conoce como la pérdida de transmisión (TL).

- **Ruido impacto**, cuando se produce un contacto físico de corta duración sobre la superficie de los elementos constructivos del local. El ejemplo típico viene dado por las pisadas y como estas se transmiten al piso inferior. Al igual que en el aislamiento al ruido aéreo, el aislamiento a ruido de impacto va a depender en todo momento de la frecuencia.[143]
- **Ruido de vibración**, depende específicamente del equipamiento mecánico y tiene lugar cuando la vibración de estos elementos (motores, máquinas, etc.) se transmite al local receptor. Para evitar este tipo de ruidos la maquinaria debe estar perfectamente calzada y soportada sobre elementos elásticos, capaces de reducir la vibración del equipamiento en el rango de interés.

Para conseguir un buen aislamiento acústico se debe tener en cuenta la fuente de emisión, el medio de transmisión y el medio receptor y actuar sobre ellos tres.

- **La fuente** de emisión, se caracteriza por su intensidad, respuesta en frecuencia, directividad, etc.
- **El medio de transmisión**, constituido por todos los elementos constructivos a través de los cuales llega el sonido desde la fuente al receptor; paredes (medianeras, longitudinales, techos comunes, tabiques interiores, etc.), forjados (suelos, techos y cubiertas), estructuras (vigas pilares y cimientos), puertas y ventanas, canalizaciones (aire acondicionado, ventilación, cañerías de agua) y otros espacios (patios, escaleras, huecos de ascensores, falsos techos, locales contiguos...). Si se actúa sobre el medio de transmisión, son necesarios materiales duros, pesados y, si es posible flexibles.

- **El medio receptor**, el tramo final del canal de transmisión lo constituyen los elementos constructivos que delimitan el local receptor. La vibración de estos elementos es la que produce las ondas sonoras en el mismo.

En el caso de ruidos de impacto y vibraciones se actúa sobre la fuente emisora y sobre el local transmisor, (por ejemplo una sala de máquinas). En el ruido aéreo se puede actuar indistintamente sobre cualquiera de los elementos que entran en juego; fuente, local transmisor, canales de transmisión, local receptor y personas dentro del local. [144]

4.1.2. Acondicionamiento acústico.

El **acondicionamiento acústico** de un determinado recinto consiste en lograr que el sonido proveniente de una fuente o fuentes sea irradiado de forma adecuada para la reproducción sonora que se pretenda. Un buen acondicionamiento acústico consiste en mejorar las condiciones acústicas de sonoridad aumentando el confort acústico interno del local. La acústica arquitectónica, intenta aproximarse al máximo a este ideal a través de ciertas técnicas que aprovechan las cualidades de absorción o reflexión de los materiales constructivos de techos, paredes y suelos y de los objetos u otros elementos presentes en el recinto. De hecho, cosas tan aparentemente triviales como la colocación o eliminación de una moqueta, una cortina o un panel, son cruciales y pueden cambiar las condiciones acústicas de un recinto.

Las propiedades acústicas de un local están determinadas por la proporción de energía sonora absorbida por paredes, techos, suelos y objetos. La proporción de sonido absorbido está ligado al tiempo que un sonido emitido en el local desaparezca después de suprimir el foco sonoro. Desde el punto de vista de un acondicionamiento acústico interesa que el intervalo de tiempo que transcurre entre el sonido directo que llega antes que todas las reflexiones y éstas, no exceda de un determinado tiempo, porque en caso contrario aparecería la reverberación o eco. Tampoco interesa que sea demasiado corto, en función de las prestaciones que se esperan del recinto.

Un buen acondicionamiento acústico exige la elección adecuada de los materiales para mejorar la calidad del tratamiento acústico del local.

4.1.3. Absorción del sonido.

Los procesos de transmisión, reflexión o absorción de un sonido por la superficie de un material, usualmente ocurren de forma simultánea. Sin embargo, el porcentaje de

energía transmitida tiende a ser muy pequeña, generalmente menos de 1%. El resto de energía es parcialmente reflejada y parcialmente absorbida.

Los procesos físicos que dan lugar a la absorción acústica son básicamente la fricción y la resonancia. La absorción de sonido mediante el proceso de fricción tiene lugar cuando el sonido pasa a través de todo un sistema de intersticios, poros, laberintos de fibras, etc. Las moléculas del aire son frenadas mediante los continuos ciclos de compresión y refracción, de modo que la energía perdida se transforma en calor. Como ya se verá con más detalle en el apartado siguiente, la mayoría de los materiales acústicos destinados a la absorción del sonido están basados en este principio.

La absorción mediante el proceso de resonancia ocurre cuando un sistema continuo pero no totalmente rígido es puesto en movimiento por el sonido. El sistema absorberá y disipará la energía si su frecuencia natural de vibración se corresponde con la del sonido entrante.

La absorción acústica es cuantificada mediante el **coeficiente de absorción acústica**, α , el cual representa la fracción de la energía incidente que es absorbida. Los materiales que presentan una alta capacidad de reflejar las ondas sonoras tienen coeficientes de absorción cercanos a cero, por el contrario materiales con una alta capacidad de absorción, presentan coeficientes de absorción cercanos a la unidad. Virtualmente ningún material tiene una reflexión perfecta ni una absorción perfecta, es decir, en general los materiales con coeficientes de absorción por debajo de 0,20 son bastante reflectantes acústicamente hablando, mientras que los materiales con coeficientes de absorción de 0,80 ó superiores son materiales que presentan una alta capacidad de absorción acústica. Este coeficiente de absorción depende de la frecuencia, por lo que los materiales no absorben por igual en todo el rango de frecuencias audibles.

Las técnicas de ensayo más comunes determinan el coeficiente de absorción acústica de los materiales en el **Tubo de Kundt** y/o en **Cámara Reverberante**. La determinación en tubo se realiza con pequeñas muestras a escala de laboratorio y mediante este método sólo se obtiene el coeficiente de absorción del material en incidencia normal, mientras que en la cámara, el coeficiente de absorción que se determina es el resultado de dicha absorción del material en todas las direcciones, no sólo en la normal. Por ello los datos obtenidos en cámara reverberante están mucho más próximos a como se comportará el material una vez instalado, ya que además se ensayan muestras de tamaño entre 10 y 12 m².

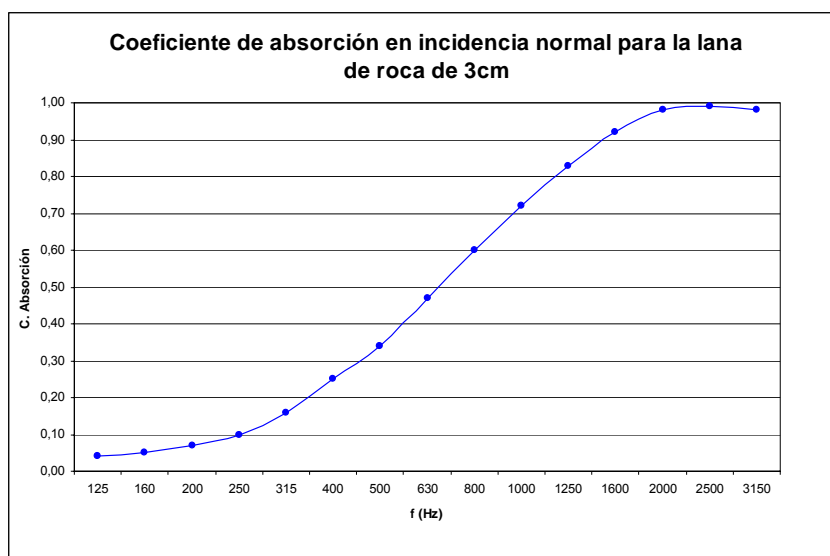


Figura I.4.2. Representación gráfica del coeficiente absorción del tubo de kundt, en el rango de medias bajas frecuencias, conforme a la norma UNE-EN ISO 10534-2: 2002, para una lana de roca de 3 cm de espesor. Imagen tomada de proyectos de investigación realizados en AITEX.

El coeficiente de absorción en cámara reverberante puede realizarse mediante la norma UNE-EN ISO 354: 2004, (*Acústica. Medición de la absorción acústica en una cámara reverberante*) y la norma Americana ASTM C-432. La norma internacional especifica un método de medición del coeficiente de absorción sonoro, de materiales acústicos usados como tratamientos de paredes y techos o del área de absorción equivalente de objetos en cámara reverberante.

El coeficiente de absorción se deduce a partir de las mediciones del tiempo de reverberación, con y sin muestra en el interior de dicha cámara reverberante. Dichas mediciones se realizan en bandas de tercio de octava, entre 100 y 5000 Hz, y en octavas, de 125 a 4000 Hz.

El **tiempo de reverberación** se define como el tiempo que transcurre entre la desconexión de una fuente sonora y el momento en que se llega a una densidad de energía sonora un millón de veces inferior a la que se tenía en el momento de la desconexión.



Figura I.4.3. Imágenes de la cámara reverberante durante el proceso de medida de unas cortinas textiles. Características de la cámara reverberante: Volumen de 238 m³, superficie total de 236 m². Condiciones de medida: Señal tipo Ruido Rosa, tipo de análisis con bandas de un tercio de octava y de octava, temperatura entre los 21-23 °C, humedad relativa aproximadamente del 40% HR. Imagen tomada de proyectos de investigación realizados en AITEX.

Al determinarse el coeficiente de absorción para cada una de las frecuencias en todo el rango de frecuencias audibles, es necesario caracterizar el grado de absorción proporcionado por un material en conjunto, dando un valor único, que permita establecer comparativas entre los diferentes materiales, sin necesidad de tener que recurrir en cada caso a la representación gráfica. La normativa internacional UNE EN ISO 11654:1998. *Acústica. Absorbentes acústicos para su utilización en edificios. Evaluación de la absorción acústica*, determina un método que permite convertir en un índice de evaluación único los valores del coeficiente de absorción acústica dependientes de las frecuencias. Este valor único es un valor ponderado y se designa como **coeficiente de absorción ponderado** α_w . Esta norma internacional es aplicable a todos los productos de construcción para los cuales se ha determinado el coeficiente de absorción acústica, de acuerdo con la norma UNE EN ISO 354: 2004.

En el Anexo B de esta normativa se indica un método de clasificación basado en dichos valores únicos, los cuales se adjuntan en la *Tabla I.4.1*:

Coeficiente de absorción ponderado α_w	Clasificación
0,90; 0,95; 1,00	A
0,80; 0,85	B
0,60; 0,65; 0,70; 0,75	C
0,30; 0,35; 0,40; 0,45; 0,50; 0,55	D
0,25; 0,20; 0,15	E
0,10; 0,05; 0,00	Sin clasificar

Tabla I.4.1. Clases de absorción acústica a partir del coeficiente de absorción acústica ponderado, α_w , según la norma internacional UNE EN ISO 11654:1998. *Acústica. Absorbentes acústicos para su utilización en edificios. Evaluación de la absorción acústica.*

Por otro lado, la normativa Americana ASTM C-423 realiza el cálculo del **coeficiente de reducción de ruido o NRC**. Este indicador se define como el valor medio de los coeficientes de absorción del material a las frecuencias de 250, 500, 1000 y 2000 Hz. Además, esta media se expresa como el múltiplo más cercano de 0,05.

Finalmente cabe señalar cómo en el código técnico de la edificación (CTE), en el documento básico de protección frente el ruido (DB-HR), establece este indicador único de coeficiente de absorción, a partir de los valores obtenidos para cada una de las frecuencias audibles según la normativa ya señalada (UNE-EN ISO 354: 2004). En este caso, sólo tres de las frecuencias son consideradas, promediando el valor del coeficiente de absorción sonoro en las frecuencias centrales de 500, 1000 y 2000Hz. Con esto se obtiene un valor medio cuyo significado técnico sólo es aplicable al DB-HR, α_{medio} .

Una vez conocidos los coeficientes de absorción de los materiales puede diseñarse la acústica de una estancia calculando el tiempo de reverberación, el cual puede obtenerse mediante la *Ecuación de Sabine*, cuya forma simplificada en unidades métricas viene dada por la siguiente expresión:

$$T = 0,16 V/A \quad (1.4.1)$$

Donde T es el tiempo de reverberación en segundos, V es el volumen de la estancia en metros cúbicos y A la absorción combinada de todos los elementos constructivos, acabados interiores y elementos decorativos, más la absorción del aire en sabinos métricos, o lo que es lo mismo; el coeficiente de absorción de cada material señalado por su área.

$$A = \alpha \cdot S_{\text{muestra}} \quad (1.4.2)$$

4.2. Materiales para la absorción acústica.

Los absorbentes sonoros son todos aquellos materiales o sistemas que disponen de elevados coeficientes de absorción acústica en todo o en parte del espectro de frecuencias audibles (20Hz – 20kHz). Se pueden clasificar en *absorbentes porosos*, *absorbentes resonadores*, *absorbentes mixtos*, los cuales surgen de la combinación de los anteriores y *absorbentes anecoicos*. [145]

La disminución de la reverberación, la eliminación de ecos y focalizaciones y la atenuación de resonancias requieren de forma generalizada en la mayoría de los casos el aumento de la absorción acústica. Dependiendo de cuales sean las frecuencias para las cuales se desea acondicionar el recinto, se recurrirá a diferentes tipos de materiales; de modo que para las altas y medias frecuencias se hará uso de

materiales absorbentes acústicos porosos/fibrosos y para las bajas frecuencias de dispositivos resonadores.

4.2.1. Materiales absorbentes acústicos.

Los materiales absorbentes acústicos suelen estar constituidos por un medio sólido o esqueleto, que está recorrido por cavidades más o menos tortuosas, los poros o conjunto de fibras, comunicados con el exterior. La degradación de la energía acústica se produce por fricción viscosa del fluido en seno de las cavidades o el roce con las fibras. Al incidir la onda acústica sobre la superficie del material, un importante porcentaje de la misma penetra por las cavidades e intersticios, haciendo entrar en vibración a las fibras o los poros, con lo que se produce una transformación en energía cinética de parte de la energía acústica.

Cuanto mayor sea el espesor del material, mayor será la longitud que la onda recorra dentro de éste, igualmente al aumentar la densidad del material, aumentan las pérdidas por fricción, hasta llegar a un valor límite para el cual la absorción disminuye, ya que de tan denso que empieza a ser el material, se reduce la capacidad de la onda para entrar en él. Cuanto mayor es el grado de porosidad, mayor es el índice de penetración de la onda y por tanto se tiene más cantidad de energía que se disipa en forma de calor.

Como la sección de que dispone la onda acústica, está limitada por el esqueleto o la parte sólida, se entiende que el comportamiento del material dependerá de la porosidad del mismo.

Los materiales absorbentes acústicos que han sido más utilizados en absorción acústica son las lanas minerales; lana de vidrio y lana de roca, aunque en los últimos años se han incorporado nuevas fibras textiles sintéticas y naturales:

- **Lana de vidrio:** es una lana mineral, que se caracteriza por ser incombustible, inatacable por agentes exteriores como el aire, el vapor de agua, los ácidos y las bases no concentradas, además son productos ligeros (de 10 a 110 kg/m³), lo que facilita su instalación. El pH de la composición es de 7 aproximadamente, y asegura a la fibra una estabilidad total, incluso en húmedo. Su elasticidad hace que sea el material que mejor se adapta a la técnica de los suelos flotantes, igualmente le permite mejorar sensiblemente el índice de aislamiento acústico en dobles tabiques. Su elevado coeficiente de absorción justifica su empleo en el acondicionamiento y aislamiento de recintos.



Figura I.4.4: Fotografía de la izquierda: lana de vidrio de 25 cm de espesor. Fotografía de la derecha: lana de vidrio blanqueada y suavizada de 15 cm de espesor. Imagen tomada de proyectos de investigación realizados en AITEX.

- **Lana de roca:** la lana de roca es otro tipo de lana mineral elaborada a partir de rocas basálticas. En este caso se obtiene un producto con propiedades complementarias a la lana de vidrio. Estos materiales se caracterizan por ser imputrescibles y no combustibles, pueden encolarse sobre elementos verticales, aunque no es conveniente pintar estas placas, salvo eventualmente, con pintura al agua que no tape los poros.

La elevada absorción acústica de estos materiales es explicable en base a su elevada porosidad, que puede rebasar el 99%.

Otros tipos de materiales absorbentes acústicos, que también se utilizan, son la espuma de base de resina de melamina, espuma de poliuretano, placas de fibras vegetales comprimidas, poliestireno expandido y lanas de fibras textiles como el poliéster.[146]

En ocasiones es necesaria la protección de los materiales absorbentes por la parte de estos que da a la sala, para evitar por un lado que pueda ser dañado si se encuentra al alcance de la gente, y por otro para impedir que con el tiempo se degraden y lleguen a desprender sustancias contaminantes. En ese caso los materiales más utilizados como protectores son los velos acústicos transparentes, superficies microporosas, placas rígidas de mortero poroso y placas de viruta de madera entre otras soluciones más específicas. [147]

4.2.2. Dispositivos resonadores.

Los dispositivos resonadores, como su propio nombre indica, producen la absorción de energía acústica mediante un proceso de resonancia.

El movimiento resonante de una parte del sistema extrae energía del campo acústico, de manera selectiva y preferente, en una banda de frecuencias determinada, es lo que se conoce como materiales absorbentes selectivos. Los materiales absorbentes selectivos se usan esencialmente para mejorar la absorción a bajas frecuencias ya que los materiales absorbentes convencionales son ineficaces en esos rangos. Presentan una absorción máxima a un valor determinado siendo la respuesta muy selectiva, que suele situarse entre los 300-1000Hz.

Los tipos de resonadores existentes son los resonadores de membrana o de placa y los resonadores de cavidad o de agujeros, (simples, múltiples de cavidad a base de paneles perforados y múltiples a base de listones). [148]

- **Resonadores de membrana o placa:** consisten en una placa u hoja que vibra sobre un colchón de aire. Si la placa es suficientemente grande y no demasiado rígida, la fuerza de retroceso vendrá definida por la rigidez de la capa de aire. El grado de absorción de estos resonadores depende de las pérdidas internas del material de placa u hoja y de las pérdidas por frotamiento en puntos de sujeción. Dicho grado de absorción, más bien limitado, puede aumentarse rellenando el espacio de aire con un material absorbente poroso. El material absorbente introducido en la cámara amortigua las vibraciones reflejadas en la pared rígida, detrás de la placa y que no permiten la vibración completa de ésta, dando lugar en su ausencia a una reducción de la energía absorbida y, por tanto, del coeficiente de absorción. Es importante cuadricular el espacio de aire para evitar la propagación tangencial del sonido.

Si de acuerdo con el espectro del ruido producido debe realizarse el tratamiento especialmente a bajas frecuencias y si no se dispone de espacio suficiente, la solución más idónea es la aplicación de este tipo de resonadores.

- **Resonadores de cavidad o de agujeros (HELMHOLTZ):** la constitución de los resonadores de agujero es en esencia la misma que los resonadores de placa, con la diferencia sustancial de que en este caso, la placa va provista de perforaciones en forma de pequeños agujeros. Al igual que en los resonadores de placa, debe cuadricularse el espacio de aire, a fin de evitar la propagación de sonido paralela a la placa. El tamaño de las cuadrículas debe ser pequeño en comparación con la longitud de onda del sonido a amortiguar.

Con este tipo de resonadores se consigue, para un espesor limitado, un elevado grado de absorción para la gama de frecuencias medias. La amortiguación en este caso está determinada por el rozamiento del aire con las paredes de las perforaciones, acompañado de un desprendimiento de calor. Como en el caso de los resonadores de placa, el relleno del espacio de aire con un material poroso, aumenta el grado de absorción. El material utilizado para la fabricación de este tipo de paneles puede ser de madera, cartón enyesado, chapa metálica y ladrillo.

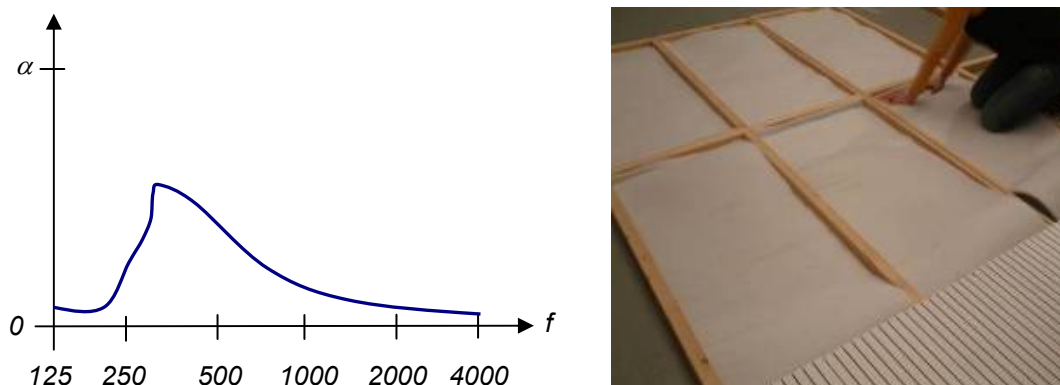


Figura 1.4.5: Izquierda: curva típica de un dispositivo resonador. Derecha: sistema resonador (perforado con plenum relleno de fibra de poliéster absorbente acústico). Imagen tomada de proyectos de investigación realizados en AITEX.

4.3. Nuevos desarrollos textiles en materiales para aislamiento acústico.

Como se ha descrito en el apartado anterior, los materiales más utilizados para el aislamiento acústico, en la construcción y otras aplicaciones técnicas, son las lanas minerales, lana de vidrio y lana de roca principalmente, cuya manipulación en la construcción de revestimientos adaptables a las superficies que se han de proteger, comporta, en algunos casos, riesgos para la salud de los operarios que la realizan o impactos medioambientales derivados de la extracción de las materias primas y de su manipulación. A estas razones se les une el hecho de que el pasado 22 de abril del 2009 entró en vigor, de forma obligatoria, el documento Base de protección contra el ruido DB-HR del nuevo Código Técnico de Edificación, el desarrollo y estudio de nuevos materiales, potencialmente absorbentes del sonido, es continuo. [149, 150]

Las fibras textiles tienen mucho que decir en este tipo de aplicaciones puesto que pueden llegar a conformar estructuras similares a las de los materiales anteriormente citados, presentando unas características muy interesantes al utilizarse en el proceso constructivo. Los conformados a partir de fibras textiles son, en su mayoría, materiales ligeros, resistentes, adaptables, y pueden tratarse con tecnologías de recubrimiento y acabado para mejorar sus características ignífugas y de aislamiento térmico y acústico.[151]

Un ejemplo muy curioso es la obtención de paneles aislantes acústicos a ruido de impacto mediante la compactación de todo tipo de residuos textiles; residuos de hilatura, restos de fibras textiles, polvo, micropolvo, residuos de pastas de estampación e incluso residuos de resinas de acabado. Con este procedimiento se obtiene un material catalogado como absorbente acústico reciclado, ya que proviene

de los residuos resultantes de los procesos textiles convencionales, con propiedades muy interesantes para poder ser utilizado como material antiimpacto. El ruido de impacto debido a golpes y taconazos al andar, debe ser atenuado con el uso de elementos, como por ejemplo, los suelos flotantes. [152]



Figura I.4.6: Fotografías de residuos de hilatura (micropolvo y polvo). En las sucesivas etapas del proceso de hilatura se van produciendo mermas de materia textil, que son aspiradas mediante aire y conducidas a través de mangas a los contenedores recolectores. Estos residuos de hilatura se presentan en forma de polvo y de micropolvo y resultan ser un problema de gran envergadura, puesto que tienen que gestionarse como residuos depositándolos en vertedero. Imagen tomada de proyectos de investigación realizados en AITEX.

Con la entrada en vigor del nuevo DB-HR del CTE, se ha pasado de un requerimiento de soluciones a ruido de impacto en laboratorio de 80 dBA, a un requerimiento en obra “in situ” de 65 o 60 dBA. Actualmente la mayoría de los materiales antiimpacto que se están utilizando para estos fines, son materiales plásticos reticulados y no reticulados. En los materiales reticulados el efecto elástico que se asocia a la lámina viene dado por las celdas o cámaras de aire, las cuales aumentan la capacidad elástica del material, pero acortan la vida del mismo, mientras que los materiales no reticulados tienen un mejor comportamiento a largo plazo, sin embargo la eficiencia antiimpacto es más baja.



Figura I.4.7: Fotografías de paneles aislantes acústicos obtenidos a partir de residuos textiles mediante la compactación con prensa y molde a diferentes presiones y tiempos. Imagen tomada de proyectos de investigación realizados en AITEX.

Paralelamente, el textil convencional en su afán por diversificar y posicionarse en el mercado de los textiles técnicos, está desarrollando toda una serie de lanas de poliéster de diferentes gramajes con muy buenos resultados como materiales absorbentes, en el rango de altas frecuencias para el aislamiento y acondicionamiento acústico. De hecho los materiales multicapa basados en las lanas de poliéster ya se están utilizando desde hace algún tiempo en el ámbito de la construcción, como elementos constitutivos de soluciones para aislamiento acústico a ruido aéreo o soluciones clásicas de acondicionamiento acústico. Actualmente estos materiales se están estudiando y adaptando para poder darles otros usos. Recientemente las lanas textiles se han incorporado al sector de la automoción como aislantes acústicos y se están realizando estudios en fachadas ventiladas. [153-155]

Las ventajas que presentan las lanas de fibras textiles frente a los absorbentes convencionales, es que son hipoalergénicas, lo que facilita su instalación rápida y consecuentemente económica, son lavables, autoextinguibles y algunas de ellas tienen su origen en el reciclado (escamas de PET). Además, la incorporación de fibras técnicas en su composición, como las aramidas, los convierte en materiales ignífugos, que cumplen la normativa de comportamiento al fuego. [156]

Desde la década de 1960 ha aumentado el uso de fibras sintéticas, y las fibras naturales han perdido participación en el mercado. Los productores y fabricantes de fibras naturales afrontan el reto de crear y mantener los mercados en los que puedan competir con eficacia contra las fibras sintéticas. En algunos casos esto ha significado definir y promover nichos de mercado. En otros, donde las ventajas naturales les permiten competir con eficacia contra las fibras sintéticas, se requieren investigación básica y desarrollo para facilitar el uso de las fibras naturales en aplicaciones nuevas. Tal es el caso de la producción de materiales con buen aislamiento acústico para el cumplimiento del DB-HR mediante la utilización de biofibras naturales con propiedades intrínsecas favorables para la absorción acústica, como por ejemplo, el kenaf o la lana de karok. [157, 158]

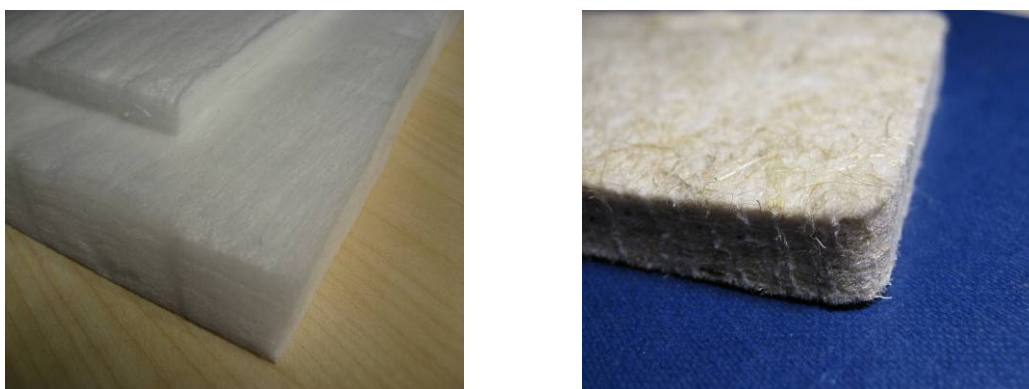


Figura I.4.8. Fotografía de la derecha: multicapas de lana de poliéster de 10mm y de 26 mm de espesor. Fotografía de la izquierda: lana punzonada de 2000 g/m² de fibra de kenaf y polipropileno. Imagen tomada de proyectos de investigación realizados en AITEX.

4.3.1. Velos de nanofibras como absorbentes acústicos a bajas frecuencias.

La nanotecnología vuelve a hacer su aparición en un nuevo campo de aplicación y concretamente son los velos de nanofibras, generados a partir del proceso de electrohilatura, los que debido a su estructura, presentan la capacidad de absorber los sonidos emitidos a bajas frecuencias. Este tipo de nanorecubrimientos actúa como materiales resonadores debido a su estructura tipo membrana y por el alto grado de porosidad generado a partir del enmarañado de las nanofibras son capaces de actuar en todo el rango de frecuencias de interés para la acústica arquitectónica. [159, 160]

Si a este hecho se le suma la posibilidad de aditivar las disoluciones de polímeros con nanopartículas específicas, como por ejemplo las nanoesferas de vidrio huecas, se abren nuevos campos de aplicación, puesto que se consigue aumentar tanto la capacidad de aislamiento acústico como térmico.

No obstante, cabe remarcar que los velos de nanofibras por si solos no pueden funcionar como materiales absorbentes a altas frecuencias, sino que es necesaria la combinación con otros materiales que actúen como sistemas de absorción acústica en medias y altas frecuencias, como por ejemplo las lanas de fibras textiles. La contribución por parte de los velos de nanofibras siempre va a resultar mínima, en lo que se refiere al espesor y el gramaje del conjunto del sistema acústico absorbente. [161, 162].

II. Objetivo.

1. Objetivos.

El objetivo general de esta investigación es la obtención de velos de nanofibras de alcohol de polivinilo (PVA) sobre substratos textiles de polipropileno no tejido, haciendo uso de la tecnología de la electrohilatura, y su posterior caracterización acústica, con el fin de conocer la capacidad de poder ser aplicados junto con los absorbentes acústicos convencionales, en edificación y en la industria de la automoción y aeroespacial.

El presente trabajo tiene como punto de partida que la capacidad de absorción acústica de los materiales depende en todo momento de su estructura. Por ello se parte del hecho de que los velos de nanofibras, obtenidos mediante la tecnología de la electrohilatura, se caracterizan porque son estructuras muy porosas con una gran superficie específica, como consecuencia del enmarañado de fibras de diámetros nanométricos, que la conforman. Este hecho lleva a plantear la hipótesis a corroborar en el presente estudio de que: *los velos de nanofibras de PVA pueden mejorar notablemente la absorción de los absorbentes acústicos convencionales, con un aumento de peso y espesor despreciables para todo el conjunto.*

Se pretende por tanto, mejorar el comportamiento de los materiales absorbentes textiles ya existentes, como son las lanas de poliéster, (denominación que adquieren los guatas, estructuras no tejidas de poliéster, en el campo de la acústica), con una aportación mínima en el aumento del espesor del conjunto, puesto que tanto en la edificación, en la que el metro cuadrado construido tiene un alto coste, como en la industria de la automoción y aeroespacial, el espesor de los materiales utilizados es una variable a minimizar.

Finalmente cabe señalar que para el desarrollo de este trabajo, se ha hecho uso de una tecnología altamente novedosa, puesto que aunque el principio de electrohilatura se conoce desde 1897, el dispositivo utilizado está patentado en el año 2004 y se caracteriza porque es capaz de cubrir con un velo de nanofibras un substrato textil en continuo, durante casi un tiempo ilimitado, reponiendo la disolución precursora.

Para la consecución del objetivo general, se han planteado una serie de objetivos parciales los cuales se detallan seguidamente:

1. Optimización del tratamiento de la superficie del substrato textil colector del velo de nanofibras, con el fin de mantener el campo eléctrico creado entre la disolución cargada y el electrodo opuesto, e identificar la resistividad superficial máxima, por debajo de la cual las nanofibras se depositan adecuadamente sobre dicho substrato colector.

2. Optimización de las variables de la disolución precursora del velo de nanofibras, (concentración de PVA, conductividad y tensión superficial), para obtener velos regulares, homogéneos, exentos de imperfecciones y con unos diámetros de fibras de dimensiones nanométricas. Dicha optimización lleva implícita la caracterización básica de las disoluciones precursoras de los velos y la caracterización completa de los velos de nanofibras.
3. Optimización de las variables del proceso de electrohilatura, (distancia entre electrodos y velocidad de paso del substrato colector), con el fin de obtener velos de nanofibras de calidad, haciendo uso del menor consumo energético y a la mayor velocidad de producción, posibles. Dicha optimización lleva implícita la caracterización básica de las disoluciones precursoras de los velos y la caracterización completa de los velos de nanofibras.
4. Estudio de la influencia de la presencia de un agente entrecruzador como es el glioxal en la disolución, con el fin de insolubilizar los velos de nanofibras de PVA en agua o en presencia de humedad.
5. Caracterización de las propiedades acústicas de los velos de nanofibras, mediante el estudio de la resistencia específica al flujo, del conjunto *velo-substrato colector* y mediante el cálculo del coeficiente de absorción en incidencia normal, del conjunto *velo-substrato colector-referencia*, utilizándose como referencia las lanas de poliéster, materiales absorbentes acústicos textiles de diferentes espesores.
6. Caracterización de las propiedades acústicas de las estructuras compuestas de tres y cuatro capas de *velos-substrato colector* y material acústico de referencia textil de menor espesor, mediante el cálculo del coeficiente de absorción en incidencia normal.

2. Planificación de la investigación.

Con el fin de alcanzar los objetivos planteados en el presente trabajo de investigación, se establecen las siguientes fases a desarrollar.

2.1. Optimización del proceso de deposición de nanofibras de PVA sobre sustratos textiles.

Durante el desarrollo de esta fase de la investigación se llevará a cabo la optimización del proceso de electrohilatura del polímero PVA disuelto en agua, para obtener sobre un no tejido de polipropileno velos de nanofibras continuos, regulares, homogéneos y exentos de imperfecciones.

En el proceso de obtención de los velos de nanofibras intervienen multitud de variables, las cuales están ligadas principalmente al *substrato colector*, a la *disolución precursora* del velo de nanofibras y al *proceso de electrohilatura* en sí. Esto lleva a establecer tres grandes bloques de trabajo los cuales se exponen seguidamente. Además es necesario señalar que se incluye un cuarto bloque de trabajo en el que se estudiará la estabilización del polímero PVA frente al agua, mediante un agente entrecruzador como es el glioxal.

2.1.1. Optimización superficial del sustrato colector.

El sustrato colector debe reunir las condiciones adecuadas para que las nanofibras que van formándose entre los dos electrodos, se depositen ordenadamente sobre él dando lugar a un velo uniforme y homogéneo. Estas condiciones adecuadas implican que el sustrato colector sea capaz de mantener el campo eléctrico entre la disolución cargada y el electrodo opuesto, situado justo detrás de dicho sustrato y además establezca cierto grado de adherencia con el velo, con el fin de dar resistencia al conjunto *velo-sustrato colector* y facilitar su manipulación. Para ello la superficie del sustrato debe estar preparada de forma que la energía superficial de la misma permita la consecución del objetivo marcado. La optimización superficial del no tejido de polipropileno se llevará a cabo con:

- Tratamiento superficial de plasma a baja presión.
- Acabado antiestático catiónico.
- Acabado antiestático aniónico.

La evaluación de los resultados se llevará a cabo desde dos puntos de vista, por un lado se estudiará la superficie del substrato colector mediante la medida de los ángulos de contacto, el cálculo de la energía superficial y la medida de la resistividad superficial, por otro lado se estudiará la calidad de los velos de nanofibras obtenidos, mediante microscopía electrónica de barrido SEM. Ambas valoraciones permitirán establecer la resistividad superficial máxima, por debajo de la cual las nanofibras se depositan adecuadamente sobre dicho substrato colector y consecuentemente la optimización superficial de dicho substrato.

2.1.2. Optimización de las variables de la disolución precursora del velo de nanofibras.

Las variables de la disolución precursora están relacionadas directamente con la química del polímero y su solubilidad en el disolvente adecuado. En el presente estudio se opta por un PVA con un peso molecular específico de 67.000 g/mol y por el agua como disolvente. Al fijar el polímero y el disolvente, tanto el peso molecular de dicho polímero como la presión de vapor del citado disolvente e incluso la temperatura de disolución dejan de ser variables y entran directamente en juego *la concentración del PVA*, que va a ser la responsable en mayor parte de la viscosidad de la disolución resultante, *la conductividad y la tensión superficial*.

Estas tres variables van a ser estudiadas de forma que a partir de las referencias bibliográficas consultadas, se establecen cuatro puntos para cada una de ellas según se adjunta seguidamente:

- Concentración del PVA en porcentaje para un 12%, 13%, 14% y un 15% del polímero en volumen.
- Conductividad de la disolución de 2 mS, 3 mS, 4 mS y 5 mS, mediante la adición de los volúmenes necesarios de ácido fosfórico.
- Tensión superficial mediante la adición de un tensoactivo catiónico soluble en agua en gramos, concretamente: 0,125 g; 0,250 g; 0,375 g y 0,500 g.

Las distintas disoluciones precursoras obtenidas se caracterizarán antes de ser electrohiladas mediante la medida de la viscosidad, la conductividad, el ángulo de contacto y la temperatura.

A partir de la electrohilatura de las disoluciones precursoras señaladas, se obtendrán 12 velos de nanofibras soportados sobre el tejido de polipropileno 100%, los cuales se analizarán y estudiarán con detalle mediante:

- La caracterización de la masa laminar.

- La caracterización térmica, con la que se calculará la cristalinidad.
- La caracterización microscópica se llevará a cabo mediante dos técnicas: la *microscopía electrónica de barrido (SEM)* que permitirá el estudio de la morfología de los velos a diferentes aumentos, así como la determinación del diámetro de las nanofibras, y la *microscopía de fuerza atómica (AFM)* que permitirá la caracterización de la topografía y la rugosidad de la superficie de los velos.

El análisis y la caracterización de los velos obtenidos concluirán con el establecimiento de la concentración, la conductividad y la tensión superficial óptimas de la disolución precursora, las cuales serán fijadas para continuar con el resto del trabajo de investigación en la optimización de las variables del propio proceso.

2.1.3. Optimización de las variables del proceso de electrohilatura.

Durante la optimización de las variables del proceso de electrohilatura se estudiará la influencia de la *distancia entre electrodos* y la *velocidad de paso del substrato colector*. En el proceso de electrohilatura intervienen principalmente otras dos variables más, como son la *intensidad del voltaje aplicado* y la *velocidad de alimentación de la disolución o flujo*, al haber optimizado y fijado las variables asociadas a la disolución precursora en la fase anterior, estas dos últimas variables quedan bastante delimitadas, si se quiere garantizar la estabilidad del cono de Taylor y consecuentemente, hacer fluir las nanofibras desde la disolución al electrodo opuesto, dando lugar a la formación de los velos de nanofibras de forma adecuada. Sin embargo, la optimización de la *distancia entre electrodos* y la *velocidad de paso del substrato colector*, va a permitir actuar directamente sobre la morfología y sobre el espesor de los velos de nanofibras obtenidos.

Al igual que en la fase anterior, se establecen cuatro puntos para cada una de ellas. En el caso de la *distancia entre electrodos*, en base a la bibliografía consultada y a la experiencia previa, en el caso de la *velocidad de paso del substrato colector*, se escogen de forma un poco arbitraria, teniendo en cuenta simplemente las limitaciones de la máquina, de forma que se estudiarán:

- Para la distancia entre electrodos, las separaciones de 9, 10, 11 y 12 cm entre ellos.
- Para la velocidad de paso del substrato colector: 5,0 Hz, 7,5 Hz, 10,0 Hz y 12,5 Hz, lo que se traduce en 0,13 m/minuto, 0,19 m/minuto, 0,26 m/minuto y 0,32 m/minuto, respectivamente.

En esta fase del estudio se obtendrán 8 velos de nanofibras soportados sobre el no tejido de polipropileno, los cuales al igual que los 12 velos obtenidos durante la fase anterior, se caracterizarán mediante la determinación de la masa laminar, caracterización térmica y cálculo de la cristalinidad y caracterización microscópica mediante SEM y AFM.

El análisis y la caracterización de los velos obtenidos permitirán establecer las variables óptimas en cuanto a la *distancia entre electrodos y velocidad de paso del substrato colector*, para la electrohilatura de velos de nanofibras de PVA disuelto en agua.

2.1.4. Influencia de la presencia del Glioxal.

Algunas de las aplicaciones finales de los velos desarrollados, sobre todo en el ámbito de la acústica arquitectónica, requieren que los velos de nanofibras obtenidos sean estables al agua y a la humedad del ambiente. Como consecuencia de ello, se decide entrecruzar el PVA dándole estabilidad frente al agua y se incluye una cuarta fase de estudio, en la que se analizará la influencia del agente entrecruzador glioxal sobre la disolución precursora y sobre los velos de nanofibras obtenidos.

Para el desarrollo de esta fase del estudio se electrohilarán tres velos de nanofibras partiendo de la disolución precursora optimizada, en lo que se refiere a concentración, conductividad de la disolución y tensión superficial, añadiendo una cantidad de glioxal de forma que se tendrá un 0,1; 0,4 y un 0,7 % de glioxal en volumen. Estos tres velos se compararán con un cuarto velo exento de glioxal.

Al igual que en los apartados anteriores, las tres disoluciones precursoras obtenidas se caracterizarán antes de ser electrohiladas mediante la medida de la viscosidad, la conductividad, el ángulo de contacto y la temperatura. En el caso de los 3 velos de nanofibras obtenidos, se analizarán y estudiarán mediante:

- La caracterización de la masa laminar.
- La caracterización térmica, con la que se calculará la cristalinidad.
- La caracterización microscópica se llevará a cabo mediante dos técnicas: la *microscopía electrónica de barrido (SEM)* que permitirá el estudio de la morfología de los velos a diferentes aumentos, así como la determinación del diámetro de las nanofibras, y la *microscopía de fuerza atómica (AFM)* que permitirá la caracterización de la topografía y la rugosidad de la superficie de los velos.
- La disolución de los velos en agua, mediante la inmersión de los mismos en un recipiente con agua a temperatura ambiente.

Como conclusión de esta fase del estudio se establecerá la concentración mínima del agente entrecruzador glioxal, a partir de la cual el PVA no se solubiliza al entrar en contacto con el agua.

2.2. Caracterización acústica de substratos textiles.

Este segundo gran bloque de trabajo se centrará en la caracterización de los velos de nanofibras obtenidos, durante la primera parte del estudio de investigación, desde el punto de vista de la acústica. Para ello será necesario no sólo estudiar los velos soportados sobre el substrato colector de polipropileno, sino que además deberán estudiarse las posibilidades de mejora que los citados velos ofrecen, al combinarlos con absorbentes acústicos textiles ya existentes, así como el potencial de las estructuras compuestas resultantes de combinar más de un velo con el material absorbente base textil.

2.2.1. Caracterización acústica de los velos de nanofibras.

La caracterización acústica de los velos obtenidos se llevará a cabo siguiendo la misma estructura que se ha establecido para la obtención de los mismos, de forma que en primer lugar se estudiará la *influencia acústica del substrato colector*, seguidamente se estudiará la *influencia de las variables de la disolución precursora* y la *influencia de las variables de proceso* sobre las propiedades acústicas de los velos de nanofibras. Finalmente se estudiará la *influencia de la presencia de glioxal* sobre las propiedades acústicas de los citados velos.

- *Influencia del substrato colector.* El substrato colector de polipropileno se escoge de forma que no interfiera en la acústica del conjunto. No obstante, se dedica un apartado de resultados a corroborar este hecho, de forma que se estudiará comparativamente el comportamiento acústico del no tejido con el material absorbente base textil y con uno de los velos de nanofibras.
- *Influencia de las variables de la disolución precursora sobre las propiedades acústicas de los velos.* La morfología de los velos va a estar directamente relacionada con el comportamiento acústico de los mismos, por lo que se espera que los diferentes velos obtenidos se comporten de forma diferente acústicamente hablando. También se pretende validar que los mejores velos obtenidos, tras el proceso de optimización de variables, sean aquellos que mejor comportamiento acústico presenten.
- *Influencia de las variables de proceso sobre las propiedades acústicas de los velos.* Al igual que con los velos anteriores, se pretende estudiar la

influencia de la morfología resultante de la modificación de las diferentes variables de proceso analizadas, acústicamente hablando.

- *Influencia de la presencia de glioxal sobre las propiedades acústicas de los velos.* Mientras los velos obtenidos sean regulares y homogéneos, se espera que la presencia del agente entrecruzador en ellos, no interfiera en las propiedades acústicas de los mismos. No obstante, se reserva un pequeño apartado en la exposición de resultados para confirmar esta premisa establecida inicialmente.

La caracterización acústica de los velos, estructurada tal y como se ha descrito, se llevará a cabo mediante el cálculo de la *resistencia específica al flujo* o *resistividad al flujo* de los velos soportados sobre el substrato colector de no tejido, haciendo uso del Tubo de Kundt y mediante el cálculo del *coeficiente de absorción en incidencia normal* según la normativa internacional UNE – EN ISO 10534-2: 2002, del conjunto velo/substrato colector más los materiales de referencia o materiales absorbentes acústicos base textil de dos espesores; 2,0 y 4,5 cm.

La *resistividad al flujo* permitirá correlacionar la morfología de los velos con el comportamiento acústico de los mismos y el *coeficiente de absorción* directamente proporcionará la curva de absorción de los materiales combinados, para todo el rango de frecuencias audibles desde 125 Hz hasta 3.150 Hz.

2.2.2. Caracterización acústica de estructuras compuestas (sándwiches).

Tras llevar a cabo el estudio acústico de los velos electrohilados, combinados con los diferentes materiales absorbentes base textil, se plantea la necesidad de estudiar el comportamiento acústico de diferentes estructuras compuestas, obtenidas mediante la combinación de los materiales acústicos de referencia y varios velos colocados en posiciones, tanto exteriores como intermedias. Se parte de una nueva premisa a corroborar, en la que se establece que mediante la combinación de varios velos con los materiales absorbentes base, se puede mejorar en gran medida el comportamiento acústico de los mismos, no sólo en lo referente al nivel de absorción a altas frecuencias, sino además, poder desplazar la curva de absorción hacia el rango de las bajas frecuencias.

Para el desarrollo de esta fase del estudio se partirá del material de referencia de menor espesor y de los tres mejores velos evaluados y caracterizados en los apartados anteriores, haciendo entre ellos todas las combinaciones posibles de tres y cuatro capas de materiales, ya sean materiales de referencia y velos de nanofibras

soportados sobre el substrato colector de polipropileno y buscando siempre minimizar el espesor de los combinados textiles.

La evaluación de los combinados o estructuras sándwich, se llevará a cabo mediante el cálculo del coeficiente de absorción en incidencia normal en Tubo de Kundt, aplicando la normativa internacional UNE – EN ISO 10534-2: 2002.

En la *Figura II.2.1*, se muestra esquemáticamente la estructura de la planificación de la investigación que se llevará a cabo. En ella se reflejan tanto los objetivos de cada una de las fases como las técnicas que se utilizarán en ellas para determinar la consecución de dichos objetivos.

EL OBJETIVO GENERAL DE ESTA INVESTIGACIÓN ES LA OBTENCIÓN DE VELOS DE NANOFIBRAS DE PVA SOBRE SUBSTRATOS TEXTILES DE POLIPROPILENO NO TEJIDO, HACIENDO USO DE LA TECNOLOGÍA DE LA ELECTROHILATURA, Y SU POSTERIOR CARACTERIZACIÓN ACÚSTICA, CON EL FIN DE CONOCER LA CAPACIDAD DE PODER SER APLICADOS JUNTO CON LOS ABSORBENTES ACÚSTICOS CONVENCIONALES, EN EDIFICACIÓN, EN LA INDUSTRIA DE LA AUTOMOCIÓN Y AEROESPACIAL.

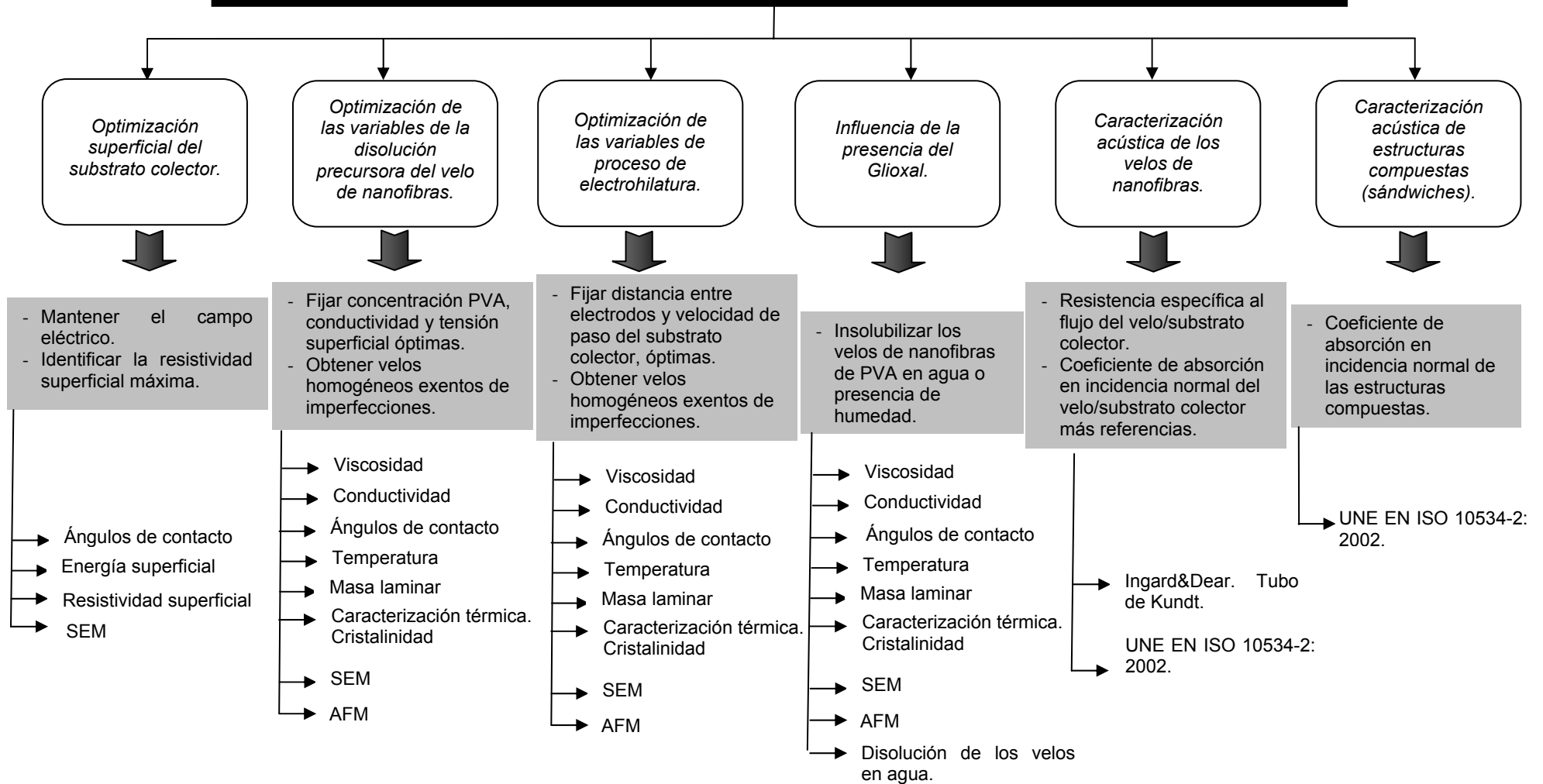


Figura II.2.1. Esquema de la planificación desarrollada en la investigación.

III. Experimental.

1. Materiales.

1.1. Alcohol de polivinilo (PVA).

Se ha trabajado con una disolución acuosa de alcohol de polivinilo cuyo nombre comercial es SLOVIOL®R, producida mediante hidrólisis alcalina del acetato de polivinilo en etanol, de la empresa NOVACKE (NOVACKE CHEMICKE ZAVODY, a.s., Nováky, República Slovaca). Presenta las siguientes propiedades:

Peso molecular	<i>g/mol</i>	67.000
Composición	<i>Alcohol de polivinilo %</i>	13
	<i>Acetato de polivinilo %</i>	4
Sustancia seca	<i>% masa</i>	16 ± 1,5
Viscosidad de disolución al 4%	<i>cps</i>	9 - 13
Acidez máxima	<i>mg KOH/g</i>	4,5
Conductividad específica máxima	<i>μS/cm</i>	350

Tabla III.1.1. Propiedades PVA.

La disolución precursora del velo de nanofibras se prepara a partir de este polímero, diluyéndolo en la proporción adecuada con agua de calidad tipo II.

1.2. Ácido fosfórico.

Para alcanzar la conductividad óptima de la disolución del polímero se ha utilizado una disolución del 75% en peso de ácido fosfórico de una pureza del 85% (J.T. BAKER con Mw: 98 g/mol y ρ : 1,685 g/mL), de la empresa BAKER (MALLINCKRODT BAKER B.V., Phillipsburg, USA).

1.3. Glioxal.

En el proceso de entrecruzamiento y estabilización del PVA frente al agua, se hace uso de glioxal, concretamente de una disolución en agua al 40% de forma que por cada 3 moles de glioxal hay 2 moles de agua, estableciendo una composición estable. Este

producto se ha adquirido de la empresa PANREAC (PANREAC QUÍMICA, S.A., Castellar del Vallés, España).[120]

1.4. Substratos.

1.4.1. Substrato colector con acabado antiestático.

Como substrato colector de los velos de nanofibras se ha utilizado un no tejido spundbond de polipropileno 100%, (PEGATEX®S), de la casa PEGAS (PEGAS NONWOVENS, s.r.o., Znojmo, República Checa. Presenta las siguientes propiedades:

Gramaje	g/m^2	17
Resistividad superficial	Ω	$3,81 \cdot 10^{11}$
Resistividad vertical	Ω	$2,78 \cdot 10^{11}$

Tabla III.1.2. Propiedades substrato colector con acabado antiestático (SCAA).

1.4.2. Substrato colector sin acabado.

Como substrato colector sin acabado se ha utilizado un no tejido spundbond de polipropileno 100%, (VICATEX®), de la casa VICATEX (VICATEX NV, S.L. Ontinyent, España). Presenta las siguientes propiedades:

Gramaje	g/m^2	20
Resistividad superficial	Ω	$3,96 \cdot 10^{15}$
Resistividad vertical	Ω	$2,00 \cdot 10^{14}$

Tabla III.1.3. Propiedades substrato colector sin acabado (SCSA).

1.5. Productos de acabado.

1.5.1. Antiestático catiónico

Se ha aplicado un acabado antiestático catiónico (ANTIESTATICO H) para fibras sintéticas mediante impregnación por foulard, de la casa COLORCENTER, (COLORCENTER S.A., Terrassa, España). Presenta las siguientes propiedades:

Composición química	Derivado de ácido graso	
pH (sol. Al 10%)	<i>mg KOH/g</i>	7,5
Densidad a 20 °C	<i>g/cm³</i>	1,03
Concentración recomendada	<i>g/l</i>	8 - 10

Tabla III.1.4. Propiedades antiestático catiónico.

1.5.2. Antiestático aniónico.

Se ha aplicado un acabado antiestático aniónico (ANTIESTATICO P-552) para fibras sintéticas mediante impregnación por foulard, de la casa COLORCENTER, (COLORCENTER S.A., Terrassa, España). Presenta las siguientes propiedades:

Composición química	Derivado de ácido graso	
pH (sol. Al 10%)	<i>mg KOH/g</i>	9
Densidad a 20 °C	<i>g/cm³</i>	1,03
Concentración recomendada	<i>g/l</i>	15 - 20

Tabla III.1.5. Propiedades antiestático aniónico.

1.5.3. Mezcla gas oxígeno/metano.

Para el acabado por plasma se ha utilizado una mezcla de gases 80%O₂/20%CH₄, suministrada directamente por la casa PRAXAIR (PRAXAIR ESPAÑA, S.L., Madrid, España).

1.6. Materiales referencia absorción acústica.

Para las medidas del coeficiente de absorción acústica se han utilizado dos materiales de referencia como absorbentes acústicos a altas frecuencias, consistentes en no tejidos con fibras de poliéster termoligadas en seco sin agentes químicos, de la empresa PIELSA (PIEL, S.A., Agullent, España) cuyas características principales se adjuntan en la *Tabla III.1.6*:

Muestra		Espesor (cm)	Densidad (kg/m³)	Resistencia al flujo (kPa·s/m²)
<i>Referencia 1</i>	<i>Composición: Poliéster 100%</i> <i>Finura máxima y mínima: 4-15 denier</i>	2	23	3,5
<i>Referencia 2</i>	<i>Longitud media de las fibras: 60 mm</i> <i>Clasificación Euroclase: Bs1d0</i>	4,5	27,50	8,0

Tabla III.1.6. *Propiedades de los absorbentes acústicos de referencia.*



Figura III.1.1. *Substratos colectores: Izda. Lana de poliéster de 2 cm. Decha. Lana de poliéster de 4,5 cm.*

2. Métodos y procedimientos.

2.1. Acabado superficial mediante plasma a baja presión.

La técnica del plasma se ha utilizado para darle un tratamiento superficial al substrato colector con el fin de aumentar su hidrofiliidad, posibilitando la absorción de humedad y consecuentemente las cargas en su superficie, disminuyendo su resistividad superficial. [30, 163]

Para ser capaz de ionizar el gas de forma cuantitativa y controlada, en el caso del plasma a baja presión, el proceso se lleva a cabo bajo condiciones de vacío (≈ 300 mTorr). Una vez obtenido el vacío, se introduce el gas en la cámara de tratamiento y se ioniza con la fuente de energía apropiada, causando la aceleración de electrones libres. En este punto la energía cinética de los electrones es lo suficientemente grande para provocar reacciones básicas como la ionización, fragmentación y/o excitación de las partes del gas en caso de colisión, lo que se puede observar por su brillo característico.

El reactor de plasma a baja presión que se ha utilizado es el *Plasmasystem CD 400 PC MHz*, de la empresa Europlasma, adquirido por AITEX en el año 2003, sin embargo ha sido modificado recientemente para poder trabajar con la mezcla de gases oxígeno/metano. La máquina de plasma consta de seis partes principales; cámara de trabajo, bomba de vacío, generador de RF, cuadro eléctrico, un PC y medidor de parámetros, descritos seguidamente:

- **Cámara de trabajo o reactor**; es un contenedor de aluminio con una capacidad de volumen de 64 litros y unas dimensiones internas de 40x40x40 cm, donde se alcanzan las condiciones de vacío y tiene lugar el proceso del plasma. La estructura que soporta las bandejas portaprobetas actúa de electrodo.
- **La bomba de vacío**; BOC EDWARDS, E1M40, bomba de aceite diseñada para hacer alto vacío y trabajar largos periodos de tiempo sin pararla.
- **La fuente de alimentación eléctrica**; Generador electromagnético "Advanced Energy PE 1000" (1kW, 40 kHz, 208 VAC, CE). La potencia de trabajo del generador de RF, se encuentra alrededor de los 150 W, siendo la máxima potencia posible de 600 W. A mayor potencia de trabajo, más cortos resultan los tiempos de tratamiento ya que las especies reactivas se excitan más rápidamente. Es necesario señalar que altas potencias de trabajo pueden, en ocasiones, dar lugar a un fuerte calentamiento de la cámara, reduciendo notablemente la eficiencia del tratamiento con plasma.

- **PC:** la máquina dispone de un ordenador con monitor de 15 pulgadas, y un teclado integrados en el panel de control, también dispone de una impresora y un ratón. El software permite llevar a cabo los procesos de plasma (preparar, cambiar, guardar fórmulas, control manual de las válvulas, visualización control parámetros...).
- **Equipo de medida:** la máquina posee todo un sistema de control de medida de parámetros del proceso, vacío, temperatura, temporizador para controlar el tiempo y MFC (reguladores electrónicos del flujo de cada gas).



Figura III.2.1. Reactor de plasma a baja presión "Plasmasystem CD 400 PC MHz".

En la tabla siguiente se detallan las principales variables que intervienen en el acabado superficial por plasma a baja presión:

Tiempo de exposición	5 minutos
Gas ionizado	80% O ₂ /20% CH ₄
Presión en la cámara	320 mTorr
Potencia aplicada	152 Watt

Tabla III.2.1. Formula ejecución acabado superficial mediante plasma a baja presión.

2.2. Acabado por impregnación de productos antiestáticos.

Se ha utilizado el acabado por impregnación para la deposición de los productos antiestáticos, con el fin de modificar la resistividad superficial de los substratos colectores de los velos de nanofibras.

La impregnación de los tejidos se ha llevado a cabo mediante foulardado de los mismos, eliminando parte de la solución impregnante mediante el escurrido entre dos cilindros verticales tal y como muestra la figura III.2.2.

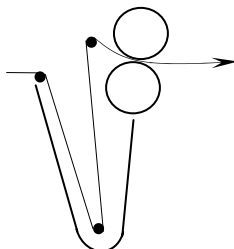


Figura III.2.2. Esquema de disposición vertical de los cilindros del foulard.

En el acabado por impregnación, el producto antiestático queda depositado sobre la materia textil pero es necesario un fijado posterior mediante calor seco.

Para la impregnación de los productos antiestáticos, se ha utilizado el equipo Roto Labo, equipo de laboratorio que permite el procesado a la continua de distintos tipos de acabados, (rasqueta al aire, rasqueta sobre cilindro y foulard), habiéndose utilizado el modulo del foulard y secado posterior en el horno, compuesto de dos campos de secado con control de temperatura independiente, cuyas características principales se recogen en la siguiente tabla:

Ancho útil	55 cm
Diámetro de cilindro	15 cm
Presión de foulard	0 - 6 kg/cm ²
Velocidad	0,1 – 10 m/min.
Horno de Secado	Dos campos con control de T ^a independiente hasta 200°C.

Tabla III.2.2. Principales características de la máquina Roto Labo, funcionando con el módulo del foulard.



Figura III.2.3. Izda. Equipo Roto Labo para el procesado a la continua de acabados textiles. Decha. Detalle del módulo del foulard con el paso del tejido durante el escurrido.

En la tabla siguiente se detallan las principales variables que intervienen en el proceso de foulardado de los tejidos con el acabado antiestático:

Relación de baño	22,5 g/L
Presión de escurrido	2 – 3 kg/cm
Temperatura	80°C
Tiempo	10 minutos

Tabla III.2.3. Formula ejecución acabado por impregnación de productos antiestáticos.

2.3. Proceso de electrohilatura.

El proceso de electrohilatura permite obtener a partir de una disolución acuosa de PVA, las nanofibras de dicho polímero en forma de velo recogido sobre un substrato textil. Este proceso se ha llevado a cabo en el equipo de laboratorio NS-Lab, adquirido por AITEX el año 2006 a la empresa checa ELMARCO s.r.o.

El equipo consiste en una instalación muy compacta y sencilla de manejar, aunque no por ello deja de estar dotada de una alta tecnología. Trabaja por cargas, tratando en continuo el substrato textil que recorre la cabina de electrohilatura.

Como se ha comentado anteriormente, la instalación típica de electrohilatura consta de dos electrodos, entre los que se aplica una corriente de alto voltaje. En este caso, el electrodo inferior es un cilindro de acero inoxidable que gira semi-sumergido dentro de una cubeta que contiene la disolución polimérica, de tal forma que el cilindro arrastra

una fina capa de disolución con cada giro. Por otro lado, el electrodo receptor, cargado con signo contrario, se sitúa en la parte superior de la máquina y se mantiene en contacto con el substrato textil colector que se desliza entre ambos electrodos. Los controles están disponibles en la cara frontal del equipo, mientras que la unidad de alto voltaje está situada en el interior del cuerpo de la máquina (ver *Figura III.2.4.*). Por último, destacar que la cabina de electrohilatura está sellada durante la marcha del equipo, y en ella se genera una corriente de aire que mantiene la ventilación apropiada.

Así pues, en la estructura principal del equipo se distinguen 3 partes bien diferenciadas:

- **Parte superior o sección de enrollado y desenrollado del substrato textil** que actúa de colector del polímero cubriente. Mediante un sencillo juego de rodillos automatizados, se alimenta el substrato textil a la cabina de electrohilatura, al tiempo que se va recogiendo una vez recubierto.
- **Área de electrohilatura**, se compone de la cabina situada en la parte intermedia del equipo, donde tiene lugar el proceso de electrohilatura y la formación sobre el substrato colector del velo de nanofibras.
- En la parte inferior se ubica el **panel de mandos** exterior para el control de todos los parámetros del proceso (velocidades, voltaje, intensidad...), además del cableado e instalación eléctrica interior.

El equipo dispone además de un sistema de descarga de electricidad de la cabina de electrohilatura, la cual queda cargada de electricidad residual al terminar cada proceso.

En la tabla siguiente se recogen las principales características del equipo de laboratorio NS-Lab:

Ancho substrato colector	$\cong 400 \text{ mm}$
Ancho de la capa de nanofibras producida	300 mm
Número de rodillos/cabezales de hilatura	1
Velocidad de producción de polímero cubriente	0.50 g / (min m)
Gramaje del recubrimiento	0.1 – 2.0 g/m ²
Diámetros de las fibras	50-500 nm
Máximo voltaje de aplicación	80 KV
Máxima separación entre electrodos	180 mm

Tabla III.2.4. Principales características del equipo NS-Lab de AITEX.



Figura III.2.4. Izda. Fotografía del equipo NS-Lab de AITEX. Decha. Fotografía de detalle de la cámara de reacción y formación de nanofibras.

Para conseguir el electrohilado de los velos de nanofibras se sigue el procedimiento adjunto:

1. Se prepara el sustrato, enrollándolo sobre el cilindro de alimentación de la máquina.
2. Se controlan las condiciones ambientales dentro de la cabina de electrohilatura y las condiciones ambientales en el exterior de la cámara.
3. Se introduce la bobina de material textil (previamente preparada) en la parte superior del equipo, y se hace pasar por la cabina de electrohilatura, entre los dos electrodos.
4. Se recoge la punta del textil, y se coloca de forma que quede bien tensa alrededor del rodillo motor, esta irá enrollándose conforme se vayan depositando las nanofibras.
5. Deben estar todos los mandos en la posición de apagado.
6. Se prepara la disolución del polímero mezclando con una varilla de vidrio vigorosamente todos los componentes (agua destilada, PVA, ácido fosfórico, glioxal, si es el caso). Es necesario que durante la agitación de la disolución se formen burbujas.
7. Se coloca la cubeta del electrodo inferior en su lugar correspondiente, y se vierte dentro la disolución polimérica previamente preparada.

8. Se vuelven a controlar las condiciones ambientales.
9. Se pone en marcha la máquina.
10. Se ajustan los parámetros correspondientes de voltaje, velocidades, distancia entre electrodos, intensidad, etc., con el fin de obtener nanofibras de gran calidad.

2.4. Preparación de composites en forma de sándwich.

Las estructuras complejas en forma de sándwich se han preparado siguiendo un modelo multicapas con la simple adición de capas de los diferentes materiales que intervienen, velo-substrato colector y lana de poliéster, sin llegar a hacer uso de ningún tipo de adhesivo adicional. El propio velo de nanofibras de PVA presenta cierta capacidad adhesiva al depositarse directamente sobre el substrato colector y a su vez la lana de poliéster, se caracteriza por tener una superficie de fibras enmarañadas que soportan el conjunto velo-substrato colector, proporcionando la adherencia necesaria para su manipulación.

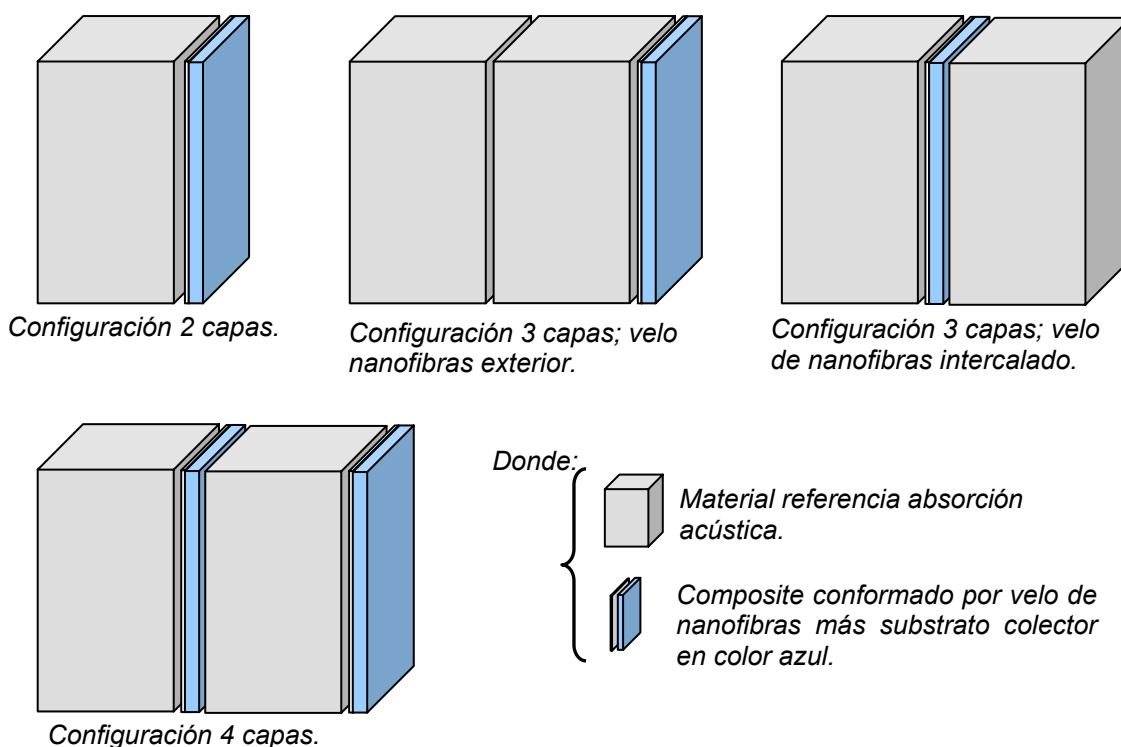


Figura III.2.5. Representación esquemática de las diferentes configuraciones que conforman las estructuras complejas en forma de sándwich estudiadas con dos, tres y cuatro capas.

3. Técnicas instrumentales.

3.1. Medición de ángulos de contacto.

La capacidad de absorción de un tejido está directamente relacionada con el valor del ángulo de contacto (θ), ángulo que forma la tangente de la superficie de la gota de un líquido sobre el tejido y/o sólido.

Si el ángulo de contacto tiene un valor bajo, significa que el líquido se expande y es absorbido por la superficie sólida. Por el contrario, cuando el ángulo de contacto tiene un valor elevado ($\approx 90^\circ$), indica que el grado de absorción por parte del tejido es bajo.

El ángulo de contacto es un ensayo sencillo que permite obtener información, fácilmente relacionable con la energía superficial de una muestra sólida. Cuando una gota de un líquido de elevada tensión superficial se deposita sobre un sólido de baja energía superficial, la tensión superficial del líquido provocará que la gota adopte forma esférica, la forma de menor energía. Dependiendo de la energía del sólido y de la tensión superficial del líquido, la forma de la gota variará.

Para la evaluación de las muestras obtenidas se ha trabajado con un goniómetro "Optical Contact Angle Meter CAM 200", equipo de medición de ángulos de contacto (ver *Figura III.3.1*). El equipo consta principalmente de una cámara con todos sus accesorios (zoom, control del diafragma...), la cual tiene una salida de vídeo que está conectada directamente a un PC y a través de la pantalla se emite la señal captada por ésta. Frente a la cámara se observa la fuente de luz y los elementos electrónicos que integran la unidad, así como la jeringa dosificadora y el portaprobetas, ambos accesorios disponen de toda una serie de ajustes de nivel verticales y horizontales, con el fin de posicionarlos correctamente alineados, de forma que las imágenes aparezcan centradas en el campo de visión de la cámara.

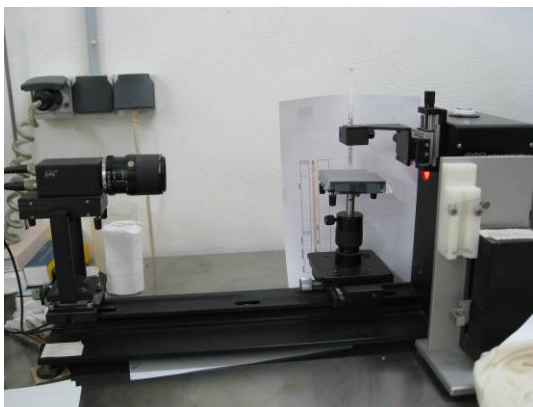


Figura III.3.1. Equipo de medida de ángulos de contacto: Optical Contact Angle Meter CAM 200.

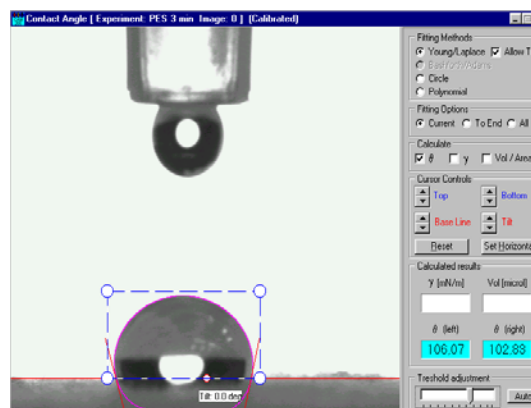


Figura III.3.2. Imagen de detalle de cálculo del ángulo de contacto mediante el software Contact Angle and Pendant Drop Surface Tension v.3.2.

La fuente de luz es estroboscópica y monocromática, y el sistema de montaje (LED) integra y dirige la luz hacia la muestra. Estas características aseguran una imagen nítida incluso para objetos en movimiento, como es el caso de la gota al ser absorbida por el tejido. Es muy importante que la imagen tenga buena calidad para que el software pueda distinguir entre la superficie del sustrato a ensayar y la gota, condición indispensable para llevar a cabo el cálculo del ángulo de contacto.

El procedimiento seguido consiste en dejar caer la gota (1-25 μL) sobre el sustrato, se obtiene la imagen y se determina la tangente a la superficie de la gota que se forma en el punto de unión entre el líquido y el sustrato. Con la ayuda de las herramientas informáticas, se analiza la información y se obtiene el ángulo de contacto determinado por la tangente y la superficie del sustrato (ver Figura III.3.2).

3.1.1. Cálculo energías superficiales.

Es posible estimar los valores de la energía superficial de sólidos con la medición de los ángulos de contacto mediante el empleo de diferentes líquidos de prueba sobre las componentes polares y no polares empleando ecuaciones y modelos matemáticos. La medida de ángulos de contacto es la más precisa y sensible de las técnicas existentes para conocer la energía superficial de un material.

El método mayormente empleado para la realización del cálculo de las energías superficiales es el de Owens-Wendt, por su sencillez a la hora de calcular las expresiones, porque tiene en cuenta las componentes dispersivas y polares de los

compuestos y porque en las mediciones de ángulos de contacto se pueden emplear varios líquidos de diferente polaridad como pueden ser agua o glicerol, por ejemplo. La expresión para representarlo gráficamente es una ecuación del tipo $y = a + bx$.

$$\gamma_l \cdot (1 + \cos(\theta)) / 2(\gamma_l^d)^{1/2} = (\gamma_s^p)^{1/2} \cdot \left[(\gamma_l^p)^{1/2} / (\gamma_l^d)^{1/2} \right] + (\gamma_s^d)^{1/2} \quad (\text{III.3.1})$$

En esta ecuación θ es el ángulo de contacto, γ_l es la tensión superficial del líquido y γ_s es la tensión superficial del sólido o energía libre superficial. Los términos con los subíndices d y p se refieren a las contribuciones dispersiva y polar de cada fase. Se distingue fácilmente la forma de la ecuación matemática, del tipo $y = a + bx$. Así, puede representarse $(\gamma_{lp})^{1/2} / (\gamma_{ld})^{1/2}$ frente a $\gamma_l \cdot (1 + \cos \theta) / (\gamma_{ld})^{1/2}$. La pendiente de la recta obtenida será $(\gamma_{sp})^{1/2}$ mientras que aquel punto del eje "y" que intercepte a dicha recta será $(\gamma_{sd})^{1/2}$. La energía libre superficial total será la suma de estas dos componentes.

3.2. Medición de conductividad eléctrica superficial.

La conductividad superficial y vertical de los substratos colectores de nanofibras se mide calculando su inversa, la resistividad eléctrica. Así pues, cuanto menor sea la resistividad de la muestra, mayor será su conductividad. Las medidas se expresan en Ohmios (Ω) y deben tener valores de resistividad por debajo de $1E+11$.

La conductividad del substrato colector es un parámetro básico para garantizar la producción de nanofibras sobre dicho substrato, puesto que puede llegar actuar como aislante del campo eléctrico formado, impidiendo la correcta deposición de nanofibras.

El equipo experimental corresponde al descrito en la norma UNE EN 1149-1:2007 y en la UNE EN 1149-2:1998, con dos formas diferentes de actuar para la resistividad superficial y la vertical, respectivamente. En la Tabla III.3.1, se adjuntan las principales características del equipo.

El procedimiento seguido para la obtención de las medidas de resistividad superficial y resistencia vertical se obtiene de las normas anteriormente citadas (UNE EN 1149-1:2007 y en la UNE EN 1149-2:1998).

Atmósfera de ensayo	$23 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ y $25 \pm 5 \text{ \%RH}$
Diámetro exterior del electrodo interno	50,4 mm
Diámetro interno del electrodo externo	69,2 mm
Diámetro exterior del electrodo externo	89 mm
Presión ensayo	2,25 kPa.
Tensión	100 V

Tabla III.3.1. Principales características del medidor de conductividad eléctrica superficial.

3.3. Microscopía electrónica de barrido (SEM).

El microscopio electrónico de barrido es un instrumento indispensable para el análisis morfológico de los velos de nanofibras electrohilados. Permite estudiar y caracterizar la superficie de los velos, al tiempo que determina el diámetro de las nanofibras que lo conforman. [124]

Un microscopio electrónico es un microscopio que utiliza electrones en vez de fotones o luz visible para formar imágenes de objetos diminutos, debido a esta particularidad, sólo pueden ofrecer imágenes en blanco y negro. Los microscopios electrónicos permiten alcanzar una capacidad de aumento muy superior a los microscopios convencionales u ópticos, (hasta 500.000 aumentos comparados con los 1.000 aumentos de los mejores microscopios ópticos) debido a que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la de los fotones.

Funciona con un haz de electrones acelerados por la aplicación de alto voltaje, y focalizados por medio de lentes magnéticas. La amplificación de la imagen se produce por un conjunto de lentes magnéticas, que forman una imagen sobre una placa fotográfica o sobre una pantalla sensible al impacto de los electrones que transfiere la imagen formada a la pantalla de un ordenador.

Todos los microscopios electrónicos cuentan con varios elementos básicos comunes. Disponen de un cañón de electrones que emite los electrones que chocan contra la muestra, creando una imagen aumentada. Se utilizan lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones. El sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico. Los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, de forma que tiene que hacerse un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características. Por último, todos los microscopios electrónicos cuentan con un sistema que registra o muestra la imagen que producen los electrones.

El microscopio utilizado (ver *Figura III.3.3.*) es de la casa FEI COMPANY, modelo FEI Quanta 200. Tal y como se indica en la *Tabla III.3.2.*, el microscopio presenta la posibilidad de operar con tres modos de vacío; en alto vacío, bajo vacío y modo ESEM.



Figura III.3.3 Microscopio electrónico FEI Quanta 200.

Vacío	Alto vacío: 10 -5 mbar Bajo vacío: < de 1,3 mbar Modo ESSEM: < de 26 mbar
Detectores	<u>Electrones secundarios:</u> Alto vacío: Tipo Everhart-Thornley, E-T Bajo vacío: Detector SE gaseoso de gran campo, large field (LF) ESEM: Detector SE gaseoso, GSED <u>Electrones retrodispersados en estado sólido.</u>
Voltaje de aceleración	de 200V a 30 kV
Aumentos	de 6x a 1.000.000x
Rango de enfoque	de 3 mm a 99 mm
Fuente	Cátodo de W
Resolución	Alto vacío: 3,5 nm a 30 kV Bajo vacío: 3,5 nm a 30 kV y $\leq 15\text{nm}$ a 3kV ESEM: 3,5 nm a 30 kV

Tabla III.3.2. Principales características del equipo Microscopio electrónico FEI Quanta 200.

Para aumentar la calidad de la imagen de las muestras, se recubren con una fina capa de oro-paladio con el metalizador de la marca POLARON modelo SC7620 y una bomba de vacío (EDWARDS modelo RV5), con filtro de gases. Este equipo produce un fino recubrimiento y al tratarse de un elemento más pesado ofrece información adicional al detector, permitiendo obtener una calidad mayor, sobre todo cuando se trabaja imágenes de una distancia menor de un micrómetro (0,001 mm) de tamaño. Por tanto, es especialmente adecuado para el análisis y caracterización de las muestras obtenidas mediante el proceso de electrohilatura.

Cabe destacar que previamente al recubrimiento las muestras se secan con una corriente de nitrógeno para eliminar la humedad, es entonces cuando se procede al recubrimiento de oro durante 180 segundos.

Una vez recubiertas las muestras se introducen en el microscopio y se toman las microfotografías según las siguientes condiciones:

- Alto vacío.
- Detector de secundarios.
- Aumentos: 80x, 2.400x, 5.000x.
- Spot size: 4.5 – 5.
- Voltaje: 15 – 25 kV.

Esta información se trata en el software XT Microscope Server. Además se utiliza el programa informático XT Docu (Análisis Image Processing) mediante el cual se toman las medidas de los diámetros de las nanofibras.

3.4. Viscosimetría.

Mediante la viscosimetría se obtiene el coeficiente de viscosidad dinámico de la disolución polimérica precursora de los velos de nanofibras. Este parámetro es dependiente de la temperatura, se expresa como μ , y suele medirse en centipoises (cp). 1 poise (p) = 10^{-1} Pa·s (S.I.).

La viscosidad de la disolución debe estar perfectamente caracterizada, ya que de ella dependen gran parte de las propiedades del velo final. Entre los aspectos más importantes cabe destacar la influencia que tiene sobre el diámetro final de las nanofibras y su regularidad.

El equipo experimental es un viscosímetro rotacional de lectura digital modelo: Brookfield DV-1+ para medidas de viscosidad de fluidos en el rango de bajas viscosidades (15 – 2.000.000 cp). Es un instrumento de estructura compacta, de gran estabilidad en las medidas, exactitud y precisión, cuyas principales características se adjuntan en la siguiente tabla:

Velocidades de trabajo	0,0; 0,3; 0,6; 1,5; 3; 6; 12; 30; 60; 0,5; 1; 2; 2,5; 4; 5; 10; 20; 50; 100 rpm.
Peso	7,7 Kg
Rango de temperatura	0 – 40 °C
Rango de humedad	20 – 80 %RH
Señal de salida	0 – 1 V DC (0 – 100 % par)
Tolerancia de la medida	± 1 % del rango de uso
Repetición de la medida	0,2 % del rango de uso

Tabla III.3.3. Principales características del viscosímetro Brookfield DV-I.



Figura III.3.4. Fotografía del Viscosímetro Brookfield DV y husillos de medida.

Para medir la viscosidad de las diferentes disoluciones preparadas, se ha adoptado un método propio consistente en preparar 250 ml de disolución en un vaso alto, se deja reposar para extraer todas las burbujas de aire y se introduce el husillo de medida adecuado; posteriormente se realizan diversas medidas a diferentes velocidades de rotación, y se obtiene la media de los datos obtenidos.

3.5. Conductividad eléctrica de disoluciones.

Esta técnica de análisis se utiliza para medir la conductividad de la disolución precursora del velo de nanofibras, ya que es una de las principales variables a controlar de la misma. [164]

La conductividad de una disolución es la medida de su capacidad para conducir la corriente eléctrica y se expresa habitualmente en S/cm. Depende del contenido de sales disueltas, siendo un indicador de su concentración.

Se ha trabajado con un conductímetro de la marca CRISON, modelo BASIC 30 con una célula de electrodo de platino con constante $C=1 \text{ cm}^{-1}$, para un amplio rango de conductividades, entre $1 \text{ }\mu\text{S}$ y 200 mS . También dispone de sensor de temperatura incorporado.

El equipo se ajusta con patrones cada vez que se utiliza, las medias se realizan en agitación a temperatura ambiente.

3.6. Cantidad de masa depositada.

La determinación de la masa laminar, o peso por unidad de superficie de las muestras obtenidas se lleva a cabo con ayuda de un cortador de muestras circulares de 100 cm^2 de la casa JAMES H. HEAL & co. LTD. Halifax England y una balanza digital de precisión de la casa Mettler Toledo.

El peso en gramos de una muestra de 100 cm^2 , corresponde exactamente con una centésima parte de un metro cuadrado, por tanto, el valor del peso de la probeta multiplicado por 100 representa el peso en gramos por metro cuadrado del textil, su masa laminar.

La masa por unidad de superficie, M , expresada en gramos por metro cuadrado para cada probeta se calcula utilizando la ecuación:

$$M = \frac{m \times 10.000}{A} \quad (\text{III.3.2})$$

siendo:

m , la masa de la probeta pesada en gramos

A , la superficie de la misma probeta, en centímetros cuadrados

El material a cortar se coloca entre el cortador y una tabla especial de corte. Al soltar el cierre de seguridad, basta con una ligera presión en el volante manual para hacer que las cuchillas internas entren en contacto con el material. Las muestras se cortan al hacer girar bajo presión el volante. El diseño del aparato permite extraer fácilmente las muestras las cuales tienen unos bordes muy limpios.

3.7. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica de caracterización mediante análisis térmico y es una de las más habitualmente empleadas para el análisis y caracterización de materiales poliméricos. Esta técnica, además de permitir la identificación de los polímeros termoplásticos, se emplea también para estudiar diferentes propiedades de un material, cuando se somete a un programa térmico. En el presente trabajo se ha utilizado concretamente para estudiar el grado de cristalinidad de los velos de nanofibras electrohilados. La cristalinidad adquirida por el polímero, que conforma las nanofibras durante el proceso de electrohilado, es debida al estiramiento que sufren durante el vuelo y que provoca cierta ordenación de las cadenas poliméricas. La cristalinidad es una medida de ordenación o empaquetamiento de las largas cadenas poliméricas y aumenta las características mecánicas resistentes del polímero. [120]

El equipo utilizado, es de la casa Mettler Instruments AG, modelo DSC30. Se caracteriza por trabajar en un rango de temperatura entre -170°C hasta $+600^{\circ}\text{C}$, con una rampa de calentamiento programable desde 0 hasta $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Consta de un pequeño hueco con dos células de precisión que miden el flujo de calor mediante la interpretación de las diferencias de potencial eléctrico registradas. En cada sensor se coloca un pequeño crisol de aluminio (buena conductividad térmica), uno vacío que será el de referencia y otro con una pequeña muestra del plástico.

Rango de temperatura	-170°C hasta 600°C
Reproducibilidad	$\pm 0,2^{\circ}\text{C}$
Velocidad de calentamiento	0 a $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$
Velocidad de enfriamiento (no controlada)	De 600 hasta -15°C en 15 min
Velocidad de enfriamiento (controlada)	$20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 0°C $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta 150°C
Modo de enfriamiento	Nitrógeno líquido
Sensor de medida	Au-Ni
Rango de medida	$\pm 60 \text{ mW}$

Tabla III.3.4. Principales características del DSC modelo DSC30 de Mettler.

El tamaño de la muestra debe estar comprendido entre 3 y 7 mg para facilitar la distribución uniforme de la temperatura y el flujo de calor. Los dos crisoles se calientan a una temperatura exactamente igual para ambos en todo momento, y como uno absorbe más calor que otro porque tiene la muestra, el aporte calorífico no será igual. Por tanto, se programan ciclos de calentamiento y enfriamiento según lo que convenga ver o estudiar (normalmente $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$), y se analizan las gráficas de temperatura frente a Δ flujo de calor, con el software.

Estas gráficas se caracterizan porque en primer lugar aparece un salto de línea base ligeramente endotérmico que corresponde con la transición vítrea del termoplástico, es la temperatura a la cual un termoplástico pasa de un comportamiento frágil a un comportamiento dúctil. Avanzando por la curva se observa un pico exotérmico correspondiente a la cristalización en frío. Se trata de la ordenación de las cadenas que forman la fracción cristalina. Seguidamente aparece un pico endotérmico agudo que indica la fusión cristalina. El termoplástico absorbe calor que utiliza en fundir su parte cristalina, rompiendo los enlaces entre las cadenas, y deshaciendo el empaquetamiento propio de estas zonas. Por último, la degradación del material, que se identifica con la desviación de la línea base en una curva exotérmica a temperaturas relativamente altas.

Para conocer el grado de la cristalinidad de las muestras obtenidas, es necesario el cálculo de los valores de la entalpía (H) normalizada para la masa ensayada, mediante la integración numérica del área del pico endotérmico correspondiente al punto de la fusión cristalina. El grado de cristalinidad se calcula dividiendo la entalpía (H) por la requerida para la fusión de un PVA 100% cristalino teórico ($H_c=155$ J/g). [165]

3.8. Microscopía de fuerza atómica (AFM).

Esta técnica microscópica es todavía más sensible que la microscopía electrónica. La Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) permite visualizar los materiales y muchas de sus propiedades con una extraordinaria resolución espacial. Su funcionamiento se basa en la detección de las minúsculas fuerzas atómicas o moleculares de interacción entre una punta y la superficie del material a estudiar.

La técnica permite efectuar la caracterización nanoestructural de materiales de naturaleza muy diversa (cerámicas, polímeros, metales...). En el trabajo que nos ocupa, la microscopía de fuerza atómica AFM se empleó para determinar la topografía y rugosidad superficial de los velos de nanofibras.[49]

El detector del equipo AFM trabaja llevando la punta del cantilever en contacto con la superficie de la cual va a hacer la imagen. Una fuerza iónica de repulsión aplicada desde la superficie a la punta dobla el cantilever hacia arriba. La cantidad de deformación, medida por un punto láser, se refleja en un fotodetector y se puede usar para calcular la fuerza. Al mantener la fuerza constante mientras rastrea la punta sobre la superficie, el movimiento vertical de la punta sigue el perfil de la superficie y se graba como la topografía de la superficie por el equipo de AFM.

La ventaja que presenta la microscopía de fuerza atómica frente a otras técnicas de análisis a escala micrométrica es que permite elaborar con facilidad mapas topográficos de la superficie de los materiales en tres dimensiones, con resolución

nanométrica en el plano de la muestra y resolución atómica en la dirección perpendicular a la misma. La técnica es muy versátil y permite medir fuerzas de diverso origen que aportan información sobre propiedades funcionales tales como la conductividad eléctrica, el magnetismo o incluso la respuesta de un material a un campo eléctrico.

El AFM tiene un potencial mucho más amplio y más aplicaciones porque se puede usar para realizar imágenes de cualquier superficie conductiva o no. El número de aplicaciones para AFM ha explotado desde que fue inventado a mediados de la década de los 80 y ahora incluye varios campos de la nanociencia y nanotecnología. Esta técnica brinda la oportunidad de ver y entender procesos que ocurren a nivel molecular, lo cual aumenta la comprensión de cómo trabajan los sistemas estudiados y puede llevar a nuevos descubrimientos en varios campos. Estos incluyen las ciencias de la vida, la ciencia de los materiales, electroquímica, polímeros, biofísica, nanotecnología o biotecnología, entre otros.

El análisis AFM se hizo con un equipo Multimode AFM equipado con un nanoscopio IIIa ADCS controller (Veeco Metrology Group, Cambridge, Reino Unido) y un cantilever de silicio (NanoWorld Pointprobe ® NCH) con una constante de fuerza de 42 N/m y una frecuencia de resonancia de 320 kHz. En el análisis de las imágenes se evaluó la rugosidad (Rrms) en una dimensión de 5 μm x 5 μm .

3.9. Medición de la resistencia al flujo.

La resistencia al flujo se define como la resistencia que un material opone al paso de un flujo de aire continuo a su través y es la magnitud intrínseca del material más importante para la determinación de sus propiedades acústicas.[166]

Para medir la resistencia al flujo de los materiales de forma empírica, se utiliza el método de Ingard & Dear, [167], basado en la medida de niveles de presión dentro del tubo de Kundt para las frecuencias de 100, 300, 500, 700, 900 y 1.100 Hz. El tubo de Kundt utilizado para este método de medida es un tubo diseñado de forma específica y el montaje experimental que proponen estos autores es el que se puede observar en la *Figura III.3.6*.

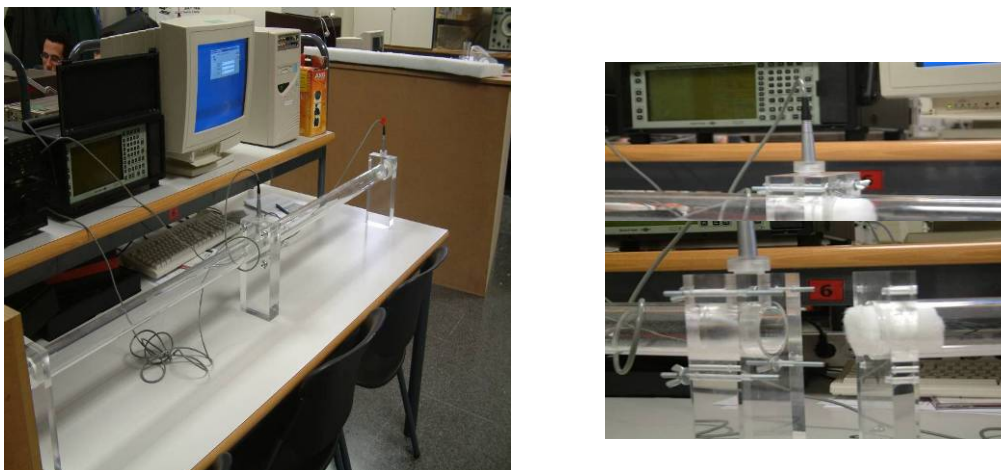


Figura III.3.5. Izda. Fotografía del montaje diseñado. Decha. Fotografías de detalle del tubo de Kundt específico para el método de medida de Ingard & Dear.

La muestra del material absorbente a evaluar se coloca en el interior del tubo tal y como se muestra en la *Figura III.3.6*.

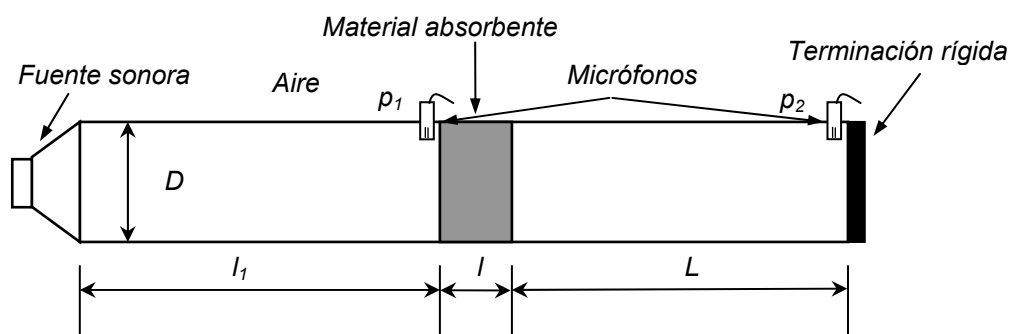


Figura III.3.6. Montaje experimental descrito Ingard & Dear.

En este montaje, para que se cumpla la condición de una onda incidente plana sobre el material fibroso, la sección del tubo debe ser pequeña comparada con la longitud de onda, λ , por lo que se toma como condición que $\lambda \gg 1,7 D$, siendo D el diámetro del tubo. En el método de Ingard & Dear se elige $L = \lambda/4$ para la frecuencia de 100 Hz (aproximadamente). [168]

A partir de la impedancia específica al flujo y bajo una serie de condiciones, Ingard & Dear proponen un método relativamente sencillo para poder obtener la resistencia específica al flujo.

La expresión que relaciona la velocidad de la partícula en el punto 1 (cara incidente de la muestra), U_1 , con la presión en el punto 2 (terminación rígida del tubo), P_2 , es la siguiente:

$$U_1 = -i \frac{P_2}{\rho_o c_o} \sin(KL) \quad (\text{III.3.3})$$

Siendo L la distancia entre la cara no incidente de la muestra de material y la terminación rígida, ρ_o la densidad del aire, c_o la velocidad de la onda en el tubo y K el número de onda.

La expresión que relaciona las presiones registradas por ambos micrófonos es la siguiente:

$$P_1' = P_2 \cos(KL) \quad (\text{III.3.4})$$

A partir de estas expresiones, la impedancia al flujo, $Z = \frac{P_1 - P_1'}{U_1}$, se puede expresar de la siguiente forma:

$$Z = i\rho_o c_o \frac{P_1}{P_2} \frac{1}{\sin(KL)} - i\rho_o c_o \cot(KL) \quad (\text{III.3.5})$$

Puesto que la función de transferencia se define como $H_{12} = \frac{P_2}{P_1}$, la expresión anterior queda como:

$$Z = i\rho_o c_o \frac{1}{H_{12}} \frac{1}{\sin(KL)} - i\rho_o c_o \cot(KL) \quad (\text{III.3.6})$$

Para aquellas frecuencias que cumplen la condición de $L=(2n-1)\lambda/4$, para $n=1, 2$, la parte reactiva de la impedancia al flujo es mucho menor a la parte resistiva, pudiéndose esta desprejiciar y aproximando el valor de la resistencia específica al flujo al valor de la impedancia normalizada.

Por tanto la resistencia específica al flujo, a partir de la impedancia normalizada y para ciertas frecuencias toma la expresión:

$$\sigma = i \left| \text{Im} ag \left(\frac{1}{H_{12}} \right) \right| \quad (\text{III.3.7})$$

3.10. Medición del coeficiente de absorción e impedancia específica en Tubo de Kundt.

Para la evaluación de las propiedades acústicas de los velos se llevarán a cabo las medidas del coeficiente de absorción e impedancia específica en Tubo de Kundt, que representa la fracción de intensidad sonora incidente en dirección normal que es absorbida y se determina según la norma UNE-EN ISO 10534-2: 2002.

Con este método es necesario medir simultáneamente las señales de dos micrófonos fijos instalados en el tubo. De los valores de estas dos señales y con ayuda del análisis FFT se determina la función de transferencia acústica compleja, y de esta función de transferencia se calcula el coeficiente de reflexión complejo para incidencia normal, el coeficiente de absorción para incidencia normal y la impedancia normalizada del material a estudio.

Las frecuencias de trabajo dependen de las dimensiones del tubo, de forma que el diámetro del tubo limita la frecuencia superior de medida. La característica del método hace además que la distancia entre los micrófonos marque un límite en frecuencia. En la Figura III.3.8 se muestra un esquema de las posiciones de micrófonos y la muestra.

En las medidas realizadas en el presente trabajo se utiliza la plataforma de medida Symphonie como base para las mediciones. En la *figura III.3.7*, se muestra una fotografía del montaje. Los micrófonos de cuarto de pulgada utilizados, junto con el equipo de medida Symphonie, permiten un margen de medida entre 100 Hz y 2.000 Hz para la medida del coeficiente de absorción. [169]



Figura III.3.7. Izda. Montaje medida coeficiente de absorción e impedancia en Tubo de Kundt. Decha. Detalle del montaje con la probeta colocada al final del tubo.

Como ya se ha indicado, el diámetro de la sección impone un límite de frecuencia ya que determina la frecuencia a partir de la cual las ondas dejan de ser planas en el

interior del tubo. El intervalo de frecuencia de trabajo en el tubo es $f_1 < f < f_u$ siendo f_1 y f_u las frecuencias de corte; f_1 está limitada por la precisión del equipo de procesado de señal y por la distancia entre micrófonos (d), f_u se elige para evitar que se produzcan modos de propagación de ondas no planas, asociado al diámetro del tubo y a las distancias entre micrófonos. En particular, para tubos de sección circular con diámetro D , la condición para f_u es:

$$D < 0.58 \lambda_u ; \quad f_u \cdot D < 0.58 c_0 \quad (\text{III.3.8})$$

C_0 (m/s) es la velocidad del sonido dada por:

$$c_0 = 343,2 \sqrt{T/293} \text{ m/s} \quad (\text{III.3.9})$$

donde T (K) es la temperatura del aire. La distancia d en metros entre los micrófonos debe elegirse de manera que:

$$f_u \cdot s < 0,45 c_0 \quad (\text{III.3.10})$$

Por regla general, la distancia entre micrófonos debería exceder en el 5% la longitud de onda de la frecuencia más baja de interés, supuesto que se satisfagan los requisitos de la ecuación (III.3.10). Una mayor distancia entre los micrófonos aumenta la precisión de las mediciones aunque aumenta también la frecuencia mínima de trabajo, por lo que el espectro frecuencial en el cual los resultados son válidos será menor.

El proceso de medida consiste en la medición de la función de transferencia compleja H_{12} (cociente de las presiones complejas en los canales 1 y 2 (canal 1, micrófono colocado más lejos de la muestra), comprobando la coherencia de la medición. Además en la medida es necesaria la calibración de la respuesta de los micrófonos midiendo H_{21} (función de transferencia con los micrófonos cruzados) para corregir los defectos de fase de éstos. [149, 170, 171]

Una vez corregida H_{12} se realizan los siguientes cálculos:

- **Factor de reflexión:**

$$r = \frac{H_{12} - e^{-j \cdot k \cdot l}}{e^{j \cdot k \cdot l} - H_{12}} \cdot e^{j \cdot 2 \cdot k \cdot (l+d)} \quad (\text{III.3.11})$$

Donde:

$$H_{12} = f(P1/P2)$$

$$K = 2\pi \cdot f$$

j , es una variable compleja.

d , es la distancia entre micrófonos.

l , es la distancia del micrófono más cercano a la muestra hasta la superficie de la muestra.

- **Coefficiente de absorción en incidencia normal:**

$$\alpha = 1 - |r|^2 \quad (\text{III.3.12})$$

- **Impedancia de cierre:**

$$Zl = \frac{1+r}{1-r} \quad (\text{III.3.13})$$

El procedimiento se repite y se promedia (ver *Figura III.3.8*)

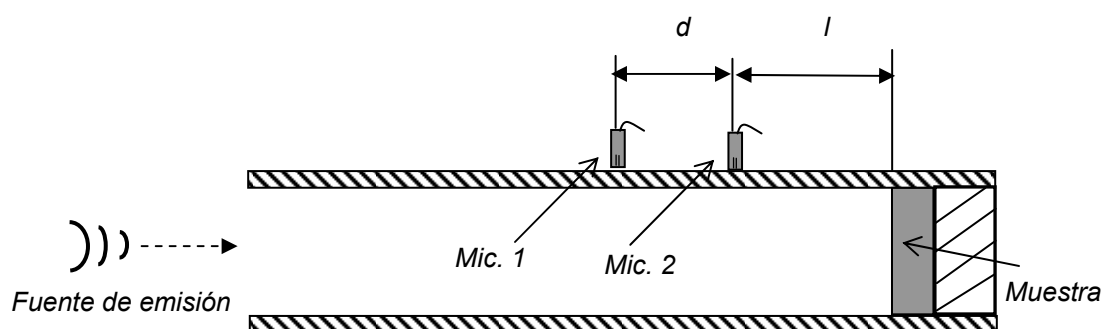


Figura III.3.8. Montaje experimental descrito en la UNE EN ISO 10534-2: 2002, para la medida del coeficiente de absorción e impedancia específica en tubo de Kundt.

IV. Resultados.

1. Optimización del proceso de deposición de nanofibras de PVA sobre sustratos textiles.

En el proceso de obtención y deposición de los velos de nanofibras, mediante electrohilatura sobre un sustrato textil, se distinguen tres grandes grupos de variables con las que trabajar y optimizar para conseguir el objetivo deseado: el propio *substrato colector*, la *disolución del polímero*, precursora del velo de nanofibras y el *proceso de fabricación* del velo de nanofibras.

El presente apartado recoge los resultados derivados de dicho proceso de optimización centrándose según lo expuesto en:

- **La optimización superficial del sustrato colector:** la influencia del sustrato colector del velo de nanofibras en el proceso de electrohilatura es determinante, hasta el punto que puede llegar a no tener lugar el proceso si el sustrato no reúne las condiciones adecuadas como colector de las nanofibras. El sustrato de naturaleza textil que actúa como colector, debe mantener el campo eléctrico formado entre la disolución cargada y el electrodo opuesto, situado inmediatamente detrás de dicho sustrato colector. Además de las funciones de dar soporte y resistencia al velo de nanofibras, así como de complementar y mejorar las propiedades específicas que el velo de nanofibras le confiere, el sustrato textil colector va a facilitar la manipulación de estos combinados, si la adherencia del velo al sustrato es adecuada. La preparación de la superficie del sustrato colector va a ser imprescindible y ésta se va a llevar a cabo mediante el uso de la tecnología de plasma a baja presión y mediante diferentes tipos de acabados antiestáticos, con el fin de modificar la resistividad superficial de dicho sustrato y permitiendo por un lado mantener el campo eléctrico, necesario para la electrohilatura de las nanofibras, y por el otro la adherencia mínima para la fácil manipulación del conjunto velo de nanofibras-sustrato colector.
- **La optimización de las variables de la disolución precursora del velo de nanofibras:** este grupo de variables está relacionado directamente con la química del PVA y más concretamente con su solubilidad en agua, ya que es condición indispensable conseguir disolver el polímero para obtener los velos de nanofibras de dicho polímero. El proceso de disolución del polímero lleva asociado el estudio de las condiciones de temperatura apropiadas y las propiedades del tipo presión de vapor, concentración, viscosidad, tensión superficial, constante dieléctrica y conductividad, dedicando una atención especial a la tensión superficial y a la conductividad. Por ello en el presente trabajo se estudia la influencia de la concentración del polímero en la disolución, la conductividad de la misma y la presencia de tensoactivos en el proceso de electrohilatura de la disolución de PVA.

- **La optimización de las variables del proceso de electrohilatura:** en el proceso de electrohilatura propiamente dicho intervienen principalmente cuatro variables; la intensidad del voltaje aplicado, velocidad de alimentación de la disolución, la distancia entre electrodos y la velocidad de paso del sustrato colector. La optimización de cada una de estas variables es necesaria para la obtención de velos de nanofibras de calidad. No obstante, en el presente trabajo se establecen como fijas: la intensidad de voltaje aplicado y la cantidad de disolución disponible para el proceso por unidad de tiempo o velocidad de alimentación, puesto que para cada polímero ambas están bastante delimitadas y su variabilidad influye notablemente en la no formación de los conos de Taylor. Sin embargo, se optimizarán la distancia entre electrodos y la velocidad de paso del sustrato colector, ya que son las dos variables que permitirán modificar la morfología general de los velos de nanofibras, sin alterar demasiado la calidad final de los mismos. En el caso de la velocidad de paso del sustrato colector, va a influir esencialmente en el espesor del velo de nanofibras.

1.1. Optimización superficial del sustrato colector.

Con la preparación del sustrato colector se busca la atracción hacia su superficie, de las nanofibras que van formándose, de forma relativamente ordenada y homogénea y consecuentemente una adherencia mínima del velo que facilite su posterior manipulación.

Se ha elegido para ello dos tratamientos muy diferentes: tecnología de plasma y acabado antiestático. Sin embargo, el fin de ambos es el mismo, establecer la resistividad superficial óptima que permitirá la deposición y la adherencia adecuadas de las nanofibras en forma de velo.[172]

1.1.1. Funcionalización superficial del sustrato colector con tecnologías de plasma.

Se parte de dos sustratos colectores (*Apdo. III.1.4*), el sustrato que lleva acabado antiestático se analiza sin más y el que no lleva acabado se analiza tanto en original como después de aplicarle el tratamiento con plasma O_2/CH_4 . Este tipo de tratamiento superficial mediante la tecnología de plasma a baja presión, le confiere al sustrato propiedades hidrofílicas permanentes, al tiempo que carga la superficie haciendo al sustrato más conductor.[173, 174]

Variación de los ángulos de contacto y cálculo de las energías superficiales.

Las características superficiales de los sustratos se analizan mediante el cálculo de la energía superficial del sólido a través de la determinación del ángulo de contacto con 4 líquidos: agua, glicerol, diiodometano y formamida, tal y como se muestra en las *Tablas IV.1.1 y IV.1.2.*

Substrato(*)	Agua		Glicerol		Diiodometano		Formamida	
	θ	SD	θ	SD	θ	SD	θ	SD
SCSA	110,94	1,52	116,73	3,01	63,32	0,64	92,45	0,81
SCSA+plasma	84,65	0,95	112,98	0,94	57,38	2,89	91,18	0,40
SCAA	113,12	0,61	113,36	0,46	66,14	0,78	80,15	0,39

Tabla IV.1.1.- Variación de ángulos de contacto de los sustratos colectores de polipropileno no-tejido con diferentes líquidos de ensayo. (*) SCSA; sustrato colector sin acabado, SCSA+plasma; sustrato colector con tratamiento de plasma O_2/CH_4 , SCAA; sustrato colector con acabado antiestático.

Los ángulos de contacto sólo muestran ligeras diferencias entre el sustrato tratado con plasma y el no tratado, ya que los dos sustratos de polipropileno en estado original presentan un comportamiento similar, ambos son hidrofóbicos. La muestra tratada con plasma mejora sus propiedades hidrofílicas pero no las oleofóbicas. Estos resultados se reflejan igualmente en las energías superficiales.

Substrato	γ_s ($mJ \cdot m^{-2}$)	γ_s^p ($mJ \cdot m^{-2}$)	γ_s^d ($mJ \cdot m^{-2}$)
SCSA	24,0	0,1	23,8
SCSA+plasma	18,8	3,7	15,0
SCAA	26,8	0,2	26,6

Tabla IV.1.2.- Energías superficiales (γ_s) de los sustratos colectores de polipropileno no-tejido con su contribución polar (γ_s^p) y dispersiva (γ_s^d).

La disminución de la energía superficial es una consecuencia clara del tratamiento de plasma aplicado. Las otras dos muestras presentan energías superficiales similares tal y como aventuraban los resultados de ángulo de contacto.

Resistividad superficial de los sustratos tratados con plasma.

El análisis de la resistividad superficial del sustrato permite conocer las propiedades conductoras del mismo.

Substrato	Resistividad eléctrica superficial
SCSA	3,96E+15 Ω
SCSA+plasma	5,05E+13 Ω
SCAA	3,81E+11 Ω

Tabla IV.1.3.- Variación de la resistividad eléctrica superficial de los sustratos colectores de polipropileno no-tejido.

Los resultados de resistividad superficial recogidos en la *Tabla IV.1.3*, sí que muestran diferencias importantes entre las tres muestras estudiadas. El sustrato colector con acabado antiestático (SCAA), presenta una resistividad superficial mucho menor que las otras dos muestras, se trata de un sustrato más conductor. También cabe destacar que el tratamiento por plasma ha disminuido la resistividad superficial del tejido original (SCSA), tal y como cabía esperar.

Deposición de las nanofibras sobre sustrato colector.

Los resultados expuestos explican el comportamiento de los tejidos como sustratos colectores durante el proceso de electrohilatura, de forma que sólo se consiguen velos de nanofibras regulares sobre el sustrato colector con acabado antiestático (SCAA) (ver *Figura IV.1.1*). La resistividad superficial en el caso de las otras dos muestras es demasiado elevada y muchas de las nanofibras generadas no llegan a depositarse sobre el sustrato, sino que quedan adheridas en las paredes de la cámara de electrohilatura.

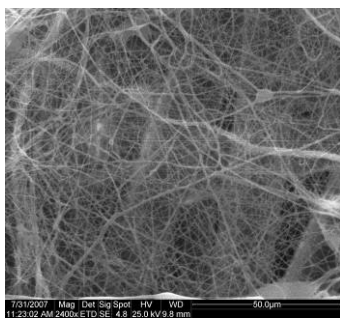


Figura IV.1.1. Microfotografía SEM del velo de nanofibras de PVA sobre el sustrato colector con acabado antiestático. (2.400 aumentos).

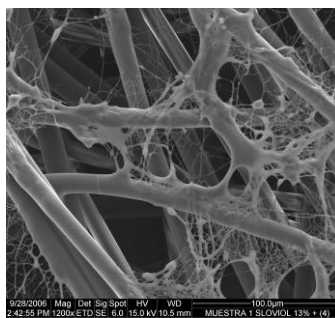


Figura IV.1.2 Microfotografía SEM del velo de nanofibras de PVA sobre el sustrato colector sin acabado. (1.200 aumentos).

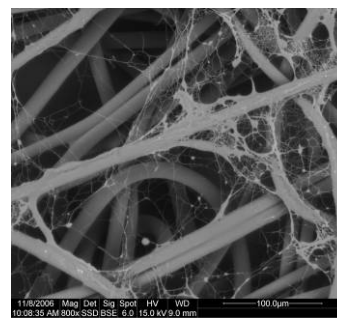


Figura IV.1.3. Microfotografía SEM del velo de nanofibras de PVA sobre el sustrato colector sin acabado más plasma. (800 aumentos).

Por otro lado, cabe destacar que con la muestra tratada con plasma (SCSA+plasma) se obtienen peores resultados que la muestra en estado original (SCSA). Esto es debido a que aunque su resistividad superficial es menor, la superficie ha quedado cargada con cargas posiblemente de signo contrario a las del electrodo colector. En las figuras *IV.1.2* y *IV.1.3*, se observa que el velo formado está lleno de agujeros,

apareciendo en la microfotografía las fibras que conforman el substrato colector con ciertas aglomeraciones de nanofibras de PVA.

1.1.2. Optimización superficial del substrato colector mediante acabado antiestático.

El substrato colector con acabado antiestático viene preparado por el proveedor, y no se conocen con detalle las condiciones de preparación del mismo (tipo de producto, concentración...). En la segunda parte experimental de este apartado se analizan dos acabados antiestáticos, uno catiónico y otro aniónico a diferentes concentraciones, con el fin de encontrar la óptima.

1.1.2.1. Acabado con antiestático catiónico.

El acabado de los tejidos se realiza por inmersión en foulard, siguiendo las instrucciones del fabricante, pero variando las concentraciones del producto en la fórmula de aplicación, según el criterio expuesto a continuación:

Acabado antiestático catiónico: el fabricante recomienda aplicar una concentración entre 8 y 10 g/L, por ello se preparan las siguientes concentraciones: 8, 9, 10 y 11 g/L.

Para evaluar el acabado se analiza ya directamente tanto la resistividad superficial como la vertical. Se recogen los resultados obtenidos en la *Tabla IV.1.4*.

<i>Substrato colector sin acabado: Spunbond PP 30 g/m²</i>				
<i>Producto de acabado</i>	<i>Referencia</i>	<i>Concentración (g/l)</i>	<i>Resistividad superficial (Ω)</i>	<i>Resistencia vertical (Ω)</i>
<i>Antiestático Catiónico H nuevo</i>	<i>AC00</i>	<i>0,0</i>	<i>3,96E+15</i>	<i>2,00E+14</i>
	<i>AC01</i>	<i>8,0</i>	<i>6,41E+12</i>	<i>3,00E+09</i>
	<i>AC02</i>	<i>9,0</i>	<i>4,95E+14</i>	<i>8,78E+11</i>
	<i>AC03</i>	<i>10,0</i>	<i>3,96E+15</i>	<i>2,42E+12</i>
	<i>AC04</i>	<i>11,0</i>	<i>3,96E+15</i>	<i>3,35E+12</i>

Tabla IV.1.4.- Variación de la resistividad eléctrica superficial y vertical en función del tipo de acabado antiestático.

El primer detalle observado es que aumentando la concentración del acabado catiónico no se consigue disminuir de forma progresiva la resistividad de la muestra, sino que existe un mínimo en 6,41E+12 Ω, y luego vuelve a aumentar, (ver *Figura IV.1.4*).

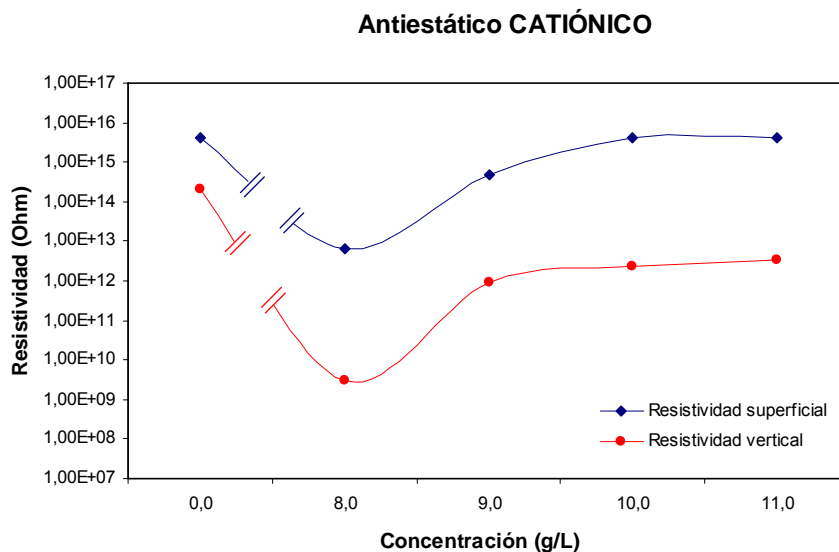


Figura IV.1.4- Variación de la resistividad eléctrica superficial y vertical en función de la concentración del acabado antiestático catiónico.

En la *Figura IV.1.4*, se observa un mínimo en 8 g/L, que es la concentración que en principio debería tomarse como óptima.

Aunque las medias de resistividad ya dan una idea importante de cómo pueden ir las cosas durante el proceso de electrohilatura, se decide utilizar los sustratos tratados como colectores, y comprobar el efecto del acabado antiestático directamente en el proceso de electrohilatura. Se recogen los comentarios al respecto en la *Tabla IV.1.5*:

Substrato	Comentarios proceso electrohilatura
AC00	<i>El velo se forma con muchos agujeros, las nanofibras se pegan a las paredes de la cámara de electrohilatura.</i>
AC01	<i>Los cuatro tejidos se comportan igual, el resultado es muy malo, no se depositan las nanofibras sobre los sustratos acabados. El resultado es incluso peor que con el tejido sin acabar.</i>
AC02	
AC03	
AC04	

Tabla IV.1.5.- Formación del velo de nanofibras sobre los sustratos colectores tratados con diferentes concentraciones del acabado antiestático catiónico.

1.1.2.2. Acabado con antiestático aniónico.

El acabado de los tejidos se realiza por inmersión en foulard, siguiendo las instrucciones del fabricante, pero variando las concentraciones del producto en la fórmula de aplicación, según el criterio expuesto a continuación:

Acabado antiestático aniónico: el fabricante recomienda aplicar una concentración entre 15 y 20 g/L, por ello se preparan las siguientes concentraciones: 15, 17, 20 y 22 g/L.

Los resultados de la resistividad superficial y la resistividad vertical para el sustrato tratado con acabado antiestático aniónico, se recogen en la *Tabla IV.1.6*.

Substrato colector sin acabado: Spunbond PP 30 g/m²				
Productos de acabado	Referencia	Concentración (g/l)	Resistividad superficial (Ω)	Resistencia vertical (Ω)
Antiestático Aniónico P-552	AA00	0,0	3,96E+15	2,00E+14
	AA01	15,0	3,99E+11	1,63E+09
	AA02	17,5	2,79E+10	5,97E+08
	AA03	20,0	2,24E+10	5,08E+08
	AA04	22,5	2,45E+09	7,01E+07

Tabla IV.1.6.- Variación de la resistividad eléctrica superficial y vertical en función del tipo de acabado antiestático.

En el caso del acabado aniónico, al contrario que en el catiónico, tanto la resistividad superficial como la vertical disminuyen a medida que aumenta la concentración (ver *Figura IV.1.5*).

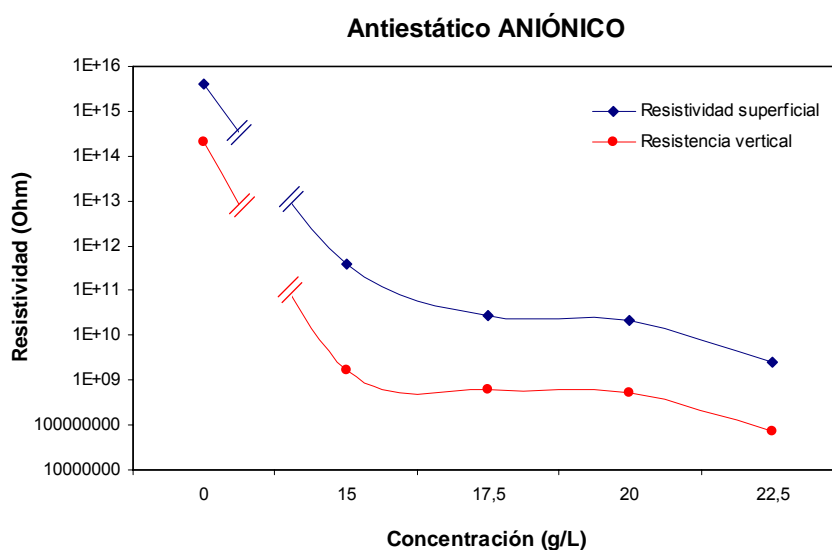


Figura IV.1.5.- Variación de la resistividad eléctrica superficial y vertical en función de la concentración del acabado antiestático aniónico.

En la *Figura IV.1.5*, puede observarse que tanto la resistividad superficial como vertical de las muestras acabadas disminuyen progresivamente, aunque con la concentración inicial de 15g/L, en principio sería suficiente.

Al igual que en el caso del acabado catiónico, se lleva a cabo el proceso de electrohilatura con el sustrato tratado con el acabado antiestático aniónico, se recogen los comentarios al respecto en la *Tabla IV.1.7*:

Substrato	Comentarios proceso electrohilatura
AA00	<i>El velo se forma con muchos agujeros, las nanofibras se pegan a las paredes de la cámara de electrohilatura.</i>
AA01	<i>La formación del velo es correcta, las nanofibras se dirigen al sustrato colector adecuadamente. La observación por microscopía electrónica SEM, muestra un velo sin agujeros.</i>
AA02	<i>La formación del velo es correcta, las nanofibras se dirigen al sustrato colector adecuadamente. La observación por microscopía electrónica SEM, muestra un velo sin agujeros.</i>
AA03	
AA04	

Tabla IV.1.7.- Formación del velo de nanofibras sobre los sustratos colectores tratados con diferentes concentraciones del acabado antiestático aniónico.

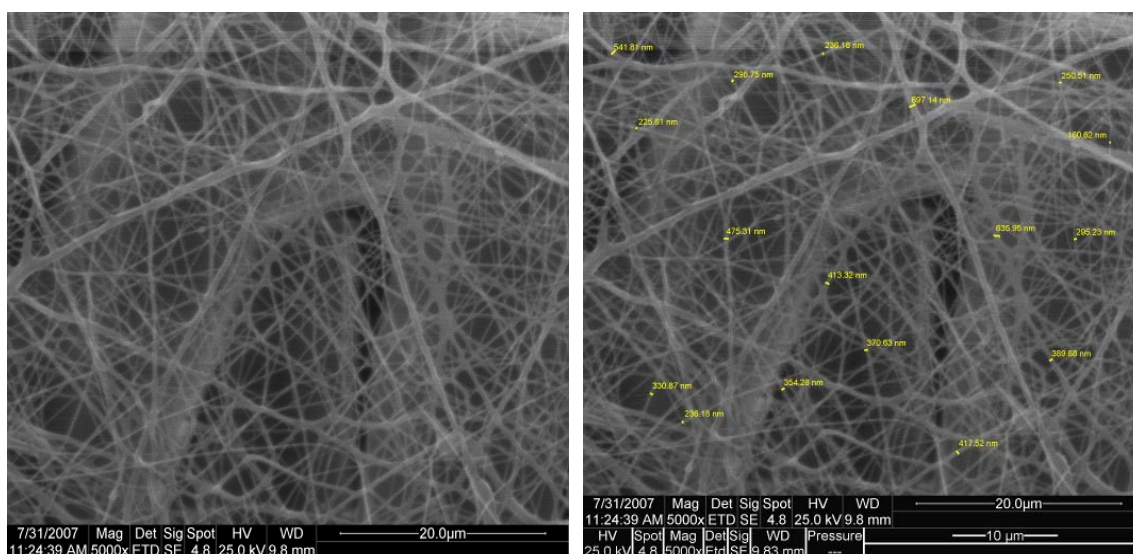


Figura IV.1.6. Microfotografía SEM del velo de nanofibras de PVA sobre el sustrato colector acabado con antiestático aniónico referencia AA04 (5.000 aumentos).

Figura IV.1.7. Microfotografía SEM del velo de nanofibras de PVA sobre el sustrato colector acabado con antiestático aniónico referencia AA04 (5.000 aumentos). Medidas de diámetro de nanofibras desde 160nm hasta 697nm.

La formación del velo de nanofibras de PVA, sobre el sustrato colector acabado con antiestático aniónico, es buena, tal y como se observa en las Figuras IV.1.6 y IV.1.7. No obstante, la microfotografía también muestra que aunque la deposición de las nanofibras es correcta, es necesaria la optimización del resto de variables que intervienen en el proceso, puesto que existe una dispersión importante en el tamaño del diámetro de las nanofibras que conforman el velo.

1.1.3. Conclusiones parciales.

Los resultados expuestos conducen a las siguientes conclusiones parciales:

- La preparación de la superficie mediante el tratamiento de plasma utilizado no es la más adecuada ya que no se consiguen valores de resistividad superficial mínimos (mínimo valor obtenido: $5,05E+13 \Omega$) y además la superficie queda activada con cargas, que van a interferir en el campo eléctrico generado durante el proceso de electrohilatura, impidiendo nuevamente la formación del velo de nanofibras de PVA de forma ordenada sobre el substrato colector. [175]
- Para el proceso de electrohilatura de velos de nanofibras de PVA, el substrato colector debe ser conductor de la corriente eléctrica con una resistividad superficial máxima del orden de $1E+11 \Omega$. Por debajo de estos valores los velos obtenidos son regulares y homogéneos. [176]
- No es suficiente con que la resistividad superficial esté por debajo de $1E+11 \Omega$, además las cargas superficiales del substrato deben ser del mismo signo que el electrodo colector, situado inmediatamente después del substrato. En el caso que nos ocupa (NS-Lab), el electrodo colector es el electrodo con signo negativo, por lo que un acabado antiestático catiónico sobre el substrato colector, no va a permitir la formación de los velos de nanofibras de PVA. [177]
- Paralelamente se extrae la conclusión de que las propiedades hidrofílicas o hidrofóbicas del substrato, no van a interferir en la formación del velo de nanofibras de PVA, aunque en principio se pensaba que sí. Si el acabado antiestático es el adecuado, este tipo de propiedades superficiales no van a interferir.

1.2. Optimización de las variables de la disolución precursora del velo de nanofibras.

Las variables que intervienen directamente en el proceso de disolución del polímero son el peso molecular del polímero, el cual será responsable junto con la concentración del mismo de la viscosidad de la disolución y en parte de la tensión superficial, también será muy importante la conductividad de la disolución, generada por la presencia de sales, y finalmente la presión de vapor del disolvente.[178, 179]

Para llevar a cabo el proceso de optimización, de entre todas las variables señaladas, se han elegido aquellas que permiten modificar en mayor medida las propiedades finales de los velos obtenidos, en cuanto a diámetros de nanofibras y morfología final del velo. Además si se parte de un polímero dado, con un peso molecular definido y del agua como disolvente, tanto el peso molecular del polímero como la presión de vapor del disolvente quedan fijados.

Según lo expuesto, las variables que van a intervenir en el proceso de optimización de la disolución precursora del velo de nanofibras son: la **concentración del polímero**, que directamente va a modificar la viscosidad de la disolución, **la conductividad de la disolución** mediante la adición de ácido fosfórico y la **tensión superficial** de la disolución, modificada mediante la adición de un tensoactivo.

1.2.1. Influencia de la concentración de alcohol de polivinilo.

1.2.1.1. Efecto de la concentración de PVA sobre los parámetros de la disolución.

En este apartado se procede a evaluar la influencia de la incorporación de diferentes cantidades de PVA a la disolución, manteniendo la adición de sales prácticamente constante y sin adición de tensoactivo. La caracterización de la disolución precursora del velo de nanofibras requiere la medida de la viscosidad, la conductividad y el ángulo de contacto. Este último parámetro está íntimamente relacionado con la tensión superficial de la disolución y se estudia con el fin de conocer su humectabilidad, así como su comportamiento cuando alcanza el sustrato colector.[179, 180]

Se lleva a cabo el estudio de cuatro concentraciones diferentes, las cuales van a permitir observar la tendencia en la influencia de cada una de las variables. Estas cuatro concentraciones para el polímero de PVA, con un peso molecular de 67.000 g/mol, se establecen entre un 12% y un 15%, tomando como puntos intermedios el 13% y el 14%. [127, 181]

En la *Tabla IV.1.8*, se exponen los resultados del efecto de la concentración del polímero PVA sobre los principales parámetros de la disolución que son la viscosidad, la conductividad y el ángulo de contacto, el resto de parámetros se recogen en el apartado siguiente, puesto que corresponden a las condiciones ambientales del proceso las cuales, en el presente trabajo, son variables no controladas.

Junto con la conductividad se muestra la cantidad en mililitros de ácido fosfórico que ha sido necesario añadir para conseguir la citada conductividad.

Ref.	[] (%)	μ (cps)		σ (mS/cm)	Aditivo (mL H ₃ PO ₄)	θ (°)
		μ	SD			
CPVA 01	12	277,3	1,87	1,5	2,89	112,42
CPVA 02	13	521,0	3,93	1,4	2,96	115,53
CPVA 03	14	743,2	7,65	1,7	3,20	97,09
CPVA 04	15	917,0	4,76	1,8	3,06	110,81

Tabla IV.1.8.- Efecto de la concentración de PVA sobre los parámetros de la disolución, donde [] es concentración, μ viscosidad, σ conductividad, y θ el ángulo de contacto.

Se observan, en los valores de la conductividad, ligeras diferencias puesto que ha sido necesario modificar ligeramente la cantidad de ácido fosfórico, con el fin de conferir a la disolución la conductividad mínima necesaria para ser electrohilada. Sin embargo el ángulo de contacto, tal y como cabía esperar, prácticamente permanece constante.

El aumento de la viscosidad es el detalle más relevante, por lo que en la *Figura IV.1.8*, se representa la tendencia de la viscosidad en función de la concentración.

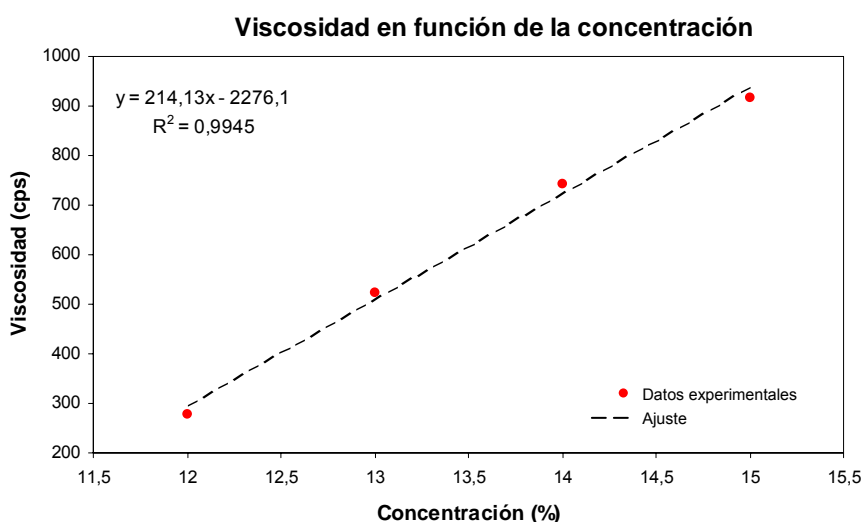


Figura IV.1.8. Representación gráfica de viscosidad en función de la concentración.

Se observa claramente, para un peso molecular constante, la relación existente entre la concentración de polímero en disolución y la viscosidad de la misma, la cual aumenta de forma lineal, a medida que se incrementa la concentración. [182]

1.2.1.2. Efecto de la concentración de PVA sobre los parámetros de las nanofibras.

Una vez estudiado y caracterizado el efecto que la concentración de polímero ejerce sobre los parámetros de la disolución precursora del velo de nanofibras, en el presente apartado, se lleva a cabo el estudio de la influencia que este mismo parámetro ejerce sobre los velos electrohilados.

No obstante, antes de empezar a exponer el estudio y caracterización de los velos de nanofibras, es necesario presentar el resto de parámetros que intervienen en el proceso de electrohilatura para la obtención de dichos velos.

Las principales variables que intervienen en el proceso de electrohilatura relacionadas con la disolución, ya se han expuesto con detalle en el apartado anterior, pero además hay que tener en cuenta, las condiciones ambientales de humedad y temperatura así como la temperatura de la propia disolución, las cuales vienen recogidas seguidamente en la *Tabla IV.1.9.*

<i>Ref.</i>	<i>[]</i> <i>(%)</i>	<i>T^a disolución</i> <i>(°C)</i>	<i>T^a ambiente</i> <i>(°C)</i>	<i>Humedad</i> <i>Relativa</i> <i>(%)</i>
<i>CPVA 01</i>	12	31,9	23,5	43
<i>CPVA 02</i>	13	27,7	21,4	46
<i>CPVA 03</i>	14	28,0	24,7	40
<i>CPVA 04</i>	15	29,0	21,4	49

Tabla IV.1.9.- Resto de parámetros de la disolución para cada concentración de PVA estudiada.

La temperatura y humedad de la sala donde se encuentra ubicado el equipo de electrohilatura están controladas ($20 \pm 2^\circ\text{C}$ y $40 \pm 5\%$ HR). Sin embargo, las variables de temperatura y humedad recogidas en la *Tabla IV.1.9.*, difieren ligeramente de los datos de consigna, puesto que se miden en el interior de la cámara del proceso de electrohilatura y se ven modificadas por la influencia del propio proceso.

El resto de variables que intervienen en el electrohilado de los velos de nanofibras, corresponden a los parámetros del propio proceso; voltaje, intensidad, distancia entre electrodos, flujo de alimentación de la disolución y velocidad de paso del sustrato colector, los cuales se establecen y controlan en el equipo de electrohilatura. Todos estos parámetros se recogen seguidamente en la *Tabla IV.1.10.*, para cada una de las concentraciones de PVA estudiadas.

<i>Ref.</i>	<i>[]</i> (%)	<i>V</i> (kV)	<i>I</i> (A)	<i>D</i> (cm)	<i>Flujo</i>	<i>v</i> (Hz)
CPVA 01	12	54,0	0,138	11	2,5	5,0
CPVA 02	13	47,5	0,120			
CPVA 03	14	51,0	0,130			
CPVA 04	15	48,0	0,130			

Tabla IV.1.10.- Efecto de la concentración de PVA sobre los parámetros del proceso, donde [] es concentración, *V* voltaje aplicado, *I* intensidad, *D* distancia entre electrodos y *v* velocidad de paso del sustrato colector.

Los datos recogidos en la tabla anterior son constantes para todas las concentraciones estudiadas, cabe destacar una pequeña fluctuación en la intensidad, que se traduce a su vez en una ligera modificación del voltaje aplicado, ambas variables están directamente relacionadas. Dicha fluctuación no es atribuible a la diferencia de concentraciones entre las disoluciones, puesto que no sigue ninguna tendencia explicable, sino que es atribuible a la propia variabilidad del equipamiento e incluso del propio proceso.

1.2.1.2.1. Caracterización de los velos de nanofibras.

Para llevar a cabo la caracterización de los velos de nanofibras electrohilados, a partir de las disoluciones precursoras y los parámetros del proceso ya definidos y expuestos, se determinan en primer lugar la masa laminar depositada y su cristalinidad, esta última propiedad haciendo uso de la calorimetría diferencial de barrido (DSC). La morfología y superficie del velo se estudia y analiza mediante el uso de técnicas microscópicas; microscopía electrónica de barrido (SEM), con la que se lleva a cabo la detección e identificación de las imperfecciones, regularidad, homogeneidad y distribución de las nanofibras, así como la medida de los diámetros de las nanofibras que conforman cada uno de los velos, y la microscopía de fuerza atómica (AFM), con la que se analiza la rugosidad de la superficie.

a) Caracterización de la masa depositada.

La caracterización de la masa depositada ofrece información al respecto de la cantidad de polímero depositado en forma de nanofibras enmarañadas. Estos datos se recogen en la tabla siguiente para las cuatro concentraciones estudiadas. También se representan gráficamente, puesto que es un parámetro que está ofreciendo información indirectamente de la morfología de dicho velos.

Ref.	[] (%)	Masa laminar (g/m ²)	
		m	SD
CPVA 01	12	3,80	1,80
CPVA 02	13	4,57	0,93
CPVA 03	14	4,46	0,70
CPVA 04	15	4,10	1,17

Tabla IV.1.11.- Evolución de la masa depositada en función de la concentración de PVA de la disolución precursora del velo de nanofibras.

La desviación estándar del cálculo de la masa laminar muestra que el velo de nanofibras CPVA03, obtenido con la concentración del 14%, es el más regular en cuanto a deposición de masa de polímero.

Masa en función de la concentración

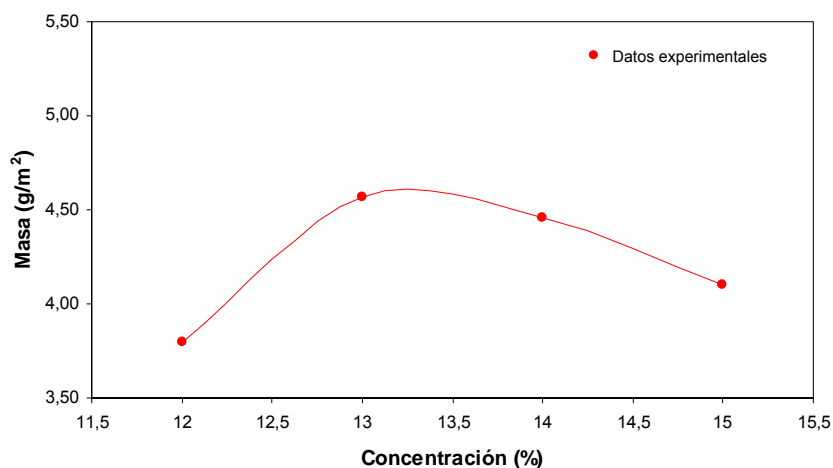


Figura IV.1.9. Representación gráfica de masa del velo de nanofibras en función de la concentración.

La representación gráfica de la masa en función de la concentración, aunque las diferencias son muy pequeñas, indica que existe una tendencia inicial a aumentar, alcanzando un valor máximo y luego disminuyendo, esto puede estar asociado a la producción de nanofibras sin defectos y aglomerados de polímero, y consecuentemente a la formación de nanofibras de diámetros más pequeños, lo que hace disminuir el gramaje del velo ligeramente, tras haber alcanzado la máxima cantidad de deposición de polímero, en forma de enmarañado de nanofibras.

Los datos expuestos también confirman que el rango de concentraciones elegidas para el polímero PVA estudiado, son las adecuadas y entre ellas se encuentra la concentración óptima de proceso para dicho polímero.

b) Caracterización térmica.

La caracterización térmica de los velos se lleva a cabo con el fin de conocer la cristalinidad de los velos y como ésta se ve modificada con la variación de las diferentes variables que entran en juego en el proceso de electrohilatura, incluyendo las variables asociadas a la disolución de partida. Durante el proceso de electrohilado y debido al estiramiento que sufre el polímero en el vuelo entre electrodo y electrodo, tiene lugar cierto grado de ordenación de las cadenas poliméricas, modificando la cristalinidad del polímero que conforma dicho velo.[183, 184]

Seguidamente en la *Figura IV.1.10*, se muestran las curvas calorimétricas del DSC de los velos electrohilados, para cada una de las concentraciones de polímero de PVA estudiadas.

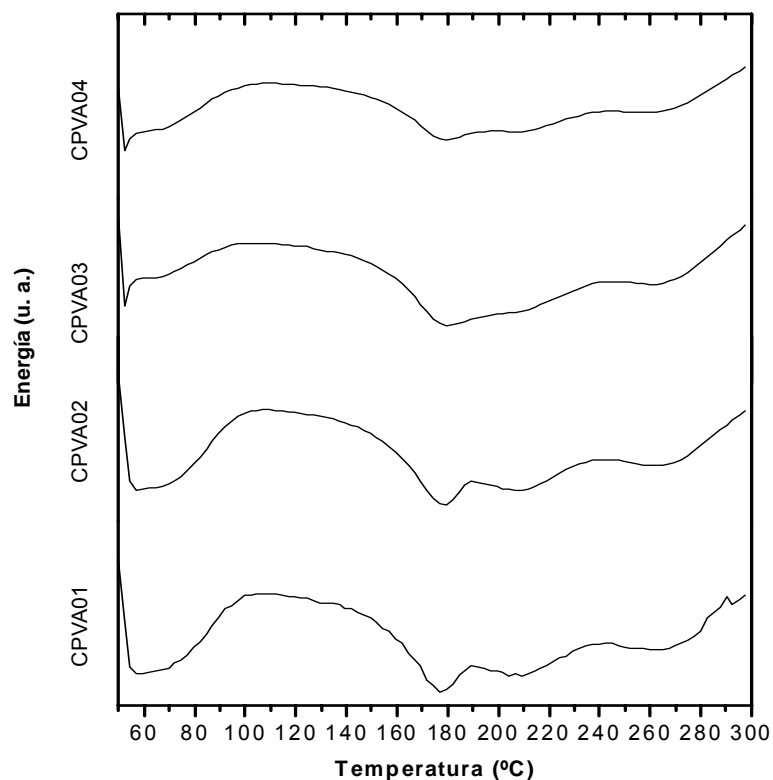


Figura IV.1.10. Curva calorimétrica del DSC para los velos de nanofibras referenciados CPVA01, CPVA02, CPVA03 y CPVA04.

En la tabla siguiente se recogen los datos del análisis térmico para cada concentración estudiada, en los que se incluyen además de la cristalinidad, el punto de fusión y la entalpía.

Ref.	[] (%)	T ^a fusión (°C)	Entalpía (J·g ⁻¹)	Cristalinidad (%)
CPVA 01	12	179,41	-17,92	11,56
CPVA 02	13	178,03	-18,03	11,63
CPVA 03	14	177,78	-22,33	14,41
CPVA 04	15	177,81	-21,81	14,07

Tabla IV.1.12.- Variación de los parámetros calorimétricos de punto de fusión, entalpía y cristalinidad de los velos de nanofibras en función de la concentración de PVA de la disolución precursora.

La observación de las curvas de DSC representadas en la *Figura IV.1.10* para cada una de las muestras de nanofibras a distintas concentraciones no refleja modificaciones importantes, tal y como se puede verificar al analizar los datos de ella extraídos y reflejados en la *Tabla IV.1.12*. En ella se puede apreciar que no hay grandes diferencias en la temperatura de fusión obtenida, ni en la entalpía, lo cual lleva a obtener valores de cristalinidad muy similares tal y como se evidencia en la representación de la *Figura IV.1.11* al mostrar la cristalinidad en función de la concentración.

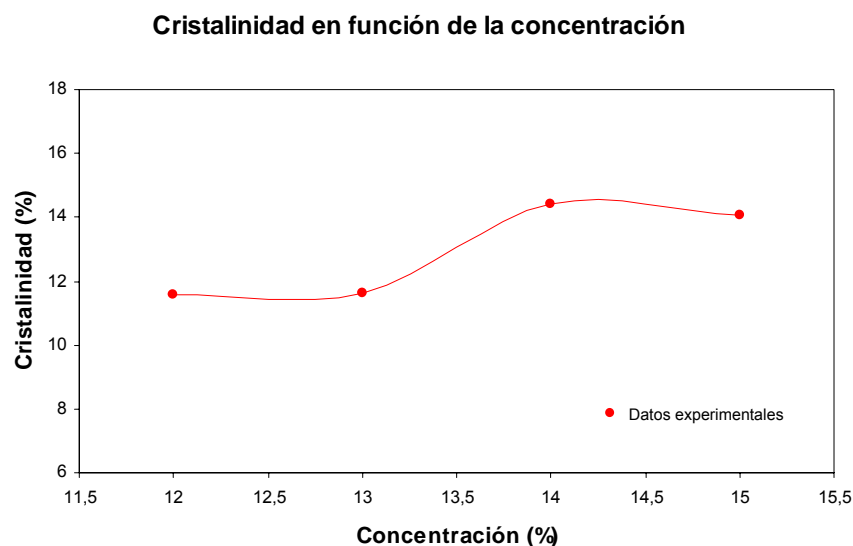


Figura IV.1.11. Representación gráfica de la cristalinidad del velo en función de la concentración.

Los datos expuestos muestran que la modificación de la concentración del polímero en la disolución precursora no afecta prácticamente a la cristalinidad del polímero, la cual es muy baja para los cuatro velos electrohilados, ligeramente superior para los velos

electrohilados a partir de las disoluciones más concentradas. Las diferencias de cristalinidad entre los cuatro velos estudiados no se consideran significativas, esta pequeña variación en los datos es atribuible a la propia variabilidad del método de medida e integración.

c) Caracterización microscópica.

Mediante la caracterización microscópica se llevará a cabo el estudio de la morfología de los velos, la caracterización del diámetro de las nanofibras y la caracterización de la topografía y rugosidad de la superficie de los mismos. [185]

Estudio de la morfología de los velos.

El estudio de la morfología de los velos se lleva a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Se estudian los velos de nanofibras a 80 y 2.400 aumentos. Al analizar los velos a menores aumentos, se examina el conjunto del velo, su homogeneidad y morfología identificando la aparición de agujeros y macroagregados de mayor tamaño. El estudio a mayores aumentos permite conocer al detalle la estructura que forman las nanofibras y sus imperfecciones.

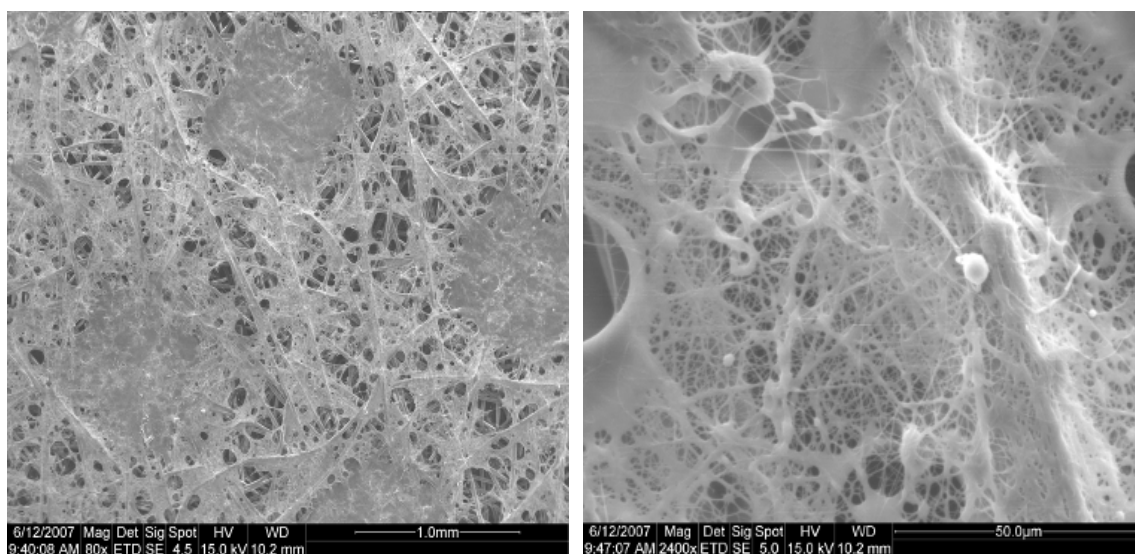


Figura IV.1.12. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como CPVA01, de izquierda a derecha, 80 y 2.400 aumentos.

Observando la figura anterior para la muestra CPVA01, obtenida a partir de la menor concentración de polímero, puede verse a 80 aumentos que el velo presenta una gran cantidad de agujeros, algunos de los cuales también aparecen en la microfotografía de mayores aumentos, dejándose adivinar la fibra que forma parte del substrato colector.

Por otro lado, también se observan grandes concentraciones de polímero amalgamado, las nanofibras no acaban de perfilarse con exactitud, sino que forman parte de los macroagregados de polímero. El resultado de esta morfología es

consecuencia de que las nanofibras de polímero no llegan secas al sustrato colector, sino que arrastran parte del agua de la disolución precursora, por lo que acaban disolviéndose y uniéndose unas a otras.[186]

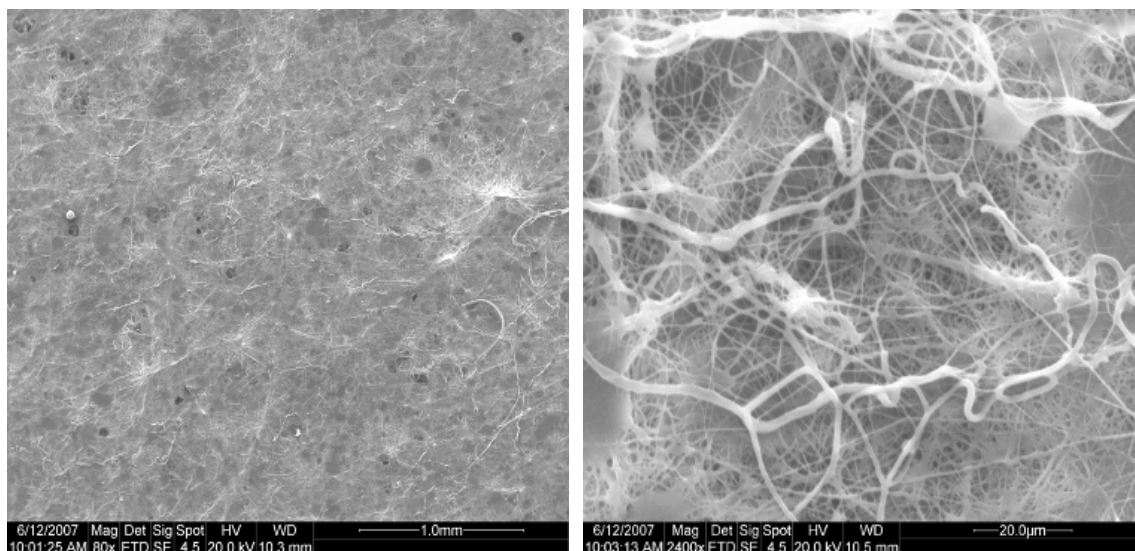


Figura IV.1.13. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como CPVA02, de izquierda a derecha, 80 y 2.400 aumentos.

En la *Figura IV.1.13*, se observa cómo con el aumento de la concentración del polímero van desapareciendo los agujeros en el velo y las nanofibras empiezan a perfilarse con mayor exactitud, aunque sigue existiendo una gran concentración de agregados de polímero. Todo ello se traduce en una morfología del velo todavía muy poco homogénea. La presencia de los agregados de polímero confirma, que las nanofibras formadas todavía alcanzan el sustrato colector con un exceso de disolvente, aunque no tan acusadamente como en la muestra CPVA01.

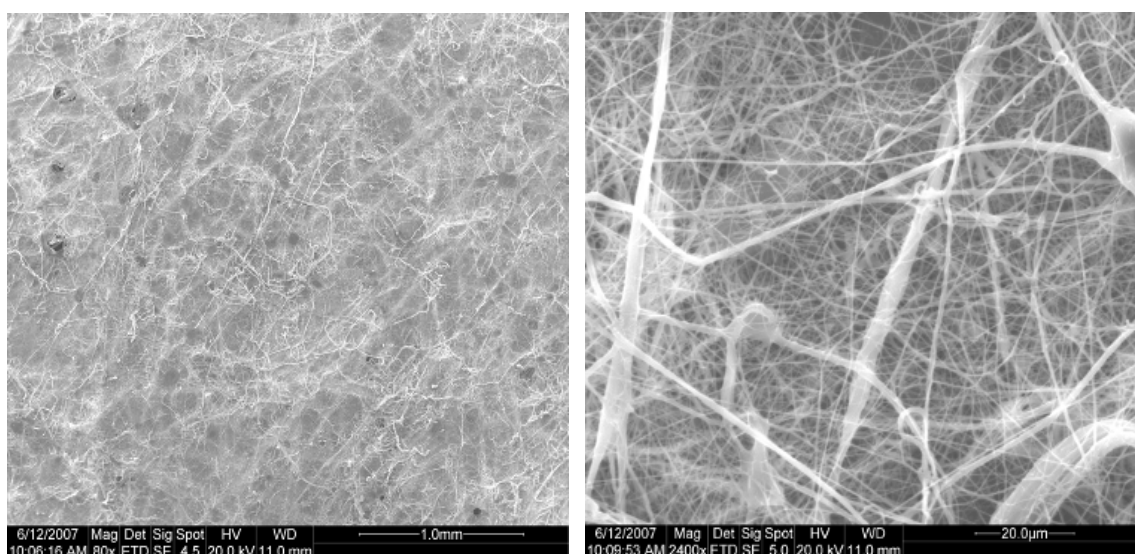


Figura IV.1.14. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como CPVA03, de izquierda a derecha, 80 y 2.400 aumentos.

Las microfotografías de la *Figura IV.1.14*, muestran que el velo de nanofibras correspondiente a la concentración de polímero del 14%, es un velo con una morfología bastante homogénea, sin agujeros y con nanofibras perfectamente perfiladas, mientras que los agregados de polímero que se observan, ya presentan en su mayoría forma de fibras. Como consecuencia de la presencia de este tipo de agregados, todavía podría decirse que las nanofibras alcanzan el substrato colector con un exceso humedad.

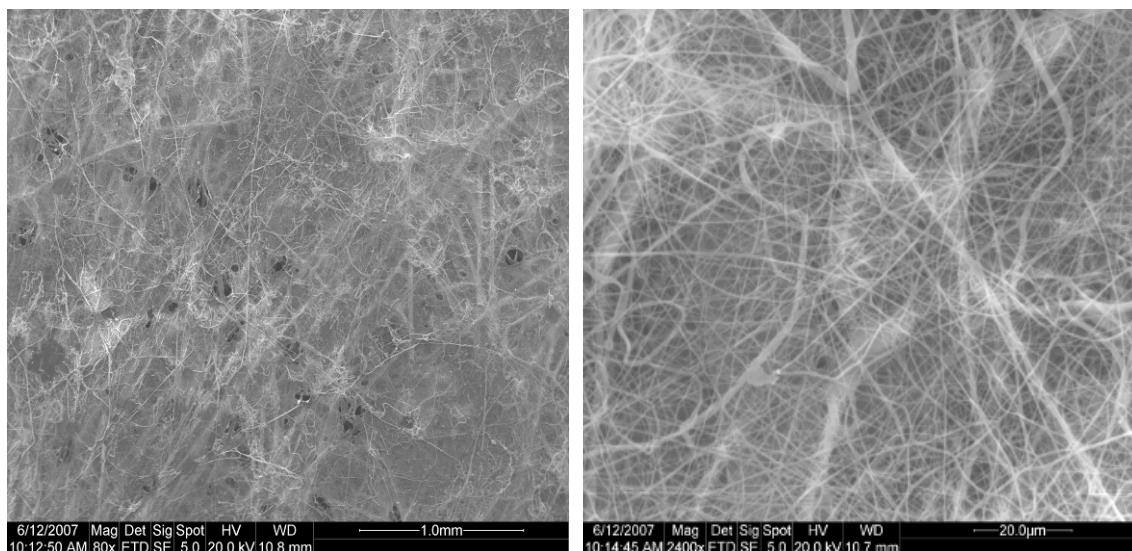


Figura IV.1.15. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como CPVA04, de izquierda a derecha, 80 y 2.400 aumentos.

Analizando las microfotografías para la muestra más concentrada, CPVA04, se observa que las nanofibras están perfectamente perfiladas y presentan una morfología muy homogénea. No obstante, es importante señalar la aparición de agujeros o claros en la microfotografía de menos aumentos, los cuales ya habían desaparecido para la muestra CPVA03.

Caracterización del diámetro de las Nanofibras.

Para la caracterización y medida del diámetro de las nanofibras se toman entre 15 y 20 medidas de diámetros de nanofibras para cada una de las microfotografías de los velos de nanofibras a 5.000 aumentos, evitando las imperfecciones, agujeros y agregados de polímero y centrándose únicamente en aquellas zonas en las que se observa un enmarañado de nanofibras más o menos regular. [187]

A modo de resumen, en la tabla siguiente se recogen los diámetros medios y su desviación estándar para cada concentración estudiada. Puede observarse que la dispersión es muy elevada, por lo que resulta mucho más interesante centrarse en los histogramas de frecuencias representados para cada una de las muestras analizadas en las *Figuras IV.1.16 – 19*.

Ref.	[] (%)	Diámetro medio (nm)	
		m	SD
CPVA 01	12	607,75	369,03
CPVA 02	13	551,89	266,44
CPVA 03	14	468,60	295,45
CPVA 04	15	484,91	143,77

Tabla IV.1.13. - Evolución del diámetro de las nanofibras en función de la concentración de PVA de la disolución precursora.

Se observa en términos generales que a medida que aumenta la concentración disminuye el diámetro de las nanofibras, al tiempo que disminuye la dispersión de los mismos.

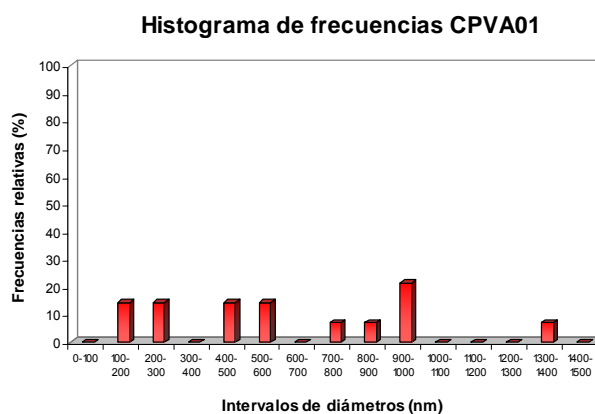
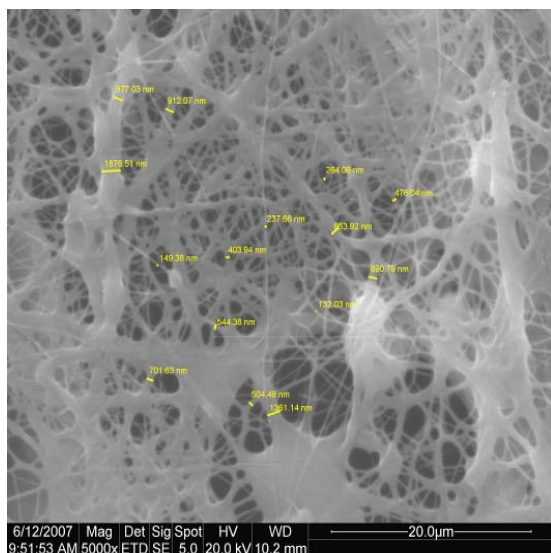


Figura IV.1.16. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como CPVA01, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5.000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.

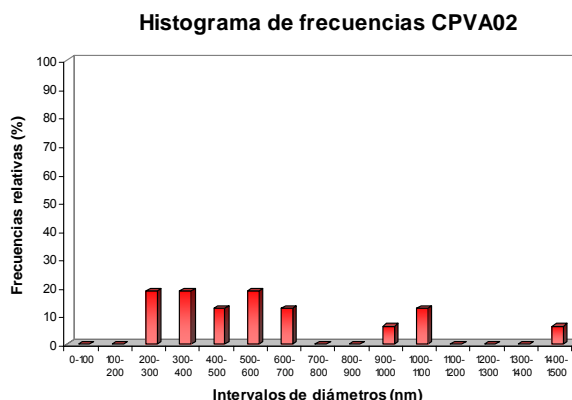
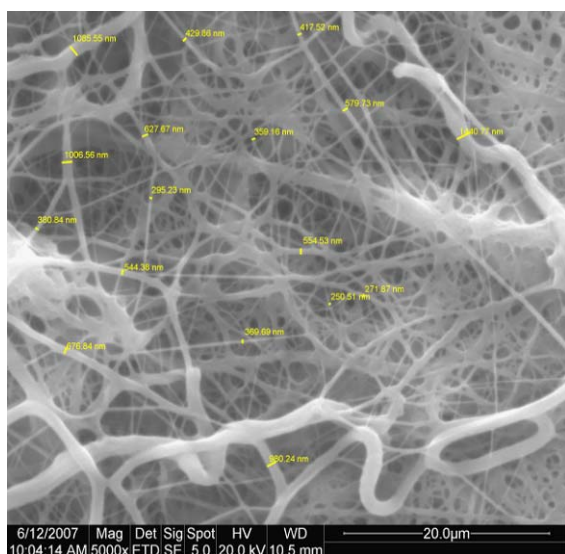


Figura IV.1.17 Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como CPVA02, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5.000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.

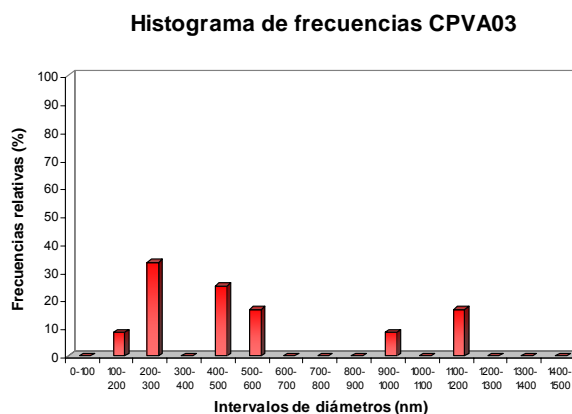
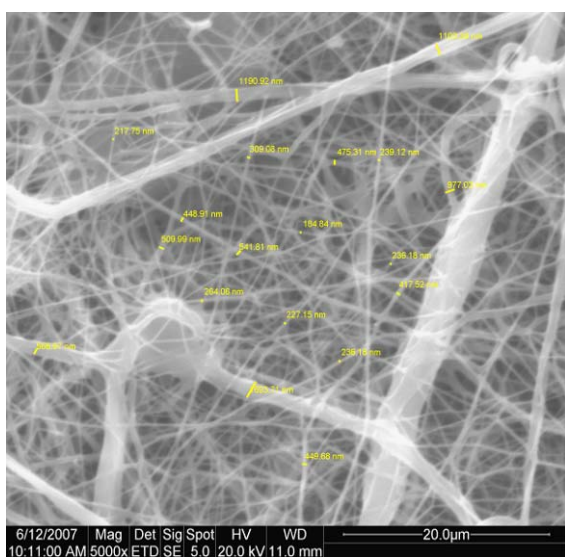


Figura IV.1.18 Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como CPVA03, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5.000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.

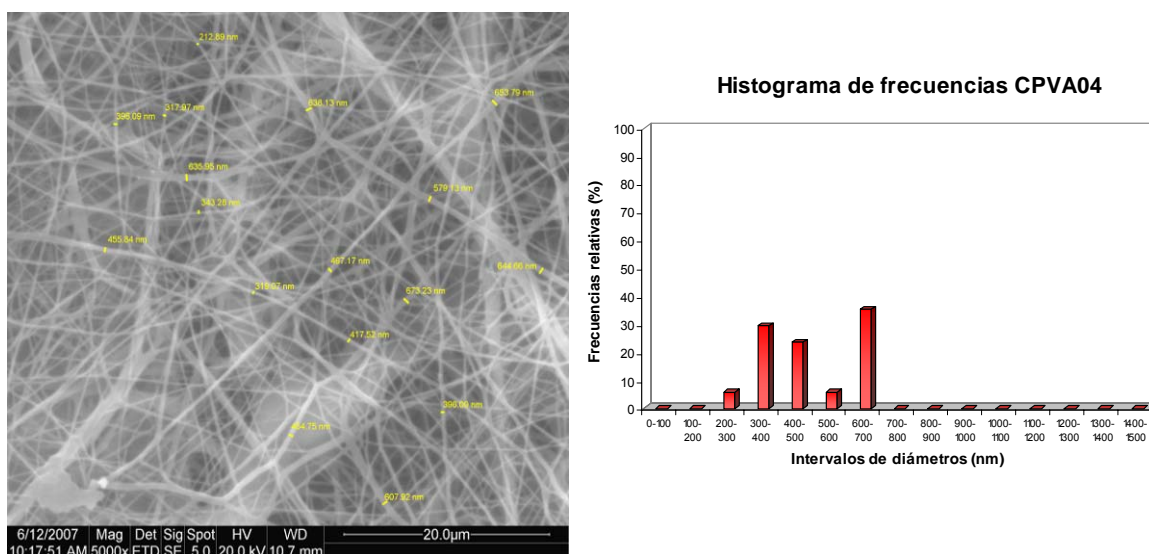


Figura IV.1.19. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como CPVA04, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5.000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.

Para la primera muestra referenciada CPVA01, observando directamente la microfotografía, puede verse que existen una gran cantidad de agregados de polímero y que las nanofibras no están demasiado definidas, lo que conlleva la aparición de mayores diámetros. Si se observa el histograma de frecuencias, se ve que hay algunas fibras con diámetros entre 100 y 200 nm, sin embargo la mayoría de ellos están por encima de los 400 nanómetros, encontrándose diámetros de hasta 1.300 nm. Para la segunda concentración de polímero estudiada, CPVA02, la microfotografía sigue mostrando agregados de polímero, sin embargo las nanofibras empiezan a perfilarse con mayor exactitud, de hecho el histograma de frecuencias muestra que la mayoría de los diámetros se encuentran entre 200 y 600 nm. En el caso de la muestra referenciada CPVA03, se observa que las mayores concentraciones de polímero ya tienen forma de fibra y no son pegotes, las nanofibras se perfilan perfectamente y se está obteniendo un número importante de diámetros entre 100 y 300 nm. A partir de los 500-600nm ya no se encuentran fibras, a excepción del agregado que ya puede considerarse fibra puesto que su diámetro está entre 900 y 1.200 nm, dependiendo de la zona en que se tome la medida. Para la última muestra CPVA04, obtenida a partir de la disolución más concentrada, se observa que tampoco existen agregados, ni siquiera en forma de fibra y las nanofibras están perfectamente perfiladas concentrándose todos los diámetros entre 300 y 700 nm.

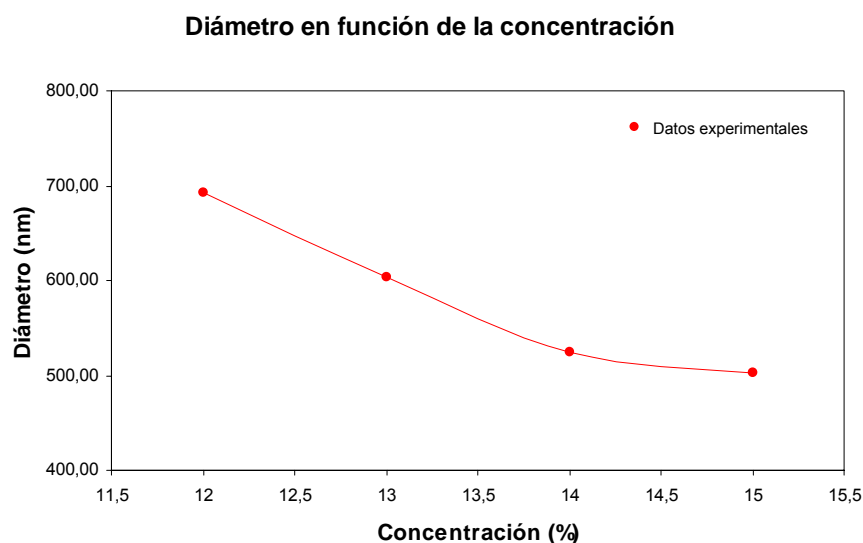


Figura IV.1.20. Representación gráfica de los diámetros medios de las nanofibras en función de la concentración.

Tal y como se pensaba al analizar el ajuste de la masa laminar de los velos en función de la concentración, el estudio y análisis de los diámetros de los velos confirma que con el aumento de la concentración, el tamaño de los diámetros de las nanofibras disminuye, así lo muestra la *Figura IV.1.20*.

Para finalizar y comparando las cuatro muestras, la caracterización mediante SEM a diferentes aumentos revela que con el incremento de la concentración, disminuyen los agregados de polímero y mejora la morfología de las nanofibras en general, al tiempo que disminuye el diámetro de las mismas y el arrastre de disolvente. No obstante, también se observa que en el velo de nanofibras obtenido a partir de la disolución más concentrada, CPVA04 (15%), aparece una mayor cantidad de agujeros, los cuales ya no aparecían en la muestra CPVA03, (14%).

Caracterización de la topografía y rugosidad de la superficie de los velos de nanofibras.

La segunda parte de la caracterización microscópica se lleva a cabo mediante AFM, esta técnica de análisis completa la información obtenida a partir del SEM, ya que permite el estudio de la topografía y rugosidad de la superficie de los velos de nanofibras. El perfil de rugosidades se ha seleccionado evitando en la medida de lo posible las imperfecciones, ya sean agujeros o del tipo macroagregados de polímero.

En las *Figuras IV.1.21-23*, se muestran a escala topográfica, las imágenes de la superficie en dos dimensiones y el perfil de rugosidades seleccionado, para las muestras CPVA02, CPVA03 y CPVA04.

La muestra CPVA01 sí que se ha podido medir, pero de ella no se disponen de imágenes de superficies, ya que como se puede observar en las muestras siguientes, existe una gran diferencia entre la altura máxima de medición ($9,3\mu\text{m}$) y la del perfil de las nanofibras (que vendrá a estar próxima a las $2\mu\text{m}$). Circunstancia que se ve mitigada con el incremento de la concentración de polímero en la disolución. Este hecho va íntimamente ligado a la formación de aglomeraciones y de agujeros sobre los velos de las nanofibras, siendo menor la diferencia cuando existe una mayor definición de las nanofibras al aumentar la concentración de polímero.

Se establecen, por tanto, las mismas conclusiones extraídas con anterioridad mediante el SEM, la concentración más baja de polímero en disolución no permite la obtención de un velo con una morfología homogénea a escala microscópica.

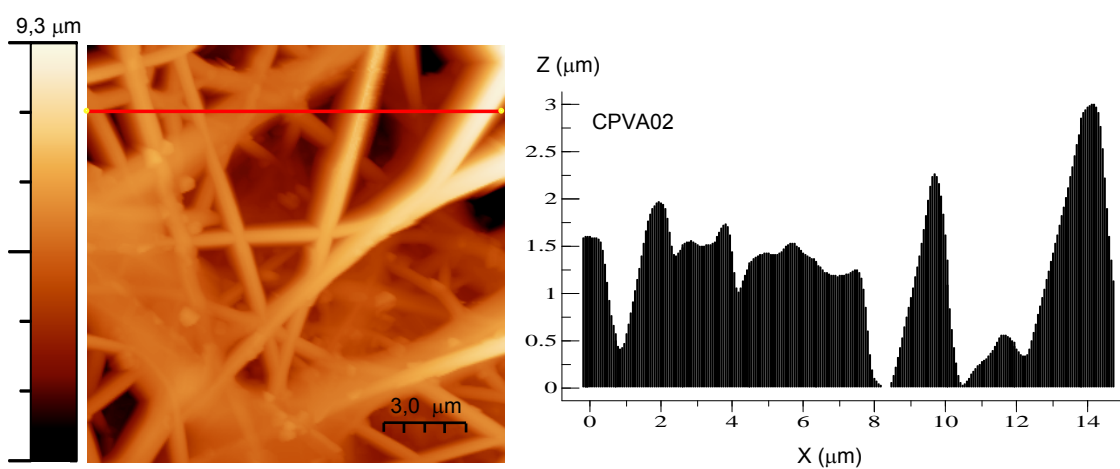


Figura IV.1.21. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como CPVA02. La línea roja indica el perfil seleccionado.

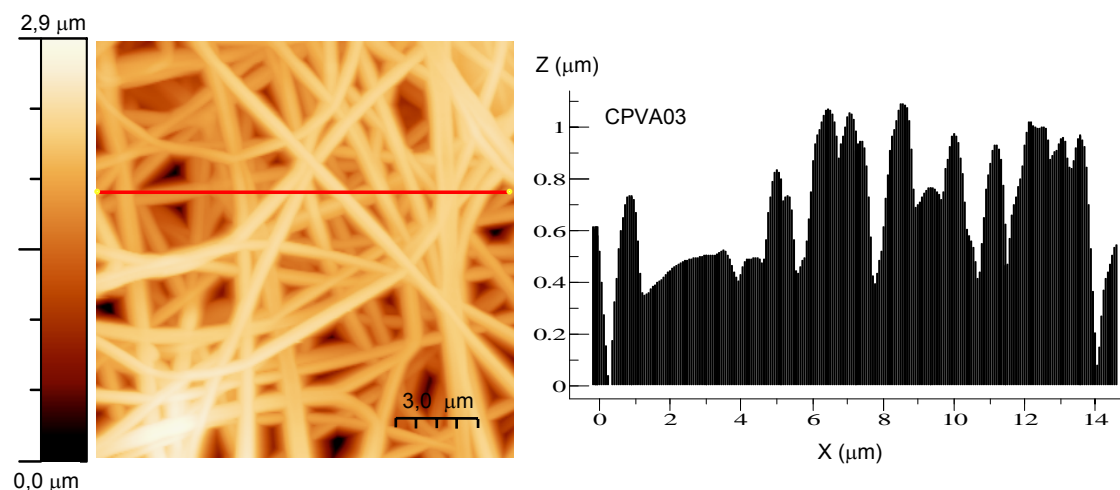


Figura IV.1.22. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como CPVA03. La línea roja indica el perfil seleccionado.

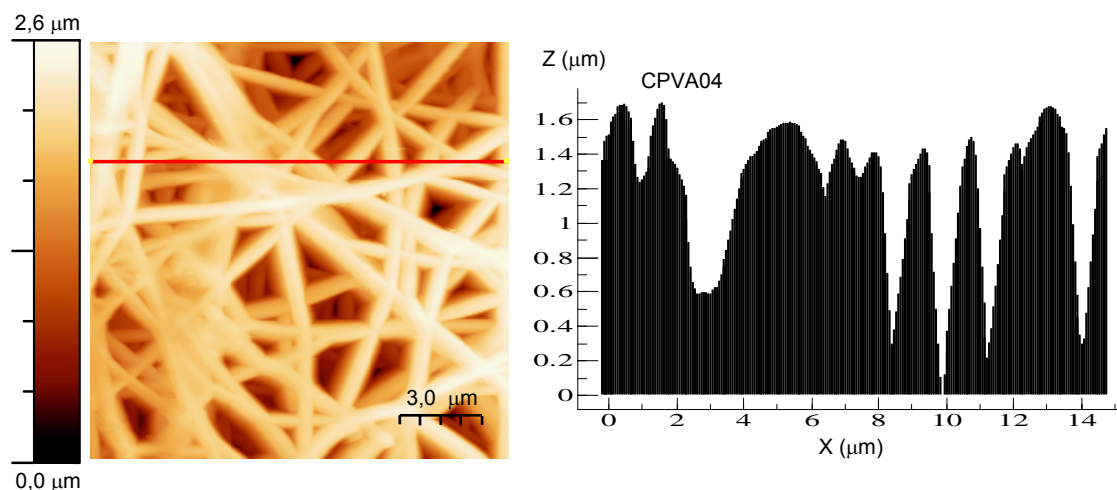


Figura IV.1.23. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como CPVA04. La línea roja indica el perfil seleccionado.

Tanto las imágenes de AFM como los perfiles de rugosidades, confirman lo observado y comentado en las imágenes del SEM a diferentes aumentos. En la muestra CPVA02, las nanofibras están poco definidas, son más gruesas y se funden unas con otras, al tiempo que los agujeros son más anchos y profundos. Para la muestra CPVA03, la imagen de AFM muestra una superficie bastante homogénea, tanto si se tiene en cuenta el tamaño de los diámetros de las nanofibras, como el tamaño de los espacios huecos/poros. Sin embargo, la muestra obtenida a partir de la disolución más concentrada, CPVA04, vuelve a mostrar un perfil de rugosidades menos homogéneo por la aparición de huecos más profundos.

Esto mismo se refleja en la rugosidad media de cada muestra, cuyos datos se recogen, a modo de resumen en la tabla siguiente:

Ref.	[] (%)	Rugosidad media RMS (nm)
CPVA 02	13	614,5
CPVA 03	14	402,6
CPVA 04	15	472,6

Tabla IV.1.14.- Evolución de la rugosidad media de la superficie de los velos de nanofibras en función de la concentración de PVA de la disolución precursora.

La rugosidad media más baja es para la muestra CPVA03, correspondiente a la concentración del polímero en disolución del 14%, lo cual se traduce en el velo de nanofibras que presenta la mejor morfología a escala microscópica.

1.2.1.3. Conclusiones Parciales.

A partir de los datos expuestos, se extraen una serie de conclusiones parciales las cuales se centran en establecer la concentración de PVA óptima. Manteniendo fija dicha concentración, se continuará con el estudio y optimización del resto variables que intervienen en el proceso de electrohilatura.

En cuanto al efecto de la concentración de PVA sobre los parámetros de la disolución, se observa que a parte de la viscosidad, la cual aumenta a medida que incrementa la concentración de polímero en la disolución, el resto de variables: conductividad y ángulo de contacto, prácticamente permanecen invariables.

La influencia de la concentración de PVA en los velos de nanofibras electrohilados queda evidenciada con la caracterización de dichos velos. A modo de resumen, puede concluirse que para las concentraciones más bajas de polímero 12 y 13%, la formación de las nanofibras tiene lugar y se obtiene un velo a escala macroscópica homogéneo. Sin embargo, el estudio microscópico de diámetros y de la morfología del velo en general, revela que son velos con una gran cantidad de imperfecciones, tanto del tipo agregados de polímero como de agujeros.

En general, los diámetros de las nanofibras disminuyen y la morfología del velo mejora, con el aumento de la concentración de polímero en disolución. Sin embargo, si se observa la caracterización de la muestra más concentrada, 15%, aunque el diámetro de las nanofibras es más pequeño y regular, vuelven a aparecer una serie de irregularidades, las cuales ya habían desaparecido en el velo obtenido a partir de la disolución precursora con una concentración de polímero del 14%.

Según lo expuesto, se toma como concentración óptima de PVA, para trabajar con ella como variable fija en el resto del estudio, el 14%. El tamaño de las nanofibras se disminuirá y homogeneizará ajustando y optimizando el resto de variables.

1.2.2. Influencia de la conductividad de la disolución.

1.2.2.1. Efecto de la conductividad de la disolución sobre otros parámetros de la disolución.

En este segundo apartado se procede a evaluar la influencia de la conductividad de la disolución sobre el resto de parámetros de la misma, manteniendo la concentración del polímero de PVA fija en el 14%, tal y como se ha establecido en el apartado anterior.

El aumento de la conductividad de la disolución del polímero, acentúa la capacidad de cargarse eléctricamente, facilitando el estirado de la nanofibra durante su formación. En el caso del PVA es habitual el uso de cloruro sódico, sin embargo algunos estudios avalan que la conductividad de la disolución de PVA presenta una fuerte dependencia con el pH de la misma, como consecuencia del grado de protonación de los grupos hidroxil de dicho polímero. [27, 124, 188]

En el presente trabajo se lleva a cabo la modificación de la conductividad mediante la adición de una disolución de ácido fosfórico al 75%. [189]

Se establecen cuatro conductividades de partida de 2, 3, 4 y 5 mS/cm, las cuales se obtienen mediante la adición de diferentes volúmenes de ácido fosfórico respectivamente, tal y como viene recogido en la *Tabla IV.1.15*.

En esta tabla se exponen además los principales parámetros de la disolución; viscosidad, tensión superficial y la concentración del polímero optimizada, la cual permanece constante. Al igual que en el apartado de optimización de la concentración de polímero, las condiciones ambientales del proceso; temperaturas y humedad relativa, se exponen como parte de los resultados del siguiente sub-apartado IV.1.2.2.2.

Ref.	σ (mS/cm)	Aditivo (mL H ₃ PO ₄)	μ (cps)		θ (°)	[] (%)
			μ	SD		
VH ₃ PO ₄ 01	2,00	1,0	837,4	7,92	100,05	14
VH ₃ PO ₄ 02	3,00	1,7	813,0	6,03	110,50	14
VH ₃ PO ₄ 03	3,98	2,4	757,7	5,07	116,73	14
VH ₃ PO ₄ 04	5,10	3,0	761,8	6,07	110,63	14

Tabla IV.1.15.- Efecto de la conductividad de la disolución sobre los parámetros de la disolución, donde, σ conductividad, μ viscosidad, θ el ángulo de contacto y [] es la concentración de PVA.

Como puede observarse en los datos recogidos en la tabla anterior, de nuevo el ángulo de contacto de la disolución permanece prácticamente inalterado, sin embargo existe una clara relación lineal entre el volumen de ácido fosfórico añadido y la conductividad de la disolución, tal y como queda representado en la siguiente figura.

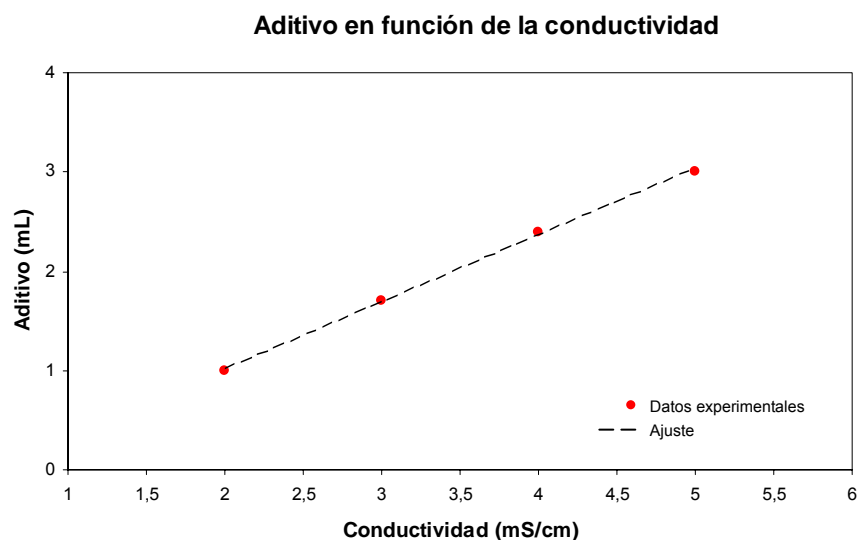


Figura IV.1.24. Representación gráfica de la cantidad de ácido fosfórico adicionado en mL, en función de la conductividad.

En cuanto a la viscosidad de la disolución, observando los datos recogidos en la Tabla IV.1.15, se ve modificada ligeramente por la adición del ácido fosfórico, a pesar de que la concentración del polímero permanece constante. En la siguiente figura se representa dicha variabilidad de la viscosidad frente a la conductividad.

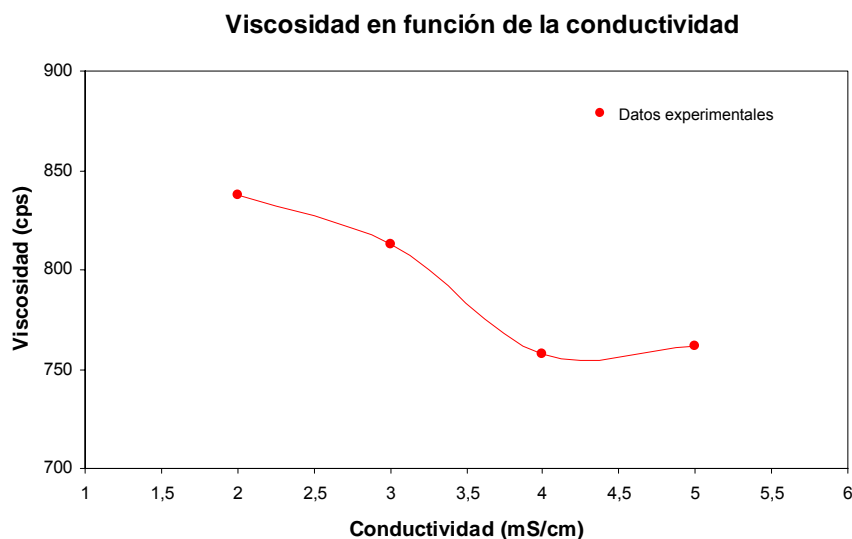


Figura IV.1.25. Representación gráfica de la viscosidad, en función de la conductividad.

Tal y como puede verse en la *Figura I IV.1.25*, la viscosidad frente a la conductividad muestra una tendencia a disminuir hasta el valor de 4 mS/cm de conductividad, luego vuelve a aumentar ligeramente.

1.2.2.2. Efecto de la conductividad sobre los parámetros de las nanofibras.

Del mismo modo que se ha hecho al estudiar la influencia de la variación de la concentración de polímero, una vez estudiado el efecto que la variación de la conductividad ejerce sobre los parámetros de la disolución, se exponen las consecuencias de dicha variación sobre los velos electrohilados.

No obstante, antes se muestran, recogidos en la siguiente tabla, el resto de parámetros que intervienen en el proceso de electrohilatura para la obtención de dichos velos. Entre estos se encuentran las condiciones ambientales de humedad y temperatura, así como la temperatura de la propia disolución.

La temperatura y humedad de la sala donde se encuentra ubicado el equipo de electrohilatura están controladas y establecidas en $20 \pm 2^\circ\text{C}$ y $40 \pm 5\%$ HR. Sin embargo, las variables de temperatura y humedad recogidas en la *Tabla IV.1.16*, difieren ligeramente de los datos de consigna, puesto que están medidos en el interior de la cámara del proceso de electrohilatura y se ven modificadas por la influencia del propio proceso.

Ref.	σ (mS/cm)	T° disolución ($^\circ\text{C}$)	T° ambiente ($^\circ\text{C}$)	Humedad Relativa (%)
<i>VH₃PO₄ 01</i>	2,00	25,0	21,7	47
<i>VH₃PO₄ 02</i>	3,00	26,9	24,2	41
<i>VH₃PO₄ 03</i>	3,98	27,6	23,7	43
<i>VH₃PO₄ 04</i>	5,10	27,2	24,2	41

Tabla IV.1.16.- Resto de parámetros de la disolución para cada conductividad estudiada.

El resto de parámetros relacionados con el control del propio proceso de electrohilatura, los cuales son el voltaje, la intensidad, la distancia entre electrodos, el flujo de alimentación de la disolución y la velocidad de paso del sustrato, se recogen seguidamente en la *Tabla IV.1.17*, para cada una de las conductividades estudiadas:

Ref.	σ (mS/cm)	V (kV)	I (A)	D (cm)	Flujo	v (Hz)
VH ₃ PO ₄ 01	2,00	47,0	0,115	11	2,5	5
VH ₃ PO ₄ 02	3,00	49,0	0,120			
VH ₃ PO ₄ 03	3,98	50,0	0,125			
VH ₃ PO ₄ 04	5,10	50,0	0,120			

Tabla IV.1.17.- Efecto de la conductividad sobre los parámetros del proceso, donde σ es la conductividad de la disolución, V voltaje aplicado, I intensidad, D distancia entre electrodos y v velocidad de paso del sustrato colector.

Los datos del proceso, expuestos en la tabla anterior, se mantienen constantes para todas las conductividades estudiadas, a excepción de una pequeña variabilidad de la intensidad y por tanto del voltaje, atribuible a la propia variabilidad del equipamiento y del proceso.

1.2.2.2.1. Caracterización de los velos de nanofibras.

Al igual que en el proceso de caracterización de los velos obtenidos al modificar la concentración del polímero, se procede a caracterizar los velos procesados para cada una de las conductividades estudiadas, mediante la determinación de la masa laminar, la cristalinidad, la morfología y superficie del velo, así como la medida de los diámetros de las nanofibras mediante el SEM y finalmente el AFM para analizar la rugosidad de la superficie, completando y confirmando los resultados obtenidos con las técnicas ya señaladas.

a) Caracterización de la masa depositada.

La caracterización de la masa de polímero depositada en forma de velo de nanofibras, se recoge en la tabla siguiente para las cuatro conductividades estudiadas. También se representa gráficamente, puesto que es un parámetro que ofrece información indirecta sobre la morfología de dicho velos.

Ref.	σ (mS/cm)	Masa laminar (g/m²)	
		m	SD
VH ₃ PO ₄ 01	2,00	5,72	0,98
VH ₃ PO ₄ 02	3,00	4,82	0,49
VH ₃ PO ₄ 03	3,98	3,71	0,50
VH ₃ PO ₄ 04	5,10	3,58	0,20

Tabla IV.1.18.- Evolución de la masa depositada en función de la conductividad de la disolución precursora del velo de nanofibras.

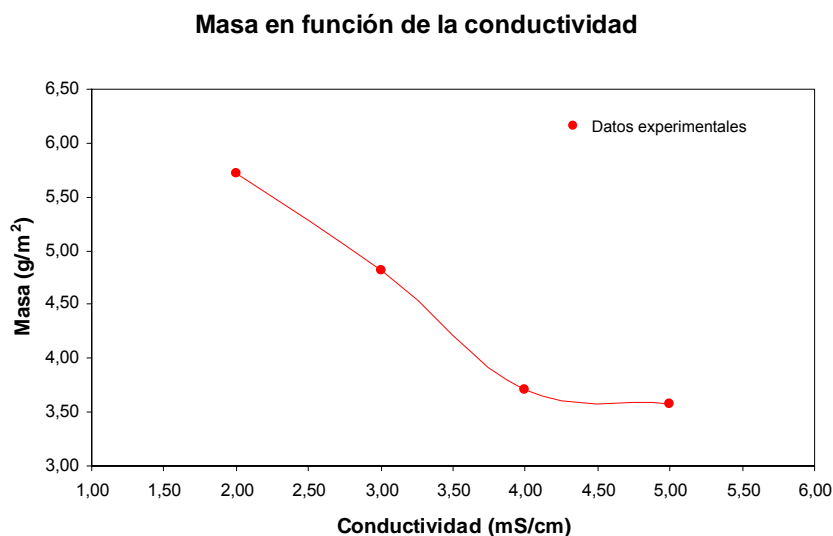


Figura IV.1.26. Representación gráfica de la masa del velo de nanofibras, en función de la conductividad.

Se observa en los datos recogidos en la *Tabla IV.1.18*, que a pesar de mantener la concentración del polímero constante, existen importantes diferencias en la masa depositada en función de la conductividad conferida a la disolución, de forma que dicha variable disminuye con el aumento de la conductividad. Puede preverse que esto sea debido a la producción de nanofibras más finas, a medida que aumenta la conductividad. La posterior caracterización microscópica de los velos permitirá clarificarlo.

Es necesario hacer especial hincapié en la desviación estándar del cálculo de la masa laminar; ésta ha disminuido considerablemente si se compara con la de los velos obtenidos a partir de la modificación de las concentraciones de polímero (*Tabla IV.1.11*). Este hecho confirma la mejora en cuanto a homogeneidad del proceso de producción de nanofibras.

La representación de los datos experimentales de la masa frente a la conductividad (*Figura IV.1.26*), muestra una tendencia a disminuir, de forma que a medida que aumenta la conductividad, disminuye la masa de polímero depositada en forma de velo de nanofibras. Parece ser que el valor mínimo se estabiliza entre los valores de conductividad de 4 y 5 mS/cm. Como ya se ha comentado, esto puede estar asociado a la disminución del diámetro de las nanofibras a medida que aumenta la conductividad.

b) Caracterización térmica.

En el presente apartado se lleva a cabo la caracterización térmica de los velos, con el fin de conocer la cristalinidad de los mismos y cómo esta se ve modificada con la

variación de la conductividad de la disolución. Seguidamente en la *Figura IV.1.27*, se muestran las curvas calorimétricas del DSC de los velos electrohilados, para cada una de las conductividades estudiadas.

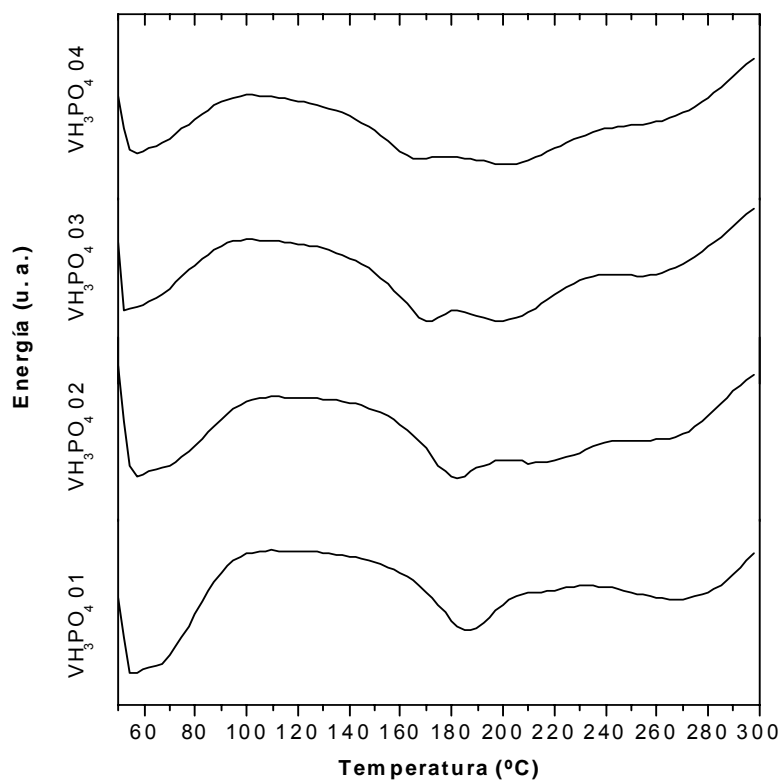


Figura IV.1.27. Curva calorimétrica del DSC para los velos de nanofibras referenciados VH_3PO_4 01, VH_3PO_4 02, VH_3PO_4 03, VH_3PO_4 04.

En la *Tabla IV.1.19*, se recogen los datos del análisis térmico para cada una de las conductividades estudiadas, en los que se incluyen además de la cristalinidad, el punto de fusión y la entalpía.

Ref.	σ (mS/cm)	T^a fusión (°C)	Entalpía (J·g⁻¹)	Cristalinidad (%)
VH_3PO_4 01	2,00	185,30	-34,22	22,07
VH_3PO_4 02	3,00	179,59	-22,38	14,43
VH_3PO_4 03	3,98	168,95	-14,42	9,30
VH_3PO_4 04	5,10	165,10	-10,34	6,67

Tabla IV.1.19.- Variación de los parámetros calorimétricos de punto de fusión, entalpía y cristalinidad de los velos de nanofibras en función de la conductividad de la disolución precursora.

Ya se observa en las curvas calorimétricas del DCS, que el punto de fusión de los velos analizados se va desplazando hacia temperaturas más bajas a medida que aumenta la conductividad de la disolución precursora. Del mismo modo, los datos recogidos en la *Tabla IV.1.19*, muestran que no sólo disminuye el punto de fusión de los velos, sino que está disminuyendo la cristalinidad de los mismos a valores muy bajos.

Para completar el análisis calorimétrico de los datos obtenidos, se representa gráficamente en la siguiente figura la cristalinidad de dichos velos, en función de la conductividad de la disolución.

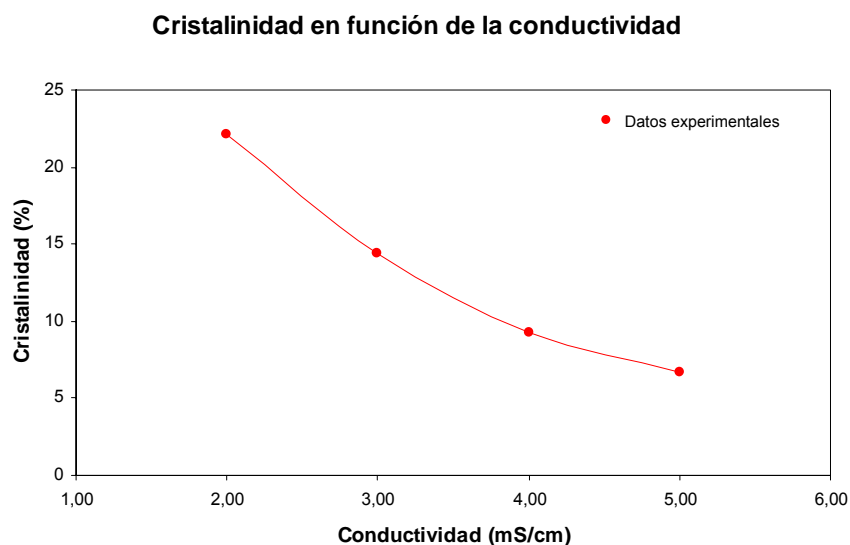


Figura IV.1.28. Representación gráfica de la cristalinidad del velo en función de la conductividad.

Se observa en la *Figura IV.1.28*, que los datos experimentales de la cristalinidad en función de la conductividad de la disolución, muestran una tendencia a disminuir asintóticamente.

c) Caracterización microscópica.

Estudio de la morfología de los velos.

Continuando con la caracterización microscópica mediante el SEM, se estudian los velos de nanofibras a 80 y 2.400 aumentos. Las microfotografías de los velos a menos aumentos permiten analizar el conjunto del velo, su homogeneidad y morfología, identificando con mayor facilidad la presencia de agujeros y agregados de polímero.

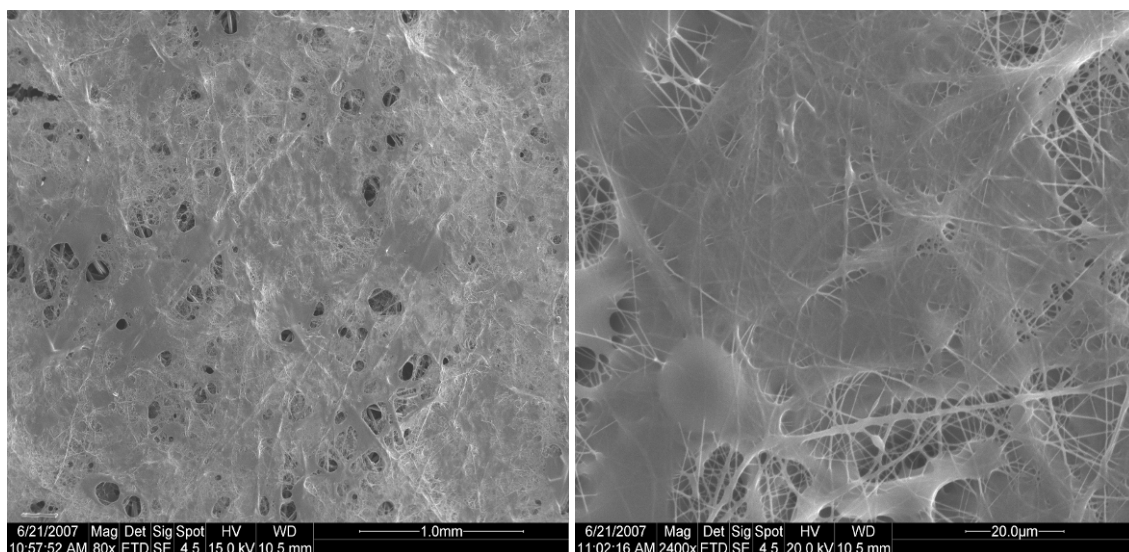


Figura IV.1.29. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como VH_3PO_4 01, de izquierda a derecha, 80 y 2.400 aumentos.

Observando la figura anterior para la muestra referenciada VH_3PO_4 01, obtenida a partir de la disolución con menos conductividad, puede apreciarse que el velo de nanofibras es prácticamente inexistente, la mayor parte de la muestra está conformada por un macroagregado de polímero y sólo en las zonas más claras, en las que parece que hay agujeros, se observan nanofibras. Este hecho es el resultado de que para la concentración de PVA del 14% tomada como óptima, la conductividad de 2mS/cm es demasiado baja para que tenga lugar el proceso de formación de nanofibras de forma adecuada.

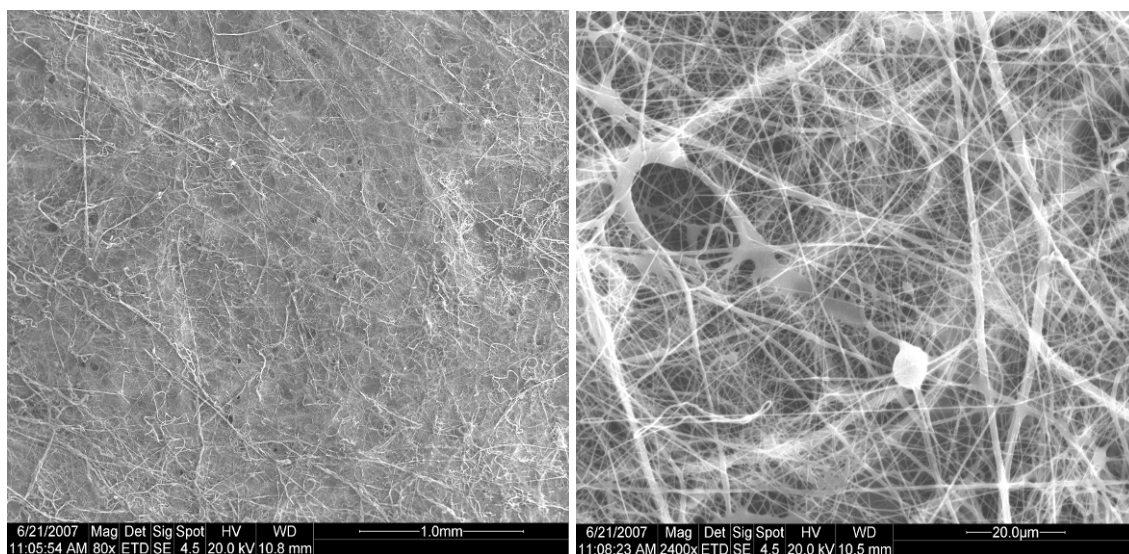


Figura IV.1.30. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como VH_3PO_4 02, de izquierda a derecha, 80 y 2.400 aumentos.

En la *Figura IV.1.30*, puede verse que con el aumento de la conductividad de la disolución (3 mS/cm), se ha superado la conductividad mínima necesaria para que tenga lugar la formación del velo de nanofibras de forma más o menos regular y homogénea. Aunque aún aparecen algunos agregados de polímero, no se observa la presencia de agujeros en el velo.

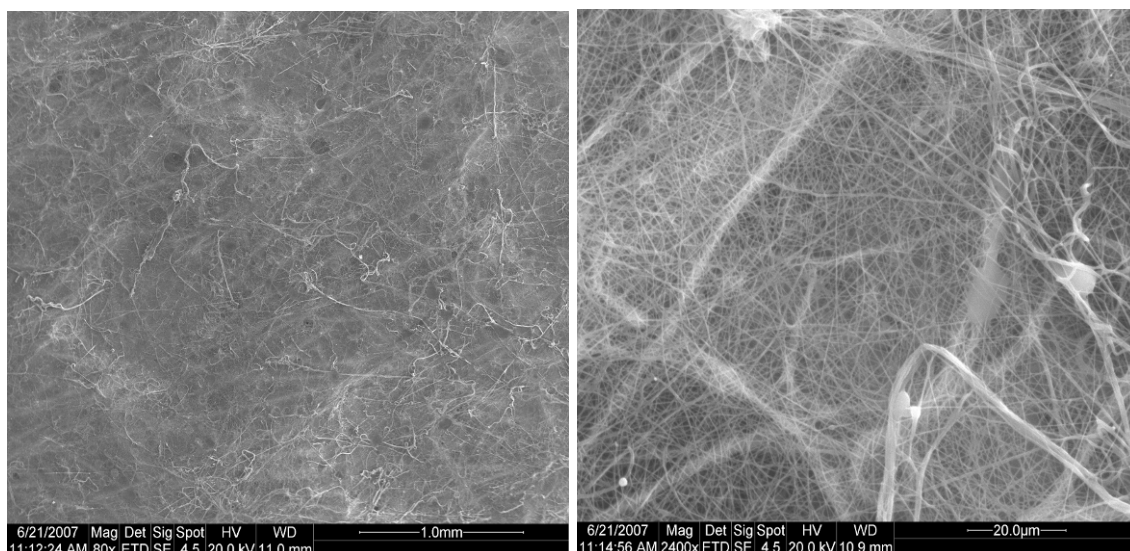


Figura IV.1.31. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como VH_3PO_4 03, de izquierda a derecha, 80 y 2.400 aumentos.

Las microfotografías a 80 y 2.400 aumentos correspondientes al velo de nanofibras referenciado como VH_3PO_4 03, muestran que éste es homogéneo, sin agregados de polímero ni agujeros. Especialmente en la microfotografía realizada a 80 aumentos se observa que la superficie del velo es muy regular. En la microfotografía realizada a 2.400 aumentos se aprecia la presencia de fibras de mayor tamaño las cuales no pueden llegar a considerarse agregados de polímero.

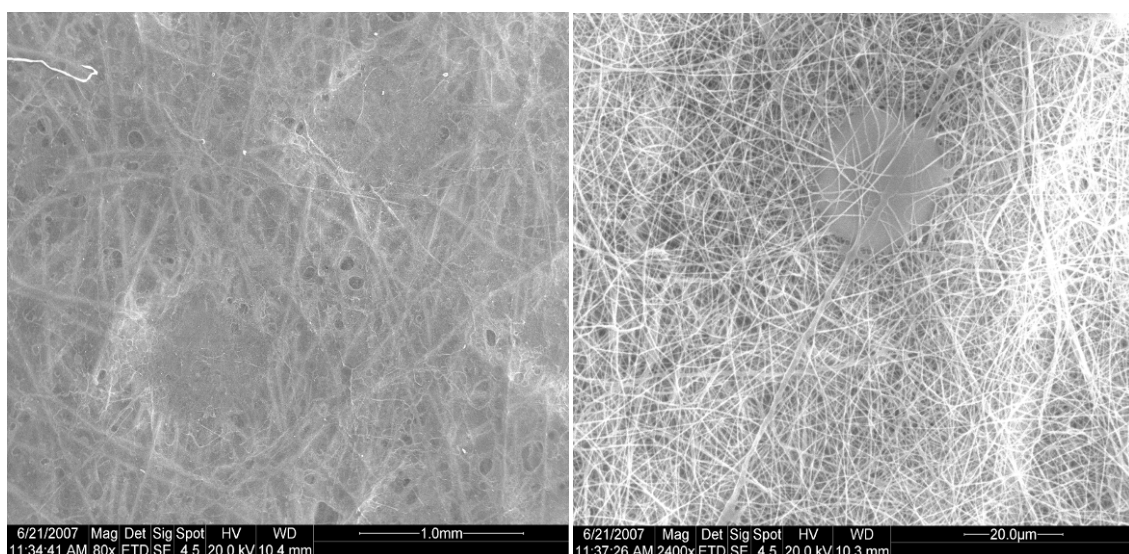


Figura IV.1.32. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como VH_3PO_4 04, de izquierda a derecha, 80 y 2.400 aumentos.

Analizando las microfotografías para la última muestra de esta serie, puede decirse lo mismo que la muestra anterior (VH_3PO_4 03), se trata de un velo muy homogéneo y el tamaño de las nanofibras es muy regular. No obstante, si se observa con detalle la microfotografía realizada a 80 aumentos se detectan algunas imperfecciones en cuanto a aglomeración de polímero, que hacen que la superficie no sea tan regular como en el caso de la muestra anterior. Este defecto aparece también en la microfotografía realizada a 2.400 nm, en el centro de la primera mitad superior de dicha microfotografía aparece una gran gota de polímero cubierta por algunas nanofibras.

Caracterización del diámetro de las nanofibras.

La caracterización y medida del diámetro de las nanofibras se lleva a cabo mediante el uso del SEM. Como ya se ha señalado con anterioridad, se toman entre 15 y 20 medidas de los diámetros de las nanofibras en las microfotografías de los velos realizadas a 5.000 aumentos, evitando las imperfecciones, agujeros y agregados de polímero.

En la tabla adjunta se muestran los diámetros medios y su desviación estándar para cada una de las conductividades de la disolución estudiadas.

Ref.	σ (mS/cm)	Diámetro medio (nm)	
		m	SD
VH ₃ PO ₄ 01	2,00	577,67	293,23
VH ₃ PO ₄ 02	3,00	447,30	273,35
VH ₃ PO ₄ 03	3,98	325,36	165,84
VH ₃ PO ₄ 04	5,10	333,80	104,11

Tabla IV.1.20.- Evolución del diámetro de las nanofibras en función de la conductividad de la disolución precursora.

En los datos expuestos en la Tabla IV.1.20, se observa que el diámetro medio de las nanofibras disminuye a medida que aumenta la conductividad, tal y como se había supuesto al estudiar los datos de la masa laminar de los velos.

Estudios anteriores avalan este comportamiento de forma que a mayor conductividad de la disolución del polímero, mayor facilidad presenta para cargarse y formar finas fibras de polímero. La adición de sales y poli electrolitos facilitan el estirado de la nanofibra durante su formación. [26]

Aunque la desviación estándar ha disminuido ligeramente con respecto a los datos obtenidos para la primera tanda de cuatro velos, en la que se estudiaba la influencia de la concentración del polímero, sigue siendo muy alta, por lo que se han representado los histogramas de frecuencias, expuestos para cada uno de los velos estudiados en las siguientes figuras.

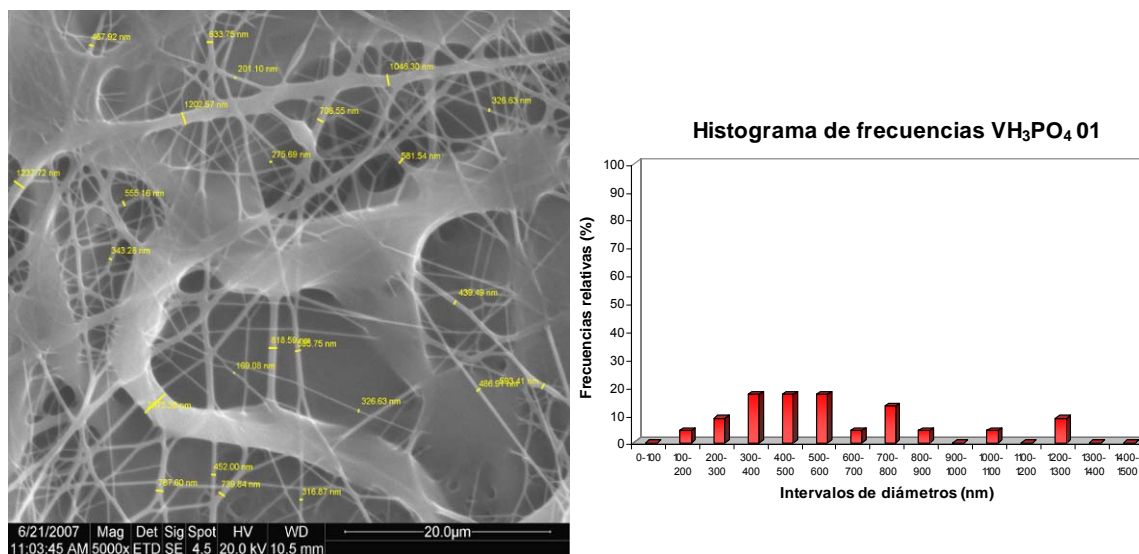


Figura IV.1.33. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como VH₃PO₄ 01, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5.000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.

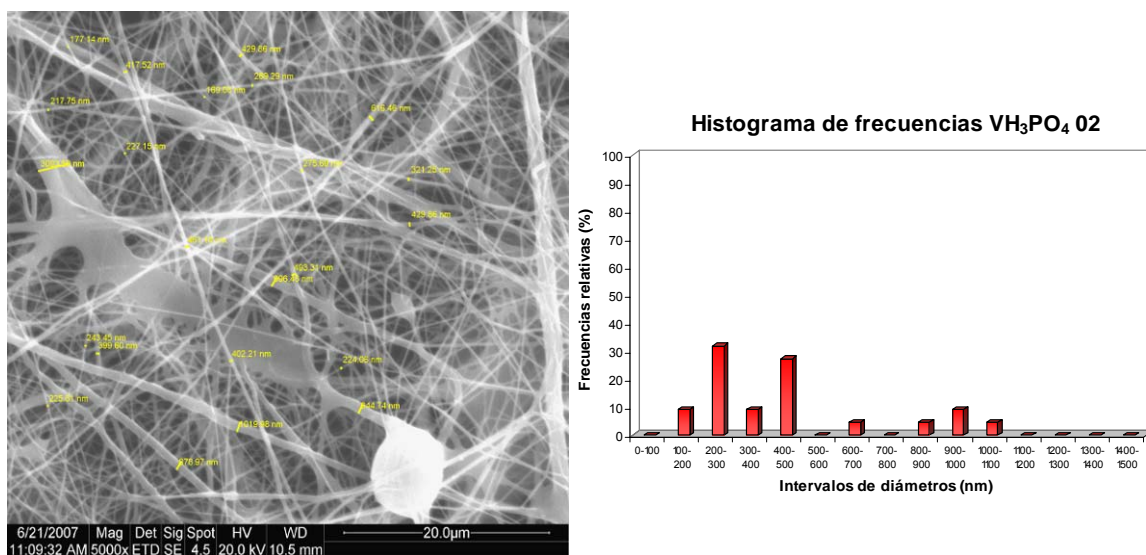


Figura IV.1.34. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como VH_3PO_4 02, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5.000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.

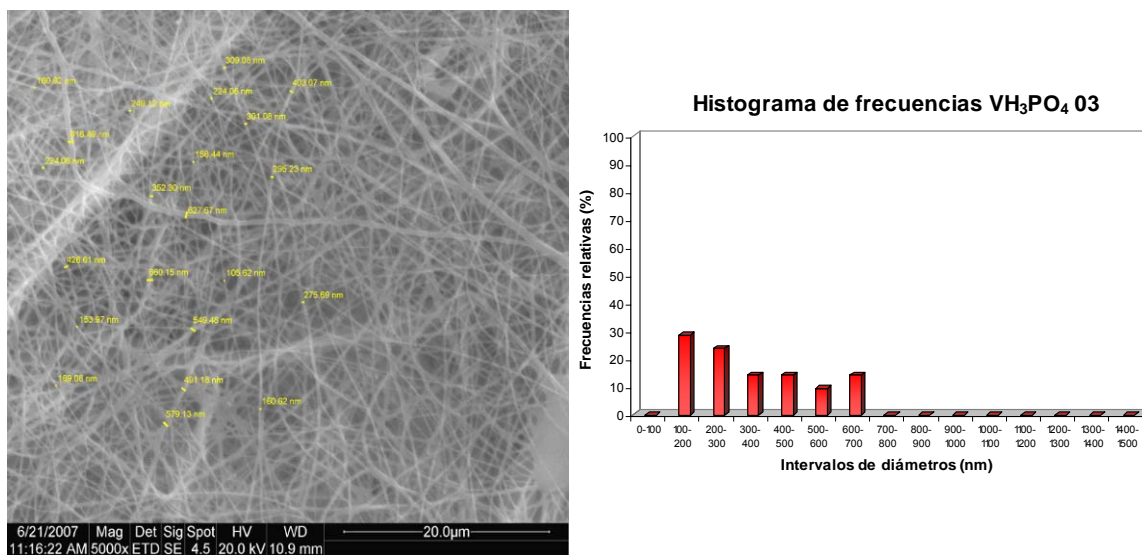


Figura IV.1.35. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como VH_3PO_4 03, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5.000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.

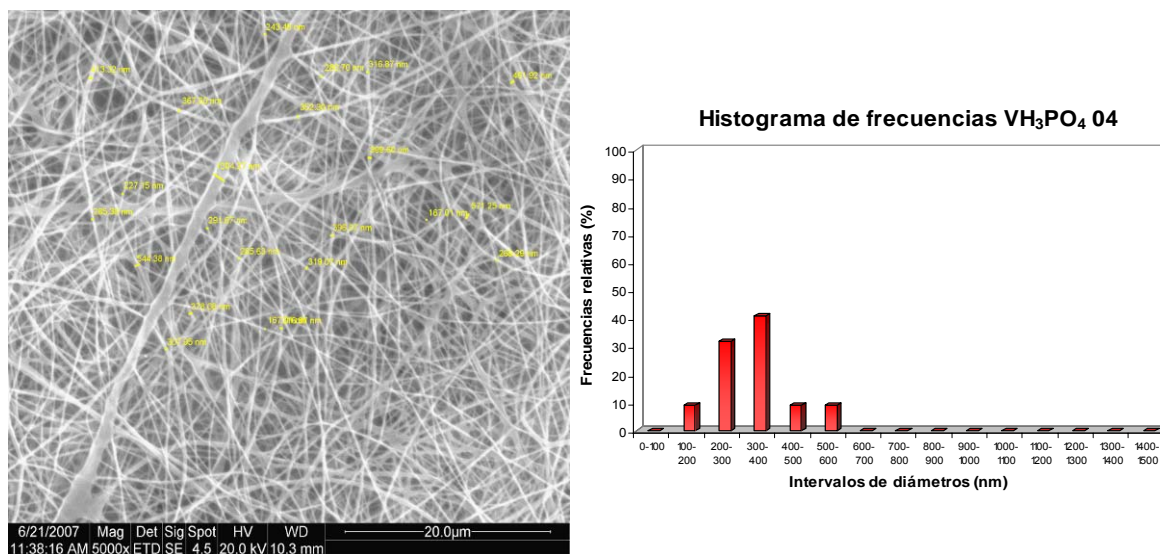


Figura IV.1.36. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como VH_3PO_4 04, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5.000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.

Si se observa la *Figura IV.1.33*, para la muestra referenciada VH_3PO_4 01, puede verse en el histograma de frecuencias de diámetros, que la mayor parte de las nanofibras presentan tamaños de diámetro entre 200 y 500 nm, sin embargo la morfología del velo no es nada regular puesto que aparecen agregados, agujeros y fibras de mayor tamaño entre 1.000 y 1.300 nm. En el caso de la segunda muestra, VH_3PO_4 02, los diámetros de las nanofibras han disminuido considerablemente, la mayoría de ellos se encuentran entre los 200 y 400 nm y los mayores diámetros están por debajo de los 1.200 nm, del mismo modo puede afirmarse que aunque aún aparecen algunos agregados de polímero ya no se observan agujeros.

La mejora de los velos es muy considerable para las otras dos muestras; VH_3PO_4 03 y VH_3PO_4 04, ambos velos son muy homogéneos presentando un enmarañado de nanofibras perfecto, sin presencia de agregados de polímero ni agujeros. En el caso de la muestra referenciada VH_3PO_4 03, la mayor cantidad de los diámetros medidos tienen tamaños entre los 100 y los 400 nm, presentando una frecuencia de casi el 30% para los diámetros entre 100 y 200 nm. Por otro lado, no se han detectado diámetros por encima de los 700 nm. Lo mismo ocurre para la muestra referenciada VH_3PO_4 04, el 70% de los diámetros medidos se encuentran entre los 200 y 400 nm y no se han podido medir diámetros por encima de los 600 nm, no obstante cabe resaltar que se han medido muy pocos diámetros por debajo de los 200 nm.

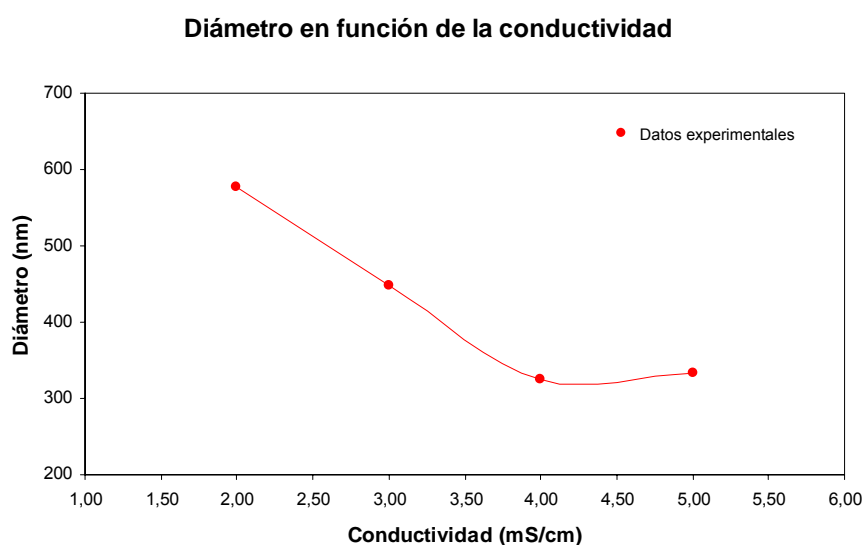


Figura IV.1.37. Representación gráfica de los diámetros medios de las nanofibras en función de la conductividad de la disolución precursora.

La representación gráfica del diámetro medio de las nanofibras en función de la conductividad de la disolución, muestra de forma muy visual lo que se ha comentado en todo momento en el presente apartado de caracterización; el diámetro de las nanofibras disminuye con el aumento de la conductividad, hasta alcanzar un mínimo que según muestra la *Figura IV.1.37*, se encuentra entre los 4 y 5 mS/cm de conductividad.

Para finalizar y comparando las cuatro muestras analizadas, la caracterización microscópica mediante SEM a diferentes aumentos, confirma lo que se ha ido observado con las exposiciones de los diferentes resultados en el presente capítulo de caracterización, con el aumento de la conductividad de la disolución, disminuye el diámetro de las nanofibras hasta alcanzar un mínimo en el que se obtiene el óptimo procesado del velo de nanofibras, sin imperfecciones del tipo agregados de polímero ni agujeros. También es necesario señalar que la caracterización microscópica de los velos ha puesto de manifiesto que es necesaria una conductividad mínima en la disolución (>2 mS/cm) para que tenga lugar la correcta formación de los velos de nanofibras.

Caracterización de la topografía y rugosidad de la superficie de los velos de nanofibras.

La segunda parte de la caracterización microscópica se lleva a cabo mediante AFM; esta técnica de análisis completa la información obtenida a partir del SEM, ya que permite el estudio de la topografía y rugosidad de la superficie de los velos de nanofibras. El perfil de rugosidades se ha seleccionado evitando en la medida de lo posible las imperfecciones, ya sean agujeros o macroagregados de polímero.

En las Figuras IV.1.38-41, se muestran la escala topográfica, las imágenes de la superficie en dos dimensiones y el perfil de rugosidades seleccionado, para las muestras VH_3PO_4 01, VH_3PO_4 02, VH_3PO_4 03 y VH_3PO_4 04.

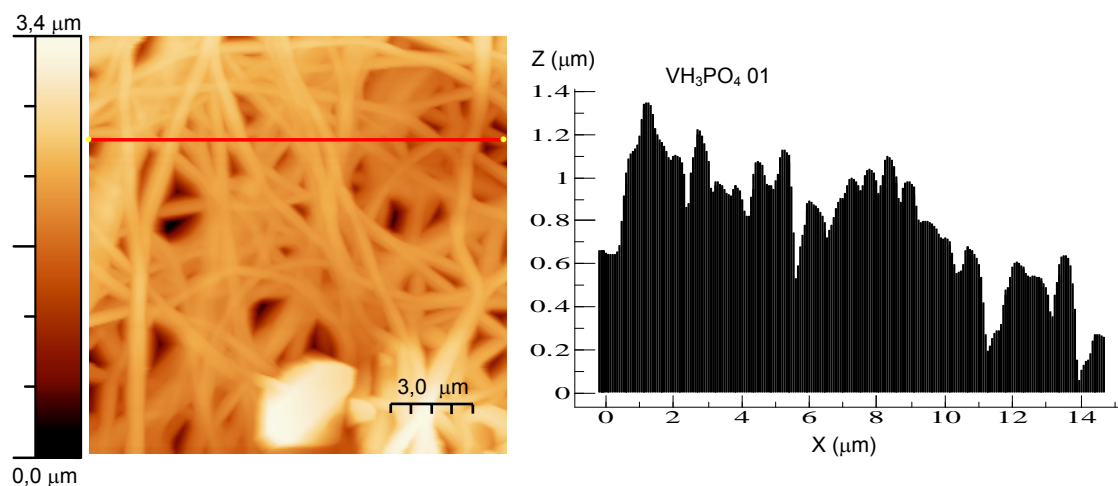


Figura IV.1.38. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como VH_3PO_4 01. La línea roja indica el perfil seleccionado.

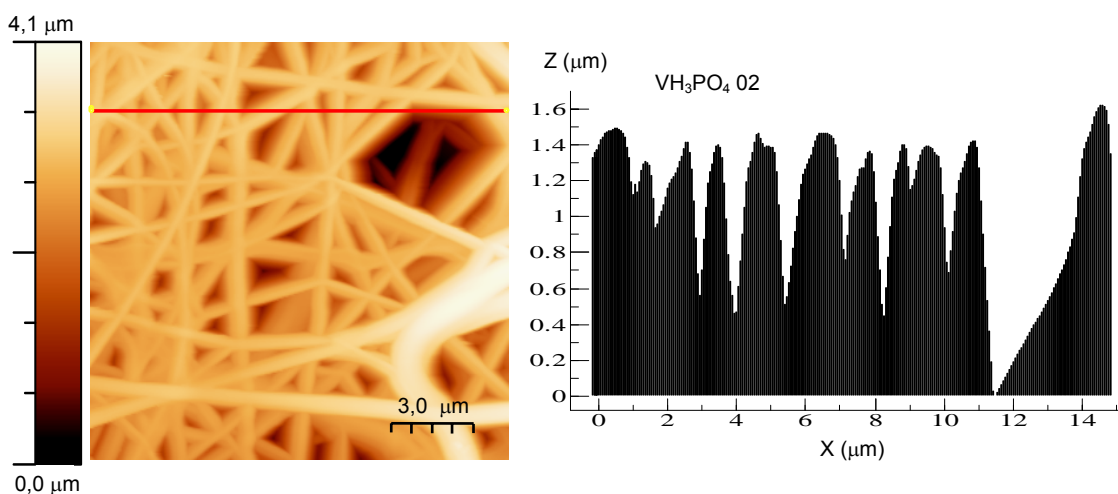


Figura IV.1.39. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como VH_3PO_4 02. La línea roja indica el perfil seleccionado.

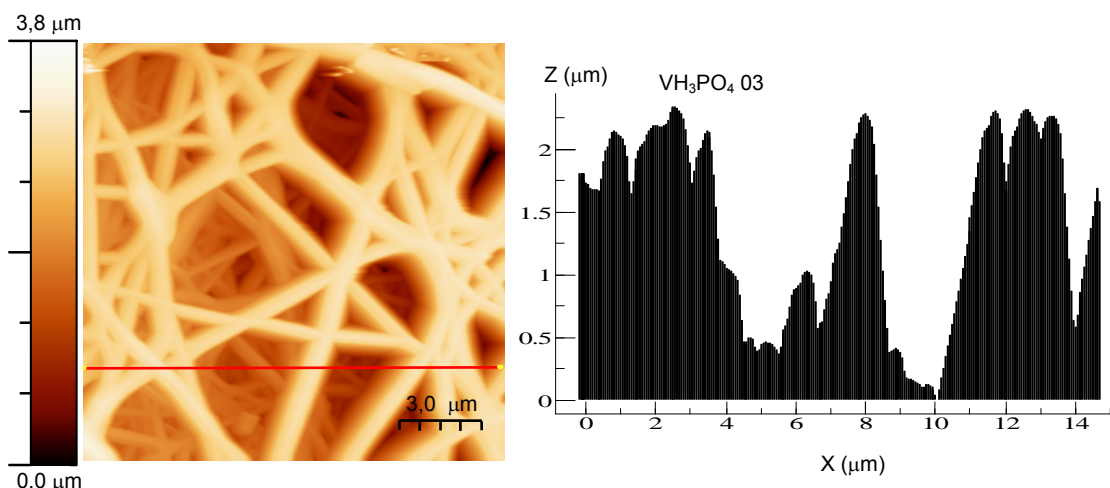


Figura IV.1.40. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como VH_3PO_4 03. La línea roja indica el perfil seleccionado.

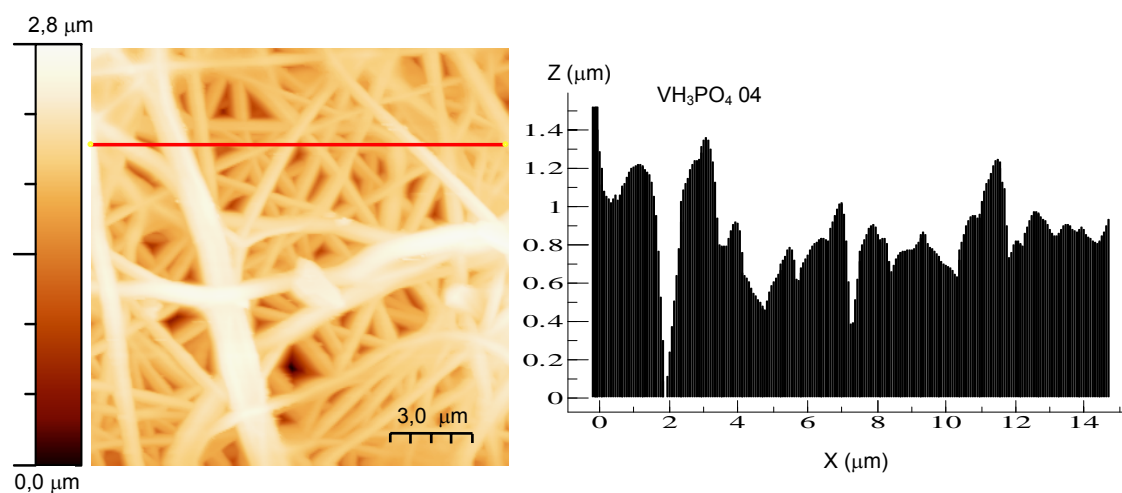


Figura IV.1.41. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como VH_3PO_4 04. La línea roja indica el perfil seleccionado.

Para las cuatro muestras estudiadas, del análisis mediante AFM no se corroboran las conclusiones obtenidas a partir del análisis mediante SEM. En el caso de la primera muestra analizada VH_3PO_4 01, no se aprecia la presencia de grandes agujeros ni concentración de polímero, se ven las nanofibras dispuestas con bastante homogeneidad, sólo comentar que algunas aparecen fundidas entre ellas y poco perfiladas, tal y como confirma el dato de la rugosidad media R_{rms} , recogida en la *Tabla IV.1.21*.

Para las siguientes tres muestras referenciadas como VH_3PO_4 02, VH_3PO_4 03 y VH_3PO_4 04, comentar que se observa alguna aglomeración de polímero en la segunda y cuarta muestra analizada, mientras que en la tercera muestra las nanofibras están muy bien perfiladas, sin embargo aparecen poros de gran tamaño, tal como se aprecia en el dato de la rugosidad media, confirmándose que es la muestra con mayor rugosidad superficial. Este dato no es malo si se tiene en cuenta que es la muestra más homogénea y con diámetros de nanofibras más pequeños.

En la tabla siguiente se recogen a modo de resumen los datos de rugosidad media RMS para cada una de las cuatro muestras estudiadas en el presente apartado de caracterización:

<i>Ref.</i>	σ (mS/cm)	<i>Rugosidad media RMS</i> (nm)
VH ₃ PO ₄ 01	2,00	426,3
VH ₃ PO ₄ 02	3,00	594,0
VH ₃ PO ₄ 03	3,98	674,8
VH ₃ PO ₄ 04	5,10	314,1

Tabla IV.1.21.- Evolución de la rugosidad media de la superficie de los velos de nanofibras en función de la conductividad de la disolución precursora.

Como ya se ha comentado, si se observan los datos recogidos en la *Tabla IV.1.21*, la muestra más rugosa es la tercera, referenciada como VH₃PO₄ 03, esta muestra es el mejor velo procesado, según el resto de datos obtenidos durante el proceso de caracterización, por lo que a partir del AFM se concluye que es la muestra en la que las nanofibras están mejor perfiladas, ya que en ella se detectan las mayores diferencias de altura entre las nanofibras y los poros.

1.2.2.3. Conclusiones parciales.

A partir de los datos expuestos, se extraen una serie de conclusiones parciales las cuales se centran en establecer la conductividad adecuada de la disolución, para la correcta producción de velos de nanofibras, o lo que es lo mismo, el volumen de ácido fosfórico óptimo para conseguir dicha conductividad en la disolución precursora.

En cuanto al efecto de la conductividad sobre el resto de parámetros de la disolución, se observa que el ángulo de contacto permanece inalterado mientras que la viscosidad de la disolución se ve modificada ligeramente por la adición del ácido fosfórico, a pesar de que la concentración del polímero permanece constante.

La influencia de la conductividad de la disolución queda evidenciada con la caracterización de los velos de nanofibras obtenidos. A modo de resumen, puede concluirse que existe una conductividad mínima necesaria a partir de la cual tiene lugar la correcta formación del velo, en cuanto a homogeneidad y morfología del mismo se refiere. Esta conductividad mínima queda establecida por encima de los 2 mS/cm. Por otro lado, es necesario señalar que a medida que aumenta la conductividad de la disolución el diámetro de las nanofibras disminuye y la homogeneidad y morfología del velo mejora, además de obtenerse muestras más rugosas. No obstante, cabe señalar que esta disminución de diámetros y mejora general de la morfología del velo no es progresiva, sino que también se alcanza un óptimo entre los 4 y 5 mS/cm de conductividad.

Según lo expuesto se toma como conductividad óptima de la disolución un valor que ronda los 4 mS/cm, correspondiéndose con un volumen de ácido fosfórico de unos 2,4 mL.

Se continuará por tanto, con el estudio y optimización del resto de variables que intervienen en el proceso de electrohilatura, manteniendo fijos los valores de concentración de polímero en el 14% y de la conductividad de la disolución en 4mS/cm.

1.2.3. Influencia de la presencia de tensoactivos.

1.2.3.1. Efecto de los tensoactivos sobre otros parámetros de la disolución.

Habiéndose establecido la concentración de polímero, así como la conductividad de la disolución, óptimas, se procede a estudiar la influencia de la adición de tensoactivo sobre la disolución. Si la tensión superficial de la disolución es demasiado elevada, puede ser la responsable de desintegrarla en pequeñas gotas, provocando el fenómeno de electrosprayado en vez del de electrohilatura, también puede ser la responsable de la formación de defectos en forma de anillos en las nanofibras obtenidas. Para conseguir la formación de nanofibras continuas y sin defectos, debe trabajarse con disoluciones que presenten baja tensión superficial, por ello en algunos casos es necesaria la adición de tensoactivos. [190, 191]

En el caso que nos ocupa al trabajar con agua como disolvente, ya se ha comprobado en los apartados anteriores, que no es necesaria la modificación de la tensión superficial de la disolución, puesto que esta se electrohila sin la aparición de los defectos descritos. No obstante, se cree conveniente el estudio de la citada variable, la cual facilitará el estirado de las nanofibras, y consecuentemente la formación de nanofibras con diámetros de menor tamaño. [192]

Para modificar la tensión superficial del agua se ha utilizado un tensoactivo catiónico soluble en agua, concretamente el Cloruro de 1-Docecylpyridinum hidratado, puesto que el electrodo que se encuentra en contacto con la disolución es el que tiene el potencial eléctrico de carga positiva.

Se han añadido 4 cantidades de tensoactivo aumentando de forma progresiva, entre 0,125 y 0,5 g, tal y como viene recogido en la tabla siguiente. En esta misma tabla se exponen los resultados de la influencia del tensoactivo sobre la viscosidad de la misma y sobre el ángulo de contacto, puesto que tanto la concentración de polímero como la conductividad de la disolución, ya se han optimizado y fijado en los apartados anteriores, manteniéndolas invariables en 14% y 4 mS/cm respectivamente.

Ref.	Tensoactivo (g)	μ (cps)		θ (°)	σ (mS/cm)	Aditivo (mL H ₃ PO ₄)	[] (%)
		μ	SD				
TENSO 01	0,125	969,9	12,79	116,51	4,00	2,1	14
TENSO 02	0,250	956,7	15,21	104,10	4,00	2,0	14
TENSO 03	0,375	946,7	21,02	92,77	4,00	2,2	14
TENSO 04	0,500	929,8	27,33	85,47	4,00	2,0	14

Tabla IV.1.22.- Efecto de los tensoactivos sobre los parámetros de la disolución, donde, σ conductividad, μ viscosidad, θ el ángulo de contacto y [] es la concentración de PVA.

Se observa que el ángulo de contacto de la disolución disminuye de forma progresiva al aumentar la cantidad de tensoactivo, llegando a valores por debajo de los 90 grados, lo que significa que la disolución moja el substrato. En la *Figura IV. 1.42*, se representan los datos experimentales del ángulo de contacto en función de la cantidad de tensoactivo aditivado a la disolución, los cuales se ajustan a una regresión lineal con un coeficiente de regresión de 0,987.

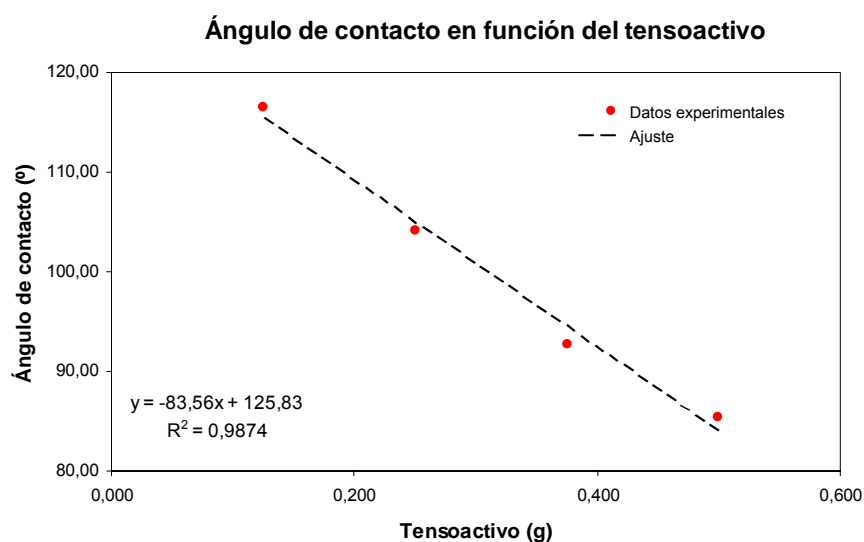


Figura IV.1.42. Representación gráfica del ángulo de contacto, en función de los gramos de tensoactivo aditivado a la disolución precursora.

En cuanto a los valores de viscosidad obtenidos, se observa en la *Tabla IV.1.22*, que no difieren entre ellos en gran medida, sin embargo, al representar la viscosidad en función de la cantidad de tensoactivo aditivado a la disolución (*Figura IV.1.43*), se advierte que el valor de la viscosidad de la disolución disminuye a medida que aumenta la cantidad de tensoactivo aditivado, siguiendo una tendencia lineal, con un coeficiente de regresión de 0,9901.

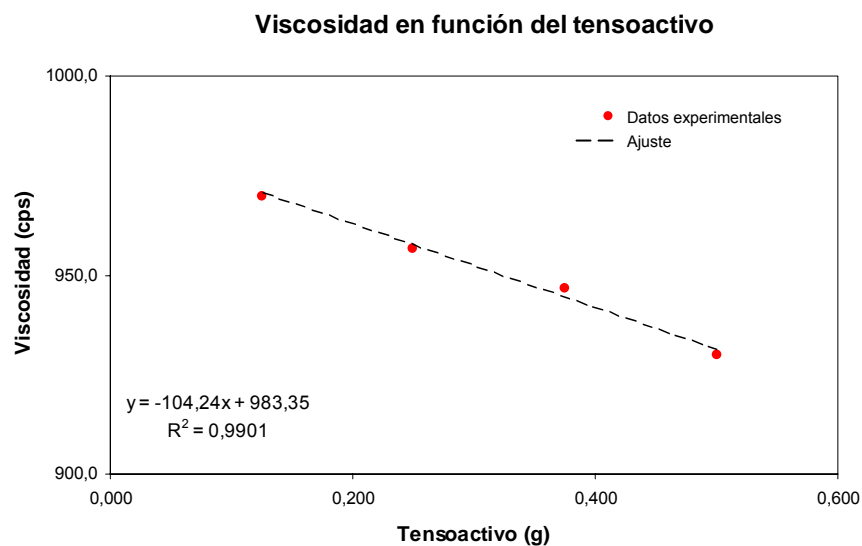


Figura IV.1.43. Representación gráfica de la viscosidad, en función de los gramos de tensoactivo aditivado a la disolución precursora.

1.2.3.2. Efecto de los tensoactivos sobre los parámetros de las nanofibras.

Una vez estudiado el efecto que la variación de la tensión superficial de la disolución, mediante la adición de tensoactivos, ejerce sobre el resto de parámetros de dicha disolución, se expone la influencia de la citada adición sobre el procesado y morfología de los velos de nanofibras electrohilados.

No obstante, antes de esto se recogen en la *Tabla IV.1.23*, el resto de parámetros que intervienen en el proceso de electrohilatura para la obtención de los velos de nanofibras: las condiciones ambientales de humedad y temperatura, así como la temperatura de la propia disolución.

Al igual que se ha comentado en los apartados anteriores, en los que se ha llevado a cabo la optimización de la concentración de polímero y la optimización de la conductividad de la disolución, la temperatura y humedad de la sala donde se encuentra ubicado el equipo de electrohilatura están controladas y establecidas en $20 \pm 2^\circ\text{C}$ y $40 \pm 5\%$ HR, sin embargo las variables de temperatura y humedad recogidas en la *Tabla IV.1.23*, difieren ligeramente de los datos de consigna, puesto que están medidos en el interior de la cámara del proceso de electrohilatura y se ven modificadas por la influencia del propio proceso.

Ref.	Tensoactivo (g)	Tª disolución (°C)	Tª ambiente (°C)	Humedad Relativa (%)
TENSO 01	0,125	22,8	24,1	41
TENSO 02	0,250	24,7	22,4	44
TENSO 03	0,375	23,4	24,1	40
TENSO 04	0,500	25,0	25,1	40

Tabla IV.1.23.- Resto de parámetros de la disolución para cada cantidad de tensoactivo aditivado.

Los parámetros relacionados con el propio proceso de electrohilatura, como son la intensidad, la distancia entre electrodos, el flujo de alimentación de la disolución y la velocidad de paso del substrato permanecen constantes para cada una de las cantidades de tensoactivo adicionadas a la disolución, tal y como muestran los datos recogidos en la tabla siguiente:

Ref.	Tensoactivo (g)	V (kV)	I (A)	D (cm)	Flujo	v (Hz)
TENSO 01	0,125	54,5	0,130	11	2,5	5
TENSO 02	0,250	55,0	0,130			
TENSO 03	0,375	59,5	0,130			
TENSO 04	0,500	62,0	0,130			

Tabla IV.1.24.- Efecto de la cantidad de tensoactivo aditivado a la disolución precursora, sobre los parámetros del proceso, donde **V** es el voltaje aplicado, **I** intensidad, **D** distancia entre electrodos y **v** velocidad de paso del substrato colector.

En el caso del voltaje aplicado, se observa un aumento significativo a medida que aumenta la cantidad de tensoactivo adicionado, este hecho se contradice con la bibliografía consultada puesto que cuanto menor es la tensión superficial de la disolución, menor será el voltaje necesario para vencer dicha tensión superficial. No obstante, cabe señalar que para la producción de los velos de nanofibras estudiados no se ha utilizado la aguja, sino un cilindro metálico que actúa de electrodo, al disminuir la tensión superficial de la disolución esta moja más el cilindro metálico, formándose mayor cantidad de conos de Taylor, generadores de nanofibras, lo que requiere un ligero aumento del potencial.

En la siguiente figura (*Figura IV.44*), se representa el voltaje aplicado en función de la cantidad de tensoactivo aditivado, puede observarse que sigue una tendencia más o menos ascendente.

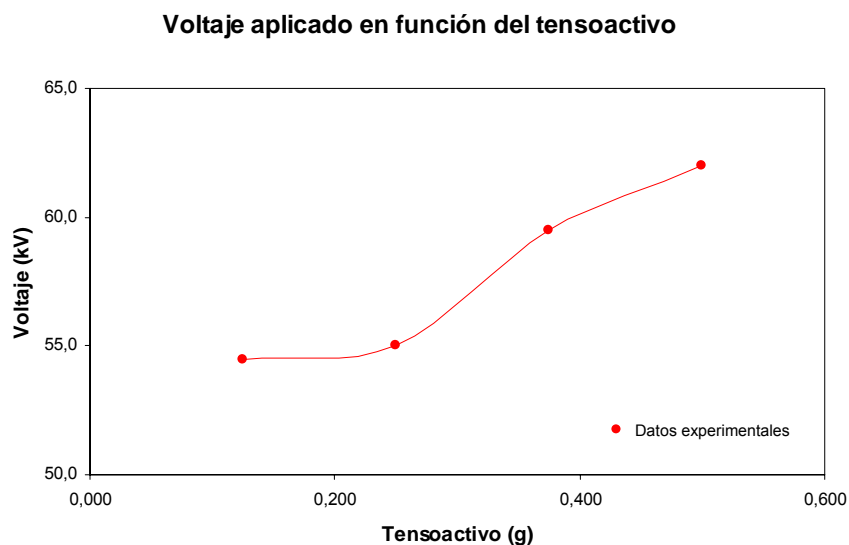


Figura IV.1.44. Representación gráfica del voltaje aplicado, en función de los gramos de tensoactivo aditivado a la disolución precursora.

El aumento del voltaje a medida que disminuye la tensión superficial de la disolución, a parte de estar relacionado con el incremento de la producción de nanofibras, está directamente vinculado al mayor estiraje de los filamentos formados y por tanto a la obtención de nanofibras de diámetros más finos. Este hecho se verá constatado mediante la caracterización microscópica de los diámetros de las nanofibras, en el siguiente apartado.

1.2.3.2.1. Caracterización de los velos de nanofibras.

En el presente apartado se procede a caracterizar los velos procesados para cada una de las disoluciones aditivadas con diferentes cantidades de tensoactivo catiónico, determinando la masa laminar, la cristalinidad, la morfología y superficie del velo, así como la medida de los diámetros de las nanofibras mediante SEM y finalmente AFM, con el que se analiza la rugosidad de la superficie, para completar y confirmar los resultados obtenidos con las técnicas ya señaladas.

a) Caracterización de la masa depositada.

La caracterización de la masa depositada ofrece información al respecto de la cantidad de polímero electrohilado en forma de nanofibras. Los valores para la serie de los cuatro velos electrohilados partiendo de disoluciones aditivadas con diferentes cantidades de tensoactivo catiónico, se recogen en la tabla siguiente. También se lleva a cabo la representación gráfica de la masa en función de la cantidad de tensoactivo.

Ref.	Tensoactivo (g)	Masa laminar (g/m ²)	
		m	SD
TENSO 01	0,125	3,73	0,89
TENSO 02	0,250	4,04	1,39
TENSO 03	0,375	3,37	1,12
TENSO 04	0,500	4,06	1,41

Tabla IV.1.25.- Evolución de la masa depositada en función de la cantidad de tensoactivo aditivado a la disolución precursora del velo de nanofibras.

Masa en función del tensoactivo

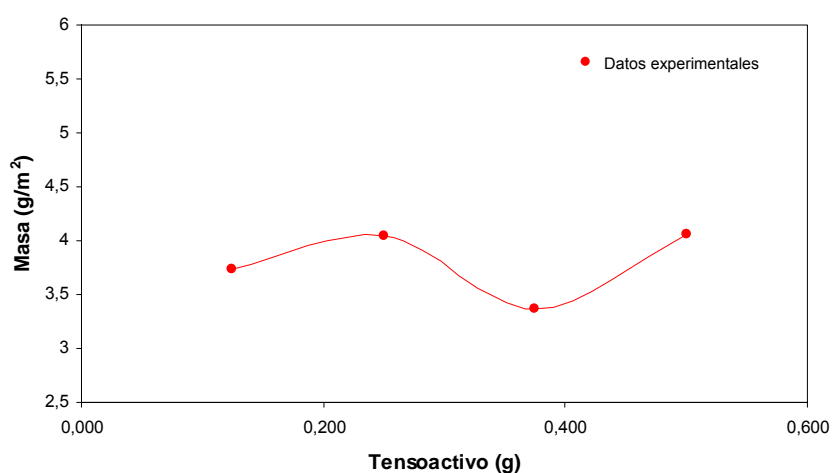


Figura IV.1.45. Representación gráfica de la masa del velo de nanofibras, en función de la cantidad de aditivo adicionado a la disolución precursora.

En los datos expuestos, tanto en la *Tabla IV.1.25* como en la *Figura IV.1.45*, se observa que la masa de los velos de nanofibras electrohilados, a partir de las disoluciones aditivadas con diferentes cantidades crecientes de tensoactivo catiónico, no sigue ninguna tendencia concreta, con cierta aproximación, podría decirse que se mantiene constante, si se asume que las diferencias entre ellas son debidas a la desviación del propio proceso de obtención de nanofibras. En cuanto a la morfología del velo, con estos resultados es complicado predecir si existen algunas diferencias entre ellos.

b) Caracterización térmica.

En el presente apartado se lleva a cabo la caracterización térmica de los velos, con el fin de conocer la cristalinidad de los mismos y como ésta se ve modificada con la adición de diferentes cantidades de tensoactivo catiónico. Para ello, en la *Figura IV.1.46*, se muestran las curvas calorimétricas del DSC de los velos electrohilados,

para cada una de las cantidades de tensoactivo aditivadas, así como en la *Tabla IV.1.26*, se recogen la temperatura de fusión, la entalpía y la cristalinidad de los velos de nanofibras correspondientes a la citada serie.

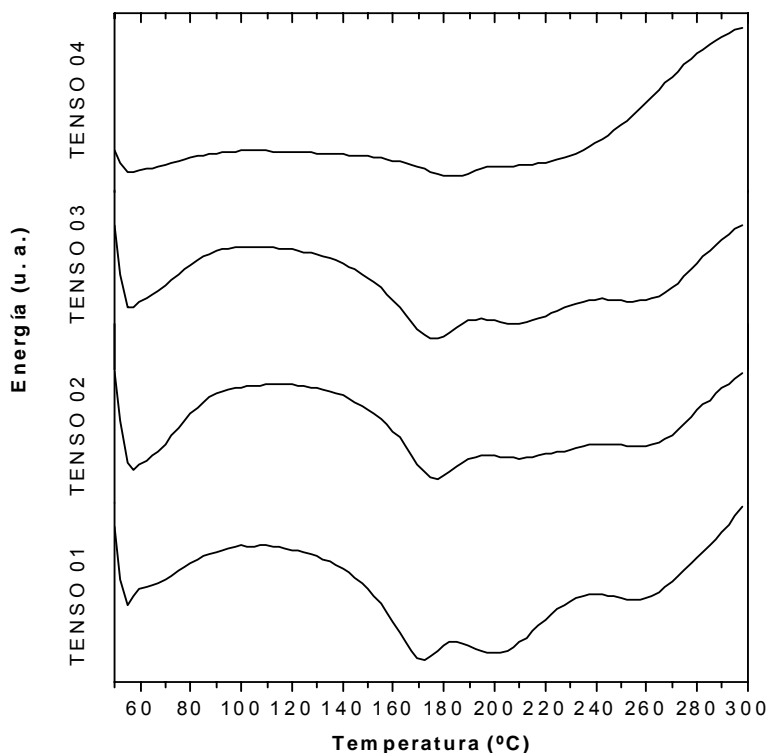


Figura IV.1.46. Curva calorimétrica del DSC para los velos de nanofibras referenciados TENSO 01, TENSO 02, TENSO 03, TENSO 04.

Las curvas calorimétricas recogidas en la figura anterior, muestran que a medida que se incrementa la cantidad de tensoactivo adicionada, el punto de fusión se desplaza ligeramente hacia temperaturas más altas, al tiempo que se suaviza acusadamente la curva.

Ref.	Tensoactivo (g)	Tª fusión (°C)	Entalpía (J·g⁻¹)	Cristalinidad (%)
TENSO 01	0,125	170,48	-15,74	10,15
TENSO 02	0,250	175,22	-25,63	16,53
TENSO 03	0,375	173,94	-19,98	12,89
TENSO 04	0,500	182,29	-25,83	16,66

Tabla IV.1.26.- Variación de los parámetros calorimétricos de punto de fusión, entalpía y cristalinidad de los velos de nanofibras en función de la cantidad de tensoactivo adicionado a la disolución precursora.

De los datos expuestos se extrae, que tanto el punto de fusión de los velos como la cristalinidad, aumentan ligeramente a medida que aumenta la cantidad de tensoactivo adicionado. No obstante, si se presta atención a la representación gráfica recogida en la siguiente figura, se observa que a pesar de que parece que la cristalinidad en función de la cantidad de tensoactivo aditivada, aumenta ligeramente con el aumento de la cantidad de tensoactivo, son mínimas las diferencias entre ellos y además existen ciertas irregularidades en los dos velos intermedios de la serie.

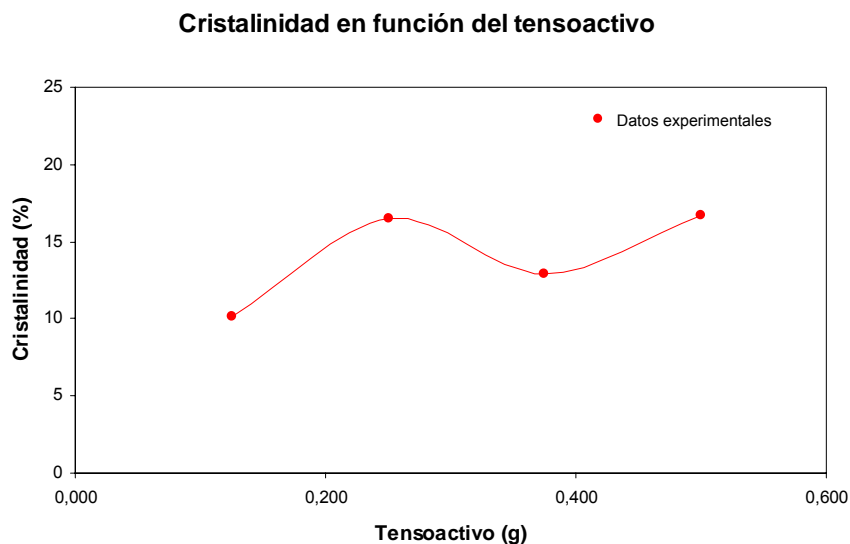


Figura IV.1.47. Representación gráfica de la cristalinidad del velo en función de la cantidad de aditivo adicionado a la disolución precursora.

c) Caracterización microscópica.

Estudio de la morfología de los velos.

Continuando con la caracterización microscópica mediante el SEM, se estudian los velos de nanofibras a 80 y 2.400 aumentos. Las microfotografías de los velos a 80 aumentos permiten analizar el conjunto del velo, su homogeneidad y morfología, identificando con mayor facilidad la presencia de agujeros y agregados de polímero. Por el contrario, las microfotografías a 2.400 aumentos, permiten estudiar con más detalle el tamaño de las nanofibras, su forma y disposición.

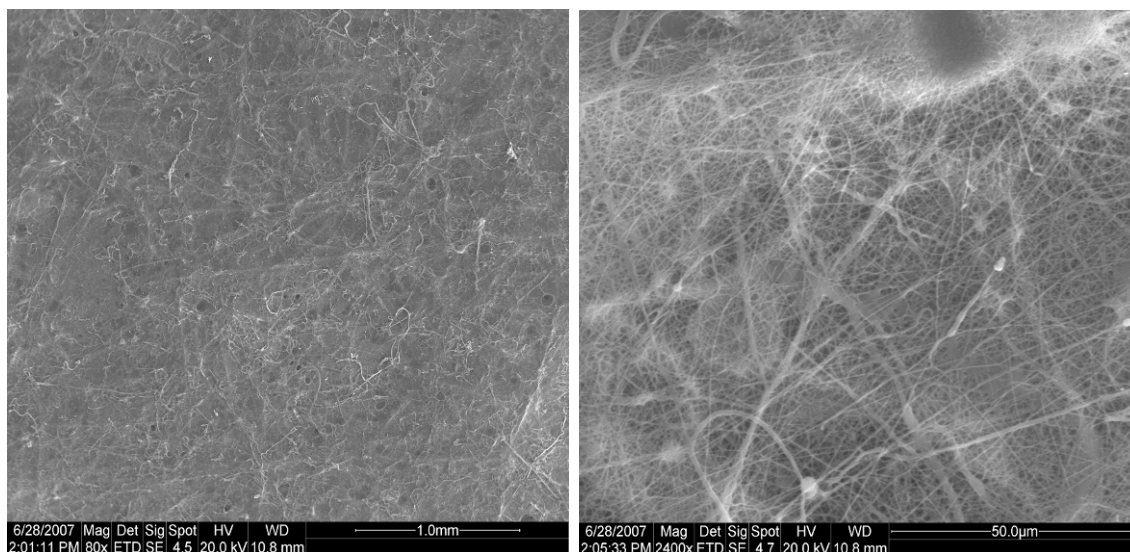


Figura IV.1.48. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como TENSO 01, de izquierda a derecha, 80 y 2.400 aumentos.

Analizando las microfotografías para la primera muestra de la serie TENSO 01, la cual dispone de la menor cantidad de tensoactivo aditivado, se observa a 80 aumentos que prácticamente no existen agujeros, ni macroagregados de polímero; se puede afirmar que el velo es relativamente homogéneo. Sin embargo, si se analiza la microfotografía realizada a mayor número de aumentos, se identifican acumulaciones de polímero, en forma de gotas en algunos casos y como fibras de mayor tamaño en otros, esto es debido a que las fibras alcanzan el sustrato colector con un exceso de disolvente, no habiéndose evaporado en su totalidad.

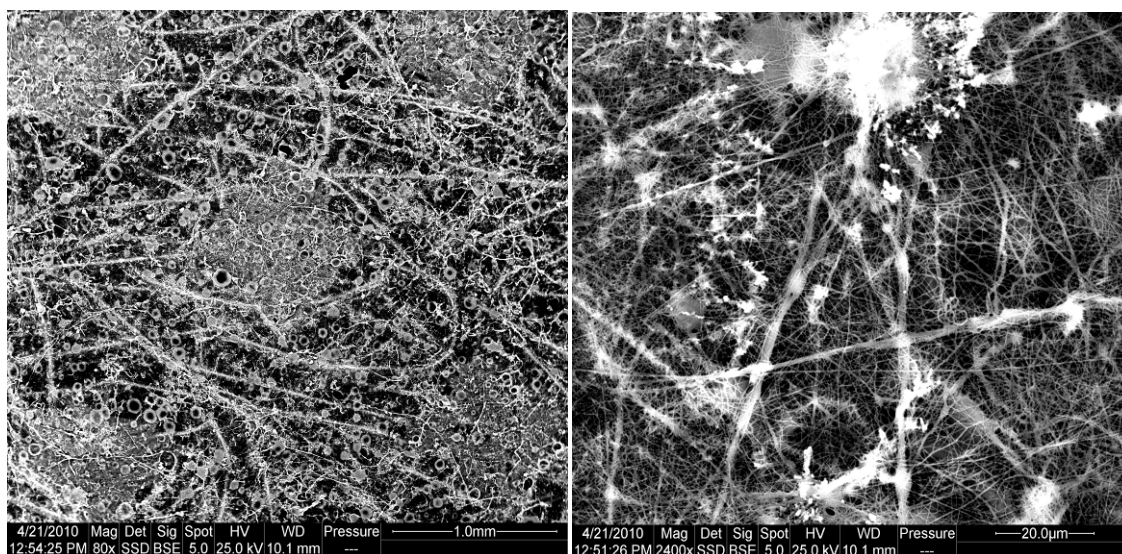


Figura IV.1.49. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como TENSO 02, de izquierda a derecha, 80 y 2.400 aumentos.

La segunda muestra aditivada con tensoactivo, TENSO 02, es muy similar a la primera; el velo a pocos aumentos es homogéneo, sin agujero ni macroagregados, mientras que a 2.400 aumentos se identifican acumulaciones de polímero tanto en forma de gotas como de fibras de mayor diámetro. Sin embargo, si se observa detenidamente la microfotografía a 80 aumentos se distinguen una gran cantidad de pequeños círculos los cuales no habían aparecido, hasta el momento, en ninguna de las muestras ya estudiadas. No se observan los círculos en la microfotografía a más aumentos, no son agujeros pero sí que podrían ser gotas de polímero, como consecuencia de la presencia del tensoactivo.

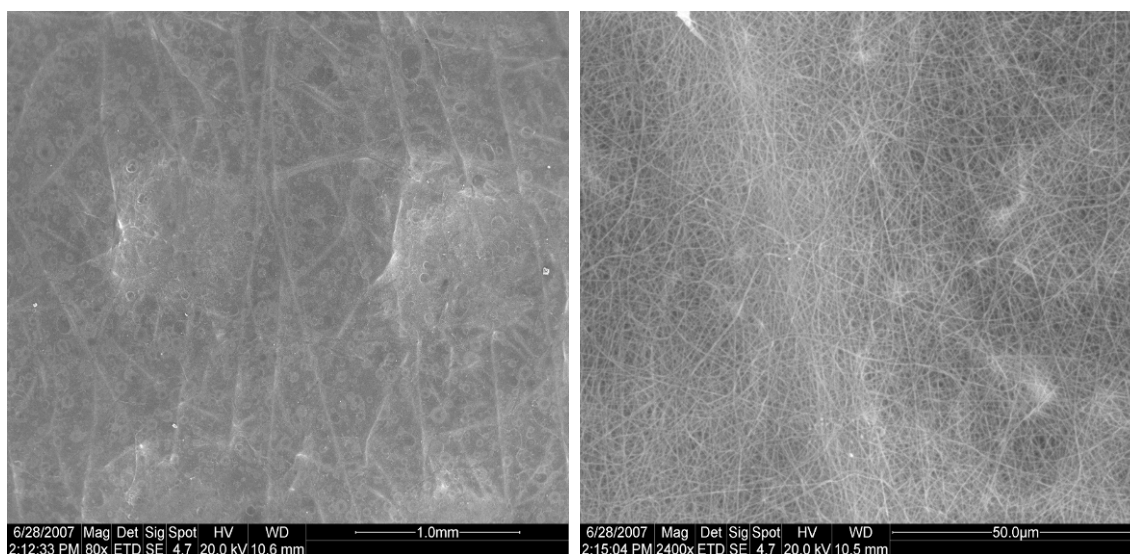


Figura IV.1.50. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como TENSO 03, de izquierda a derecha, 80 y 2.400 aumentos.

En cuanto a la tercera muestra de la serie, referenciada como TENSO 03, difiere en gran medida de las dos muestras precedentes en cuanto a homogeneidad y morfología. En esta muestra no se observan imperfecciones ni a 80 ni a 2.400 aumentos y además los diámetros de las nanofibras mantienen la uniformidad. Sin embargo en la microfotografía a 80 aumentos vuelven a aparecer los círculos que aparecen en la muestra TENSO 02.

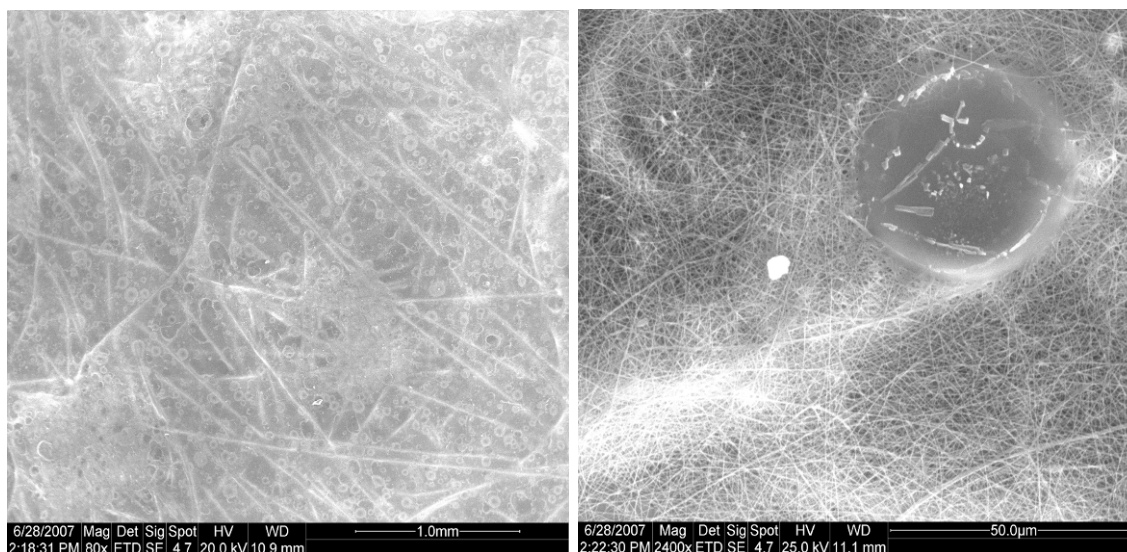


Figura IV.1.51. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como TENS0 04, de izquierda a derecha, 80 y 2.400 aumentos.

Analizando las microfotografías para la última muestra de la serie, la muestra con mayor cantidad de tensoactivo aditivada TENS0 04, se observa que hay muy pocas diferencias con respecto a la muestra TENS0 03. La microfotografía a 80 aumentos presenta un velo homogéneo, mientras que la microfotografía a 2.400 aumentos muestra las nanofibras con diámetros muy uniformes, en comparación con las dos primeras muestras de la serie. No obstante, cabe señalar que al igual que en las muestras TENS0 02 y TENS0 03, aparecen los círculos en la fotografía a 80 aumentos y en la fotografía a 2.400 aumentos una gota redonda, como si el polímero estuviera fundido, correspondiente posiblemente a uno de los círculos identificados a 80 aumentos.

Para finalizar y teniendo en cuenta las cuatro muestras estudiadas, se concluye que todos los velos obtenidos al adicionar tensoactivo catiónico presentan imperfecciones, relacionadas con la disolución de parte de las nanofibras, como consecuencia del exceso de disolvente al alcanzar el sustrato colector. Sí que es verdad que tanto las imperfecciones como el diámetro de las nanofibras adquieren uniformidad a medida que se incrementa la cantidad de tensoactivo en las tres primera muestras, sin embargo, parece que en la última muestra estudiada TENS0 04, dicha uniformidad sufre una cierta recesión con respecto a la muestra TENS0 03, posiblemente debida al exceso de tensoactivo. En la microfotografía a 2.400 aumentos de la *Figura IV.1.50*, no se observa ninguna imperfección relacionada con la disolución de nanofibras, presentándose un velo muy uniforme, lo que indica que entre las gotas de polímero quedan espacios de más de 100 µm, en los que la formación de las nanofibras es muy buena. Por otro lado, la *Figura IV.1.51*, permite establecer aproximadamente el tamaño de los círculos, puesto que el diámetro de la gota que aparece en ella es inferior a las 50µm.

Caracterización del diámetro de las nanofibras.

Como ya se ha señalado en los apartados anteriores, la caracterización y medida del diámetro de las nanofibras se lleva a cabo mediante el uso de SEM, tomándose entre 15 y 20 medidas de los diámetros de las nanofibras en las microfotografías de los velos realizadas a 5.000 aumentos, evitando las imperfecciones, agujeros y agregados de polímero.

En la tabla adjunta se muestran los diámetros medios y su desviación estándar para cada una de las cantidades de tensoactivo catiónico adicionadas.

<i>Ref.</i>	<i>Tensoactivo (g)</i>	<i>Diámetro medio (nm)</i>	
		<i>m</i>	<i>SD</i>
<i>TENSO 01</i>	0,125	301,35	177,96
<i>TENSO 02</i>	0,250	274,17	160,44
<i>TENSO 03</i>	0,375	210,31	71,00
<i>TENSO 04</i>	0,500	285,86	180,86

Tabla IV.1.27.- Evolución del diámetro de las nanofibras en función de la cantidad de aditivo adicionado a la disolución precursora.

En los datos expuestos en la *Tabla IV.1.27*, se observa que los diámetros son muy similares para las cuatro muestras de la serie, los cuales están entre los 300 y 200 nm. Sin embargo, es necesario destacar la dispersión de la medida tan baja en el caso de la muestra referenciada *TENSO 03*, que además coincide con el diámetro más fino. Para estudiar con un poco más de detalle este parámetro, se han representado los histogramas de frecuencias para cada uno de los cuatro velos en las siguientes figuras.

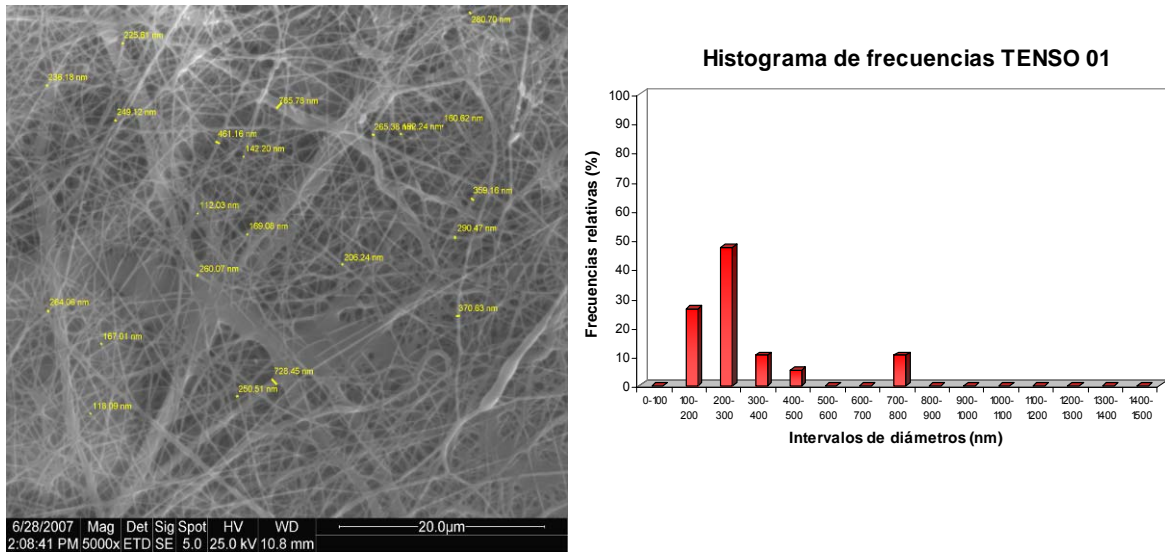


Figura IV.1.52. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como TENSO 01, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5.000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.

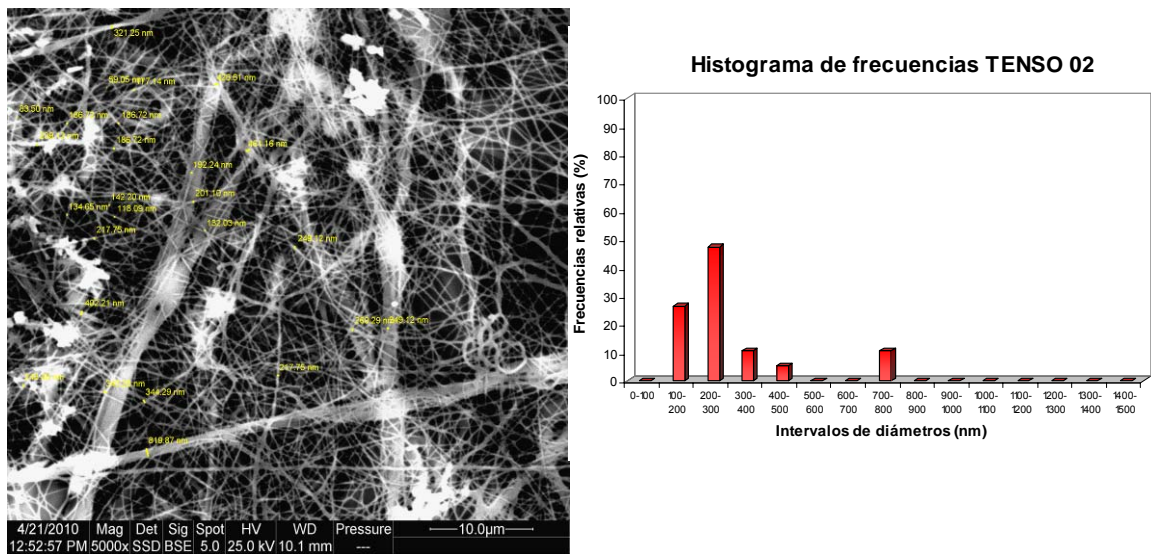


Figura IV.1.53. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como TENSO 02, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5.000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.

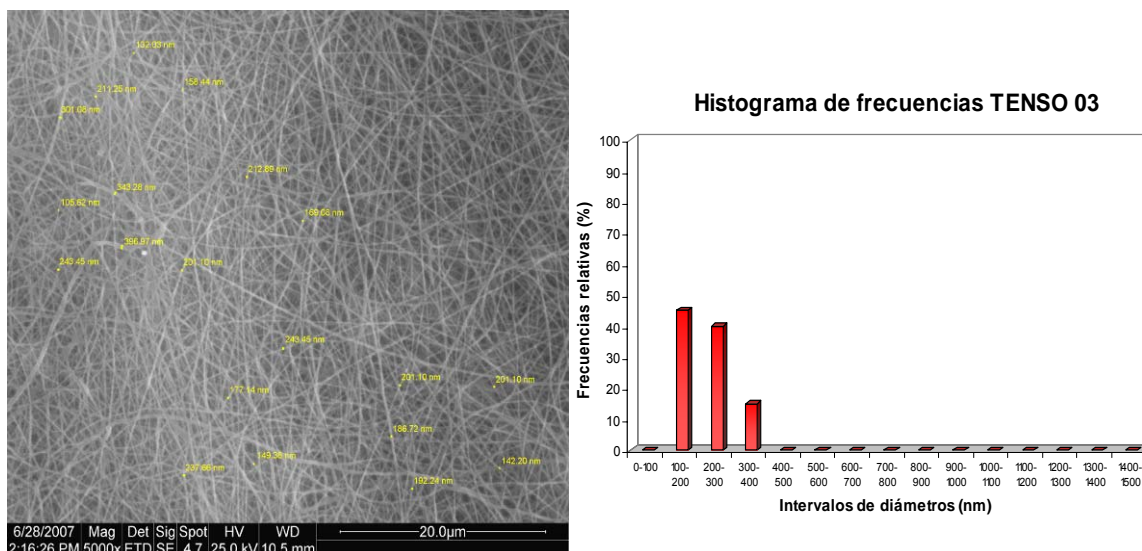


Figura IV.1.54. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como TENS03, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5.000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.

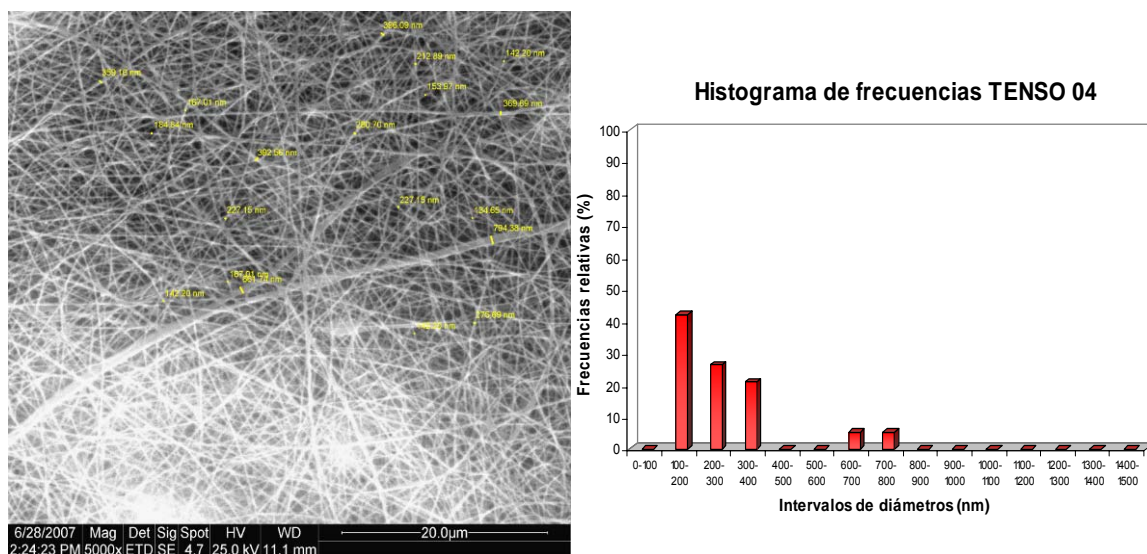


Figura IV.1.55. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como TENS04, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5.000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.

Para la primera muestra de la serie, referenciada TENS01, se observa que más que agregados de polímero existen zonas del velo en las que las nanofibras están como disueltas, lo que indica un exceso de disolvente al llegar al substrato colector, esto da lugar a la aparición de algunas fibras con mayores diámetros, entre 700 y 800 nm, sin embargo la mayoría de las nanofibras tienen diámetros de menor tamaño, encontrándose el mayor número de diámetros entre los 100 y los 300 nm. En cuanto al

segundo velo de la serie, TENSO 02, cabe decir que no existen diferencias significativas con la muestra anterior y los diámetros de las nanofibras siguen las mismas pautas, también aparecen fibras más anchas, con diámetros entre los 700 y 800 nm, pero la mayoría de los diámetros están entre los 100 y los 300 nm, disminuyendo ligeramente el diámetro medio y la dispersión con respecto a la primera muestra. La tercera muestra de la serie referenciada como TENSO 03 es muy buena, el velo de nanofibras es muy homogéneo, en él han desaparecido las fibras disueltas y todas las nanofibras que aparecen en la microfotografía están perfectamente perfiladas, de hecho todos los diámetros medidos están entre los 100 y los 400 nm, siendo el diámetro medio de 210 nm con una dispersión de 71. El último velo de la serie TENSO 04, vuelve a presentar nanofibras de mayor tamaño entre los 600 y los 800 nm, sin embargo el velo es mucho más homogéneo que las dos primeras muestras de la serie, mostrando un diámetro medio de 285 nm, ya que la mayoría de los diámetros están entre los 100 y los 400 nm.

En la figura siguiente se representa el diámetro medio de las nanofibras que conforman los velos, frente a la cantidad de tensoactivo catiónico adicionado.

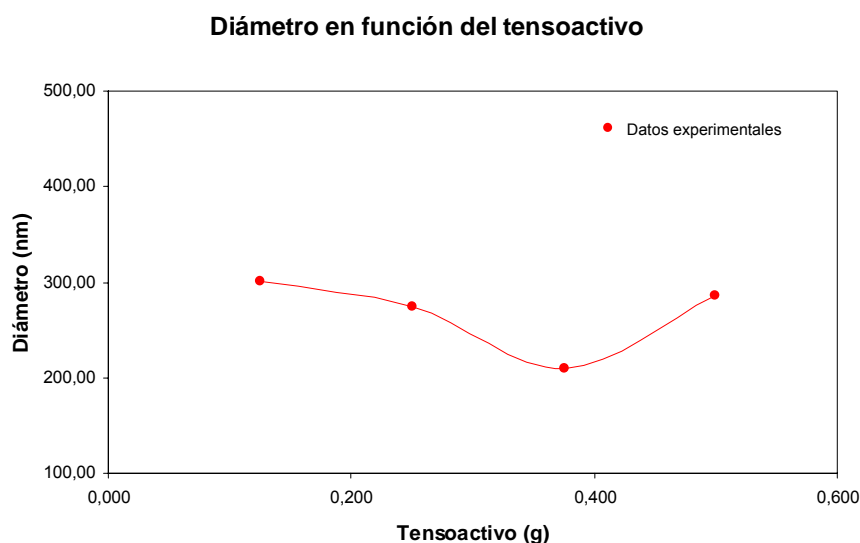


Figura IV.1.56. Representación gráfica de los diámetros medios de las nanofibras en función de la cantidad de aditivo adicionado a la disolución precursora.

Observando la *Figura IV.1.56*, se extraen de forma resumida los mismos comentarios ya señalados, a medida que aumenta la cantidad de tensoactivo adicionado a la disolución precursora, hay una ligera disminución del diámetro de las nanofibras, encontrando que la tercera muestra, TENSO 03, es muy buena puesto que el diámetro de las nanofibras disminuye de forma más acusada y además homogéneamente para todas las nanofibras que conforman el velo. El exceso de tensoactivo adicionado muestra que el diámetro de las nanofibras vuelve a incrementarse.

Caracterización de la topografía y rugosidad de la superficie de los velos de Nanofibras.

La segunda parte de la caracterización microscópica se lleva a cabo mediante AFM; esta técnica de análisis completa la información obtenida a partir de SEM, ya que permite el estudio de la topografía y rugosidad de la superficie de los velos de nanofibras. El perfil de rugosidades se ha seleccionado evitando en la medida de lo posible las imperfecciones, ya sean agujeros o macroagregados de polímero.

En las *Figuras IV.1.57-60*, se muestran la escala topográfica, las imágenes de la superficie en dos dimensiones y el perfil de rugosidades seleccionado, para las muestras TENSO 01, TENSO 02, TENSO 03 y TENSO 04.

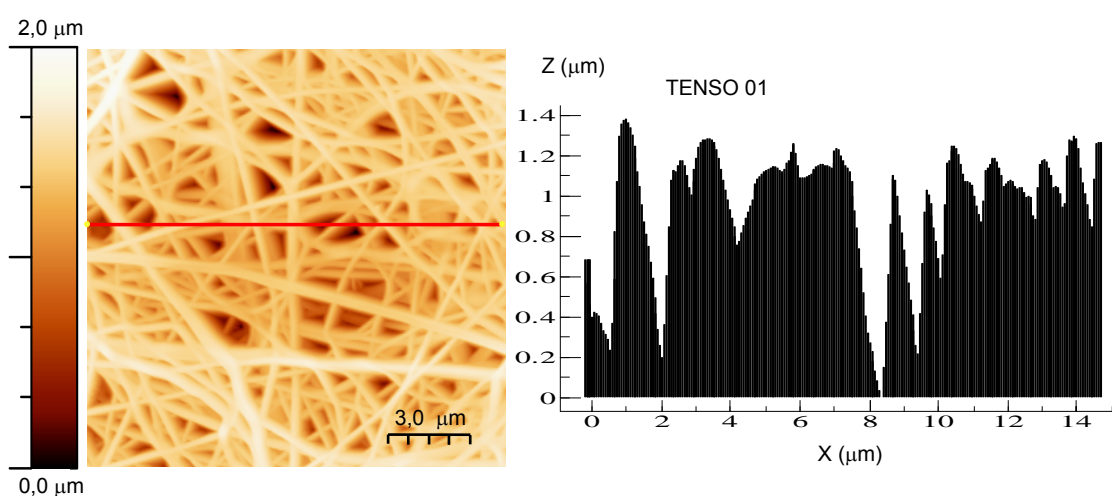


Figura IV.1.57. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como TENSO 01. La línea roja indica el perfil seleccionado.

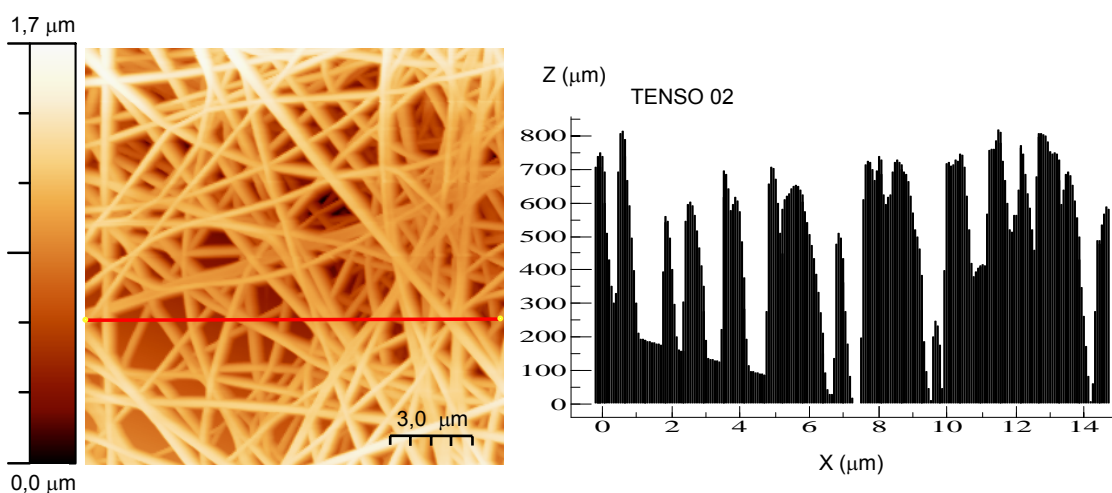


Figura IV.1.58. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como TENSO 02. La línea roja indica el perfil seleccionado.

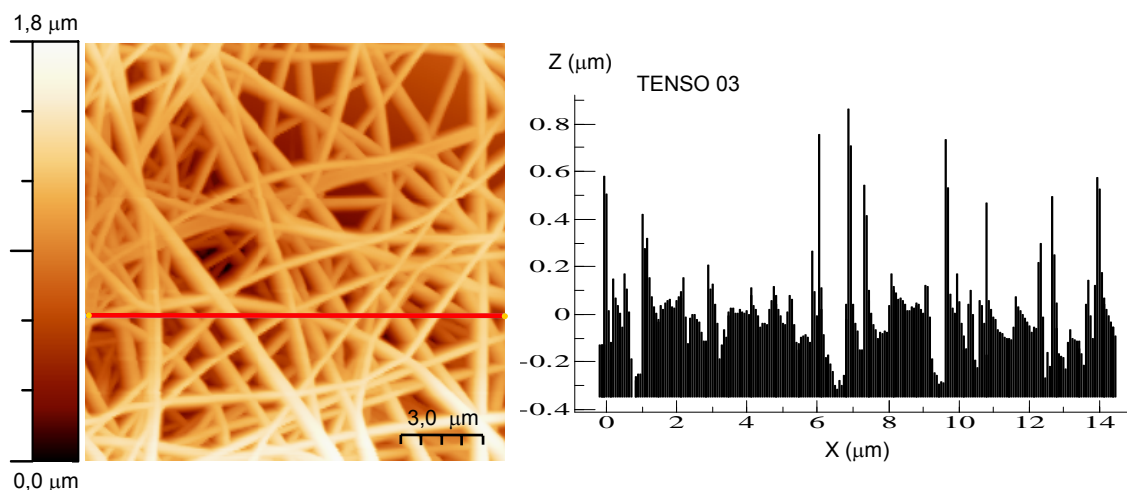


Figura IV.1.59. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como TENS0 03. La línea roja indica el perfil seleccionado.

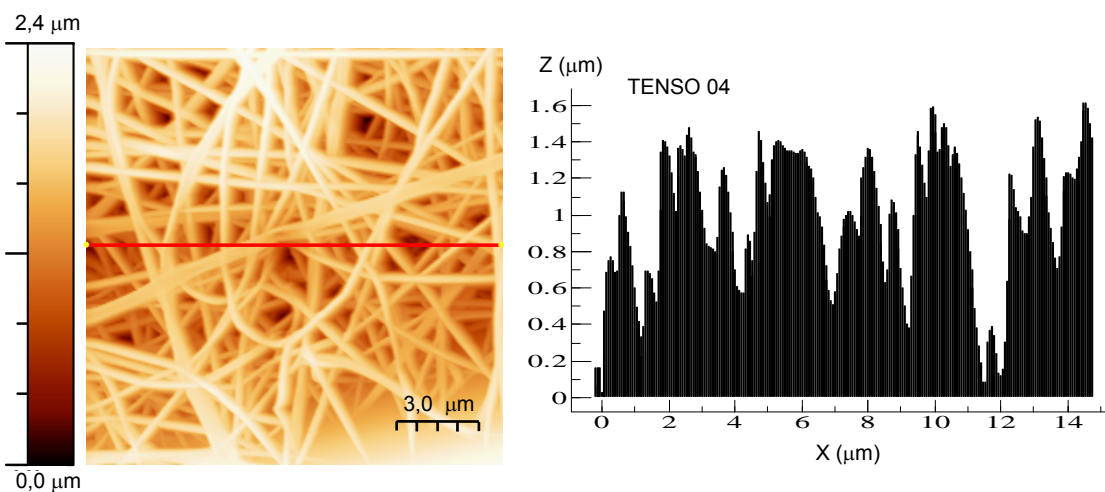


Figura IV.1.60. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como TENS0 04. La línea roja indica el perfil seleccionado.

El análisis mediante AFM no muestra grandes diferencias entre las cuatro muestras de la serie, ni siquiera entre las dos primeras y las dos últimas, las imágenes son muy homogéneas y regulares, no se observan las imperfecciones detectadas en el estudio de las muestras mediante SEM. Sólo comentar en cuanto al perfil de rugosidades, que en el caso de la muestra TENS0 03 las nanofibras son muy finas y bien perfiladas, corroborando las conclusiones extraídas en el análisis mediante SEM.

Para finalizar la caracterización mediante AFM, en la tabla siguiente se recogen a modo de resumen los datos de rugosidad media RMS, para cada una de las cuatro muestras estudiadas:

Ref.	σ (mS/cm)	Rugosidad media RMS (nm)
TENSO 01	0,125	243,6
TENSO 02	0,250	269,4
TENSO 03	0,375	319,7
TENSO 04	0,500	352,9

Tabla IV.1.28.- Evolución de la rugosidad media de la superficie de los velos de nanofibras en función de la cantidad de aditivo adicionado a la disolución precursora.

Los datos recogidos en la *Tabla IV.1.28*, muestran que la rugosidad media de la muestra aumenta a medida que se aumenta la cantidad de tensoactivo adicionado. Esto se corresponde con la disminución del diámetro de las nanofibras y con la desaparición de los agregados de mayor tamaño, los cuales sólo aparecen en las dos primeras muestras TENSO 01 y TENSO 02. Sin embargo, esto es así porque se han analizado en los velos zonas de nanofibras y no zonas en la que aparecía una microgota de polímero disuelto. Entre TENSO 03 y TENSO 04 no existen diferencias significativas de rugosidad.

1.2.3.3. Conclusiones parciales.

A partir de los datos expuestos, se extraen una serie de conclusiones parciales las cuales van a permitir tomar la decisión de si se añade tensoactivo catiónico o no a la disolución precursora durante el resto de pruebas, en las que se llevará a cabo la optimización de los parámetros relacionados con el propio proceso de electrohilatura.

La influencia de la adición de tensoactivo sobre los parámetros de la disolución se refleja especialmente en el ángulo de contacto de la disolución, el cual disminuye de forma progresiva, al aumentar la cantidad de tensoactivo, llegando a valores por debajo de los 90 grados, lo que significa que la disolución moja el substrato colector.

Por otro lado, la influencia de la adición de tensoactivo a la disolución precursora sobre los velos de nanofibras electrohilados, queda evidenciada con los resultados obtenidos a partir de la caracterización de dichos velos. A modo de resumen, puede decirse que la adición de tensoactivo permite la obtención de nanofibras muy uniformes y de menores diámetros, entre los 100 y los 300 nm, hecho que hasta el momento aún no se había conseguido con ninguno de los velos electrohilados. En contraposición a este hecho, cabe señalar que junto con las zonas del velo en las que las nanofibras presentan una morfología perfecta, aparecen microgotas de polímero que disuelven las nanofibras sobre las que caen, como consecuencia del exceso de disolvente. Para explicar este fenómeno sería necesario estudiar con más detalle la influencia del tensoactivo, puesto que con los datos obtenidos resulta imposible. Como consecuencia de ello, se decide no adicionar tensoactivo al resto de las disoluciones a estudiar en el presente trabajo y se prevé mejorar los resultados obtenidos hasta la

fecha con la optimización de las variables del proceso de electrohilatura en el apartado IV.1.3.

1.2.4. Conclusiones parciales.

Los resultados obtenidos durante el proceso de optimización de las variables de la disolución precursora del velo de nanofibras; concentración de polímero, conductividad y adición de tensoactivo, conducen a las siguientes conclusiones parciales:

- Empezando por la cantidad de PVA que forma parte de la disolución precursora, se han estudiado 4 concentraciones entre el rango del 12% y el 15%, el cual se establece a partir de la bibliografía estudiada. [127]

El aumento progresivo de la concentración de polímero en la disolución, afecta notablemente a la viscosidad de la misma, la cual también aumenta de forma progresiva, mientras que la conductividad y el ángulo de contacto permanecen prácticamente invariables. Las variables relacionadas con el propio proceso de electrohilatura también se fijan como constantes, a partir de la bibliografía estudiada y algunas experiencias previas. En cuanto a la influencia de la concentración de PVA sobre los velos de nanofibras electrohilados, cabe señalar que la morfología de dichos velos mejora y los diámetros de las nanofibras disminuyen, a medida que aumenta la concentración de PVA en la disolución. No obstante, no se establece la disolución más concentrada del 15% como óptima, puesto que aunque los diámetros de las nanofibras son menores, vuelven a aparecer agujeros y zonas más claras con menos acumulación de nanofibras, probablemente debido al aumento de la viscosidad de la disolución.

Según lo expuesto, se establece como **concentración óptima de PVA el 14%**, manteniéndola constante para el resto de experiencias realizadas durante el presente trabajo de investigación.

- Una vez optimizada la concentración de polímero, se ha procedido al estudio de la influencia de adición de sales a la disolución precursora, o lo que es lo mismo, a establecer la conductividad adecuada para dicha disolución.

Por lo que respecta al efecto de la conductividad sobre el resto de parámetros de la disolución, se observa que el ángulo de contacto permanece inalterado, mientras que la viscosidad de la disolución se ve modificada ligeramente por la adición del ácido fosfórico, a pesar de que la concentración de PVA permanece constante. En cuanto a la influencia de la conductividad sobre los velos de nanofibras electrohilados, puede concluirse que existe una conductividad mínima necesaria a partir de la cual tiene lugar la correcta formación del velo. Esta conductividad mínima queda establecida por encima de los 2mS/cm y a partir de este valor, a medida que aumenta la conductividad de la disolución, el diámetro de

las nanofibras disminuye y la homogeneidad y morfología del velo mejora, además de obtenerse muestras más rugosas. No obstante, cabe señalar que esta disminución de diámetros y mejora general de la morfología del velo no es progresiva, sino que también se alcanza un óptimo entre los 4 y 5 mS/cm de conductividad.

Según lo expuesto se establece como **conductividad óptima de la disolución un valor que ronda los 4 mS/cm**, correspondiéndose con un volumen de ácido fosfórico de unos 2,4 mL, aunque el valor final de la conductividad, va a depender de la temperatura de la disolución.

- La última serie estudiada en la optimización de las variables de la disolución, permite establecer la decisión de si se añade tensoactivo catiónico o no a la disolución precursora, modificando la tensión superficial de la misma.

Con respecto a los parámetros de la disolución, tal y como cabía esperar, la adición de tensoactivo influye especialmente en el ángulo de contacto de la disolución, el cual disminuye de forma progresiva, al aumentar la cantidad de tensoactivo, alcanzándose valores por debajo de los 90 grados y permitiendo que la disolución moje el substrato colector.

Con la caracterización de los velos se extrae la conclusión de que la adición de tensoactivo permite la obtención de velos muy homogéneos y regulares con un enmarañado de nanofibras cuyo diámetro medio ronda los 200 nm. Sin embargo en contraposición a este hecho, se detectan junto a las zonas del velo, en las que las nanofibras presentan una morfología perfecta, microgotas de polímero que funden las nanofibras sobre las que caen, como consecuencia del exceso de disolvente. Con los resultados obtenidos no es posible establecer la concentración óptima de tensoactivo, por lo que se ha decidido **no adicionar tensoactivo al resto de las disoluciones a estudiar** en el presente trabajo y se prevé mejorar los resultados obtenidos con la optimización de las variables del proceso de electrohilatura: distancia entre electrodos y la velocidad de paso del substrato colector.

1.3. Optimización de las variables de proceso de electrohilatura.

Las variables que intervienen en el proceso de electrohilatura propiamente dicho son la intensidad del voltaje aplicado, la velocidad de alimentación de la disolución o flujo, la distancia entre electrodos, y la velocidad de paso del substrato colector. Las dos primeras variables están muy ligadas entre sí, puesto que para un voltaje determinado, existe una velocidad de alimentación óptima si se quiere garantizar la estabilidad del cono de Taylor. [193] Además cuando la velocidad de alimentación crece, hay un aumento evidente de la cantidad de disolución, lo que se traduce en que el disolvente

encontrará muchos problemas para evaporarse, depositándose sobre el colector de forma amalgamada y fusionada. Por ello, en el presente trabajo de investigación se opta por mantener fijas la intensidad del voltaje aplicado y la velocidad de alimentación de la disolución, ya que ambas variables están bastante delimitadas para cada polímero y su variabilidad influye notablemente en la no formación de los conos de Taylor. [194]

La optimización de las variables del proceso de electrohilatura se centrará por tanto, en las otras dos; distancia entre electrodos y la velocidad de paso del sustrato colector, ambas variables permitirán modificar la morfología general de los velos de nanofibras y más concretamente los diámetros de las nanofibras y la masa laminar de los velos, sin afectar demasiado la calidad final de los mismos.

1.3.1. Influencia de la distancia entre electrodos.

En la exposición del presente apartado se estudia la influencia de la distancia entre electrodos establecida en el proceso de electrohilatura, manteniendo fijas las variables de la disolución, optimizadas en los apartados anteriores, y el resto de variables que intervienen en el proceso de electrohilatura, como son la intensidad del voltaje aplicado, la velocidad de alimentación de la disolución y la velocidad de paso del sustrato colector.[195]

La separación entre electrodos debe ser lo suficientemente corta como para generar corriente entre ambos y permitir que las nanofibras se depositen en el sustrato colector, pero al mismo tiempo deben estar lo suficientemente separados, para que se evapore el agua que forma parte de las nanofibras de PVA electrohiladas. Es necesaria por tanto, una distancia mínima a partir de la cual, si se va incrementando, se obtendrán nanofibras de diámetros más finos, hasta alcanzar la distancia en la que se rompe el campo eléctrico entre los dos electrodos y los filamentos dejan de fluir. [29]

En la bibliografía estudiada se encuentran referencias que trabajan con un rango de distancias entre electrodos para el PVA, desde 8 cm hasta 15 cm, algunas de ellas optimizan el proceso en 12 cm. [124, 196]

Según lo expuesto y teniendo en cuenta el peso molecular del PVA con el que se está trabajando, se escogen cuatro distancias entre 9 y 12 cm, siendo 10 y 11 cm las distancias intermedias, con las que se va a estudiar la influencia de la distancia entre electrodos.

1.3.1.1. Disolución precursora y proceso de electrohilatura.

Durante la primera parte de exposición de resultados, se han ido optimizando y fijando las diferentes variables que intervienen en la disolución precursora del velo de nanofibras, como son la concentración, la conductividad, variable ligada a la cantidad de ácido fosfórico aditivada a la disolución, la cantidad de tensoactivo y la temperatura, las cuales van a predeterminar la viscosidad de la disolución y la tensión superficial de la misma.

En la siguiente *Tabla.IV.1.29*, se recogen a modo de resumen los valores de las variables indicadas para cada una de las distancias entre electrodos con las que se va a trabajar. Los valores de las variables correspondientes a la disolución precursora coinciden para cada una de las experiencias detalladas, en las que sólo se modifica la distancia entre electrodos, puesto que se trabaja en todas ellas con distintas fracciones de la misma disolución.

Ref.	DEE 01	DEE 02	DEE 03	DEE 04
Distancia (cm)	9	10	11	12
[] (%)	14			
σ (mS/cm)	3,3			
Aditivo (mL H₃PO₄)	2,0			
Tensoactivo (g)	---			
μ (cps)	μ	980,6		
	SD	25,43		
θ (°)	110,88			
T^a disolución (°C)	23,2			

Tabla IV.1.29.- Parámetros de la disolución precursora, para las cuatro distancias entre electrodos preestablecidas.

En cuanto a las variables ligadas al proceso de electrohilatura propiamente dicho, se exponen en la tabla siguiente para cada una de las distancias entre electrodos, con las que se va a estudiar el proceso de formación de los velos de nanofibras.

Ref.	DEE 01	DEE 02	DEE 03	DEE 04
Distancia (cm)	9	10	11	12
Tª ambiente (°C)	25,6	25,4	25,4	26,0
Humedad Relativa (%)	40	39	39	41
V (kV)	46,0	48,0	51,6	56,5
I (A)	0,130			
Flujo	2,5			
v (Hz)	5			

Tabla IV.1.30.- Parámetros del proceso de electrohilatura, para las cuatro distancias entre electrodos preestablecidas.

Al igual que en las experiencias anteriores, se recogen los datos de las condiciones ambientales de humedad y temperatura. La temperatura y humedad de la sala donde se encuentra ubicado el equipo de electrohilatura están controladas y establecidas en $20 \pm 2^\circ\text{C}$ y $40 \pm 5\%$ HR. Sin embargo, las variables de temperatura y humedad recogidas en la *Tabla IV.1.30*, difieren ligeramente de los datos de consigna, puesto que están medidos en el interior de la cámara del proceso de electrohilatura y se ven modificadas por la influencia del propio proceso.

Ya se ha comentado que se dejan fijas la intensidad del voltaje aplicado, la velocidad de alimentación de la disolución o flujo y la velocidad de paso del sustrato colector.

En cuanto al voltaje, cabe señalar que viene dado por el equipo y va a sufrir fluctuaciones ligadas al propio proceso de formación de las nanofibras, puesto para salvar las diferentes distancias entre electrodos es necesario, a medida que aumenta dicha distancia, aumentar el voltaje o potencial aplicado para una intensidad fija, tal y como se muestra en la siguiente figura.

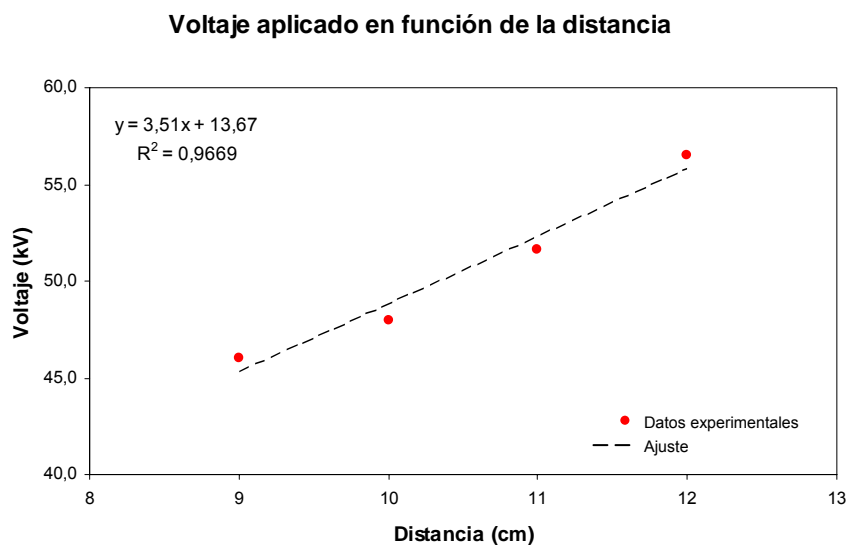


Figura IV.1.61. Representación gráfica del voltaje aplicado en función de la distancia entre electrodos.

En la *Figura IV.1.61*, se representa el voltaje aplicado en función de la distancia entre electrodos y el ajuste de los datos experimentales da lugar a una recta con un coeficiente de regresión de 0,97.

1.3.1.2. Efecto de la distancia entre electrodos sobre los parámetros de las nanofibras.

Tras exponer los valores de las diferentes variables que intervienen, tanto en lo que se refiere a la disolución precursora, como al propio proceso de electrohilatura, para cada una de las distancias entre electrodos elegidas, se lleva a cabo el estudio de la influencia que este mismo parámetro ejerce sobre los velos de nanofibras electrohilados.

Para ello se realiza una exhaustiva labor de caracterización de los mismos, tal y como se ha hecho en el apartado de optimización de parámetros de la disolución precursora.

1.3.1.2.1. Caracterización de los velos de nanofibras.

La caracterización de los velos de nanofibras electrohilados, a partir de las variables ya definidas y expuestas, se efectúa determinando en primer lugar la masa laminar depositada y su cristalinidad, esta última propiedad haciendo uso de la calorimetría diferencial de barrido (DSC). En segunda instancia, se analiza y estudia la morfología y superficie del velo mediante el uso de técnicas microscópicas; microscopía electrónica de barrido (SEM), con la que se lleva a cabo la detección e identificación de las imperfecciones, regularidad, homogeneidad y distribución de las nanofibras, así como la medida de los diámetros de las nanofibras que conforman cada uno de los velos. Para finalizar y siguiendo con la caracterización microscópica, se hace uso de la

microscopía de fuerza atómica (AFM), con la que se analiza la rugosidad de la superficie.

a) Caracterización de la masa depositada.

La caracterización de la masa ofrece información al respecto de la cantidad de polímero depositado en forma de nanofibras enmarañadas. Los datos de la masa laminar, así como la dispersión en la medida de la misma, se recogen en la tabla siguiente para las cuatro distancias entre electrodos objeto de estudio. Esta información también se representa gráficamente en la *Figura IV.1.62*, puesto que la masa del velo, es un parámetro que está ofreciendo información indirectamente de la morfología del mismo.

Ref.	Distancia (cm)	Masa laminar (g/m ²)	
		m	SD
DEE 01	9	4,60	0,96
DEE 02	10	3,84	0,57
DEE 03	11	4,73	0,87
DEE 04	12	4,58	0,78

Tabla IV.1.31. - Evolución de la masa depositada en función de la distancia entre electrodos.

Si se observan los datos de dispersión en la medida, podría decirse que la muestra más homogénea es la DEE 02, correspondiente a una separación entre electrodos de 10 cm.

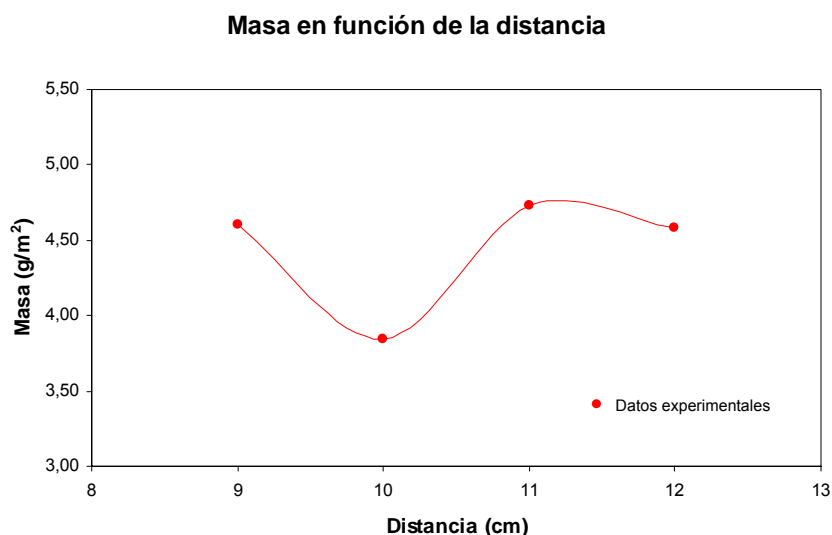


Figura IV.1.62. Representación gráfica de la masa del velo electrohilado en función de la distancia entre electrodos.

Analizando con detenimiento la representación gráfica de la masa en función de la distancia entre electrodos, se extrae la conclusión de que entran en juego otro tipo de variables (diámetros de las nanofibras, agregados de polímero, etc), para poder explicar la tendencia seguida, puesto que disminuye primeramente para aumentar luego ligeramente, a medida que se incrementa la distancia entre electrodos. Se necesita por tanto, continuar con la caracterización para establecer afirmaciones concluyentes.

b) Caracterización térmica.

La caracterización térmica de los velos se realiza para conocer la cristalinidad de los mismos y como ésta se ve modificada con la variación de la distancia entre electrodos.

Como podrá corroborarse en la exposición de resultados del presente apartado, la distancia entre electrodos es una de las variables responsables de la modificación de la cristalinidad del polímero, que conforma los velos electrohilados.

En la *Figura IV.1.63*, se muestran las curvas calorimétricas DSC de los velos electrohilados, para cada una de las distancias entre electrodos seleccionadas.

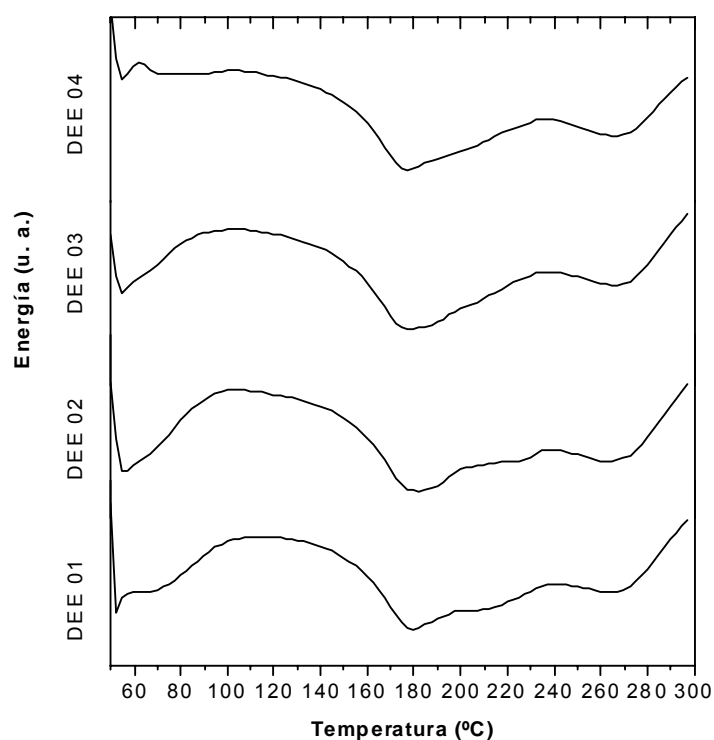


Figura IV.1.63. Curva calorimétrica DSC para los velos de nanofibras referenciados DEE 01, DEE 02, DEE 03 y DEE 04.

En la tabla siguiente se recogen los datos del análisis térmico para cada distancia entre electrodos seleccionada, en los que se incluyen además de la cristalinidad, el punto de fusión y la entalpía.

<i>Ref.</i>	<i>Distancia (cm)</i>	<i>T^a fusión (°C)</i>	<i>Entalpía (J·g⁻¹)</i>	<i>Cristalinidad (%)</i>
DEE 01	9	177,95	-24,18	15,60
DEE 02	10	177,44	-25,25	16,29
DEE 03	11	175,50	-24,60	15,87
DEE 04	12	174,25	-21,45	13,83

Tabla IV.1.32.- Variación de los parámetros calorimétricos de punto de fusión, entalpía y cristalinidad de los velos de nanofibras en función de la distancia entre electrodos.

El análisis de las curvas de DSC representadas en la *Figura IV.1.63*, refleja ligeras variaciones en el punto de fusión, el cual se va desplazando hacia temperaturas más bajas a medida que aumenta la distancia entre electrodos. También puede observarse, que la cristalinidad alcanza un máximo muy próximo a la muestra referenciada como DEE 02, en la que se ha trabajado con una distancia entre electrodos de 10 cm, para luego disminuir rápidamente conforme aumenta dicha distancia, tal y como puede verse en la representación gráfica de la siguiente figura adjunta.

Cristalinidad en función de la distancia

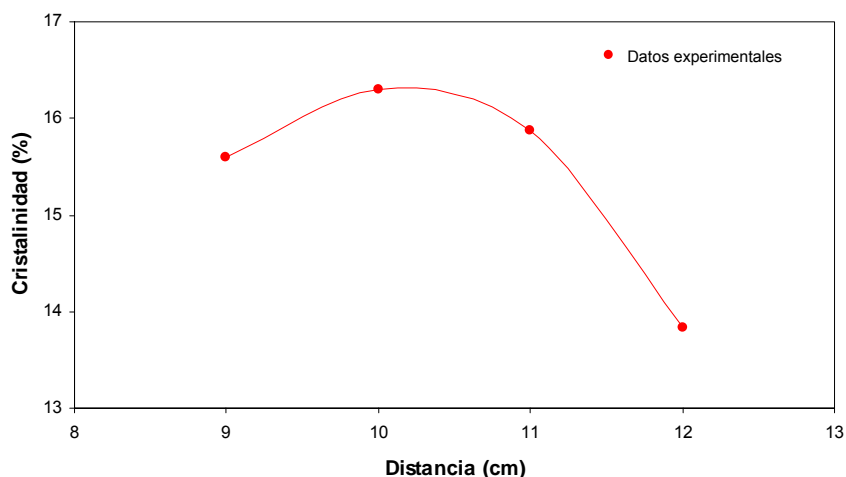


Figura IV.1.64. Representación gráfica de la cristalinidad del velo en función de la distancia entre electrodos.

El ajuste de los datos experimentales de la cristalinidad en función de la distancia entre electrodos, representado en la figura anterior, muestra que si se continuara aumentando la distancia entre electrodos, el polímero electrohilado sería 100% amorfo, carecería de cristalinidad.

c) Caracterización microscópica.

Mediante la caracterización microscópica se llevará a cabo el estudio de la morfología de los velos, la caracterización del diámetro de las nanofibras y la caracterización de la topografía y rugosidad de la superficie de los mismos.

Estudio de la morfología de los velos.

Continuando con la caracterización de los velos electrohilados, a diferentes distancias entre electrodos, se procede a exponer los resultados obtenidos durante el estudio de la morfología de dichos velos, realizado mediante microscopía electrónica de barrido o SEM. Para ello se analizan los velos de nanofibras a 80 y 2.400 aumentos. Las microfotografías de los velos a menos aumentos permiten analizar el conjunto del velo, su homogeneidad y morfología, identificando con mayor facilidad la presencia de agujeros y agregados de polímero.

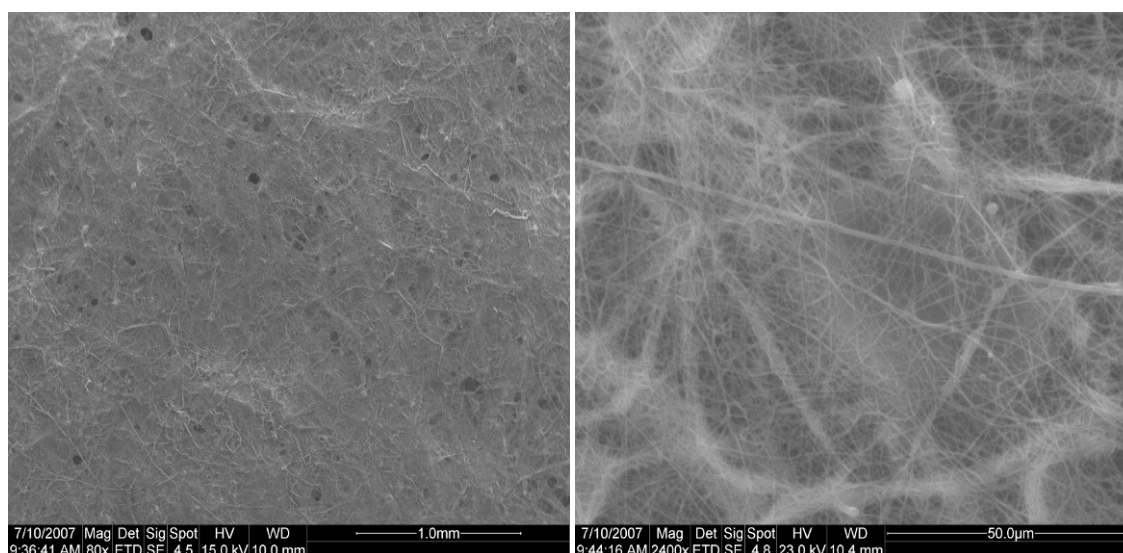


Figura IV.1.65. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como DEE 01, de izquierda a derecha, 80 y 2.400 aumentos.

Observando la figura anterior para la muestra referenciada DEE 01, pueden apreciarse a 80 aumentos pequeños agujeros en el velo o zonas con menos cantidad de nanofibras. En la microfotografía tomada a 2.400 aumentos, se observa un enmarañado de nanofibras bastante homogéneo, aunque cabe señalar la presencia de pequeños agregados de polímero y nanofibras de mayor tamaño.

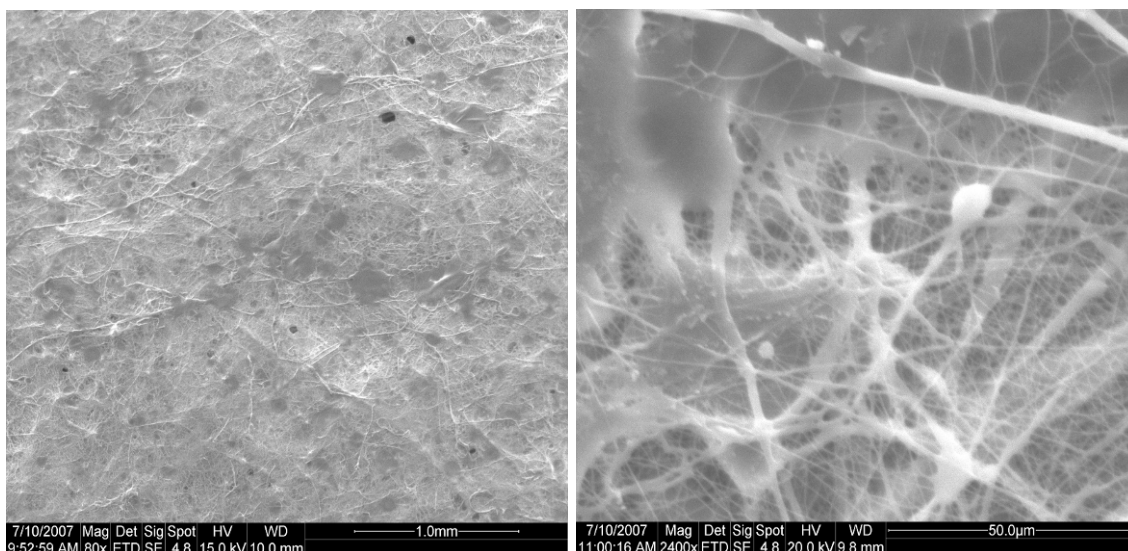


Figura IV.1.66. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como DEE 02, de izquierda a derecha, 80 y 2.400 aumentos.

En la *Figura IV.1.66*, se observa que al incrementar la distancia entre electrodos 1 cm más, desaparecen la mayor cantidad de pequeños agujeros o zonas más claras, sin embargo, se observan zonas en las que no hay nanofibras sino más bien gotas o agregados de polímero, los cuales se aprecian perfectamente en la microfotografía tomada a 2.400 aumentos, en la que pueden verse dichos agregados de polímero y fibras con exceso de disolvente.

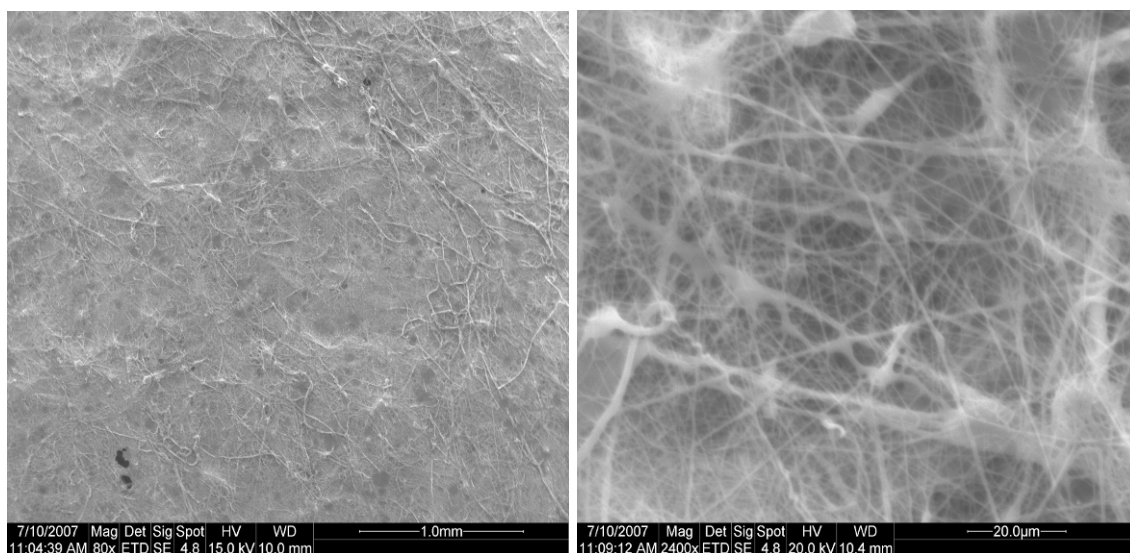


Figura IV.1.67. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como DEE 03, de izquierda a derecha, 80 y 2.400 aumentos.

Las microfotografías realizadas a la tercera muestra de la serie, referenciada DEE 03, revelan un velo más homogéneo que los anteriores, sin agujeros ni agregados de

polímero. Analizando la microfotografía realizada a 2.400 aumentos, se observan algunas nanofibras de mayor diámetro y pequeñas gotas de polímero.

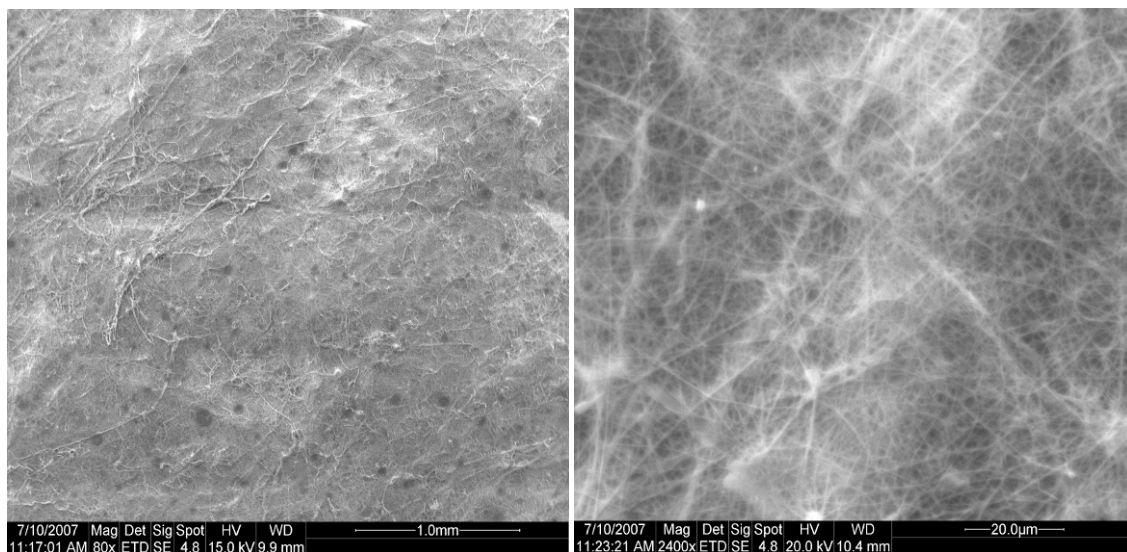


Figura IV.1.68. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como DEE 04, de izquierda a derecha, 80 y 2.400 aumentos.

La *Figura IV.1.68*, muestra un velo muy homogéneo y a 2.400 aumentos las nanofibras son más finas y se observan menos gotas de polímero y más pequeñas. No obstante, si se analiza con detalle la microfotografía realizada a 80 aumentos se aprecia que vuelven a aparecer algunos pequeños agujeros o zonas más.

Tras el análisis microscópico de las cuatro muestras, puede concluirse que el velo electrohilado con una separación de 10 cm DEE 02 está peor que el velo electrohilado a 9 cm DEE 01. Sin embargo, el velo electrohilado a 11 cm DEE 03, es un velo mucho mejor que el referenciado como DEE 02, pero muy similar al primer velo de la serie DEE 01, aunque no presenta zonas claras o agujeros. En cuanto al último velo de la serie, DEE 04, decir que aunque las fibras parecen más finas, vuelven a aparecer algunas zonas más claras en todo el velo.

Caracterización del diámetro de las Nanofibras.

Al igual que en el apartado de optimización de las variables de la disolución, la caracterización y medida del diámetro de las nanofibras se lleva a cabo mediante el uso de SEM, tomándose entre 15 y 20 medidas de los diámetros de las nanofibras en las microfotografías de los velos realizadas a 5.000 aumentos, evitando en la medida de lo posible las imperfecciones, agujeros y agregados de polímero.

En la siguiente tabla, se muestran los diámetros medios y su desviación estándar para cada una de las distancias entre electrodos estudiadas.

Ref.	Distancia (cm)	Diámetro medio (nm)	
		m	SD
DEE 01	9	330,56	127,04
DEE 02	10	415,25	221,53
DEE 03	11	402,47	217,38
DEE 04	12	325,01	129,12

Tabla IV.1.33.- Evolución del diámetro de las nanofibras en función de la distancia entre electrodos.

En los datos expuestos en la *Tabla IV.1.33*, se observa que los diámetros medios son más pequeños para las dos muestras en los extremos de la serie y ligeramente superiores para las dos muestras intermedias de la serie. No obstante, para estudiar con un poco más de detalle este parámetro, se han representado los histogramas de frecuencias para cada uno de los cuatro velos en las siguientes figuras.

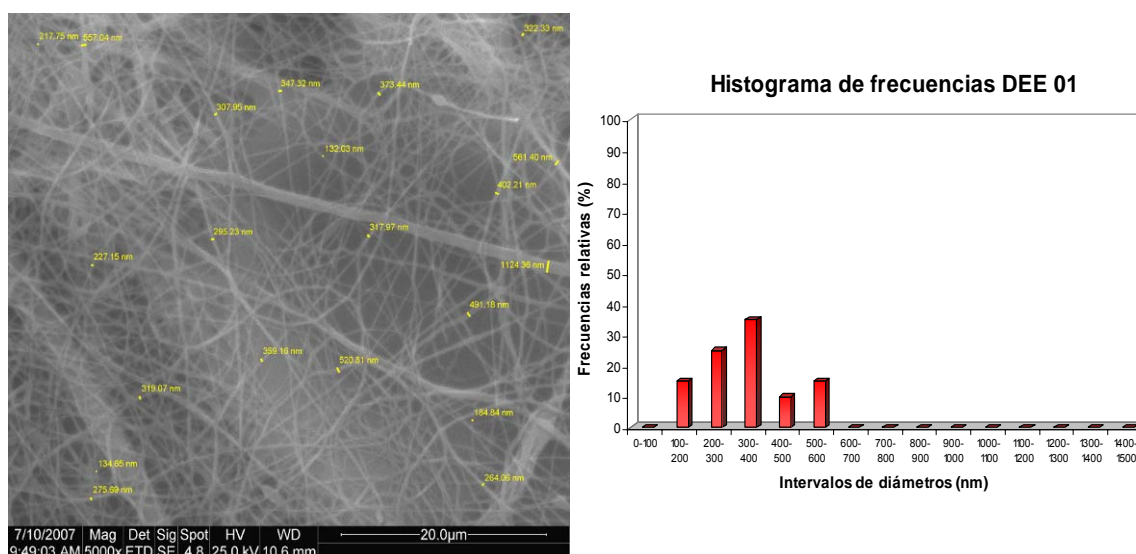


Figura IV.1.69. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como DEE 01, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5.000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.

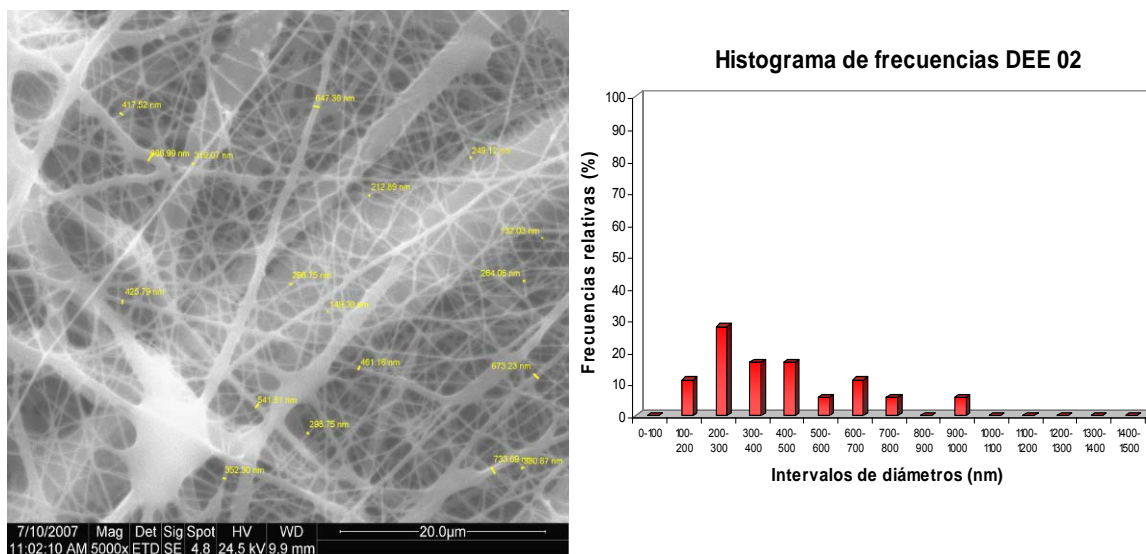


Figura IV.1.70. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como DEE 02, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5.000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.

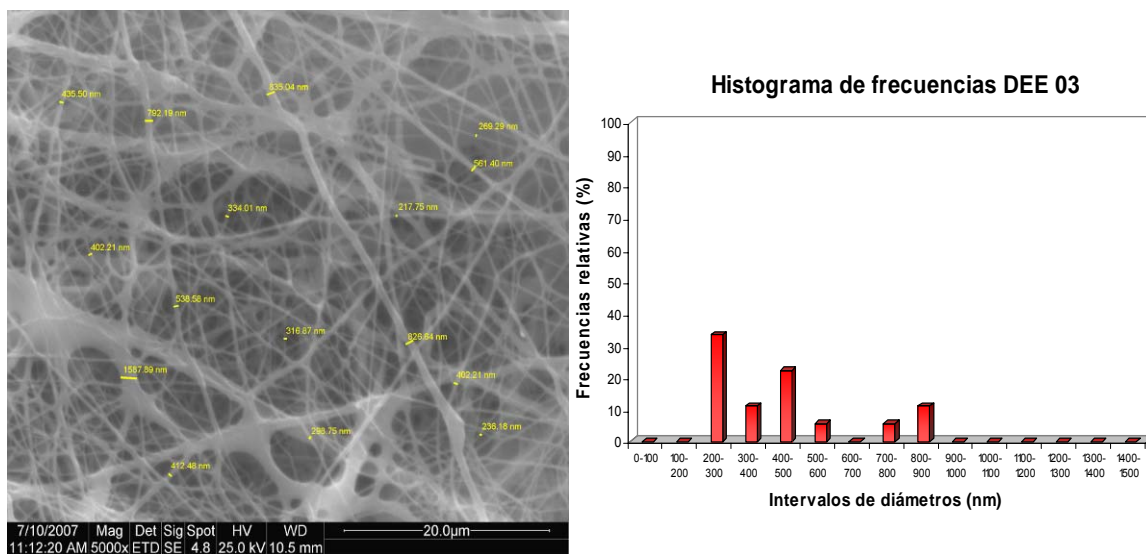


Figura IV.1.71. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como DEE 03, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5.000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.

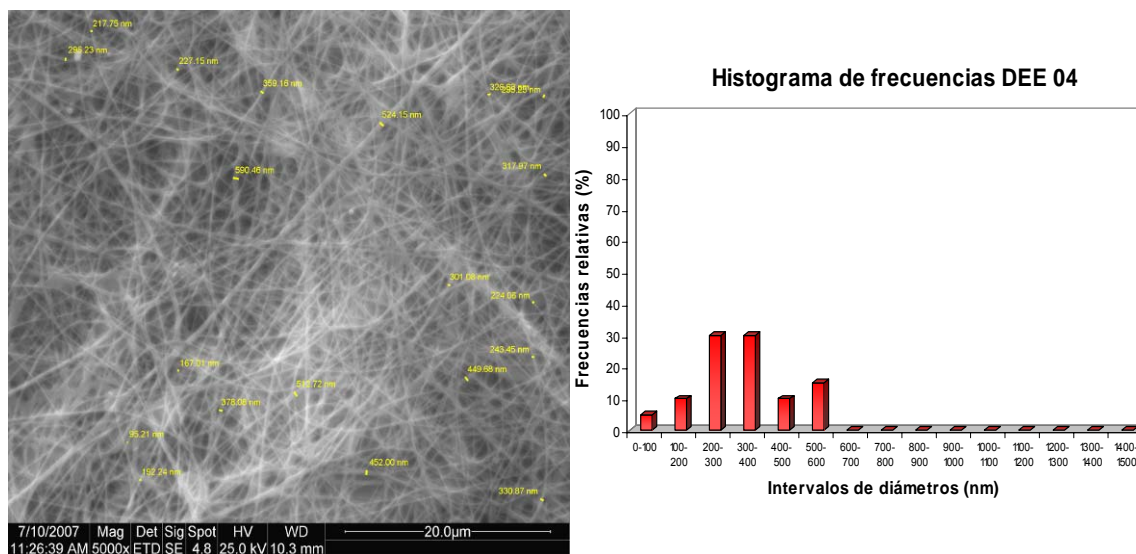


Figura IV.1.72. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como DEE 04, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5.000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.

La primera muestra de la serie, referenciada como DEE 01, presenta diámetros pequeños, puesto que la mayoría de los diámetros están por debajo de los 400 nm. No obstante, en su contra cabe destacar que es un velo muy fino, puesto que se observa una concentración de nanofibras muy pobre y además, bajo el velo pueden verse las fibras de mayor tamaño correspondientes al sustrato colector de PP. En cuanto al segundo velo de la serie DEE 02, decir que los diámetros han aumentado considerablemente y se observan fibras con diámetros de casi todos los tamaños desde los 100 nm hasta los 1.000 nm, además de aparecer agregados de polímero. Al igual que la muestra anterior, se trata de un velo muy fino ya que se ven perfectamente tras él, las fibras que forman parte del sustrato colector. Estableciendo la distancia entre electrodos de 11 cm se obtiene la tercera muestra de la serie DEE 03, en la que mejora en gran medida la morfología general del velo puesto que el enmarañado de las nanofibras es homogéneo y no deja ver las fibras que conforma el sustrato colector. En cuanto a los diámetros, se observa que la mayoría de ellos están por debajo de los 600 nm, aunque aún aparecen pequeños agregados de polímero. Finalmente, la última muestra de la serie presenta un entramado de nanofibras muy bueno y los diámetros de todas las nanofibras medidas están por debajo de los 600 nm. No se observa ningún agregado de polímero.

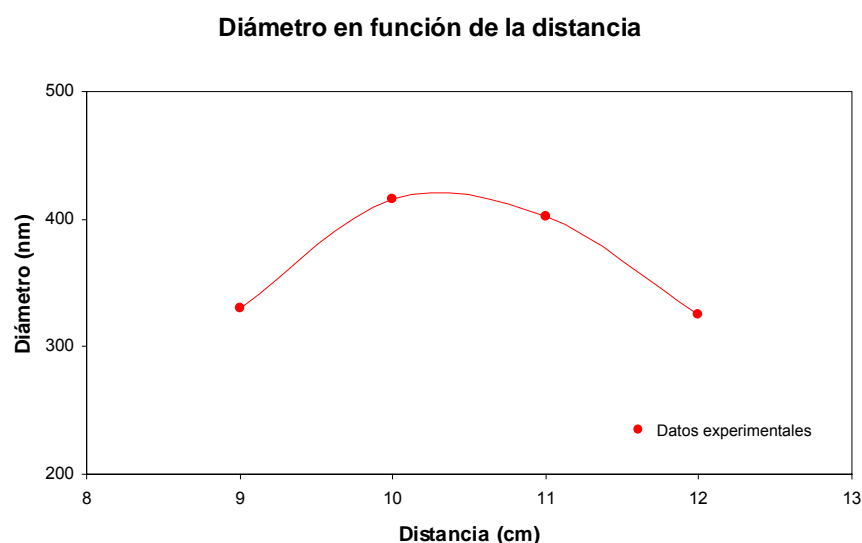


Figura IV.1.73. Representación gráfica de los diámetros medios de las nanofibras en función de la distancia entre electrodos.

Observando la *Figura IV.1.73*, se extraen de forma resumida los mismos comentarios señalados al exponer los resultados la *Tabla IV.1.33*. Los valores medios de los diámetros para esta serie, no dan demasiada información real ya que los dos primeros velos de la serie se han formado con una concentración de nanofibras muy baja, son velos muy finos. El aumento de la masa laminar en la muestra referenciada DEE 02 es debida a la presencia de nanofibras de mayor tamaño y a la gran cantidad de agregados de polímero.

Caracterización de la topografía y rugosidad de la superficie de los velos de nanofibras.

La segunda parte de la caracterización microscópica se lleva a cabo mediante AFM; esta técnica de análisis completa la información obtenida a partir de SEM, permitiendo el estudio de la topografía y rugosidad de la superficie de los velos de nanofibras. El perfil de rugosidades se selecciona evitando en la medida de lo posible las imperfecciones, ya sean agujeros o macroagregados de polímero.

En las *Figuras IV.1.74-77*, se muestran la escala topográfica, las imágenes de la superficie en dos dimensiones y el perfil de rugosidades seleccionado, para las muestras DEE 01, DEE 02, DEE 03 y DEE 04, respectivamente.

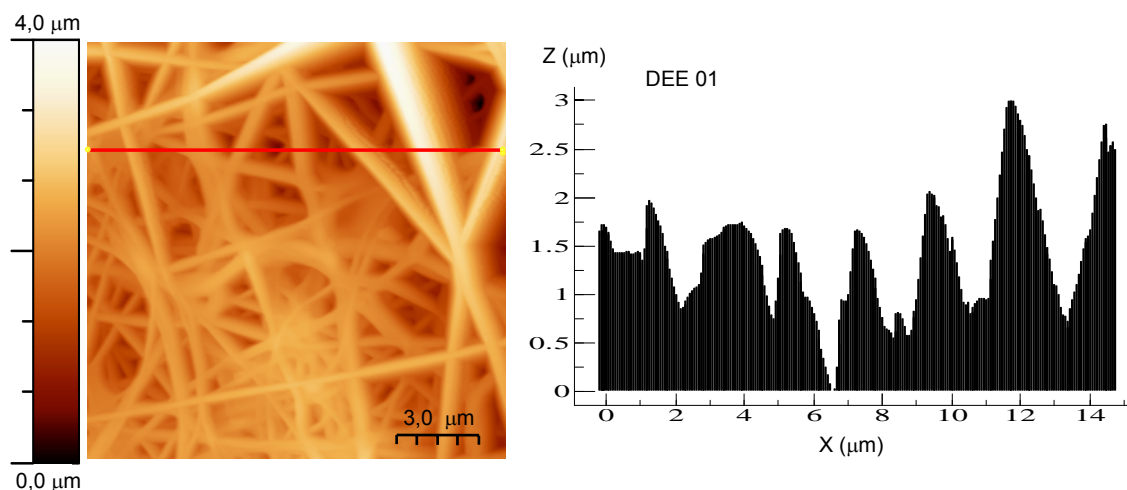


Figura IV.1.74. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como DEE 01. La línea roja indica el perfil seleccionado.

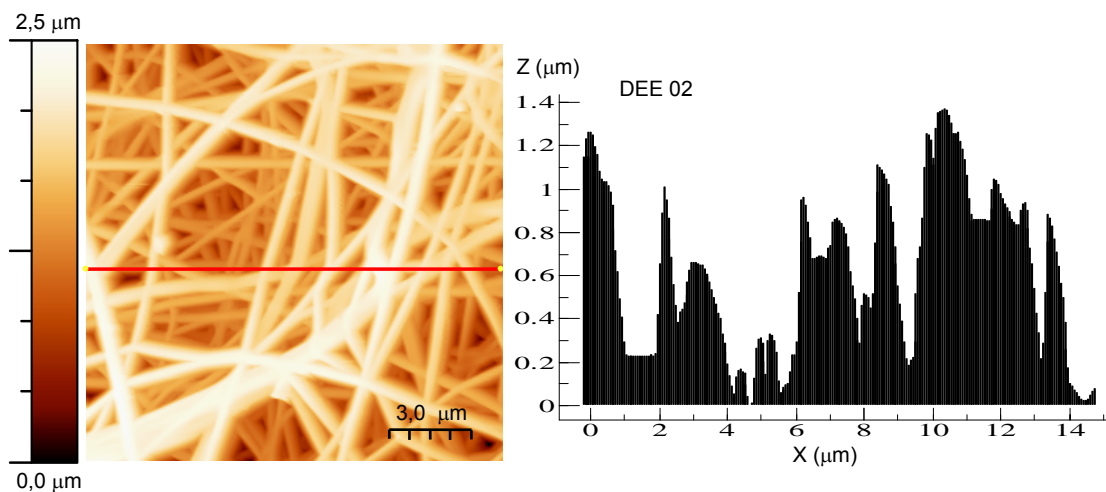


Figura IV.1.75. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como DEE 02. La línea roja indica el perfil seleccionado.

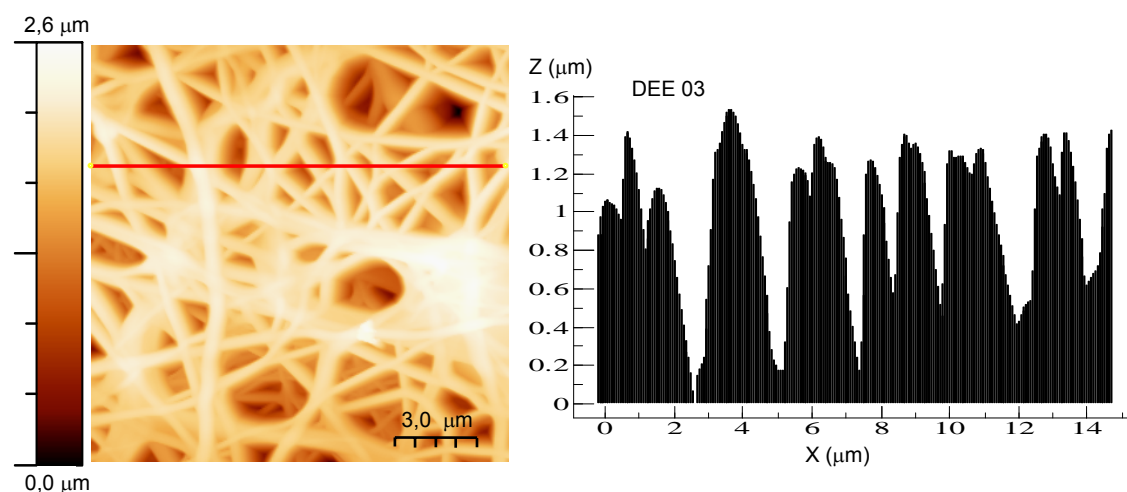


Figura IV.1.76. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como DEE 03. La línea roja indica el perfil seleccionado.

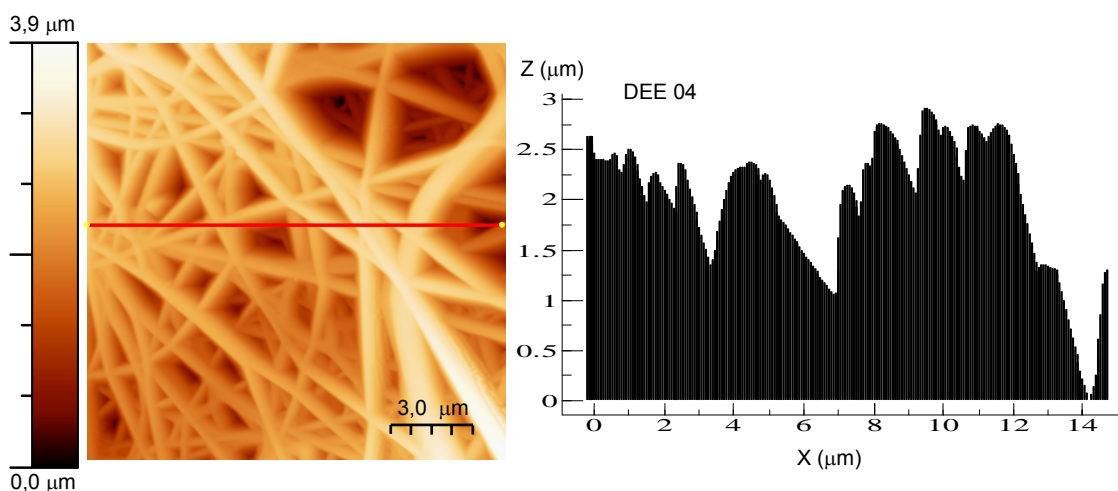


Figura IV.1.77. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como DEE 04. La línea roja indica el perfil seleccionado.

El análisis mediante AFM no aporta mucha más información de la que se ha extraído con el análisis y estudio de las microfotografías realizadas a diferentes aumentos con SEM. En las dos primeras muestras, DEE 01 y DEE 02, no se aprecia la finura del velo, sin embargo el perfil de rugosidades sí que muestra los huecos o agujeros comentados, así como la fusión o agregación de algunas nanofibras, sobre todo en la primera muestra de la serie referenciada como DEE 01. La tercera muestra de la serie parece ser la más regular y la cuarta muestra, referenciada DEE 04, presenta en la parte superior derecha de la imagen de AFM en 2D un agujero importante, en contraste con el resto de la imagen que es bastante tupida y homogénea.

Para finalizar la caracterización mediante AFM, en la tabla siguiente se recogen a modo de resumen los datos de rugosidad media RMS, para cada una de las cuatro muestras estudiadas:

Ref.	Distancia (cm)	Rugosidad media RMS (nm)
DEE 01	9	498,4
DEE 02	10	393,5
DEE 03	11	407,4
DEE 04	12	623,7

Tabla IV.1.34.- Evolución de la rugosidad media de la superficie de los velos de nanofibras en función de la distancia entre electrodos.

Los datos recogidos en la Tabla IV.1.34, muestran valores algo dispares pero todos ellos se pueden argumentar. En el caso de la primera muestra, aunque el velo es fino, conformado con poca concentración de nanofibras, las zonas analizadas muestran una rugosidad importante puesto que las nanofibras presentan diámetros medios más finos que las muestras DEE02 y DEE 03. En el caso de la segunda muestra, ya se ha

comentado que presenta gran cantidad de agregados de polímero, lo que hace que disminuya la rugosidad. La tercera muestra de la serie, aunque es bastante homogénea, está conformada por nanofibras de diámetros mayores que la última muestra de la serie, que como ya se ha comentado, es la muestra con el diámetro de nanofibras más pequeño y más homogéneo.

1.3.1.3. Conclusiones parciales.

A partir de los datos expuestos, se extraen una serie de conclusiones parciales las cuales se centran en establecer la distancia entre electrodos que permita obtener un buen velo, en cuanto a regularidad y homogeneidad de la disposición de las nanofibras se refiere y además permita disminuir el diámetro medio de las nanofibras obtenidas. Para ello se ha considerado necesario revisar además los resultados obtenidos en los apartados de optimización de variables anteriores, en los que se detectan velos cuya regularidad y homogeneidad ya es muy buena.

Basándose en estas dos premisas y revisando los resultados obtenidos, se encuentra en que la muestra referenciada como DEE 04 es muy similar a la muestra referenciada como VH_3PO_4 03, ambas presentan velos muy buenos en cuanto a regularidad y homogeneidad de la disposición de las nanofibras se refiere y ambas presentan diámetros similares; en el caso de la muestra referenciada como VH_3PO_4 03, el diámetro medio es 325,36 con una dispersión de 165,84 (*Tabla IV.1.20*) y la muestra referenciada DEE 04, presenta un diámetro medio de 325,01 con una dispersión de 129,12 (*Tabla IV.1.33*). Si se continúa con el análisis comparativo de ambas muestras (ver *Tabla IV.1.35*), se observa que difieren sustancialmente en la conductividad, en la distancia entre electrodos y consecuentemente en el voltaje. Según lo expuesto, se concluye que posiblemente con la misma conductividad que la muestra VH_3PO_4 03 y la distancia entre electrodos de 12 cm se consiga disminuir el diámetro medio de las nanofibras que conforman el velo electrohilado.

Ref.	σ (mS/cm)	V (kV)	I (A)	D (cm)	[]	Flujo	v (Hz)
DEE 04	3,3	56,5	0,130	12	14	2,5	5
VH_3PO_4 03	3,98	50,0	0,125	11			

Tabla IV.1.35.- Tabla comparativa de las variables de proceso para las muestras referenciadas DEE 04 y VH_3PO_4 03.

Sin embargo, para continuar con la optimización de la última variable del proceso; *la velocidad de paso del sustrato colector*, se prefiere mantener la distancia de 11 cm ya que se trabaja a un potencial menor y como se ha expuesto, si se ajusta correctamente la conductividad, se consiguen diámetros de las nanofibras idénticos a los obtenidos con la muestra DEE 04, además de evitar introducir una variable diferenciadora más para esta última tanda de resultados.

1.3.2. Influencia de la velocidad.

La velocidad de paso del substrato colector, es la última variable del proceso de electrohilatura a estudiar y optimizar. En el presente apartado se exponen los resultados de la caracterización de los velos de nanofibras obtenidos modificando dicha variable. Es lógico pensar que la modificación de esta variable va a influir principalmente en la cantidad de nanofibras depositadas en forma de velo sobre el substrato colector, o lo que es lo mismo, en la masa laminar de dicho velo y que a priori podría probarse un amplio rango de velocidades de paso. [19]

Sin embargo, es necesario acotar el rango de variabilidad por debajo de una velocidad mínima, a partir de la cual se acumula un exceso de disolvente en el propio velo, como consecuencia de la elevada concentración de nanofibras depositas sobre la misma superficie del substrato colector, que impide la correcta formación de las nanofibras de forma definida y bien perfilada, provocando la fusión entre ellas y dando lugar a un velo con agregados de polímero. [69, 197]

Según lo expuesto y teniendo en cuenta los resultados obtenidos y estudiados hasta el momento, se establece un rango de velocidad de paso del substrato colector entre 5 y 12,5 Hz, siendo los puntos intermedios 7,5 Hz y 12,5 Hz.

1.3.2.1. Disolución precursora y proceso.

En la tabla siguiente, *Tabla IV.1.36*, se recogen los valores de las variables que caracterizan la disolución precursora del velo de nanofibras, las cuales ya han sido estudiadas y optimizadas en los apartados anteriores: concentración, conductividad, viscosidad y ángulo de contacto, la temperatura de la disolución viene determinada por las condiciones ambientales de la sala en la que se prepara. Dichas variables se mantienen fijas para cada uno de los cuatro velos electrohilados en esta serie, en la que sólo se modifica la velocidad de paso el substrato colector, procesando la misma disolución de partida en las cuatro experiencias.

Ref.	VPSC 01	VPSC 02	VPSC 03	VPSC 04
v (Hz)	5,0	7,5	10,0	12,5
[] (%)	14			
σ (mS/cm)	3,7			
Aditivo (mL H₃PO₄)	2,2			
Tensoactivo (g)	---			
μ (cps)	μ	887,3		
	SD	35,84		
θ (°)	110,52			
T^a disolución (°C)	24,9			

Tabla IV.1.36. - *Parámetros de la disolución precursora, para las cuatro velocidades de paso del sustrato colector preestablecidas.*

Las variables ligadas al proceso de electrohilatura; voltaje, intensidad, flujo o velocidad de alimentación de la disolución y la distancia entre electrodos, se exponen en la *Tabla IV.1.37*, para cada una de las velocidades de paso del sustrato colector estudiadas.

En cuanto a las condiciones ambientales de humedad y temperatura. La temperatura y humedad de la sala dónde se encuentra ubicado el equipo de electrohilatura están controladas y establecidas en $20 \pm 2^\circ\text{C}$ y $40 \pm 5\%$ HR. Sin embargo, las variables de temperatura y humedad recogidas en la *Tabla IV.1.37*, difieren ligeramente de los datos de consigna, puesto que están medidos en el interior de la cámara del proceso de electrohilatura y se ven modificadas por la influencia del propio proceso.

Ref.	VPSC 01	VPSC 02	VPSC 03	VPSC 04
V (Hz)	5,0	7,5	10,0	12,5
Tª ambiente (°C)	26,4	26,6	26,4	26,3
Humedad Relativa (%)	43	43	45	42
V (kV)	53,5	53,1	52,2	52,1
I (A)	0,130			
Flujo	2,5			
Distancia (cm)	11			

Tabla IV.1.37.- Parámetros del proceso de electrohilatura, para las cuatro velocidades de paso del sustrato colector preestablecidas.

En los datos expuestos en la tabla anterior se observa que existe una pequeña variabilidad en el voltaje aplicado, debida a las fluctuaciones del proceso de electrohilatura, disminuyendo ligeramente con el aumento de la velocidad de paso del sustrato colector, tal y como muestra la siguiente figura.

Voltaje aplicado en función de la velocidad

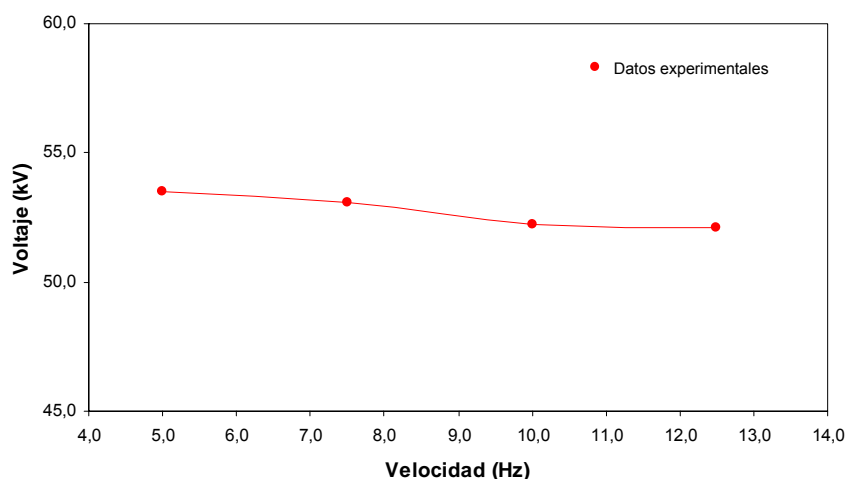


Figura IV.1.78. Representación gráfica del voltaje aplicado en función de la velocidad de paso del sustrato colector.

En vista de los resultados expuestos puede afirmarse que el voltaje aplicado es prácticamente constante en todas las experiencias desarrolladas, a diferentes velocidades de paso del sustrato colector.

1.3.2.2. Efecto de la velocidad sobre los parámetros de las nanofibras.

En el presente apartado se lleva a cabo el estudio de la influencia que la velocidad de paso del sustrato colector ejerce sobre los velos de nanofibras electrohilados. Para ello se realiza la caracterización de los mismos, tal y como se ha venido haciendo hasta el momento, estudiando la masa laminar, la cristalinidad, su morfología y el diámetro de las nanofibras mediante SEM, así como la rugosidad de la superficie mediante AFM.

1.3.2.2.1. Caracterización de los velos de nanofibras.

a) Caracterización de la masa depositada.

La caracterización de la masa depositada sobre el sustrato colector en forma de velo de nanofibras, es uno de los parámetros que más afectado se va a ver con la modificación de la velocidad de paso de dicho sustrato. Cuanto más rápido avance el sustrato colector, menor será la concentración de nanofibras depositadas sobre éste y por tanto menor será la masa laminar del velo.

Los datos de la masa laminar, así como la dispersión en la medida de la misma, se recogen en la tabla siguiente para las cuatro velocidades de paso del sustrato colector estudiadas. Esta información también se representa gráficamente en la *Figura IV.1.79*.

Ref.	v (Hz)	Masa laminar (g/m ²)	
		m	SD
VPSC 01	5,0	4,38	0,85
VPSC 02	7,5	2,03	0,47
VPSC 03	10,0	1,91	0,98
VPSC 04	12,5	1,45	0,79

Tabla IV.1.38.- Evolución de la masa depositada en función de la velocidad de paso del sustrato colector.

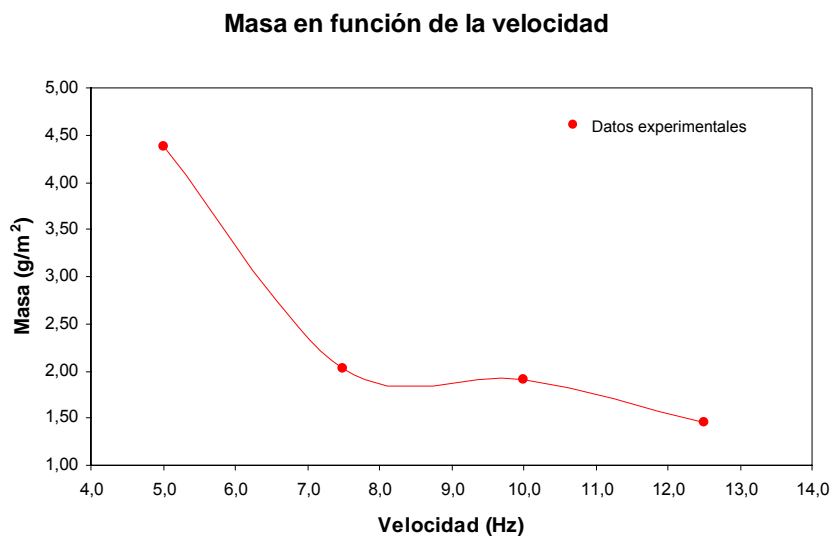


Figura IV.1.79. Representación gráfica de la masa del velo electrohilado en función de la velocidad de paso del sustrato colector.

En la *Figura IV.1.79*, se observa que la masa tiene una tendencia a disminuir con el aumento de la velocidad. La masa del velo electrohilado disminuye rápidamente con el aumento de la velocidad de 5,0 a 7,5 Hz, para permanecer más o menos constante entre 7,5 y 11,0 Hz. En el último tramo, la masa vuelve a disminuir pero de forma mucho más suave. Esto es debido a que llega un momento en que por muy rápido que vaya el sustrato colector, una pequeña cantidad de nanofibras quedarán adheridas siempre a él. Por otro lado, la explicación de que entre 7,5 y 11 Hz la masa permanezca prácticamente constante, puede ser debida a que los diámetros de las nanofibras van cambiando de tamaño, con lo que se recogen menos cantidad de nanofibras pero de mayor tamaño. Esto último se podrá constatar con la caracterización microscópica de barrido o SEM.

b) Caracterización térmica.

La caracterización térmica de los velos se realiza para conocer, además del punto de fusión de las nanofibras que conforman dichos velos, la cristalinidad de los mismos y como ésta se ve modificada con la variación de la velocidad de paso del sustrato colector.

En la *Figura IV.1.80*, se muestran las curvas calorimétricas del DSC de los velos electrohilados, para cada una de las velocidades de paso del sustrato colector estudiadas.

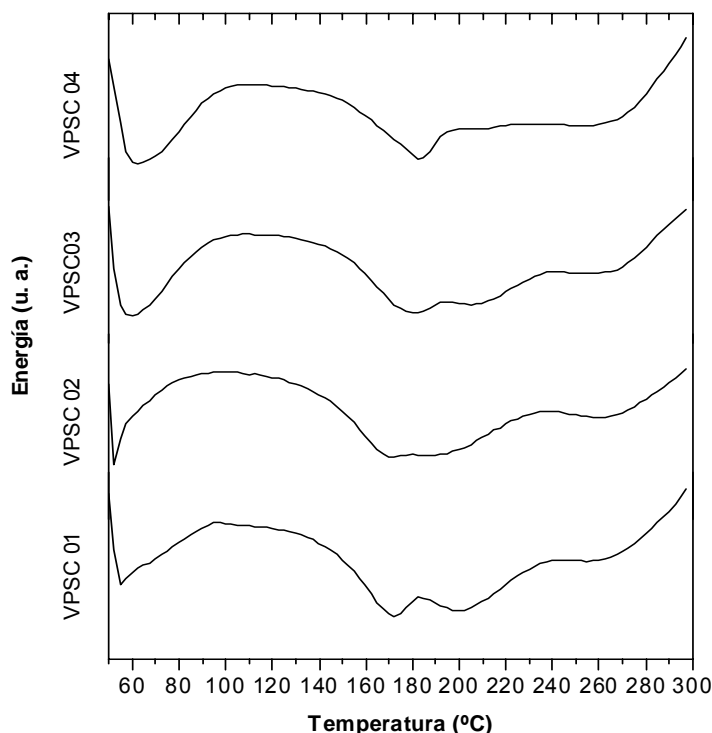


Figura IV.1.80. Curva calorimétrica DSC para los velos de nanofibras referenciados VPSC 01, VPSC 02, VPSC 03 y VPSC 04.

En la tabla siguiente se recogen los datos del análisis térmico de los velos de nanofibras obtenidos para cada una de las velocidades estudiadas, en los que se incluyen además de la cristalinidad, el punto de fusión y la entalpía.

Ref.	v (Hz)	T^a fusión (°C)	Entalpía (J·g⁻¹)	Cristalinidad (%)
VPSC 01	5,0	169,46	-18,60	12,00
VPSC 02	7,5	167,32	-12,46	8,03
VPSC 03	10,0	176,30	-17,78	11,47
VPSC 04	12,5	182,43	-30,75	19,83

Tabla IV.1.39.- Variación de los parámetros calorimétricos de punto de fusión, entalpía y cristalinidad de los velos de nanofibras en función de la distancia entre electrodos.

De los datos expuestos en la tabla anterior, es necesario señalar el hecho de cuanto mayor es la temperatura del punto de fusión, mayor es la cristalinidad del PVA que conforma el velo y esto ocurre para la velocidad de paso más rápida 12,5 Hz.

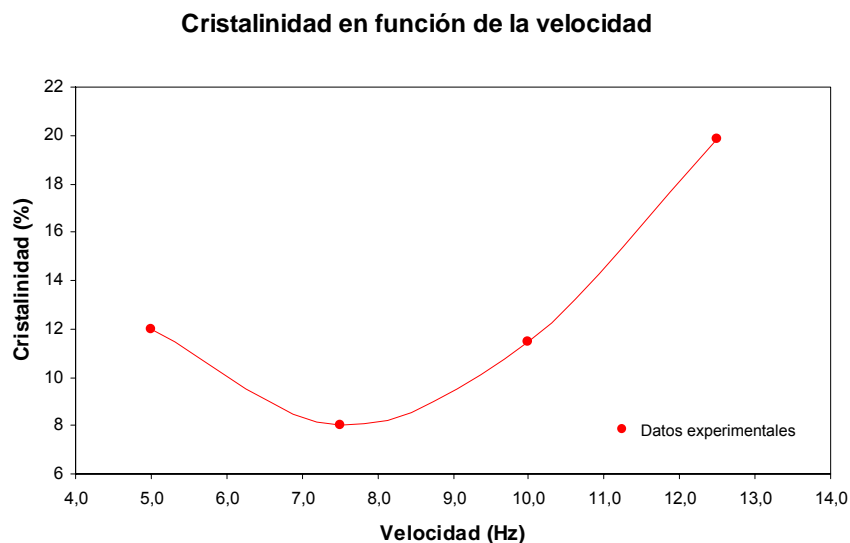


Figura IV.1.81. Representación gráfica de la cristalinidad del velo en función de la velocidad de paso del substrato colector.

La tendencia de los datos experimentales de la cristalinidad en función de la velocidad, muestra que en primer lugar disminuye y tras pasar por un mínimo, a la velocidad de 7,5 Hz, la cristalinidad aumenta a medida que aumenta la velocidad.

c) Caracterización microscópica.

Estudio de la morfología de los velos

Al igual que se ha venido haciendo en el resto del trabajo, la primera parte de la caracterización microscópica de los velos electrohilados consiste en estudiar la morfología de los mismos mediante SEM a diferentes aumentos. Al analizar los velos a 80 aumentos, se examina el conjunto del velo, su homogeneidad y si presenta agujeros y agregados de polímero. El estudio de los velos a 2.400 aumentos, permite conocer al detalle la estructura y ordenación de las nanofibras y sus imperfecciones.

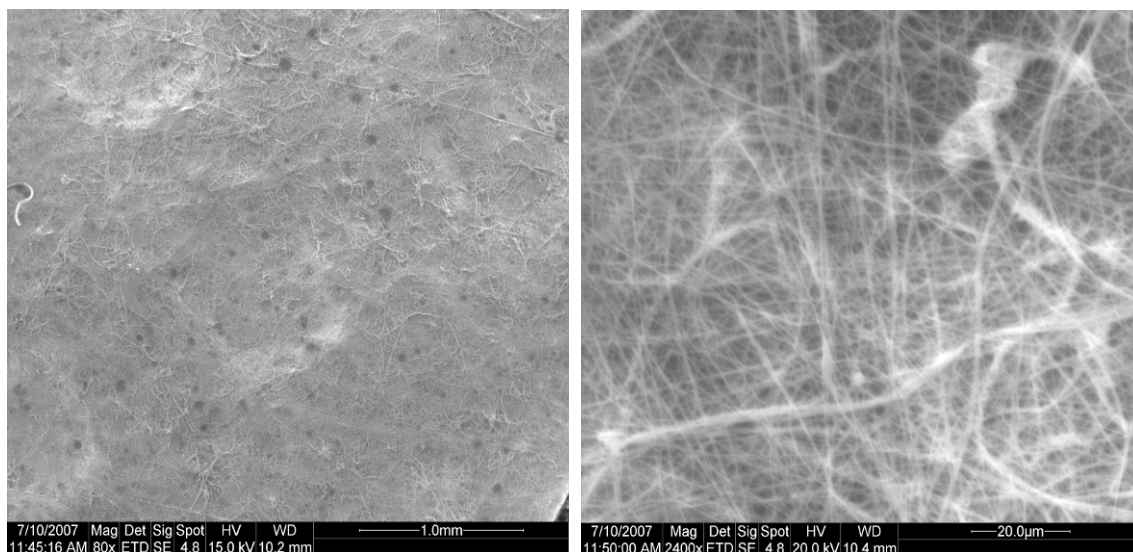


Figura IV.1.82. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como VPSC 01, de izquierda a derecha, 80 y 2.400 aumentos.

Analizando la figura anterior, correspondiente a la muestra referenciada VPSC 01, obtenida trabajando con la velocidad de paso del sustrato colector más baja, se observa en la microfotografía realizada a 80 aumentos, una superficie muy homogénea sin agujeros y sin agregados de polímero, aunque sí pueden identificarse pequeñas zonas más claras y algunas fibras de mayor tamaño, las cuales llegan a perfilarse perfectamente en la microfotografía realizada a 2.400 aumentos. En ella se observa exactamente lo mismo, superficie homogénea, con alguna zona un poco más clara o con menos concentración de nanofibras (esquina superior derecha) y alguna nanofibras de mayor tamaño aunque perfectamente perfiladas. En general puede afirmarse que es un velo bien conformado.

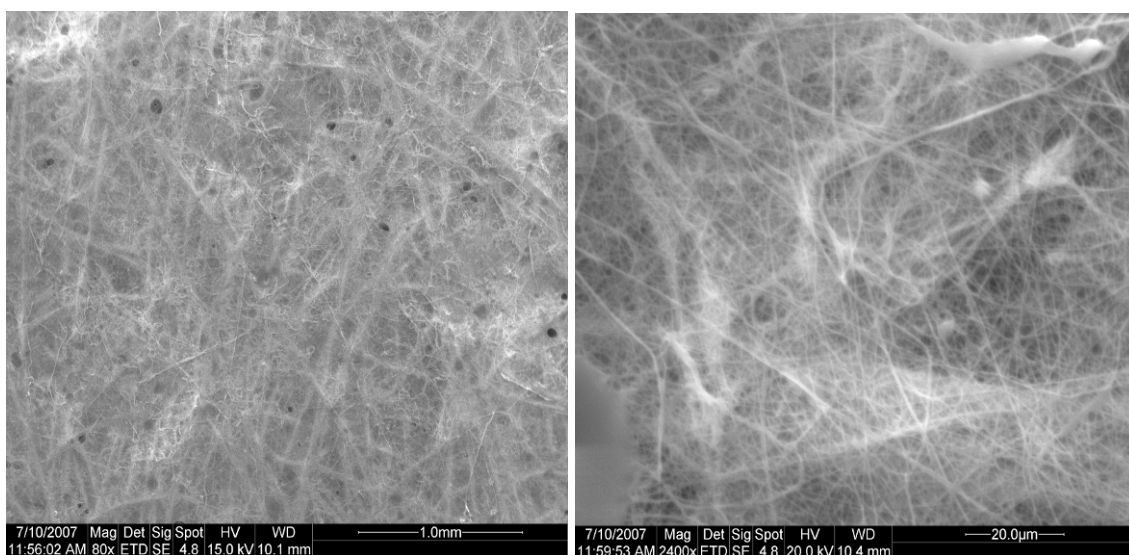


Figura IV.1.83. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como VPSC 02, de izquierda a derecha, 80 y 2.400 aumentos.

En la *Figura IV.1.83*, se observa que la muestra electrohilada a 7,5 Hz, ya no presenta una superficie tan homogénea como la muestra VPSC 01. En la microfotografía realizada a menos aumentos, se observan zonas más claras, algunas de ellas casi parecen agujeros, y gran cantidad de fibras más gruesas e incluso algunos agregados de polímero. En la microfotografía realizada a 2.400 aumentos se corrobora lo comentado, el velo no es demasiado homogéneo ya que hay zonas con gran concentración de nanofibras bien formadas, sin embargo en la esquina inferior izquierda también se detecta la presencia de una gota o agregado de polímero que ha disuelto y unido todas las nanofibras en ese punto. El aumento de la velocidad de paso del substrato colector va en detrimento de la homogeneidad del velo de nanofibras.

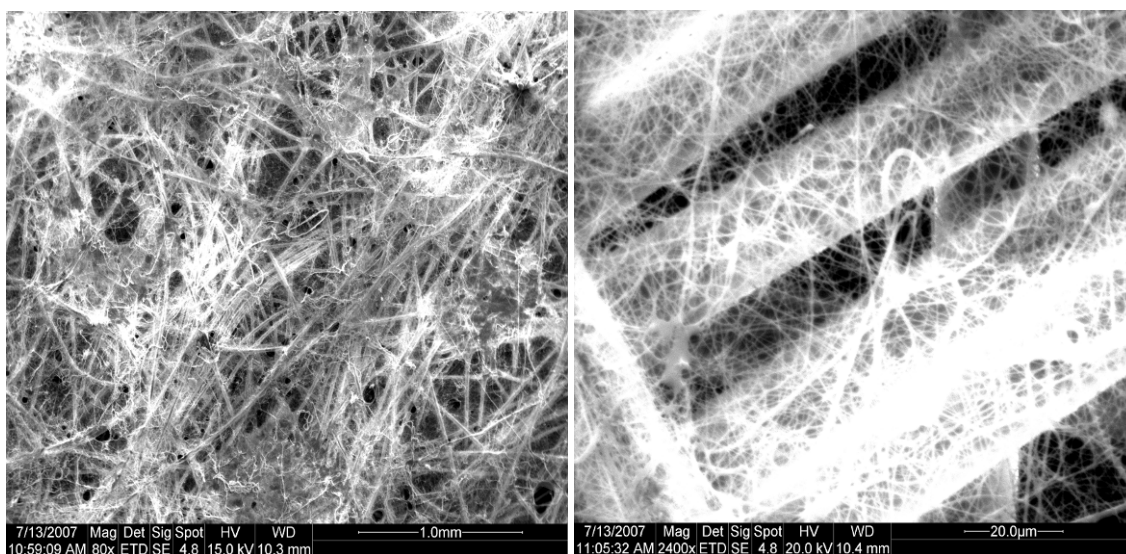


Figura IV.1.84. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como VPSC 03, de izquierda a derecha, 80 y 2.400 aumentos.

Las microfotografías del velo electrohilado a 10,0 Hz, son muy diferentes a la mayoría de las analizadas hasta el momento. La muestra referenciada como VPSC 03 es bastante homogénea, exceptuando la presencia de algún pequeño agujero, no se observan agregados de polímero ni a 80 ni a 2.400 aumentos. Sin embargo, cabe destacar que la concentración de nanofibras es muy pequeña, dejando ver perfectamente las fibras que conforman el substrato colector. En definitiva parece un buen velo pero de muy poco espesor, lo que lo convierte en un velo poco manejable o complicado de manipular sin el substrato colector.

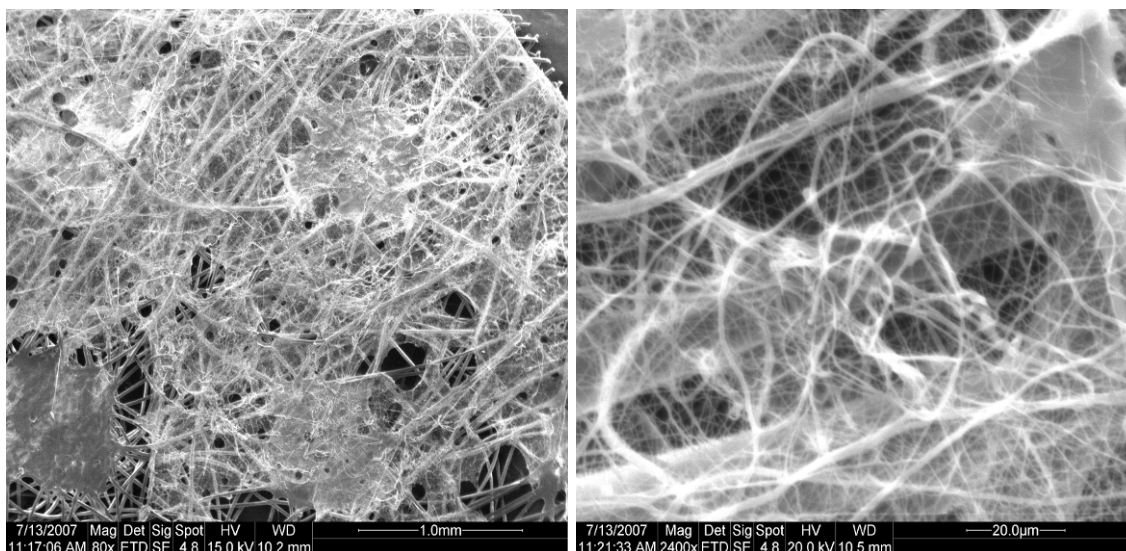


Figura IV.1.85. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como VPSC 04, de izquierda a derecha, 80 y 2.400 aumentos.

Analizando las microfotografías para la última muestra de la serie, VPSC 04, puede verse que trabajar con esta velocidad de paso del sustrato colector es completamente inviable, puesto que el velo obtenido presenta todas las imperfecciones posibles. A 80 aumentos se observan gran cantidad de agujeros que dejan ver perfectamente las fibras que conforman el sustrato colector y agregados de polímero que fusionan las nanofibras entre ellas. En la microfotografía realizada a 2.400 aumentos, no se observan agujeros, pero sí que se perfilan perfectamente las fibras que conforman el sustrato colector y sí que observan importantes agregados de polímero que cohesionan las nanofibras en ese punto.

Caracterización del diámetro de las Nanofibras.

La caracterización y medida del diámetro de las nanofibras se lleva a cabo tomando entre 15 y 20 medidas en las microfotografías realizadas a 5.000 aumentos. Estas microfotografías se realizan evitando en la medida de lo posible todo tipo de imperfecciones, tanto agujeros como agregados de polímero, centrándose en aquellas zonas en las que se observa un enmarañado de nanofibras más o menos regular, lo que en las dos últimas muestras de la serie ha resultado un tanto complicado.

En la *Tabla IV.1.40*, se muestran los diámetros medios y su desviación estándar para cada una de las velocidades de paso del sustrato colector estudiadas.

Ref.	v (Hz)	Diámetro medio (nm)	
		m	SD
VPSC 01	5,0	407,88	274,31
VPSC 02	7,5	370,35	294,56
VPSC 03	10,0	348,70	244,17
VPSC 04	12,5	433,27	226,84

Tabla IV.1.40.- Evolución del diámetro de las nanofibras en función de la velocidad de paso del substrato colector.

Al igual que le resto de muestras analizadas hasta el momento la dispersión del diámetros medio es muy elevada por lo que resulta mucho más interesante centrarse en los histogramas de frecuencias representados para cada una de las muestras de esta serie en las Figuras IV.1.86-89.

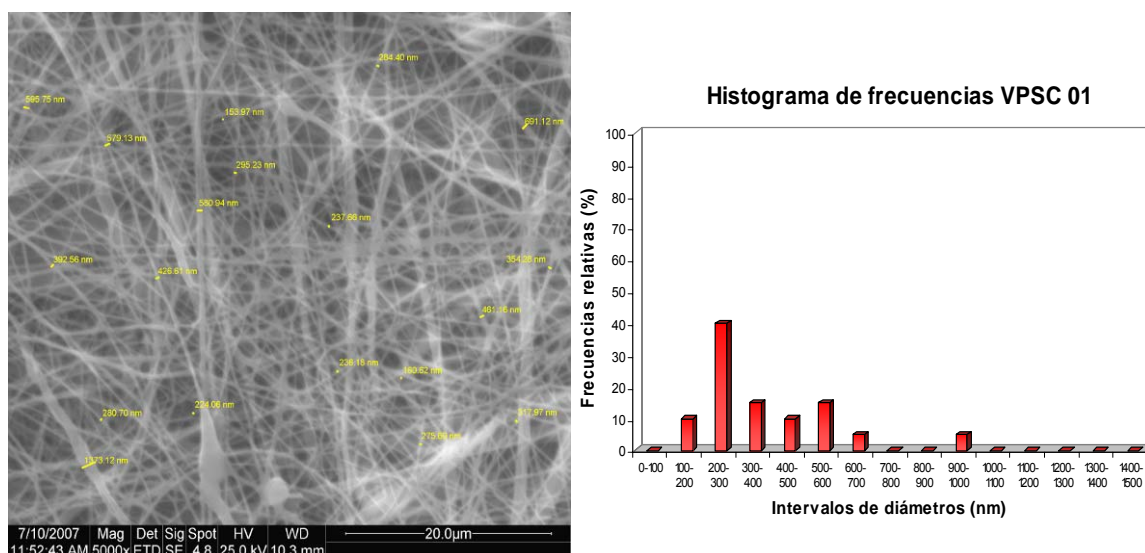


Figura IV.1.86. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como VPSC 01, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5.000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.

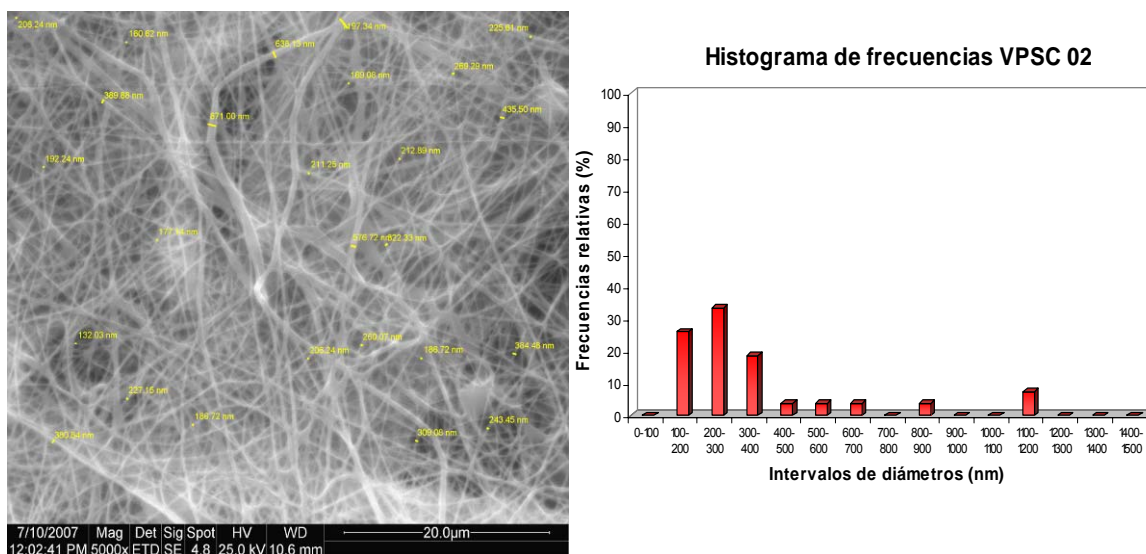


Figura IV.1.87. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como VPSC 02, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5.000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.

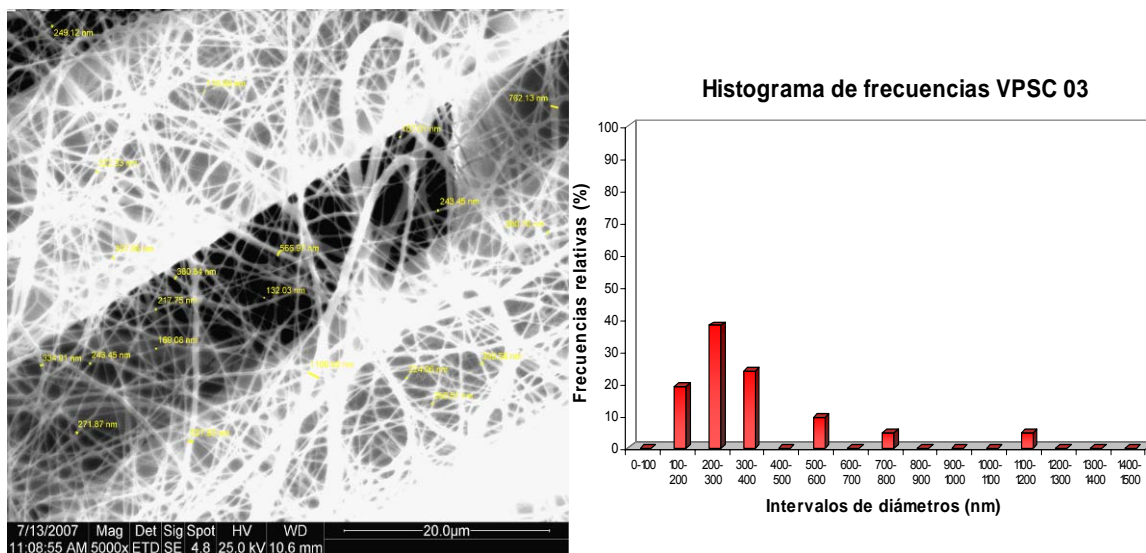


Figura IV.1.88. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como VPSC 03, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5.000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.

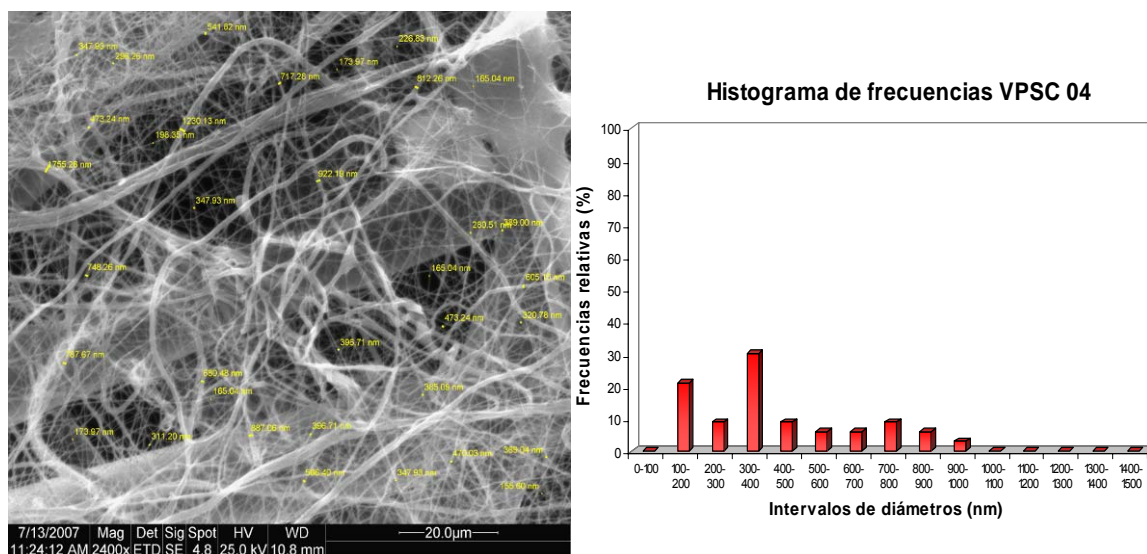


Figura IV.1.89. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como VPSC 04, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5.000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.

La primera muestra de la serie, referenciada VPSC 01, presenta diámetros pequeños puesto que el 75% de los diámetros medidos se encuentran entre 100 y 500 nanómetros. No obstante, también se corrobora la presencia de algunas fibras de mayor tamaño, tal y como ya se había comentado al estudiar las microfotografías a 80 y 2.400 aumentos, las cuales están muy bien definidas y perfiladas pero sus diámetros están entre 600 y 1.000 nm. En cuanto a la segunda muestra de la serie, se pueden hacer los mismos comentarios al respecto, la mayoría de las muestras (alrededor del 75%), tienen diámetros entre 100 y 500 nanómetros, sin embargo en este caso se han medido diámetros por encima de los 1.100 nanómetros, además de detectarse la presencia de algunos pequeños agregados de polímero. La muestra referenciada VPSC 03 presenta una distribución de diámetros muy homogénea ya que más del 80% de los diámetros medidos, están entre 100 y 400 nanómetros, encontrándose algún diámetro superior a los 1.100 nanómetros. Sí que es necesario recalcar que aunque el velo es muy homogéneo y no presenta imperfecciones, es muy fino y en la microfotografía de la *Figura IV.1.88*, se ven perfectamente debajo del enmarañado de Nanofibras, las fibras que conforman el substrato colector de polipropileno. Observando la última figura en la que se exponen los resultados de la muestra referenciada VPSC 04, puede concluirse que el aumento de la velocidad de paso del substrato colector no sólo disminuye en gran medida el espesor del velo de nanofibras, sino que también va en detrimento de la morfología, homogeneidad y regularidad del mismo, puesto que existe una gran variedad en el tamaño del diámetro de las nanofibras, desde 100 hasta 1.000 nanómetros, y además en la microfotografía de la *Figura IV.1.89*, se observan agregados de polímero de gran tamaño; parte superior derecha.

Caracterización de la topografía y rugosidad de la superficie de los velos de nanofibras.

La segunda parte de la caracterización microscópica se lleva a cabo mediante AFM; esta técnica de análisis completa la información obtenida a partir de SEM, ya que permite llevar a cabo el estudio de la topografía y rugosidad de la superficie de los velos de nanofibras. El perfil de rugosidades se ha seleccionado evitando en la medida de lo posible las imperfecciones, ya sean agujeros o agregados de polímero.

En las *Figuras IV.1.90-93*, se muestran la escala topográfica, las imágenes de la superficie en dos dimensiones y el perfil de rugosidades seleccionado, para las muestras VPSC 01, VPSC 02, VPSC 03 y VPSC 04, respectivamente.

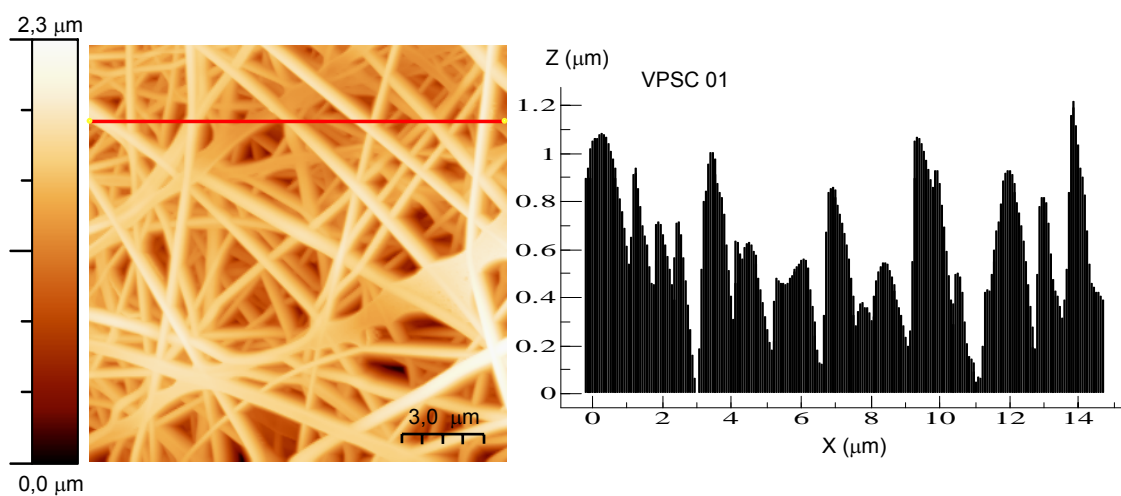


Figura IV.1.90. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como VPSC 01. La línea roja indica el perfil seleccionado.

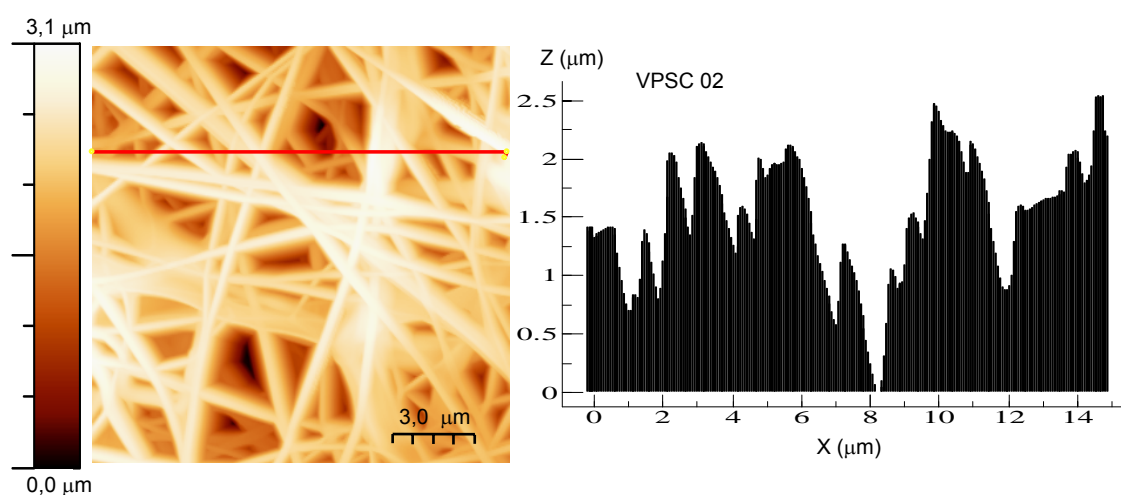


Figura IV.1.91. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como VPSC 02. La línea roja indica el perfil seleccionado.

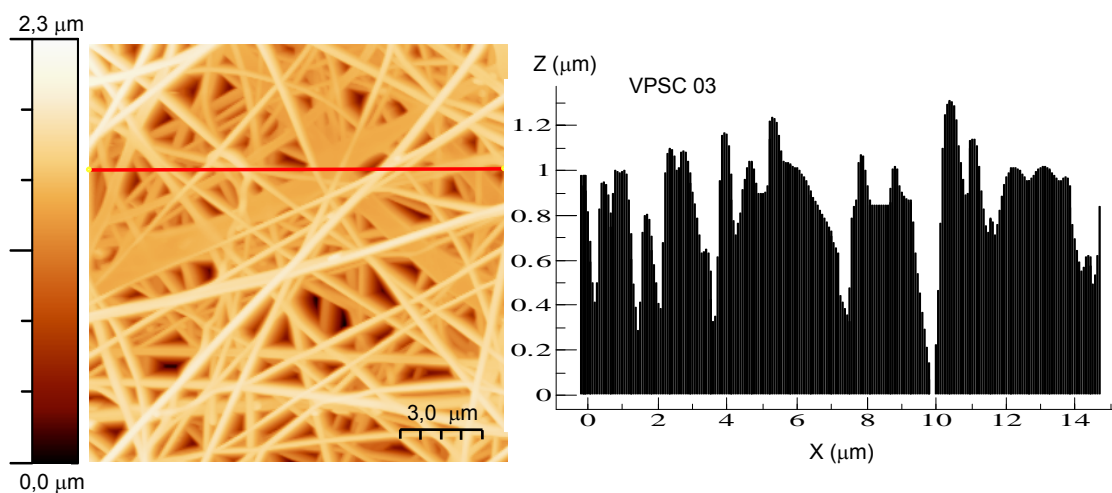


Figura IV.1.92. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como VPSC 03. La línea roja indica el perfil seleccionado.

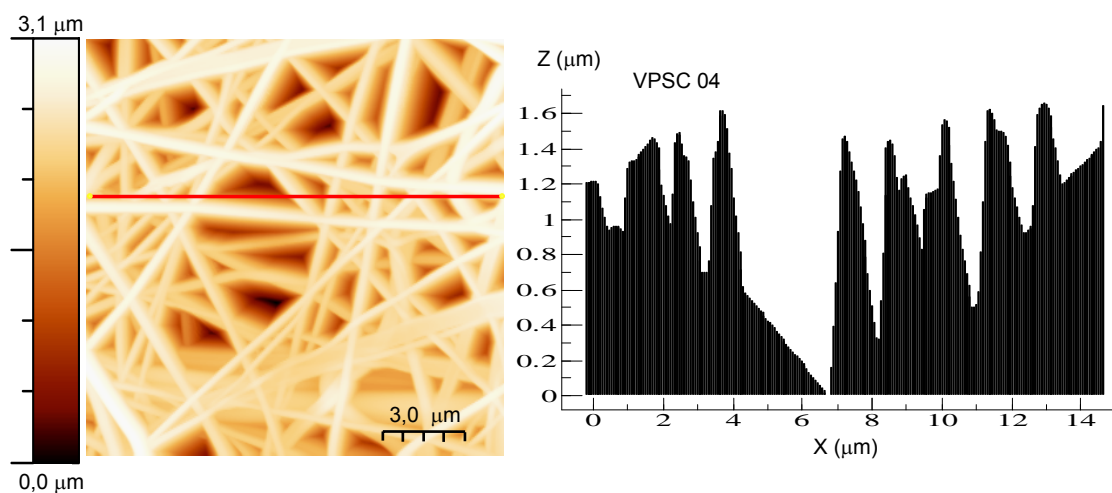


Figura IV.1.93. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como VPSC 04. La línea roja indica el perfil seleccionado.

El análisis mediante microscopía de fuerza atómica o AFM, permite llegar a las mismas conclusiones extraídas mediante el análisis de SEM. La primera y tercera muestras de la serie, VPSC 01 y VPSC 03, presentan superficies muy regulares y homogéneas, mientras que las muestras referenciadas VPSC 02 y VPSC 04 presentan más imperfecciones, aglomerados de polímero y una importante heterogeneidad en el tamaño de las nanofibras. Sin embargo, mediante esta técnica no es posible discernir las importantes diferencias de espesor que existen entre unas muestras y otras, las cuatro muestras parecen igualmente tupidas.

Para finalizar la caracterización mediante AFM en la tabla siguiente se recogen a modo de resumen, los datos de rugosidad media RMS para cada una de las cuatro muestras estudiadas:

Ref.	v (Hz)	Rugosidad media RMS (nm)
VPSC 01	5,0	314,6
VPSC 02	7,5	479,7
VPSC 03	10,0	296,3
VPSC 04	12,5	464,2

Tabla IV.1.40.- Evolución de la rugosidad media de la superficie de los velos de nanofibras en función de la velocidad de paso del sustrato colector.

Los valores de rugosidad media de los velos resumen de nuevo las conclusiones ya comentadas, las muestras primera y tercera de la serie son muestras con una homogeneidad y regularidad muy buena, tanto en la morfología como en el tamaño de los diámetros, mientras que las otras dos muestras, presentan más variabilidad en el tamaño de las nanofibras, sobre todo la última muestra de la serie, además de mostrar importantes imperfecciones del tipo agujeros y agregados de polímero. El diferente espesor de las muestras no se ve tampoco reflejado en los valores de rugosidad media recogidos en la *Tabla IV.1.40.*

1.3.2.3. Conclusiones parciales.

Tras estudiar los datos derivados de la caracterización de la última serie de velos de nanofibras electrohilados, se extraen las conclusiones que establecen la influencia de la velocidad de paso del sustrato colector sobre dichos velos de nanofibras.

Según lo expuesto, se corrobora la hipótesis inicial de que la modificación de esta variable va a influir principalmente en la cantidad de nanofibras depositadas en forma de velo sobre el sustrato colector, y consecuentemente en el espesor y en la masa laminar de dicho velo. Pero además, es necesario remarcar que el aumento de la velocidad de paso del sustrato colector también desestabiliza el proceso de electrohilatura, dando lugar a velos con un mayor número de imperfecciones, especialmente agregados de polímero. Esta desestabilización tampoco es progresiva con el aumento de la velocidad de paso, sino que para un espesor de velo determinado, se establece una velocidad de paso adecuada u óptima que produce un buen velo en cuanto a regularidad y homogeneidad del mismo se refiere, tal es el caso de las muestras referenciadas como VPSC 01 y VPSC 03, mientras que las otras dos muestras electrohiladas, en rangos de velocidades intermedios a las anteriores, VPSC 02 y VPSC 04, se consideran velos muy irregulares con una cantidad importante de imperfecciones.

En cuanto al diámetro de las nanofibras, no puede establecerse ningún tipo de correlación con la variable estudiada ya que las diferencias del diámetro medio entre los cuatro velos estudiados son pequeñas.

Para finalizar, se establece como velocidad de paso del sustrato colector de trabajo la velocidad de 5,0 Hz, puesto que pensando en las aplicaciones para aislamiento acústico, se considera más adecuado que el velo de nanofibras sea más bien tupido y con cierto espesor, que muy fino.

1.3.3. Conclusiones parciales.

Los resultados obtenidos durante la optimización de las variables del proceso de electrohilatura; distancia entre electrodos y velocidad de paso del sustrato colector, conducen a las siguientes conclusiones parciales:

- Se han estudiado cuatro distancias entre electrodos comprendidas entre 9 y 12 cm, siendo las dos distancias intermedias 10 y 11. Durante el proceso de optimización de la distancia entre electrodos, las variables de la disolución ya están fijadas puesto que se han optimizado en los apartados anteriores. No obstante, los resultados obtenidos permiten concluir que a medida que aumenta la distancia entre electrodos y para una intensidad fija, aumenta el voltaje o potencial aplicado de forma progresiva, ya que es necesario vencer la separación entre ambos electrodos. En cuanto a la influencia de la separación entre electrodos sobre los velos de nanofibras electrohilados, se puede concluir, de forma generalizada, que a medida que aumenta la distancia entre electrodos mejora la morfología del velo y disminuye el diámetro medio de las nanofibras. Sin embargo, también se ha visto que no es tan sencillo establecer la distancia óptima que permite obtener el diámetro de las nanofibras más pequeño, puesto que ligeras variaciones de la conductividad y de las condiciones ambientales, permiten obtener resultados similares a las distancias de 11 y 12 cm.

Finalmente, **se ha fijado como distancia entre electrodos**, para continuar con el resto de experiencias, **los 11 cm**, ya que se trabaja a un potencial menor además de evitar introducir una variable diferenciadora más, durante la optimización de la velocidad de paso del sustrato colector.

- En cuanto a la velocidad de paso del sustrato colector, cabe señalar que se ha trabajado con cuatro velocidades comprendidas entre 5 y 12,5 Hz, o lo que es lo mismo entre 0,130 y 0,325 m/s. Con el aumento de la velocidad, se ha comprobado que disminuye la masa laminar del velo de nanofibras así como el espesor, pero además se ha comprobado que el aumento de esta variable desestabiliza el proceso de electrohilatura, en función del resto de variables y para dos de las velocidades estudiadas 7,5 y 12,5 Hz, la calidad de los velos se ve disminuida por la presencia importante de agujeros y agregados de polímero.

Se decide establecer como **velocidad de paso del sustrato colector óptima, los 5Hz**, puesto que para las aplicaciones en aislamiento acústico, se necesita que los velos sean fácilmente manejables, regulares y por supuesto exentos de microagujeros. Sin embargo, en el caso de los velos electrohilados para estudiar la influencia del glioxal en el apartado siguiente, se escoge la velocidad de 10 Hz, obteniéndose velos igualmente homogéneos pero de menos masa y espesor, con el fin de poder evaluar fácilmente la solubilidad de los velos en agua.

1.4. Influencia de la presencia del Glioxal.

Se ha comentado a lo largo del presente trabajo que el PVA es un polímero demandado para multitud de aplicaciones dentro del campo de la biomedicina y en filtración, sólo o formando mezclas con diferentes polímeros. No obstante, la solubilidad en agua del mismo impide utilizarlo para otras aplicaciones igualmente prometedoras. El entrecruzado del PVA se puede llevar a cabo por diferentes métodos como la estabilización con metanol, radiaciones gamma, reacciones químicas combinadas o no, con tratamientos térmicos e incluso en determinadas aplicaciones, se controla el grado de solubilidad de dicho polímero mediante la luz. [198, 199]

El entrecruzado del PVA mediante reacciones químicas, se lleva a cabo añadiéndole compuestos multifuncionales que reaccionan con los grupos hidroxilo, disminuyendo la solubilidad del polímero en agua y aumentando su resistencia mecánica en húmedo, al tiempo que aumenta la viscosidad del mismo en gran proporción. Entre los agentes químicos entrecruzantes más comunes del PVA, se encuentra el glioxal, el cual en la mayoría de los casos necesita de un catalizador del tipo ácido o base. [118]

Para acabar el primer bloque de resultados relacionado con *la optimización del proceso de deposición de nanofibras de PVA sobre sustratos textiles*, y con el fin de aumentar la resistencia al agua de los velos de nanofibras electrohilados, se va a estudiar la influencia sobre la disolución precursora y sobre los propios velos de nanofibras, de la adición de diferentes cantidades de un agente entrecruzador, como es el glioxal.

1.4.1. Disolución precursora y proceso de electrohilatura.

Para el electrohilado de las disoluciones aditivadas con glioxal, se parte de las variables ya optimizadas en los apartados anteriores, aquellas que han dado lugar a

los velos morfológicamente más regulares y homogéneos exentos de defectos; tanto las variables relacionadas directamente con la disolución precursora, como aquellas que intervienen en el propio proceso de electrohilatura. En concreto, se toman las variables de disolución y de proceso del tercer velo de la serie, en la que se estudia la influencia de la velocidad de paso del substrato colector, referenciado como VPSC 03, (PVA G0 en *Tabla IV.1.41* y *Tabla IV.1.42*). La principal diferencia entre este velo y el resto de velos catalogados como buenos, (tal es el caso por ejemplo de los velos referenciados VH_3PO_4 03 y VH_3PO_4 04), es la masa laminar y consecuentemente el espesor ya que la velocidad de paso del substrato colector se incrementa a 10 Hz. Se obtienen de este modo velos más finos, los cuales permiten observar fácilmente la mayor o menor capacidad de disolverse, al sumergirlos en un vaso de agua.

Se trabaja añadiendo a la disolución de PVA, las cantidades de 0,625 mL; 2,500 mL; y 4,375 mL de glioxal, lo que supone respectivamente un 0,1; 0,4 y un 0,7 % de glioxal en volumen. Estos velos electrohilados se comparan con el cuarto velo exento de glioxal, referenciado en esta serie de resultados como PVA G0, que tal y como ya se ha señalado, es el mismo velo procesado y caracterizado como VPSC 03.

Ref.	PVA G0	PVA G1	PVA G2	PVA G3	
Glioxal (mL)	0,000	0,625	2,500	4,375	
[η] (%)	14				
σ (mS/cm)	3,7	4,4	5,4	4,6	
Aditivo (mL H_3PO_4)	2,2				
Tensoactivo (g)	---				
μ (cps)	μ	887,3	1.212,6	1.216,3	1.445,4
	SD	35,84	47,06	53,79	40,32
T^a disolución (°C)	24,9	22,0	22,8	22,5	

Tabla IV.1.41. - *Parámetros de la disolución precursora, en función de la cantidad de agente entrecruzador, glioxal.*

Los datos recogidos en la tabla anterior, muestran que al aumentar la cantidad de glioxal en la disolución precursora, la viscosidad se ve incrementada de forma considerable. En el caso de la conductividad también puede verse que aumenta con la adición del agente entrecruzador, sin embargo, estos incrementos no son

proporcionales. En la figura siguiente, se representa la viscosidad en función de la cantidad de glicoxal añadido a la disolución.

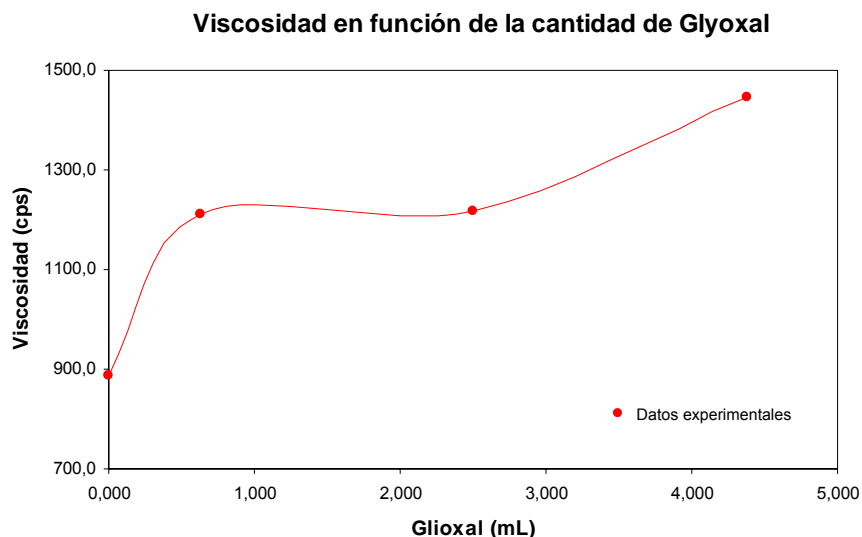


Figura IV.1.94. Representación gráfica de la viscosidad en función de la cantidad de agente entrecruzador, glicoxal.

Las variables ligadas al proceso de electrohilatura; voltaje, intensidad, flujo o velocidad de alimentación de la disolución y la distancia entre electrodos, se exponen en la *Tabla IV.1.42*. Puede observarse, que debido al aumento de la viscosidad de la disolución en las tres muestras aditivadas con glicoxal y a la disminución de la humedad relativa en el interior de la cámara de electrohilatura, se detecta un aumento del voltaje de unos 10 kV, necesarios para inducir el salto de la disolución hacia el electrodo opuesto, durante el proceso de formación de las nanofibras.

En cuanto a las condiciones ambientales de humedad y temperatura. La temperatura y humedad de la sala donde se encuentra ubicado el equipo de electrohilatura están controladas y establecidas en $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ y $40 \pm 5\%$ HR. Sin embargo, las variables de temperatura y humedad recogidas en la *Tabla IV.1.42*, se corresponden con las condiciones de humedad y temperatura medidas en el interior de la cámara de electrohilatura y se ven modificadas por la influencia del propio proceso.

Ref.	PVA G0	PVA G1	PVA G2	PVA G3
Glioxal (mL)	0,000	0,625	2,500	4,375
Tª ambiente (°C)	24,4	23,3	23,7	24,9
Humedad Relativa (%)	45,2	38	33	31
V (kV)	52,2	65,0	63,5	64,2
I (A)	0,130	0,110	0,125	0,115
Flujo	2,5			
Distancia (cm)	11			
v (Hz)	10			

Tabla IV.1.42.- Parámetros del proceso de electrohilatura, en función de la cantidad de agente entrecruzador, glioxal.

El resto de variables, velocidad de alimentación de la disolución o flujo, distancia entre electrodos y velocidad de paso del substrato colector, permanecen invariables para las cuatro muestras de la serie, tal y como muestran los datos recogidos en la tabla anterior.

1.4.2. Efecto de la cantidad del agente entrecruzador, Glioxal, sobre los parámetros de las nanofibras.

En este segundo apartado se expone la caracterización de los velos electrohilados a partir de las cuatro disoluciones ya presentadas y se lleva a cabo el análisis del efecto de la cantidad de glioxal sobre los parámetros de las nanofibras; masa laminar, cristalinidad, morfología, diámetro de las nanofibras y rugosidad de la superficie. Además y para finalizar la caracterización de esta serie de velos electrohilados, se estudia la disolución de dichos velos en agua.

1.4.2.1. Caracterización de los velos de nanofibras.

a) Caracterización de la masa depositada.

En la *Tabla IV.1.43*, se exponen los resultados de la masa laminar, así como la desviación estándar de los mismos, para las cuatro muestras de la serie.

Tal y como cabía esperar, la masa de los cuatro velos es prácticamente la misma puesto que las variables que ejercen alguna influencia sobre la masa, como son la

concentración de polímero, la distancia entre electrodos o la velocidad de paso del sustrato colector principalmente, permanecen invariables.

Ref.	Glioxal (mL)	Masa laminar (g/m ²)	
		m	SD
PVA G0	0,000	1,91	0,98
PVA G1	0,625	2,20	0,86
PVA G2	2,500	2,24	0,93
PVA G3	4,375	2,16	0,76

Tabla IV.1.43.- Evolución de la masa depositada en función de la cantidad de agente entrecruzador, glioxal.

b) Caracterización térmica.

La caracterización térmica de los velos se lleva a cabo para obtener el punto de fusión de dichos velos y la cristalinidad de los mismos.

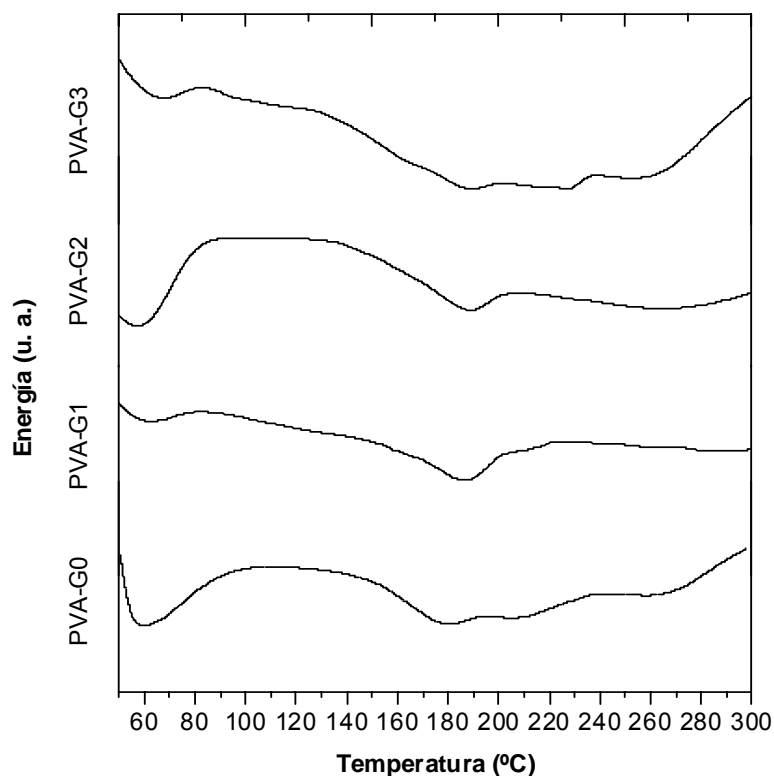


Figura IV.1.95. Curva calorimétrica DSC para los velos de nanofibras referenciados PVA G0, PVA G1, PVA G2 y PVA G3.

En la *Figura IV.1.95*, se muestran las curvas calorimétricas del DSC de cada uno de los velos electrohilados que integran esta serie. En esta figura, se observa perfectamente que el punto de fusión de los velos de nanofibras aditivados con el agente entrecruzador glioxal, se desplaza ligeramente hacia valores más altos de temperatura.

En la tabla siguiente se recogen los datos del análisis térmico para las cuatro muestras que integran esta serie, en los que se incluyen además de la cristalinidad y el punto de fusión, la entalpía las mismas.

Ref.	Glioxal (mL)	Tª fusión (°C)	Entalpía (J·g⁻¹)	Cristalinidad (%)
PVA G0	0,000	176,30	-17,78	11,47
PVA G1	0,625	187,64	-33,99	21,93
PVA G2	2,500	188,38	-24,02	15,50
PVA G3	4,375	188,80	-4,87	3,14

Tabla IV.1.44.- Variación de los parámetros calorimétricos de punto de fusión, entalpía y cristalinidad de los velos de nanofibras en función de la cantidad de agente entrecruzador, glioxal.

Como ya se ha señalado al presentar las curvas calorimétricas de los cuatro velos de la serie, el punto de fusión de las tres muestras aditivadas con distintas cantidades crecientes de glioxal, aumenta más de 10°C con respecto a la muestra que no contiene agente entrecruzador, referenciada como PVA G0, y entre 0,75 y 0,5 °C aproximadamente a medida que se incrementa la cantidad de glioxal en la disolución precursora.

En cuanto a la cristalinidad de los velos, cabe decir que para el primer velo entrecruzado PVA G1, la cristalinidad es casi el doble que para el velo no entrecruzado, PVA G0, sin embargo esta disminuye de forma muy acusada a medida que se incrementa la cantidad de glioxal en la disolución, hasta obtener velos casi totalmente amorfos.

En la *Figura IV.1.96*, se representa la cristalinidad en función de la cantidad de glioxal añadida a la disolución. Si se consideran los puntos experimentales correspondientes a los tres velos entrecruzados, se observa una tendencia de la disminución de la cristalinidad con el aumento de concentración de glioxal.

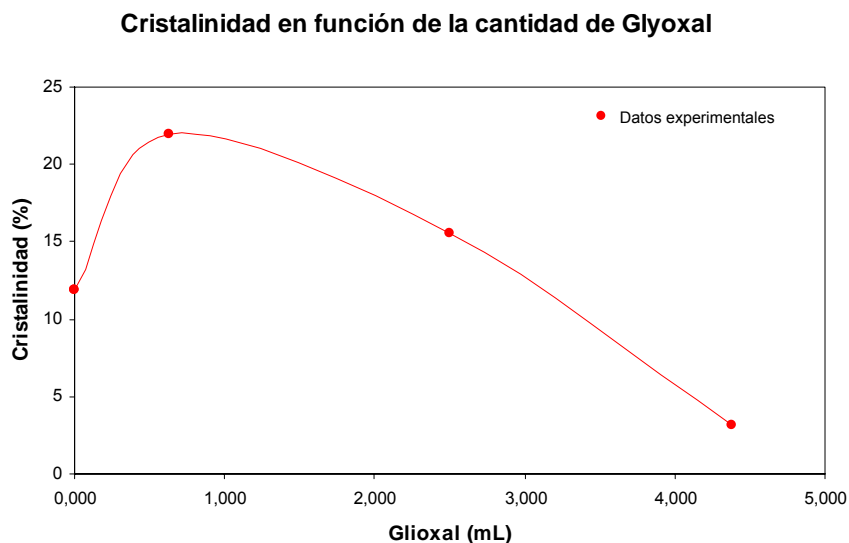


Figura IV.1.96. Representación gráfica de la cristalinidad del velo en función de la cantidad de agente entrecruzador, glioxal.

c) Caracterización microscópica.

Estudio de la morfología de los velos.

El estudio de la morfología de los velos electrohilados se lleva a cabo mediante SEM, no obstante, a diferencia del resto de muestras estudiadas no se presentan las microfotografías realizadas a 80 aumentos, puesto que para el primer velo de la serie, referenciado como PVA G0, ya se han expuesto en la *Figura IV.1.84*, y las otras tres son muy similares no encontrándose importantes diferencias entre ellas. Esto puede comprobarse en la (*Figura IV.1.97*), en la que se exponen las cuatro microfotografías a 2.400 aumentos, los cuatro velos son regulares, homogéneos y no presentan defectos del tipo agujeros ni agregados de polímero. Exceptuando la cantidad de glioxal, el resto de variables que intervienen tanto en la disolución como en el propio proceso de electrohilatura ya han sido optimizadas previamente, con el objeto de obtener velos de nanofibras de buena calidad.

Los cuatro velos son muy finos y en los cuatro casos se adivinan bajo las nanofibras las fibras que forman parte del no tejido de polipropileno, el cual actúa de soporte como sustrato colector.

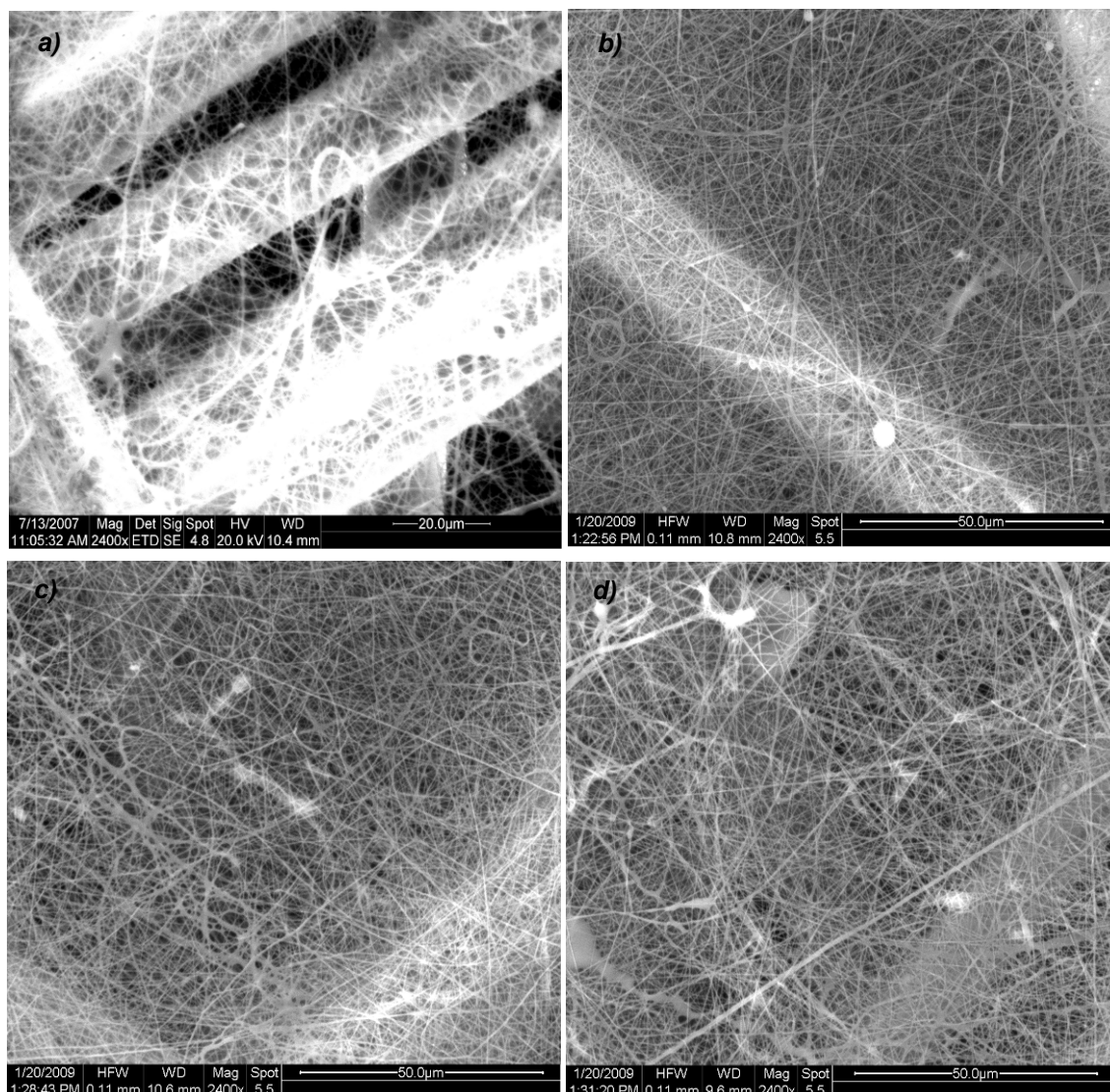


Figura IV.1.97. Microfotografías SEM de los velos de nanofibras: a) referenciado como PVA G0, b) referenciado como PVA G1, c) referenciado como PVA G2 y d) referenciado como PVA G3, a 2.400 aumentos.

Observando las microfotografías parece que el velo referenciado como PVA G0, es más fino que el resto, y si se comparan las masas laminares de los cuatro velos, *Tabla IV.1.43*, se comprueba que su masa es un poco inferior al resto de velos de la serie. Cabe señalar que en el último velo de la serie se observan algunos agregados de polímero, posiblemente debidos a la elevada concentración de agente entrecruzador, glioxal, que se le ha añadido a la disolución precursora.

Caracterización del diámetro de las nanofibras.

Tal y como se ha venido haciendo en los apartados anteriores, la caracterización y medida del diámetro de las nanofibras se lleva a cabo tomando entre 15 y 20 medidas en las microfotografías realizadas a 5.000 aumentos, las cuales se realizan

centrándose en aquellas zonas en las que se observa un enmarañado de nanofibras homogéneo y regular, evitándose los agregados de polímero.

En la *Tabla IV.1.45*, se muestran los diámetros medios y su desviación estándar para cada una de las muestras integrantes de esta serie.

Ref.	Gloxal (mL)	Diámetro medio (nm)	
		m	SD
PVA G0	0,000	370,35	294,56
PVA G1	0,625	369,14	142,27
PVA G2	2,500	389,64	126,51
PVA G3	4,375	369,86	150,88

Tabla IV.1.45.- Evolución del diámetro de las nanofibras en función de la cantidad de agente entrecruzador, gloxal.

El diámetro medio de los cuatro velos es muy similar, lo cual obedece a que son velos que se han obtenido bajo las mismas condiciones de proceso, a excepción de la cantidad de gloxal. No obstante, la dispersión sigue siendo elevada por lo que seguidamente se representan los histogramas de frecuencias para cada una de las muestras de esta serie en las *Figuras IV.1.98-101*.

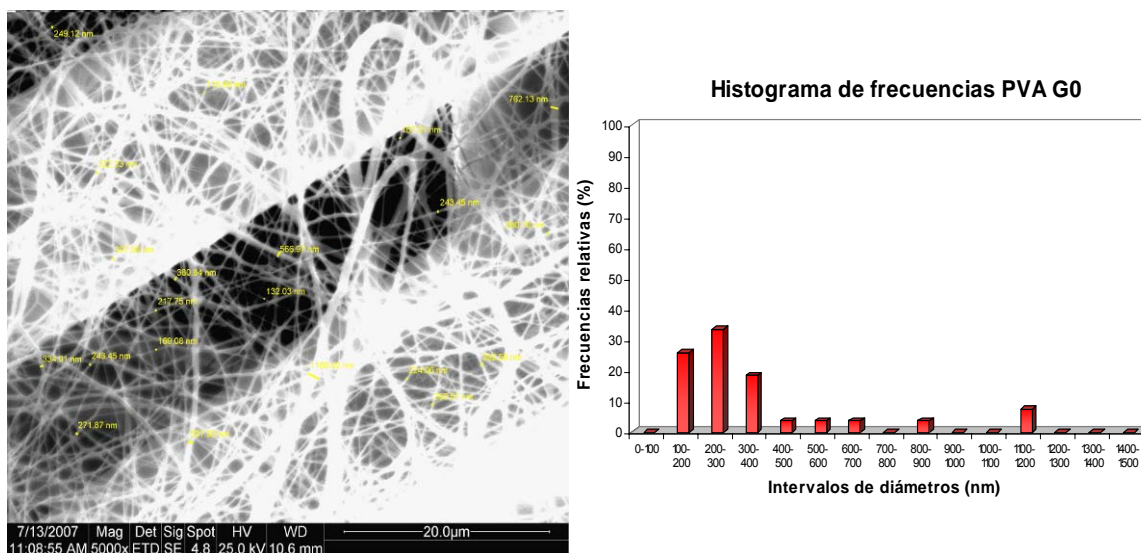


Figura IV.1.98. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como PVA G0, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5.000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.

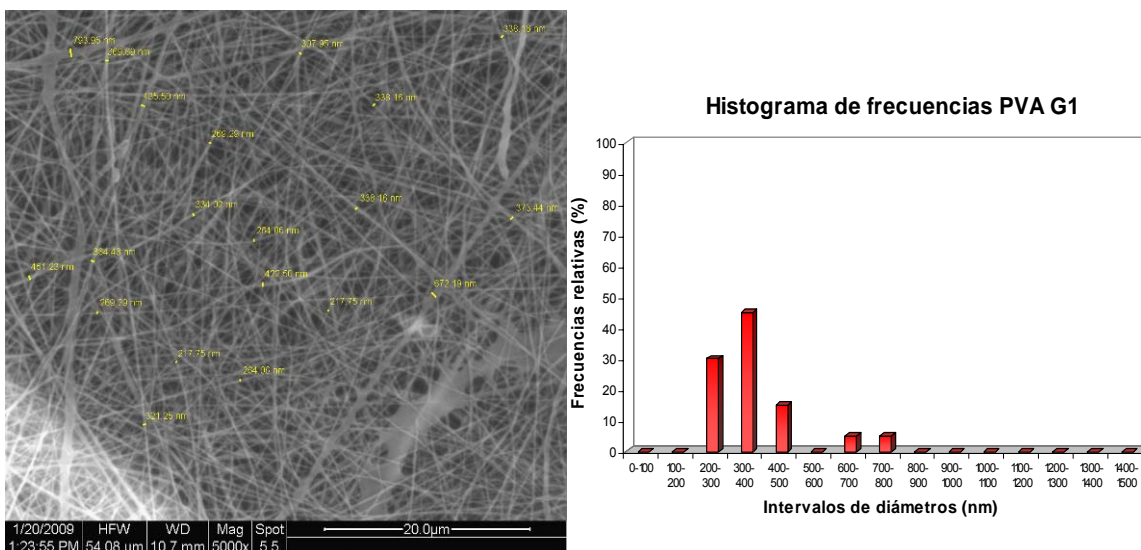


Figura IV.1.99. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como PVA G1, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5.000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.

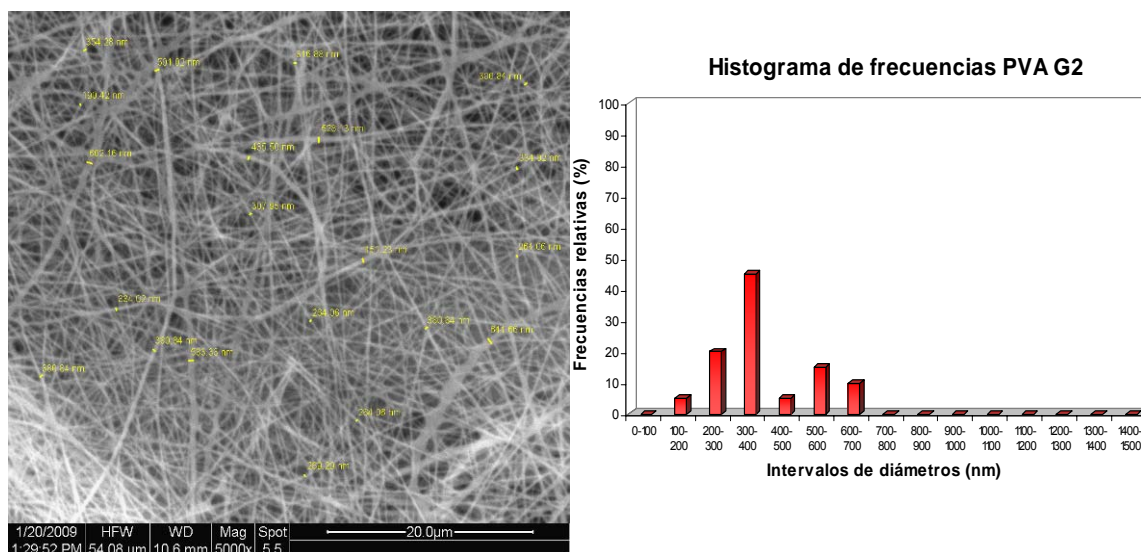


Figura IV.1.100. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como PVA G2, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5.000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.

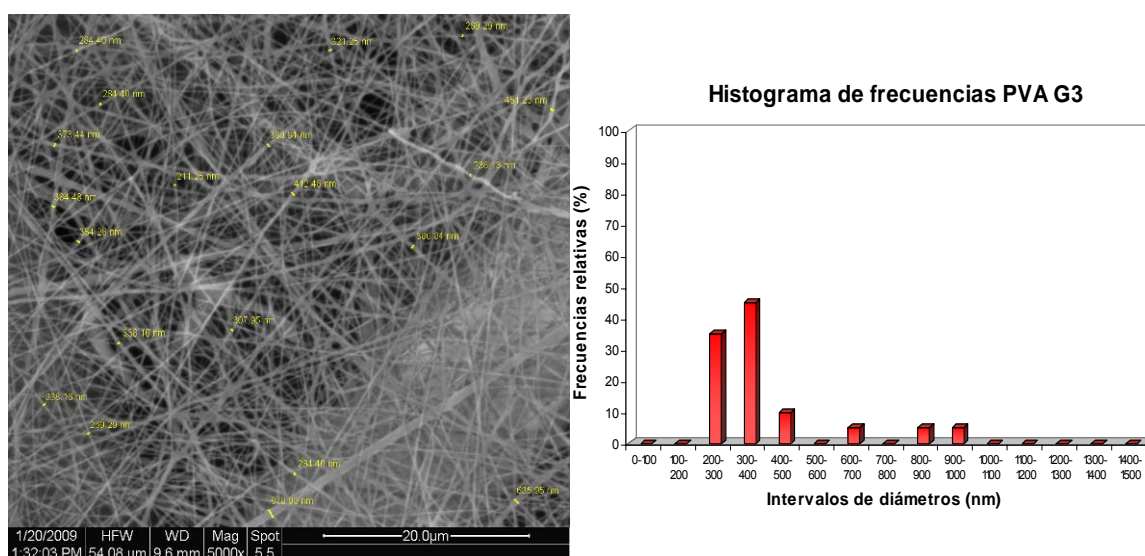


Figura IV.1.101. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como PVA G3, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5.000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.

Exceptuando la primera muestra de la serie, que ya por el hecho de no llevar glioxal es diferente al resto de las otras tres y en cuanto al diámetro de las nanofibras tiene un 25% de diámetros entre 100 y 200 nanómetros, más finos que el resto de muestras, los otros tres velos de la serie presentan morfologías muy similares, y así se corrobora también en las microfotografías realizadas a 5.000 aumentos, en las que entre el 75% y el 80% de los diámetros se encuentran entre los 200 y los 400 nanómetros. En estas microfotografías, realizadas a más aumentos, sólo se distinguen bajo el enmarañado de nanofibras, las fibras que conforman el no tejido de polipropileno en las Figuras IV.1.98 y IV.1.101, los cuales son los velos que presentan las masas laminares más pequeñas. También es interesante señalar que en todas ellas se han medido algunos diámetros de nanofibras más grandes, de 700 y 800 nanómetros e incluso tanto en la muestra que no lleva glioxal, PVA G0, como en la que lleva mayor cantidad de agente entrecruzador, PVA G3, se han medido nanofibras de más de 900 nanómetros.

Caracterización de la topografía y rugosidad de la superficie de los velos de nanofibras.

Esta parte de la caracterización microscópica se lleva a cabo mediante AFM, técnica que permite llevar a cabo el estudio de la topografía y rugosidad de la superficie de los velos de nanofibras. El perfil de rugosidades se ha seleccionado evitando en la medida de lo posible las imperfecciones, ya sean agujeros o agregados de polímero. Cabe señalar que las tres muestras aditivadas con glioxal se han tenido que medir a mayores aumentos, puesto que la punta del detector no era capaz de seguir el perfil de las nanofibras y por ello la escala en las imágenes de la topografía en dos dimensiones, pasa de 3 μm en la primera muestra PVA G0 a 1 μm en las otras tres.

En las *Figuras IV.1.102-105*, se muestran la escala topográfica, las imágenes de la superficie en dos dimensiones y el perfil de rugosidades seleccionado, para las muestras PVA G0, PVA 01, PVA 02 y PVA 03, respectivamente.

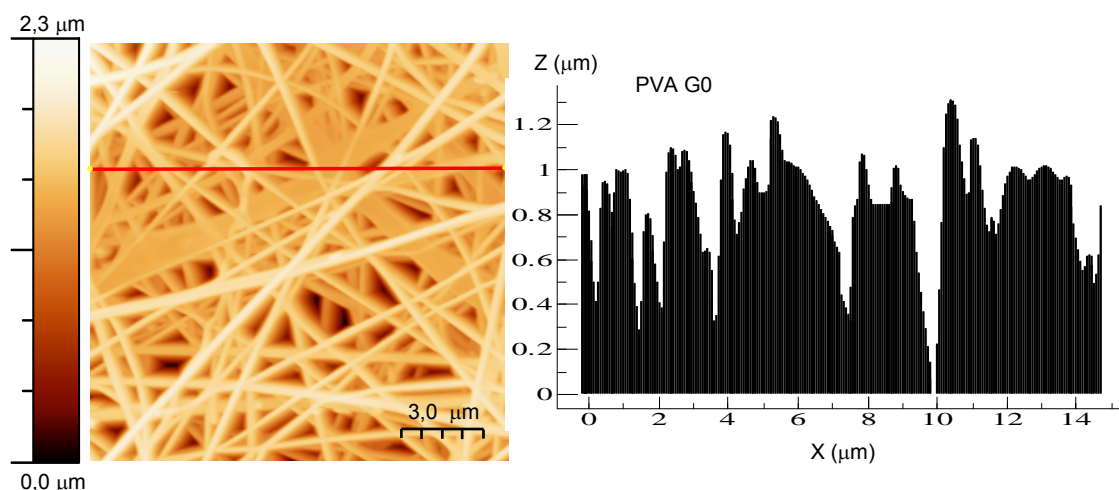


Figura IV.1.102. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como PVA G0. La línea roja indica el perfil seleccionado.

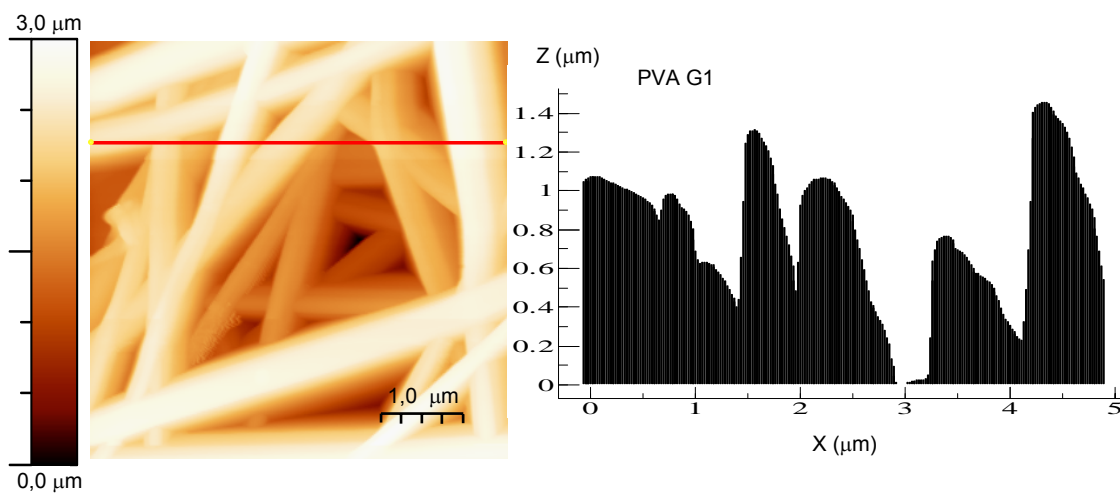


Figura IV.1.103. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como PVA G1. La línea roja indica el perfil seleccionado.

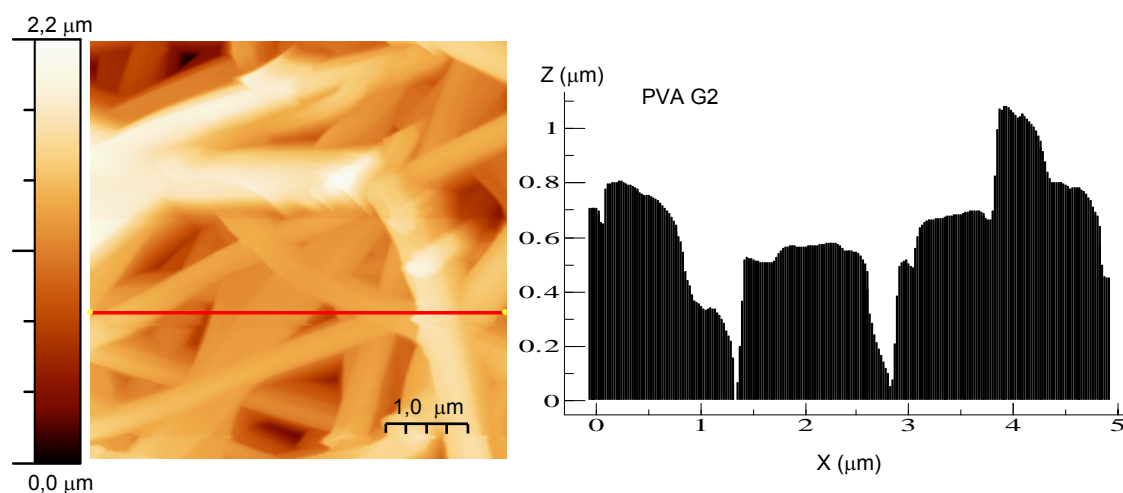


Figura IV.1.104. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como PVA G2. La línea roja indica el perfil seleccionado.

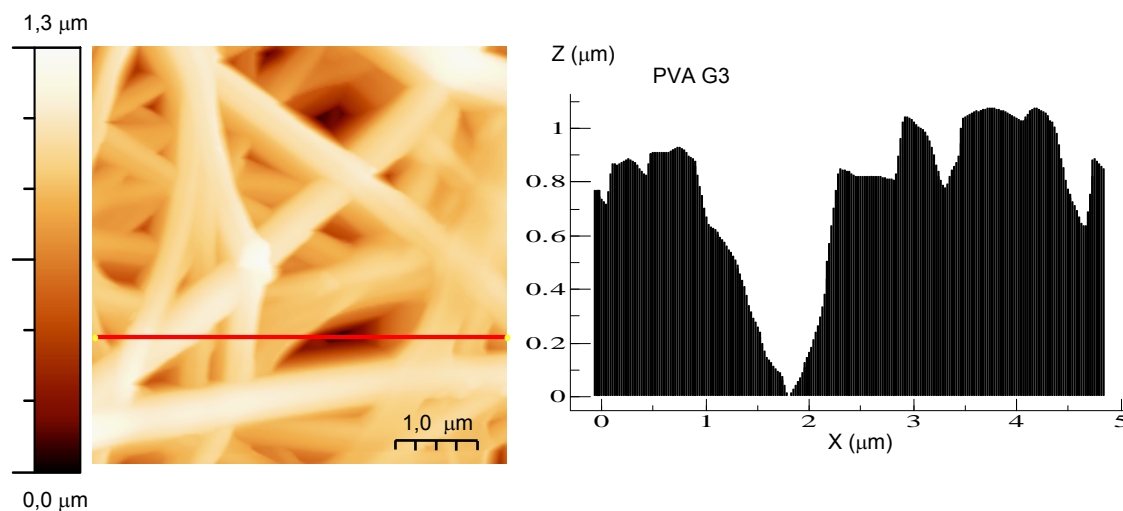


Figura IV.1.105. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como PVA G3. La línea roja indica el perfil seleccionado.

El análisis mediante microscopía de fuerza atómica o AFM, no aporta mucha más información de la que se ha descrito a partir del análisis SEM, los velos se ven regulares y homogéneos. Mediante esta técnica no es posible discernir las fibras que forman parte del sustrato colector, las cuatro muestras parecen igualmente tupidas.

Finalmente, en la tabla siguiente se recogen a modo de resumen, los datos de rugosidad media RMS para cada una de las cuatro muestras integrantes de esta serie.

Ref.	Glioxal (mL)	Rugosidad media RMS (nm)
PVA G0	0,000	296,3
PVA G1	0,625	548,9
PVA G2	2,500	317,5
PVA G3	4,375	183,4

Tabla IV.1.46.- Evolución de la rugosidad media de la superficie de los velos de nanofibras en función de la cantidad de agente entrecruzador, glioxal.

Al igual que ocurría con la cristalinidad de los velos (*Figura IV.1.44*), si se deja de lado a la muestra que no contiene agente entrecruzador, glioxal, la rugosidad media de la superficie RMS, disminuye a medida que aumenta la cantidad de glioxal aditivada a la disolución precursora, este hecho puede explicarse e parte por la presencia de algunos agregados de polímero y nanofibras de mayor diámetro en la ultima muestra de la serie.

1.4.2.2. Disolución de los velos en agua.

Para finalizar la exposición de resultados de este apartado, se incluyen unas fotografías adicionales (*Figura IV.1.106*), en las que se puede observar cómo se comportan los velos de nanofibras electrohilados, PVA G0, PVA G1, PVA G2 y PVA G3, al sumergirlos en un vaso que contiene agua destilada a temperatura ambiente.

El velo exento de glioxal, PVA G0, se disuelve de forma instantánea al entrar en contacto con el agua. En el *vaso de agua a)* de la figura adjunta, no se observan trazas de polímero, el agua está completamente transparente. Lo mismo ocurre con el primer velo de la serie entrecruzado, PVA G1, la disolución del velo se produce de forma más lenta que el PVA G0, pero en el *vaso de agua b)*, tampoco se observan trazas de polímero. Por el contrario, los dos otros velos de la serie, entrecruzados con mayor cantidad de glioxal, PVA G2 y PVA G3, tal y como puede observarse en los *vasos de las fotografías c) y d)* respectivamente, no se disuelven al entrar en contacto con el agua, depositándose en el fondo del vaso sin romperse.

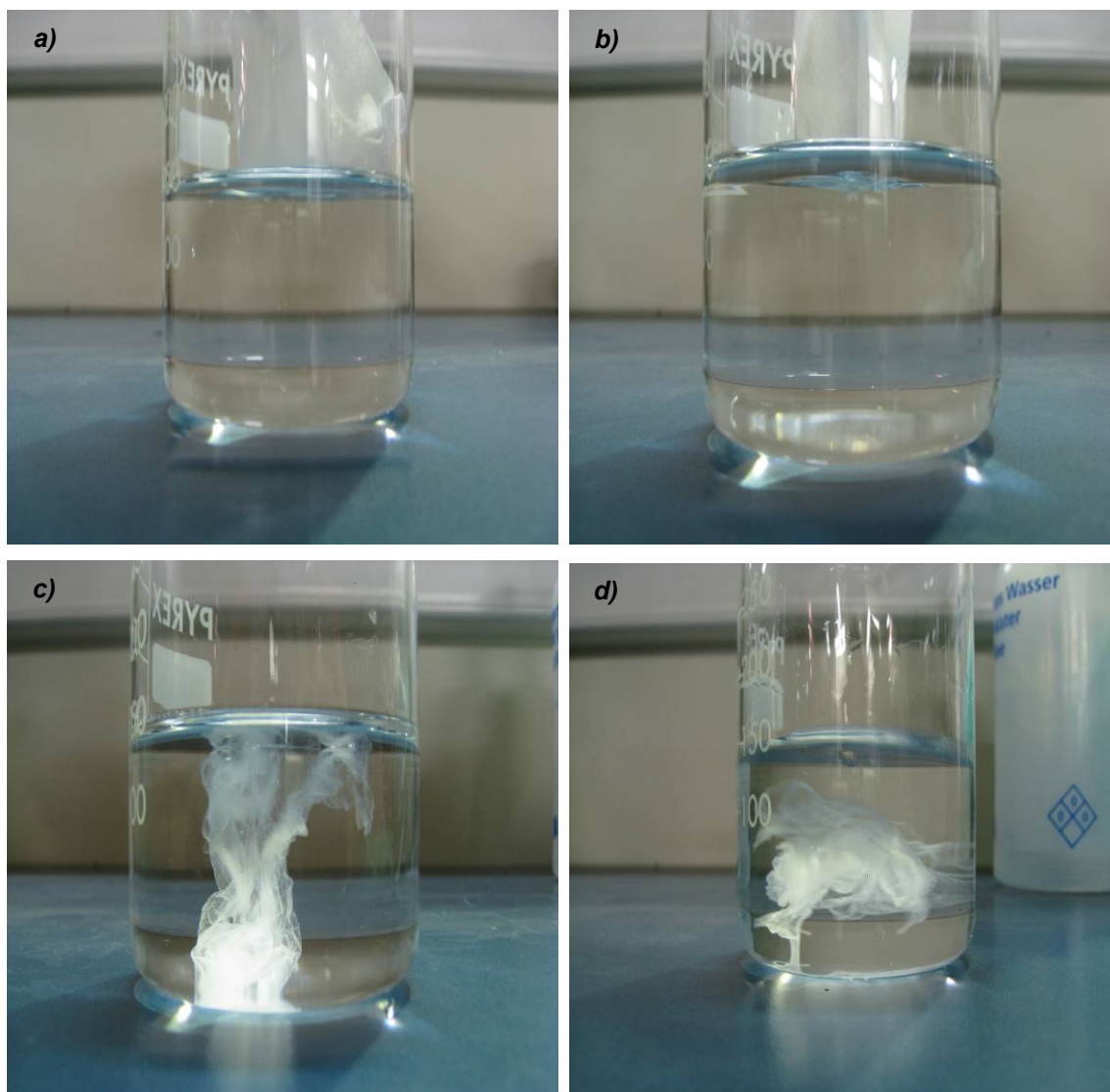


Figura IV.1.106. Fotografías del comportamiento de los velos de nanofibras al entrar en contacto con el agua: a) referenciado como PVA G0, b) referenciado como PVA G1, c) referenciado como PVA G2 y d) referenciado como PVA G3.

1.4.3. Conclusiones parciales.

Tras estudiar los datos derivados de la caracterización de los velos electrohilados a partir de disoluciones aditivadas con el agente entrecruzador, glioxal, se extraen las siguientes conclusiones expuestas.

Las dos primeras variables que se ven alteradas en la disolución precursora por la adición del glioxal son la viscosidad en mayor medida, que aumenta con la cantidad de glioxal añadida, y la conductividad, la cual también aumenta pero no de forma proporcional.

Directamente relacionado con el aumento de la viscosidad y con el descenso de humedad en el interior de la cámara de electrohilatura, se detecta un aumento del voltaje necesario para provocar el proceso de electrohilatura, en las tres muestras entrecruzadas con el glioxal.

Durante el procesado de los velos se trabaja con una velocidad de paso del substrato colector de unos 10 Hz, el doble de la que se ha venido utilizando para el electrohilado de la mayoría de muestras estudiadas en el presente trabajo, se toma esta decisión con el fin obtener velos más finos y de evitar que entre las nanofibras de PVA quede retenida la menor cantidad de agua posible.

En cuanto a los velos obtenidos en esta serie, puede decirse que la morfología y regularidad de los mismos en general, no se ve demasiado influenciada por la presencia del agente entrecruzador. No obstante, sí que se observan diferencias en las cristalinidades y la rugosidad superficial, de forma que a medida que aumenta la cantidad de glioxal, disminuye la cristalinidad y la rugosidad, aumentando las imperfecciones del velo, del tipo agregados de polímero y nanofibras de mayor diámetro, sobre todo en el último velo de la serie. [200]

Para finalizar y en vista de los resultados obtenidos, se concluye que el mejor velo de nanofibras obtenido a partir del PVA entrecruzado es el referenciado como PVA G2, puesto que no se disuelve al sumergirlo en agua y presenta una distribución de diámetros muy homogénea, al igual que su estructura y morfología.

2. Caracterización acústica de substratos textiles.

Los velos de nanofibras debido a su estructura muy porosa y a la excelente interconexión entre los poros que la conforman, muestran la capacidad de absorber los sonidos emitidos a bajas frecuencias.[201, 202] Como consecuencia de su bajo espesor, no presentan un comportamiento característico de un material absorbente acústico poroso, sin embargo si se los combina con materiales absorbentes a altas frecuencias, el material compuesto que se obtiene muestra un comportamiento acústico muy interesante, mientras que la contribución en el espesor, por parte de los velos de nanofibras a dicho material compuesto, va a resultar mínima. [203, 204]

En este segundo bloque de resultados se estudia y se expone el comportamiento acústico de los 23 velos soportados sobre el substrato colector (no tejido de polipropileno), obtenidos en la fase de optimización, combinados con dos materiales de referencia, absorbentes acústicos a altas frecuencias; *Referencia 1* y *Referencia 2*. Estos materiales de referencia son dos lanas de poliéster de espesores distintos, 2 y 4,5 cm respectivamente, con el fin de que el conjunto o material compuesto final estudiado sea considerado 100% textil. [205, 206]

En primer lugar, se lleva a cabo la caracterización acústica de las estructuras simples; materiales de referencia acústicos junto con los velos de nanofibras soportados sobre el tejido de polipropileno. En un segundo lugar, se estudiará la caracterización acústica de las estructuras complejas, resultantes de la combinación de varios velos de nanofibras con los materiales de referencia, dando lugar a composites o estructuras sándwich, conformadas por tres y cuatro capas, teniendo en cuenta el material de referencia y los velos de nanofibras junto con el substrato colector.

2.1. Caracterización acústica de los velos de nanofibras.

La caracterización acústica de los velos de nanofibras se lleva a cabo siguiendo una estructura similar a la expuesta durante la fase de optimización y caracterización de dichos velos. En primera instancia, se estudiará el comportamiento acústico del substrato colector, con el fin de determinar si se puede considerar o no acústicamente transparente, seguidamente, se estudiará la influencia de los parámetros de la disolución precursora (*concentración, conductividad y adición de tensoactivo*), sobre las propiedades acústicas de los velos y finalmente, la influencia de los parámetros de proceso, (*distancia entre electrodos y velocidad de paso del substrato colector*) sobre el comportamiento acústico de los citados velos.

El comportamiento acústico de los velos de nanofibras se va a estudiar mediante la determinación de la *Resistencia específica al Flujo* o *Resistividad al flujo* de los

materiales y mediante la determinación del *Coefficiente de Absorción en incidencia normal*, en ambos casos haciendo uso del tubo de Kundt. [207, 208]

La resistencia al flujo junto con la porosidad ($V_{\text{aire}}/V_{\text{total}}$) y la tortuosidad de los materiales fibrosos, es una de las tres propiedades físicas que determinan el comportamiento acústico de dichos materiales. Estas tres propiedades físicas se pueden medir de forma experimental en la mayoría de los materiales de naturaleza fibrosa, sin embargo en el caso de los velos de nanofibras tanto la tortuosidad como la porosidad de los mismos son muy complicadas de medir. En el caso de la tortuosidad, se requieren técnicas de ultrasonidos y electroquímicas y a menudo se obtiene sólo una estimación de este valor. En cuanto a la porosidad de las nanofibras, también existen algunos métodos experimentales bastante complicados y poco ecológicos, puesto que se utiliza mercurio en las mediciones, que permiten obtener igualmente una estimación de la porosidad. [209-211]

De este modo y con el fin de saber de forma comparativa cómo afecta la morfología de los distintos velos al comportamiento acústico de los mismos, se evalúa la resistencia específica al flujo, que es la resistencia al flujo dividida por el espesor del material ensayado. La resistencia específica al flujo se determina sólo del velo de nanofibras junto con el substrato colector y se obtiene de forma experimental mediante el método de Ingard&Dear. [212]

En cuanto al coeficiente de absorción en incidencia normal, representa la fracción de intensidad sonora incidente en dirección normal, que es absorbida y se determina según la normativa internacional UNE – EN ISO 10534-2: 2002. El coeficiente de absorción se determina del conjunto *Referencia más velo de nanofibras/substrato colector*. [213]

2.1.1. Influencia del substrato colector.

El substrato colector de polipropileno se escoge de forma que interfiera lo más mínimo en las propiedades acústicas de los combinados a estudiar, no obstante para corroborar este supuesto, se ha considerado oportuno caracterizarlo junto con la lana de poliéster de 2 cm; *Referencia 1*. [214] Para ello se analiza la resistencia específica al flujo del combinado, *Referencia 1-Substrato colector*, y el coeficiente de absorción en incidencia normal de dicho combinado, cuyos resultados se recogen en las *Tablas VI.2.1 y VI.2.2*.

Frecuencia (Hz)	Referencia 1	Referencia 1 + Substrato colector.	Referencia 1 Substrato colector + CPVA 01
105	4,80E+03	4,90E+03	7,00E+03
315	6,10E+03	6,50E+03	6,80E+03
525	6,80E+03	7,50E+03	9,20E+03
735	1,00E+04	1,06E+04	1,40E+04
950	1,20E+04	1,23E+04	1,55E+04

Tabla IV.2.1.- Valores de la resistencia específica al flujo, para la Referencia 1, el combinado Referencia1-Substrato colector y el combinado Referencia1-Substrato colector-CPVA 01, velo de nanofibras en el que la concentración de PVA de la disolución es del 12%.

Los valores de la resistencia específica al flujo recogidos en la tabla anterior se representan seguidamente en la *Figura IV.2.1*.

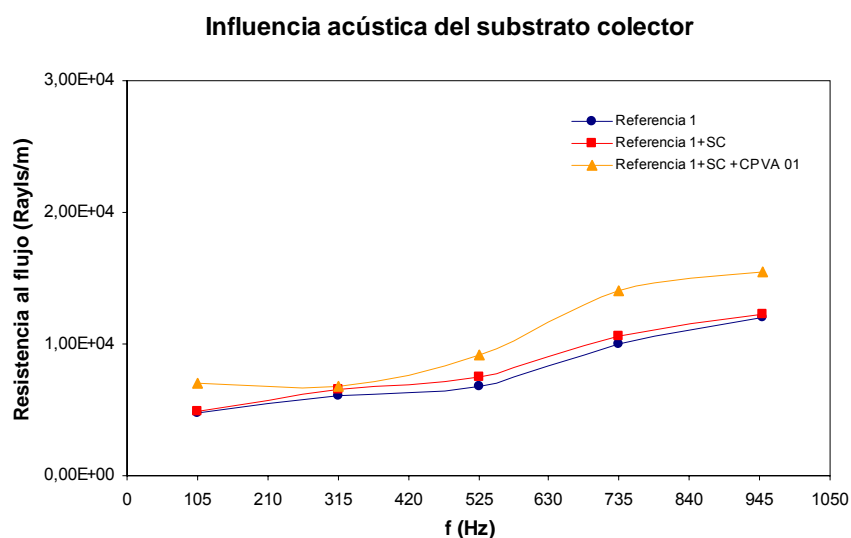


Figura IV.2.1. Representación gráfica de la resistencia específica al flujo para la Referencia1, el combinado Referencia1-Substrato colector y el combinado Referencia1-Substrato colector-CPVA 01, velo de nanofibras en el que la concentración de PVA de la disolución es del 12%.

Puede observarse en la figura anterior que al analizar el combinado *Referencia1-Substrato colector*, los valores de resistencia específica al flujo no difieren sustancialmente de los valores de resistencia específica al flujo del material absorbente base; *Referencia1*. Por el contrario, al añadir al combinado *Referencia1-Substrato colector* el velo de nanofibras, se observa que los valores de resistencia específica al flujo van aumentando con respecto al combinado inicial, *Referencia1-Substrato colector*, a medida que se incrementa la frecuencia.

En la *Tabla IV.2.2*, se recogen los valores del coeficiente de absorción en incidencia normal para la *Referencia1*, el combinado *Referencia1-Substrato colector* y el

combinado *Referencia1-Substrato colector-CPVA 01*, velo de nanofibras en el que la concentración de PVA de la disolución es del 12%.

Frecuencia (Hz)	Referencia 1	Referencia 1 + Substrato Colector	Referencia 1 + Substrato colector + CPVA 04
125	0,11	0,10	0,09
160	0,14	0,13	0,12
200	0,14	0,14	0,14
250	0,14	0,14	0,14
315	0,14	0,14	0,14
400	0,13	0,13	0,14
500	0,12	0,14	0,14
630	0,12	0,15	0,16
800	0,16	0,16	0,21
1000	0,22	0,22	0,32
1250	0,25	0,25	0,39
1600	0,24	0,25	0,47
2000	0,30	0,31	0,60
2500	0,40	0,42	0,74
3150	0,42	0,45	0,73

Tabla IV.2.2.- Valores del Coeficiente de Absorción, para la Referencia 1, el combinado Referencia1-Substrato colector y el combinado Referencia1-Substrato colector-CPVA 01, velo de nanofibras en el que la concentración de PVA de la disolución es del 12%.

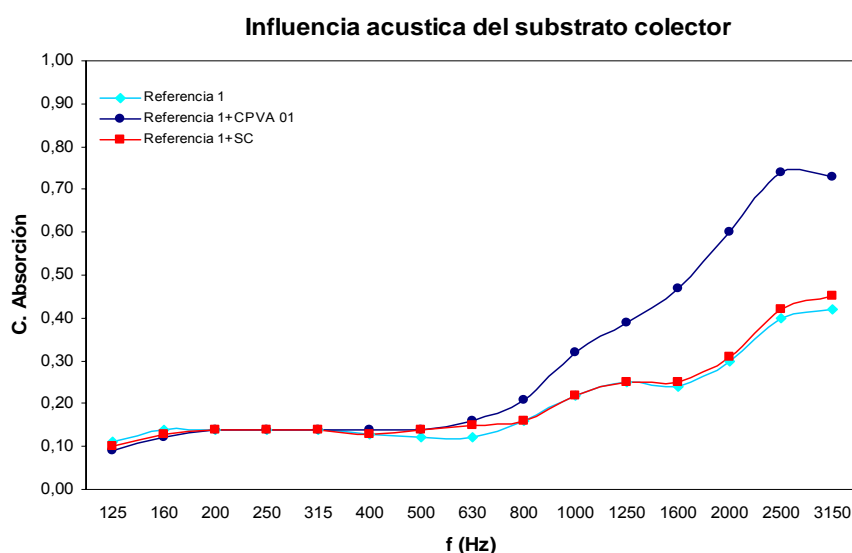


Figura IV.2.2. Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia para la Referencia 1, el combinado Referencia1-Substrato colector y el combinado Referencia1-Substrato colector-CPVA 01, velo de nanofibras en el que la concentración de PVA de la disolución es del 12%.

Los valores del coeficiente de absorción en incidencia normal para el material absorbente base; *Referencia 1* y para el combinado *Referencia1-Substrato colector* son prácticamente los mismos, por lo que teniendo en cuenta esto y los valores de la resistencia específica al flujo obtenidos (ver *Tabla IV.2.1*), se concluye que el no tejido de polipropileno elegido como substrato colector, puede considerarse acústicamente transparente.

2.1.2. Influencia de los parámetros de la disolución formadora de nanofibras en las propiedades acústicas de los velos.

2.1.2.1. Determinación de la resistencia al flujo.

En la tabla siguiente se exponen los valores de la resistencia al flujo para diferentes frecuencias de los cuatro primeros velos electrohilados, en los que se modifica la concentración de PVA en la disolución precursora, de forma que el primer velo referenciado como CPVA 01 se corresponde a un 12% en peso de PVA, el segundo referenciado como CPVA 02 a un 13%, el velo referenciado como CPVA 03 a un 14% y por último el velo referenciado como CPVA 04 a un 15%. Seguidamente en la *Figura IV.2.3*, se representan estos resultados de resistencia al flujo en función de la frecuencia.

Frecuencia (Hz)	CPVA 01	CPVA 02	CPVA 03	CPVA 04
105	3,84E+06	2,33E+06	2,49E+06	1,46E+06
315	1,62E+06	8,53E+05	5,26E+05	2,87E+05
525	1,92E+06	4,42E+05	7,86E+05	6,23E+05
735	2,76E+06	9,73E+05	1,65E+06	9,77E+05
950	2,55E+06	1,38E+06	1,34E+06	1,28E+06

Tabla IV.2.3.- Valores de la Resistencia específica al Flujo, para los cuatro velos referenciados CPVA 01, CPVA 02, CPVA 03 y CPVA 04 en los que se modifica la concentración de PVA de la disolución, siendo del 12%, 13%, 14% y 15% respectivamente.

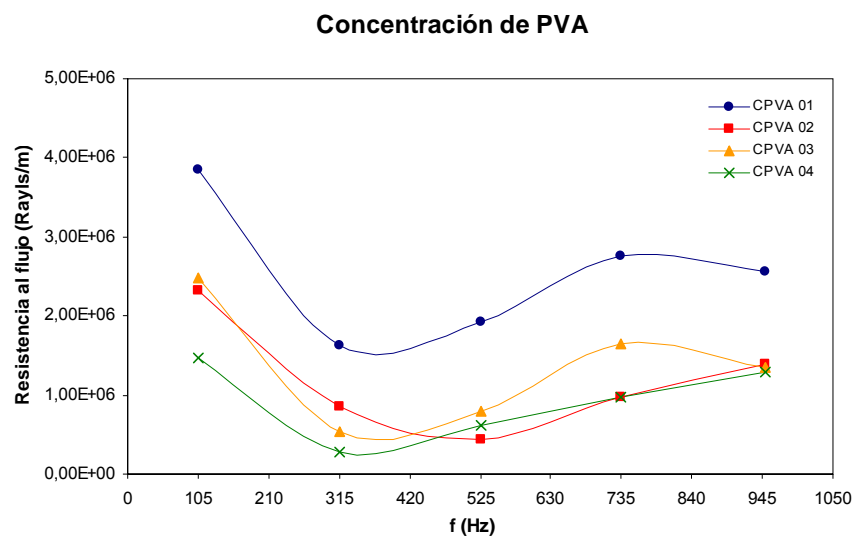


Figura IV.2.3. Representación gráfica de la Resistencia específica al Flujo para los cuatro velos referenciados CPVA 01, CPVA 02, CPVA 03 y CPVA 04 en los que se modifica la concentración de PVA de la disolución, siendo del 12%, 13%, 14% y 15% respectivamente.

Los valores de resistencia al flujo en general son relativamente altos para los habituales en los materiales absorbentes acústicos. En el caso del velo referenciado como CPVA 01 es todavía superior, ya que es el velo que presenta mayor número de imperfecciones del tipo agregados de polímero, disminuyendo la porosidad del mismo. En cuanto a los otros tres velos, se puede observar que existen algunas diferencias a las frecuencias de 105 y 735 Hz, aunque estas ya no son tan acusadas. A medida que aumenta la concentración de PVA en la disolución precursora, los velos son más homogéneos y a la vez más porosos.

En la *Tabla IV.2.4*, se muestran los valores de la resistencia al flujo, correspondientes a la serie de velos en los que dejando como fija la concentración de PVA óptima del 14%, se modifica la conductividad de la disolución, adicionando diferentes volúmenes de ácido fosfórico, de forma que el velo referenciado como VH_3PO_4 01, lleva 1 mL de dicho ácido, el velo referenciado como VH_3PO_4 02, lleva 1,7 mL de ácido, el referenciado como VH_3PO_4 03 lleva 2,4 mL de ácido y el último velo de la serie referenciado como VH_3PO_4 04, lleva 3,0 mL de ácido fosfórico.

Frecuencia (Hz)	VH ₃ PO ₄ 01	VH ₃ PO ₄ 02	VH ₃ PO ₄ 03	VH ₃ PO ₄ 04
105	1,80E+06	4,25E+06	4,30E+06	4,00E+06
315	7,19E+05	4,61E+06	4,71E+06	4,31E+06
525	7,67E+05	4,57E+06	4,40E+06	4,54E+06
735	1,09E+06	4,39E+06	4,42E+06	4,47E+06
950	1,62E+06	4,34E+06	4,37E+06	4,34E+06

Tabla IV.2.4. - Valores de la Resistencia específica al Flujo, para los cuatro velos referenciados VH₃PO₄ 01, VH₃PO₄ 02, VH₃PO₄ 03 y VH₃PO₄ 04 en los que se modifica la conductividad de la disolución, mediante la adición de diferentes volúmenes de ácido fosfórico, siendo de 1,0 mL, 1,7 mL, 2,4 mL y 3,0 mL respectivamente.

En la figura adjunta, se representan estos valores de resistencia al flujo, en función de la frecuencia.

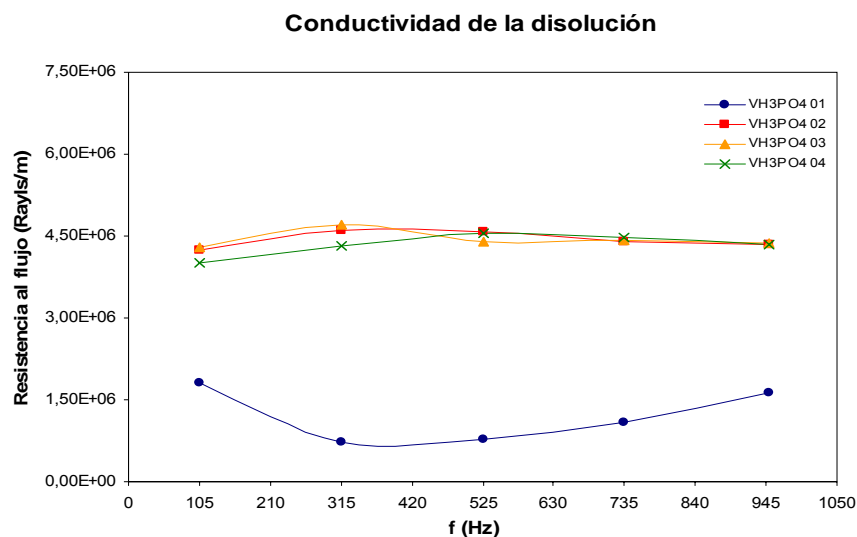


Figura IV.2.4. Representación gráfica de la Resistencia específica al Flujo para los cuatro velos referenciados VH₃PO₄ 01, VH₃PO₄ 02, VH₃PO₄ 03 y VH₃PO₄ 04 en los que se modifica la conductividad de la disolución, mediante la adición de diferentes volúmenes de ácido fosfórico, siendo de 1,0 mL, 1,7 mL, 2,4 mL y 3,0 mL respectivamente.

Se debe recordar que el primer velo de la serie referenciado VH₃PO₄ 01, es un velo muy irregular con gran cantidad de imperfecciones tanto del tipo agregados de polímero como agujeros, sin embargo como el velo macroscópicamente es continuo, los valores de resistencia al flujo son menores que el resto de velos, debido al aumento de la porosidad del mismo como consecuencia de la gran cantidad de microagujeros que presenta este velo (ver Figuras IV.1.29 y IV.1.33). Los otros tres velos son muy regulares y homogéneos por lo que los valores de resistencia al flujo, para las diferentes frecuencias estudiadas, son muy parecidos, encontrándose todos ellos entre 4,80E+06 y 4,10E+06.

Lo mismo ocurre con los velos de la siguiente serie, en los que se modifica la cantidad de tensoactivo en la disolución precursora, con el fin de conseguir velos con diámetros de nanofibras más finos. Aunque sí que se consigue disminuir el diámetro de las nanofibras, los valores de resistencia al flujo para esta serie de velos vuelven a estar entre un máximo de $4,80E+06$ y un mínimo de $4,10E+06$, es decir no se ha disminuido la porosidad de estos velos con la disminución del diámetro de las nanofibras.

En la *Tabla IV.2.5* se exponen los valores de la resistencia al flujo para diferentes frecuencias de los cuatro velos electrohilados en la tercera serie, en la que habiendo dejado fijas las variables ya estudiadas y optimizadas en 14% concentración de PVA y un volumen de ácido fosfórico de 2,4 mL, se modifica la cantidad de tensoactivo adicionada de forma que el velo referenciado como TENS0 01 lleva 0,125 g, el velo referenciado como TENS0 02, lleva 0,250 g, el referenciado como TENS0 03 lleva 0,375 g y el velo referenciado como TENS0 04, lleva 0,500 g de dicho tensoactivo. Seguidamente en la *Figura IV.2.5*, se representan estos resultados de resistencia al flujo en función de la frecuencia.

Frecuencia (Hz)	TENS0 01	TENS0 02	TENS0 03	TENS0 04
105	4,30E+06	4,09E+06	4,45E+06	4,18E+06
315	4,78E+06	4,45E+06	4,47E+06	4,48E+06
525	4,58E+06	4,42E+06	4,47E+06	4,44E+06
735	4,38E+06	4,36E+06	4,37E+06	4,37E+06
950	4,31E+06	4,30E+06	4,23E+06	4,31E+06

Tabla IV.2.5.- Valores de la Resistencia específica al Flujo, para los cuatro velos referenciados TENS0 01, TENS0 02, TENS0 03 y TENS0 04 en los que se modifica la cantidad de tensoactivo aditivada a la disolución, en 0,125 g, 0,250 g, 0,375 g y 0,500 g respectivamente.

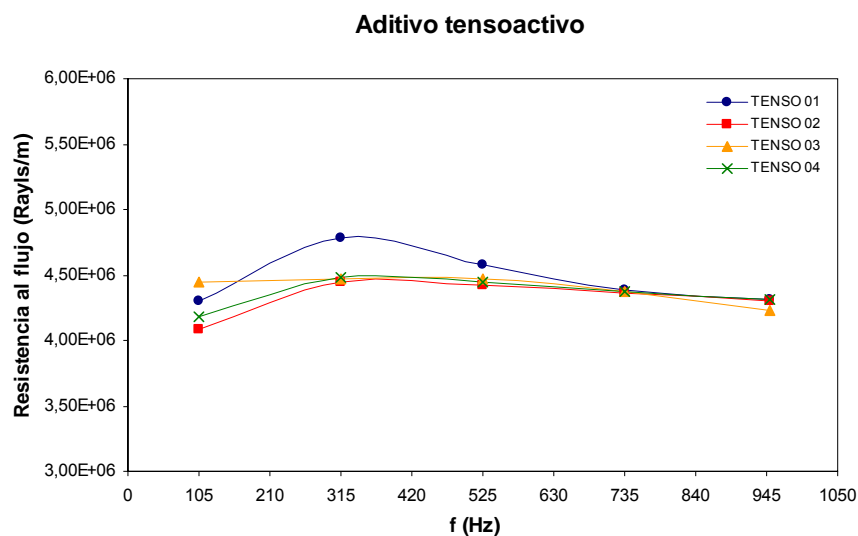


Figura IV.2.5. Representación gráfica de la Resistencia específica al Flujo para los cuatro velos referenciados TENSO 01, TENSO 02, TENSO 03 y TENSO 04 en los que se modifica la cantidad de tensoactivo aditivada a la disolución, en 0,125 g, 0,250 g, 0,375 g y 0,500 g respectivamente.

En la *Figura IV.2.5*, se observa que el primer velo presenta una resistencia al flujo ligeramente diferente para las tres primeras frecuencias y que el resto de valores son prácticamente coincidentes con los otros tres velos, los cuales coinciden en todas las frecuencias, menos en la inicial de 105 Hz.

Los resultados expuestos llevan a concluir que aunque los velos estudiados presentan morfologías microscópicamente diferentes, acústicamente se prevé un comportamiento muy similar. Como ya se ha comentado, los valores de resistencia al flujo de todos los velos son relativamente altos para los habituales en los materiales absorbentes acústicos, con lo que desde el punto de vista acústico, sería aconsejable aumentar la porosidad de los mismos.

2.1.2.2. Determinación del coeficiente de absorción en incidencia normal.

En el presente apartado de resultados, se exponen los valores del coeficiente de absorción en incidencia normal, determinados según la normativa internacional UNE – EN ISO 10534-2: 2002, para todo el rango de frecuencias de interés acústico arquitectónico, de los nueve primeros velos de nanofibras en los que se han modificado las variables de la disolución precursora; concentración de PVA, conductividad y tensión superficial de la misma, junto con los materiales absorbentes acústicos de referencia; *Referencia 1* y *Referencia 2*.

En la *Tabla IV.2.6*, se exponen los valores del coeficiente de absorción en incidencia normal, para los cuatro velos en los que se modifica la concentración de PVA en la disolución precursora de forma que el primer velo referenciado como CPVA 01 se corresponde a un 12% en peso de PVA, el segundo referenciado como CPVA 02 a un 13%, el velo referenciado como CPVA 03 a un 14% y por último el velo referenciado como CPVA 04 a un 15%, junto con la lana textil de menor espesor; *Referencia 1*.

Frecuencia (Hz)	Referencia 1	Referencia 1 + CPVA 01	Referencia 1 + CPVA 02	Referencia 1 + CPVA 03	Referencia 1 + CPVA 04
125	0,11	0,09	0,08	0,10	0,09
160	0,14	0,12	0,12	0,10	0,12
200	0,14	0,14	0,13	0,12	0,13
250	0,14	0,14	0,14	0,15	0,14
315	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15
400	0,13	0,14	0,15	0,15	0,16
500	0,12	0,14	0,14	0,14	0,14
630	0,12	0,16	0,14	0,18	0,16
800	0,16	0,21	0,21	0,21	0,21
1.000	0,22	0,32	0,32	0,32	0,34
1.250	0,25	0,39	0,38	0,42	0,46
1.600	0,24	0,47	0,45	0,52	0,50
2.000	0,30	0,60	0,62	0,74	0,67
2.500	0,40	0,74	0,76	0,83	0,80
3.150	0,42	0,73	0,83	0,86	0,86

Tabla IV.2.6.- Valores del Coeficiente de Absorción, para los cuatro velos referenciados CPVA 01, CPVA 02, CPVA 03 y CPVA 04 con el material de Referencia 1, en los que se modifica la concentración de PVA de la disolución, siendo del 12%, 13%, 14% y 15% respectivamente.

Seguidamente en la *Figura IV.2.6*, se representan estos valores de coeficiente de absorción (α), en función de la frecuencia. Se debe hacer notar que la escala del eje de las ordenadas es una escala logarítmica.

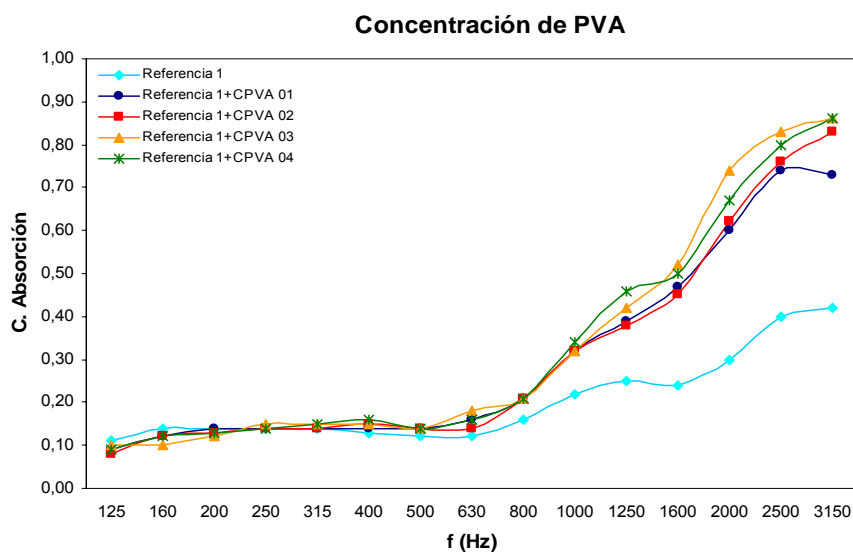


Figura IV.2.6. Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia para la Referencia 1, junto con cada uno de los cuatro velos referenciados CPVA 01, CPVA 02, CPVA 03 y CPVA 04, en los que se modifica la concentración de PVA de la disolución, siendo del 12%, 13%, 14% y 15% respectivamente.

Analizando los datos de la *Tabla IV.2.6* representados en la figura anterior, se observa que a partir de medias frecuencias (630 Hz) y para todas las muestras, el coeficiente de absorción en incidencia normal aumenta hasta alcanzar valores de casi 0,90, habiendo aumentado el espesor del conjunto menos de 0,1 mm. Todos los velos junto con el substrato colector presentan comportamientos muy similares a pesar de las importantes diferencias de morfología entre el velo referenciado como CPVA 01, y los otros tres velos de la serie; CPVA 02, CPVA 03 y CPVA 04.

En la siguiente tabla, *Tabla IV.2.7*, se recogen los datos correspondientes al coeficiente de absorción en incidencia normal para los mismos cuatro velos, combinados con el material acústico de referencia de mayor espesor; *Referencia 2*. A continuación, en la *Figura IV.2.7*, se representan estos valores del coeficiente de absorción en función de la frecuencia, que al igual que la figura anterior, se trata de una escala logarítmica.

Frecuencia (Hz)	Referencia 2	Referencia 2 + CPVA 01	Referencia 2 + CPVA 02	Referencia 2 + CPVA 03	Referencia 2 + CPVA 04
125	0,11	0,10	0,11	0,08	0,13
160	0,14	0,08	0,14	0,13	0,14
200	0,16	0,13	0,16	0,15	0,15
250	0,18	0,16	0,19	0,18	0,20
315	0,20	0,21	0,23	0,22	0,23
400	0,21	0,28	0,26	0,28	0,26
500	0,23	0,31	0,28	0,31	0,28
630	0,25	0,29	0,30	0,32	0,32
800	0,33	0,43	0,42	0,46	0,39
1.000	0,47	0,64	0,61	0,62	0,59
1.250	0,55	0,74	0,69	0,73	0,71
1.600	0,61	0,84	0,80	0,84	0,80
2.000	0,75	0,91	0,91	0,94	0,91
2.500	0,84	0,89	0,93	0,91	0,92
3.150	0,85	0,78	0,88	0,84	0,87

Tabla IV.2.7.- Valores del Coeficiente de Absorción, para los cuatro velos referenciados CPVA 01, CPVA 02, CPVA 03 y CPVA 04 con el material de Referencia 2, en los que se modifica la concentración de PVA de la disolución, siendo del 12%, 13%, 14% y 15% respectivamente.

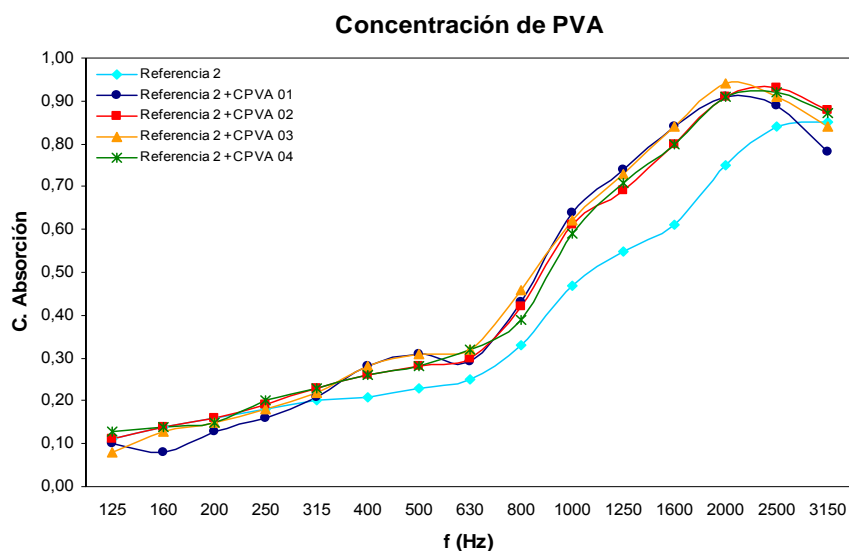


Figura IV.2.7. Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia para la Referencia 2, junto con cada uno de los cuatro velos referenciados CPVA 01, CPVA 02, CPVA 03 y CPVA 04, en los que se modifica la concentración de PVA de la disolución, siendo del 12%, 13%, 14% y 15% respectivamente.

Puede observarse en la figura anterior que al combinar el conjunto *velo-substrato colector* con la Referencia 2, el aumento del coeficiente de absorción no es tan

acusado como en el caso de la combinación con la *Referencia 1*, sin embargo es interesante señalar que a partir de los 1000 Hz de frecuencia, todos las muestras están por encima de 0,50 mientras que con la *Referencia 1*, apenas superaban el 0,30. Para las frecuencias más altas (2000 y 2500 Hz), se alcanzan valores de α de hasta 0,94. En este caso también los cuatro velos se comportan de un modo similar, no encontrándose diferencias importantes entre ellos, ya que para todas las frecuencias los valores del coeficiente de los cuatro velos son casi iguales.

En la siguiente tabla, se exponen los valores del coeficiente de absorción en incidencia normal, para la segunda serie de velos en los que se modifica la conductividad de la disolución mediante la adición de diferentes volúmenes de ácido fosfórico, junto con la lana textil de menor espesor (2 cm); *Referencia 1*. A continuación en la *Figura IV.2.8*, se representan estos valores en función de las frecuencias, rango de frecuencias de interés en la acústica arquitectónica.

Frecuencia (Hz)	Referencia 1	Referencia 1 + VH_3PO_4 01	Referencia 1 + VH_3PO_4 02	Referencia 1 + VH_3PO_4 03	Referencia 1 + VH_3PO_4 04
125	0,11	0,11	0,10	0,12	0,12
160	0,14	0,13	0,13	0,13	0,14
200	0,14	0,13	0,15	0,15	0,14
250	0,14	0,14	0,15	0,15	0,15
315	0,14	0,14	0,15	0,15	0,16
400	0,13	0,15	0,16	0,16	0,16
500	0,12	0,16	0,15	0,13	0,15
630	0,12	0,17	0,14	0,16	0,15
800	0,16	0,21	0,19	0,23	0,20
1.000	0,22	0,30	0,32	0,35	0,32
1.250	0,25	0,38	0,42	0,46	0,40
1.600	0,24	0,44	0,54	0,55	0,52
2.000	0,30	0,62	0,71	0,74	0,71
2.500	0,40	0,79	0,80	0,86	0,80
3.150	0,42	0,85	0,80	0,83	0,77

Tabla IV.2.8.- Valores del Coeficiente de Absorción, para los cuatro velos referenciados VH_3PO_4 01, VH_3PO_4 02, VH_3PO_4 03 y VH_3PO_4 04 con el material de Referencia 1, en los que se modifica la conductividad de la disolución mediante la adición de diferentes volúmenes de ácido fosfórico, siendo de 1,0 mL, 1,7 mL, 2,4 mL y 3,0 mL respectivamente.

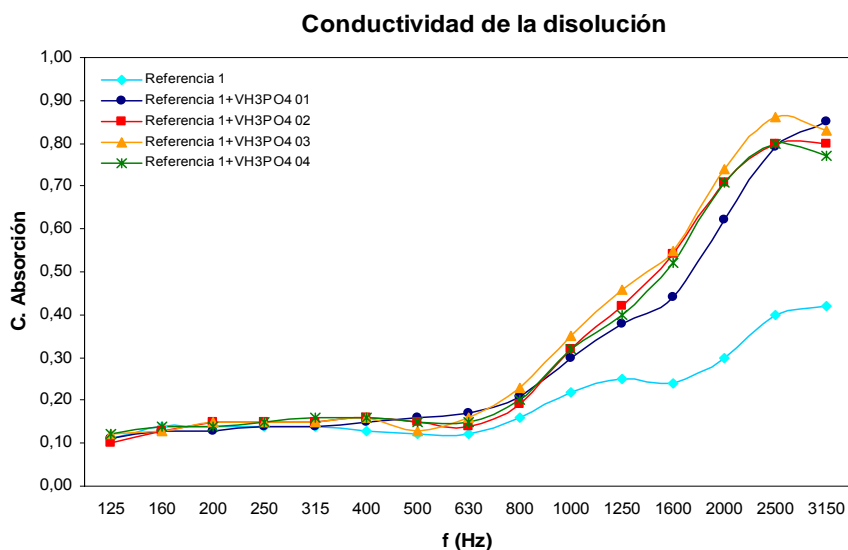


Figura IV.2.8. Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia para la Referencia 1, junto con cada uno de los cuatro velos referenciados VH_3PO_4 01, VH_3PO_4 02, VH_3PO_4 03 y VH_3PO_4 04, en los que se modifica la conductividad de la disolución, mediante la adición de diferentes volúmenes de ácido fosfórico, siendo de 1,0 mL, 1,7 mL, 2,4 mL y 3,0 mL respectivamente.

El velo referenciado como VH_3PO_4 03, es uno de los mejores velos electrohilados si se tiene en cuenta su morfología, en cuanto a homogeneidad, regularidad, distribución y tamaño de las nanofibras se refiere, si se observa la figura anterior puede apreciarse que a partir de los 630 Hz los valores de α para este velo combinado con la Referencia 1, están ligeramente por encima de los correspondientes al resto de muestras, tanto los de su misma serie como los de la serie anterior. No obstante, el comportamiento de todas las muestras vuelve a ser muy similar en contraposición con las importantes diferencias morfológicas y estructurales de los mismos, estudiadas a nivel microscópico.

Para los otros tres velos de la serie combinados, en general pueden hacerse los mismos comentarios que se expusieron en las primeras cuatro muestras; a partir de los 630 Hz el coeficiente de absorción en incidencia normal aumenta con respecto al del material acústico de referencia, hasta alcanzar valores de casi 0,90, habiendo aumentado el espesor del conjunto menos de 0,1 mm.

En la tabla siguiente, *Tabla IV.2.9*, se recogen los datos correspondientes al coeficiente de absorción en incidencia normal para los mismos cuatro velos, combinados con la lana de poliéster de mayor espesor (4,5 cm) referenciada como Referencia 2. Seguidamente, en la *Figura IV.2.9*, se representan estos valores del coeficiente de absorción en función de la frecuencia.

Frecuencia (Hz)	Referencia 2	Referencia 2 + VH_3PO_4 01	Referencia 2 + VH_3PO_4 02	Referencia 2 + VH_3PO_4 03	Referencia 2 + VH_3PO_4 04
125	0,11	0,11	0,09	0,12	0,08
160	0,14	0,10	0,14	0,16	0,12
200	0,16	0,15	0,17	0,18	0,14
250	0,18	0,18	0,20	0,21	0,18
315	0,20	0,22	0,24	0,26	0,23
400	0,21	0,27	0,30	0,32	0,29
500	0,23	0,32	0,39	0,42	0,38
630	0,25	0,37	0,37	0,41	0,40
800	0,33	0,41	0,55	0,53	0,51
1.000	0,47	0,64	0,74	0,75	0,67
1.250	0,55	0,78	0,86	0,90	0,82
1.600	0,61	0,84	0,92	0,93	0,88
2.000	0,75	0,95	1,00	0,99	0,97
2.500	0,84	0,96	0,95	0,92	0,96
3.150	0,85	0,90	0,88	0,84	0,89

Tabla IV.2.9.- Valores del Coeficiente de Absorción, para los cuatro velos referenciados VH_3PO_4 01, VH_3PO_4 02, VH_3PO_4 03 y VH_3PO_4 04 con el material de Referencia 2, en los que se modifica la conductividad de la disolución, mediante la adición de diferentes volúmenes de ácido fosfórico, siendo de 1,0 mL, 1,7 mL, 2,4 mL y 3,0 mL respectivamente.

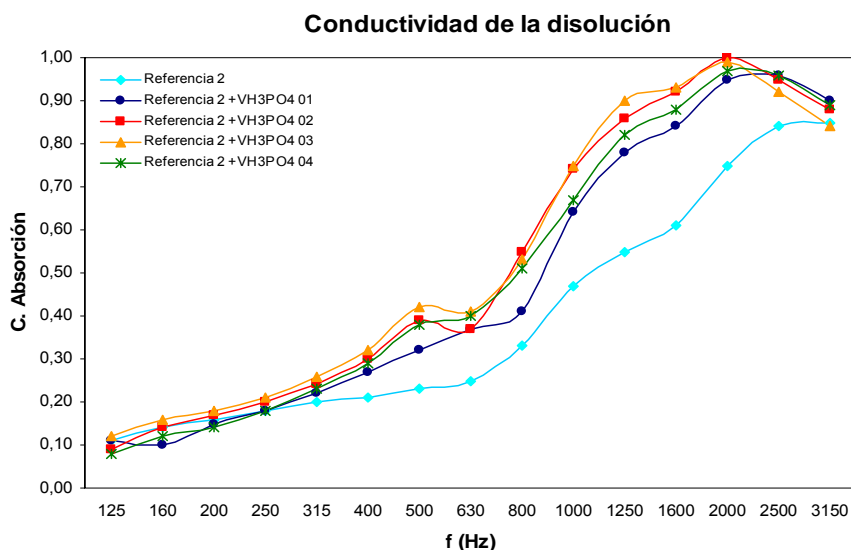


Figura IV.2.9. Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia para la Referencia 2, junto con cada uno de los cuatro velos referenciados VH_3PO_4 01, VH_3PO_4 02, VH_3PO_4 03 y VH_3PO_4 04 con el material de Referencia 2, en los que se modifica la conductividad de la disolución, mediante la adición de diferentes volúmenes de ácido fosfórico, siendo de 1,0 mL, 1,7 mL, 2,4 mL y 3,0 mL respectivamente.

En la figura anterior, puede apreciarse que al combinar los cuatro velos con la referencia de mayor espesor, los valores del coeficiente de absorción de unas muestras y otras, difieren entre ellos en mayor medida a partir de las medias frecuencias, siendo de nuevo la muestra referenciada VH_3PO_4 03 junto con VH_3PO_4 02, las que mejor comportamiento acústico presentan, alcanzando el máximo de absorción en 0,99 y 1,00 respectivamente. Es necesario señalar que si se comparan los valores de estas cuatro muestras con las de la serie anterior, puede afirmarse que el comportamiento acústico de los velos referenciados VH_3PO_4 01, VH_3PO_4 02, VH_3PO_4 03 y VH_3PO_4 04 es mejor a partir de los 1000 Hz de frecuencia, puesto que el coeficiente de absorción en incidencia normal tiene un aumento de casi dos puntos en el peor de los casos respecto al material acústico de referencia, *Referencia 2*.

En la tabla expuesta seguidamente, se muestran los valores del coeficiente de absorción en incidencia normal para la tercera serie de velos en los que se modifica la cantidad de tensoactivo aditivada a la disolución en 0,125 g, 0,250 g, 0,375 g y 0,500 g respectivamente, junto con la *Referencia 1*. Como se viene haciendo hasta el momento, a continuación en la *Figura IV.2.10*, se representan estos valores en función de las frecuencias.

Frecuencia (Hz)	Referencia 1	Referencia 1 + TENSO 01	Referencia 1 + TENSO 02	Referencia 1 + TENSO 03	Referencia 1 + TENSO 04
125	0,11	0,08	0,10	0,10	0,06
160	0,14	0,12	0,14	0,14	0,12
200	0,14	0,14	0,16	0,15	0,13
250	0,14	0,14	0,16	0,16	0,15
315	0,14	0,14	0,17	0,16	0,15
400	0,13	0,15	0,16	0,15	0,15
500	0,12	0,13	0,14	0,15	0,14
630	0,12	0,15	0,14	0,16	0,14
800	0,16	0,19	0,19	0,22	0,19
1.000	0,22	0,31	0,32	0,37	0,30
1.250	0,25	0,39	0,38	0,43	0,40
1.600	0,24	0,47	0,47	0,56	0,47
2.000	0,30	0,66	0,64	0,69	0,63
2.500	0,40	0,77	0,75	0,81	0,76
3.150	0,42	0,79	0,76	0,83	0,80

Tabla IV.2.10.- Valores del Coeficiente de Absorción, para los cuatro velos referenciados TENSO 01, TENSO 02, TENSO 03 y TENSO 04 con el material de Referencia 1, en los que se modifica la cantidad de tensoactivo aditivada a la disolución en 0,125 g, 0,250 g, 0,375 g y 0,500 g respectivamente.

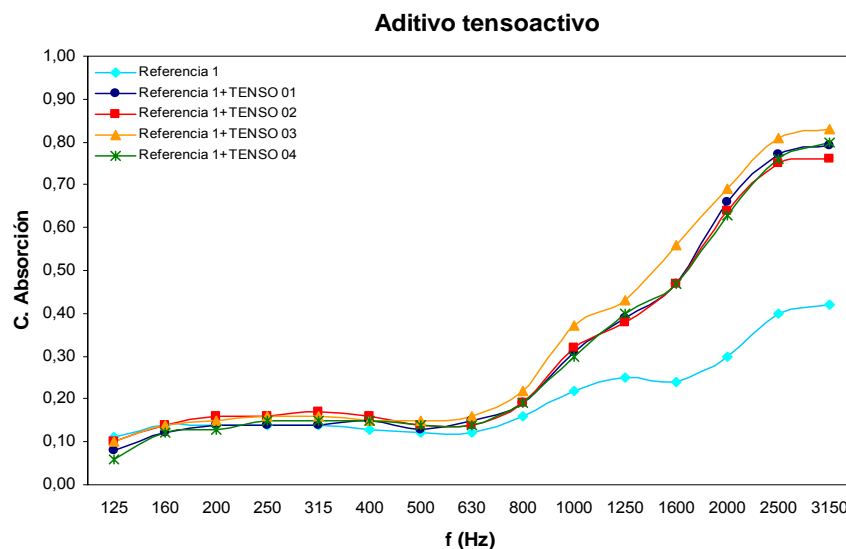


Figura IV.2.10. Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia para la Referencia 1, junto con cada uno de los cuatro velos referenciados TENSO 01, TENSO 02, TENSO 03 y TENSO 04, en los que se modifica la cantidad de tensoactivo aditivada a la disolución en 0,125 g, 0,250 g, 0,375 g y 0,500 g respectivamente.

Observando la *Figura IV.2.10*, puede verse que los velos referenciados como TENSO 01, TENSO 02 y TENSO 04 presentan curvas muy similares, mientras que el conjunto formado por el velo referenciado TENSO 03, a partir de 630 Hz de frecuencia, tiene valores del coeficiente de absorción ligeramente superiores al resto, de hecho para 1000 Hz de frecuencia presenta un coeficiente de absorción de 0,37, siendo el más alto de todos los combinados de la *Referencia 1* con los demás velos. Sin embargo y en términos generales, puede afirmarse que el comportamiento de estas cuatro muestras sigue siendo muy similar a las anteriormente expuestas, e incluso puede decirse que los coeficientes de absorción de las tres muestras de la serie señaladas, son ligeramente más bajas que los de las muestras de la serie anterior.

Se concluye pues que la adición de tensoactivo a la disolución, con la consecuente obtención de velos de nanofibras con diámetros más pequeños, no afecta al comportamiento acústico de los mismos de forma positiva.

En la *Tabla IV.2.11*, se recogen los datos experimentales del coeficiente de absorción en incidencia normal para los mismos cuatro velos, combinados con la lana de poliéster de 4,5 cm, referenciada como *Referencia 2*. Seguidamente, en la *Figura IV.2.11*, se representan estos valores del coeficiente de absorción en función de la frecuencia.

Frecuencia (Hz)	Referencia 2	Referencia 2 + TENSO 01	Referencia 2 + TENSO 02	Referencia 2 + TENSO 03	Referencia 2 + TENSO 04
125	0,11	0,06	0,06	0,12	0,07
160	0,14	0,11	0,11	0,15	0,14
200	0,16	0,14	0,15	0,17	0,16
250	0,18	0,18	0,19	0,21	0,19
315	0,20	0,23	0,24	0,24	0,24
400	0,21	0,29	0,30	0,26	0,27
500	0,23	0,36	0,41	0,27	0,29
630	0,25	0,37	0,41	0,34	0,32
800	0,33	0,51	0,56	0,47	0,46
1.000	0,47	0,71	0,78	0,64	0,61
1.250	0,55	0,85	0,89	0,75	0,75
1.600	0,61	0,90	0,92	0,83	0,81
2.000	0,75	0,98	0,98	0,90	0,91
2.500	0,84	0,92	0,92	0,86	0,87
3.150	0,85	0,87	0,83	0,78	0,79

Tabla IV.2.11.- Valores del Coeficiente de Absorción, para los cuatro velos referenciados TENSO 01, TENSO 02, TENSO 03 y TENSO 04 con el material de Referencia 2, en los que se modifica la cantidad de tensoactivo aditivada a la disolución, en 0,125 g, 0,250 g, 0,375 g y 0,500 g respectivamente.

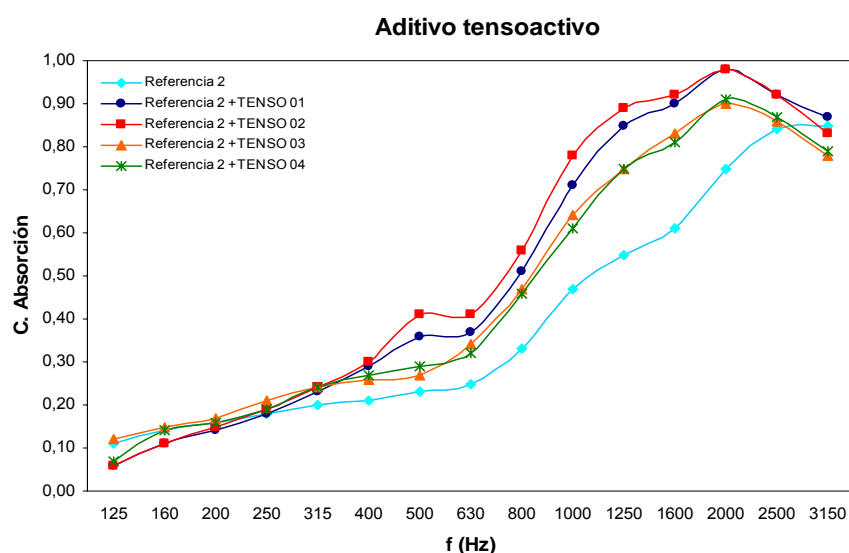


Figura IV.2.11. Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia para la Referencia 2, junto con cada uno de los cuatro velos referenciados TENSO 01, TENSO 02, TENSO 03 y TENSO 04, en los que se modifica la cantidad de tensoactivo aditivada a la disolución en 0,125 g, 0,250 g, 0,375 g y 0,500 g respectivamente.

En la *Figura IV.2.11*, se observa que los mismos velos, TENSO 01, TENSO 02, TENSO 03 y TENSO 04, combinados con el material de referencia de mayor espesor

presentan comportamientos distintos, de forma que el velo referenciado TENSO 03, el cual con la *Referencia 1* era el que mejor comportamiento acústico mostraba, al combinarlo con la *Referencia 2*, presenta coeficientes de absorción inferiores a los obtenidos con los combinados de los velos TENSO 01 y TENSO 02, los cuales alcanzan el máximo de absorción para 2000 Hz de frecuencia, de 0,98.

2.1.3. Influencia de los parámetros de proceso en las propiedades acústicas de los velos.

En este apartado de resultados se expone el comportamiento acústico de los velos obtenidos modificando los parámetros de proceso; distancia entre electrodos y velocidad de paso del substrato colector.

2.1.3.1. Determinación de la resistencia al flujo.

En la tabla siguiente se muestran los valores de la resistencia al flujo, correspondientes a los cuatro velos de nanofibras en los que manteniendo fijas las variables ya estudiadas y optimizadas en 14% concentración de PVA, 2,4 mL de ácido fosfórico y sin adición de tensoactivo, se modifica la distancia entre electrodos, durante el proceso de electrohilatura, de forma que el primer velo referenciado como DEE 01 se electrohila a una distancia de 9 cm, el segundo velo referenciado como DEE 02, a una distancia de 10 cm, el velo referenciado como DEE 03, a una distancia de 11 cm y por último el velo referenciado como DEE 04, a una distancia de 12 cm.

Frecuencia (Hz)	DEE 01	DEE 02	DEE 03	DEE 04
105	4,15E+06	4,45E+06	4,02E+06	3,98E+06
315	4,54E+06	4,61E+06	4,40E+06	4,27E+06
525	4,60E+06	4,45E+06	4,60E+06	4,54E+06
735	4,35E+06	4,39E+06	4,25E+06	4,45E+06
950	4,34E+06	4,35E+06	4,38E+06	4,28E+06

Tabla IV.2.12.- Valores de la Resistencia específica al Flujo, para los cuatro velos referenciados DEE 01, DEE 02, DEE 03 y DEE 04, en los que se modifica la distancia entre electrodos durante el proceso de electrohilatura en 9, 10, 11 y 12 cm respectivamente.

Los valores de la resistencia al flujo son todos muy similares para cada una de las frecuencias estudiadas y así puede verse con más claridad en la *Figura IV.2.12*, en la que se representa gráficamente los valores de resistencia específica al flujo en función de las frecuencias estudiadas.

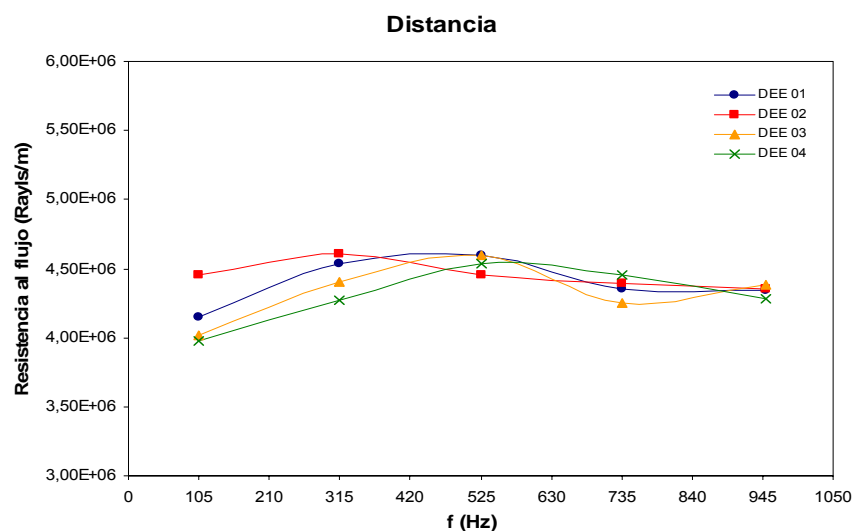


Figura IV.2.12. Representación gráfica de la Resistencia específica al Flujo para los cuatro velos referenciados DEE 01, DEE 02, DEE 03 y DEE 04, en los que se modifica la distancia entre electrodos durante el proceso de electrohilatura en 9, 10, 11 y 12 cm respectivamente.

Pese a que los cuatro velos referenciados DEE01, DEE02, DEE03 y DEE04 a escala microscópica presentan importantes diferencias morfológicas y estructurales, por el contrario y como ha venido ocurriendo con los velos ya estudiados, la medida de este parámetro muestra que acústicamente todos ellos se van a comportar de forma muy similar.

Para finalizar, en la *Tabla IV.2.13*, se recogen los valores de la resistencia específica al flujo de los últimos cuatro velos que conforman la serie en la que se modifica la velocidad de paso el substrato colector, manteniendo fijas el resto de variables ya optimizadas (14% concentración de PVA, 2,4 mL de ácido fosfórico, sin tensoactivo y manteniendo una distancia entre electrodos de 11 cm), de forma que el primer velo referenciado como VPSC 01 se electrohila con una velocidad de 5 Hz, el segundo referenciado como VPSC 02, con una velocidad de 7,5 Hz, el velo referenciado como VPSC 03, con una velocidad de 10 Hz y por último el velo referenciado como VPSC 04, con una velocidad de 12,5 Hz.

Frecuencia (Hz)	VPSC 01	VPSC 02	VPSC 03	VPSC 04
105	4,39E+06	4,21E+06	4,17E+06	4,19E+06
315	4,50E+06	4,75E+06	4,60E+06	4,65E+06
525	4,33E+06	4,53E+06	4,61E+06	4,54E+06
735	4,43E+06	4,37E+06	4,40E+06	4,35E+06
950	4,42E+06	4,29E+06	4,30E+06	4,38E+06

Tabla IV.2.13.- Valores de la Resistencia específica al Flujo, para los cuatro velos referenciados VPSC 01, VPSC 02, VPSC 03 y VPSC 04, en los que se modifica la velocidad de paso del substrato colector durante el proceso de electrohilatura siendo de 5,0; 7,5; 10,0 y 12,5 Hz respectivamente.

De nuevo las diferencias entre unos velos y otros, para una misma frecuencia, vuelven a ser muy pequeñas a pesar de que la masa del velo referenciado VPSC 01 es más del doble que la de los otros tres, componiéndose de bastante más nanofibras por metro cuadrado. Si se observa la *Figura IV.2.13*, en la que se representan los valores de resistencia al flujo en función de la frecuencia de estos cuatro velos, se observa que el primer velo sólo difiere ligeramente de los otros tres en los valores de resistencia para las tres primeras frecuencias.

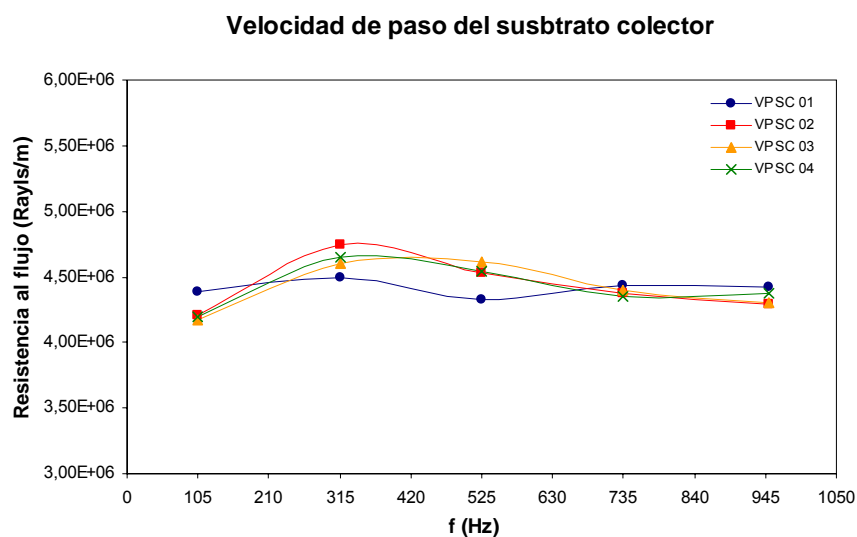


Figura IV.2.13. Representación gráfica de la Resistencia específica al Flujo para los cuatro velos referenciados VPSC 01, VPSC 02, VPSC 03 y VPSC 04, en los que se modifica la velocidad de paso del substrato colector durante el proceso de electrohilatura, siendo de 5,0; 7,5; 10,0 y 12,5 Hz respectivamente.

Según lo expuesto se concluye, que a pesar de las diferencias estructurales y morfológicas de los cuatro velos estudiados a escala microscópica, se prevé que todos ellos se comporten acústicamente de un modo similar.

2.1.3.2. Determinación del coeficiente de absorción en incidencia normal.

En el presente apartado, se recogen los resultados del coeficiente de absorción en incidencia normal para la *Referencia 1* y *Referencia 2*, combinadas con las dos últimas series de velos estudiados, en los que se modifican los parámetros de proceso; distancia entre electrodos y velocidad de paso del sustrato colector.

Siguiendo el orden preestablecido de exposición de resultados, en la *Tabla IV.2.14* se recogen los valores del coeficiente de absorción para todo el rango de frecuencias audibles, de los cuatro velos en los que se modifica la distancia entre electrodos en el proceso de electrohilatura. Dichos valores vienen representados en la *Figura IV.2.14*.

Frecuencia (Hz)	Referencia 1	Referencia 1 + DEE 01	Referencia 1 + DEE 02	Referencia 1 + DEE 03	Referencia 1 + DEE 04
125	0,11	0,07	0,14	0,17	0,05
160	0,14	0,12	0,15	0,14	0,12
200	0,14	0,14	0,16	0,16	0,14
250	0,14	0,15	0,16	0,17	0,15
315	0,14	0,15	0,15	0,17	0,15
400	0,13	0,16	0,14	0,16	0,16
500	0,12	0,15	0,14	0,14	0,16
630	0,12	0,15	0,15	0,16	0,16
800	0,16	0,21	0,21	0,21	0,21
1.000	0,22	0,35	0,32	0,33	0,31
1.250	0,25	0,48	0,41	0,44	0,40
1.600	0,24	0,63	0,46	0,55	0,49
2.000	0,30	0,81	0,60	0,73	0,69
2.500	0,40	0,80	0,75	0,85	0,79
3.150	0,42	0,71	0,79	0,89	0,78

Tabla IV.2.14.- Valores del Coeficiente de Absorción, para los cuatro velos referenciados DEE 01, DEE 02, DEE 03 y DEE 04 con el material de Referencia 1, en los que se modifica la distancia entre electrodos durante el proceso de electrohilatura en 9, 10, 11 y 12 cm respectivamente.

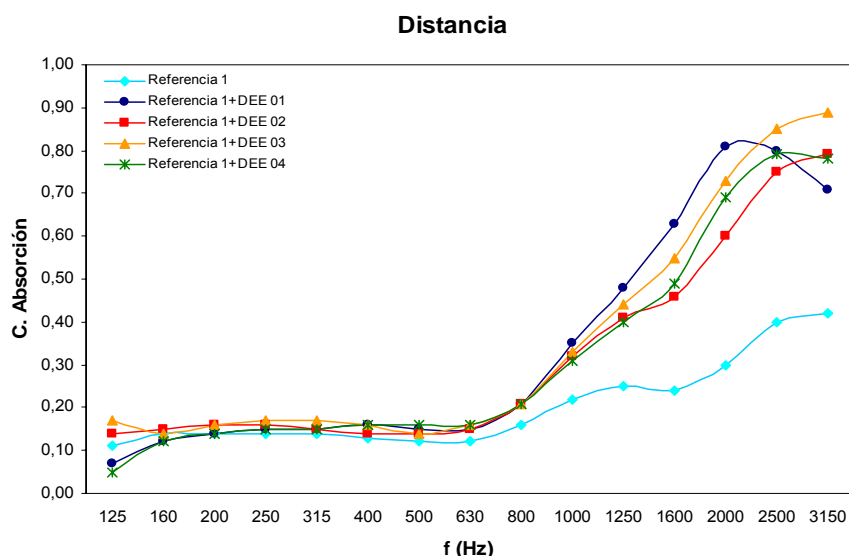


Figura IV.2.14. Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia para la Referencia 1, junto con cada uno de los cuatro velos referenciados DEE 01, DEE 02, DEE 03 y DEE 04, en los que se modifica la distancia entre electrodos durante el proceso de electrohilatura en 9, 10, 11 y 12 cm respectivamente.

En la figura anterior puede verse cómo los cuatro velos de la serie, al igual que en todos los velos estudiados hasta el momento, mejoran el comportamiento acústico de la lana de poliéster de menor espesor, referenciada como *Referencia 1*, aumentando el coeficiente de absorción en más de un 50% a partir de los 1.250 Hz de frecuencia. A diferencia de las combinaciones con los velos de las anteriores series estudiadas estos cuatro velos difieren entre sí sustancialmente, sobre todo si se comparan los dos primeros combinados conformados por los velos referenciados VPSC 01 y VPSC 02, ya que para las frecuencias de 1.600 y 2.000 hay una diferencia de dos puntos, lo que en escala logarítmica supone una divergencia importante. Esto puede explicarse posiblemente por la gran cantidad de imperfecciones del tipo agregados de polímero y gotas que presenta el velo referenciado como VPSC 02. Estos resultados concuerdan con los valores más altos de resistencia al flujo obtenidos para esta muestra.

En la *Tabla IV.2.15*, se exponen los datos experimentales del coeficiente de absorción en incidencia normal para los mismos cuatro velos, combinados con la lana de poliéster de mayor espesor, referenciada como *Referencia 2*. Seguidamente, en la *Figura IV.2.15*, se representan estos valores del coeficiente de absorción en función de la frecuencia.

Frecuencia (Hz)	Referencia 2	Referencia 2 + DEE 01	Referencia 2 + DEE 02	Referencia 2 + DEE 03	Referencia 2 + DEE 04
125	0,11	0,12	0,15	0,10	0,05
160	0,14	0,16	0,13	0,14	0,13
200	0,16	0,18	0,15	0,16	0,16
250	0,18	0,22	0,17	0,20	0,19
315	0,20	0,26	0,22	0,25	0,25
400	0,21	0,32	0,26	0,32	0,29
500	0,23	0,32	0,29	0,32	0,28
630	0,25	0,33	0,31	0,30	0,32
800	0,33	0,47	0,43	0,48	0,47
1.000	0,47	0,66	0,59	0,67	0,60
1.250	0,55	0,78	0,73	0,77	0,75
1.600	0,61	0,88	0,80	0,86	0,85
2.000	0,75	0,94	0,92	0,94	0,91
2500	0,84	0,89	0,93	0,89	0,87
3.150	0,85	0,79	0,86	0,81	0,78

Tabla IV.2.15.- Valores del Coeficiente de Absorción, para los cuatro velos referenciados DEE 01, DEE 02, DEE 03 y DEE 04 con el material de Referencia 2, en los que se modifica la distancia entre electrodos durante el proceso de electrohilatura en 9, 10, 11 y 12 cm respectivamente.

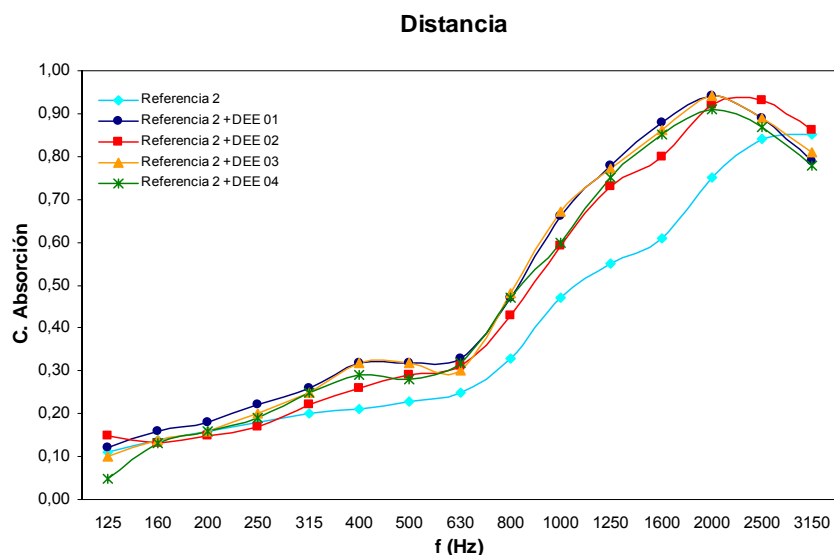


Figura IV.2.15. Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia para la Referencia 2, junto con cada uno de los cuatro velos referenciados DEE 01, DEE 02, DEE 03 y DEE 04, en los que se modifica la distancia entre electrodos durante el proceso de electrohilatura en 9, 10, 11 y 12 cm respectivamente.

Al combinar los velos de nanofibras con la lana de mayor espesor, Referencia 2, la curva se desplaza ligeramente, aumentando la absorción de las bajas frecuencias. No

obstante, la diferencia entre el material de referencia y los combinados no es tan acusada como con la *Referencia 1*. En este caso la lana de poliéster de mayor espesor, también suaviza las diferencias entre los distintos velos y aunque el VPSC 01 sigue siendo el mejor y el VPSC 02 sigue siendo el peor, la diferencia máxima entre ellos es de 0,80 para la frecuencia de 1.600 Hz.

Para finalizar, en la *Tabla IV.2.16*, se recogen los valores del coeficiente de absorción en incidencia normal medidos para la última serie de velos estudiada, combinada con la *Referencia 1*, en la que se varía el parámetro de proceso correspondiente a la velocidad de paso del substrato colector, modificando principalmente la cantidad de nanofibras depositadas sobre dicho substrato colector. A continuación en la *Figura IV.2.16* se representan estos valores en función de las frecuencias.

Frecuencia (Hz)	Referencia 1	Referencia 1 + VPSC 01	Referencia 1 + VPSC 02	Referencia 1 + VPSC 03	Referencia 1 + VPSC 04
125	0,11	0,12	0,11	0,11	0,10
160	0,14	0,13	0,14	0,14	0,13
200	0,14	0,14	0,15	0,15	0,14
250	0,14	0,15	0,16	0,15	0,15
315	0,14	0,15	0,16	0,16	0,16
400	0,13	0,15	0,16	0,15	0,16
500	0,12	0,16	0,15	0,14	0,14
630	0,12	0,16	0,16	0,15	0,14
800	0,16	0,23	0,24	0,21	0,18
1.000	0,22	0,36	0,36	0,33	0,29
1.250	0,25	0,42	0,49	0,41	0,38
1.600	0,24	0,49	0,58	0,50	0,43
2.000	0,30	0,66	0,76	0,66	0,60
2.500	0,40	0,77	0,84	0,77	0,75
3.150	0,42	0,78	0,83	0,79	0,81

Tabla IV.2.16.- Valores del Coeficiente de Absorción, para los cuatro velos referenciados VPSC 01, VPSC 02, VPSC 03 y VPSC 04 con el material de Referencia 1, en los que se modifica la velocidad de paso del substrato colector durante el proceso de electrohilatura, siendo de 5,0; 7,5; 10,0 y 12,5 Hz respectivamente.

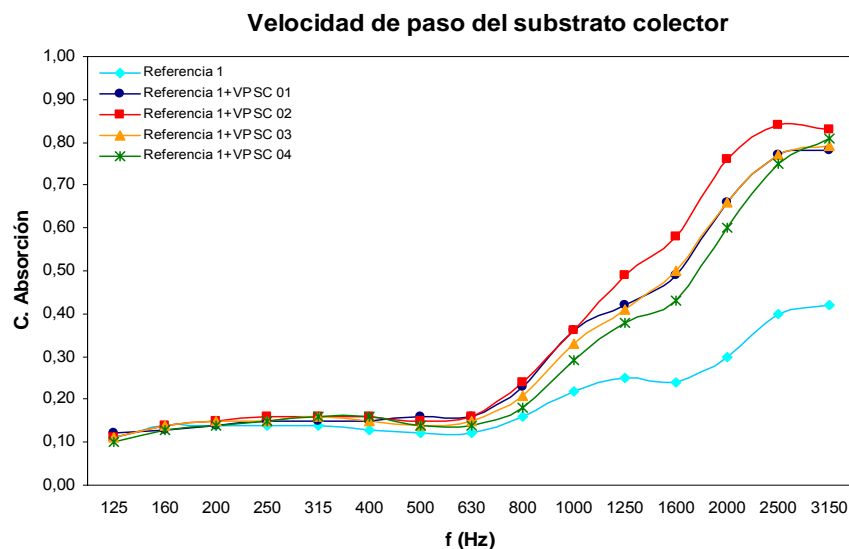


Figura IV.2.16. Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia para la Referencia 1, junto con cada uno de los cuatro velos referenciados VPSC 01, VPSC 02, VPSC 03 y VPSC 04, en los que se modifica la velocidad de paso del substrato colector durante el proceso de electrohilatura, siendo de 5,0; 7,5; 10,0 y 12,5 Hz respectivamente.

Los comentarios relacionados con esta última serie de velos combinados con la Referencia 1, no difieren demasiado de los realizados para las anteriores series. De nuevo los velos de nanofibras incrementan la absorción del material base de forma considerable, sin a penas incrementar el espesor del conjunto. No obstante, es necesario remarcar que en el combinado con el velo VPSC 02, para 1000 Hz de frecuencia, se alcanza uno de los mayores valores del coeficiente de absorción en 0,36; alcanzando un valor máximo del coeficiente de absorción en 2500 Hz de frecuencia de 0,84.

Seguidamente y para finalizar la caracterización acústica de los velos de nanofibras, en la *Tabla IV.2.17*, se exponen los datos experimentales del coeficiente de absorción en incidencia normal de los cuatro velos referenciados VPSC 01, VPSC 02, VPSC 03 y VPSC 04, combinados con la lana de poliéster de 4,5 cm de espesor, referenciada como Referencia 2. En la *Figura IV.2.17*, se representan estos valores del coeficiente de absorción en función de la frecuencia.

Frecuencia (Hz)	Referencia 2	Referencia 2 + VPSC 01	Referencia 2 + VPSC 02	Referencia 2 + VPSC 03	Referencia 2 + VPSC 04
125	0,11	0,09	0,03	0,07	0,10
160	0,14	0,14	0,04	0,13	0,14
200	0,16	0,17	0,08	0,16	0,16
250	0,18	0,21	0,20	0,18	0,20
315	0,20	0,26	0,41	0,23	0,24
400	0,21	0,28	0,31	0,28	0,28
500	0,23	0,30	0,34	0,31	0,32
630	0,25	0,33	0,36	0,31	0,31
800	0,33	0,50	0,57	0,42	0,43
1.000	0,47	0,61	0,73	0,65	0,64
1.250	0,55	0,76	0,76	0,74	0,71
1.600	0,61	0,85	0,91	0,83	0,81
2.000	0,75	0,90	0,92	0,93	0,94
2.500	0,84	0,84	0,92	0,93	0,94
3.150	0,85	0,76	0,91	0,85	0,88

Tabla IV.2.17.- Valores del Coeficiente de Absorción, para los cuatro velos referenciados VPSC 01, VPSC 02, VPSC 03 y VPSC 04 con el material de Referencia 2, en los que se modifica la velocidad de paso del substrato colector durante el proceso de electrohilatura, siendo de 5,0; 7,5; 10,0 y 12,5 Hz respectivamente.

Los valores recogidos en la tabla anterior muestran que ninguno de los combinados de esta serie con la Referencia 2, alcanzan el máximo de absorción de 1 para ninguna de las frecuencias estudiadas. No obstante, es necesario remarcar que el combinado con el velo VPSC 02 presenta una curva ligeramente diferente al resto de combinados, con un valor de 0,41 para los 315 Hz de frecuencia y para 800 y 1.000 Hz de frecuencia, valores también bastantes altos. Esto se puede observar con más claridad en la siguiente figura.

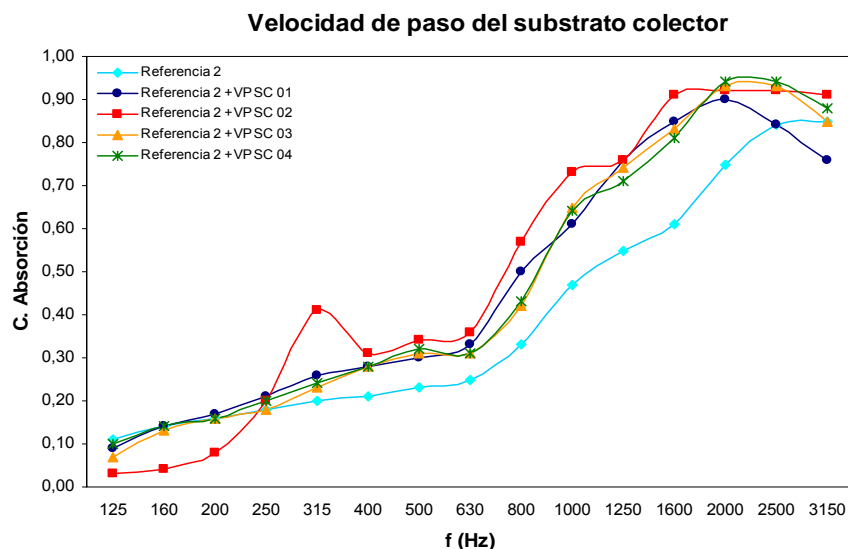


Figura IV.2.17. Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia para la Referencia 2, junto con cada uno de los cuatro velos referenciados VPSC 01, VPSC 02, VPSC 03 y VPSC 04, en los que se modifica la velocidad de paso del sustrato colector durante el proceso de electrohilatura, siendo de 5,0; 7,5; 10,0 y 12,5 Hz respectivamente.

Ya se ha comentado que la curva que muestra el combinado con el velo referenciado VPSC 02, es ligeramente diferente al resto. Recordando la morfología de este velo se ve que es un velo poco homogéneo conformado por varias zonas de nanofibras muy bien definidas y por zonas con acumulaciones de polímero en forma de gotas, lo que explique posiblemente el comportamiento acústico de este velo, al combinarlo con la Referencia 2. También es el velo que en algunas frecuencias presenta valores más altos de resistencia específica al flujo.

2.1.4. Conclusiones parciales.

Con el fin de establecer las conclusiones parciales, extraídas a partir de la caracterización acústica de los 20 velos de nanofibras depositados sobre el sustrato colector de polipropileno, haciendo uso de las lanas de poliéster, Referencia 1 y Referencia 2, se estima oportuno adjuntar las gráficas comparativas (Figuras IV.2.18–20), en las que se recogen por un lado, los valores de resistencia específica al flujo y por el otro, el coeficiente de absorción para los dos materiales de referencia, en función de la frecuencia.

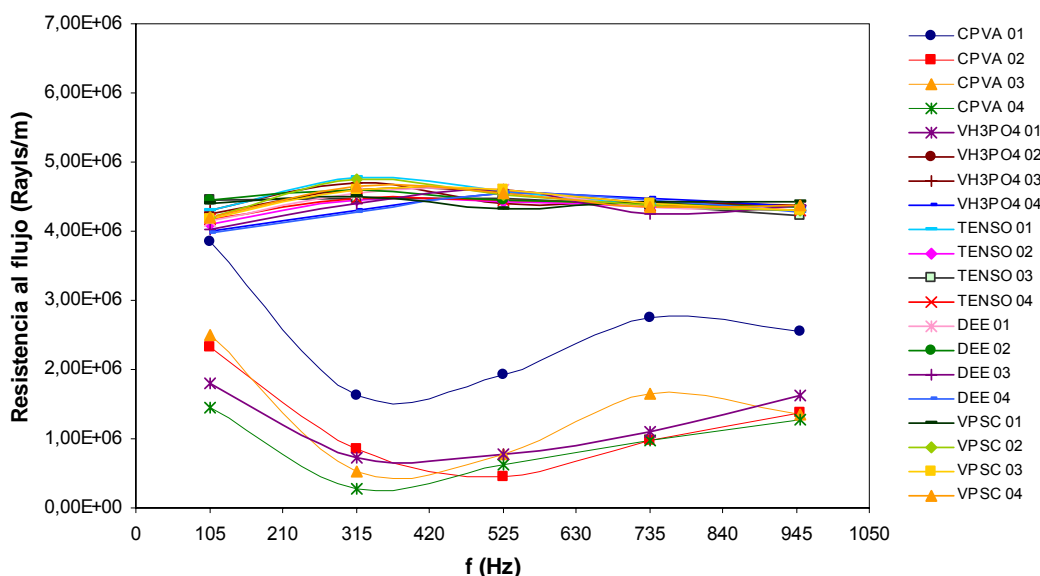


Figura IV.2.18. Representación gráfica de Resistencia específica al Flujo en función de la frecuencia de todos los velos de nanofibras estudiados.

A partir de la figura anterior y corroborando lo afirmado durante la exposición de resultados, se establece la conclusión de que a excepción de los cinco primeros velos, en los que sólo se ha optimizado la concentración de PVA en la disolución y por tanto son velos bastante irregulares y poco homogéneos, algunos de los cuales caracterizados por la presencia de una gran cantidad de imperfecciones del tipo microagujeros, como es el caso de los velos referenciados CPVA 01 ó VH_3PO_4 01, el resto de muestras presentan resistencias específicas al flujo muy similares. Esto lleva a concluir que desde el punto de vista acústico, los velos de nanofibras electrohilados en el presente trabajo muestran estructuras que se comportan de forma muy similar, a pesar de las diferencias estructurales y morfológicas detectadas y estudiadas a escala microscópica entre ellos.

No obstante, si se analizan con un poco más de detalle los datos expuestos, también se extrae la conclusión de que cuando más defectos del tipo microagujeros presenta el velo, menor es la resistencia específica al flujo de estos materiales. Los velos macroscópicamente son continuos pero aquellos que presentan imperfecciones del tipo microagujeros tienen resistencias específicas al flujo más bajas y por el contrario, aquellos velos que presentan imperfecciones del tipo agregados y gotas de polímero, muestran resistencias específicas al flujo más altas.

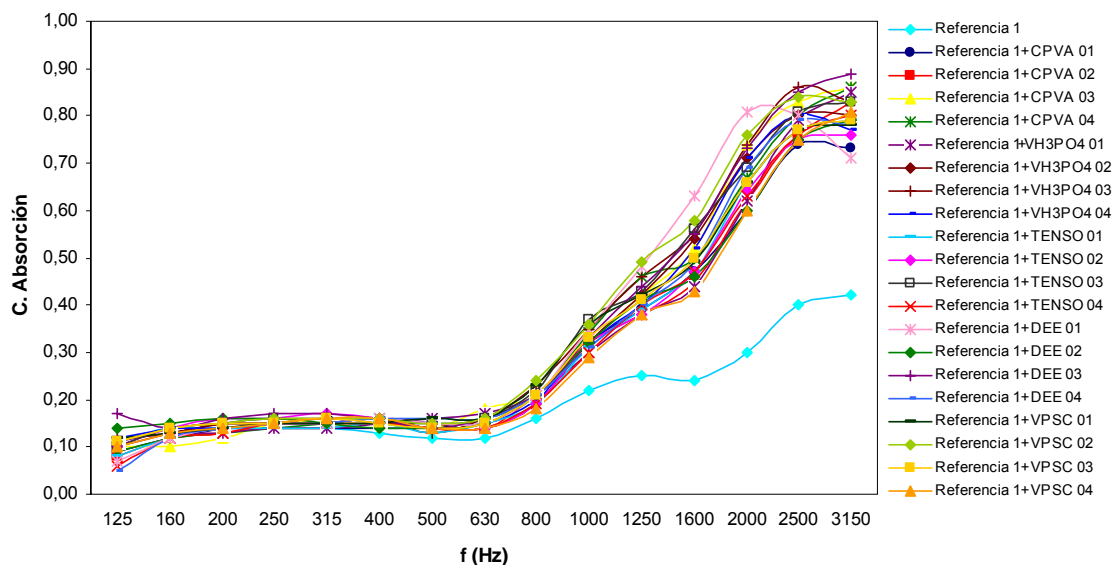


Figura IV.2.19. Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia para la Referencia 1, junto con cada uno de los 20 velos estudiados.

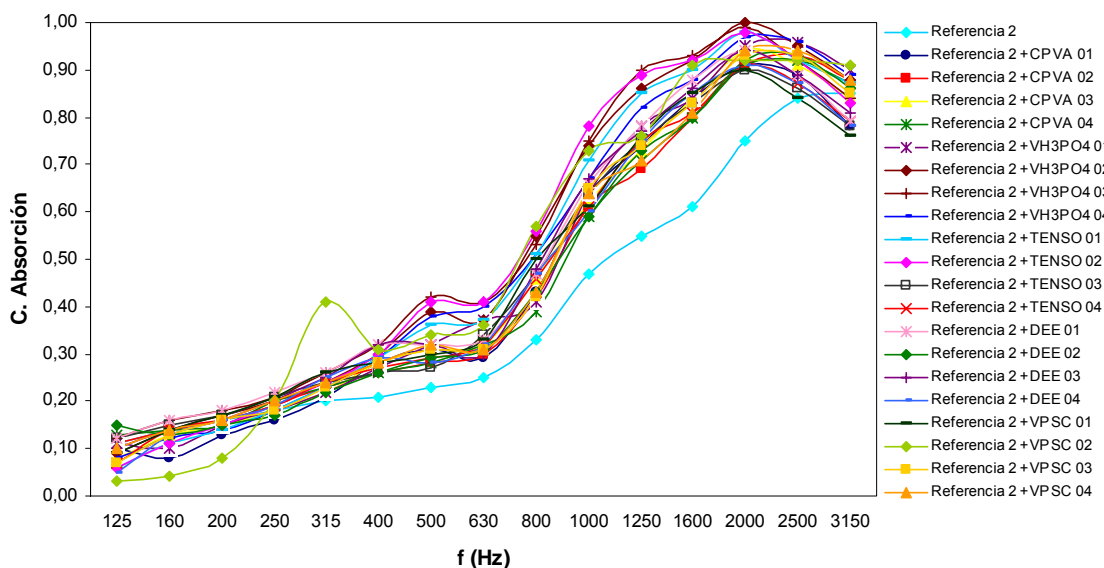


Figura IV.2.20. Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia para la Referencia 2, junto con cada uno de los 20 velos estudiados.

Analizando la *Figura IV.2.19*, se llega a la conclusión de que los resultados con la lana de poliéster de menor espesor, *Referencia 1* no varían apenas de unos velos a otros. La mayoría de valores a 1.000 Hz se encuentran entre 0,30 y 0,40, siendo los velos TENSO 03, DEE 01 y VPSC 01 junto con esta referencia, los que presentan unos valores ligeramente superiores al resto. En términos generales puede concluirse que, los velos de nanofibras incrementan la absorción de la *Referencia 1* de forma

considerable sin a penas incrementar el espesor del conjunto. Sin embargo, con este espesor del material de referencia, la curva de absorción se ve muy poco desplazada hacia las bajas frecuencias.

Mientras que si se analiza la *Figura IV.2.20*, los resultados con la lana de poliéster de mayor espesor, *Referencia 2* varían más de unos velos a otros, los valores a 1000 Hz son muy superiores a los combinados con la *Referencia 1*, en el caso del velo referenciado como TENSO 03, es de casi 0,80. En este caso la curva de absorción sí que se ve desplazada considerablemente hacia las medias bajas-frecuencias.

2.1.5. Influencia de la presencia de glioxal sobre las propiedades acústicas de los velos.

Las conclusiones extraídas a partir de la caracterización acústica de los 20 velos exentos de glioxal en el apartado anterior, lleva a pensar que la adición de glioxal no debe interferir en las propiedades acústicas de los mismos, puesto que el principal motivo que hace que unos velos se diferencien de otros es como se ha visto, la presencia de imperfecciones del tipo microagujeros y agregados de polímero, y los tres velos entrecruzados con glioxal, PVA G1, PVA G2 y PVA G3, presentan morfologías muy similares, tal y como puede verse en la *Figura IV.1.97*.

No obstante, para corroborar esta hipótesis y completar la caracterización de estos tres velos entrecruzados, seguidamente se exponen en la *Tabla IV.2.18*, los valores del coeficiente de absorción en incidencia normal para la *Referencia 1*, junto con cada uno de estos tres velos aditivados con diferentes cantidades de agente entrecruzador, 0,625 g, correspondiendo a un 0,1%; 2,500 g, correspondiendo a un 0,4% y 4,375g, correspondiendo a 0,7% de glioxal respectivamente. También se adjuntan los datos correspondientes al velo referenciado como PVA G0, no entrecruzado. A continuación en la *Figura IV.2.21*, se representan estos valores de la curva de absorción para los cuatro velos señalados.

Frecuencia (Hz)	Referencia 1	Referencia 1 + PVA G0	Referencia 1 + PVA G1	Referencia 1 + PVA G2	Referencia 1 + PVA G3
125	0,11	0,11	0,09	0,09	0,09
160	0,14	0,14	0,10	0,10	0,10
200	0,14	0,15	0,12	0,12	0,12
250	0,14	0,15	0,14	0,14	0,14
315	0,14	0,16	0,15	0,15	0,15
400	0,13	0,15	0,13	0,13	0,13
500	0,12	0,14	0,15	0,15	0,15
630	0,12	0,15	0,14	0,16	0,16
800	0,16	0,21	0,20	0,20	0,20
1.000	0,22	0,33	0,30	0,30	0,30
1.250	0,25	0,41	0,39	0,40	0,39
1.600	0,24	0,50	0,45	0,46	0,44
2.000	0,30	0,66	0,67	0,67	0,64
2.500	0,40	0,77	0,83	0,83	0,83
3.150	0,42	0,79	0,82	0,90	0,90

Tabla IV.2.18.- Valores del Coeficiente de Absorción, para los cuatro velos referenciados PVA G0, PVA G1, PVA G2 y PVA G3 con el material de Referencia 1, en los que se modifica la cantidad de agente entrecruzador glioxal, desde 0,0%, pasando por 0.1%, 0.4% y 0.7% respectivamente.

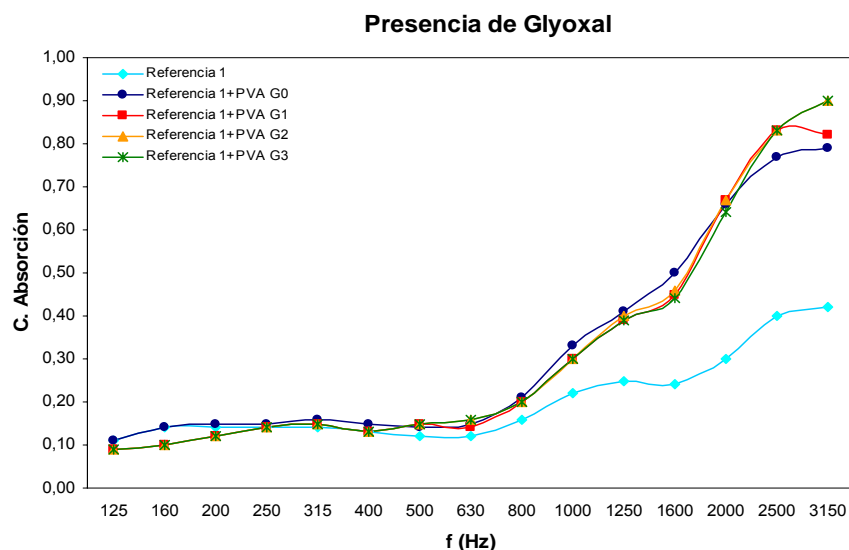


Figura IV.2.21. Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia para la Referencia 1, junto con cada uno de los cuatro velos referenciados PVA G0, PVA G1, PVA G2 y PVA G3, en los que se modifica la cantidad de agente entrecruzador glioxal, desde 0,0%, pasando por 0.1%, 0.4% hasta 0.7% respectivamente.

Tal y como puede verse en los resultados obtenidos en la caracterización acústica de los tres velos entrecruzados con glioxal, se corrobora y se concluye que la presencia de agente entrecruzador en los velos de nanofibras, apenas interfiere en las propiedades acústicas de los mismos, obteniéndose curvas de absorción prácticamente iguales para los tres velos aditivados y muy similares al velo sin entrecruzar, referenciado como PVA G0. Las pequeñas diferencias entre las curvas de los velos entrecruzados, PVA G1, PVA G2 y PVA G3 y el velo PVA G0 pueden atribuirse perfectamente a las diferencias morfológicas detectadas entre ellos, en el caso del velo referenciado como PVA G0, se trata de un velo ligeramente más fino, puesto que presenta una masa laminar inferior al resto. Y en el caso del velo PVA G3, el cual alcanza valores del coeficiente de absorción α , superiores al resto en las frecuencias más altas, puede ser debido a que presenta algunos agregados de polímero en forma de gotas.

2.2. Caracterización acústica de estructuras compuestas (sándwiches).

Tras caracterizar el comportamiento acústico de los velos de nanofibras, combinándolos con las lanas de poliéster como elementos acústicos de referencia, se desarrolla el estudio y caracterización acústica de diferentes estructuras compuestas tipo sándwich, partiendo de la lana de poliéster de menor espesor, *Referencia 1*, y tres de los 20 velos de nanofibras estudiados, los cuales se han elegido por ser los velos que mejores curvas de absorción presentan al combinarlos con la *Referencia 1*, además de los motivos que se exponen seguidamente:

- Se escoge en primer lugar el velo referenciado **CPVA 01**, (concentración de PVA del 12%), por ser uno de los velos que menor resistencia específica al flujo presenta, además de ser un velo con gran cantidad de imperfecciones del tipo microagujeros.
- Se escoge en segundo lugar el velo referenciado **VH₃PO₄ 03** (volumen de ácido fosfórico de 2,4 mL), por ser el velo morfológica y estructuralmente más homogéneo y regular de todos los velos de nanofibras electrohilados.
- Como tercer y último velo, se escoge el velo referenciado **TENSO 03** (0,375 g de tensoactivo adicionado), por ser el velo que presenta el diámetro medio más pequeño de todos los estudiados.

Las estructuras sándwich se conforman en tres y cuatro capas, considerando como capas, la *Referencia 1*, y el conjunto velo-substrato colector.

2.2.1. Caracterización acústica de los composites en forma sándwich con configuración 3 capas.

En este apartado de caracterización de los materiales compuestos tipo sándwich, se van a estudiar las configuraciones estructuradas en tres capas, dos del material acústico base de menor espesor; *Referencia 1* y la tercera capa conformada por el conjunto velo de nanofibras-substrato colector, el cual se coloca de forma intercalada entre las dos capas de lana de poliéster o bien en el exterior. Al utilizar dos capas de la lana de poliéster de menor espesor (2 cm) se está trabajando con un espesor de unos 4 cm, el cual al combinarlo con los velos sigue siendo inferior al espesor de la lana de 4,5 cm, *Referencia 2*.

En la tabla siguiente se exponen los valores del coeficiente de absorción en incidencia normal para la configuración de 3 capas, intercalando los tres velos de nanofibras seleccionados, (CPVA 01, VH_3PO_4 03 y TENSO 03), entre las dos capas de la *Referencia 1*. Seguidamente, en la *Figura IV.2.22*, se representan estos valores en función de la frecuencia.

Frecuencia (Hz)	Referencia 1 + Referencia 1	Referencia 1 + CPVA 01 + Referencia 1	Referencia 1 + VH_3PO_4 03 + Referencia 1	Referencia 1 + TENSO 03 + Referencia 1
125	0,13	0,07	0,10	0,11
160	0,16	0,16	0,13	0,16
200	0,19	0,18	0,17	0,17
250	0,20	0,19	0,19	0,19
315	0,21	0,21	0,21	0,21
400	0,21	0,23	0,23	0,23
500	0,21	0,27	0,27	0,27
630	0,23	0,31	0,30	0,32
800	0,29	0,41	0,40	0,40
1.000	0,41	0,56	0,56	0,57
1.250	0,48	0,71	0,68	0,69
1.600	0,52	0,78	0,78	0,75
2.000	0,63	0,91	0,91	0,88
2.500	0,69	0,91	0,91	0,91
3.150	0,66	0,86	0,83	0,85

Tabla IV.2.19.- Valores del Coeficiente de Absorción de los composites en forma de sándwich con configuración 3 capas con la Referencia 1 e intercalando los velos de nanofibras; CPVA 01, VH_3PO_4 03 y TENSO 03, respectivamente.

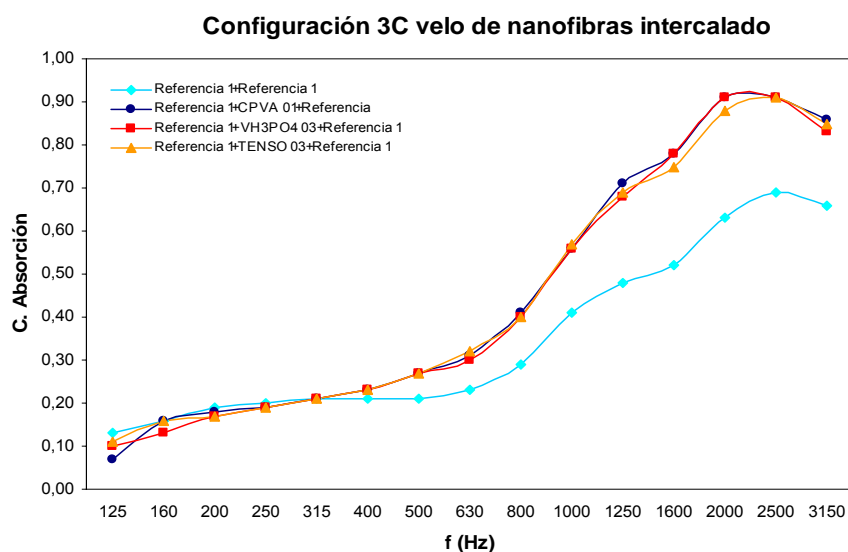


Figura IV.2.22. Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia, para los composites en forma de sándwich con configuración 3 capas con la Referencia 1 e intercalando los velos de nanofibras; CPVA 01, VH_3PO_4 03 y TENSO 03, respectivamente.

Observando la figura anterior, puede verse que al intercalar los velos entre las dos capas del material absorbente acústico, *Referencia 1*, el conjunto es capaz de desplazar ligeramente la curva de absorción hacia las medias frecuencias, consiguiéndose a los 1.000 Hz de frecuencia un coeficiente de absorción de casi 0,60, además de aumentarlo considerablemente para las altas frecuencias, pasando de un 0,69 a un 0,91. Por otro lado, cabe señalar que a pesar de las diferencias estructurales y morfológicas por las que se caracterizan los tres velos seleccionados, el comportamiento acústico del conjunto es prácticamente el mismo.

Continuando con la caracterización de las estructuras compuestas por tres capas, seguidamente se exponen los resultados del coeficiente de absorción para los combinados en los que el velo de nanofibras se coloca en la cara exterior. Para esta configuración sólo se contemplan los velos referenciados como CPVA 01 y VH_3PO_4 03, ya que el velo referenciado TENSO 03, no ha mostrado ninguna diferencia con respecto a los otros dos en la configuración a 3 capas con los velos intercalados, obteniéndose valores del coeficiente de absorción, del combinado con este velo, ligeramente inferiores.

En la *Figura IV.2.23*, se representan los valores del coeficiente de absorción para estos dos combinados, junto con las dos capas del material absorbente acústico base; *Referencia 1*.

Frecuencia (Hz)	Referencia 1 + Referencia 1	Referencia 1 + Referencia 1+ CPVA 01	Referencia 1 + Referencia 1 + VH_3PO_4 03
125	0,13	0,13	0,13
160	0,16	0,16	0,18
200	0,19	0,18	0,21
250	0,20	0,22	0,23
315	0,21	0,28	0,26
400	0,21	0,33	0,28
500	0,21	0,36	0,31
630	0,23	0,41	0,36
800	0,29	0,53	0,45
1.000	0,41	0,75	0,68
1.250	0,48	0,83	0,76
1.600	0,52	0,88	0,81
2.000	0,63	0,80	0,79
2.500	0,69	0,72	0,71
3.150	0,66	0,61	0,62

Tabla IV.2.20.- Valores del Coeficiente de Absorción de los composites en forma de sándwich con configuración 3 capas con la Referencia 1 y los velos de nanofibras en la cara exterior; CPVA 0 y V_3PO_4 03, respectivamente.

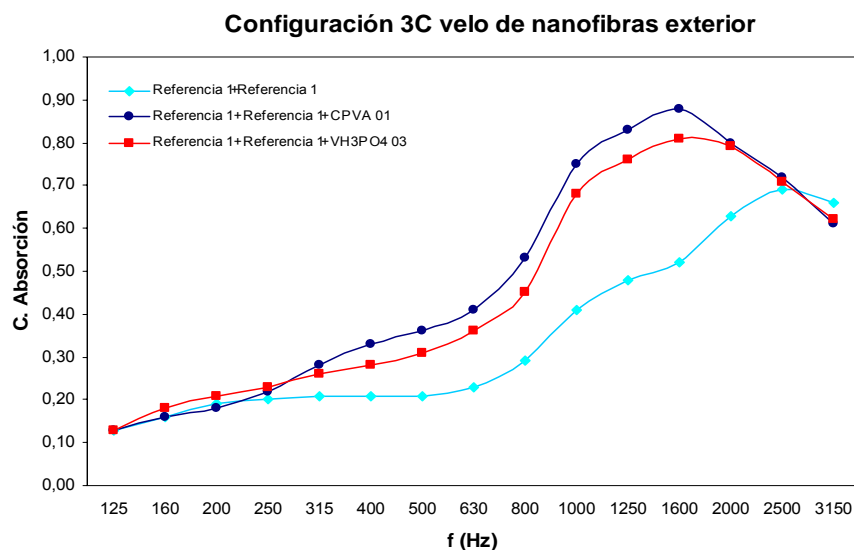


Figura IV.2.23. Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia, para los composites en forma de sándwich con configuración 3 capas con la Referencia 1 y los velos de nanofibras en la cara exterior; CPVA 01 y V_3PO_4 03, respectivamente.

Al colocar el velo en la cara exterior de las dos capas de la Referencia 1, se obtiene una respuesta similar a la de la Referencia 2 junto con los velos, aunque los máximos

de absorción no son tan altos, 0,88 y 0,81 para CPVA 01 y VH_3PO_4 03, respectivamente, la curva se ve más desplaza hacia las bajas frecuencias, alcanzándose valores de α de 0,75 y 0,68 a los 1000 Hz de frecuencia. También es interesante hacer notar que este tipo de combinados presenta más diferencias entre un velo y otro, encontrando que es el CPVA 01 el que mejor respuesta presenta al colocarlo en la cara exterior del conjunto. Este hecho lleva a preestablecer la configuración de los composites tipo sándwich de 4 capas, colocando siempre el velo referenciado CPVA 01 en la cara exterior y cuya caracterización acústica se expone en el apartado siguiente.

2.2.2. Caracterización acústica de los composites en forma sándwich con configuración 4 capas.

Tras analizar los resultados obtenidos en la caracterización de los composites con configuración tres capas, ya se ha decidido que el velo referenciado como CPVA 01 se va a colocar siempre en la cara exterior y los otros dos velos, VH_3PO_4 03 y TENSO 03, se colocarán entre las dos capas de *Referencia 1*, respectivamente. También se va a estudiar la combinación de 4 capas, utilizando dos velos referenciados como CPVA 01, uno en la parte exterior y el otro intercalado.

En la *Tabla IV.2.21*, se recogen los valores del coeficiente de absorción para los combinados de 4 capas; dos capas de material acústico base, *Referencia 1*, y las otras dos del conjunto velo-substrato colector. Puede observarse que para dos de los combinados, ya a la frecuencia de 630 Hz, se alcanzan valores del coeficiente de absorción por encima de 0,40. En el caso del combinado que lleva los velos CPVA 01 y VH_3PO_4 030, para la frecuencia de 1.000 Hz, se alcanza un valor del coeficiente de absorción de 0,82.

A continuación en la *Figura IV.2.24*, se representan estos valores del coeficiente de absorción en función de la frecuencia.

Frecuencia (Hz)	Referencia 1 + Referencia 1	CPVA 01 + Referencia 1 + CPVA 01 + Referencia 1	CPVA 01 + Referencia 1 + V ₃ PO ₄ 03 + Referencia 1	CPVA 01 + Referencia 1 + TENSO 03 + Referencia 1
125	0,13	0,10	0,13	0,09
160	0,16	0,15	0,16	0,15
200	0,19	0,18	0,18	0,17
250	0,20	0,20	0,20	0,20
315	0,21	0,27	0,23	0,25
400	0,21	0,32	0,31	0,35
500	0,21	0,39	0,43	0,43
630	0,23	0,39	0,48	0,43
800	0,29	0,60	0,68	0,62
1.000	0,41	0,75	0,82	0,77
1.250	0,48	0,89	0,93	0,90
1.600	0,52	0,94	0,94	0,94
2.000	0,63	0,89	0,89	0,86
2.500	0,69	0,84	0,80	0,76
3.150	0,66	0,89	0,82	0,79

Tabla IV.2.21.- Valores del Coeficiente de Absorción de los composites en forma de sándwich con configuración 4 capas con la Referencia 1.

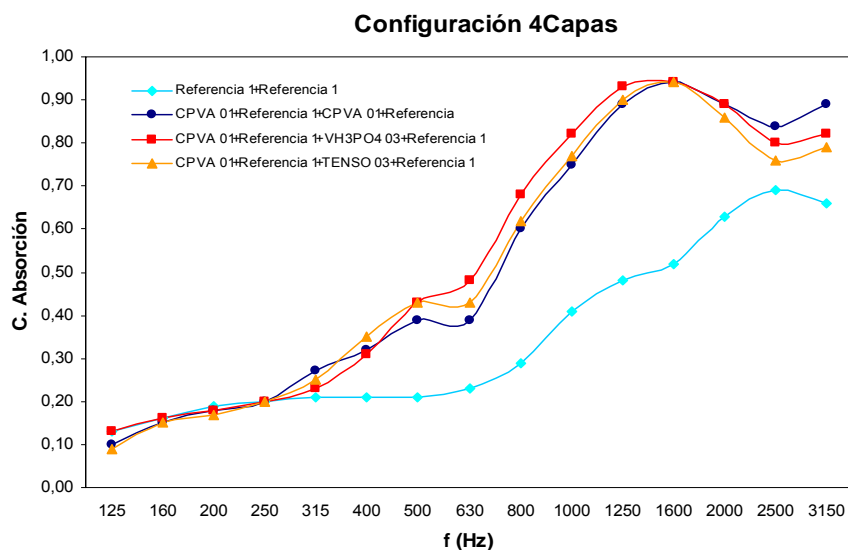


Figura IV.2.24. Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia, para los composites en forma de sándwich con configuración 4 capas con la Referencia 1.

La figura anterior, *Figura IV.2.24*, muestra de forma muy visual como la curva de absorción de estos tres combinados se ve desplazada notablemente hacia las medias-bajas frecuencias, encontrándose para los 400 Hz de frecuencia valores del coeficiente de absorción por encima de 0,30.

Aunque las diferencias entre las tres estructuras sándwich estudiadas son pequeñas, es necesario hacer notar que la combinación conformada por las dos capas de la lana de poliéster *Referencia 1* y los velos CPVA 01 exterior y VH₃PO₄ 03 intercalado, presenta valores ligeramente mayores para el coeficiente de absorción entre los 630 y los 2000 Hz, estableciéndose por ello como la mejor estructura compuesta tipo sándwich estudiada.

2.2.3. Estudio comparativo de las estructuras simples y compuestas.

Finalizando la caracterización acústica de los substratos textiles, se establece este estudio comparativo a modo de resumen, en el que se recogen los datos del coeficiente de absorción en la *Tabla IV.2.22* y su representación gráfica en la *Figura IV.2.25*, de una muestra representativa de todas las combinaciones estudiadas, con el fin establecer con exactitud el comportamiento acústico de los velos de nanofibras al combinarlos de distintas formas con los materiales absorbentes acústicos de referencia base textil, como son las lanas de poliéster de diferentes espesores utilizadas.

Esta muestra recoge todas las combinaciones estudiadas con el velo referenciado VH₃PO₄ 03, tanto con la *Referencia 1*, como con la *Referencia 2*, por ser el velo más homogéneo y regular electrohilado.

Para completar el citado estudio comparativo se incluyen también los datos de la curva de absorción de una lana de fibra de vidrio de 3 cm, material absorbente acústico que se utiliza de forma convencional como aislante acústico en las edificaciones.

Este estudio comparativo permitirá establecer con claridad las conclusiones parciales, expuestas a continuación en el siguiente apartado.

f (Hz)	Ref.1	Ref1. + V ₃ PO ₄ 03	Ref.1 + Ref.1	Ref.1 +Ref.1 + V ₃ PO ₄ 03	Ref.1 + V ₃ PO ₄ 03 + Ref.1	CPVA01 + Ref.1 + V ₃ PO ₄ 03 + Ref.1	Ref2. + V ₃ PO ₄ 03	Lana de vidrio 3 cm
125	0,11	0,12	0,13	0,13	0,10	0,13	0,12	0,03
160	0,14	0,13	0,16	0,18	0,13	0,16	0,16	0,02
200	0,14	0,15	0,19	0,21	0,17	0,18	0,18	0,04
250	0,14	0,15	0,20	0,23	0,19	0,20	0,21	0,05
315	0,14	0,15	0,21	0,26	0,21	0,23	0,26	0,07
400	0,13	0,16	0,21	0,28	0,23	0,31	0,32	0,11
500	0,12	0,13	0,21	0,31	0,27	0,43	0,42	0,15
630	0,12	0,16	0,23	0,36	0,30	0,48	0,41	0,23
800	0,16	0,23	0,29	0,45	0,40	0,68	0,53	0,33
1.000	0,22	0,35	0,41	0,68	0,56	0,82	0,75	0,43
1.250	0,25	0,46	0,48	0,76	0,68	0,93	0,90	0,52
1.600	0,24	0,55	0,52	0,81	0,78	0,94	0,93	0,60
2.000	0,30	0,74	0,63	0,79	0,91	0,89	0,99	0,70
2.500	0,40	0,86	0,69	0,71	0,91	0,80	0,92	0,84
3.150	0,42	0,83	0,66	0,62	0,83	0,82	0,84	0,93

Tabla IV.2.22.- Tabla comparativa de los valores del Coeficiente de Absorción de todas las combinaciones estudiadas para el velo de nanofibras referenciado como V₃PO₄03. Se adjuntan además los valores del coeficiente de absorción de una lana de vidrio de 3 cm.

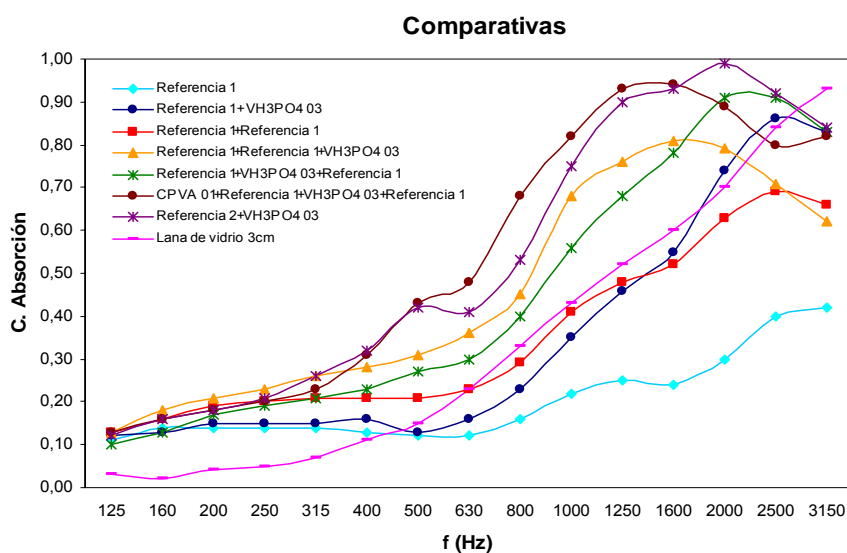


Figura IV.2.25. Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia, de todas las combinaciones estudiadas para el velo de nanofibras referenciado como V₃PO₄03. Se adjuntan además los valores del coeficiente de absorción de una lana de vidrio de 3 cm.

En los datos expuestos puede observarse que la combinación de los velos de nanofibras con las lanas de poliéster ofrece muchas posibilidades. En primer lugar si

se compara el conjunto de menor espesor, *Referencia 1+ VH₃PO₄ 03*, con la lana de vidrio de 3 cm, se observa que tienen comportamientos comparables, trabajando con medio cm de espesor menos con respecto a la lana de vidrio. Si se sigue comparando los combinados con la lana de vidrio, debe hacerse notar que el combinado *CPVA 01+Referencia + VH₃PO₄ 03+Referencia 1*, es capaz de desplazar de forma muy considerable la curva de absorción hacia las bajas frecuencias, de forma que para 1000 Hz de frecuencia se tiene un α de 0,82 frente al 0,43 de la lana de vidrio de sólo medio cm de espesor menos.

Si se comparan los combinados de tres capas en los que el velo de nanofibras va intercalado o en la cara exterior, cabe decir que las principales diferencias se centran en que cuando el velo de nanofibras se intercala, los valores del coeficiente de absorción aumentan en mayor medida para las altas frecuencias, sin embargo cuando el velo de nanofibras se coloca en la cara exterior, los valores del coeficiente de absorción para las medias frecuencias son más altos. La combinación de las cuatro capas, por tanto, en la que se colocan dos velos de nanofibras uno intercalado y el otro en la cara exterior, aúna las ventajas de lo anteriormente señalado, de forma que el coeficiente de absorción aumenta tanto para las medias frecuencias como para las altas, teniendo en cuenta en todo momento que el aumento del espesor del conjunto es prácticamente despreciable.

2.2.4. Conclusiones parciales.

Con respecto a las estructuras compuestas con configuración tres capas en las que el velo se intercala, cabe señalar que el conjunto es capaz de aumentar considerablemente el coeficiente de absorción para las altas frecuencias y desplazar ligeramente la curva de absorción hacia las medias frecuencias. En esta estructura compuesta, a pesar de las diferencias estructurales y morfológicas entre los diferentes velos estudiados, el comportamiento acústico del conjunto es prácticamente el mismo, independientemente del velo escogido.

Con respecto a las estructuras compuestas con configuración tres capas en las que el velo se coloca en la cara exterior, cabe señalar que la curva de absorción se desplaza hacia las bajas frecuencias. También es interesante hacer notar que este tipo de combinados presenta más diferencias entre unos velos y otros, por lo que para estudios posteriores sería interesante estudiar la combinación de otros velos colocados en la cara exterior.

Como ya se ha comentado, los materiales compuestos con configuración cuatro capas aúnan las ventajas señaladas en ambas configuraciones de tres capas estudiadas, puesto que al colocar dos velos, uno intercalado entre las dos capas de lana y el otro en la cara exterior, el coeficiente de absorción aumenta para las altas frecuencias y

para las medias, desplazando en gran medida la curva de absorción hacia las medias-bajas frecuencias. En este caso las diferencias entre las combinaciones con los diferentes velos vuelven a ser pequeñas, lo cual es lógico puesto que el velo que marca diferencias es el velo exterior y en los tres casos estudiados se ha puesto el mismo, con el fin de obtener los mejores resultados desde el punto de vista acústico.

Para finalizar y haciendo referencia a las comparativas con la lana de vidrio de 3 cm de espesor, cabe señalar que a la vista de los resultados presentados, este tipo de lanas minerales podrían sustituirse por los combinados textiles presentados, evitando su engorrosa manipulación durante el proceso de instalación.

V. Conclusiones.

1. Introducción a las conclusiones.

Con el desarrollo del presente estudio de investigación se han conseguido los objetivos iniciales establecidos como punto de partida, los cuales a modo de resumen se enumeran seguidamente, así como demostrar la hipótesis inicial.

Objetivo General:

El objetivo general de esta investigación es la obtención de velos de nanofibras de alcohol de polivinilo (PVA) sobre substratos textiles de polipropileno no tejido, haciendo uso de la tecnología de la electrohilatura, y su posterior caracterización acústica, con el fin de conocer la capacidad de poder ser aplicados junto con los absorbentes acústicos convencionales, en edificación y en la industria de la automoción y aeroespacial.

Hipótesis a corroborar:

Los velos de nanofibras de PVA mejoran notablemente la absorción de los absorbentes acústicos convencionales, con un aumento de peso y espesor despreciables para todo el conjunto.

Objetivos Parciales:

1. Optimización del tratamiento de la superficie del substrato textil colector del velo de nanofibras, con el fin de mantener el campo eléctrico creado entre la disolución cargada y el electrodo opuesto, e identificar la resistividad superficial máxima, por debajo de la cual las nanofibras se depositan adecuadamente sobre dicho substrato colector.
2. Optimización de las variables de la disolución precursora del velo de nanofibras, (concentración de PVA, conductividad y tensión superficial), para obtener velos regulares, homogéneos, exentos de imperfecciones y con unos diámetros de fibras de dimensiones nanométricas. Dicha optimización lleva implícita la caracterización básica de las disoluciones precursoras de los velos y la caracterización completa de los velos de nanofibras.
3. Optimización de las variables del proceso de electrohilatura, (distancia entre electrodos y velocidad de paso del substrato colector), con el fin de obtener velos de nanofibras de calidad, haciendo uso del menor consumo energético y a la mayor velocidad de producción, posibles. Dicha optimización lleva implícita la

caracterización básica de las disoluciones precursoras de los velos y la caracterización completa de los velos de nanofibras.

4. Estudio de la influencia de la presencia de un agente entrecruzador como es el glioxal en la disolución, con el fin de insolubilizar los velos de nanofibras de PVA en agua o en presencia de humedad.
5. Caracterización de las propiedades acústicas de los velos de nanofibras, mediante el estudio de la resistencia específica al flujo, del conjunto velo-substrato colector y mediante el cálculo del coeficiente de absorción en incidencia normal, del conjunto velo-substrato colector-referencia, utilizándose como referencia las lanas de poliéster, materiales absorbentes acústicos textiles de diferentes espesores.
6. Caracterización de las propiedades acústicas de las estructuras compuestas de tres y cuatro capas de velos-substrato colector y material acústico de referencia textil de menor espesor, mediante el cálculo del coeficiente de absorción en incidencia normal.

2. Conclusiones.

Como resumen de todo el trabajo expuesto previamente, a continuación se abordan las conclusiones generales de cada objetivo.

2.1. Optimización del tratamiento de la superficie del substrato textil colector del velo de nanofibras.

RESPECTO A LA INFLUENCIA DEL SUBSTRATO COLECTOR, SUS PROPIEDADES COMO MATERIALES CONDUCTORES DE LA CORRIENTE ELÉCTRICA Y SUS CARACTERÍSTICAS SUPERFICIALES SE ESTABLECEN LAS SIGUIENTES CONCLUSIONES:

- La influencia del substrato colector del velo de nanofibras en el proceso de electrohilatura, es determinante hasta el punto que puede llegar a no tener lugar el proceso, si el substrato no reúne las condiciones adecuadas. Los resultados obtenidos en este trabajo llevan a afirmar que para la obtención de un velo de nanofibras de PVA es necesario que el campo eléctrico, responsable del proceso, se mantenga estable e inalterado. Por ello el substrato colector no sólo debe conducir la energía eléctrica, sino que debe estar cargado con el mismo signo que el electrodo colector.
- Según las experiencias realizadas, se establece una resistividad superficial máxima del orden de $1E+11 \Omega$, asegurándose que por debajo de dicho valor los velos obtenidos son regulares y homogéneos.
- Si se trabaja con la máquina de electrohilatura de laboratorio NS-Lab, en la que el electrodo colector tiene signo negativo, es necesario que el acabado antiestático del substrato colector tenga carácter aniónico y no catiónico.
- Con respecto a la funcionalización de la superficie de los substratos colectores mediante tratamiento con plasma, los resultados no han sido muy favorables, primeramente porque no se alcanza el valor requerido de resistividad superficial quedándose por encima del mismo y en segundo lugar el substrato queda cargado con cargas de signo contrario al del electrodo colector, impidiendo el depósito de nanofibras.

2.2. Optimización de las variables de la disolución precursora del velo de nanofibras.

RESPECTO A LA INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE LA DISOLUCIÓN PRECURSORA DEL VELO DE NANOFIBRAS; CONCENTRACIÓN DE PVA, CONDUCTIVIDAD Y TENSIÓN SUPERFICIAL, SE ESTABLECEN LAS SIGUIENTES CONCLUSIONES:

- La modificación de la concentración de PVA en la disolución precursora afecta directamente a la viscosidad de esta disolución, aumentando con el incremento de la concentración tal y como cabía esperar. Las otras dos variables, conductividad y ángulo de contacto no ven alteradas con el cambio de la concentración.
- De la caracterización de los velos de nanofibras electrohilados se establece la influencia de la concentración de PVA sobre los mismos, de forma que se concluye que para las concentraciones más bajas de polímero estudiadas la formación de las nanofibras tiene lugar y se obtiene un velo a escala macroscópica homogéneo, sin embargo, la caracterización microscópica de los mismos evidencia que se trata de velos con muchas imperfecciones, tanto del tipo agregados de polímero como de microagujeros. Siguiendo con la influencia de la concentración de PVA en la disolución y haciendo referencia al tamaño de los diámetros de las nanofibras electrohiladas, cabe señalar que en general, los diámetros de las nanofibras disminuyen y la morfología del velo mejora, con el aumento de la concentración de polímero en disolución. Sin embargo, para la muestra más concentrada, aunque los diámetros son más finos, los velos son menos homogéneos, presentando zonas más claras e incluso microagujeros. Este hecho lleva a establecer como concentración de PVA óptima el **14%**.
- La modificación de la conductividad de la disolución, por adición de diferentes cantidades de ácido fosfórico, afecta poco al resto de parámetros de la disolución precursora de los velos de nanofibras. El ángulo de contacto no se ve alterado con el aumento de la conductividad y sólo la viscosidad sufre una ligera modificación, a pesar que la concentración de PVA se mantiene constante.
- De la caracterización de los velos de nanofibras se extrae la conclusión de que es necesaria una conductividad mínima, a partir de la cual tiene lugar la correcta formación del velo, la cual queda establecida por encima de los 2 mS/cm. También se establece que a medida que aumenta la conductividad de la disolución, el diámetro de las nanofibras disminuye y la homogeneidad y morfología del velo mejora, al tiempo que se obtienen muestras más rugosas. No obstante, esta disminución de diámetros y mejora general del velo no es progresiva, sino que también se alcanza una conductividad óptima entre los **4 y 5 mS/cm**, correspondiéndose con un volumen de ácido fosfórico de unos **2,4 mL**,

puesto que además el valor final de conductividad va a depender de la temperatura de la disolución.

- Con respecto a la influencia de la adición de tensoactivo sobre los parámetros de la disolución, cabe señalar que afecta especialmente al ángulo de contacto de la disolución, el cual disminuye progresivamente con el aumento de tensoactivo en la citada disolución, obteniéndose valores inferiores a los 90°, lo que permite que la disolución precursora moje el substrato colector al alcanzarlo en forma de nanofibras electrohiladas.
- Por otro lado, cabe señalar que la adición de tensoactivo permite la obtención de nanofibras muy uniformes y de menores diámetros, sin embargo también aparecen microgotas de polímero que disuelven las nanofibras sobre las que caen. Este hecho lleva a concluir que para fijar la concentración óptima de tensoactivo sería necesario realizar más experimentos, resolviéndose **no adicionar tensoactivo** al resto de disoluciones estudiadas en el presente trabajo.

2.3. Optimización de las variables del proceso de electrohilatura.

RESPECTO A LA INFLUENCIA DE LAS VARIABLES DE PROCESO DE ELECTROHILATURA; DISTANCIA ENTRE ELECTRODOS Y VELOCIDAD DE PASO DEL SUBSTRATO COLECTOR, SE ESTABLECEN LAS SIGUIENTES CONCLUSIONES:

- Para una intensidad fija, el aumento de la distancia entre electrodos lleva implícito un aumento del potencial aplicado, con el que poder salvar dicha distancia y que las nanofibras formadas alcancen adecuadamente el substrato colector.
- En cuanto a la morfología de los velos puede concluirse, de forma generalizada, que a medida que aumenta la distancia entre electrodos mejora la morfología del velo y disminuye el diámetro medio de las nanofibras, puesto el disolvente tiene más tiempo para evaporarse y consecuentemente las nanofibras alcanzan el substrato colector menos húmedas. No obstante, tal y como se ha explicado con detalle en el apartado de conclusiones parciales de esta serie de resultados, no es sencillo establecer la distancia óptima que permite obtener el diámetro de las nanofibras más pequeño. Los velos electrohilados a más

distancia (11 y 12 cm), son más homogéneos y regulares y las nanofibras presentan diámetros más finos. No obstante, se decide establecer como distancia de trabajo los **11 cm**, por ser la distancia en la que se trabaja a menor potencial y por no modificar otra variable para las dos últimas series de velos electrohilados.

- Por lo que respecta a la velocidad de paso del substrato colector, se ha corroborado la hipótesis inicial de que la modificación de esta variable va a influir en la masa laminar y en el espesor de dicho velo, de forma que a medida que aumenta la velocidad de paso del substrato colector, disminuye la cantidad de nanofibras depositadas sobre dicho substrato. Pero además, es necesario señalar que el aumento de la velocidad de paso del substrato colector lleva asociada una desestabilización del proceso de electrohilatura dando lugar, en función del resto de variables, velos con un mayor número de imperfecciones.
- En cuanto al diámetro de las nanofibras, no puede establecerse ningún tipo de correlación con la velocidad de paso del substrato colector, ya que las diferencias del diámetro medio entre los cuatro velos estudiados son pequeñas.
- Finalmente se establecen dos velocidades de paso del substrato colector como óptimas; **5,0 Hz** y **10 Hz**, con las que se obtendrán velos de diferentes espesores pero con morfologías muy regulares y homogéneas. En función de la aplicación final del velo se opta por una u otra velocidad. De forma que para las aplicaciones en aislamiento acústico, se considera más adecuado que el velo de nanofibras sea más bien tupido y con cierto espesor, que muy fino, utilizándose velocidades de 5 Hz y por el contrario, para poder ver las diferencias de comportamiento en agua de los velos de PVA entrecruzados, se opta por electrohilarlos a 10 Hz, obteniéndose velos más finos y con menos cantidad de disolvente, aunque igualmente homogéneos.

2.4. Influencia de la presencia de glioxal.

RESPECTO A LA INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DEL AGENTE ENTRECruzADOR, GLIOXAL, SE ESTABLECEN LAS SIGUIENTES CONCLUSIONES:

- En cuanto a las variables de la disolución precursora, cabe señalar que la viscosidad se ve influenciada en mayor medida, de forma que aumenta proporcionalmente con la adición de glioxal y también la conductividad, la cual aumenta pero no de forma proporcional. Los velos electrohilados a partir de las disoluciones entrecruzadas con glioxal, necesitan un incremento de potencial, relacionado directamente con el

aumento de la viscosidad y con el descenso de humedad en el interior de la cámara de electrohilatura.

- En cuanto a la morfología y regularidad de los velos electrohilados con glioxal, puede decirse que no se ven alteradas por la presencia de dicho agente entrecruzador, siendo muy similares en los cuatro velos de la serie. No obstante, sí que se observan diferencias en las cristalinidades y la rugosidad superficial, de forma que a medida que aumenta la cantidad de glioxal, disminuye la cristalinidad y la rugosidad, aumentando las imperfecciones del velo, del tipo agregados de polímero y nanofibras de mayor diámetro, sobre todo en el último velo de la serie.
- Se establece una cantidad óptima de agente entrecruzador, glioxal del **0,4% en volumen**, con la que se obtiene el mejor velo de nanofibras de PVA entrecruzado, el cual no se disuelve al sumergirlo en agua, presentando una morfología y distribución de diámetros muy regular y homogénea.

2.5. Caracterización acústica de substratos textiles.

RESPECTO A LAS PROPIEDADES ACÚSTICAS DE LOS VELOS DE NANOFIBRAS:

- Los valores de resistencia al flujo obtenidos para los velos de nanofibras estudiados, son relativamente altos para los habituales en los materiales absorbentes acústicos. Al combinar los velos con los materiales de referencia, dan buenos coeficientes de absorción, sin embargo estos valores se podrían mejorar con un aumento de porosidad, sobre todo al combinarlos con el material de referencia de menos espesor.
- Los velos de nanofibras combinados con materiales absorbentes, presentan la capacidad de mejorar notablemente el comportamiento de dichos absorbentes convencionales, sin a penas aumentar el espesor del conjunto. En el caso del material de referencia de mayor espesor, los velos de nanofibras desplazan la curva de absorción hacia las bajas-medias frecuencias.
- Las curvas de absorción obtenidas al combinar cualquiera de los velos con la lana de poliéster de menor espesor, cumplen la clase III exigida en la industria de la automoción, con tan sólo 2 cm de espesor.
- El material que actúa como absorbente acústico base determina la tendencia inicial del comportamiento de los combinados (velo/absorbente), obteniéndose resultados diferentes para el mismo velo en función del material base utilizado como referencia.
- La estructura óptima para un velo, con fines acústicos, es aquella que presenta una elevada porosidad con tamaños de poro pequeños. Esto es posible conseguirlo obteniendo una distribución uniforme de

nanofibras de pequeño diámetro, libres de imperfecciones del tipo gotas o macroagregados.

- La presencia del agente entrecruzador glicoxal no interfiere en las propiedades acústicas de los velos, obteniéndose curvas de absorción con diferencias muy pequeñas, atribuibles a las diferencias morfológicas de los mismos.

RESPECTO A LAS PROPIEDADES ACÚSTICAS DE LAS ESTRUCTURAS COMPUESTAS:

- Las estructuras compuestas con configuración tres capas, en las que el velo de nanofibras se intercala entre las dos capas de lana de poliéster, son capaces de aumentar considerablemente el coeficiente de absorción para las altas frecuencias, mientras que para las medias frecuencias, este aumento no es tan significativo. Al estudiar el comportamiento acústico de esta combinación, se observa que es prácticamente el mismo, independientemente del velo escogido, a pesar de las diferencias estructurales y morfológicas entre los diferentes velos estudiados.
- En cuanto a las estructuras compuestas con configuración tres capas en las que el velo se coloca en la cara exterior, la curva de absorción se desplaza en gran medida hacia las bajas frecuencias, consiguiéndose coeficientes de absorción realmente altos a partir de los 1000 Hz de frecuencia. Al colocar el velo en la cara exterior de los combinados, estos presentan más diferencias entre unos velos y otros.
- Los materiales compuestos con configuración cuatro capas presentan las ventajas señaladas en ambas configuraciones conformadas por tres capas, el coeficiente de absorción aumenta para las altas frecuencias y para las medias, desplazando en gran medida la curva de absorción hacia las medias-bajas frecuencias. Al utilizar el mismo velo en la cara exterior de todas las combinaciones estudiadas, las diferencias entre unas y otras son mínimas, siendo las curvas muy parecidas.
- Las comparativas establecidas con un absorbente acústico poroso mineral como es la lana de vidrio de 3 cm utilizada, ofrecen suficientes ventajas técnicas para poder afirmar que este tipo de lanas minerales podrían sustituirse por alguno de los combinados textiles estudiados, evitando la principal desventaja por la que se caracterizan, su compleja y molesta manipulación durante la instalación.

VI. Referencias bibliográficas

1. AITEX, O.T. (2003) *Nanotecnología aplicada al textil*. **Volume**, 3
2. Textor, T., et al. (2005) *Creating highly functional textiles with nano-scaled coatings*. Deutsches Textilforschungszentrum Nord-West e.V. **Volume**,
3. Kuraray Co., L. *Business Results for the year Ended March 31, 2010*. 2010 [cited].
4. Rodriguez Giovanny, G.L., Moreno Juan C., *Preparation and characterization of activated carbon influence of the precursor of cotton*. Revista colombiana de química, 2007. **36**, nº 1.
5. Zhang, Y.Z., et al., *Fabrication of porous electrospun nanofibres*. Nanotechnology, 2006. **17**(3): p. 901-908.
6. Ambrojo, J.C. (2004) *Dockers, Nike y Ralph Lauren aplican la nanotecnología en su ropa*. El pais **Volume**,
7. El-Aufy, A.K., *Nanofibers and nanocomposites poly (3,4-athylene dioxythiophene) / Poly (styrenesulfonate) by electrospinning*, in *Faculty of Drexel University*. 2004.
8. Jayaraman, K., et al., *Recent advances in polymer nanofibers*. Journal Of Nanoscience And Nanotechnology, 2004. **4**(1-2): p. 52-65.
9. Nain Amrinder S., W.J.C., Amon Cristina & Sitti Metin, *Drawing Suspended Polymer Micro/Nanofibers Using Glass Micropipettes*. Applied Physics Letters, 2006. **89**, nº 18: p. 183105-7.
10. Teo, W.E. and S. Ramakrishna, *A review on electrospinning design and nanofibre assemblies*. Nanotechnology, 2006. **17**(14): p. R89-R106.
11. Ramakrishna, S., et al., *An introduction to electrospinning and nanofibers*. Vol. 1. 2005, Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 382.
12. Frenot, A. and I.S. Chronakis, *Polymer nanofibers assembled by electrospinning*. Current Opinion In Colloid & Interface Science, 2003. **8**(1): p. 64-75.
13. Yarin A.L., Z.E., *Electrospinning of nanofibers from polymer solutions*. XXI ICTAM, 2004. **August 2004**: p. 15-21.
14. Onozuka, K., et al., *Electrospinning processed nanofibrous TiO2 membranes for photovoltaic applications*. Nanotechnology, 2006. **17**(4): p. 1026-1031.
15. Koski, A., K. Yim, and S. Shivkumar, *Effect of molecular weight on fibrous PVA produced by electrospinning*. Materials Letters, 2004. **58**(3-4): p. 493-497.

16. Subbiah, T., et al., *Electrospinning of nanofibers*. Journal Of Applied Polymer Science, 2005. **96**(2): p. 557-569.
17. Jirsak, O.S., Fillip; Lukas, David; Kotek, Vaclav; Martinova, Lenka; Chaloupek, Jiri, *Method of nanofibres production from a polymer solution using electrostatic spinning and a device for carrying out the method*. 2006: United States.
18. KIM, H.-Y., Chonrabuk-do, *US 2003/0190383 Electronic spinning apparatus and a process ao preparing nonwoven fabric using thereof*. US. 2003.
19. Kim, H.-Y.C.-d., (KR), *Electronic spinning apparatus, and a process of preparing nonwoven fabric using the thereof*. 2003: United States.
20. Jirsak Oldrich, S.F., Lukas David, Kotek Vaclav, Matinova Lenka, *WO 2005/024101 A1. A Method of nanofibres production from a polymer solution using electrostatic spinning and device for carrying out the method*, in *International Bureau, T.U.V.I. [CZ/CZ]*, Editor. 2005: CZ.
21. Rein, D.M., et al., *Electrospinning of ultrahigh-molecular-weight polyethylene nanofibers*. Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2007. **45**(7): p. 766-773.
22. Ma, Z.W., M. Kotaki, and S. Ramarkrishna, *Surface modified nonwoven polysulphone (PSU) fiber mesh by electrospinning: A novel affinity membrane*. Journal Of Membrane Science, 2006. **272**(1-2): p. 179-187.
23. Hsu, C.M. and S. Shivkumar, *Nano-sized beads and porous fiber constructs of poly(epsilon-caprolactone) produced by electrospinning*. Journal Of Materials Science, 2004. **39**(9): p. 3003-3013.
24. *Tensión superficial*.
25. Burger, C., B.S. Hsiao, and B. Chu, *Nanofibrous materials and their applications*. Annual Review Of Materials Research, 2006. **36**: p. 333-368.
26. Chuangchote, S. and P. Supaphol, *Fabrication of aligned poly(vinyl alcohol) nanofibers by electrospinning*. Journal Of Nanoscience And Nanotechnology, 2006. **6**(1): p. 125-129.
27. Son, W.K., et al., *Effect of pH on electrospinning of poly(vinyl alcohol)*. Materials Letters, 2005. **59**(12): p. 1571-1575.
28. Deitzel, J.M., et al., *The effect of processing variables on the morphology of electrospun nanofibers and textiles*. Polymer, 2001. **42**(1): p. 261-272.
29. He, J.H., Y. Wu, and W.W. Zuo, *Critical length of straight jet in electrospinning*. Polymer, 2005. **46**(26): p. 12637-12640.
30. Wei, Q.F., et al., *Surface modification of polymer nanofibres by plasma treatment*. Applied Surface Science, 2005. **245**(1-4): p. 16-20.

31. Viswanathan, G., et al., *Preparation of biopolymer fibers by electrospinning from room temperature ionic liquids*. *Biomacromolecules*, 2006. **7**(2): p. 415-418.
32. Casper, C.L., et al., *Controlling surface morphology of electrospun polystyrene fibers: Effect of humidity and molecular weight in the electrospinning process*. *Macromolecules*, 2004. **37**(2): p. 573-578.
33. Yuan, X.Y., et al., *Morphology of ultrafine polysulfone fibers prepared by electrospinning*. *Polymer International*, 2004. **53**(11): p. 1704-1710.
34. Geng, X.Y., O.H. Kwon, and J.H. Jang, *Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution*. *Biomaterials*, 2005. **26**(27): p. 5427-5432.
35. Jang, J., J. Bae, and E. Park, *Polyacrylonitrile nanofibers: Formation mechanism and applications as a photoluminescent material and carbon-nanofiber precursor*. *Advanced Functional Materials*, 2006. **16**(11): p. 1400-1406.
36. Ali, A.A. and M.A. El-Hamid, *Electro-spinning optimization for precursor carbon nanofibers*. *Composites Part A-Applied Science And Manufacturing*, 2006. **37**(10): p. 1681-1687.
37. *Nanospider*.
38. Li, J.X., et al., *Gelatin and gelatin-hyaluronic acid nanofibrous membranes produced by electrospinning of their aqueous solutions*. *Biomacromolecules*, 2006. **7**(7): p. 2243-2247.
39. Taepaiboon, P., U. Rungsardthong, and P. Supaphol, *Drug-loaded electrospun mats of poly(vinyl alcohol) fibres and their release characteristics of four model drugs*. *Nanotechnology*, 2006. **17**(9): p. 2317-2329.
40. Qin, X.H. and S.Y. Wang, *Filtration properties of electrospinning nanofibers*. *Journal Of Applied Polymer Science*, 2006. **102**(2): p. 1285-1290.
41. Eytouyo, J., *Regeneration of bombyx mori silk nanofibres and nanocomposite fibrils by electrospinning process*, in *Faculty of Drexel University*. 2005.
42. Yang, M.-C., S.-S. Wang, and N.-K. Chou, *The cardiomyogenic differentiation of rat mesenchymal stem cells on silk fibroin-polysaccharide cardiac patches in vitro*. *Biomaterials*, 2009. **30**: p. 3757-3765.
43. Jiang, H.L., et al., *Optimization and characterization of dextran membranes prepared by electrospinning*. *Biomacromolecules*, 2004. **5**(2): p. 326-333.
44. Grafe Timothy H., G.K.M., *Nanofiber Webs from Electrospinning*. *Nonwovens in Filtration Fifth International Conference*, Stuttgart, Germany, 2003.

45. Daga, V.K., M.E. Helgeson, and N.J. Wagner, *Electrospinning of neat and laponite-filled aqueous poly(ethylene oxide) solutions*. Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2006. **44**(11): p. 1608-1617.
46. Panda, P.K. and S. Ramakrishna, *Electrospinning of alumina nanofibers using different precursors*. Journal Of Materials Science, 2007. **42**(6): p. 2189-2193.
47. Khil, M.S., et al., *Nanofibrous mats of poly(trimethylene terephthalate) via electrospinning*. Polymer, 2004. **45**(1): p. 295-301.
48. Cha, D.I., et al., *Electrospun nonwovens of shape-memory polyurethane block copolymers*. Journal Of Applied Polymer Science, 2005. **96**(2): p. 460-465.
49. Demir, M.M., et al., *Electrospinning of polyurethane fibers*. Polymer, 2002. **43**(11): p. 3303-3309.
50. Ahn, Y.C., et al., *Development of high efficiency nanofilters made of nanofibers*. Current Applied Physics, 2006. **6**(6): p. 1030-1035.
51. Li, Y., Z.M. Huang, and Y.D. Lu, *Electrospinning of nylon-6,6,1010 terpolymer*. European Polymer Journal, 2006. **42**(7): p. 1696-1704.
52. Lee, K.H., et al., *Influence of a mixing solvent with tetrahydrofuran and N,N-dimethylformamide on electrospun poly(vinyl chloride) nonwoven mats*. Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2002. **40**(19): p. 2259-2268.
53. Dersch, R., et al., *Nanoprocessing of polymers: applications in medicine, sensors, catalysis, photonics*. Polymers For Advanced Technologies, 2005. **16**(2-3): p. 276-282.
54. Piperno, S., et al., *PMMA nanofibers production by electrospinning*. Applied Surface Science, 2006. **252**(15): p. 5583-5586.
55. Shu-Ying Gu, J.R., *Process Optimization and Empirical Modeling for Electrospun Poly(D,L-lactide) Fibers using Response Surface Methodology*. Macromolecular Materials and Engineering, 2005. **290**: p. 1097-1105.
56. Mo, X.M., et al., *Electrospun P(LLA-CL) nanofiber: a biomimetic extracellular matrix for smooth muscle cell and endothelial cell proliferation*. Biomaterials, 2004. **25**(10): p. 1883-1890.
57. Gu, S.Y. and J. Ren, *Process optimization and empirical modeling for electrospun poly(D,L-lactide) fibers using response surface methodology*. Macromolecular Materials And Engineering, 2005. **290**(11): p. 1097-1105.
58. Fennessey, S.F. and R.J. Farris, *Fabrication of aligned and molecularly oriented electrospun polyacrylonitrile nanofibers and the mechanical behavior of their twisted yarns*. Polymer, 2004. **45**(12): p. 4217-4225.

59. Wang, T. and S. Kumar, *Electrospinning of polyacrylonitrile nanofibers*. Journal Of Applied Polymer Science, 2006. **102**(2): p. 1023-1029.
60. Sutasinpromprae, J., et al., *Preparation and characterization of ultrafine electrospun polyacrylonitrile fibers and their subsequent pyrolysis to carbon fibers*. Polymer International, 2006. **55**(8): p. 825-833.
61. Samatham, R., et al., *Electrospun nanoscale polyacrylonitrile artificial muscle*. Smart Materials & Structures, 2006. **15**(6): p. N152-N156.
62. Jalili, R., et al., *Fundamental parameters affecting electrospinning of PAN nanofibers as uniaxially aligned fibers*. Journal Of Applied Polymer Science, 2006. **101**(6): p. 4350-4357.
63. Kim, H.W., H.H. Lee, and J.C. Knowles, *Electrospinning biomedical nanocomposite fibers of hydroxyapatite/poly(lactic acid) for bone regeneration*. Journal Of Biomedical Materials Research Part A, 2006. **79A**(3): p. 643-649.
64. Chuangchote, S., A. Sirivat, and P. Supaphol, *Electrospinning of styrene-isoprene copolymeric thermoplastic elastomers*. Polymer Journal, 2006. **38**(9): p. 961-969.
65. Ye, H.H., et al., *SiC nanowires synthesized from electrospun nanofiber templates*. Advanced Materials, 2005. **17**(12): p. 1531-1535.
66. Pham, Q.P., U. Sharma, and A.G. Mikos, *Electrospun poly(epsilon-caprolactone) microfiber and multilayer nanofiber/microfiber scaffolds: Characterization of scaffolds and measurement of cellular infiltration*. Biomacromolecules, 2006. **7**(10): p. 2796-2805.
67. Buttafoco, L., et al., *Electrospinning of collagen and elastin for tissue engineering applications*. Biomaterials, 2006. **27**(5): p. 724-734.
68. Matthews, J.A., et al., *Electrospinning of collagen nanofibers*. Biomacromolecules, 2002. **3**(2): p. 232-238.
69. Yee, W.A., et al., *Morphology, polymorphism behavior and molecular orientation of electrospun poly(vinylidene fluoride) fibers*. Polymer, 2007. **48**(2): p. 512-521.
70. Macossay, J., et al., *Effect of needle diameter on nanofiber diameter and thermal properties of electrospun poly(methyl methacrylate)*. Polymers For Advanced Technologies, 2007. **18**(3): p. 180-183.
71. Helgeson, M.E. and N.J. Wagner, *A correlation for the diameter of electrospun polymer nanofibers*. Aiche Journal, 2007. **53**(1): p. 51-55.
72. Li, L. and Y.L. Hsieh, *Chitosan bicomponent nanofibers and nanoporous fibers*. Carbohydrate Research, 2006. **341**(3): p. 374-381.

73. Lyons, J., C. Li, and F. Ko, *Melt-electrospinning part I: processing parameters and geometric properties*. *Polymer*, 2004. **45**(22): p. 7597-7603.
74. Bazilevsky, A.V., A.L. Yarin, and C.M. Megaridis, *Co-electrospinning of core-shell fibers using a single-nozzle technique*. *Langmuir*, 2007. **23**(5): p. 2311-2314.
75. Li, D., J.T. McCann, and Y.N. Xia, *Use of electrospinning to directly fabricate hollow nanofibers with functionalized inner and outer surfaces*. *Small*, 2005. **1**(1): p. 83-86.
76. Choi, S.S., et al., *Formation of interfiber bonding in electrospun poly(etherimide) nanofiber web*. *Journal Of Materials Science*, 2004. **39**(4): p. 1511-1513.
77. Pan, H., et al., *Continuous aligned polymer fibers produced by a modified electrospinning method*. *Polymer*, 2006. **47**(14): p. 4901-4904.
78. Shin, M.K., et al., *Reinforcement of polymeric nanofibers by ferritin nanoparticles*. *Applied Physics Letters*, 2006. **88**(19).
79. Ji, Y., et al., *Structure and nanomechanical characterization of electrospun PS/clay nanocomposite fibers*. *Langmuir*, 2006. **22**(3): p. 1321-1328.
80. Shao, C.L., et al., *Preparation of LiCoO₂ nanofibers by electrospinning technique*. *Journal Of Physics And Chemistry Of Solids*, 2006. **67**(7): p. 1423-1426.
81. Shao, C.L., et al., *Preparation of Mn₃O₄ nanofibres via an electrospinning technique*. *Chinese Chemical Letters*, 2004. **15**(4): p. 471-474.
82. Shao, C.L., et al., *Electrospun nanofibers of NiO/ZnO composite*. *Inorganic Chemistry Communications*, 2004. **7**(5): p. 625-627.
83. Dong, H., et al., *Polyaniline/poly(methyl methacrylate) coaxial fibers: The fabrication and effects of the solution properties on the morphology of electrospun core fibers*. *Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2004. **42**(21): p. 3934-3942.
84. Chuangchote, S., A. Sirivat, and P. Supaphol, *Mechanical and electro-rheological properties of electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibre mats filled with carbon black nanoparticles*. *Nanotechnology*, 2007. **18**(14).
85. Jang, J., *Conducting polymer nanomaterials and their applications*, in *Emissive Materials: Nanomaterials*. 2006, Springer-Verlag Berlin: Berlin. p. 189-259.
86. Jin, W.J., et al., *Preparation of polymer nanofibers containing silver nanoparticles by using poly (N-vinylpyrrolidone)*. *Macromolecular Rapid Communications*, 2005. **26**(24): p. 1903-1907.

87. Son, W.K., J.H. Youk, and W.H. Park, *Antimicrobial cellulose acetate nanofibers containing silver nanoparticles*. Carbohydrate Polymers, 2006. **65**(4): p. 430-434.
88. Siddheswaran, R., et al., *Preparation and characterization of ZnO nanofibers by electrospinning*. Crystal Research And Technology, 2006. **41**(5): p. 446-449.
89. Shao, C.L., et al., *MgO nanofibres via an electrospinning technique*. Journal Of Materials Science, 2006. **41**(12): p. 3821-3824.
90. Ignatova, M., et al., *Electrospun nano-fibre mats with antibacterial properties from quaternised chitosan and poly(vinyl alcohol)*. Carbohydrate Research, 2006. **341**(12): p. 2098-2107.
91. Chattopadhyay, B.C., Chakravarty, S., *Geotextiles and geomembranes*. Vol. 27(2). 2009.
92. Li, D., J.T. McCann, and Y.N. Xia, *Electrospinning: A simple and versatile technique for producing ceramic nanofibers and nanotubes*. Journal Of The American Ceramic Society, 2006. **89**(6): p. 1861-1869.
93. Aluigi, A., et al., *Electrospinning of keratin/poly(ethylene oxide) blend nanofibers*. Journal Of Applied Polymer Science, 2007. **104**(2): p. 863-870.
94. Ma, M.L., et al., *Decorated electrospun fibers exhibiting superhydrophobicity*. Advanced Materials, 2007. **19**(2): p. 255-+.
95. Lee, S. and S.K. Obendorf, *Developing protective textile materials as barriers to liquid penetration using melt-electrospinning*. Journal Of Applied Polymer Science, 2006. **102**(4): p. 3430-3437.
96. Kim, C., et al., *Supercapacitor performances of activated carbon fiber webs prepared by electrospinning of PMDA-ODA poly(amic acid) solutions*. Electrochimica Acta, 2004. **50**(2-3): p. 883-887.
97. Sadek, A.Z., et al., *Polyaniline nanofiber based surface acoustic wave gas sensors - Effect of nanofiber diameter on H-2 response*. IEEE Sensors Journal, 2007. **7**(1-2): p. 213-218.
98. Wu, H., D.D. Lin, and W. Pan, *Fabrication, assembly, and electrical characterization of CuO nanofibers*. Applied Physics Letters, 2006. **89**(13).
99. Chronakis, I.S., *Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process - A review*. Journal Of Materials Processing Technology, 2005. **167**(2-3): p. 283-293.
100. Huang, Z.M., et al., *A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites*. Composites Science And Technology, 2003. **63**(15): p. 2223-2253.

101. Wang, B. and M. Sain, *Dispersion of soybean stock-based nanofiber in a plastic matrix*. Polymer International, 2007. **56**(4): p. 538-546.
102. Wang, X.F., et al., *High flux filtration medium based on nanofibrous substrate with hydrophilic nanocomposite coating*. Environmental Science & Technology, 2005. **39**(19): p. 7684-7691.
103. Gopal, R., et al., *Electrospun nanofibrous filtration membrane*. Journal Of Membrane Science, 2006. **281**(1-2): p. 581-586.
104. Hong, K.H. and T.J. Kang, *Hydraulic permeabilities of PET and nylon 6 electrospun fiber webs*. Journal Of Applied Polymer Science, 2006. **100**(1): p. 167-177.
105. *Nanofibers and their applications*.
106. Alcock, B., et al., *The mechanical properties of woven tape all-polypropylene composites*. Composites Part A-Applied Science And Manufacturing, 2007. **38**(1): p. 147-161.
107. Lee, L.J., *Polymer nanoengineering for biomedical applications*. Annals Of Biomedical Engineering, 2006. **34**(1): p. 75-88.
108. Chew, S.Y., et al., *Mechanical properties of single electrospun drug-encapsulated nanofibres*. Nanotechnology, 2006. **17**(15): p. 3880-3891.
109. Ling, R., Yong, -J., Yang, X., *Electrospun Poly(lactide-co-glycolide)/Nanotube Composite Nanofibers for Drug Encapsulation and Sustained Release*. This society, 2010. **1-3**: p. 528-535.
110. Huang, Z.M., et al., *Encapsulating drugs in biodegradable ultrafine fibers through co-axial electrospinning*. Journal Of Biomedical Materials Research Part A, 2006. **77A**(1): p. 169-179.
111. Boudriot, U., et al., *Electrospinning approaches toward scaffold engineering - A brief overview*. Artificial Organs, 2006. **30**(10): p. 785-792.
112. Sombatmankhong, K., et al., *Electrospun fiber mats of poly(3-hydroxybutyrate), poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), and their blends*. Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2006. **44**(19): p. 2923-2933.
113. Lee, Y.H., et al., *Electrospun dual-porosity structure and biodegradation morphology of Montmorillonite reinforced PLLA nanocomposite scaffolds*. Biomaterials, 2005. **26**(16): p. 3165-3172.
114. Chronakis, I.S., S. Grapenson, and A. Jakob, *Conductive polypyrrole nanofibers via electrospinning: Electrical and morphological properties*. Polymer, 2006. **47**(5): p. 1597-1603.

115. Macák Jan M., C.A., Duchoslav Jirí, Rubáček Lukás. *Dye-sensitized Solar Cell Based on Titania Nanofibers Produced by Electrospinning*, in *Congreso: Nanofibers for the 3rd Millennium. Nano for life.* 2009. ISBN 978-80-254-3994-4]. 2009.
116. *Division of polymer chemistry.*
117. Sakurada, I., *Polyvinyl Alcohol Fibers*. International fiber science and technology series, ed. M. Lewin. Vol. 6. 1985, New York: Marcel Dekker, Inc. 449.
118. Yao, L., et al., *Electrospinning and stabilization of fully hydrolyzed poly(vinyl alcohol) fibers*. Chemistry Of Materials, 2003. **15**(9): p. 1860-1864.
119. Wang, X.F., et al., *Formation of water-resistant hyaluronic acid nanofibers by blowing-assisted electro-spinning and non-toxic post treatments*. Polymer, 2005. **46**(13): p. 4853-4867.
120. Ding, B., et al., *Preparation and characterization of a nanoscale poly(vinyl alcohol) fiber aggregate produced by an electrospinning method*. Journal Of Polymer Science Part B-Polymer Physics, 2002. **40**(13): p. 1261-1268.
121. Shao, C.L., et al., *A novel method for making NiO nanofibres via an electrospinning technique*. Chinese Chemical Letters, 2004. **15**(3): p. 365-367.
122. Yu, N., et al., *Nanofibers of LiMn₂O₄ by electrospinning*. Journal Of Colloid And Interface Science, 2005. **285**(1): p. 163-166.
123. Hong, Y.L., et al., *Synthesis using electrospinning and stabilization of single layer macroporous films and fibrous networks of poly(vinyl alcohol)*. Journal Of Membrane Science, 2006. **276**(1-2): p. 1-7.
124. Zhang, C.X., et al., *Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats*. European Polymer Journal, 2005. **41**(3): p. 423-432.
125. Givens, S.R., et al., *High-temperature electrospinning of polyethylene microfibers from solution*. Macromolecules, 2007. **40**(3): p. 608-610.
126. Hong, K.H., *Preparation and properties of electrospun poly (vinyl alcohol)/silver fiber web as wound dressings*. Polymer Engineering And Science, 2007. **47**(1): p. 43-49.
127. Wang, X.F., et al., *High performance ultrafiltration composite membranes based on poly(vinyl alcohol) hydrogel coating on crosslinked nanofibrous poly(vinyl alcohol) scaffold*. Journal Of Membrane Science, 2006. **278**(1-2): p. 261-268.
128. Zhang, W., et al., *Preparation and study of PPV/PVA nanofibers via electrospinning PPV precursor alcohol solution*. European Polymer Journal, 2007. **43**(3): p. 802-807.

129. Nakane, K., et al., *Formation of poly(vinyl alcohol)-titanium lactate hybrid nanofibers and properties of TiO₂ nanofibers obtained by calcination of the hybrids*. Journal Of Applied Polymer Science, 2007. **104**(2): p. 1232-1235.
130. Li, Z.Y., H.M. Huang, and C. Wang, *Electrostatic forces induce poly(vinyl alcohol)-protected copper nanoparticles to form copper/poly(vinyl alcohol) nanocables via electrospinning*. Macromolecular Rapid Communications, 2006. **27**(2): p. 152-155.
131. Junkasem, J., R. Rujiravanit, and P. Supaphol, *Fabrication of alpha-chitin whisker-reinforced poly(vinyl alcohol) nanocomposite nanofibres by electrospinning*. Nanotechnology, 2006. **17**(17): p. 4519-4528.
132. Sui, X.M., C.L. Shao, and Y.C. Liu, *White-light emission of polyvinyl alcohol/ZnO hybrid nanofibers prepared by electrospinning*. Applied Physics Letters, 2005. **87**(11).
133. Wang, H.Y., et al., *Preparation and characterization of ZnS : Cu/PVA composite nanofibers via electrospinning*. Materials Letters, 2006. **60**(20): p. 2480-2484.
134. Yang, G.C., et al., *A novel photochromic PVA fiber aggregates contained H₄SiW₁₂O₄₀*. Materials Letters, 2005. **59**(4): p. 450-455.
135. Ren, G.L., et al., *Electrospun poly(vinyl alcohol)/glucose oxidase biocomposite membranes for biosensor applications*. Reactive & Functional Polymers, 2006. **66**(12): p. 1559-1564.
136. Lin, T., et al., *Using chitosan as a thickener for electrospinning dilute PVA solutions to improve fibre uniformity*. Nanotechnology, 2006. **17**(15): p. 3718-3723.
137. Duan, B., et al., *A nanofibrous composite membrane of PLGA-chitosan/PVA prepared by electrospinning*. European Polymer Journal, 2006. **42**(9): p. 2013-2022.
138. Ding, B., et al., *Fabrication of blend biodegradable nanofibrous nonwoven mats via multi-jet electrospinning*. Polymer, 2004. **45**(6): p. 1895-1902.
139. Ristolainen, N., et al., *Poly(vinyl alcohol) and polyamide-66 nanocomposites prepared by electrospinning*. Macromolecular Materials And Engineering, 2006. **291**(2): p. 114-122.
140. Tovmash, A.V., et al., *Fabrication of sorption-filtering nonwoven material from ultrafine polyvinyl alcohol carbonized fibres by electrospinning*. Fibre Chemistry, 2005. **37**(3): p. 187-191.
141. Pirinchieva, R.K., *Model Study Of Sound-Propagation Over Ground Of Finite Impedance*. Journal Of The Acoustical Society Of America, 1991. **90**(5): p. 2678-2682.

142. Papadopoulos, C.I., *Development of an optimised, standard-compliant procedure to calculate sound transmission loss: numerical measurements*. Applied Acoustics, 2003. **64**(11): p. 1069-1085.
143. Rushforth, I.M., et al., *Impact sound insulation and viscoelastic properties of underlay manufactured from recycled carpet waste*. Applied Acoustics, 2005. **66**(6): p. 731-749.
144. Recuero Lopez, M., *Sistemas para aislamiento acústico*: Brüel & Kjaer.
145. Isover, *Manual de aislamiento en la edificación*, Isover. p. 168.
146. Dahl, M.D., E.J. Rice, and D.E. Groesbeck, *Effects of fiber motion on the acoustic behaviour of an anisotropic, flexible fibrous material*. Acoustical Society of America, 1990. **87**(1).
147. Nielsen, G.D., M. Hammer, and L.F. Hansen, *Chemical and biological evaluation of building material emissions .3. Screening of a low-emitting fibrous acoustic insulation material*. Indoor Air-International Journal Of Indoor Air Quality And Climate, 1997. **7**(1): p. 33-40.
148. Classen, J., et al., *Low-Frequency Acoustic And Dielectric Measurements On Glasses*. Annalen Der Physik, 1994. **3**(5): p. 315-335.
149. Shoshani, Y. and Y. Yakubov, *Numerical assessment of maximal absorption coefficients for nonwoven fiberwebs*. Applied Acoustics, 2000. **59**(1): p. 77-87.
150. Voronina, V.V. and K.V. Horoshenkov, *Acoustic properties of unconsolidated granular mixes*. Applied Acoustics, 2004. **65**(7): p. 673-691.
151. Dias, T.a.M., R. , *Sound absorbtion in knitted structures for interior noise reduction in automobiles*. Meas Sci Technol 2006. **17**: p. 2499–2505.
152. Alba Fernandez, J., *Valoración de la absorción acústica de los materiales reciclados*. ISBN 978-84-608-06615.2007. 2007.
153. Moholkar, V.S. and M. Warmoeskerken, *Acoustical characteristics of textile materials*. Textile Research Journal, 2003. **73**(9): p. 827-837.
154. Lambert, R.F., *Acoustic resonance in highly porous, flexible, layered and fiber materials*. Acoustical Society of America, 1993. **93**(3).
155. Lambert, R.F. and J.S. Tesar, *Acoustic structure and propagation in highly porous, layered, fibrous materials*. Acoustical Society of America, 1984. **76**(4).
156. Alba Fernández, J., J. Ramis Soriano, and V. Sanchís Rico. *Coeficiente de absorción en incidencia normal de materiales multicapa basados en lanas de poliéster*. in *TecniAcústica*. 2006. Gandía.

157. Alba Fernandez, J., *Nuevos materiales absorbentes basados en reciclados y fibras naturales.*, in *Cuaderno de Investigación en la ingeniería.*, P. Marfil, Editor. 2008.
158. Ramis J., A.J., Del Rey R., Escuder E., Sanchis V.J., *Nuevos materiales absorbentes acústicos basados en fibra de kenaf.* *Materiales de Construcción.*, 2010. **60(299)**: 133-143.
159. Wu, X.F. and Y.A. Dzenis, *Wave propagation in nanofibers.* *Journal Of Applied Physics*, 2006. **100**(12).
160. Lambert, R.F., *Low-frequency acoustic behaviour of highly porous, layered, flexible, fine fiber materials.* Acoustical Society of America, 1995. **97 (2)**.
161. Kalinova, K.C.C.S., Filip. Jirsak, Oldrich. Mares, Ladislav, *WO 2006/108363. Layered sound absorptive nonwoven fabric*, I. Bureau, Editor. 2006: CZ. p. 11.
162. Yamaguchi, Z.c.K.R.L.i.K.S.L.K.-s., Hyogo 651-2271(JP). Yamagiwa, I. Tanaka, T. Ueda, H., *EP 1598 808 A1. Sound absorbing structure using thin film.*, E.P. Office, Editor. 2005: Japon. p. 14.
163. Wei, Q.F., et al., *Surface functionalization of polymer nanofibers by silver sputter coating.* *Journal Of Applied Polymer Science*, 2006. **99**(5): p. 2384-2388.
164. Chung, S., et al., *Nanofibrous scaffolds electrospun from elastomeric biodegradable poly(L-lactide-co-E-caprolactone) copolymer.* IOP Publishing. *Biomedical Materials*, 2009. **Biomed. Mater.** **4 (2009)**.
165. Naebe, M., L. T., and L.D. Tian W, Wang X, *Effects of MWNT nanofillers on structures and properties of PVA.* *Electrospun nanofibers Nanotechnology*, 2007. **18**: p. 225608.
166. Fernández D., L.P., Pfretschner J., Simon F., *Cálculo inverso de la resistividad al flujo de aire de lanas minerales.* *TecniAcustica.*, 2005: p. 43-48.
167. Ingard K. U., D.T.A., *Measurement of acoustic flow resistance.* *Journal Sound Vib.*, 1985. **103(4)**: p. 567-572.
168. Pispola, G., K.V. Horoshenkov, and F. Asdrubali, *Transmission loss measurement of consolidated granular media (L).* *Journal Of The Acoustical Society Of America*, 2005. **117**(5): p. 2716-2719.
169. Strmecki, V. and M. Cerovec, *Investigation of sound absorption for various types of yarn.* *Tekstil*, 1997. **46**(10): p. 572-578.
170. Shoshani, Y. and Y. Yakubov, *A model for calculating the noise absorption capacity of nonwoven fiber webs.* *Textile Research Journal*, 1999. **69**(7): p. 519-526.

171. Shoshani, Y. and Y. Yakubov, *A model for calculating the Noise Absorption Capacity of Nonwoven Fiber Webs*. Textile Research Journal, 1999. **69**: p. 519-526.
172. Cui, W.G., et al., *Investigation on process parameters of electrospinning system through orthogonal experimental design*. Journal Of Applied Polymer Science, 2007. **103**(5): p. 3105-3112.
173. Garcia, D., Sanchez, L., Fenollar, O., Lopez, R. and Balart, R., *Modificación of polypropylene surface by CH₄-O₂ low pressure plasma to improve wettability*. J. Mater. Sci., 2008. **43**(10): p. 3466-3473.
174. Lopez, R., Sanchis R., Garcia, D., Fenollar O., and Balart, R., *Surface characterization of hydrophilic coating obtained by low-pressure CH₄-O₂ plasma treatment on a polypropylene film*. J. Appl. Polym. Sci., 2009. **111**(6): p. 2992-2997.
175. Supaphol, P.a.C., S, *On the electrospinning of poly(vinyl alcohol) nanofiber mats: a revisit*. J.Appl Polym. Sci., 2008. **108**(2): p. 969-978.
176. Kilic, A., Oruc, F. anf Demir, A., *Effects of polarity on electrospinning process*. Textil. Res.J., 2008. **78**(6): p. 532-539.
177. Blanes, M., Marco, B., Gisbert, M.J., Bonet, M.A. and Balart, R., *Surface Modification of Polypropylene Non-woven Substrates by Padding with Antistatic Agents for Deposition of Polyvinyl Alcohol Nanofiber Webs by Electrospinning*. Textile Research Journal., 2010. **80**(13): p. 1335-1346.
178. Gong, J., et al., *Preparation of PVA/H3PW12O₄₀ fiber mats*. Chinese Chemical Letters, 2004. **15**(3): p. 330-332.
179. Mit-uppatham, C., M. Nithitanakul, and P. Supaphol, *Effects of solution concentration, emitting electrode polarity, solvent type, and salt addition on electrospun polyamide-6 fibers: A preliminary report*. Macromolecular Symposia, 2004. **216**: p. 293-299.
180. Shenoy, S.L., et al., *Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit*. Polymer, 2005. **46**(10): p. 3372-3384.
181. Lee, J.S., et al., *Role of molecular weight of atactic poly(vinyl alcohol) (PVA) in the structure and properties of PVA nanofabric prepared by electrospinning*. Journal Of Applied Polymer Science, 2004. **93**(4): p. 1638-1646.
182. Jia, Y.T., et al., *Fabrication and characterization of poly (vinyl alcohol)/chitosan blend nanofibers produced by electrospinning method*. Carbohydrate Polymers, 2007. **67**(3): p. 403-409.

183. Mathew, G., et al., *Preparation and characterization of properties of electrospun poly(butylene terephthalate) nanofibers filled with carbon nanotubes*. Polymer Testing, 2005. **24**(6): p. 712-717.
184. Huang, Z.M., et al., *Electrospinning and mechanical characterization of gelatin nanofibers*. Polymer, 2004. **45**(15): p. 5361-5368.
185. Kang, W., Cheng, B., Li, Q., Zhuang, X. and Ren, Y., *A new method for preparing alumina nanofibers by electrospinning technology*. Textil. Res.J., 2010. **0**(00): p. 1-8.
186. Theron, S.A., E. Zussman, and A.L. Yarin, *Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions*. Polymer, 2004. **45**(6): p. 2017-2030.
187. Adomavičiūtė, E., Milašius, R., *The Influence of Applied Voltage on Poly(vinyl alcohol) (PVA) Nanofibre Diameter*. FIBRES& TEXTILES in Eastern Europe, 2007. **15**(5-6): p. 69-72.
188. Jin, X. and Y.L. Hsieh, *pH-responsive swelling behavior of poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) bi-component fibrous hydrogel membranes*. Polymer, 2005. **46**(14): p. 5149-5160.
189. Shao, C.L., et al., *Fiber mats of poly(vinyl alcohol)/silica composite via electrospinning*. Materials Letters, 2003. **57**(9-10): p. 1579-1584.
190. Kim, S.J., C.K. Lee, and S.I. Kim, *Effect of ionic salts on the processing of poly(2acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid) nanofibers*. Journal Of Applied Polymer Science, 2005. **96**(4): p. 1388-1393.
191. Tomaszewski, W. and M. Szadkowski, *Investigation of electrospinning with the use of a multi-jet electrospinning head*. Fibres & Textiles In Eastern Europe, 2005. **13**(4): p. 22-26.
192. Li, D. and Y.N. Xia, *Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel?* Advanced Materials, 2004. **16**(14): p. 1151-1170.
193. Wan, Y.Q., J.H. He, and J.Y. Yu, *Experimental verification of scaling law between current and applied voltage in electrospinning*. Iranian Polymer Journal, 2006. **15**(3): p. 265-268.
194. Jalili, R., S.A. Hosseini, and M. Morshed, *The effects of operating parameters on the morphology of electrospun polyacrylonitrile nanofibers*. Iranian Polymer Journal, 2005. **14**(12): p. 1074-1081.
195. Yang, X.H., et al., *Preparation and characterization of ZnO nanofibers by using electrospun PVA/zinc acetate composite fiber as precursor*. Inorganic Chemistry Communications, 2004. **7**(2): p. 176-178.

196. Zeng, J., et al., *Poly(vinyl alcohol) nanofibers by electrospinning as a protein delivery system and the retardation of enzyme release by additional polymer coatings*. *Biomacromolecules*, 2005. **6**(3): p. 1484-1488.
197. Ding, B., et al., *Formation of novel 2D polymer nanowebs via electrospinning*. *Nanotechnology*, 2006. **17**(15): p. 3685-3691.
198. Xie, J.B. and Y.L. Hsieh, *Ultra-high surface fibrous membranes from electrospinning of natural proteins: casein and lipase enzyme*. *Journal Of Materials Science*, 2003. **38**(10): p. 2125-2133.
199. Zeng, J., et al., *Photo-induced solid-state crosslinking of electrospun poly(vinyl alcohol) fibers*. *Macromolecular Rapid Communications*, 2005. **26**(19): p. 1557-1562.
200. Blanes, M., Gisbert, M.J., Marco, B., Bonet, M.A., Gisbert, J. and Balart, R., *Influence of glyoxal in the physical characterization of PVA nanofibres*. *Textile Research Journal*., 2010. **80**(14): p. 1465-1472.
201. Tascan, M., and Vaughn, E. A., *Effects of Total Surface Area and Fabric Density on the Acoustical Behavior of Needle-punched Nonwoven Fabrics*. *Textile Research Journal*, 2008. **78** (4): p. 289–296.
202. Classen, J., et al., *Low frequency elastic properties of neutron-irradiated quartz. Comparison with glasses*. *European Physical Journal B*, 1999. **10**(4): p. 623-633.
203. Fang Jian, N.H., LIN Tong† & WANG XunGai, *Applications of electrospun nanofibers*. *Chinese Science Bulletin*, 2008. **vol. 53 | no. 15** | p. 2265-2286.
204. Strmecki, V. and M. Cerovec, *Influence of fabric construction on sound absorption*. *Tekstil*, 1998. **47**(6): p. 289-294.
205. Shu Yang, W.Y.a.N.P., *Investigation of Sound Absorbing Behavior of Fiber Assemblies*. *Textil. Res.J.*, 2010. **DOI**: 10.1177/0040517510385177, p. 1-10.
206. Datar, G.V., P. BanksLee, and P.L. Grady, *Acoustical characteristics of fabrics in high-intensity ultrasound*. *Applied Acoustics*, 1996. **48**(1): p. 33-45.
207. Yanping Liu, H.H., *Sound Absorption Behavior of Knitted Spacer Fabrics*. *Textile Research Journal*, 2010. **DOI**: 10.1177/0040517510373639: p. 1-9.
208. Shu Yang, W.Y., *Air Permeability and Acoustic Absorbing Behavior of Nonwovens*. *Tbis society*, 2010: p. 979-983.
209. Queheillalt, D.T., D.J. Sypeck, and H.N.G. Wadley, *Ultrasonic characterization of cellular metal structures*. *Materials Science And Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure And Processing*, 2002. **323**(1-2): p. 138-147.

210. Kino, N.a.U., T. , *Comparisons between characteristic lengths and fibre equivalent diameters in glass fibre and melamine foam materials of similar flow resistivity*. . Appl. Acoust. , 2008. **69**: p. 325-331.
211. Tanneau, O., P. Lamary, and Y. Chevalier, *A boundary element method for porous media*. Journal Of The Acoustical Society Of America, 2006. **120**(3): p. 1239-1251.
212. Ingard and Dear, *Measurement of Acoustic Flow Resistance*. Journal of Sound and Vibración, 1985. **103**(4).
213. Youneung Lee, C.J., *Sound Absorption Properties of Recycled Polyester Fibrous Assembly Absorbers*. AUTEX Research Journal, 2003. **3 N°2**.
214. Shoshani, Y., and Rosenhouse, G, *Noise absorption by woven fabrics*. Applied Acoustics, 1990. **30**(4): p. 321–333.

VII. Apéndices

Indice de tablas

I. Introducción

Tabla I.2.1. Conductividad eléctrica de los disolventes.....	42
Tabla I.2.2. Principales características de los polímeros hidrosolubles electrohilados.....	46
Tabla I.2.3. Principales características de los polímeros no hidrosolubles electrohilados	48
Tabla I.2.4. Nanofibras obtenidas a partir de disoluciones de polímeros funcionalizadas con medicamentos.....	55
Tabla I.3.1. Características generales del PVA.....	63
Tabla I.3.2. Principales productores de PVA a nivel mundial. Datos obtenidos de www.biodegradable-plastics.com	67
Tabla I.3.3. Consumo aparente del Acetato de polivinilo en España. Datos obtenidos del CEP.....	68
Tabla I.4.1. Clases de absorción acústica a partir del coeficiente de absorción acústica ponderado, α_w , según la norma internacional UNE EN ISO 11654:1998. Acústica. Absorbentes acústicos para su utilización en edificios. Evaluación de la absorción acústica.....	80

III. Experimental

Tabla III.1.1. Propiedades PVA.....	103
Tabla III.1.2. Propiedades substrato colector con acabado antiestático (SCAA).....	104
Tabla III.1.3. Propiedades substrato colector sin acabado (SCSA).....	104
Tabla III.1.4. Propiedades antiestático catiónico.....	105
Tabla III.1.5. Propiedades antiestático aniónico.....	105
Tabla III.1.6. Propiedades de los absorbentes acústicos de referencia.....	106
Tabla III.2.1. Formula ejecución acabado superficial mediante plasma a baja presión.....	108
Tabla III.2.2. Principales características de la máquina Roto Labo, funcionando con el módulo del foulard.....	109
Tabla III.2.3. Formula ejecución acabado por impregnación de productos antiestáticos.....	110
Tabla III.2.4. Principales características del equipo NS-Lab de AITEX.....	111
Tabla III.3.1. Principales características del medidor de conductividad eléctrica superficial.....	117
Tabla III.3.2. Principales características del equipo Microscópio electrónico FEI Quanta 200.....	118
Tabla III.3.3. Principales características del viscosímetro Brookfield DV-I.....	120
Tabla III.3.4. Principales características del DSC modelo DSC30 de Mettler.....	122

IV. Resultados.

Tabla IV.1.1. Variación de ángulos de contacto de los substratos colectores de polipropileno no-tejido con diferentes líquidos de ensayo. (*) SCSA; substrato colector sin acabado, SCSA+plasma; substrato colector con tratamiento de plasma O ₂ /CH ₄ , SCAA; substrato colector con acabado antiestático.....	135
Tabla IV.1.2. Energías superficiales (γ_s) de los substratos colectores de polipropileno no-tejido con su contribución polar (γ_{sp}) y dispersiva (γ_{sd}).....	135
Tabla IV.1.3. Variación de la resistividad eléctrica superficial de los substratos colectores de polipropileno no-tejido.....	135
Tabla IV.1.4. Variación de la resistividad eléctrica superficial y vertical en función del tipo de acabado antiestático.....	137
Tabla IV.1.5. Formación del velo de nanofibras sobre los substratos colectores tratados con diferentes concentraciones del acabado antiestático catiónico.....	138
Tabla IV.1.6. Variación de la resistividad eléctrica superficial y vertical en función del tipo de acabado antiestático.....	139
Tabla IV.1.7. Formación del velo de nanofibras sobre los substratos colectores tratados con diferentes concentraciones del acabado antiestático aniónico.....	140
Tabla IV.1.8. Efecto de la concentración de PVA sobre los parámetros de la disolución, donde [] es concentración, μ viscosidad, σ conductividad, y θ el ángulo de contacto.....	143
Tabla IV.1.9. Resto de parámetros de la disolución para cada concentración de PVA estudiada.....	144
Tabla IV.1.10.- Efecto de la concentración de PVA sobre los parámetros del proceso, donde [] es concentración, V voltaje aplicado, I intensidad, D distancia entre electrodos y v velocidad de paso del substrato colector.....	143
Tabla IV.1.11. Evolución de la masa depositada en función de la concentración de PVA de la disolución precursora del velo de nanofibras.....	144
Tabla IV.1.12. Variación de los parámetros calorimétricos de punto de fusión, entalpía y cristalinidad de los velos de nanofibras en función de la concentración de PVA de la disolución precursora.....	148
Tabla IV.1.13. Evolución del diámetro de las nanofibras en función de la concentración de PVA de la disolución precursora.....	152
Tabla IV.1.14. Evolución de la rugosidad media de la superficie de los velos de nanofibras en función de la concentración de PVA de la disolución precursora.....	157
Tabla IV.1.15. Efecto de la conductividad de la disolución sobre los parámetros de la disolución, donde, σ conductividad, μ viscosidad, θ el ángulo de contacto y [] es la concentración de PVA.....	157
Tabla IV.1.16. Resto de parámetros de la disolución para cada conductividad estudiada.....	161
Tabla IV.1.17. Efecto de la conductividad sobre los parámetros del proceso, donde σ es la conductividad de la disolución, V voltaje aplicado, I intensidad, D distancia entre electrodos y v velocidad de paso del substrato colector.....	162
Tabla IV.1.18. Evolución de la masa depositada en función de la conductividad de la disolución precursora del velo de nanofibras.....	162
Tabla IV.1.19. Variación de los parámetros calorimétricos de punto de fusión, entalpía y cristalinidad de los velos de nanofibras en función de la conductividad de la disolución precursora.....	164
Tabla IV.1.20. Evolución del diámetro de las nanofibras en función de la conductividad de la disolución precursora.....	169
Tabla IV.1.21. Evolución de la rugosidad media de la superficie de los velos de nanofibras en función de la conductividad de la disolución precursora.....	175

Tabla IV.1.22. Efecto de los tensoactivos sobre los parámetros de la disolución, donde, σ conductividad, μ viscosidad, θ el ángulo de contacto y $[]$ es la concentración de PVA.....	177
Tabla IV.1.23. Resto de parámetros de la disolución para cada cantidad de tensoactivo aditivado.....	179
Tabla IV.1.24. Efecto de la cantidad de tensoactivo aditivado a la disolución precursora, sobre los parámetros del proceso, donde V es el voltaje aplicado, I intensidad, D distancia entre electrodos y v velocidad de paso del substrato colector.....	179
Tabla IV.1.25. Evolución de la masa depositada en función de la cantidad de tensoactivo aditivado a la disolución precursora del velo de nanofibras.....	181
Tabla IV.1.26. Variación de los parámetros calorimétricos de punto de fusión, entalpía y cristalinidad de los velos de nanofibras en función de la cantidad de tensoactivo adicionado a la disolución precursora.....	182
Tabla IV.1.27. Evolución del diámetro de las nanofibras en función de la cantidad de aditivo adicionado a la disolución precursora.....	187
Tabla IV.1.28. Evolución de la rugosidad media de la superficie de los velos de nanofibras en función de la cantidad de aditivo adicionado a la disolución precursora.....	193
Tabla IV.1.29. Parámetros de la disolución precursora, para las cuatro distancias entre electrodos preestablecidas.....	197
Tabla IV.1.30. Parámetros del proceso de electrohilatura, para las cuatro distancias entre electrodos preestablecidas.....	198
Tabla IV.1.31. Evolución de la masa depositada en función de la distancia entre electrodos.....	200
Tabla IV.1.32. Variación de los parámetros calorimétricos de punto de fusión, entalpía y cristalinidad de los velos de nanofibras en función de la distancia entre electrodos.....	202
Tabla IV.1.33. Evolución del diámetro de las nanofibras en función de la distancia entre electrodos.....	206
Tabla IV.1.34. Evolución de la rugosidad media de la superficie de los velos de nanofibras en función de la distancia entre electrodos.....	211
Tabla IV.1.35. Tabla comparativa de las variables de proceso para las muestras referenciadas DEE 04 y VH3PO4 03.....	212
Tabla IV.1.36. Parámetros de la disolución precursora, para las cuatro velocidades de paso del substrato colector preestablecidas.....	214
Tabla IV.1.37. Parámetros del proceso de electrohilatura, para las cuatro velocidades de paso del substrato colector preestablecidas.....	215
Tabla IV.1.38. Evolución de la masa depositada en función de la velocidad de paso del substrato colector.....	216
Tabla IV.1.39. Variación de los parámetros calorimétricos de punto de fusión, entalpía y cristalinidad de los velos de nanofibras en función de la distancia entre electrodos.....	218
Tabla IV.1.40. Evolución del diámetro de las nanofibras en función de la velocidad de paso del substrato colector.....	223
Tabla IV.1.40. Evolución de la rugosidad media de la superficie de los velos de nanofibras en función de la velocidad de paso del substrato colector.....	228
Tabla IV.1.41. Parámetros de la disolución precursora, en función de la cantidad de agente entrecruzador, glioxal.....	231
Tabla IV.1.42. Parámetros del proceso de electrohilatura, en función de la cantidad de agente entrecruzador, glioxal.....	233
Tabla IV.1.43. Evolución de la masa depositada en función de la cantidad de agente entrecruzador, glioxal.....	234
Tabla IV.1.44. Variación de los parámetros calorimétricos de punto de fusión, entalpía y cristalinidad de los velos de nanofibras en función de la cantidad de agente entrecruzador, glioxal.....	235

Tabla IV.1.45. Evolución del diámetro de las nanofibras en función de la cantidad de agente entrecruzador, glioxal.....	238
Tabla IV.1.46. Evolución de la rugosidad media de la superficie de los velos de nanofibras en función de la cantidad de agente entrecruzador, glioxal.....	243
Tabla IV.2.1. Valores de la Resistencia específica al Flujo, para la Referencia 1, el combinado Referencia1-Substrato colector y el combinado Referencia1-Substrato colector-CPVA 01, velo de nanofibras en el que la concentración de PVA de la disolución es del 12%.....	248
Tabla IV.2.2. Valores del Coeficiente de Absorción, para la Referencia 1, el combinado Referencia1-Substrato colector y el combinado Referencia1-Substrato colector-CPVA 01, velo de nanofibras en el que la concentración de PVA de la disolución es del 12%.....	249
Tabla IV.2.3. Valores de la Resistencia específica al Flujo, para los cuatro velos referenciados CPVA 01, CPVA 02, CPVA 03 y CPVA 04 en los que se modifica la concentración de PVA de la disolución, siendo del 12%, 13%, 14% y 15% respectivamente.....	250
Tabla IV.2.4. Valores de la Resistencia específica al Flujo, para los cuatro velos referenciados VH3PO4 01, VH3PO4 02, VH3PO4 03 y VH3PO4 04 en los que se modifica la conductividad de la disolución, mediante la adición de diferentes volúmenes de ácido fosfórico, siendo de 1,0 mL, 1,7 mL, 2,4 mL y 3,0 mL respectivamente.....	252
Tabla IV.2.5. Valores de la Resistencia específica al Flujo, para los cuatro velos referenciados TENSO 01, TENSO 02, TENSO 03 y TENSO 04 en los que se modifica la cantidad de tensoactivo	253
Tabla IV.2.6. Valores del Coeficiente de Absorción, para los cuatro velos referenciados PVA 01, CPVA 02, CPVA 03 y CPVA 04 con el material de Referencia 1, en los que se modifica la concentración de PVA de la disolución, siendo del 12%, 13%, 14% y 15% respectivamente.....	255
Tabla IV.2.7. Valores del Coeficiente de Absorción, para los cuatro velos referenciados PVA 01, CPVA 02, CPVA 03 y CPVA 04 con el material de Referencia 2, en los que se modifica la concentración de PVA de la disolución, siendo del 12%, 13%, 14% y 15% respectivamente.....	257
Tabla IV.2.8. Valores del Coeficiente de Absorción, para los cuatro velos referenciados VH3PO4 01, VH3PO4 02, VH3PO4 03 y VH3PO4 04 con el material de Referencia 1, en los que se modifica la conductividad de la disolución mediante la adición de diferentes volúmenes de ácido fosfórico, siendo de 1,0 mL, 1,7 mL, 2,4 mL y 3,0 mL respectivamente.....	258
Tabla IV.2.9. Valores del Coeficiente de Absorción, para los cuatro velos referenciados VH3PO4 01, VH3PO4 02, VH3PO4 03 y VH3PO4 04 con el material de Referencia 2, en los que se modifica la conductividad de la disolución, mediante la adición de diferentes volúmenes de ácido fosfórico, siendo de 1,0 mL, 1,7 mL, 2,4 mL y 3,0 mL respectivamente.....	258
Tabla IV.2.10. Valores del Coeficiente de Absorción, para los cuatro velos referenciados TENSO 01, TENSO 02, TENSO 03 y TENSO 04 con el material de Referencia 1, en los que se modifica la cantidad de tensoactivo aditivada a la disolución en 0,125 g, 0,250 g, 0,375 g y 0,500 g respectivamente.....	261
Tabla IV.2.11. Valores del Coeficiente de Absorción, para los cuatro velos referenciados TENSO 01, TENSO 02, TENSO 03 y TENSO 04 con el material de Referencia 2, en los que se modifica la cantidad de tensoactivo aditivada a la disolución, en 0,125 g, 0,250 g, 0,375 g y 0,500 g respectivamente.....	263
Tabla IV.2.12. Valores de la Resistencia específica al Flujo, para los cuatro velos referenciados DEE 01, DEE 02, DEE 03 y DEE 04, en los que se modifica la distancia entre electrodos durante el proceso de electrohilatura en 9, 10, 11 y 12 cm respectivamente.....	264
Tabla IV.2.13. Valores de la Resistencia específica al Flujo, para los cuatro velos referenciados VPSC 01, VPSC 02, VPSC 03 y VPSC 04, en los que se modifica la velocidad de paso del	

substrato colector durante el proceso de electrohilatura siendo de 5,0; 7,5; 10,0 y 12,5 Hz respectivamente.....	266
Tabla IV.2.14. Valores del Coeficiente de Absorción, para los cuatro velos referenciados DEE 01, DEE 02, DEE 03 y DEE 04 con el material de Referencia 1, en los que se modifica la distancia entre electrodos durante el proceso de electrohilatura en 9, 10, 11 y 12 cm respectivamente.....	267
Tabla IV.2.15. Valores del Coeficiente de Absorción, para los cuatro velos referenciados DEE 01, DEE 02, DEE 03 y DEE 04 con el material de Referencia 2, en los que se modifica la distancia entre electrodos durante el proceso de electrohilatura en 9, 10, 11 y 12 cm respectivamente.....	269
Tabla IV.2.16. Valores del Coeficiente de Absorción, para los cuatro velos referenciados VPSC 01, VPSC 02, VPSC 03 y VPSC 04 con el material de Referencia 1, en los que se modifica la velocidad de paso del substrato colector durante el proceso de electrohilatura, siendo de 5,0; 7,5; 10,0 y 12,5 Hz respectivamente.....	270
Tabla IV.2.17. Valores del Coeficiente de Absorción, para los cuatro velos referenciados VPSC 01, VPSC 02, VPSC 03 y VPSC 04 con el material de Referencia 2, en los que se modifica la velocidad de paso del substrato colector durante el proceso de electrohilatura, siendo de 5,0; 7,5; 10,0 y 12,5 Hz respectivamente.....	272
Tabla IV.2.18. Valores del Coeficiente de Absorción, para los cuatro velos referenciados PVA G0, PVA G1, PVA G2 y PVA G3 con el material de Referencia 1, en los que se modifica la cantidad de agente entrecruzador glioxal, desde 0,0%, pasando por 0.1%, 0.4% y 0.7% respectivamente.....	277
Tabla IV.2.19. Valores del Coeficiente de Absorción de los composites en forma de sándwich con configuración 3 capas con la Referencia 1 e intercalando los velos de nanofibras; CPVA 01, VH3PO4 03 y TENSO 03, respectivamente.....	279
Tabla IV.2.20. Valores del Coeficiente de Absorción de los composites en forma de sándwich con configuración 3 capas con la Referencia 1 y los velos de nanofibras en la cara exterior; CPVA 0 y V3PO4 03, respectivamente.....	281
Tabla IV.2.21. Valores del Coeficiente de Absorción de los composites en forma de sándwich con configuración 4 capas con la Referencia 1.....	283
Tabla IV.2.22. Tabla comparativa de los valores del Coeficiente de Absorción de todas las combinaciones estudiadas para el velo de nanofibras referenciado como V3PO403. Se adjuntan además los valores del coeficiente de absorción de una lana de vidrio de 3 cm.....	285

Índice de figuras

I. Introducción

Figura I.2.1. Microfotografía SEM, velo de nanofibras de PVA adherido a un Spunbond de PP, obtenido mediante proceso de electrohilatura. (800 aumentos).....	30
Figura I.2.2. Microfotografía SEM nanofibras de PVA obtenidas a partir del proceso de electrohilatura. (5000 aumentos).....	30
Figura I.2.3. Procesos de obtención de nanofibras y velos de nanofibras poliméricos. Principales ventajas y limitaciones de cada uno de ellos.....	31
Figura I.2.4. Esquema de la secuencia del proceso de obtención de nanofibras mediante el método de Drawing o trazado.....	32
Figura I.2.5. Representación esquemática de la obtención de nanofibras por el método de síntesis con plantilla.....	32
Figura I.2.6. Representación esquemática de la obtención de nanofibras por el método de Separación de fases.....	33
Figura I.2.7. Ejemplo del proceso de autoensamblaje para la obtención de nanofibras.....	34
Figura I.2.8. Esquema de la obtención de nanofibras a partir de la extrusión de fibras bicomponentes. (a) Fibra bicomponente del tipo islas en el mar. (b) Disolución del polímero matriz y obtención de las nanofibras.....	34
Figura I.2.9. Representación esquemática del principio de funcionamiento de electrohilatura.....	36
Figura I.2.10. Se presenta un esquema del proceso de la electrohilatura a escala industrial. El primer electrodo o electrodo cargado, es un cilindro metálico que gira sobre sí mismo, sumergiéndose en cada giro en la disolución de polímero cargada también eléctricamente. El substrato textil colector se desplaza sobre el electrodo opuesto, recogiendo las nanofibras en forma de recubrimiento de bajo espesor y gramaje.....	39
Figura I.2.11. Microfotografía SEM, de los agregados a lo largo de todas las nanofibras electrohiladas, (2500 aumentos).....	40
Figura I.2.12. Microfotografía SEM, PVA depositado con una distancia entre electrodos de 7. (5000 aumentos).....	44
Figura I.2.13. Microfotografía SEM, PVA depositado con una distancia entre electrodos de 11 cm. (5000 aumentos).....	44
Figura I.2.14. Representación gráfica de la estructura que presentan las nanofibras porosas.....	49
Figura I.2.15. (a) representación gráfica de la estructura que presentan las nanofibras planas. (b) representación gráfica de los puentes planos entre las fibras cilíndricas.....	50
Figura I.2.16 Representación gráfica de la estructura que presentan las nanofibras huecas.....	50
Figura I.2.17 Representación gráfica de la estructura que presentan las nanofibras ramificadas.....	50
Figura I.2.18 Representación gráfica de la estructura que presentan las nanofibras helicoidales.....	51
Figura I.2.19. Porcentaje de dedicación a I+D en la tecnología de Electrohilatura.....	53
Figura I.2.20. Microfotografía SEM, en la que se observa el crecimiento de células mesenquimales sobre el velo de nanofibras de PCL.....	56
Figura I.3.1. Monómero del alcohol de polivinilo.....	57
Figura I.3.2. Diagrama de flujo del proceso de obtención del PVA.....	58
Figura I.3.3. Esquema del proceso de síntesis del acetato de vinilo a partir del etileno.....	59

Figura I.3.4. Esquema del proceso de síntesis del acetato de vinilo a partir del acetileno.....	60
Figura I.3.5. Fórmula estructural del PVA, completamente hidrolizado.....	61
Figura I.3.6. Fórmula estructural del PVA, parcialmente hidrolizado.....	61
Figura I.3.7. Influencia del peso molecular y el grado de hidrólisis en las propiedades del PVA.....	62
Figura I.3.8. Esterificación, formación de ésteres inorgánicos.....	64
Figura I.3.9. Esterificación, formación de ésteres orgánicos.....	64
Figura I.3.10. Reacción de esterificación del PVA para obtener éteres del ácido glicólico.....	64
Figura I.3.11. Proceso de acetilación intramolecular.....	65
Figura I.3.12. Proceso de acetilación intermolecular.....	65
Figura I.3.13.- Principales sectores de aplicación del Acetato de polivinilo en España. Datos obtenidos del CEP.....	68
Figura I.3.14. Principales variables que intervienen en el proceso de electrohilatura.....	69
Figura I.3.15. Representación gráfica de los efectos causados por la humedad relativa en el proceso de producción de nanofibras de PVA.....	71
Figura I.3.16. Representación gráfica de los efectos causados por la temperatura en el proceso de producción de nanofibras de PVA.....	71
Figura I.4.1. Ilustración gráfica de la atenuación del sonido aéreo entre dos habitaciones adyacentes. El grado de atenuación del sonido viene dado por la pared (suelo o techo) entre las dos estancias y se conoce como la pérdida de transmisión (TL).....	76
Figura I.4.2. Representación gráfica del coeficiente absorción del tubo de kundt, en el rango de medias bajas frecuencias, conforme a la norma UNE-EN ISO 10534-2-2002, para una lana de roca de 3 cm de espesor.....	79
Figura I.4.3. Imágenes de la cámara reverberante durante el proceso de medida de unas cortinas textiles. Características de la cámara reverberante: Volumen de 238 m ³ , superficie total de 236 m ² . Condiciones de medida: Señal tipo Ruido Rosa, tipo de análisis con bandas de un tercio de octava y de octava, temperatura entre los 21-23 °C, humedad relativa aproximadamente del 40% HR.....	80
Figura I.4.4. Fotografía de la izquierda: lana de vidrio de 25 cm de espesor. Fotografía de la derecha: lana de vidrio blanqueada y suavizada de 15 cm de espesor.....	83
Figura I.4.5. Izquierda: curva típica de un dispositivo resonador. Derecha: sistema resonador (perforado con plenum relleno de fibra de poliéster absorbente acústico).....	85
Figura I.4.6. Fotografías de residuos de hilatura (micropolvo y polvo).....	86
Figura I.4.7. Fotografías de paneles aislantes acústicos obtenidos a partir de residuos textiles mediante la compactación con prensa y molde a diferentes presiones y tiempos.....	86
Figura I.4.8. Fotografía de la derecha: multicapas de lana de poliéster de 10mm y de 26 mm de espesor. Fotografía de la izquierda: lana punzonada de 2000 g/m ² de fibra de kenaf y polipropileno.....	87

II. Objetivo.

Figura II.2.1. Esquema de la planificación desarrollada en la investigación.....	100
---	-----

III. Experimental

Figura III.1.1. Substratos colectores: Izda. Lana de poliéster de 2 cm. Decha. Lana de poliéster de 4,5 cm.....	106
Figura III.2.1. Reactor de plasma a baja presión “Plasmasystem CD 400 PC MHz”.....	108
Figura III.2.2. Esquema de disposición vertical de los cilindros del foulard.....	109
Figura III.2.3. Izda. Equipo Roto Labo para el procesado a la continua de acabados textiles. Decha. Detalle del módulo del foulard con el paso del tejido durante el escurrido.....	110
Figura III.2.4. Izda. Fotografía del equipo NS-Lab de AITEX. Decha. Fotografía de detalle de la cámara de reacción y formación de nanofibras.....	112
Figura III.2.5. Representación esquemática de las diferentes configuraciones que conforman las estructuras complejas en forma de sándwich estudiadas con dos, tres y cuatro capas.....	113
Figura III.3.1. Equipo de medida de ángulos de contacto: Optical Contact Angle Meter CAM 200.	115
Figura III.3.2. Imagen de detalle de cálculo del ángulo de contacto mediante el software Contact Angle and Pendant Drop Surface Tension v.3.2.....	117
Figura III.3.3 Microscopio electrónico FEI Quanta 200.....	118
Figura III.3.4. Fotografía del Viscosímetro Brookfield DV y husillos de medida.	120
Figura III.3.5. Izda. Fofotografía del montaje diseñado. Decha. Fotografías de detalle del tubo de Kundt específico para el método de medida de Ingard & Dear.....	125
Figura III.3.6. Montaje experimental descrito Ingard & Dear.....	125
Figura III.3.7. Izda. Montaje medida coeficiente de absorción e impedancia en Tubo de Kundt. Decha. Detalle del montaje con la probeta colocada al final del tubo.....	127
Figura III.3.8. Montaje experimental descrito en la UNE EN ISO 10534-2: 2002, para la medida del coeficiente de absorción e impedancia específica en tubo de Kundt.....	129

IV. Resultados.

Figura IV.1.1. Microfotografía SEM del velo de nanofibras de PVA sobre el substrato colector con acabado antiestático (2400 aumentos.).....	136
Figura IV.1.2. Microfotografía SEM del velo de nanofibras de PVA sobre el substrato colector sin acabado (1200 aumentos.).....	136
Figura IV.1.3. Microfotografía SEM del velo de nanofibras de PVA sobre el substrato colector sin acabado más plasma (800 aumentos.).....	136
Figura IV.1.4 Variación de la resistividad eléctrica superficial y vertical en función de la concentración del acabado antiestático catiónico.....	138
Figura IV.1.5. Variación de la resistividad eléctrica superficial y vertical en función de la concentración del acabado antiestático aniónico.....	139
Figura IV.1.6. Microfotografía SEM del velo de nanofibras de PVA sobre el substrato colector acabado con antiestático aniónico referencia AA04 (5000 aumentos).....	140
Figura IV.1.7. Microfotografía SEM del velo de nanofibras de PVA sobre el substrato colector acabado con antiestático aniónico referencia AA04 (5000 aumentos). Medidas de diámetro de nanofibras desde 160nm hasta 697nm.....	140
Figura IV.1.8. Representación gráfica de viscosidad en función de la concentración.....	143

Figura IV.1.9. Representación gráfica de masa del velo de nanofibras en función de la concentración.....	146
Figura IV.1.10. Curva calorimétrica del DSC para los velos de nanofibras referenciados CPVA01, CPVA02, CPVA03 y CPVA04.....	147
Figura IV.1.11. Representación gráfica de la cristalinidad del velo en función de la concentración.....	148
Figura IV.1.12. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como CPVA01, de izquierda a derecha, 80 y 2400 aumentos.....	149
Figura IV.1.13. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como CPVA02, de izquierda a derecha, 80 y 2400 aumentos.....	150
Figura IV.1.14. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como CPVA03, de izquierda a derecha, 80 y 2400 aumentos.....	150
Figura IV.1.15. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como CPVA04, de izquierda a derecha, 80 y 2400 aumentos.....	151
Figura IV.1.16. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como CPVA01, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.....	152
Figura IV.1.17. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como CPVA02, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.....	153
Figura IV.1.18. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como CPVA03, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.....	153
Figura IV.1.19. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como CPVA04, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.....	154
Figura IV.1.20. Representación gráfica de los diámetros medios de las nanofibras en función de la concentración.....	155
Figura IV.1.21. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como CPVA02. La línea roja indica el perfil seleccionado.....	156
Figura IV.1.22. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como CPVA03. La línea roja indica el perfil seleccionado.....	154
Figura IV.1.23. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como CPVA04. La línea roja indica el perfil seleccionado.....	157
Figura IV.1.24. Representación gráfica de la cantidad de ácido fosfórico adicionado en mL, en función de la conductividad.....	160
Figura IV.1.25. Representación gráfica de la viscosidad, en función de la conductividad.....	160
Figura IV.1.26. Representación gráfica de la masa del velo de nanofibras, en función de la conductividad.....	163
Figura IV.1.27. Curva calorimétrica del DSC para los velos de nanofibras referenciados VH3PO4 01, VH3PO4 02, VH3PO4 03, VH3PO4 04.....	164
Figura IV.1.28. Representación gráfica de la cristalinidad del velo en función de la conductividad.....	165
Figura IV.1.29. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como VH3PO4 01, de izquierda a derecha, 80 y 2400 aumentos.....	166
Figura IV.1.30. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como VH3PO4 02, de izquierda a derecha, 80 y 2400 aumentos.....	166
Figura IV.1.31. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como VH3PO4 03, de izquierda a derecha, 80 y 2400 aumentos.....	167
Figura IV.1.32. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como VH3PO4 04, de izquierda a derecha, 80 y 2400 aumentos.....	168

Figura IV.1.33. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como VH3PO4 01, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.....	169
Figura IV.1.34. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como VH3PO4 02, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.....	170
Figura IV.1.35. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como VH3PO4 03, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.....	170
Figura IV.1.36. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como VH3PO4 04, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.....	171
Figura IV.1.37. Representación gráfica de los diámetros medios de las nanofibras en función de la conductividad de la disolución precursora.....	172
Figura IV.1.38. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como VH3PO4 01. La línea roja indica el perfil seleccionado.....	173
Figura IV.1.39. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como VH3PO4 02. La línea roja indica el perfil seleccionado.....	173
Figura IV.1.40. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como VH3PO4 03. La línea roja indica el perfil seleccionado.....	174
Figura IV.1.41. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como VH3PO4 04. La línea roja indica el perfil seleccionado.....	174
Figura IV.1.42. Representación gráfica del ángulo de contacto, en función de los gramos de tensoactivo aditivado a la disolución precursora.....	177
Figura IV.1.43. Representación gráfica de la viscosidad, en función de los gramos de tensoactivo aditivado a la disolución precursora.....	178
Figura IV.1.44. Representación gráfica del voltaje aplicado, en función de los gramos de tensoactivo aditivado a la disolución precursora.....	180
Figura IV.1.45. Representación gráfica de la masa del velo de nanofibras, en función de la cantidad de aditivo adicionado a la disolución precursora.....	181
Figura IV.1.46. Curva calorimétrica del DSC para los velos de nanofibras referenciados TENSO 01, TENSO 02, TENSO 03 y TENSO 04.....	182
Figura IV.1.47. Representación gráfica de la cristalinidad del velo en función de la cantidad de aditivo adicionado a la disolución precursora.....	183
Figura IV.1.48. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como TENSO 01, de izquierda a derecha, 80 y 2400 aumentos.....	184
Figura IV.1.49. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como TENSO 02, de izquierda a derecha, 80 y 2400 aumentos.....	184
Figura IV.1.50. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como TENSO 03, de izquierda a derecha, 80 y 2400 aumentos.....	185
Figura IV.1.51. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como TENSO 04, de izquierda a derecha, 80 y 2400 aumentos.....	186
Figura IV.1.52. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como TENSO 01, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.....	188
Figura IV.1.53. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como TENSO 02, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.....	188

- Figura IV.1.54.** Decha. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como TENSO 03, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5000 aumentos). Izda. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.....189
- Figura IV.1.55.** Decha. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como TENSO 04, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5000 aumentos). Izda. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.....189
- Figura IV.1.56.** Representación gráfica de los diámetros medios de las nanofibras en función de la cantidad de aditivo adicionado a la disolución precursora.....190
- Figura IV.1.57.** Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como TENSO 01. La línea roja indica el perfil seleccionado.....191
- Figura IV.1.58.** Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como TENSO 02. La línea roja indica el perfil seleccionado.....191
- Figura IV.1.59.** Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como TENSO 03. La línea roja indica el perfil seleccionado.....192
- Figura IV.1.60.** Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como TENSO 04. La línea roja indica el perfil seleccionado.....192
- Figura IV.1.61.** Representación gráfica del voltaje aplicado en función de la distancia entre electrodos.....199
- Figura IV.1.62.** Representación gráfica de la masa del velo electrohilado en función de la distancia entre electrodos.....200
- Figura IV.1.63.** Curva calorimétrica del DSC para los velos de nanofibras referenciados DEE 01, DEE 02, DEE 03 y DEE 04.....201
- Figura IV.1.64.** Representación gráfica de la cristalinidad del velo en función de la distancia entre electrodos.....202
- Figura IV.1.65.** Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como DEE 01, de izquierda a derecha, 80 y 2400 aumentos.....203
- Figura IV.1.66.** Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como DEE 02, de izquierda a derecha, 80 y 2400 aumentos.....204
- Figura IV.1.67.** Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como DEE 03, de izquierda a derecha, 80 y 2400 aumentos.....204
- Figura IV.1.68.** Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como DEE 04, de izquierda a derecha, 80 y 2400 aumentos.....205
- Figura IV.1.69.** Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como DEE 01, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.....206
- Figura IV.1.70.** Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como DEE 02, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.....207
- Figura IV.1.71.** Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como DEE 03, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.....207
- Figura IV.1.72.** Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como DEE 04, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.....208
- Figura IV.1.73.** Representación gráfica de los diámetros medios de las nanofibras en función de la distancia entre electrodos.....209
- Figura IV.1.74.** Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como DEE 01. La línea roja indica el perfil seleccionado.....210
- Figura IV.1.75.** Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como DEE 02. La línea roja indica el perfil seleccionado.....210

Figura IV.1.76. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como DEE 03. La línea roja indica el perfil seleccionado.....	210
Figura IV.1.77. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como DEE 04. La línea roja indica el perfil seleccionado.....	211
Figura IV.1.78. Representación gráfica del voltaje aplicado en función de la velocidad de paso del sustrato colector.....	215
Figura IV.1.79. Representación gráfica de la masa del velo electrohilado en función de la velocidad de paso del sustrato colector.....	217
Figura IV.1.80. Curva calorimétrica del DSC para los velos de nanofibras referenciados VPSC 01, VPSC 02, VPSC 03 y VPSC 04.....	218
Figura IV.1.81. Representación gráfica de la cristalinidad del velo en función de la velocidad de paso del sustrato colector.....	219
Figura IV.1.82. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como VPSC 01, de izquierda a derecha, 80 y 2400 aumentos.....	220
Figura IV.1.83. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como VPSC 02, de izquierda a derecha, 80 y 2400 aumentos.....	220
Figura IV.1.84. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como VPSC 03, de izquierda a derecha, 80 y 2400 aumentos.....	221
Figura IV.1.85. Microfotografías SEM del velo de nanofibras referenciado como VPSC 04, de izquierda a derecha, 80 y 2400 aumentos.....	222
Figura IV.1.86. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como VPSC 01, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.....	223
Figura IV.1.87. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como VPSC 02, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.....	224
Figura IV.1.88. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como VPSC 03, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.....	224
Figura IV.1.89. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como VPSC 04, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.....	225
Figura IV.1.90. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como VPSC 01. La línea roja indica el perfil seleccionado.....	226
Figura IV.1.91. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como VPSC 02. La línea roja indica el perfil seleccionado.....	226
Figura IV.1.92. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como VPSC 03. La línea roja indica el perfil seleccionado.....	227
Figura IV.1.93. Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como VPSC 04. La línea roja indica el perfil seleccionado.....	227
Figura IV.1.94. Representación gráfica de la viscosidad en función de la cantidad de agente entrecruzador, glioxal.....	232
Figura IV.1.95. Curva calorimétrica del DSC para los velos de nanofibras referenciados PVA G0, PVA G1, PVA G2 y PVA G3.....	234
Figura IV.1.96. Representación gráfica de la cristalinidad del velo en función de la cantidad de agente entrecruzador, glioxal.....	236
Figura IV.1.97. Microfotografías SEM de los velos de nanofibras: a) referenciado como PVA G0, b) referenciado como PVA G1, c) referenciado como PVA G2 y d) referenciado como PVA G3, a 2400 aumentos.....	237
Figura IV.1.98. Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como PVA G0, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.....	238

- Figura IV.1.99.** Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como PVA G1, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.....239
- Figura IV.1.100.** Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como PVA G2, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.....239
- Figura IV.1.101.** Izda. Microfotografía SEM del velo de nanofibras referenciado como PVA G3, en la que se miden los diámetros de las nanofibras, (5000 aumentos). Decha. Representación gráfica del histograma de frecuencias de dichos diámetros.....240
- Figura IV.1.102.** Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como PVA G0. La línea roja indica el perfil seleccionado.....241
- Figura IV.1.103.** Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como PVA G1. La línea roja indica el perfil seleccionado.....241
- Figura IV.1.104.** Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como PVA G2. La línea roja indica el perfil seleccionado.....242
- Figura IV.1.105.** Imagen AFM 2D y perfil de rugosidades de la superficie del velo de nanofibras referenciado como PVA G3. La línea roja indica el perfil seleccionado.....242
- Figura IV.1.106.** Fotografías del comportamiento de los velos de nanofibras al entrar en contacto con el agua: a) referenciado como PVA G0, b) referenciado como PVA G1, c) referenciado como PVA G2 y d) referenciado como PVA G3.....244
- Figura IV.2.1.** Representación gráfica de la Resistencia específica al Flujo para la Referencia1, el combinado Referencia1-Substrato colector y el combinado Referencia1-Substrato colector-CPVA 01, velo de nanofibras en el que la concentración de PVA de la disolución es del 12%.....248
- Figura IV.2.2.** Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia para la Referencia 1, el combinado Referencia1-Substrato colector y el combinado Referencia1-Substrato colector-CPVA 01, velo de nanofibras en el que la concentración de PVA de la disolución es del 12%.....249
- Figura IV.2.3.** Representación gráfica de la Resistencia específica al Flujo para los cuatro velos referenciados CPVA 01, CPVA 02, CPVA 03 y CPVA 04 en los que se modifica la concentración de PVA de la disolución, siendo del 12%, 13%, 14% y 15% respectivamente.....251
- Figura IV.2.4.** Representación gráfica de la Resistencia específica al Flujo para los cuatro velos referenciados VH3PO4 01, VH3PO4 02, VH3PO4 03 y VH3PO4 04 en los que se modifica la conductividad de la disolución, mediante la adición de diferentes volúmenes de ácido fosfórico, siendo de 1,0 mL, 1,7 mL, 2,4 mL y 3,0 mL respectivamente.....252
- Figura IV.2.5.** Representación gráfica de la Resistencia específica al Flujo para los cuatro velos referenciados TENSO 01, TENSO 02, TENSO 03 y TENSO 04 en los que se modifica la cantidad de tensoactivo aditivada a la disolución, en 0,125 g, 0,250 g, 0,375 g y 0,500 g respectivamente.....254
- Figura IV.2.6.** Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia para la Referencia 1, junto con cada uno de los cuatro velos referenciados CPVA 01, CPVA 02, CPVA 03 y CPVA 04, en los que se modifica la concentración de PVA de la disolución, siendo del 12%, 13%, 14% y 15% respectivamente.....256
- Figura IV.2.7.** Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia para la Referencia 2, junto con cada uno de los cuatro velos referenciados CPVA 01, CPVA 02, CPVA 03 y CPVA 04, en los que se modifica la concentración de PVA de la disolución, siendo del 12%, 13%, 14% y 15% respectivamente.....257
- Figura IV.2.8.** Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia para la Referencia 1, junto con cada uno de los cuatro velos referenciados VH3PO4 01, VH3PO4 02, VH3PO4 03 y VH3PO4 04, en los que se modifica la

- conductividad de la disolución, mediante la adición de diferentes volúmenes de ácido fosfórico, siendo de 1,0 mL, 1,7 mL, 2,4 mL y 3,0 mL respectivamente.....259
- Figura IV.2.9.** Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia para la Referencia 2, junto con cada uno de los cuatro velos referenciados VH3PO4 01, VH3PO4 02, VH3PO4 03 y VH3PO4 04 con el material de Referencia 2, en los que se modifica la conductividad de la disolución, mediante la adición de diferentes volúmenes de ácido fosfórico, siendo de 1,0 mL, 1,7 mL, 2,4 mL y 3,0 mL respectivamente.....260
- Figura IV.2.10.** Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia para la Referencia 1, junto con cada uno de los cuatro velos referenciados TENSO 01, TENSO 02, TENSO 03 y TENSO 04, en los que se modifica la cantidad de tensoactivo aditivada a la disolución en 0,125 g, 0,250 g, 0,375 g y 0,500 g respectivamente.....262
- Figura IV.2.11.** Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia para la Referencia 2, junto con cada uno de los cuatro velos referenciados TENSO 01, TENSO 02, TENSO 03 y TENSO 04, en los que se modifica la cantidad de tensoactivo aditivada a la disolución en 0,125 g, 0,250 g, 0,375 g y 0,500 g respectivamente.....263
- Figura IV.2.12.** Representación gráfica de la Resistencia específica al Flujo para los cuatro velos referenciados DEE 01, DEE 02, DEE 03 y DEE 04, en los que se modifica la distancia entre electrodos durante el proceso de electrohilatura en 9, 10, 11 y 12 cm respectivamente.....265
- Figura IV.2.13.** Representación gráfica de la Resistencia específica al Flujo para los cuatro velos referenciados VPSC 01, VPSC 02, VPSC 03 y VPSC 04, en los que se modifica la velocidad de paso del sustrato colector durante el proceso de electrohilatura, siendo de 5,0; 7,5; 10,0 y 12,5 Hz respectivamente.....264
- Figura IV.2.14.** Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia para la Referencia 1, junto con cada uno de los cuatro velos referenciados DEE 01, DEE 02, DEE 03 y DEE 04, en los que se modifica la distancia entre electrodos durante el proceso de electrohilatura en 9, 10, 11 y 12 cm respectivamente.....268
- Figura IV.2.15.** Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia para la Referencia 2, junto con cada uno de los cuatro velos referenciados DEE 01, DEE 02, DEE 03 y DEE 04, en los que se modifica la distancia entre electrodos durante el proceso de electrohilatura en 9, 10, 11 y 12 cm respectivamente.....269
- Figura IV.2.16.** Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia para la Referencia 1, junto con cada uno de los cuatro velos referenciados VPSC 01, VPSC 02, VPSC 03 y VPSC 04, en los que se modifica la velocidad de paso del sustrato colector durante el proceso de electrohilatura, siendo de 5,0; 7,5; 10,0 y 12,5 Hz respectivamente.....271
- Figura IV.2.17.** Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia para la Referencia 2, junto con cada uno de los cuatro velos referenciados VPSC 01, VPSC 02, VPSC 03 y VPSC 04, en los que se modifica la velocidad de paso del sustrato colector durante el proceso de electrohilatura, siendo de 5,0; 7,5; 10,0 y 12,5 Hz respectivamente.....271
- Figura IV.2.18.** Representación gráfica de Resistencia específica al Flujo en función de la frecuencia de todos los velos de nanofibras estudiados.....274
- Figura IV.2.19.** Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia para la Referencia 1, junto con cada uno de los 20 velos estudiados.....275
- Figura IV.2.20.** Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia para la Referencia 2, junto con cada uno de los 20 velos estudiados.....275

- Figura IV.2.21.** Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia para la Referencia 1, junto con cada uno de los cuatro velos referenciados PVA G0, PVA G1, PVA G2 y PVA G3, en los que se modifica la cantidad de agente entrecruzador glioxal, desde 0,0%, pasando por 0.1%, 0.4% hasta 0.7% respectivamente.....277
- Figura IV.2.22.** Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia, para los composites en forma de sándwich con configuración 3 capas con la Referencia 1 e intercalando los velos de nanofibras; CPVA 01, VH3PO4 03 y TENSO 03, respectivamente.....280
- Figura IV.2.23.** Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia, para los composites en forma de sándwich con configuración 3 capas con la Referencia 1 y los velos de nanofibras en la cara exterior; CPVA 01 y V3PO4 03, respectivamente.....281
- Figura IV.2.24.** Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia, para los composites en forma de sándwich con configuración 4 capas con la Referencia 1.....283
- Figura IV.2.25.** Representación gráfica del Coeficiente de Absorción en incidencia normal en función de la frecuencia, de todas las combinaciones estudiadas para el velo de nanofibras referenciado como V3PO403. Se adjuntan además los valores del coeficiente de absorción de una lana de vidrio de 3 cm.....285