

CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES POLIMÉRICOS MEDIANTE SAXS Y SANS

por

Lic. Santiago Pablo Fernandez Bordín

Director: Dr. Víctor M. Galván Josa
Co-Director: Dr. Marcelo R. Romero

2022

*Presentado ante la Facultad de Matemática, Astronomía, Física y Computación de la
Universidad Nacional de Córdoba como parte de los requerimientos para la obtención del
grado de Doctor en Física.*



Caracterización de materiales poliméricos mediante SAXS y SANS por S.P. Fernandez Bordín
se distribuye bajo una Licencia Creative Commons Atribución – No Comercial – Sin Obra
Derivada 4.0 Internacional.

*“El Universo está compuesto por cuerdas
que tañen una música
que es el Universo.”*
(“Belcebú en llamas”. Carlos Gardini)

Agradecimientos

En el camino de esta montaña rusa llamada doctorado, uno recorre diversas estaciones de emociones y se cruza personas que te ayudan de alguna u otra manera a continuar en camino. Esta tesis está dedicada a todas esas personas que hicieron posible que hoy esté concluida.

Primero, quiero empezar por mis directores, Víctor y Marcelo, por haberme guiado con paciencia y ánimo a lo largo de todos estos años. Gracias por sus apoyos y motivaciones que me hicieron crecer como investigador.

A Gustavo y Rafael, por estar siempre disponibles para mis consultas, dedicándome tiempo y aportándome nuevas ideas para avanzar.

A mi familia, por darme tanto cariño y confiar en mí. Por motivarme a seguir mis metas y ayudarme a que pueda alcanzarlas.

A Luciana, mi compañera de vida, por estar a mi lado y acompañarme siempre. Gracias por ser mi soporte y traerme felicidad en todo momento, en especial cuando todo parece cuesta arriba. Aquí también quiero sumar a Nico y Lari, porque las tres me recibieron en su hogar con los brazos abiertos y me hicieron parte de él.

A la of. 324, ese pequeño grupo de personas que me recibieron con mucho cariño cuando empecé el doctorado y poco a poco se fueron convirtiendo en una pequeña familia de sostén colectivo. Por todos los almuerzos, mates, asados, after y de más momentos compartidos.

A Martina, que a pesar de la distancia estuvo siempre presente. Por todas las charlas en las que pudimos compartir alegrías y frustraciones, y que nos hicieron sentir mejor.

A mis amigos de siempre: Nacho, Agus, Franco x 2, Rodri, Andrés; con mención especial a Poli, por haberme prestado su oreja más de mil veces. Y a los nuevos: Licho, Heber y Richard.

Para ir cerrando, a toda la gente y profesores de FAMAF que me han ayudado en algún momento del doctorado. Al Laboratorio 014 de FCQ, que me alojaron para hacer los experimentos y me prestaron su ayuda. A Juan Manuel Pardó de YTEC, por su colaboración en las mediciones de SEC. Finalmente, a CONICET por financiar este trabajo.

Resumen

Los polímeros son macromoléculas que están conformadas por la repetición de gran número de unidades químicas. Presentan características únicas y por esta causa han ganado gran interés científico y tecnológico, particularmente debido a su versatilidad y a sus propiedades fisicoquímicas peculiares, las cuales permiten su uso en una amplia variedad de aplicaciones.

El diseño y optimización de nuevos procesos de síntesis, dan cuenta de funcionalidades predichas a partir de su estructura química. De manera análoga, una caracterización exhaustiva de los polímeros permite comprender profundamente sus propiedades fisicoquímicas. En este sentido, unas de las caracterizaciones más relevantes son las que permiten describir su conformación estructural, ya que estas posibilitan predecir su comportamiento en diferentes entornos. Particularmente, las técnicas de dispersión a bajo ángulo de rayos X y neutrones (SAXS/SANS) son herramientas fundamentales para el estudio conformacional de objetos de escalas que van desde los nanómetros a los micrómetros. Por consiguiente, el estudio de los procesos de síntesis y la caracterización estructural genera enfoques complementarios para la predicción de la relación estructura-propiedad de polímeros y sus potenciales aplicaciones.

Con este paradigma en mente, la investigación llevada a cabo en esta tesis está organizada en dos partes fundamentales. La primera está enfocada en el diseño, síntesis y caracterización químico-física de polímeros, en particular hacia novedosos materiales sensibles a estímulos externos. Mientras que la segunda, se enfoca en la caracterización estructural de polímeros fluorados y otras moléculas, mediante SAXS, SANS, difracción de rayos X y simulaciones numéricas. En ambos casos, se buscó lograr la conexión entre la herramienta y las propiedades fisicoquímicas de los polímeros estudiados.

En primera instancia, se propuso encontrar materiales poliméricos sensibles a dos estímulos: pH y temperatura, mediante la incorporación aleatoria de distintos grupos funcionales en una misma cadena. Para ello, se sintetizaron radicalariamente homopolímeros termo-sensibles de poli(N-isopropil acrilamida) y pH-sensibles de poli(ácido acrílico), así como también sus copolímeros, en la búsqueda de una doble respuesta. Subsiguientemente, fueron caracterizados a través de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, cromatografía por exclusión de tamaño, titulación ácido base y reología rotacional. A partir de esta última técnica se analizaron las propiedades viscoelásticas de las muestras en diferentes condiciones de pH y temperatura.

Asimismo, se corroboró respuesta dual de los copolímeros diseñados, mientras que la caracterización permitió seleccionar aquellos cuyas respuestas eran más evidentes. Como objetivo secundario, se propuso analizar la estabilidad en mezclas binarias de polímeros pH y termo-sensibles para la formación de *films*. La presencia de cadenas poliméricas que contienen grupos funcionales sensibles a distintos estímulos en una misma cadena evitaría la formación de enlaces no covalentes cooperativos en solución y, por lo tanto, la precipitación de complejos poliméricos. La síntesis de copolímeros y la obtención subsecuente de mezclas permitió explorar y mejorar la compatibilidad de mezclas binarias. Posteriormente, aquellos sistemas aptos para la elaboración de *films*, fueron caracterizados mediante ensayos mecánicos.

En la segunda parte, se estudiaron polímeros utilizados en celdas de combustible. En estos sistemas, la caracterización estructural permitió entender el transporte de iones y, por lo tanto, lograr la construcción de modelos que predigan su comportamiento en diferentes entornos. En primer lugar, se propuso una mejora al modelo vigente para la estructura de canales de agua de la membrana polimérica de Nafion, mediante SAXS en diferentes condiciones de humedad. Los perfiles experimentales se ajustaron mediante la creación de mapas de densidad electrónica a través de simulaciones Monte Carlo. Además, el modelo estructural propuesto fue contrastado con modelos existentes en la literatura. En forma complementaria, se estudió la cristalinidad de la membrana utilizando difracción de rayos X. De manera análoga, se estudiaron las membranas Fumapem F-14100 y F-1850. Estos sistemas se caracterizaron estructuralmente mediante SANS. Inicialmente, se realizó el ajuste de los perfiles experimentales de SANS mediante modelos empíricos. A continuación, se propuso un modelo estructural y se generaron mapas de densidades de longitud de *scattering* que permitieron mejorar el modelo a través del ajuste de los perfiles de intensidad de dispersión. En forma similar al estudio anterior, la componente cristalina de la membrana fue determinada mediante difracción de rayos X.

Por último, se estudió el arreglo supramolecular formado por un sistema lipídico de ceramidas C10:0. Si bien no se trata de un sistema estrictamente polimérico, la complejidad estructural del mismo, ameritó su análisis detallado. Por consiguiente, mediante experimentos de SAXS y simulaciones numéricas se estudió la conformación de las moléculas por debajo de su temperatura de transición. Además, se realizó un análisis minucioso que confirmó un mejor ajuste de la estructura escogida sobre otros modelos que han sido reportados en sistemas similares.

Palabras claves: SAXS/SANS; Polímeros inteligentes; Celdas de combustibles; Membranas de intercambio protónico; p-NIPAm; p-AAc; Ceramidas.

Clasificación PACS: 61.05.cf; 61.05.fg; 82.47.Gh; 82.35.-x; 83.80.Rs; 83.80.Tc

Abstract

Polymers are macromolecules consisting of a group of continuously repeating chemical units. These materials have gained great scientific and technological interest due to their versatility and particular physicochemical properties that allow their use in diverse applications with specific requirements.

The design and optimization of new synthesis processes account for functionalities predicted from their chemical structure. In the same way, a detailed characterization of polymers allows understanding and predicting their properties. In this sense, the structural conformation is one of the main characteristics of the study because this makes it possible to predict their behavior in different environments. Particularly, Small-Angle X-ray or Neutron Scattering (SAXS / SANS) are effective techniques for the structural characterization of polymers. Both are powerful tools that allow the conformational characterization of objects at length scales ranging from nanometers to micrometers. Therefore, the knowledge of synthetic and structural characterization tools constitutes opposite and complementary approaches for the prediction of the structure-feature relationship of polymers and their potential applications.

With this paradigm in mind, the research carried out in this thesis is organized into two fundamental parts. The first is focused on the design, synthesis, and chemical-physical characterization of polymers, in particular towards novel stimuli-responsive materials. The second part focuses on the structural characterization of fluorinated polymers and other molecules through SAXS, SANS, XRD, and numerical simulations. In both cases, the connection between the tool and the physicochemical properties of the polymers studied was explored.

First, polymeric materials sensitive to two stimuli, pH and temperature, were developed, by randomly incorporating different functional groups in the same chain. In this sense, the thermo-sensitive homopolymers poly(N-isopropyl acrylamide) and the pH-sensitive poly(acrylic acid), and their copolymers of different proportions were studied. These samples were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, size exclusion chromatography, acid-base titration, and rotational rheology. From this last method, the viscoelastic properties of each sample were analyzed at different pH and temperatures, allowing the selection of the copolymer with the highest dual response. Afterward, it was proposed to analyze the stability in binary blends of pH- and thermo-sensitive polymers for the production of films. The presence of polymer chains

containing functional groups sensitive to different stimuli in the same chain would avoid the formation of cooperative non-covalent bonds in solution, and therefore, the precipitation of polymer complexes. The synthesis of copolymers and the subsequent obtaining of blends allowed exploring and improving the compatibility of binary mixtures. Subsequently, those systems suitable for the production of films were characterized by mechanical tests.

In the second part, polymers used in fuel cells were studied. In these systems, structural characterization has allowed understanding the transport of species and, therefore, to build models that predict their behavior in different environments. First, the structure of Nafion membrane channels was characterized by SAXS under various humidity conditions. The experimental SAXS profiles were fitted by building electron density maps through Monte Carlo simulations. In addition, some old models proposed in the literature were discussed to complete the characterization. Complementary, the crystallinity was studied in detail by using X-ray diffraction measurements. In the same way, Fumapem F-14100 and F-1850 membranes were studied. Here, structural characterization was covered by SANS measurements. The study started with fitting the experimental SANS profiles using empirical models. Then, a structural model was proposed and maps of scattering length densities were generated which allow improving the model through the fitting of the scattering intensity profiles. Furthermore, crystalline domains were studied using X-ray diffraction.

The last selected system under study was a C10:0 ceramide lipid system. Although it is not a strictly polymeric system, its structural complexity merited its detailed analysis. Therefore, through SAXS experiments and numerical simulations, the conformation of the molecules was studied below its transition temperature. In addition, a detailed analysis was carried out to show that the proposed structure describes the system better than other models that have been reported in similar systems.

Key words: SAXS/SANS; Smart polymers; Fuel cells; Protonic exchange membrane; p-NIPAm; p-AAc; Ceramide.

PACS: 61.05.cf; 61.05.fg; 82.47.Gh; 82.35.-x; 83.80.Rs; 83.80.Tc

Índice general

Agradecimientos	III
Resumen	V
Abstract	VII
Índice de figuras	XIII
Índice de tablas	XVII
Lista de acrónimos	XIX
1. Introducción	1
1.1. Motivación	1
1.1.1. Sobre los polímeros	1
1.1.2. Sobre las técnicas de dispersión a bajo ángulo	3
1.2. Objetivos y estructura de esta tesis	3
2. Generalidades	5
2.1. Polímeros	5
2.1.1. Clasificación de los polímeros	6
2.1.2. Mecanismos de polimerización	6
2.1.3. Polímeros inteligentes	9
2.1.4. Aplicaciones modernas de los polímeros	10
2.2. Celdas de combustible	12
2.2.1. Tipos de celda de combustible	13
2.2.2. Componentes de una celda de combustible	14
2.2.3. Membranas de intercambio protónico	15
2.3. Técnicas de caracterización	17
2.3.1. Dispersión a bajo ángulo (SAXS/SANS)	17
2.3.2. Simulación de las curvas de dispersión a bajo ángulo	22
2.3.3. Difracción de rayos X (XRD)	25
2.3.4. Reología	26
2.3.5. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	28
2.3.6. Cromatografía por exclusión de tamaño (SEC)	30

3. Diseño, síntesis y caracterización de polímeros de p-NIPAm, p-AAc y sus copolímeros	33
3.1. Introducción	33
3.2. Materiales y métodos	36
3.2.1. Reactivos	36
3.2.2. Síntesis de polímeros por vía radicalaria	36
3.2.3. Cuantificación de los grupos ácidos en p-AAc y copolímeros p-NIPAm-co-AAc	37
3.2.4. FTIR	38
3.2.5. SEC	38
3.2.6. Reología rotacional	38
3.2.7. Soluciones de mezclas binarias de polímeros	39
3.2.8. Ensayos mecánicos	39
3.3. Resultados y discusión	39
3.3.1. Determinación de grupos funcionales mediante FTIR y titulación ácido base	40
3.3.2. Determinación del peso molecular mediante SEC	43
3.3.3. Reología rotacional	45
3.3.4. Estudios de mezclas binarias	63
3.4. Conclusiones	67
4. Estudio de membranas poliméricas de intercambio protónico I: Nafion	69
4.1. Introducción	69
4.2. Materiales y métodos	72
4.2.1. Membranas Nafion	72
4.2.2. SAXS	73
4.2.3. SANS	74
4.2.4. XRD	74
4.2.5. Simulaciones Monte Carlo	74
4.3. Conclusiones	84
5. Estudio de membranas poliméricas de intercambio protónico II: Fumapem	87
5.1. Introducción	87
5.2. Materiales y métodos	89
5.2.1. Membranas Fumapem	89
5.2.2. SANS	90
5.2.3. SAXS	91
5.2.4. XRD	91
5.2.5. Modelos empíricos	91
5.2.6. Simulaciones	92
5.3. Resultados y discusión	94
5.4. Conclusiones	105
6. Estudio de estructuras supramoleculares basadas en ceramidas	107
6.1. Introducción	107
6.2. Materiales y métodos	109

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	XI
6.2.1. Ceramidas	109
6.2.2. SAXS	110
6.3. Resultados y discusión	110
6.4. Conclusiones	114
7. Conclusiones generales	117
7.1. Comentarios y conclusiones generales	117
7.2. Perspectivas futuras	120
Publicaciones y presentaciones en congresos	123

Índice de figuras

2.1. Representaciones esquemáticas de las estructuras poliméricas según su clasificación: a) lineal, b) ramificada, c) redes entrecruzadas, d) termoplásticos, e) termoestables y f) elastómeros.	6
2.2. Ejemplos de aplicaciones modernas de los polímeros.	11
2.3. Esquema de una celda de combustible.	13
2.4. Componentes de una celda de combustible.	15
2.5. a) Esquema de un instrumento de dispersión a bajo ángulo. b) El haz y su distribución en el espacio real, antes y después del proceso de dispersión. c) La imagen (b) expresada por vectores de onda (espacio recíproco), el vector de <i>scattering</i> \vec{q} es la diferencia entre el vector de onda dispersado y el incidente.	18
2.6. Dispersión de una onda plana por: a) un objeto puntual y b) por un volumen con potencial $\rho(\vec{r})$	20
2.7. Diagrama de relaciones entre las funciones $I(\vec{q})$, $A(\vec{q})$ y $\rho(\vec{r})$	22
2.8. Ciclo de iteración para el ajuste de una intensidad de dispersión experimental a partir de un MD.	23
2.9. Representación del flujo del algoritmo para la obtención de intensidades de dispersión a partir de un mapa de densidades de <i>scattering</i>	24
2.10. Esquema del proceso de difracción de rayos X.	26
2.11. Sistema de coordenadas triangulares para reología.	27
2.12. Esquema de un reómetro de placas paralelas.	28
2.13. Esquema de mecanismos de separación mediante SEC.	31
3.1. Estructuras moleculares de los polímeros obtenidos de la síntesis radicalaria. a) p-NIPAm, b) p-AAc y c) p-NIPAm-co-AAc.	40
3.2. Espectros FTIR de los homopolímeros (p-NIPAm y p-AAc) y de los copolímeros (p-NIPAm-co-AAc).	41
3.3. Relaciones AAc/NIPAm obtenidas mediante espectroscopía FTIR.	42
3.4. Estimación de la fracción molar de NIPAm presente en los copolímeros.	43
3.5. Cromatogramas de p-NIPAm, p-AAc y p-NIPAm-co-AAc: a) respuesta típica del detector por índice de refracción vs. volumen de retención V_R , b) MWD acumulativa, c) distribución de pesos moleculares.	44
3.6. Viscosidad (η) vs. velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) y concentración (ϕ) para soluciones de p-NIPAm medidas a: a) 20 °C y b) 40 °C.	46
3.7. Viscosidad (η) vs. velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) para soluciones de p-NIPAm. a) $\phi = 1\%$ p/p a 20 °C y 40 °C, b) diferentes concentraciones a 20 °C, c) diferentes concentraciones a 40 °C.	47

3.8. Viscosidad (η) vs. concentración (ϕ) para p-NIPAm medido a $\dot{\gamma} = 68,1 \text{ s}^{-1}$ y a: a) 20 °C y b) 40 °C.	49
3.9. Viscosidad (η) vs. concentración (ϕ) para p-NIPAm en el régimen diluido medido a $\dot{\gamma} = 68,1 \text{ s}^{-1}$ y a: 20 °C (negro) y 40 °C (gris).	49
3.10. Conformación de las cadenas de p-NIPAm en estado diluido y concentrado, bajo la acción de $\dot{\gamma}$ a 20 °C y 40 °C.	50
3.11. Superficies de ajuste de la viscosidad determinadas a diferentes temperaturas: a) 20 °C y b) 40 °C.	51
3.12. Viscosidad (η) vs. velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) y concentración (ϕ) para soluciones de p-AAc medidas a: a) pH 3,2 y b) pH 7,2.	53
3.13. Viscosidad (η) vs. velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) para mediciones de p-AAC. a) $\phi = 1 \text{ \%p/p}$ a pH=3,2 y pH=7,2, b) diferentes concentraciones a pH=3,2, c) diferentes concentraciones a pH=7,2.	54
3.14. Viscosidad (η) vs. concentración (ϕ) para p-AAC medido a $\dot{\gamma} = 68,1 \text{ s}^{-1}$. Gris: pH=3,2 y negro: pH=7,2.	55
3.15. Conformación de las cadenas de p-AAC en medio ácido y básico. Las líneas punteadas representan enlaces puente hidrógeno.	56
3.16. Superficies de ajuste de la viscosidad a: a) pH=3,2 y b) pH=7,2.	56
3.17. Viscosidad vs. concentración para p-NIPAm y copolímeros: a) 20 °C y b) 40 °C. Las líneas que unen los puntos se han introducido con el fin de ayudar a la visualización.	58
3.18. Efecto de la temperatura sobre diferentes parámetros de ajuste vs. fracción molar de p-NIPAm: a) n , b) $\partial^2 \eta / \partial \phi^2$. Gris: 20 °C, negro 40 °C, y línea de trazos: línea de tendencia.	59
3.19. Conformación de las cadenas de polímero 20 °C y 40 °C con diferentes proporciones NIPAm/AAc.	60
3.20. Viscosidad vs. concentración para p-AAC y copolímeros: a) pH=3,2 y b) pH=7,2. Las líneas que unen los puntos se han introducido con el fin de ayudar a la visualización.	61
3.21. Efecto del pH sobre diferentes parámetros de ajuste vs. fracción molar de p-NIPAm: a) n , b) $\partial^2 \eta / \partial \phi^2$. Gris: pH 3,2; negro pH 7,2; y línea de trazo: línea de tendencia. 62	62
3.22. Variación de los valores de la derivada segunda frente a los cambios de temperatura y pH, normalizada al máximo valor. Las líneas punteadas representan las bandas de confianza y el recuadro verde la región de confianza.	63
3.23. Mezclas binarias entre p-NIPAm, p-AAC y sus copolímeros. a) Cruz (X): representa los complejos poliméricos y tilde (\checkmark): solución homogénea. b) Fotografías de los complejos poliméricos y los <i>films</i> obtenidos.	65
3.24. Curvas tensión-deformación para <i>films</i> de mezclas binarias.	66
4.1. Estructura química de la unidad repetitiva de las membranas Nafion.	73
4.2. Esquema de un <i>cluster</i> terminado con sus componentes y parámetros involucrados en la simulación.	75
4.3. Patrones de SAXS experimentales para la membrana de Nafion a diferentes condiciones de humedad.	77
4.4. Mapa de densidad electrónica simulado del modelo núcleo-coraza para la condición de humedad máxima.	77

4.5.	Perfiles de SAXS experimentales y simulados. Diferentes modelos y componentes para la curva 1 (a), y la curva 5 (b) de la Fig. 4.3.	78
4.6.	Perfiles de SAXS experimental y simulado para el modelo lamelar con diferentes parámetros. Ajuste lamelar óptimo (sin rugosidad, mostrado en Fig. 4.5): $d_p + d_w = 3,85$ nm, $\Delta = 1,8$ nm; lamelar 1: sin rugosidad, $d_p + d_w = 4,00$ nm, $\Delta = 1,7$ nm; lamelar 2: sin rugosidad, $d_p + d_w = 3,80$ nm, $\Delta = 1,4$ nm; tortuoso: la mejor configuración lamelar incluyendo la rugosidad.	79
4.7.	Distribución de probabilidades correspondiente a los radios de los canales. . . .	80
4.8.	Patrón de difracción de rayos X para las membranas de Nafion: sin tratar (gris) y tratada (negro).	81
4.9.	Ajustes correspondientes al primer pico del patrón de difracción (cian), y sus componentes de fase amorfa (rojo) centrado en $q = 11,64$ nm ⁻¹ y de fase cristalina (azul) centrado en $q = 12,34$ nm ⁻¹ para la membrana de Nafion: a) sin tratar y b) tratada.	82
4.10.	Patrones de SANS medidos para la membrana de Nafion: sin tratar (negro) y tratada (verde).	83
4.11.	a) Perfiles de SAXS para la membrana Nafion en proceso de deshidratación a diferentes temperaturas. b) Línea continua: experimental a T=100 °C; línea discontinua: simulado. Las simulaciones consideran la aproximación de canales colapsados (cerrados) y sin colapsar (huecos).	83
4.12.	Posibles configuraciones de los canales al incrementar la temperatura de la membrana.	84
5.1.	Estructura química general de las membranas copoliméricas de Fumapem. . . .	90
5.2.	Esquema de un <i>cluster</i> finalizado con sus componentes y parámetros involucrados en la simulación para las membranas Fumapem. Gris claro: canal de agua, negro: cadena sulfónica, gris oscuro: polímero amorfo. Los canales de agua tiene simetría axial respecto a la dirección perpendicular a la hoja.	93
5.3.	Patrones experimentales de SAXS de las muestras sin tratar.	95
5.4.	Patrones experimentales de SANS. Verde: muestras tratadas; negro: muestras sin tratar.	96
5.5.	Ajustes mediante modelos empíricos de la región de bajo q para las membranas sin tratar (U) y tratadas (T). Negro: experimental; cian, rayado: ajuste por el GPM.	97
5.6.	Ajustes mediante modelos empíricos de la región de q altos para las membranas sin tratar (U) y tratadas (T). Negro: experimental (SANS); cian: canales de agua (BPM); rojo, rayado: cristales (CLM) y verde, punteado: canales de agua + cristales.	98
5.7.	Mapa de densidades de longitud de <i>scattering</i> obtenido de las simulaciones para la muestra F14100T.	100
5.8.	Modelado de los patrones de SANS y comparación con los datos experimentales (SANS) en el rango de q altos. Negro: experimental; cian: canales de agua (simulaciones); rojo, rayado: cristales (SASfit) y verde, punteado: canales de agua + cristales.	101
5.9.	Patrones de difracción de rayos X para las membranas F14100 y F1850, sin tratar (U) y tratadas (T).	102

5.10. Ajuste de los patrones de XRD correspondiente a membranas tratadas y sin tratar (T y U respectivamente). Azul y cian: picos amorfos, rojo y verde: picos cristalinos, violeta: valor acumulado.	103
5.11. Patrones experimentales de SANS para diferentes valores de humedad relativa. Figura insertada: ampliación de la región de q altos.	104
6.1. Estructura química de N-decanoil-D-eritro-esfingosina (ceramida C10:0). . . .	109
6.2. a) Patrón de SAXS de la ceramida C10:0 a T=50 °C. b) Correlación entre la posición de los picos de SAXS con los índices de Miller de un arreglo cristalino hexagonal.	111
6.3. Estructura propuesta para las ceramidas y las densidades electrónicas correspondientes.	112
6.4. Curvas de intensidad de dispersión para: negro: $I(q)$ experimental, rojo: factor de forma $F(q)$ simulado, azul: factor de estructura $S(q)$ obtenido del cociente entre $I(q)/F(q)$	113
6.5. Factores de forma para la configuración de micela inversa (rojo) y directa (verde).114	

Índice de tablas

2.1. Modos normales de vibración.	30
3.1. Composición de reactivos utilizados en la síntesis de los polímeros.	37
3.2. Rendimiento de las reacciones radicalarias.	40
3.3. Fracción molar de NIPAm presente en los copolímeros.	42
3.4. Pesos moleculares e índice de polidispersidad de p-AAc, p-NIPAm y copolímeros.	45
3.5. Parámetros de ajuste para las Ec. 3.3, 3.4 y 3.5.	50
3.6. Parámetros de ajuste para las Ec. 3.6 y Ec. 3.7.	52
3.7. Estimación de las concentraciones del p-NIPAm a partir del modelo propuesto.	52
3.8. Parámetros de ajuste de la función cuadrática para las muestras de p-AAc.	55
3.9. Parámetros de ajuste correspondientes a la Ec. 3.8.	57
3.10. Estimación de las concentraciones a partir del modelo propuesto de p-AAc.	57
3.11. Propiedades mecánicas de los <i>films</i> de mezclas binarias.	66
4.1. Centro del pico q_p , distancia equivalente d_{10} en el espacio real, ancho a media altura (FWHM) y longitud de correlación ℓ para las curvas de SAXS correspondientes a la Fig. 4.3.	80
5.1. Valores de los parámetros ajustados a q bajos usando la Ec. 5.1.	96
5.2. Valores de los parámetros obtenidos de los ajustes en la región de q altos.	97
5.3. Características del pico ionómero obtenidas mediante el BPM: posición del pico q_{01} , distancia en el espacio real $d_{01} = 2\pi/q_{01}$ y ancho a media altura FWHM.	98
5.4. Valores de los parámetros obtenidos en el proceso de simulación de los canales de agua.	99
5.5. Valores de los parámetros obtenidos del ajuste de la contribución cristalina utilizando el <i>software</i> SASfit.	100
5.6. Comparación entre las áreas de los picos ionómeros.	101
5.7. Parámetros de cristalinidad.	104

Lista de acrónimos

AAc: Ácido acrílico.

apm: Matriz de polímero amorfo.

APS: Amonio peróxido disulfato.

BP: Placa bipolar.

BPM: Modelo de pico ancho.

CLM: Modelo de longitud de correlación.

DFT: Transformada discreta de Fourier.

DLCA: Agregación de *cluster* por difusión límite.

DMFC: Celda de combustible de metanol directo.

ESRF: Facilidad Europea de Radiación Sincrotrón.

FT: Transformada de Fourier.

FTIR: Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.

FWHM: Ancho a media altura.

GDL: Capa difusora de gases.

GPM: Modelo de Guinier-Porod.

ILL: Instituto Laue-Langevin.

INFIQC: Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba.

INIFTA: Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas

LAHN: Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones.

- LCST:** Temperatura de solución crítica más baja.
- LNLS:** Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón.
- MD:** Mapa de densidad.
- M_n :** Peso molecular promedio en número.
- M_w :** Peso molecular promedio en peso.
- MW:** Peso molecular.
- MWD:** Distribución de pesos moleculares.
- NIPAm:** N-isopropil acrilamida.
- p-AAc:** Poli(ácido acrílico).
- p-NIPAm:** Poli(N-isopropil acrilamida).
- p-NIPAm-co-AAc:** Poli(N-isopropil acrilamida-co-ácido acrílico).
- PEM:** Membrana de intercambio protónico.
- PEMFC:** Celda de combustible con membrana de intercambio protónico.
- PFSA:** Ácido sulfónico perfluorado.
- RID:** Índice de refracción.
- ROI:** Región de interés.
- SAXS:** Dispersión a bajo ángulo de rayos X.
- SANS:** Dispersión a bajo ángulo de neutrones.
- sc:** Cadena sulfónica.
- SEC:** Cromatografía por exclusión de tamaño.
- SLD:** Densidad de longitud de *scattering*.
- TEMED:** N, N, N', N'-tetrametiletildiamina.
- XRD:** Difracción de rayos X.

Capítulo 1

Introducción

1.1. Motivación

1.1.1. Sobre los polímeros

Los polímeros se encuentran presentes en numerosos objetos de uso cotidiano, desde utensilios plásticos y ropa, hasta en piezas fundamentales de dispositivos electrónicos. Todos los seres vivos constituyen fábricas biológicas de polímeros desde el comienzo de sus vidas, ya que tanto el ADN como las proteínas y otras biomoléculas producidas por el cuerpo humano son polímeros naturales. Los polímeros son moléculas de cadena larga con un peso molecular muy elevado, cuyos átomos están unidos generalmente mediante enlaces covalentes [1].

En sus albores, la humanidad ya utilizaba polímeros para su beneficio y desarrollo. Los primeros en ser empleados fueron los de origen natural tales como algodón, seda y lana, con los cuales se elaboraban tejidos [2]. Sin embargo, debieron pasar muchos siglos hasta que fue posible desarrollarlos de manera sintética, hacia final del siglo XIX cuando Schönbein y Parkes lograron sintetizar el nitrato de celulosa. A principios del siglo XX, ya se habían sintetizado algunos polímeros de importancia, como la baquelita y el nailon, mostrando las enormes posibilidades de estos nuevos materiales, por ejemplo para crear objetos duros y resistentes al agua [3]. Durante la década del 30 su fabricación y su uso comenzó a tomar impulso, debido a la necesidad de encontrar sustitutos para materiales naturales que escaseaban, a la disponibilidad de una nueva fuente de materias primas, el petróleo, y a los grandes avances en la ingeniería de máquinas. En este sentido, la ciencia de los polímeros nació en los grandes laboratorios industriales del mundo a partir de la necesidad de disponer nuevos tipos de materiales tales como plásticos, cauchos, adhesivos y recubrimientos.

Casi de manera simultánea, los científicos de la época se dieron cuenta de que era interesante estudiar las relaciones entre las estructuras químicas y las propiedades físicas de estos nuevos materiales. Uno de los grandes cimientos para esta nueva área se construyó en la década

de 1920 de la mano del científico Staudinger, quien reformuló la teoría de las moléculas en cadena e introdujo la palabra *Makromolekül* en la literatura científica; en su hipótesis expuso de que se tratan de largas cadenas de unidades pequeñas unidas por enlaces covalentes [4]. Este trabajo, lo conduciría a recibir el Premio Nobel de Química en 1953. A partir de ese momento, los polímeros fueron penetrando en diferentes áreas de investigación, desarrollo tecnológico e industrial. Con el paso del tiempo, ganaron mayor relevancia, principalmente debido a su versatilidad y a sus propiedades fisicoquímicas particulares, las cuales pueden presentar valores muy diferentes, además, a veces el mismo material puede encontrarse en diferentes estados físicos. Por ejemplo, el valor del módulo de Young para el caucho típico cuando se extiende solo un pequeño porcentaje de su longitud es del orden de 10 MPa, mientras que para una fibra de un polímero de cristal líquido llega alcanzar valores de 350 GPa [1].

En la actualidad, los polímeros ocupan una posición clave en muchas áreas de interés para la sociedad. La mejora en procesos de síntesis controlados, de nuevos sistemas catalíticos y técnicas de caracterización, han dado paso a una nueva generación de polímeros, con diferentes propiedades, bien definidas y específicas según los requerimientos particulares de cada aplicación [3,5,6]. En este sentido, se destacan los polímeros estímulo-responsivos, los cuales poseen la capacidad de variar sus propiedades frente a pequeños cambios en el entorno. Estos materiales peculiares tienen gran potencialidad para ser aplicados en diversos campos [7]. Por ejemplo, aquellos con capacidad de respuesta a la temperatura y al pH, pueden utilizarse como materiales de recubrimiento inteligentes para partículas mesoporosas e inorgánicas que se utilizan para la liberación controlada de cargas terapéuticas [8]. Esto permite que los fármacos se administren durante un período de tiempo controlado y en el sitio de acción específico, mejorando la eficacia y disminuyendo los efectos no deseados sobre el paciente [9].

Para continuar desarrollando nuevos polímeros con mejor desempeño en una amplia variedad de aplicaciones, es necesario conocer las interrelaciones entre su estructura, su morfología, su comportamiento físico y mecánico, así como también todos los procesos involucrados durante su síntesis. Para ello, es imprescindible contar con herramientas que permitan una amplia caracterización y que posibiliten comprender y predecir sus propiedades desde el momento inicial cuando se polimerizan, pasando por el laboratorio analítico, hasta sus propiedades de uso final. De esta manera, es posible optimizar y controlar el proceso de polimerización, con el objetivo de obtener propiedades mejoradas y precisas a partir de su sistema químico [10]. Las caracterizaciones más relevantes son las que permiten describir su conformación estructural, ya que posibilitan predecir su comportamiento en diferentes entornos. Por lo tanto, se puede predecir el desempeño del polímero en aplicaciones específicas. Por ejemplo, se pueden establecer correlaciones entre la estructura y las propiedades mecánicas [11], de transporte de especies [12], de absorción [13], etc.

1.1.2. Sobre las técnicas de dispersión a bajo ángulo

Las técnicas de dispersión a bajo ángulo de rayos X y neutrones (SAXS/ SANS por sus siglas en inglés *small angle X-ray/neutron scattering*) son herramientas poderosas que permiten la caracterización de tamaño, forma y propiedades de interfase en materiales nanoestructurados [14]. Es decir que se utilizan para estudiar la escala donde los sistemas se auto-organizan estructuralmente. Por lo tanto, la información que generan es indispensable para la comprensión del comportamiento macroscópico del sistema [15]. Debido a sus características y a la posibilidad de combinar estas técnicas usando entornos de muestra variados y complejos (control de humedad y temperatura, campos eléctricos y magnéticos, etc.), son empleadas a nivel mundial en un amplio rango de disciplinas científicas. Por ejemplo, en el área de la nanociencia se destaca el estudio de sistemas nanoporosos [16]; dentro del magnetismo se encuentra la investigación de vórtices superconductores [17]; y en el campo de la materia blanda se pueden encontrar estudios sobre sistemas biológicos [18] y poliméricos [19]; entre otros.

A pesar de su utilidad y su gran campo de aplicación, los grupos de investigación de Argentina tanto en SAXS como en SANS son relativamente nuevos [20]. A partir de 1997, con la puesta en marcha de la línea de luz sincrotrón SAXS-1 del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) en Campinas, Brasil, algunos grupos argentinos empezaron a trabajar sistemáticamente con esta técnica. Actualmente, la cantidad de usuarios ha crecido y se comenzaron a instalar varios equipos de SAXS con fuentes de rayos X convencionales en diferentes laboratorios. A principios de 2016, empezó a operar un equipo moderno en el Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), CONICET-Universidad Nacional de La Plata, y muy recientemente se montó un equipo de SAXS en el Laboratorio de Cristalografía Aplicada de la Universidad Nacional de San Martín. Además, se encuentran en un grado avanzado de construcción dos grandes instalaciones experimentales en la región: el reactor experimental RA-10 del Laboratorio Argentino de Haces de Neutrones y la nueva fuente de luz sincrotrón Sirius en Campinas, Brasil. Estos grandes laboratorios, con instrumentos de última generación, sumados a los equipos de laboratorios menores, brindarán un importante impulso de crecimiento a las técnicas de dispersión a bajo ángulo. En consecuencia, será necesario contar con usuarios experimentados en las técnicas para aprovechar toda su potencialidad.

1.2. Objetivos y estructura de esta tesis

La motivación principal de esta tesis reside en caracterizar mediante técnicas de dispersión a bajo ángulo polímeros comerciales, y obtenidos mediante etapas de diseño y síntesis. A partir de esta motivación, se plantean tres objetivos generales:

- Adquirir conocimientos provenientes de campos interdisciplinarios, haciendo énfasis en

el diseño, síntesis y caracterización analítica de polímeros.

- Caracterizar estructuralmente materia blanda a escala nanométrica empleando técnicas de dispersión a bajo ángulo y desarrollando modelos conformacionales.
- Obtener experiencia en la utilización de las técnicas de dispersión a bajo ángulo, para contribuir al uso de las mismas en Argentina, en vista de su futuro desarrollo en la región.

Para llevar cabo este cometido, se realizaron distintas investigaciones en las cuales se plantearon objetivos específicos. Los resultados obtenidos fueron ordenados de forma metódica en diferentes capítulos.

En el capítulo 3, se estudian los homopolímeros termo-sensibles de poli(N-isopropil acrilamida), los pH-sensibles de poli(ácido acrílico), y sus copolímeros. En esta investigación se diseñaron y sintetizaron los productos vía síntesis radicalaria. Luego, se buscó caracterizar los productos obtenidos mediante diferentes métodos para determinar la correlación entre los materiales sintetizados, sus respuestas a diferentes estímulos y sus propiedades mecánicas.

En los capítulos 4 y 5 se estudian polímeros fluorocarbonados transformados en membranas, utilizadas como electrolitos en la generación de energía por medio de celdas de combustibles. Se trabajó con las membranas comerciales Nafion y Fumapen. La primera ha sido ampliamente estudiada, mientras que para la segunda la información disponible en la bibliografía es escasa. El objetivo aquí es caracterizar y modelar la estructura de las membranas mediante dispersión a bajo ángulo de neutrones y rayos X y empleando simulaciones Monte Carlo. Con el fin de comprender sus propiedades y optimizar su desempeño, las muestras fueron estudiadas en distintas condiciones de humedad, temperatura, y previa y posteriormente a ser sometidas a un tratamiento de activación química.

En el capítulo 6, se muestran los resultados del estudio de estructuras basadas en ceramidas. Para ello, se desarrolla un modelo estructural detallado de la disposición molecular a partir de mediciones de dispersión a bajo ángulo de rayos X. Un objetivo parcial de este trabajo es aplicar los conocimientos adquiridos en un sistema con características similares a uno polimérico, en este caso es un arreglo supramolecular de una biomolécula.

Además de los capítulos de resultados, esta tesis cuenta con un capítulo de Generalidades (capítulo 2). En el mismo, se detallan los aspectos más relevantes de los polímeros, como son los procesos de síntesis y sus tipos, y se describe brevemente las celdas de combustible, lo que ayuda a contextualizar el trabajo realizado. Posteriormente, se detallan las técnicas experimentales de caracterización utilizadas, que junto con un algoritmo de simulación, constituyen las herramientas empleadas para la obtención de resultados.

Finalmente, en el capítulo 7 se resumen los principales hallazgos y se presentan las conclusiones finales de esta tesis. Además, se proponen nuevas ideas que surgen a partir de los estudios presentados y la propuesta de trabajos futuros para esta línea de investigación.

Capítulo 2

Generalidades

En este capítulo se detallan conceptos fundamentales sobre los materiales y las técnicas experimentales empleadas. Inicialmente, se describen los polímeros especificando definiciones, criterios de clasificación, procesos de elaboración, usos y aplicaciones de los mismos. Análogamente, se describen las celdas de combustibles, para las cuales se detalla su clasificación y componentes. Por último, se enumeran las técnicas experimentales utilizadas, los procesos principales involucrados en la medición y la configuración experimental para cada uno de ellos.

2.1. Polímeros

Los polímeros son macromoléculas que se encuentran presentes tanto en la naturaleza como en innumerables objetos de uso diario. Por citar algunos ejemplos, se pueden mencionar polímeros naturales tales como seda, lana, algodón, celulosa, almidón, proteínas, y ácidos nucleicos, como el ADN, entre otros. Mientras que, las gomas de estireno-butadieno, plásticos, nailon y algunos adhesivos, son polímeros sintéticos. La característica estructural que tienen en común todos ellos es la presencia de extensas cadenas de átomos con pesos moleculares de miles a millones de Dalton.

Químicamente, un polímero se puede definir como una macromolécula que consiste en un conjunto de unidades regularmente repetidas de un mismo tipo, o de un número pequeño de diferentes tipos de moléculas denominadas monómeros. Los monómeros pueden estar unidos de extremo a extremo, o en ocasiones de formas más complejas. En el primer caso forman cadenas lineales, mientras que en el segundo, pueden constituir cadenas entrecruzadas. Si hay solo un tipo de unidad química repetitiva, el polímero es denominado homopolímero. Por otro lado, si hay más de un tipo de unidad química presente se denomina copolímero [1].

2.1.1. Clasificación de los polímeros

Los polímeros pueden ser clasificados de diferentes formas y no existe un único criterio. La clasificación más difundida considera los procesos de polimerización (adición o condensación). Otras dos clasificaciones frecuentemente utilizadas son de acuerdo a la estructura molecular o a partir de sus propiedades fisicoquímicas. Estas dos clasificaciones están estrechamente relacionadas, ya que la estructura y las propiedades de los polímeros suelen estar íntimamente vinculadas. Las estructuras de los polímeros generalmente se dividen en lineales (Fig. 2.1.a), ramificadas (Fig. 2.1.b) o redes entrecruzadas (Fig. 2.1.c); aunque también existen estructuras con mayor grado de complejidad. Por otro lado, si se catalogan según sus propiedades fisicoquímicas, se destacan los termoplásticos (Fig. 2.1.d), los termoestables (Fig. 2.1.e) y los elastómeros (Fig. 2.1.f).

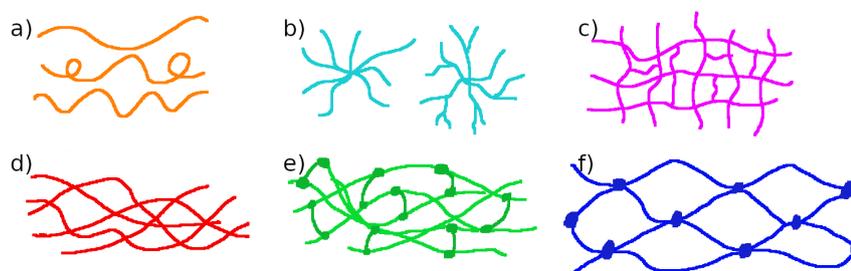


Figura 2.1: Representaciones esquemáticas de las estructuras poliméricas según su clasificación: a) lineal, b) ramificada, c) redes entrecruzadas, d) termoplásticos, e) termoestables y f) elastómeros.

2.1.2. Mecanismos de polimerización

La polimerización es el proceso por el cual uno o más tipos de monómeros reaccionan formando enlaces entre sí, para dar lugar a una molécula de alto peso molecular. Los procesos ‘clásicos’, por los cuales se sintetizan la mayoría de los polímeros, se suelen dividir en dos mecanismos principales: *i*) polimerización por adición o crecimiento de cadenas y *ii*) polimerización por condensación o crecimiento en etapas. Dentro del primer mecanismo se destaca la polimerización por radicales libres, la cual es ampliamente utilizada para la elaboración de diferentes clases de materiales poliméricos y el que se escogió para sintetizar los materiales elaborados en el capítulo 3.

Polimerización por radicales libres

La polimerización por radicales libres es una reacción en cadena que consta de tres etapas: iniciación, propagación y finalización [21]. El proceso de iniciación se divide a su vez en dos.

Primeramente, se producen radicales libres a partir de la disociación homolítica de una especie iniciadora I , que se disocia en radicales $R\cdot$. La reacción se expresa como:



donde k_d es la constante de velocidad de disociación catalítica. Luego, se adiciona el radical formado por el iniciador a una primera molécula de monómero para producir la cadena de iniciación radicalaria $M_1\cdot$:



donde M representa una molécula de monómero y k_i es la constante de velocidad de inicio.

Subsiguientemente, comienza la etapa de propagación la cual consiste en el crecimiento de $M_1\cdot$ a raíz de la adición sucesiva de un gran número de moléculas de monómeros. Cada adición, si bien incorpora un nuevo monómero, conserva las características electrónicas del radical. Este proceso puede ser representado en términos generales como:



donde k_p es la constante de velocidad de propagación.

Luego de haber avanzado el crecimiento de tamaño molecular, la propagación de la cadena polimérica deja de crecer y concluye la reacción. La terminación puede ocurrir por combinación o por desproporción. En el primer caso, dos cadenas radicalarias de polímero en crecimiento reaccionan entre sí formando una única cadena de polímero no reactivo:



Por otro lado, en la desproporción se transfiere un átomo de hidrógeno de un radical al otro dando como resultado dos polímeros, uno con un extremo saturado y el otro con un extremo insaturado y cada uno con un fragmento iniciador:



Si no se distingue entre los dos procesos, la etapa de finalización puede resumirse como:



donde k_t es la constante de velocidad de terminación.

Las ecuaciones anteriores detallan el mecanismo de polimerización en cadena iniciado por radicales libres. A partir de estas, se pueden obtener las constantes cinéticas involucradas, las

cuales permiten examinar el producto final. La naturaleza del proceso en cadena reside en la etapa de propagación, en la cual un gran número de moléculas de monómero se convierte en polímeros a partir del radical iniciador formado en el primer paso.

Las ecuaciones 2.2 y 2.3 indican que tanto en el proceso de iniciación como en el de propagación se consumen monómeros. La velocidad a la que son consumidos los monómeros es equivalente a la velocidad de polimerización. Esta velocidad puede expresarse como:

$$\frac{-d[M]}{dt} = R_i + R_p \quad (2.7)$$

donde $[M]$ es la concentración de monómeros y, R_i y R_p son las velocidades de iniciación y propagación, respectivamente. Sin embargo, el término R_i resulta despreciable, ya que el número de monómeros reaccionando en la iniciación es mucho menor que en la propagación. Por lo que la expresión se simplifica como:

$$\frac{-d[M]}{dt} = R_p \quad (2.8)$$

La velocidad de propagación y, por tanto, la velocidad de polimerización, es la suma de muchos pasos de propagación individuales. La constante de velocidad para cada uno de ellos es la misma, por lo tanto:

$$R_p = k_p[M\cdot][M] \quad (2.9)$$

donde $[M\cdot]$ es la concentración total de todas las cadenas radicalarias.

El término $[M\cdot]$ es difícil de medir cuantitativamente y no es deseable que aparezca en la ecuación. Por ello, se parte de la hipótesis de que la concentración de radicales aumenta inicialmente, pero alcanza casi instantáneamente un valor constante. La tasa de cambio para la concentración de radicales se convierte rápidamente en cero y permanece así durante el transcurso de la polimerización alcanzando un estado estacionario. Esto equivale a afirmar que las velocidades de iniciación R_i y terminación R_t de los radicales son iguales o bien:

$$R_i = R_t = 2k_t[M\cdot]^2 \quad (2.10)$$

El lado derecho de esta ecuación representa la tasa de terminación. Nótese, que no hay especificación sobre si la terminación es por combinación o por desproporción, ya que ambos siguen la misma expresión cinética. El factor 2 aparece como resultado de la desaparición de dos radicales en cada incidencia de reacción de terminación. Reordenando la ecuación se obtiene:

$$[M\cdot] = \sqrt{\frac{R_i}{2k_t}} \quad (2.11)$$

Luego, substituyendo la expresión en la Ec. 2.9:

$$R_p = k_p[M]\sqrt{\frac{R_i}{2k_t}} \quad (2.12)$$

Como se puede observar, la velocidad de polimerización depende de la raíz cuadrada de la tasa de iniciación y es directamente proporcional a la concentración de monómeros. Es decir que, si se duplica la tasa de iniciación, la tasa de polimerización se multiplica solo por un factor de $\sqrt{2}$. Este comportamiento es una consecuencia de la reacción de terminación bimolecular entre los radicales.

2.1.3. Polímeros inteligentes

Los polímeros inteligentes son una clase de polímeros que ha tomado gran relevancia en las últimas décadas, en parte debido a sus aplicaciones, así como también a sus propiedades fisico-químicas particulares [22]. Estos polímeros, también conocidos como estímulo-responsivos, se destacan por su capacidad para responder frente a pequeños cambios en el entorno [23, 24]. La peculiaridad de estos materiales no solo yace en los rápidos cambios macroscópicos que ocurren en su estructura en respuesta al estímulo, sino también en la reversibilidad de las transiciones. La respuesta al estímulo puede manifestarse en uno o más cambios que incluyen: forma, características de superficie, solubilidad, propiedades ópticas, y transición de solución a gel, entre otros.

El fenómeno desencadenante de estas transiciones está ligado a cambios que se producen en el entorno de la muestra. Dentro de los factores para los cuales los polímeros reaccionan con más frecuencia, se encuentran los cambios de temperatura, pH, variación en la fuerza iónica, presencia de ciertas sustancias químicas, adición de polímeros de carga opuesta, o la formación de complejos polianión-polianión [22]. Recientemente, han sido reportados como posibles estímulos las alteraciones en el campo eléctrico y el campo magnético, la intensidad o longitud de onda de la luz o el efecto de radiaciones [25].

Al comienzo, los polímeros inteligentes estaban constituidos por materiales que solo respondían a un único estímulo. Sin embargo, últimamente se busca que los materiales sean capaces de responder a múltiples factores para alcanzar un objetivo deseado en un entorno complejo [26]. Por ejemplo, para que un polímero sea eficaz en el suministro de un medicamento debe atravesar un microambiente fisiológico complejo y enfrentarse a barreras fisiológicas presentes en órganos, tejidos y células. En tales condiciones, necesita incorporar diferentes funcionalidades estímulo-responsivas que le permitan adaptarse a los distintos entornos [7, 26].

A partir del desafío que implican requerimientos más exigentes, y para ampliar los alcances de los polímeros inteligentes surgen los polímeros multisensibles, los cuales poseen la capa-

cidad de combinar características de respuesta compuesta en un único material. Dentro de los materiales con respuesta múltiple, los más estudiados son los de doble respuesta, que pueden combinar sensibilidad a estímulos como cambios de temperatura, pH [27], luz [28], redox [29], entre otros. Además, recientemente se ha obtenido un polímero con respuesta cuádruple. Guragain *et al.* [30] lograron esto a partir de micelas poliméricas formadas a partir de poli[N-isopropilacrilamida-b-sodio-2-(acril-amido)-2-metilpropanosulfonato] (PAMPS-b-PNIPAM) marcadas con dímero de aspiropirano en el extremo PNIPAM. La copolimerización de PAMPS sensible a iones metálicos con PNIPAM sensible a las temperaturas marcadas con espiropirano fotocromático sensibles a la luz, la temperatura y el pH dio como resultado el sistema micelar de respuesta cuádruple.

2.1.4. Aplicaciones modernas de los polímeros

En los párrafos anteriores se esbozó a partir de varios ejemplos la enorme versatilidad de los polímeros. Desde los de uso diario hasta los utilizados en aplicaciones de alta tecnología, juegan un papel clave en la vida humana. Los avances en el diseño y síntesis de nuevas generaciones de polímeros con arquitectura y microestructura bien controladas han dado mayores dimensiones a sus potenciales usos. Algunos de los principales campos de aplicación se listan en la Fig. 2.2.

En el área de la construcción se destaca el desarrollo de ventanas poliméricas inteligentes, las cuales se presentan como una tecnología prometedora para ahorrar energía en edificios mediante el control de la radiación solar interior, regulando tanto la temperatura como la luminosidad del ambiente de manera autónoma [31]. En tecnología robótica, donde se busca emular el comportamiento de músculos, se destaca el desarrollo de polímeros con memoria de forma que son capaces de realizar un movimiento programado a partir de un estímulo [32]. La industria textil también ha introducido el uso de polímeros inteligentes para crear dispositivos con respuestas complejas que pueden detectar, reaccionar y adaptarse a condiciones o estímulos externos (por ejemplo, en aplicaciones como: trajes espaciales, ropa termorreguladora y de monitoreo de salud, etc.) [33].

La medicina es otro de los campos donde los polímeros han captado una gran atención, ya que debido a su química basada principalmente en carbono, su composición es similar a la de los tejidos biológicos, al contrario de los materiales inorgánicos. Esta ventaja se puede aprovechar para facilitar la interacción entre el material y el cuerpo [34]. Asimismo, dentro de la tecnología de administración de fármacos, los polímeros proporcionan nuevas capacidades de liberación controlada de agentes terapéuticos en dosis constantes y durante períodos prolongados, capacidad de dosificación cíclica y la posibilidad de liberación ajustable de fármacos tanto hidrofílicos como hidrofóbicos [35]. Por otro lado, también han ganado terreno en la ingeniería de tejidos, donde los polímeros biodegradables, que además presentan gran flexibilidad de



Figura 2.2: Ejemplos de aplicaciones modernas de los polímeros.

procesamiento, son los materiales de andamio predominantes [36]. Su composición bien definida, con efectos inmunológicos despreciables, proporciona una estructura de apoyo para el crecimiento y desarrollo celular en innumerables tejidos, dado que suelen presentar comportamientos biomiméticos con una red extracelular [35].

El área de la energía también ha sido impulsada por los polímeros, donde se han integrado en los procesos de conversión, generación y almacenamiento de energía. En este sentido, se destacan los polímeros porosos conjugados, que permiten la conversión de energía mediante la recolección de fotones, es decir, usando su estructura semiconductor para convertir la luz en pares de electrones-huecos, que luego se transformarían en una corriente eléctrica (energía fotovoltaica) o en moléculas de almacenamiento químico (fotosíntesis) [37]. Por otro lado, las baterías de ion Li-polímero se han posicionado como una forma prometedora de almacenamiento energético. Estos dispositivos son una variación de las baterías de Li-ion, pero utilizan un polímero sólido como electrolito, lo que permite una mayor densidad de energía y una velocidad de descarga bastante superior [38]. Además, le proporcionan a la batería la capacidad de ser extremadamente delgada y flexible, hermética, más resistente bajo presión, y capaz de adaptarse a prácticamente cualquier forma deseada. Por último, en la generación de energía se distinguen los polímeros empleados como electrolitos, los cuales contienen grupos químicos cargados unidos covalentemente a la cadena principal del polímero y que pueden intercambiar

sus iones móviles por iones de carga similar del medio circundante. Por ejemplo, el uso de membranas poliméricas de intercambio protónico ha permitido mejorar la eficiencia de las celdas de combustible. De esta manera, estos dispositivos se han posicionado como la tecnología idónea para reemplazar a los motores de combustión, ya que operan a baja temperatura, utilizan hidrógeno o alcohol como fuente de alimentación y son amigables con el medio ambiente [39].

2.2. Celdas de combustible

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía de una reacción química directamente en energía eléctrica, en forma de corriente continua. Estos dispositivos se asemejan a las baterías convencionales; pero al contrario de estas, no se agotan ni necesitan recargarse. Una celda de combustible se mantiene en funcionamiento mientras se le suministre combustible, usualmente hidrógeno [40].

Los principios básicos de una celda de combustible fueron descritos por Christian Friedrich Schönbein en 1838, mediante el proceso de electrólisis inversa. Poco tiempo después, en 1839, William Groove construyó la primera celda basándose en la de Schönbein. Este investigador demostró que cuando los productos de la electrólisis (hidrógeno y oxígeno) eran burbujeados sobre electrodos de platino en celdas individuales, separadas por un electrolito líquido (ácido sulfúrico, H_2SO_4), y conectadas en serie externamente, se generaba una corriente eléctrica [40].

Actualmente, una celda de combustible se compone esencialmente de tres elementos, un ánodo cargado negativamente, un cátodo cargado positivamente y un electrolito entre ellos (ver Fig. 2.3). El electrolito puede estar compuesto por una solución acuosa ácida o alcalina [41], aunque últimamente se han incorporado polímeros en forma de una membrana sólida que permite la migración de átomos de hidrógeno cargados eléctricamente desde el ánodo hacia el cátodo [42]. La generación de corriente continua se origina a partir de la reacción electroquímica asistida catalíticamente entre un combustible y un oxidante; mientras que como productos de la reacción se obtienen H_2O , CO_2 y calor. Además, para producir una cantidad considerable de electricidad es necesario apilar varias celdas individuales.

El principio básico de funcionamiento de una celda de combustible puede ser ejemplificado utilizando una celda de hidrógeno-oxígeno con un electrolito ácido. En este tipo de dispositivos, el lado del ánodo se alimenta con hidrógeno gaseoso molecular, los electrones se separan de las moléculas de H_2 , dejando iones de hidrógeno cargados positivamente. Estos migran a través del electrolito hacia el cátodo cargado positivamente, donde se combinan con oxígeno para formar agua. Mientras tanto, los electrones liberados fluyen como una corriente eléctrica desde el ánodo, a través de un cable u otro material conductor, de regreso al cátodo realizando trabajo. Así, la energía generada puede operar un motor eléctrico o alimentar un dispositivo electrónico [40, 43].

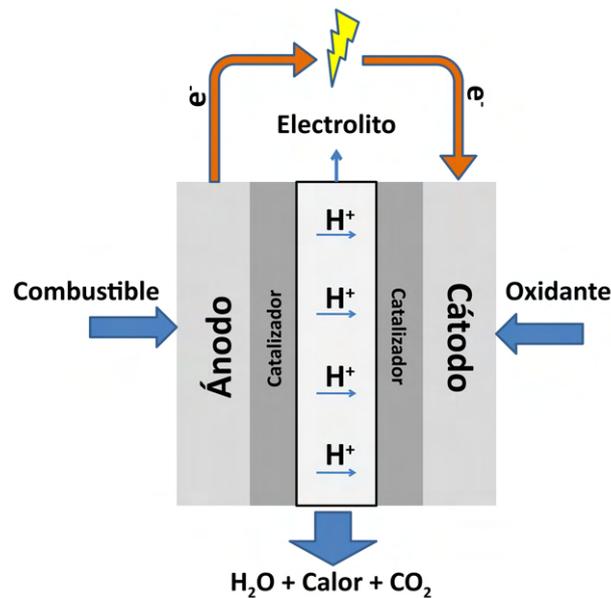


Figura 2.3: Esquema de una celda de combustible.

2.2.1. Tipos de celda de combustible

Los diferentes tipos de celdas de combustible que actualmente se encuentran en diferentes fases de desarrollo, se diferencian principalmente por su electrolito y el rango de temperatura en el que operan [43,44]. Entre los principales tipos de celdas se destacan los siguientes:

- *Alcalinas*: Operan entre $60\text{ }^\circ\text{C}$ y $90\text{ }^\circ\text{C}$, con una eficiencia de $\sim 50\%$. El electrolito se compone de 35% y 50% de KOH y su principal desventaja es su susceptibilidad al CO_2 ambiental, el cual reduce su rendimiento.
- *Óxidos sólidos*: Utilizan como electrolito un óxido metálico no poroso, normalmente ZrO_2 estabilizado con Y_2O_3 . Operan en el rango de $800\text{ }^\circ\text{C}$ – $1000\text{ }^\circ\text{C}$, produciéndose la conducción iónica por iones oxígeno. La eficiencia alcanzada varía entre el 60% y el 85% .
- *Carbonatos fundidos*: Operan entre $620\text{ }^\circ\text{C}$ y $660\text{ }^\circ\text{C}$ y presentan una eficiencia de 60% – 65% . El electrolito es una combinación de carbonatos de litio, sodio y/o potasio, impregnados en una matriz cerámica de aluminato de litio ($LiAlO_2$).
- *Ácido fosfórico*: Operan entre $150\text{ }^\circ\text{C}$ y $220\text{ }^\circ\text{C}$, con una eficiencia del $\sim 55\%$. El electrolito empleado es ácido fosfórico concentrado, impregnado en una matriz, habitualmente de carburo de silicio. Los electrodos son de platino, se encuentran sobre un soporte compuesto habitualmente por carbono y tienen elevada sensibilidad al envenenamiento por monóxido de carbono.

- *Membranas de intercambio protónico (PEM, por sus siglas en inglés, proton exchange membrane)*: Operan a temperaturas relativamente bajas comparadas con otros sistemas, en el rango de 50 °C a 80 °C. Su eficiencia ronda el 50% – 60%. Su característica principal es el empleo de una membrana polimérica como electrolito, que debe estar hidratada para permitir la conducción de los protones. Tienen la ventaja de soportar altas densidades de corriente y son adecuadas en aplicaciones donde se necesitan respuestas rápidas a cambios en la demanda, tal como es la demanda energética en los automóviles eléctricos.
- *Metanol o etanol directo*: Son similares a las celdas PEM porque tienen una membrana para separar los electrodos. Sin embargo, utilizan un electrocatalizador en el ánodo, especialmente diseñado para obtener hidrógeno a partir de metanol o etanol. Estas celdas trabajan a bajas temperaturas, similares a las de PEM, aunque un poco superiores para aumentar la densidad de potencia. La opción de emplear alcoholes como combustible resulta atractiva, puesto que pueden obtenerse mediante gas natural o biomasa, tienen una densidad energética específica muy alta, y además se evita el uso directo de H₂, el cual requiere de procedimientos de transporte y almacenamiento costosos y peligrosos de manipular. El inconveniente del uso de alcoholes, es el cruce de combustible desde el ánodo al cátodo producido a través de la membrana, debido a la difusión y el arrastre electroosmótico, el cual ocasiona un cortocircuito en la celda y disminuye su rendimiento.

2.2.2. Componentes de una celda de combustible

Las celdas de combustible con membrana de intercambio protónico (PEMFC, por sus siglas en inglés *polymer electrolyte membrane fuel cell*), se han posicionado como un tipo prometedor de fuente de energía limpia. Esta preponderancia radica en el continuo desarrollo y mejora que se ha obtenido en numerosas investigaciones científicas en este campo [45,46]. En la Fig. 2.4 se esquematizan los principales componentes de una PEMFC, las cuales se describen brevemente a continuación [44,47]:

- *Placa bipolar (BP)*: es el elemento que delimita la celda. Este componente permite la unión entre una celda y la siguiente, y funcionan como el cátodo de una y el ánodo de la que se encuentra a continuación. Además, la BP es la zona de entrada de los diferentes gases que reaccionan en cada uno de los electrodos y se encarga de distribuirlos uniformemente, facilitando la salida a los productos de las reacciones; cumple la función de eliminar el calor del área activa y evita fugas de gases y refrigerante. Por otra parte, la BP es el elemento sobre el que se realizan las conexiones del circuito eléctrico externo. Por último, contribuye con el cierre y la hermeticidad de la celda, ya que un cierre ineficiente puede ocasionar la fuga de reactantes produciendo un aumento de la resistencia en el contacto y disminuyendo la eficiencia de la celda.

- *Capa difusora de gases (GDL)*: es el elemento responsable de transportar el combustible al catalizador de la manera más uniforme posible. Además, debe permitir el paso de los electrones hacia el circuito externo, controlar el transporte del agua proporcionando la cantidad adecuada para que la membrana se hidrate, y permitir la evacuación del agua formada en la reacción del cátodo. Otra función es aportar soporte mecánico al resto de la estructura.
- *Electrocatalizador*: es el responsable de facilitar la oxidación del combustible, generando protones y electrones en el ánodo, y de reducir el oxígeno en el cátodo. Esta pieza consiste en un soporte de carbono poroso sobre el cual se depositan nanopartículas metálicas que catalizan las reacciones producidas en los electrodos.
- *Membrana de intercambio protónico (PEM)*: es la parte principal de la celda de combustible y la que da nombre a este tipo de dispositivos. Se trata de una membrana polimérica altamente selectiva diseñada para permitir el paso de los protones hacia el cátodo, además de ser una barrera impermeable al paso de electrones, líquidos o gases reactantes, y aniones.

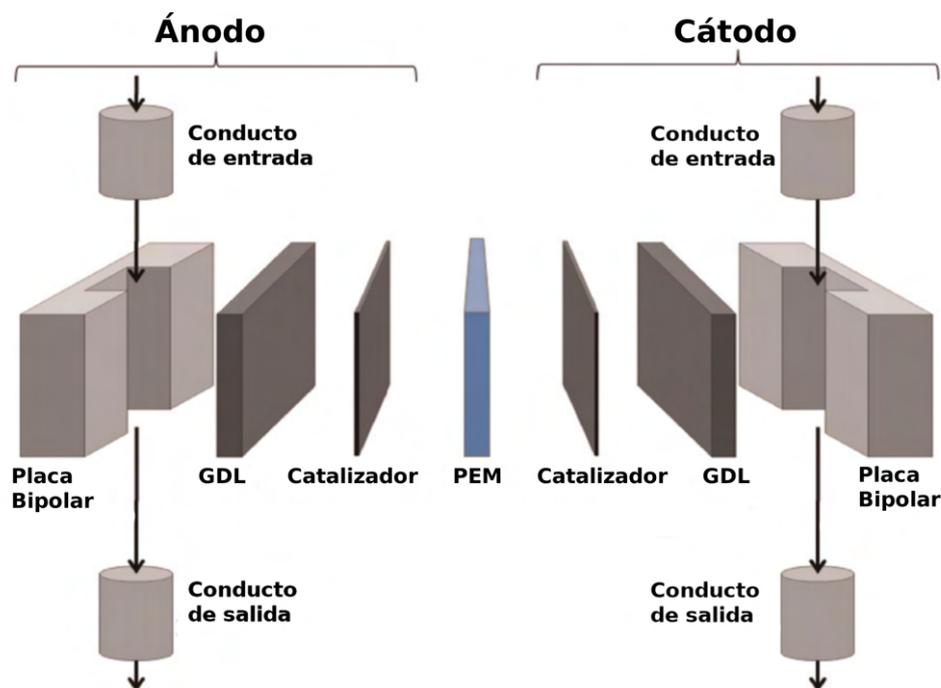


Figura 2.4: Componentes de una celda de combustible.

2.2.3. Membranas de intercambio protónico

Las membranas de intercambio protónico están compuestas por polímeros sintéticos que contienen grupos funcionales ionizables permeables a protones y que permiten su intercambio

en solución acuosa [48]. En general, una membrana de intercambio protónico está constituida por un polímero que contiene grupos iónicos fijos en forma repetitiva (ionómero), de tipo ácido ($-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, $-\text{SO}_2\text{R}^-$), unidos covalentemente a lo largo de la cadena principal. Por esta razón, son eléctricamente negativas, o de intercambio catiónico, ya que en presencia de agua el grupo fijo se disocia en un componente aniónico covalentemente unido a la membrana y otro catiónico libre.

Las membranas son una pieza fundamental para el funcionamiento óptimo de las PEMFCs. Su función es permitir el paso de cargas iónicas (en este caso protones H^+) desde un electrodo a otro, cerrando el circuito de la celda electroquímica, y actuar simultáneamente como barrera para evitar el paso de los gases o combustible a través de la misma. Esta última característica cumple la función de impedir cortocircuitos y el cruce no deseado de combustibles, evitando así pérdidas en su rendimiento [49–53].

Una membrana óptima para uso en PEMFCs debe cumplir con los siguientes requerimientos:

- *Alta conductividad protónica*: la capacidad de generación de corriente eléctrica por el circuito externo de la celda depende de la cantidad de protones que sean conducidos por la membrana, por lo que esta es una de las principales propiedades que deben exhibir las membranas utilizadas como electrolitos en una PEMFC.
- *Alta estabilidad química, mecánica y térmica*: generalmente, las membranas de intercambio iónico se emplean en entornos químicamente hostiles, lo que requiere que estén constituidas por materiales con buenas propiedades mecánicas y térmicas.
- *Baja permeabilidad al combustible*: el combustible no debe atravesar la membrana, ya que si esto ocurre se produce un cortocircuito, lo cual interfiere negativamente con el rendimiento de la celda.
- *Baja conductividad electrónica*: las membranas utilizadas no deben ser conductoras de electrones, ya que los mismos deben conducirse a través del circuito externo.

Actualmente, las membranas de intercambio protónico se clasifican en dos grupos principales, según su composición química [54]:

- *Membranas fluoradas*: tienen una estructura polimérica similar al teflón, un fluoropolímero (poli tetrafluoroetileno PTFE) con cadenas laterales o hidrofílicas en cuyo extremo se encuentra un grupo ácido, usualmente sulfónico ($-\text{SO}_3\text{H}$). Esto le otorga cierta concentración de grupos ácidos, lo cual mejora su conductividad protónica. La más común y comercialmente disponible de estas membranas es Nafion®, fabricada por la empresa DuPont y desarrollada a finales de la década de 1960 por Walther Grot. Recientemente,

se han diseñado otras membranas fluoradas con características muy similares al Nafion, tales como las fabricadas por las empresas Asahi y Dow Chemical las cuales presentan cadenas laterales cortas, y las de la empresa 3M®, que poseen cadenas laterales de longitud media. Por otra parte, la empresa FuMATech también comercializa membranas fluoradas, tales como Fumapem F-1850 y Fumapem F-14100 [55].

- *Membranas no fluoradas*: se desarrollaron como una alternativa para la sustitución de las membranas fluoradas por presentar excelentes propiedades, tales como buena estabilidad química, mecánica y termo-oxidativa, sumado a un bajo costo. Pertenecen al grupo de materiales basados en termoplásticos aromáticos, tales como poli(éter-éter-cetona) (PEEK), poli(ftalazinona-éter-cetona) (PPEK), poli(aril-éter-cetona) (PAEK), polibenzimidazol (PBI), poli(éter-sulfona) (PES), polisulfona (PSU), poli-imidas (PI) y poli(sulfato de fenileno) (PPS). Sobre estas membranas se realiza un tratamiento de sulfonación, el cual consiste en agregar un grupo ácido sulfónico en su estructura polimérica, con el fin de aportar grupos hidrofílicos en la estructura, mejorando la captación de agua y el transporte de protones.

2.3. Técnicas de caracterización

Las técnicas de caracterización de polímeros permiten describir las interrelaciones entre la estructura, la morfología y el comportamiento físico y mecánico. Algunos aspectos importantes a conocer sobre el material son el peso molecular, la distribución del peso molecular y la organización de los átomos en la cadena del polímero. Asimismo, se puede determinar si el polímero es amorfo o si posee cierto grado de cristalinidad. Por otro lado, si se quiere estudiar el comportamiento mecánico se deben incluir aspectos básicos como el módulo de elasticidad, el esfuerzo de fractura, o el estiramiento de rotura. Cada una de estas características relaciona la estructura molecular básica del polímero con su comportamiento macroscópico y su historia.

En esta sección se detallan las técnicas que han sido utilizadas durante el desarrollo de esta tesis para alcanzar los objetivos planteados. Una breve explicación de cada una de ellas ayudará a comprender el trabajo llevado a cabo.

2.3.1. Dispersión a bajo ángulo (SAXS/SANS)

Las técnicas de dispersión a bajo ángulo, son herramientas útiles y poderosas, empleadas para la caracterización estructural de objetos de escalas nanométricas en el rango de 1 nm–300 nm usando haces de rayos X (SAXS, por sus siglas en inglés: *Small Angle X-ray Scattering*) o de neutrones (SANS, por sus siglas en inglés: *Small Angle Neutron Scattering*) [15]. Si bien las técnicas son similares, en SANS se emplea un haz de neutrones térmicos, los cuales interactúan

con los núcleos de los átomos de la muestra. Mientras que en SAXS el haz de rayos X interactúa con los electrones.

La configuración experimental usual de medición de SAXS/SANS utiliza una geometría de transmisión, la cual se esquematiza en la Fig. 2.5 [56]. El proceso de dispersión involucrado puede ser dividido en tres partes. En primer lugar, se debe adecuar el haz de rayos X o neutrones configurando la longitud de onda, la alineación y la divergencia del haz. La energía del haz se relaciona con su longitud de onda, cuya distribución depende del monocromador. Por otro lado, la distribución respecto a las direcciones va a estar definida por el colimador. Experimentalmente, se busca un haz con una banda de longitudes de onda con el menor ancho posible, y que su divergencia esté limitada tanto como sea necesario.

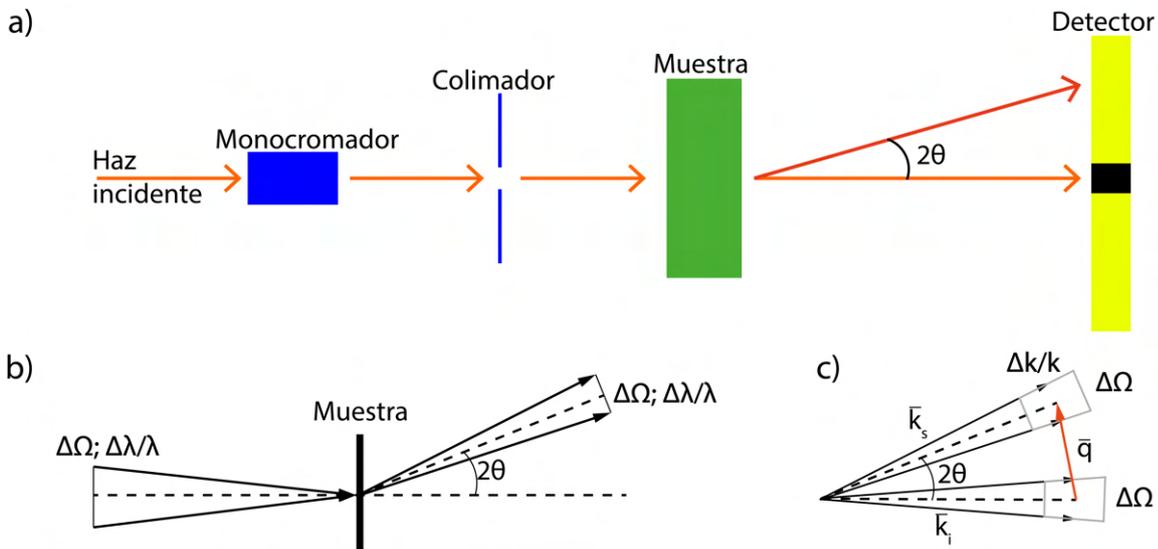


Figura 2.5: a) Esquema de un instrumento de dispersión a bajo ángulo. b) El haz y su distribución en el espacio real, antes y después del proceso de dispersión. c) La imagen (b) expresada por vectores de onda (espacio recíproco), el vector de scattering \vec{q} es la diferencia entre el vector de onda dispersado y el incidente.

Una vez configurado, el haz penetra en la muestra y es (parcialmente) dispersado. Este proceso provoca cambios en la dirección del haz. El vector de onda medio del haz incidente \vec{k}_i (con $|\vec{k}_i| = 2\pi/\lambda$) se desvía según el proceso de dispersión hacia el vector de onda \vec{k}_s . Por último, el haz dispersado es colectado, generalmente, por un detector de área. La información experimental viene dada por la intensidad de dispersión en función del ángulo sólido Ω [15]. En el caso de las dispersión a bajo ángulo, la imagen obtenida por el detector está relacionada entre otras cosas con la forma y el tamaño de las partículas dispersoras, así como con las posibles interacciones entre ellas. Asimismo, la intensidad de dispersión es una representación directa de los datos en el espacio recíproco. Por lo tanto, el análisis del experimento SAXS/SANS consiste en la interpretación de estos datos para recuperar la información estructural en el espacio real [57].

Matemáticamente, se define el vector de *scattering* \vec{q} como la diferencia entre el vector de onda dispersado \vec{k}_s y el vector de onda incidente \vec{k}_i (ver Fig. 2.5.c). Además, debido a que la contribución inelástica de la dispersión a bajo ángulo es despreciable, solo se consideran las dispersiones elásticas en la magnitud de \vec{k}_s . Por lo tanto, la magnitud de \vec{q} , puede expresarse como:

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi \text{sen}(\theta)}{\lambda} \quad (2.13)$$

donde λ es la longitud de onda y θ es la mitad del ángulo de dispersión (ver Fig. 2.5). Para pequeños ángulos, se puede realizar la aproximación $\text{sen}(\theta) \approx \theta$, por lo que queda:

$$q = \frac{2\pi}{\lambda} 2\theta \quad (2.14)$$

A partir de los errores relativos de las variables involucrada en esta ecuación brindan, se obtiene una visión sencilla sobre la resolución de un experimento de dispersión a bajo ángulo:

$$\left(\frac{\Delta q}{q}\right)^2 = \left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{2\Delta \theta}{2\theta}\right)^2 \quad (2.15)$$

La incertidumbre sobre el módulo del vector \vec{q} es una suma cuadrática de las incertidumbres de la longitud de onda y de la dispersión angular, las cuales resultan del proceso de preparación del haz. Por lo tanto, la monocromatización y la colimación del haz, son aspectos importantes a tener en cuenta en este tipo de experimentos.

La intensidad de dispersión $I(\vec{q})$ puede ser expresada usando varias aproximaciones según las características del sistema [57]. Una forma usual de expresar $I(\vec{q})$ es separando la contribución individual de cada partícula dispersora de la contribución producida por las interacciones interpartículas. De esta manera, la expresión de la intensidad de dispersión está dada por:

$$I(\vec{q}) = \phi \Delta \rho^2 V F(\vec{q}) S(\vec{q}) \quad (2.16)$$

donde ϕ es la densidad volumétrica de elementos dispersantes, V es el volumen y $\Delta \rho^2$ es el factor de contraste (diferencia entre las densidades de dispersión de los distintos componentes de la muestra). También se involucran, el factor de forma $F(\vec{q})$ que es la señal de dispersión proveniente de una partícula individual, y el factor de estructura $S(\vec{q})$, el cual es la función de correlación entre partículas. Generalmente, para el caso de un sistema “concentrado”, en el que la distancia entre las partículas es del mismo orden que el tamaño de las mismas, $S(\vec{q})$ tiene un pico que corresponde a la distancia media entre ellas. Por otro lado, si se tiene un sistema “diluido”, la distancia entre partículas es mucho mayor que el tamaño de ellas y $S(\vec{q}) \rightarrow 1$, esto indica que la intensidad de dispersión es dominada por el factor de forma.

Para proceder con el análisis de la información dada por la intensidad de dispersión recolec-

tada con el detector, es necesario describir los procesos de interacción del haz con la muestra. En la Fig.2.6.a se esquematiza el proceso de dispersión de una onda monocromática plana $A_i e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$ cuando incide en un centro dispersor puntual O . Al interactuar, se genera una onda esférica secundaria que surge desde O . Por lo tanto, en cierto punto de observación L , la onda resultante está dada por:

$$A_i e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \frac{A_i b}{r} e^{i\vec{k}_s \cdot \vec{r}} \quad (2.17)$$

donde \vec{k}_i y \vec{k}_s son los vectores de onda incidente y dispersado, A_i y $A_i b/r$ son las amplitudes de onda y \vec{r} es el vector que determina la posición del punto de observación con respecto a O . Además, b es una constante proporcional a la “fuerza” de interacción entre la onda plana y el punto O , llamada de longitud de *scattering*. Esta cantidad posee unidades de longitud y es nombrada “longitud de dispersión” o amplitud de dispersión.

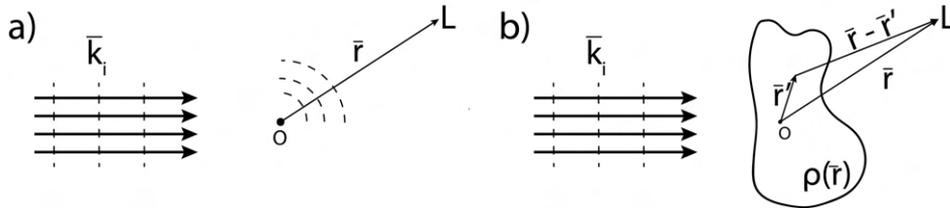


Figura 2.6: Dispersión de una onda plana por: a) un objeto puntual y b) por un volumen con potencial $\rho(\vec{r})$.

En la Fig.2.6.b se plantea la situación de la misma onda monocromática incidiendo sobre un objeto de volumen V . La habilidad de dispersión del objeto está caracterizada por una función potencial. En este caso, es la función de densidad de dispersión $\rho(\vec{r})$, definida por la densidad de carga electrónica para rayos X y la densidad de distribución nuclear y de espines para neutrones.

Dado que $\rho(\vec{r})$ puede considerarse como un potencial débil, para examinar la interacción de la onda con la materia se puede utilizar la primera aproximación de Born. En esta consideración se desprecian las dispersiones múltiples y se consideran todas las dispersiones elásticas. Por lo tanto, la onda $\psi(\vec{r})$ dispersada por el potencial $\rho(\vec{r})$ se obtiene resolviendo la ecuación de onda:

$$[\Delta + k_i^2 + v\rho(\vec{r})]\psi(\vec{r}) = 0 \quad (2.18)$$

donde k_i representa el número de onda para la onda plana incidente, Δ es el operador de Laplace y v es un parámetro que especifica la fuerza de interacción de la onda con el potencial.

La solución a esta ecuación de onda puede expresarse como una serie de potencias de v . El término independiente representa a la onda incidente y el término principal, de acuerdo a la primera aproximación, a la onda dispersada. Debido a dicha aproximación, la onda en el punto

L , se expresa como la suma de dos componentes:

$$\psi^{(0)}(\vec{r}) + \psi^{(1)}(\vec{r}) = A_i e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \frac{A_i v}{4\pi} \int \frac{e^{i\vec{k}_s \cdot (\vec{r} - \vec{r}')}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \rho(\vec{r}') e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}'} d\vec{r}' \quad (2.19)$$

Si se considera que el punto L se encuentra alejado de la muestra, se tiene que $|\vec{r} - \vec{r}'|$ es muy grande comparado con las distancias dentro del área de dispersión. Por lo tanto, se cumple la condición de difracción de Fraunhofer de campo lejano, y se obtiene la forma asintótica de la onda dispersada:

$$\psi^{(0)}(\vec{r}) + \psi^{(1)}(\vec{r}) = A_i e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} + \frac{A_i v}{4\pi r} e^{i\vec{k}_s \cdot \vec{r}} \int \rho(\vec{r}') e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}'} d\vec{r}' \quad (2.20)$$

La comparación entre las Ec. 2.17 y Ec. 2.20 muestra que para un potencial $\rho(\vec{r})$, la función:

$$A(\vec{q}) = \frac{v}{4\pi} \int \rho(\vec{r}') e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}'} d\vec{r}' \quad (2.21)$$

cumple el mismo rol que la constante b en el caso de una dispersión puntual. Por lo tanto, se puede considerar a la función $A(\vec{q})$ como la amplitud de dispersión elástica, definida en el espacio recíproco o de Fourier (espacio \vec{q}), dada por el potencial $\rho(\vec{r})$. La Ec. 2.21 representa una transformada de Fourier de la función de densidad electrónica $\rho(\vec{r})$. Consecuentemente, si la función $A(\vec{q})$ es conocida, $\rho(\vec{r})$ puede ser determinada a partir de la transformada inversa de Fourier:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{2\pi^2 v} \int A(\vec{q}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{q} \quad (2.22)$$

Nótese que $A(\vec{q})$ es una función compleja caracterizada por su parte real e imaginaria o, alternativamente, por su módulo y su fase. En este punto, se presenta una dificultad fundamental para analizar los resultados experimentales, ya que los detectores cuentan las partículas incidentes, lo cual determina la intensidad de dispersión $I(\vec{q})$, y no el módulo ni la fase de la amplitud $A(\vec{q})$. Dado que

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q})A(\vec{q})^* = |A(\vec{q})|^2 \quad (2.23)$$

la raíz cuadrada de la intensidad medida $I(\vec{q})$ devuelve el módulo de la amplitud de dispersión $|A(\vec{q})|$, permaneciendo la fase inaccesible. Por esta causa, no se puede usar la transformada inversa de Fourier para determinar la función de densidad electrónica de forma directa. Esta dificultad se conoce como problema de fase y se esquematiza en la Fig. 2.7.

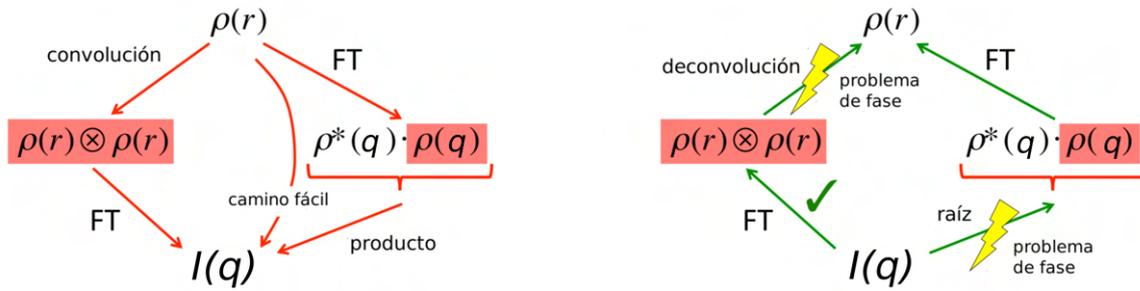


Figura 2.7: Diagrama de relaciones entre las funciones $I(\vec{q})$, $A(\vec{q})$ y $\rho(\vec{r})$.

2.3.2. Simulación de las curvas de dispersión a bajo ángulo

En la sección anterior se arribó a la conclusión de que es posible acceder a la intensidad de dispersión $I(q)$ mediante la aplicación de la transformada de Fourier de $\rho(r)$, y al producto con su conjugado, tal como resume la Fig. 2.7. En este sentido, es posible calcular $I(q)$ de forma simple mediante la aplicación de una aproximación numérica sencilla. A partir de un mapa de densidad MD (electrónica para SAXS y de longitudes de *scattering* para SANS), la intensidad de dispersión $I(q)$ se obtiene por medio de la transformada numérica de Fourier en tres dimensiones (o en dos dimensiones) y la suma esférica en el espacio q usando un algoritmo simple de suavizado. El programa desarrollado por Schmidt-Rohr [58] hace posible esta operación y sólo queda pendiente para el usuario la elaboración del MD mediante el uso de simulaciones numéricas.

Por lo tanto, implementando un proceso iterativo, se puede realizar un ajuste de la intensidad de dispersión experimental combinando la elaboración de un MD con aplicación de la transformada de Fourier. El primer paso es generar un MD; para ello es necesario contar con información previa de la muestra que permita elaborar un primer modelo estructural aproximado. Luego, empleando el algoritmo se obtiene una intensidad de dispersión simulada, la cual será comparada con la intensidad de dispersión medida. A partir de esta comparación, se ajustan los parámetros de la simulación de los MD y se repite el ciclo hasta llegar a un ajuste óptimo. El ciclo de iteración está representado en la Fig. 2.8.

Descripción del algoritmo para el cálculo de la intensidad de dispersión

El primer paso para utilizar el algoritmo es definir el mapa de densidades $\rho(\vec{r})$ sobre una grilla de N^3 puntos, con $N = 2^K$ y $K \in \mathbb{N}$ para poder aplicar la transformada rápida de Fourier. A la distancia entre puntos del grillado se le asigna un valor a , el cual representa la unidad de longitud de la estructura. Como resultado, el ancho de grilla será $W = Na$. Al aplicar la transformada discreta de Fourier (DFT, por sus siglas en inglés, *Discrete Fourier Transform*) se obtiene una intensidad de dispersión discreta $I_{DFT}(\vec{q}) = |DFT(\rho(\vec{x}))|^2$ sobre una red cúbica. El valor $q = |\vec{q}|$ más pequeño, análogo al valor a del espacio real, está dado por $q_{min} = 2\pi/W =$

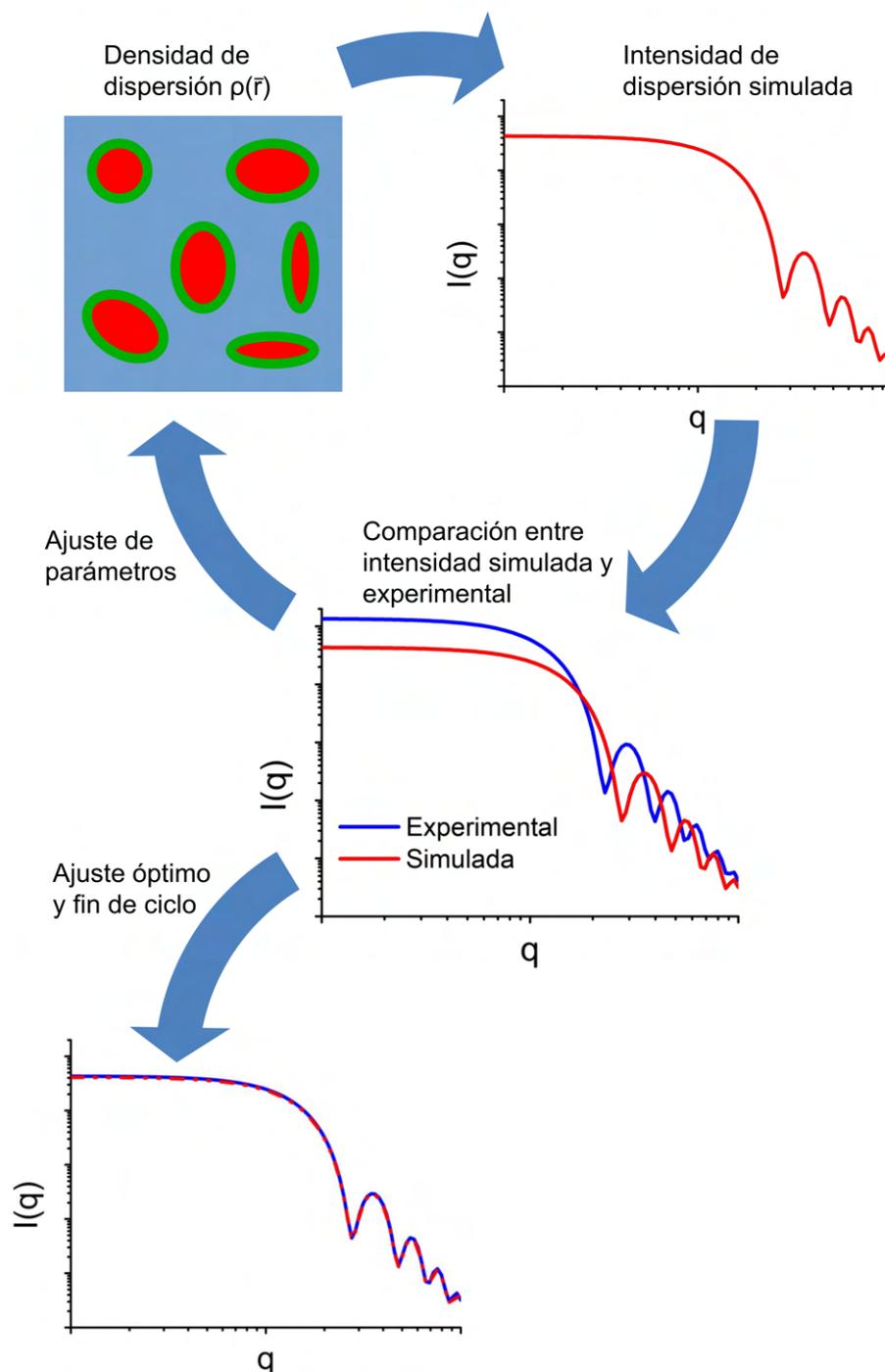


Figura 2.8: Ciclo de iteración para el ajuste de una intensidad de dispersión experimental a partir de un MD.

$2\pi/(Na)$. Al usar DFT se asume una repetición periódica tanto de $\rho(\vec{r})$ como de la intensidad de dispersión $I_{DFT}(\vec{q})$ en las tres dimensiones.

Para convertir $I_{DFT}(\vec{q})$ en la intensidad de dispersión media $I(q)$ de una muestra no orientada es necesario realizar el promedio orientacional, es decir el promedio sobre las orientaciones de

todas las sección transversales centrales a través de $I(\vec{q})$. Hay que tener en cuenta que, en una red cúbica, el número de puntos de la grilla a una distancia dada q desde el origen aumenta con una relación de q^2 ; resultando la suma $I_{DFT}(\vec{q})$ en $I(q)q^2$. Por lo tanto, la intensidad $I'(q)$ que se obtiene a partir de la suma de las orientaciones debe dividirse por q^2 para obtener $I(q)$. Debe considerarse también que la integral de orientación continua que requiere la teoría, es exactamente igual a la suma sobre los puntos de la red, ya que la intensidad de dispersión para las estructuras periódicas que se utilizan intrínsecamente aquí, solo tiene intensidad no nula en los puntos de la red del espacio q .

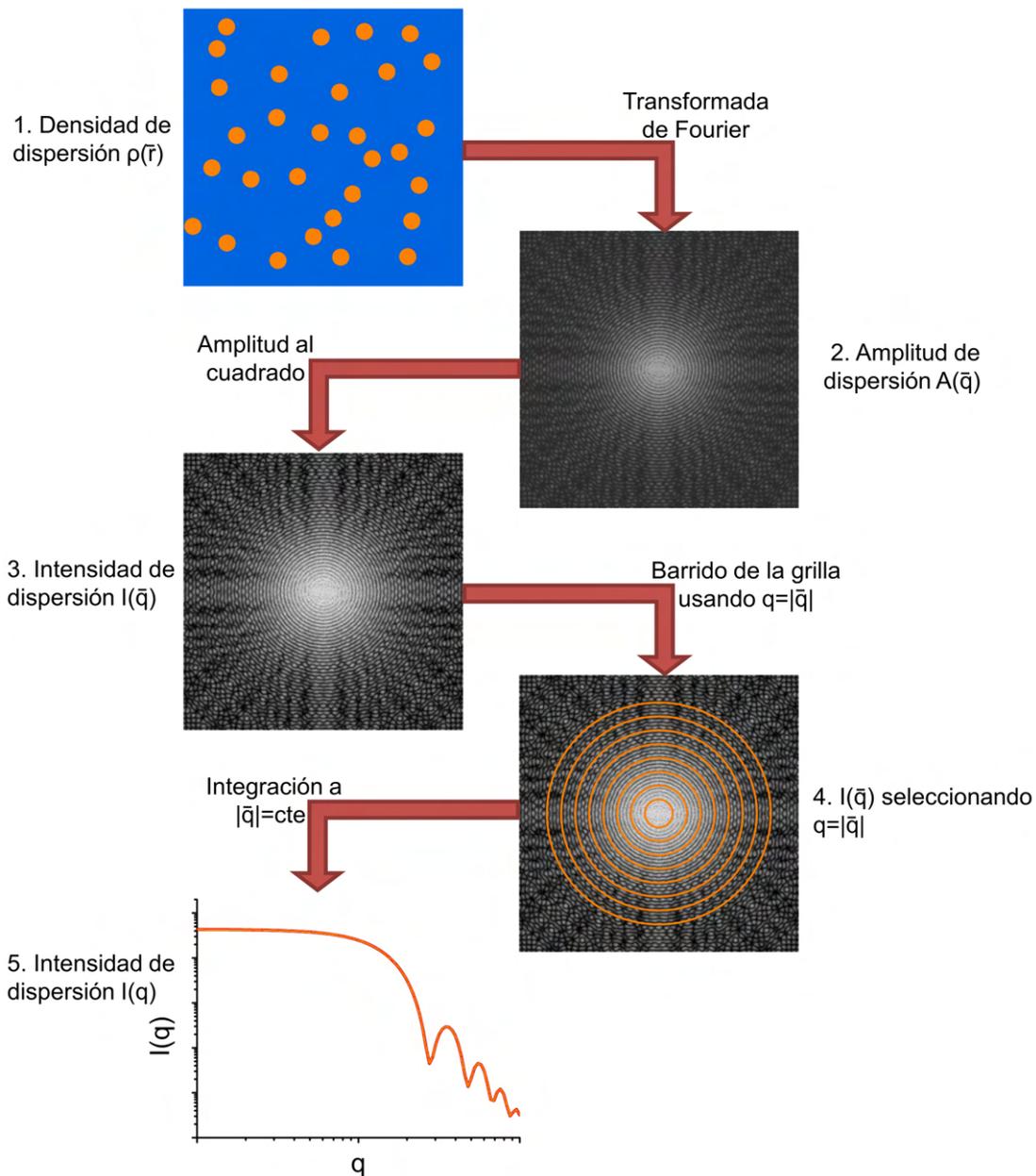


Figura 2.9: Representación del flujo del algoritmo para la obtención de intensidades de dispersión a partir de un mapa de densidades de scattering.

El flujo del algoritmo se representa en la Fig. 2.9 y se describe a continuación:

- Se define una densidad de *scattering* $\rho(\vec{r}) = \rho(Na, Na, Na)$ sobre una grilla cúbica, o rectangular para objetos con simetría axial, con $N = 2^K$ puntos en cada dimensión.
- Se calcula $I(n_1q_s, n_2q_s, n_3q_s) = |A(n_1q_s, n_2q_s, n_3q_s)|^2 \left\{ \prod_{m=1}^3 \frac{\text{sen}\left(\frac{\pi}{N}(n_m - \frac{N}{2} - 1)\right)}{\left(\frac{\pi}{N}(n_m - \frac{N}{2} - 1)\right)} \right\}^2$.
- Se barre la grilla del espacio \vec{q} , se calcula $q = |\vec{q}|$, sumando $I(\vec{q})$ a $I'(q)$, la cual está definida en una grilla 1D con un espaciamiento q_s .
- Se calcula $I(q) = I'(q)/q^2$, restringiendo $q < q_{max} = \pi a$ (es decir $N/2$ puntos).

La transformada discreta de Fourier y el promedio sobre las orientaciones producen “valores $q^{(i)}$ ” don i varía entre 1 y $N/2$. Estos deben asignarse a $q_{min} = q^{(1)} = 2\pi/(Na)$ y $q_{max} = q^{(N/2)} = \pi/a$, respectivamente. Hay que tener en cuenta que q_{max} es solo la mitad del ancho completo de la grilla en el espacio q (N puntos, o $2\pi/a$), porque algunos puntos con $|\vec{q}| > \pi/a$ están fuera de su espacio. Un cambio en la escala \vec{r} , es decir, de la unidad de longitud a , simplemente modifica la escala de las etiquetas del eje q . Por ejemplo, una unidad de longitud de $a = 0,245$ nm resulta conveniente para $N = 256$, ya que da $q_{min} = 0,1$ nm⁻¹ y $q_{max} = 12,8$ nm⁻¹, lo cual permite un nuevo etiquetado del eje q o $\log(q)$ (el punto 1 corresponde a $0,1$ nm⁻¹ y el punto 100 corresponde a 10 nm⁻¹). Por otro lado, si alternativamente se tomaran $N = 512$ puntos, la longitud del lado de la unidad “natural” pasaría a ser $0,1227$ nm.

2.3.3. Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos (XRD, por sus siglas en inglés *X-ray diffraction*) se basa en la interacción de un haz de rayos X con el arreglo atómico de la muestra. Para ello, se utilizan rayos X con longitud de onda en las proximidades de 1 \AA , la cual es comparable al rango de espaciamiento interatómico. Cuando el haz monocromático incide en el material, además de la absorción y otros fenómenos, se generan rayos X que salen dispersados con la misma longitud de onda que el haz incidente. Estos rayos no están distribuidos uniformemente en el espacio, sino conforme al ordenamiento de los electrones en la muestra. La disposición atómica puede ser ordenada como un monocristal o desordenada como un vidrio o un líquido. Por lo tanto, las intensidades y distribuciones espaciales de los rayos X dispersados forman un patrón de difracción específico que está determinado únicamente por la estructura de la muestra [59]. Los máximos de intensidad ocurren cuando las ondas dispersadas se encuentran en fase y se refuerzan mutuamente. Esto se cumple cuando la diferencia de camino óptico entre rayos X difractados por planos atómicos paralelos separados por una distancia d es igual a un múltiplo entero de la longitud de

onda del haz incidente. De esta manera, se obtiene la condición para la difracción de Bragg [60]

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (2.24)$$

donde θ es el ángulo de incidencia respecto de la superficie de la muestra, n es un número entero y λ es la longitud de onda del haz incidente. Esta relación es conocida como la ley Bragg. En la Fig. 2.10 se muestra un esquema del proceso de difracción de rayos X.

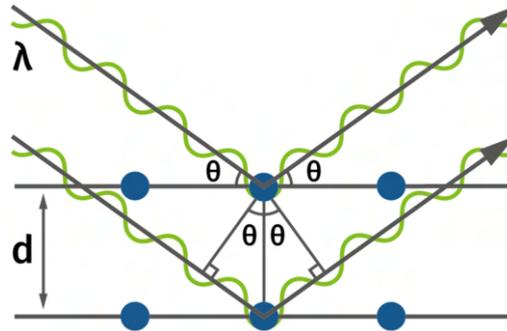


Figura 2.10: Esquema del proceso de difracción de rayos X.

2.3.4. Reología

El campo de la reología cubre el estudio del comportamiento de materiales líquidos perfectamente viscosos (fluidos Newtonianos) y materiales sólidos perfectamente elásticos (sólidos de Hooke), así como también, materiales que no entran en estas categorías como los sólidos no lineales y los fluidos no Newtonianos [61].

Cabe destacar que la mayoría de los materiales no son líquidos perfectamente viscosos ni sólidos perfectamente elásticos, sino que son viscoelásticos que se pueden describir como un intermedio entre los líquidos Newtonianos y los sólidos de Hooke. Por lo tanto, cuando se deforman materiales viscoelásticos, tales como polímeros, siempre habrá una componente de fuerza elástica y otra viscosa.

En 1929, Eisenschitz, Rabinowitsch y Weissenberg [62] propusieron un sistema de coordenadas triangulares (Fig. 2.11) para aclarar y comprender mejor los límites del campo de la reología. Este triángulo representa el trabajo o la energía en todos los fenómenos reológicos en forma de energía cinética, energía elástica o almacenada, y energía disipada o perdida. Es una manera simple y descriptiva de ilustrar la interconexión entre estas energías y el trabajo. En la mayoría de los casos, el estado de un cuerpo o sistema está representado por un punto en el interior del triángulo, donde la distancia a es la fracción de la energía total representada por la energía cinética, b es la fracción que representa la energía elástica o almacenada, y c es la fracción que representa la energía disipada o perdida, de tal manera que $a + b + c = 1$.

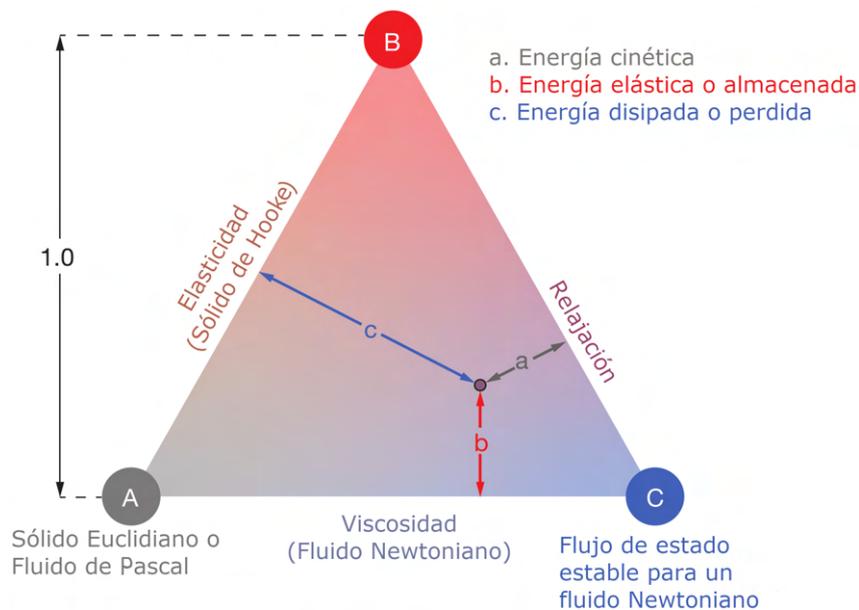


Figura 2.11: Sistema de coordenadas triangulares para reología.

La línea AB , llamada “Elasticidad”, representa a un sólido perfectamente elástico o sólido de Hooke. La línea AC , se denomina “Viscosidad”, en la cual se ubican los fluidos Newtonianos o perfectamente viscosos para los cuales todo el trabajo externo se disipa o se pierde. Por último, la línea BC , denominada “Relajación”, representa flujos viscoelásticos progresivos, y es el dominio que normalmente se ve en el campo de la reología de materiales altamente viscosos como los polímeros. Según, este diagrama en el vértice A se ubicarían los sólidos Euclidianos y líquidos de Pascal, mientras que el vértice C representa un flujo progresivo estable o flujo de Stokes.

Las mediciones de las propiedades reológicas y la evaluación de modelos de fluidos requiere de dispositivos específicos los cuales son denominados reómetros. Estos dispositivos son utilizados para medir la viscosidad, la diferencia de tensión normal, así como también para evaluar modelos de flujo o entender comportamientos complejos de los polímeros en el gran y relativamente no explorado campo de la viscoelasticidad no lineal [61].

Reometría de placas paralelas

El reómetro de placas paralelas consiste en dos placas circulares paralelas, llamadas geometrías, entre las cuales se coloca la muestra. Un esquema de este instrumento se muestra en la Fig. 2.12. Las cantidades experimentales son la velocidad angular de la placa móvil Ω , el torque resultante τ necesario para girar la placa, y la fuerza normal F hacia la placa fija.

El espacio o la distancia H entre las placas, debe ser mucho menor que el radio R de estas, esto permite asegurar un flujo homogéneo en todo H . Esta consideración es importante, ya

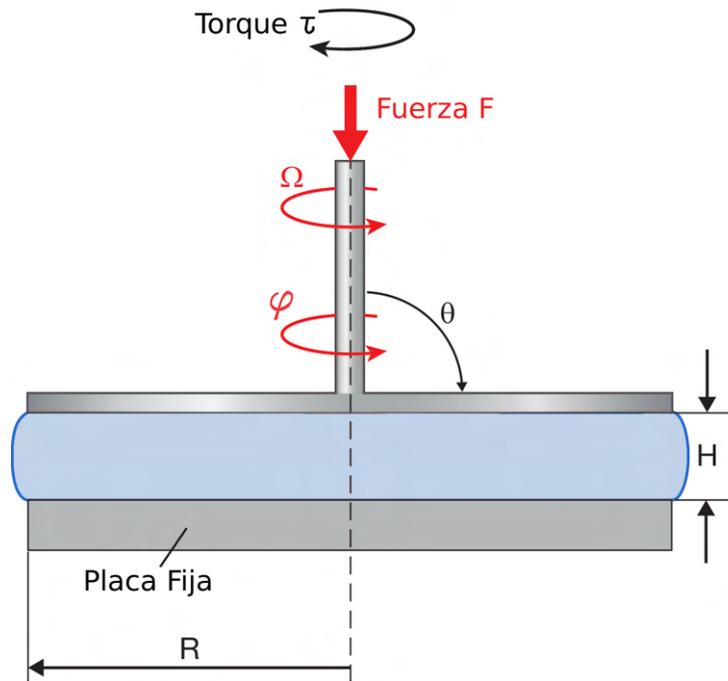


Figura 2.12: Esquema de un reómetro de placas paralelas.

que la velocidad de corte $\dot{\gamma}$ se incrementa con la distancia r desde el eje de rotación ($0 \leq r \leq R$), siendo máxima en el borde R de la placa. A la hora de realizar el análisis experimental, generalmente se utiliza la velocidad de corte máxima. La distancia r afecta a la velocidad de corte mediante la relación:

$$\dot{\gamma}_r = \frac{r\Omega}{H} \quad (2.25)$$

Por lo que la máxima velocidad de corte queda determinada por:

$$\dot{\gamma}_R = \frac{R\Omega}{H} \quad (2.26)$$

Estas ecuaciones ilustran la importancia del espaciado entre las placas. El aumento de H provoca el incremento de la inhomogeneidad de las velocidades de corte en la dirección radial. Debido a esto, se recomienda que el valor de H sea menor que 1 mm [63], aunque está limitada por la resolución del instrumento.

2.3.5. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés *Fourier transform infrared spectroscopy*) se basa en la capacidad que poseen las moléculas para rotar y vibrar a frecuencias distintas (modos normales de vibración). La técnica se lleva a cabo irradiando las muestras con radiación perteneciente al infrarrojo medio (frecuencias entre 400 cm^{-1} y 4000 cm^{-1}), para luego detectar la radiación absorbida, y posteriormente

determinar los niveles de energía y relacionarlos con los modos de vibración de las moléculas [64].

Específicamente, el principio de funcionamiento se basa en la absorción de radiación infrarroja, la cual provoca que átomos o moléculas del material sufran cambios en su resonancia natural. Esto produce un intercambio de energía entre el haz y las moléculas constituyentes. Dado que cada tipo de enlace absorbe radiación infrarroja a una frecuencia distinta y cada compuesto presenta un comportamiento particular frente a esta radiación, se puede determinar los grupos funcionales que posee la molécula en estudio [44]. La frecuencia de absorción ν del enlace está relacionada con la rigidez del enlace y con las masas de los átomos involucrados. Matemáticamente, se puede expresar como:

$$\nu = \frac{1}{2c\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.27)$$

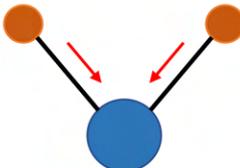
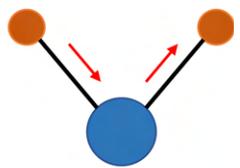
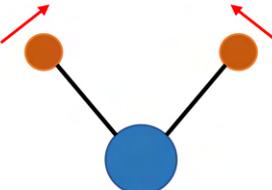
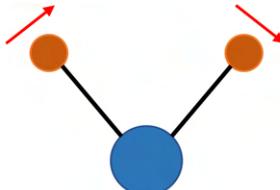
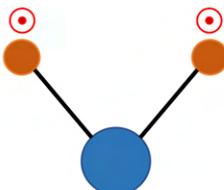
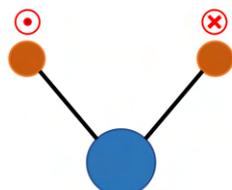
donde k es una constante de elasticidad que caracteriza la rigidez del enlace, μ es la masa reducida de los átomos enlazados y c es la velocidad de la luz.

En particular, las moléculas poliatómicas conformadas por N átomos poseen $3N$ grados de libertad. Tres de ellos corresponden a los grados de libertad de traslación. Además, si la molécula es lineal va a tener 2 grados de libertad referidos a la rotación, mientras que para moléculas no-lineales estos ascienden a 3. Por lo tanto, los grados de libertad correspondientes a los modos normales de vibración van a ser $3N-5$ y $3N-6$ para las moléculas lineales y las no-lineales, respectivamente [65]. Los diferentes modos normales de vibración se resumen en la Tabla 2.1. En los modos con dirección radial la vibración supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Por otro lado, las vibraciones latitudinales y longitudinales se caracterizan por cambiar el ángulo entre dos enlaces en el plano y fuera del plano, respectivamente.

Los espectrómetros infrarrojos utilizados para el estudio de polímeros consisten de: (i) una fuente de radiación con un espectro continuo sobre un amplio rango de longitudes de onda infrarrojas, (ii) un medio para dispersar la radiación en sus longitudes de onda, (iii) un arreglo que permite que la radiación pase a través de la muestra o se refleje desde su superficie, (iv) un medio que permite medir intensidades usando un detector que responda a todo el rango de longitudes de onda de interés, y (v) un método de visualización que posibilite realizar cálculos sobre el espectro.

En los espectrómetros FTIR, el espectro completo de radiación pasa a través de la muestra hacia al detector simultáneamente. El detector mide la intensidad total transmitida como función del desplazamiento del espejo de un interferómetro de doble haz. Subsecuentemente, se efectúa la separación de varias longitudes de onda a través de la transformada de Fourier sobre la intensidad según los datos referidos al desplazamiento [1].

Tabla 2.1: Modos normales de vibración.

Dirección	Simetría	
	Simétrico	Asimétrico
Radial	 Estiramiento simétrico	 Estiramiento asimétrico
Latitudinal	 Flexión de tijera	 Flexión de balanceo
Longitudinal	 Flexión de aleteo	 Flexión de torsión

2.3.6. Cromatografía por exclusión de tamaño (SEC)

La cromatografía por exclusión de tamaño (SEC, por sus siglas en inglés *size exclusion chromatography*), también conocida como cromatografía de exclusión molecular, es el método más utilizado para determinar pesos moleculares (MW, por sus siglas en inglés *molecular weight*) y distribución de pesos moleculares (MWD, por sus siglas en inglés *molecular weight distribution*) de polímeros. Estas características son de suma importancia a la hora de determinar sus propiedades físicas y sus potenciales usos en futuras aplicaciones [66]. Comparados con moléculas pequeñas que tienen un peso molecular discreto y bien definido; la mayoría de los polímeros sintéticos están compuestos de cientos o miles de cadenas de diferentes pesos moleculares que dan como resultado una MWD característica. Esta última, generalmente depende de los mecanismos de polimerización, su cinética y las condiciones en la que se desarrolla; así como también de los procesos post síntesis, como por ejemplo, una filtración del producto.

Para definir la MWD de un polímero se deben calcular diferentes momentos o promedios estadísticos de la distribución. Generalmente, se calculan tres momentos: el peso promedio en número M_n , el peso promedio en peso M_w , y el promedio-z M_z del peso molecular, los cuales

se definen como:

$$M_n = \frac{\sum w_i}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (2.28)$$

$$M_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (2.29)$$

$$M_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} \quad (2.30)$$

donde w_i es el peso de todas moléculas i con $MW=M_i$ y N_i es el número de las moléculas con $MW=M_i$. La magnitud de M_n es sensible a la presencia de pesos moleculares bajos en el material, M_w es afectada por la presencia de componentes de altos pesos moleculares, mientras que M_z refleja cambios en la porción de distribución de pesos moleculares muy altos. Además, la amplitud de la distribución, denominada polidispersidad, se determina a través de la razón M_w/M_n .

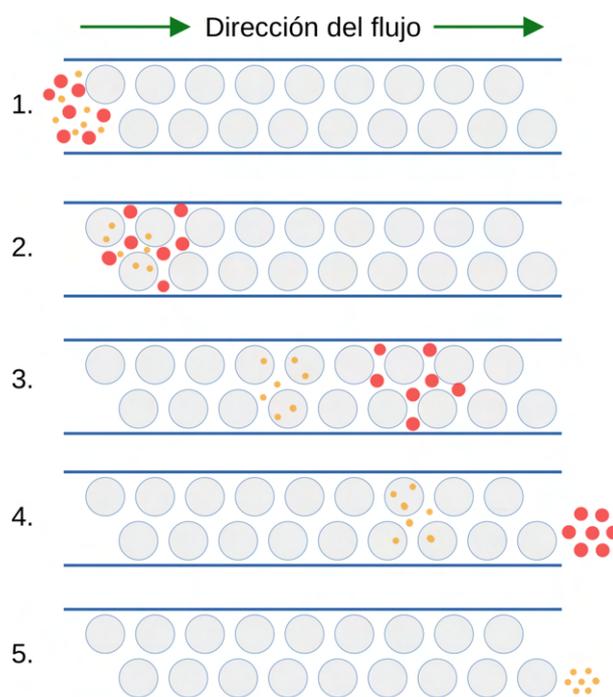


Figura 2.13: Esquema de mecanismos de separación mediante SEC.

El proceso de separación se rige por el volumen molecular hidrodinámico. En el proceso, una mezcla de solutos de diferentes tamaños pasa a través de una columna llena de partículas porosas (ver Fig. 2.13). Las moléculas que son demasiado grandes (puntos rojos) para penetrar en los poros, pueden eludir las partículas más rápidamente. Sin embargo, las moléculas pequeñas (puntos anaranjados), pueden penetrar o difundir adentro de los poros, lo que se traduce

en la necesidad de más tiempo para atravesar la columna. Por lo tanto, una muestra puede ser fraccionada o separada por pesos moleculares y así describir la MWD. Si el sistema SEC se calibra con una serie de solutos cuyos MW son conocidos, se puede obtener una relación entre $\log(\text{MW})$ y el volumen de elusión. Luego, esta relación puede ser utilizada como curva de calibración para determinar la MWD y los MW promedios de la muestra.

Capítulo 3

Diseño, síntesis y caracterización de polímeros de p-NIPAm, p-AAc y sus copolímeros

En este capítulo se muestran los resultados del diseño, síntesis y caracterización de los homopolímeros termo-sensibles de poli(N-isopropil acrylamida) (p-NIPAm) y pH-sensible de poli(ácido acrílico) y sus copolímeros (p-NIPAm-co-AAc). Los productos se obtuvieron mediante síntesis radicalaria, para luego ser purificados mediante diálisis. Posteriormente, se determinaron la composición y tamaño de cada muestra mediante distintos métodos analíticos como espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, cromatografía por exclusión de tamaño y titulación ácido-base. Por medio de reología rotacional se estudió la sensibilidad a los estímulos de los homopolímeros y se seleccionó el copolímero que maximiza la respuesta dual. Se analizaron matemáticamente las propiedades viscoelásticas de las soluciones poliméricas en función de la concentración de polímero y de la velocidad de corte. Se encontró que la derivada segunda de la viscosidad respecto de la concentración es un excelente indicador para comparar las diferentes respuestas de los copolímeros en medidas de viscosidad. Además, se utilizó el modelo de Ostwald-de Waele para estudiar las respuestas en función de la velocidad de corte, el cual solo fue eficiente para detectar respuestas a estímulos térmicos. Por último, se desarrollaron y estudiaron mecánicamente *films* de mezclas binarias a partir de los polímeros sintetizados.

3.1. Introducción

En las últimas décadas, se ha invertido una gran cantidad de recursos en el desarrollo de polímeros responsivos o inteligentes. Estos materiales poseen la peculiaridad de cambiar su estructura molecular o propiedades físicas como respuesta a pequeñas variaciones en las condi-

ciones de su entorno [23, 24].

Dentro de los polímeros termosensibles se destaca el poli(N-isopropil acrilamida) (p-NIPAm). Este material tiene la particularidad de que presenta una fase de transición reversible cerca de la temperatura corporal humana [67]; lo que lo convierte en un componente ideal para ser empleado en aplicaciones médicas [68]. En medio acuoso, el p-NIPAm presenta una temperatura de solución crítica más baja (LCST, por sus siglas en inglés *lower critical solution temperature*) de aproximadamente 32 °C [69], producto de un cambio de comportamiento hidrofílico a hidrofóbico. Debajo de la LCST, los enlaces hidrógeno entre las moléculas de agua y las ramificaciones del polímero forman una capa de hidratación que rodea a la cadena [70], y le brinda estabilidad a la estructura. Al incrementar la temperatura por arriba de la LCST, la estructura se colapsa debido a la formación de nuevos enlaces hidrofóbicos intra- e inter-cadenas que reemplazan a los enlaces H con las moléculas de agua [71]. Como consecuencia, las moléculas de agua de la capa de solvatación son expulsadas a partir de un cambio conformacional de ovillo a una forma globular colapsada.

Por otro lado, los polielectrolitos son otro grupo de polímeros que atraen gran interés científico, ya que tienen la capacidad de disociarse en solventes polares [71, 72]. En tales materiales, las transiciones conformacionales de las cadenas dependen del pH del entorno siendo muy sensibles a las variaciones del mismo [73]. Dentro de este grupo, se destaca el ácido poliacrílico (p-AAc), una molécula hidrofílica la cual se protona o desprotona a valores de pH por debajo y por encima del pK_a del polímero, la cual es una magnitud que cuantifica la tendencia que tienen las moléculas a disociarse en solución acuosa (generalmente cerca del pK_a del monómero de ácido acrílico) [71, 74]. El proceso de transición de la molécula depende del largo de la cadena, siendo necesario para que este suceda, un peso molecular mayor a 16 kg mol^{-1} [72]; sin embargo, el nivel de solvatación no se ve afectado en gran medida por el número de unidades repetitivas en la cadena [75]. Una de las principales aplicaciones del p-AAc es la utilización como espesante y agente de suspensión en la recuperación mejorada de petróleo. A partir de su capacidad para retener un gran volumen de agua y de modificar su viscosidad de manera controlada variando el pH, se puede aumentar la viscosidad de la fase acuosa y reducir las relaciones de movilidad durante el proceso recuperación del petróleo. [75–77].

En los últimos años, los polímeros multisensibles han empezado a cobrar relevancia en la comunidad científica y tecnológica, debido a su capacidad de combinar múltiples características de respuesta en un único material. Estas moléculas complejas tienen varias ventajas comparadas frente aquellos materiales que solo responden a un estímulo, ya que pueden modificar sus estructuras a partir de varios factores y de diferentes formas para cada uno de ellos. Esto les permite ser utilizados en un amplio espectro de aplicaciones con requerimientos exigentes [7, 78]. Por ejemplo, materiales multisensibles como los pH- y termo-responsivos pueden ser empleados en aplicaciones médicas debido a que se puede ajustar su respuesta a las condiciones fisiológicas

que se encuentren en los distintos tejidos del organismo [7, 22, 26].

Una manera exitosa de obtener polímeros de respuesta múltiple es mediante la copolimerización de monómeros vinílicos, previamente seleccionados, basados en las respuestas sensibles de sus grupos funcionales. En este sentido, el poli(N-isopropil acrilamida-co-ácido acrílico)(p-NIPAm-co-AAc) es un material termo- y pH-sensible obtenido como producto de una reacción a partir de los monómeros de NIPAm y AAc. Sin embargo, procedimientos similares llevados a cabo por otros autores demuestran que bajo ciertas condiciones, la respuesta térmica puede ser débil, y, además, se pueden establecer estados de encendido y apagado solo para una de las respuestas sensitivas [79–82]. Asimismo, en algunos casos se ha demostrado que la existencia de interacciones intramoleculares entre las unidades de NIPAm y AAc afectan a las LCST de los correspondientes copolímeros [83]. Este comportamiento posiblemente está relacionado con la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos carboxílicos de las unidades de AAc (donantes de protones) y los grupos amida de las unidades de NIPAm (aceptores de protones). De hecho, este tipo de interacción es muy importante a la hora de elaborar mezclas a partir de los dos homopolímeros, p-NIPAm y p-AAc, en soluciones acuosas de condición ácida [84]. Como consecuencia, para comprender y predecir las características del producto final es necesario realizar investigaciones sistemáticas que relacionen las interacciones a nivel molecular con sus propiedades macroscópicas [85].

Para el trabajo desarrollado en este capítulo, se diseñaron y sintetizaron por vía radicalaria una variedad de polímeros estímulo-responsivos, los cuales fueron estudiados detalladamente mediante técnicas químicas y mecánicas. A partir de la síntesis, se obtuvieron homopolímeros de p-NIPAm y p-AAc, junto con copolímeros p-NIPAm-co-AAc de diferentes proporciones de NIPAm/AAc. Subsiguientemente, se caracterizó su composición de manera precisa haciendo uso de la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y mediante titulación ácido-base. Asimismo, se determinaron las distribuciones de pesos moleculares de las muestras a través de cromatografía por exclusión de tamaño (SEC). La sensibilidad de respuesta a los estímulos de pH y temperatura fue examinada midiendo la viscosidad de las muestras en solución utilizando un reómetro de placas paralelas. Con el fin de buscar el copolímero que maximiza la respuesta dual (térmica y pH), en una primera instancia se propusieron y analizaron diferentes funciones de la viscosidad como función de la velocidad de corte y la concentración para los homopolímeros, relacionado sus propiedades con la disposición de las cadenas moleculares. Luego, se emplearon estos resultados para analizar los copolímeros y elegir el material con respuesta dual óptima. Además, se plantearon modelos conformacionales de las cadenas de polímero y cómo es su disposición según el entorno de muestra. Esto sienta las bases de futuras investigaciones de las muestras mediante el uso de dispersión a bajo ángulo.

Por último, se analizó la estabilidad de soluciones de mezclas binarias a partir de la combinación de los polímeros sintetizados para la formación de *films*. La mezcla de polímeros (MP) con

diferentes propiedades es una estrategia efectiva para obtener *films* con características superiores a los preparados a partir de componentes individuales [86]. Sin embargo, para obtener un producto adecuado se requiere la miscibilidad de los polímeros involucrados en la solución [87,88]. Esta condición suele ser un inconveniente para la combinación de p-AAc y p-NIPAm, ya que no son miscibles [89]. En este sentido, se hipotetizó que a partir de la utilización de sus copolímeros se pueden obtener mezclas con las mismas proporciones de grupos funcionales que la mezcla binaria de los homopolímeros p-NIPAm y p-AAc, pero con propiedades adecuadas para la formación de *films*. Por ello, se estudiaron las combinaciones binarias de soluciones acuosas de las diferentes muestras para establecer el criterio de miscibilidad y compatibilidad. Los *films* elaborados fueron estudiados mediante ensayos mecánicos de tensión-deformación para descubrir la MP con las mejores propiedades mecánicas.

3.2. Materiales y métodos

3.2.1. Reactivos

Para la síntesis y caracterización de los polímeros se utilizaron los siguientes reactivos:

- N-isopropil acrilamida (NIPAm) (Aksci),
- Ácido acrílico (AAc) (Sigma Aldrich),
- N, N, N', N'-tetrametiletilendiamina (TEMED) (Sigma Aldrich),
- Amonio peróxido disulfato (APS) (Anedra),
- Ftalato ácido de potasio (Mallinckrodt chemical works),
- Hidróxido de sodio (Anedra),
- Fosfato monobásico de sodio (Anedra),
- Fosfato dibásico de sodio (Anedra).

Todas las soluciones se prepararon empleando agua mili-Q. Todos los reactivos fueron utilizados tal como se recibieron.

3.2.2. Síntesis de polímeros por vía radicalaria

P-NIPAm, p-AAc y los copolímeros p-NIPAm-co-AAc fueron sintetizados utilizando el método de radicales libres. Las cantidades de reactivos empleados para preparar cada muestra se detallan en la Tabla 3.1. Para la síntesis se llevó a cabo el siguiente procedimiento. Primero,

Tabla 3.1: Composición de reactivos utilizados en la síntesis de los polímeros.

Muestra	NIPAm (mg)	AAc (μ L)	APS (mg)	Mili-Q (mL)	TEMED (mL)
p-AAc	-	600	61,6	4,8	0,6
P-NIPAm-co-AAc A	424,5	374	61,5	5,0	0,6
p-NIPAm-co-AAc B	511,8	311	61,6	5,1	0,6
p-NIPAm-co-AAc C	610,7	250	61,3	5,2	0,6
p-NIPAm-co-AAc D	826,5	125	61,4	5,3	0,6
p-NIPAm	901,1	-	61,9	5,4	0,6

se preparó la solución acuosa con los monómeros y el APS en un vial con tapa. Luego, se procedió a desoxigenar la solución con N_2 durante 6 min y a continuación se inyectó la solución de TEMED 0,1 M para iniciar el proceso de polimerización. Por último, la solución se mantuvo a 37 °C por 30 min y luego en un baño térmico a 24 °C por 16 h.

Una vez finalizada la polimerización, el producto de cada síntesis fue dializado para su purificación. Para ello, se llenó un tubo de diálisis (D7884 SIGMA - 2000 NMWCO) con la solución y se sumergió en 500 mL de agua destilada bajo agitación. Este proceso se mantuvo durante 7 días en los cuales se realizaron varios cambios de solvente. El producto purificado se llevó a seco en un horno a 40 °C y se molió empleando un mortero y aire líquido. Después de este proceso, se secó en el horno nuevamente hasta alcanzar un peso constante.

3.2.3. Cuantificación de los grupos ácidos en p-AAc y copolímeros p-NIPAm-co-AAc

La constante ácida (K_a) del p-AAc se determinó mediante titulación ácido-base. Para ello, se midió el pH de una solución de p-AAc 1 %p/p utilizando un pHmetro. Luego, se prepararon 50 mL de solución de hidróxido de sodio \sim 0,6 M. Esta solución se tituló empleando una solución de ftalato ácido de potasio (0,2 M) obteniendo una concentración de 0,64 M. Una vez estandarizada la solución de NaOH, se llenó con ella una bureta para agregarla gota por gota a una solución de p-AAc:agua destilada 1:4 contenida en un erlenmeyer. Como indicador, se colocó una gota de fenolftaleína.

Los grupos ácidos presentes en los copolímeros p-NIPAm-co-AAc se determinaron mediante un procedimiento similar. En este caso, debido a que la concentración de grupos ácidos es menor en los copolímeros que en el p-AAc, se usó una solución estandarizada de NaOH 0,39 M para la titulación.

3.2.4. FTIR

Los espectros FTIR de las muestras secas se midieron usando un microscopio infrarrojo Nicolet iN10. Se utilizaron los métodos de transmitancia y reflectancia especular para cuantificar la absorbancia de las muestras en las longitudes de onda entre 400 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} con resolución de $0,4\text{ cm}^{-1}$, un barrido de 16 *scans* y un tamaño de paso de $0,482\text{ cm}^{-1}$.

3.2.5. SEC

El sistema cromatográfico consiste de un módulo de separación con un desgasificador de vacío, una bomba cuaternaria, un inyector automático, un dispositivo de columna termostatzada 2695 Alliance Series y un detector de índice de refracción (RID) 2414 Series (Waters Alliance, Milford, MA, USA).

La separación se realizó utilizando una columna de protección y tres columnas SEC analíticas: TSKgel Guard PW_{XL} ($40 \times 6\text{ mm}^2$, $12\ \mu\text{m}$), TSKgel G4000PW_{XL} ($300 \times 8\text{ mm}^2$, $10\ \mu\text{m}$), TSKgel G5000PW_{XL} ($300 \times 8\text{ mm}^2$, $10\ \mu\text{m}$) y TSKgel G6000PW_{XL} ($300 \times 8\text{ mm}^2$, $13\ \mu\text{m}$) (TOSOH Biosciences, Tokyo, Japón). La tasa de flujo fue de $1,00\text{ mL min}^{-1}$ en todos los análisis. La temperatura de la columna se ajustó a $19,0\text{ }^\circ\text{C}$. El detector de temperatura se mantuvo a $30,0\text{ }^\circ\text{C}$ y el volumen de inyección fue de $100\ \mu\text{L}$.

El análisis de SEC de fase acuosa fue llevado a cabo como se describe en la ref. [66]. Las muestras y los estándares de calibración fueron disueltos y analizados en una solución acuosa de Na_2HPO_4 $0,1\text{ mol L}^{-1}$ ajustando el valor $\text{pH}=9,05$. En estas condiciones el grupo carboxílico del p-AAc y el p-NIPAm-co-AAc está ionizado por lo que se elimina la interacción de enlaces hidrógeno y se evita el efecto polielectrolito. Estas consideraciones son importantes porque pueden afectar la exclusión de tamaño en el análisis de SEC de polímeros iónicos, debido a que es posible que la elución del polímero no se base únicamente en su tamaño molecular. Esto podría interferir en el cálculo preciso de la determinación del peso molecular del polímero. A este pH alto, no se observa adsorción ni retraso en la elución, ya que la interacción hidrofóbica está suprimida al encontrarse el polímero completamente en su forma disociada.

Para construir la curva de calibración, se prepararon estándares de sal sódica de poli(ácido acrílico) (PAANa) con masas moleculares que iban de 1250 g mol^{-1} a $1,39 \times 10^6\text{ g mol}^{-1}$ a una concentración de 1 mg mL^{-1} .

3.2.6. Reología rotacional

Las propiedades mecánicas de las muestras se determinaron usando un reómetro Anton Paar (MCR301). Para ello, se empleó la geometría de placas paralelas de 25 mm de diámetro (PP25) del reómetro, colocando aproximadamente $\sim 0,5\text{ mL}$ de solución polimérica para la medición.

La viscosidad de cada muestra se midió mediante el método de rotación a diferentes velocidades de corte. Se barrió un rango entre $0,01 \text{ s}^{-1}$ y 100 s^{-1} . Para controlar la temperatura se contó con un módulo Peltier con precisión de $0,01^\circ\text{C}$.

Se prepararon diferentes soluciones acuosas de p-NIPAm, p-AAc y copolímeros p-NIPAm-co-AAc con concentraciones de 0,03 %p/p; 0,1 %p/p; 0,3 %p/p; 1 %p/p y 3 %p/p. Adicionalmente, se incluyeron concentraciones de 1,5 %p/p; 2,2 %p/p; y 4 %p/p para el análisis minucioso de los homopolímeros. Todas las muestras se midieron por duplicado.

3.2.7. Soluciones de mezclas binarias de polímeros

Los *films* de mezclas binarias de polímeros se obtuvieron a partir del procedimiento descrito en la ref. [89]. Se prepararon soluciones acuosas individuales de cada polímero (2 %p/p), para luego ser combinadas en iguales proporciones y mezcladas con un agitador durante 30 min a temperatura ambiente. Por último, los *films* se obtuvieron mediante la evaporación del agua luego de colocar 4 mL de la mezcla en moldes de silicona de $4 \times 4 \text{ cm}^2$. Los *films* obtenidos se almacenaron en un desecador.

3.2.8. Ensayos mecánicos

Se llevaron a cabo ensayos mecánicos sobre los *films* de soluciones de mezclas binarias. Los experimentos se llevaron a cabo en un analizador mecánico 25-5S Unstrom-Emic (Brasil), conectado a una celda de carga de 5 N siguiendo la norma ASTM D 638-10. Las dimensiones promedio de los *films* analizados fueron: 4 cm de longitud, 1 cm de ancho y $50 \mu\text{m}$ de espesor. Para todas las mediciones, se utilizó una velocidad de 10 mm/min, a temperatura ambiente. La deformación calculada se obtiene como el cociente entre la longitud de la muestra durante el ensayo y la longitud inicial. Todas las mediciones fueron realizadas por triplicado.

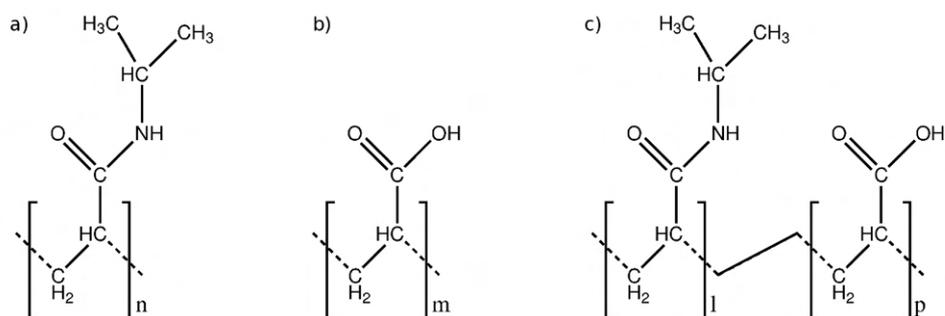
3.3. Resultados y discusión

Los polímeros p-NIPAm, p-AAc y los copolímeros p-NIPAm-co-AAc se obtuvieron exitosamente mediante una polimerización por radicales libres. La Fig. 3.1 muestra las estructuras moleculares de las unidades repetitivas de los materiales sintetizados.

Para determinar el rendimiento de las reacciones se comparó la masa de los materiales purificados con la masa de los reactivos utilizados, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.2. Estos valores indican un rendimiento mayor al 90 % en la mayoría de los casos. Las diferencias no pueden ser asociadas con ninguna de las condiciones de la reacción, y están más relacionadas con la variabilidad de la reacción radicalaria.

Tabla 3.2: Rendimiento de las reacciones radicalarias.

Muestra	Rendimientos
p-AAc	96,5 %
p-NIPAm-co-AAc A	76,1 %
p-NIPAm-co-AAc B	93,7 %
p-NIPAm-co-AAc C	98,7 %
p-NIPAm-co-AAc D	92,8 %
p-NIPAm	98,7 %

**Figura 3.1:** Estructuras moleculares de los polímeros obtenidos de la síntesis radicalaria. a) p-NIPAm, b) p-AAc y c) p-NIPAm-co-AAc.

3.3.1. Determinación de grupos funcionales mediante FTIR y titulación ácido base

Las mediciones de FTIR son una herramienta útil para determinar la presencia de grupos funcionales en los productos obtenidos. De esta manera, se pueden visualizar los grupos NIPAm y AAc en la estructura de los copolímeros y estimar la proporción relativa entre unidades repetitivas termo- y pH-sensibles. La Fig. 3.2 muestra los espectros FTIR del p-NIPAm, el p-AAc y los copolímeros.

Todas las muestras analizadas exhiben una fuerte absorción en la región entre 2000 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} , con excepción del p-NIPAm. En este último caso, la absorción es más angosta y abarca las frecuencias entre 3000 cm^{-1} y 4000 cm^{-1} , la cual está asociada al estiramiento del enlace N-H del grupo funcional amida, cuyo pico de absorción está centrado en $\sim 3441\text{ cm}^{-1}$. En este sentido, el p-AAc presenta una banda ancha y difusa que pertenece al estiramiento del enlace O-H del grupo funcional del ácido carboxílico con su máximo de absorción a $\sim 3450\text{ cm}^{-1}$. La presencia de este enlace es la razón de la absorción ancha y fuerte descrita al comienzo. En el caso de los copolímeros p-NIPAm-co-AAc, las dos bandas de absorción se encuentran solapadas. Sin embargo, se puede identificar claramente los cambios graduales de cada contribución relacionados con la variación en la proporción de enlaces N-H y O-H presentes en cada muestra. Además, en la región entre 2800 cm^{-1} y 3000 cm^{-1} se pueden observar las bandas de absorción debido al estiramiento de los enlaces sp^2 y sp^3 de los enlaces C-H.

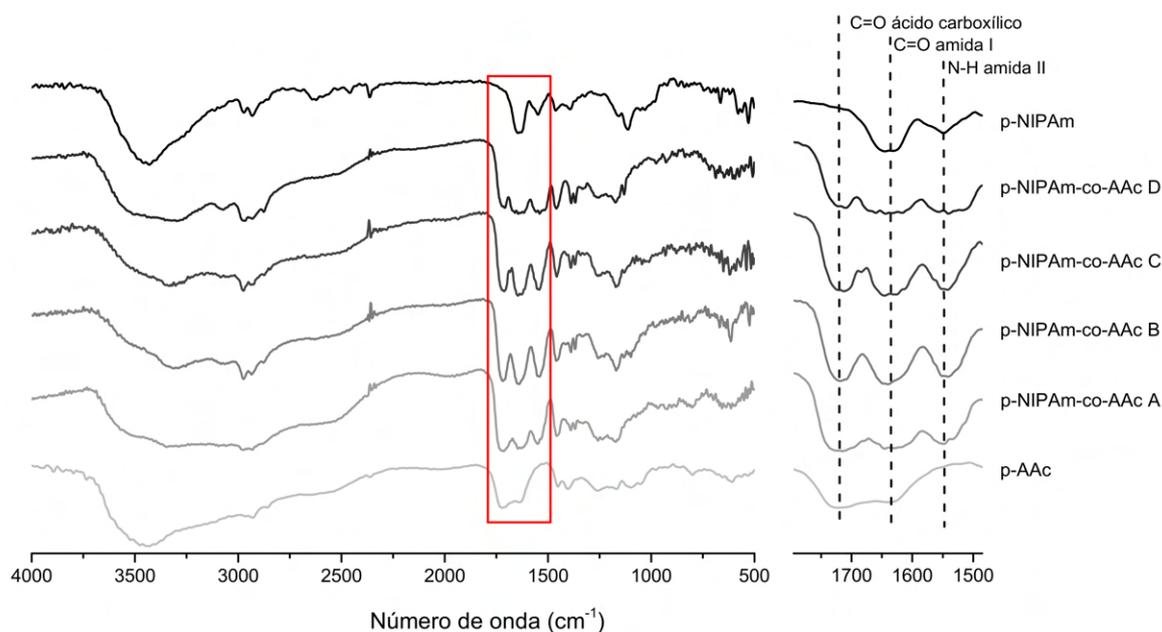


Figura 3.2: Espectros FTIR de los homopolímeros (*p*-NIPAm y *p*-AAc) y de los copolímeros (*p*-NIPAm-co-AAc).

A frecuencias más bajas, se encuentra la región del espectro que se utiliza como 'huella dactilar', es decir que sirve para identificar con precisión los grupos funcionales presentes en cada muestra. En este caso, está comprendida por la zona entre 800 cm^{-1} y 1800 cm^{-1} , en la cual se destaca la presencia de 5 picos principales. En el *p*-NIPAm, el estiramiento del enlace C=O del grupo amida es asignado al máximo de absorción centrado en 1635 cm^{-1} , mientras que, el doblamiento del enlace N-H se presenta a 1549 cm^{-1} . Por otro lado, el *p*-AAc presenta un pico de absorción en 1720 cm^{-1} proveniente del estiramiento del enlace C=O del grupo ácido, uno a $\sim 1645\text{ cm}^{-1}$ del estiramiento del enlace C=O del carboxilato y en un tercer máximo de absorción a 1258 cm^{-1} asignado al estiramiento del enlace C-O.

Para cuantificar la proporción de unidades repetitivas (termo- y pH-sensibles) en los diferentes copolímeros, se eligió la región entre 1795 cm^{-1} y 1485 cm^{-1} . Esta región de interés (ROI, por sus siglas en inglés *region of interest*) fue deconvolucionada en tres picos principales: P_1 perteneciente al estiramiento de C=O del ácido carboxílico, P_2 y P_3 provenientes de los enlaces C=O y N-H de las amidas I y II, respectivamente. A partir de esta deconvolución, la fracción molar de unidades repetitivas fue estimada utilizando la relación entre las áreas (A) y el valor máximo de intensidad (I) de los picos asignados a las unidades de AAc (P_1) y NIPAm (P_2 y P_3). Para ello se utilizaron las razones A_{P_1}/A_{P_2} , I_{P_1}/I_{P_2} , A_{P_1}/A_{P_3} e I_{P_1}/I_{P_3} . En la Fig. 3.3 se presenta el promedio de las relaciones calculadas así como también el valor extrapolado para el *p*-NIPAm. Luego, con los datos obtenidos se realizó una regresión lineal, también mostrada en la figura, que se utilizó para corregir las composiciones de los valores teóricos esperados con las predichos por el ajuste.

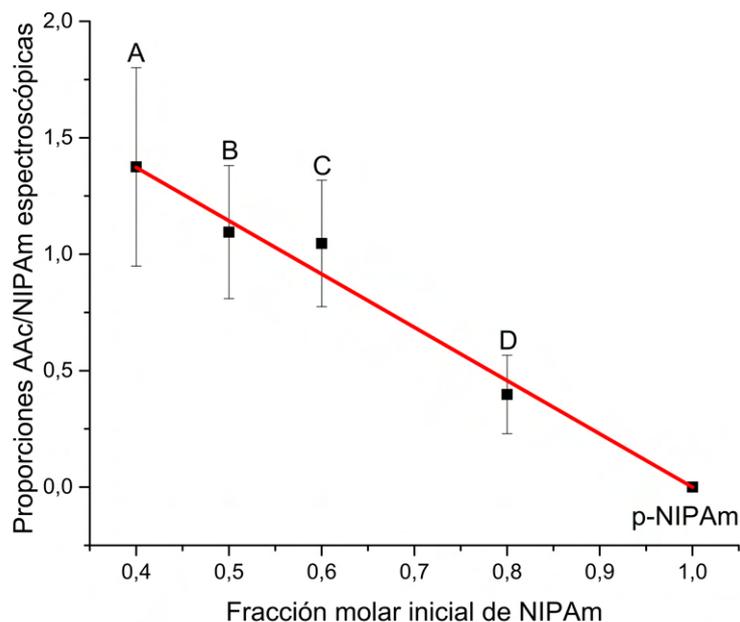


Figura 3.3: Relaciones AAC/NIPAm obtenidas mediante espectroscopía FTIR.

Para lograr una mayor exactitud en las estimaciones de la relación de NIPAm/AAc presentes en los copolímeros, la composición de unidades repetitivas se determinó por una segunda metodología basada en una propiedad fisicoquímica diferente. En este caso, se cuantificaron los grupos ácidos provenientes de las unidades repetitivas asociadas al AAC a partir de la titulación ácido-base descrita anteriormente en la sección 3.2.3.

La Tabla 3.3 muestra los valores de las fracciones molares de NIPAm inicialmente presentes en los reactivos y las calculadas por ambas metodologías. Los valores de tendencia surgen a partir de la regresión lineal con los datos obtenidos por ambas metodologías (ver Fig. 3.4) respecto a la fracción molar inicial de NIPAm, los cuales son una buena estimación para el conjunto de datos medidos.

Tabla 3.3: Fracción molar de NIPAm presente en los copolímeros.

Muestra	Reactivos	Titulación	Espectroscopía	Tendencia
p-NIPAm-co-AAc A	0,40±0,02	0,43±0,03	0,41±0,02	0,42±0,07
p-NIPAm-co-AAc B	0,50±0,02	0,55±0,03	0,55±0,02	0,51±0,05
p-NIPAm-co-AAc C	0,60±0,02	0,48±0,03	0,57±0,02	0,59±0,05
p-NIPAm-co-AAc D	0,80±0,02	0,75±0,03	0,83±0,02	0,77±0,08

Con estos análisis se pudo comprobar que las síntesis resultaron exitosas, ya que todos los materiales poseen los grupos funcionales esperados. Además, se obtuvo una estimación precisa de la proporción NIPAm/AAc presente en los copolímeros. Estos datos son importantes para validar las conclusiones obtenidas, ya que las fracciones molares de reactivos al inicio de la reacción no son necesariamente las mismas que las que se obtienen en el producto. Esto depende

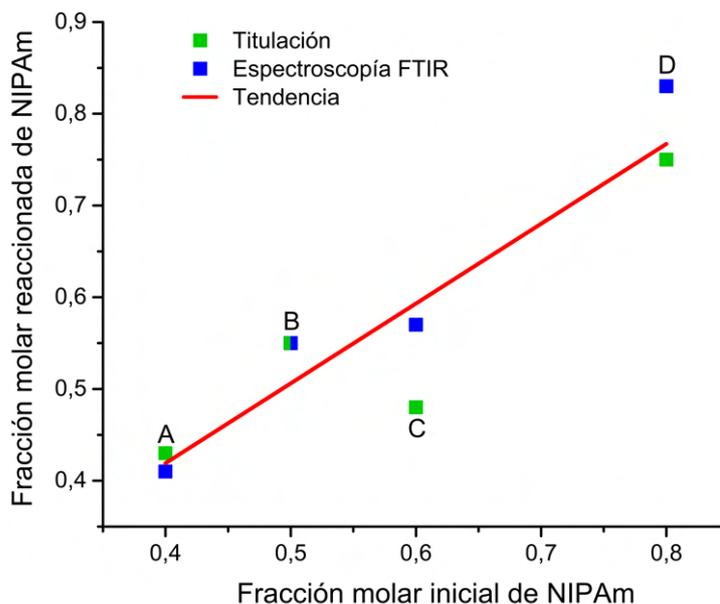


Figura 3.4: Estimación de la fracción molar de NIPAm presente en los copolímeros.

de las reactividades de cada monómero, así como también de las condiciones de la reacción que pueden afectar la composición final. A pesar de su importancia, es un estudio que raramente se encuentra presente.

3.3.2. Determinación del peso molecular mediante SEC

Como se mencionó anteriormente, cuando se realizan estudios de medición de tamaño mediante cromatografía de exclusión por tamaño en fase acuosa, se necesita minimizar la presencia de enlaces hidrógeno, así como también las interacciones hidrofóbicas e iónicas, con el fin de evitar fenómenos no deseados que afecten la metodología. Debido a esto, las condiciones adecuadas para medir el p-AAc y los copolímeros, son: *i*) un empaquetamiento de columna hidrófila junto con un eluyente a $\text{pH} \approx 9$, que proporcione una completa ionización de los materiales evitando las interacciones puente hidrógeno, *ii*) la presencia de una sal inorgánica que suprima el efecto polielectrolítico y, opcionalmente, *iii*) aumento de la temperatura para bajar la viscosidad del eluyente. A partir de estos estudios se consiguen dos tipos de distribuciones de peso molecular MWD: una MWD diferencial y una MWD acumulativa (o integral). La MWD diferencial se representa expresando el peso w_i o la fracción de peso W_i de un polímero con un peso molecular dado M_i en función de M_i o $\log(M_i)$. Cuando la ordenada se expresa como $dW/d(\log M)$ y la abscisa como $\log M$, el área total de la MWD diferencial se normaliza a la unidad como $\int W_{\log M} d(\log M) = 1$, donde $W_{\log M}$ es la fracción en peso de moléculas con peso molecular M . La MWD acumulativa se representa graficando la fracción de peso acumulada $W_{acu}(M)$ (fracción de peso de las moléculas en la muestra que pesan menos que M) o el porcentaje de la

fracción de peso acumulada (CUM W_i) en función de $\log M$ [66]. La Fig. 3.5 muestra los cromatogramas de la respuesta normalizada del detector en función del volumen de retención, la MWD acumulativa y la diferencial, para los polímeros estudiados en las condiciones experimentales indicadas anteriormente.

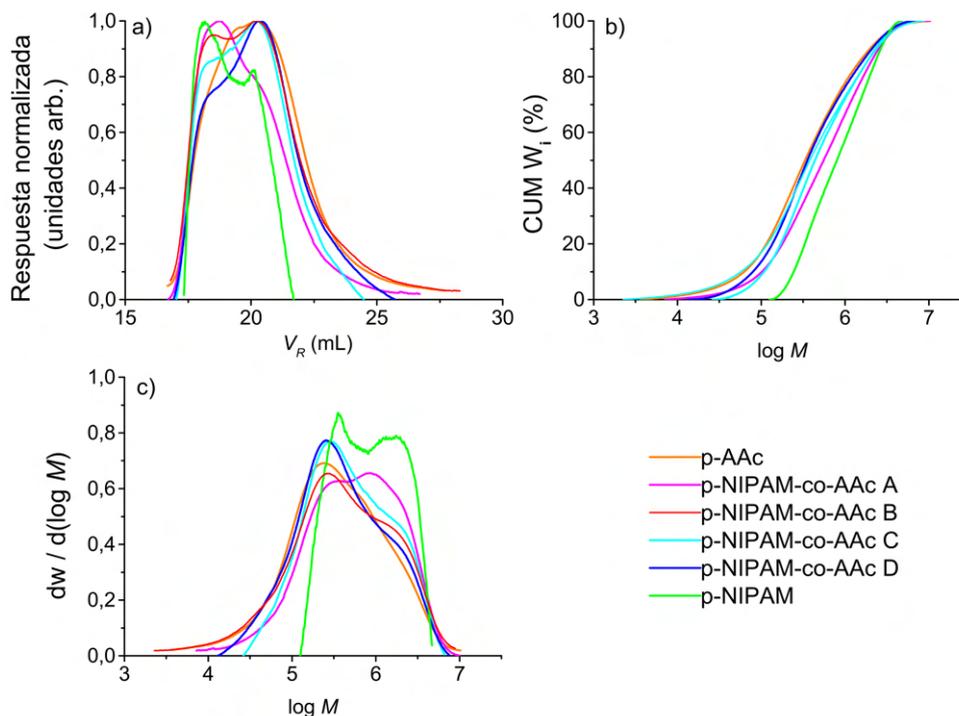


Figura 3.5: Cromatogramas de *p-NIPAm*, *p-AAc* y *p-NIPAm-co-AAc*: a) respuesta típica del detector por índice de refracción vs. volumen de retención V_R , b) MWD acumulativa, c) distribución de pesos moleculares.

En la Tabla 3.4 se resumen las propiedades de los polímeros medidas mediante SEC. Estos valores se obtuvieron a partir de la curva de calibración de PAANa realizada mediante un ajuste de un polinomio de tercer grado, lo que permite obtener datos de buena calidad en estudios SEC para muestra de fase acuosa. Todos los polímeros presentan un peso molecular promedio en número (M_n) en torno a un promedio global general del orden de 10^5 g mol^{-1} , siendo mayor para las muestras *p-NIPAm* y *p-NIPAm-co-AAc B*. Sin embargo, si se considera la masa molar promedio (M_w) como criterio de cuantificación, las cadenas de polímero exhiben una menor dispersión para las diferentes composiciones. Particularmente, para cada distribución molecular, el *p-NIPAm* presentó un M_n y M_w elevados en contraste con el *p-AAc*, que mostró los M_w y M_n más bajos de la serie de datos. Estos resultados indican una mayor reactividad del monómero de NIPAm sobre el monómero de ácido acrílico en las condiciones experimentales seleccionadas. Además, el índice de polidispersidad ($\text{PDI} = M_w/M_n$) indica que estas cadenas tienen una distribución amplia, típica de la síntesis por radicales libres. Por último, se observa que los copolímeros muestran distribuciones moleculares intermedias con respecto a los homopolímeros.

Tabla 3.4: Pesos moleculares e índice de polidispersidad de *p*-AAc, *p*-NIPAm y copolímeros.

Muestra	M_n (10^5 g mol $^{-1}$)	M_w (10^5 g mol $^{-1}$)	PDI
p-AAc	$1,2 \pm 0,1$	$7,5 \pm 0,3$	$6,2 \pm 0,8$
p-NIPAm-co-AAc A	$2,1 \pm 0,1$	$9,9 \pm 0,3$	$4,7 \pm 0,4$
p-NIPAm-co-AAc B	$3,5 \pm 0,1$	$10,2 \pm 0,5$	$2,9 \pm 0,2$
p-NIPAm-co-AAc C	$2,6 \pm 0,1$	$8,6 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,2$
p-NIPAm-co-AAc D	$1,9 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,1$	$4,2 \pm 0,3$
p-NIPAm	$5,6 \pm 0,1$	$11,6 \pm 0,2$	$2,1 \pm 0,1$

3.3.3. Reología rotacional

En soluciones de polímeros sensibles, la transición de fase se produce como respuesta a un estímulo en el entorno seguido por un cambio en las propiedades fisicoquímicas macroscópicas, tal como puede ser la resistencia del líquido a fluir. La viscosidad (η), puede ser expresada como el cociente entre el esfuerzo de corte (τ) y velocidad de corte ($\dot{\gamma}$), o bien:

$$\tau = \eta \dot{\gamma} \quad (3.1)$$

Cuando η es independiente de $\dot{\gamma}$ y solo depende de la temperatura, se dice que el fluido es Newtoniano. Por otro lado, cuando η es una función de $\dot{\gamma}$, el fluido se llama no-Newtoniano. En el caso de las soluciones poliméricas, la gran mayoría posee un comportamiento viscoelástico no-Newtoniano. Además, como una consecuencia de sus estructuras moleculares, las soluciones poliméricas son fluidos complejos que poseen propiedades viscoelásticas que responden como una función de uno o más parámetros.

A lo largo del tiempo, una gran variedad de estudios ha modelado la dependencia de la viscosidad con diferentes parámetros, tales como el peso molecular promedio [90], la temperatura [91], el esfuerzo de corte [92], la presión hidrostática [93], y el pH [23], entre otros. Uno de los modelos para polímeros ampliamente aceptado es el desarrollado por Ostwald - de Waele. Este relaciona la viscosidad con la velocidad de corte mediante una ley de potencia, tal como sigue:

$$\eta = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (3.2)$$

donde K y n son los índices de consistencia y de comportamiento de flujo, respectivamente [94,95]. Cuando $n < 1$, η decrece para valores grandes de $\dot{\gamma}$, este comportamiento es llamado pseudoplástico; cuando $n > 1$, η se incrementa junto con el aumento de $\dot{\gamma}$, en este caso el comportamiento es dilatante; por último, cuando $n = 1$ se recupera la ley de viscosidad Newtoniana ($\eta = K$). Usando este u otros modelos, la viscosidad puede ser expresada como función de diferentes parámetros, lo que permite describir la variación de sensibilidad para distintos estímulos en materiales copoliméricos con distintas proporciones en su composición.

La reología rotacional es una excelente herramienta para estudiar las propiedades viscoelásticas. Aquí, se utilizó esta técnica para determinar la correlación matemática entre la viscosidad η , la concentración del polímero en solución ϕ y la velocidad de corte $\dot{\gamma}$. En una primera etapa, se realizó un estudio detallado de las propiedades viscoelásticas de las soluciones de homopolímeros p-NIPAm y p-AAc. A continuación, estos resultados se extrapolaron a las soluciones de copolímeros.

p-NIPAm

Para comenzar, se estudió la viscosidad de soluciones acuosas de p-NIPAm con diferentes concentraciones de polímero. Cada solución fue estudiada a una temperatura por debajo ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$) y por encima ($40\text{ }^{\circ}\text{C}$) de la LCST realizando un barrido en velocidades de corte. La Fig. 3.6 muestra los valores obtenidos para la viscosidad en función de la concentración y la velocidad de corte para las soluciones de p-NIPAm.

A $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, se observa una tendencia de decrecimiento de η con $\dot{\gamma}$, mientras que al aumentar ϕ la viscosidad crece. Si se restringe la observación a la región de los valores con $\dot{\gamma} > 4\text{ s}^{-1}$, se observa que la tendencia de crecimiento de η en función de la concentración es exponencial, lo que indica una fuerte dependencia entre estas variables. Por otro lado, a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, las tendencias son más complejas. En la región de bajas concentraciones y velocidades de corte, la viscosidad permanece relativamente constante, es decir, con un comportamiento de tipo Newtoniano. Sin embargo, en el mismo rango de $\dot{\gamma}$ la viscosidad con la concentración. Por el contrario, para $\dot{\gamma} > 1\text{ s}^{-1}$, la viscosidad decae con el aumento de las velocidades de corte. En cambio, cuando se examina la dependencia con la concentración, la viscosidad adopta una forma similar a un

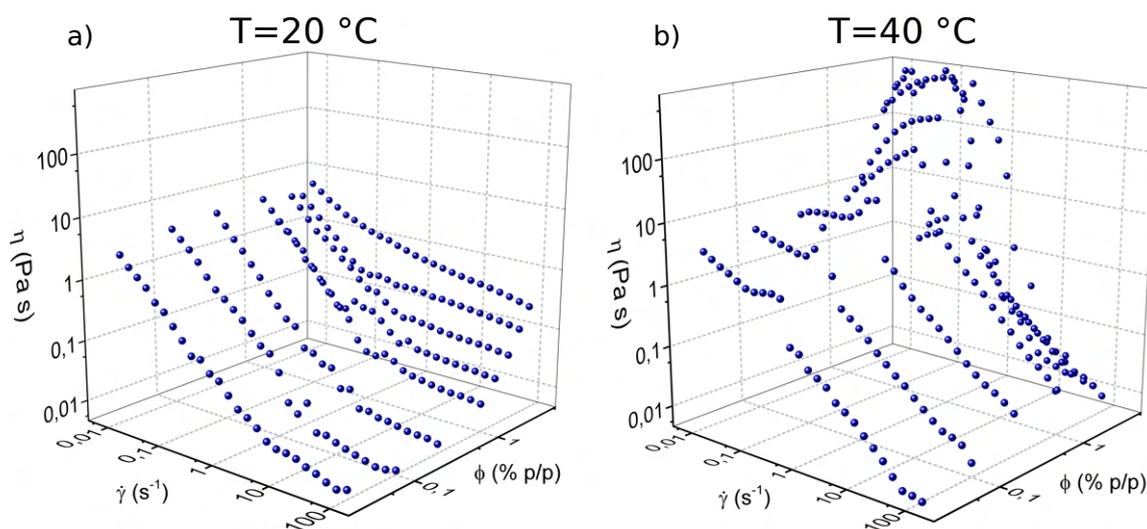


Figura 3.6: Viscosidad (η) vs. velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) y concentración (ϕ) para soluciones de p-NIPAm medidas a: a) $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y b) $40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

pico. Este efecto usualmente se relaciona con la influencia de velocidades de corte altas sobre el proceso de gelación térmica, según lo reportado por Silva *et al.* [96].

El estudio detallado de la viscosidad como función de $\dot{\gamma}$, se llevó a cabo en la región de $\dot{\gamma} > 4 \text{ s}^{-1}$, para la cual existe una relación de ley de potencias entre las variables. Como se mencionó anteriormente, en esta región se pueden obtener las relaciones de η propuestas por el modelo de Ostwald-de Waele (Ec. 3.2) que involucra a los parámetros K y n [94,95].

La Fig. 3.7 muestra los valores experimentales de η versus $\dot{\gamma}$ y los ajustes obtenidos mediante el modelo de Ostwald-de Waele. En la Fig. 3.7.a se comparan los valores obtenidos para $\phi=1 \text{ \% p/p}$ en ambas temperaturas; mientras que la Fig. 3.7.b y la Fig. 3.7.c muestran los valores obtenidos para las diferentes concentraciones a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y $40 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente.

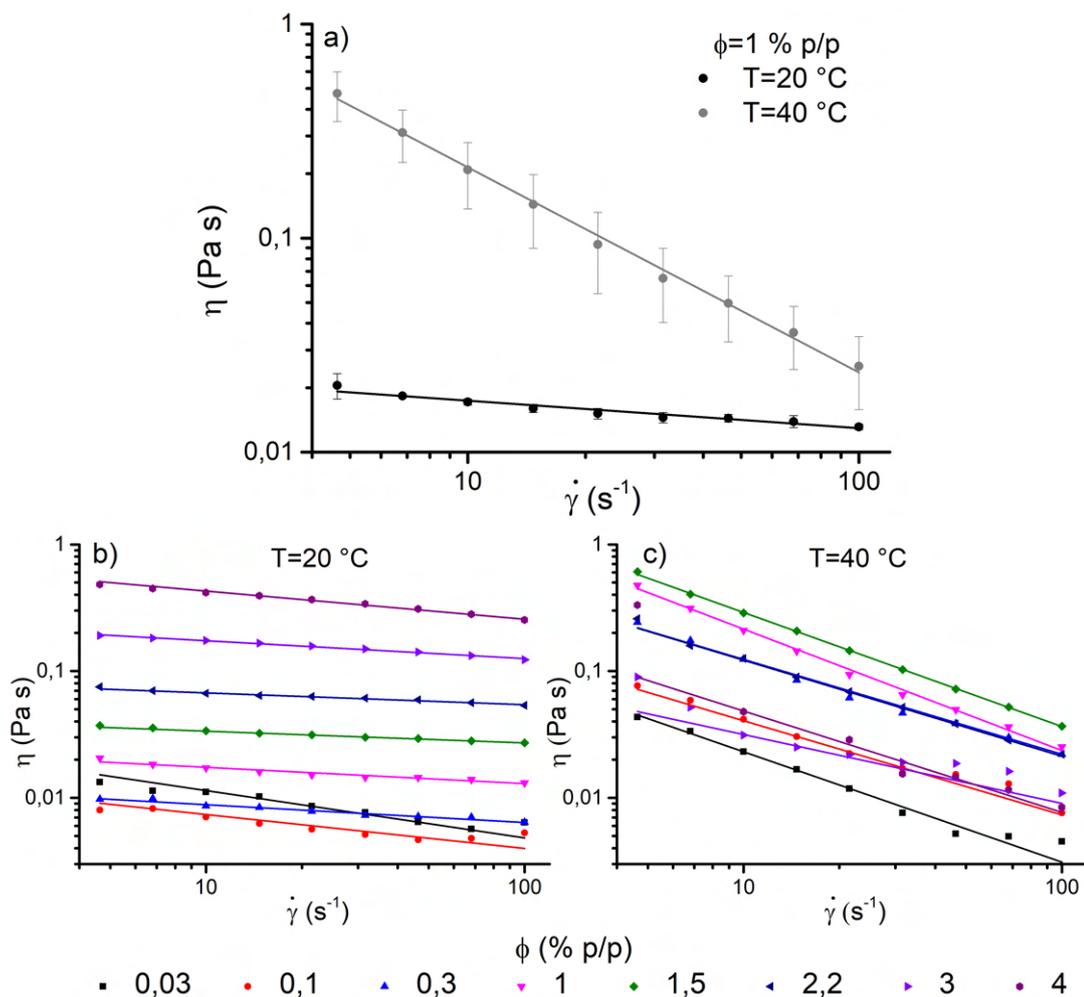


Figura 3.7: Viscosidad (η) vs. velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) para soluciones de p-NIPAm. a) $\phi = 1 \text{ \% p/p}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y $40 \text{ }^\circ\text{C}$, b) diferentes concentraciones a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, c) diferentes concentraciones a $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Los gráficos indican una marcada dependencia entre la pendiente de la recta, es decir entre el parámetro n , y la temperatura de la solución de p-NIPAm. Su valor, podría estar asociado

a una función dependiente de la diferencia entre la temperatura de la solución y la LCST, de manera tal que $n = n(T - T_c)$. Para obtener una estimación de la función se debería completar el estudio haciendo un barrido en temperatura. Por otro lado, n no muestra grandes dispersiones al variar la concentración.

El índice de comportamiento de flujo n para ambas temperaturas se obtuvo a partir del promedio sobre todas las concentraciones, los valores resultantes son $n^{T20} = 0,82 \pm 0,09$ y $n^{T40} = 0,21 \pm 0,07$. En este sentido, la variación indica un cambio en el comportamiento viscoelástico de la solución, que transita desde un comportamiento casi Newtoniano a 20 °C hacia una viscosidad pseudoplástica plena a 40 °C [97, 98]. El efecto molecular de esta dependencia estaría ligado con la manifestación hidrofóbica de las interacciones del p-NIPAm a 40 °C. Por otro lado el parámetro K presenta una dependencia con la concentración de polímero en la solución, afectando como un factor de escala a la viscosidad. Esta relación va a ser implícitamente analizada mediante el estudio de la dependencia de la viscosidad con la concentración.

Al estudiar η en función de ϕ (a $\dot{\gamma}=\text{cte}$) se encontraron algunos comportamientos interesantes, los cuales se exhiben en la Fig. 3.8 ((a) 20 °C y (b) 40 °C con $\dot{\gamma}=68,1 \text{ s}^{-1}$). Como se mencionó anteriormente, a temperaturas bajas la viscosidad crece exponencialmente al aumentar la concentración de polímero en la solución, mientras que por encima de la LCST, η toma la forma de un pico. A partir de esto, los datos fueron ajustados mediante una función exponencial (Ec. 3.3) y una función gaussiana (Ec. 3.4) para las soluciones a 20 °C y 40 °C, respectivamente. Las expresiones matemáticas para estas funciones son:

$$\eta(\phi) = b_1 \times e^{b_2 \phi} \quad (3.3)$$

$$\eta(\phi) = g_1 e^{-\frac{(\phi-g_2)^2}{2 g_3^2}} \quad (3.4)$$

donde b_i y g_i son los parámetros de ajuste.

A pesar de que las funciones anteriores producen un buen ajuste, no proveen suficiente flexibilidad para describir todas las muestras en las diferentes condiciones de estudio. En este sentido, también se pudo observar que las soluciones p-NIPAm presentan una dependencia cuadrática en ambas condiciones de temperatura y a bajas concentraciones, es decir, cuando el sistema está diluido ($\phi < 2\% \text{ p/p}$). En la Fig. 3.9 se muestran los respectivos ajustes, y a continuación la expresión para la función cuadrática:

$$\eta(\phi) = c_1 + c_2 \phi + c_3 \phi^2 \quad (3.5)$$

donde c_i son los parámetros de ajuste. En la tabla 3.5 se resumen los valores obtenidos para los parámetros de ajuste para ambas temperaturas.

En la Fig. 3.8.a, se observa que la viscosidad presenta un crecimiento exponencial. No obs-

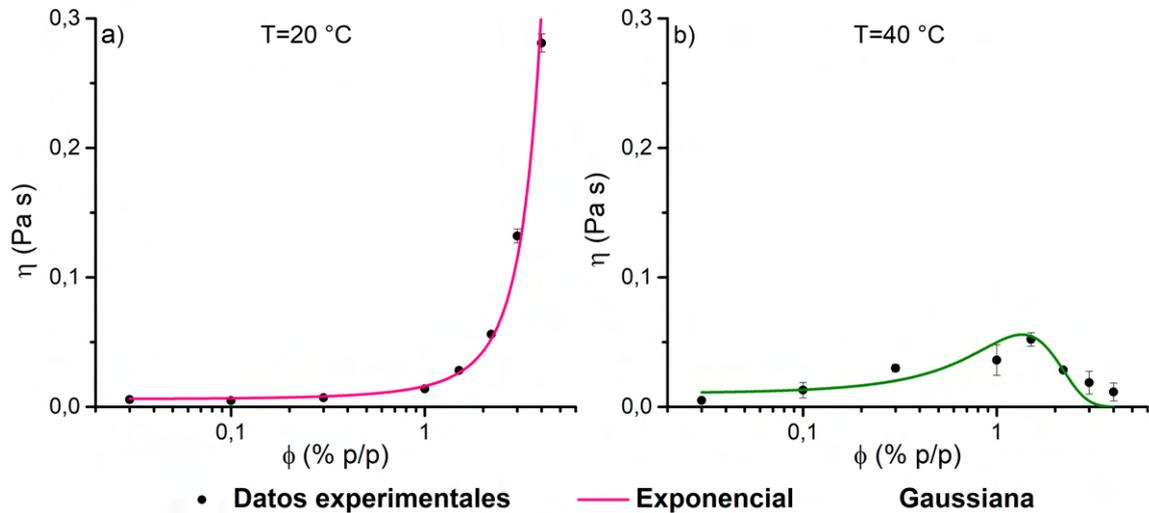


Figura 3.8: Viscosidad (η) vs. concentración (ϕ) para *p*-NIPAm medido a $\dot{\gamma} = 68,1 \text{ s}^{-1}$ y a: a) $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y b) $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

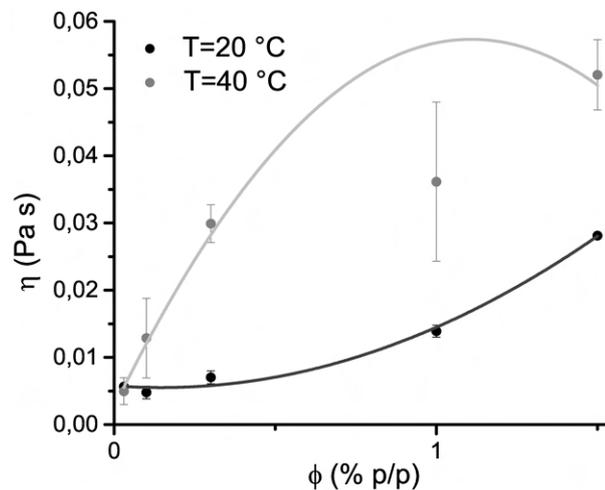


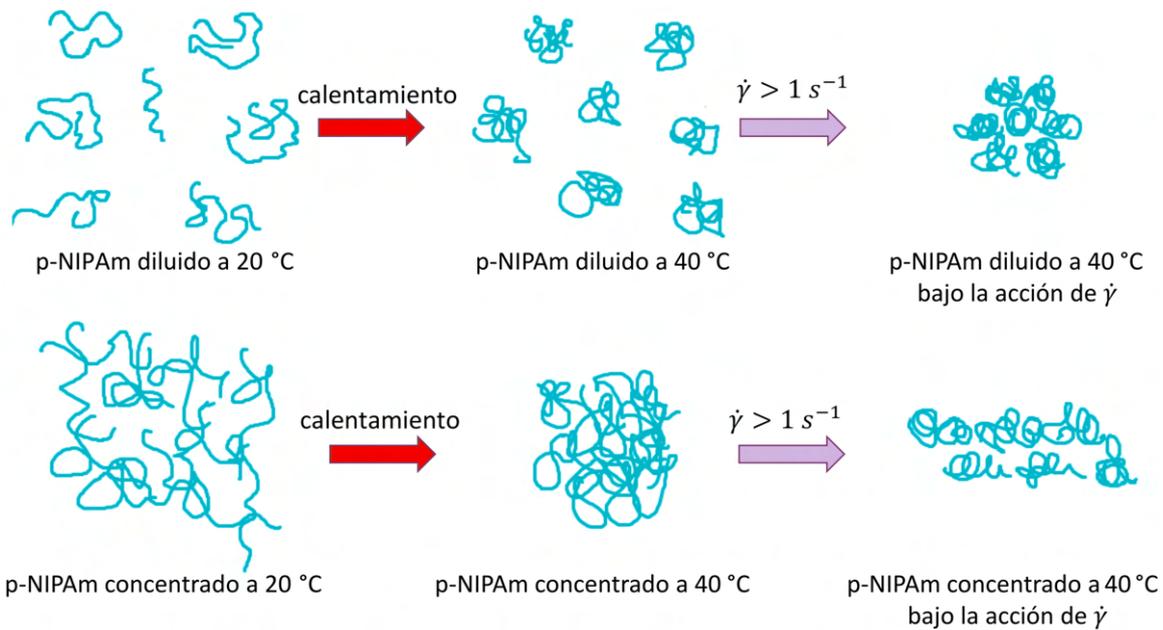
Figura 3.9: Viscosidad (η) vs. concentración (ϕ) para *p*-NIPAm en el régimen diluido medido a $\dot{\gamma} = 68,1 \text{ s}^{-1}$ y a: $20 \text{ }^\circ\text{C}$ (negro) y $40 \text{ }^\circ\text{C}$ (gris).

tante, recién para concentraciones mayores a $1 \text{ } \%$ p/p, se separa considerablemente de la línea de base, lo que indica que la solución polimérica pasa de estar en un estado diluido a uno concentrado [99]. En este último, las cadenas de polímero empiezan a interactuar entre ellas, lo que lleva a la formación de una estructura más rígida con mayor viscosidad [100]. Por el contrario, a temperaturas por encima de la LCST (ver Fig. 3.8.b) el crecimiento de η se interrumpe y presenta un máximo a $\phi_c = 1,4 \pm 0,1 \text{ } \%$ p/p. Sin embargo, por debajo de ϕ_c , la velocidad de incremento inicial de la viscosidad es mayor, lo cual produce viscosidades superiores en comparación a iguales concentraciones estudiadas a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, como se aprecia en la Fig. 3.9. Después de alcanzar el máximo a ϕ_c , la viscosidad decrece a valores cercanos a los de la línea de base. Este efecto puede explicarse a partir de las interacciones intercadenas dentro de la solución;

Tabla 3.5: *Parámetros de ajuste para las Ec. 3.3, 3.4 y 3.5.*

T=20 °C				T=40 °C			
b_1	$0,01 \pm 0,01$	c_1	$0,01 \pm 0,01$	g_0	$0,73 \pm 0,01$	c_1	$0,00 \pm 0,01$
b_2	$1,02 \pm 0,01$	c_2	$-0,00 \pm 0,01$	g_1	$0,06 \pm 0,01$	c_2	$0,10 \pm 0,01$
-	-	c_3	$0,02 \pm 0,01$	g_2	$1,35 \pm 0,01$	c_3	$-0,05 \pm 0,01$
r^2	0,982	r^2	0,998	r^2	0,711	r^2	0,932

para $\phi < \phi_c$, las cadenas de polímero están suficientemente separadas y la transición de fase de ovillos moleculares libres a globulares colapsados ocurre independientemente. El incremento en la viscosidad en este caso se debe a la agregación de las cadenas colapsadas causadas por efecto de las velocidades de corte altas [95]. Sin embargo, para $\phi > \phi_c$, cuando se incrementa la hidrofobicidad, las cadenas interactúan entre ellas formando *clusters* de mayor tamaño. Luego, las velocidades de corte altas rompen estos *clusters* impidiendo la gelación térmica [96, 99], y como consecuencia decae la viscosidad. Una representación esquemática de lo que sucede con la conformación estructural de las cadenas de *p*-NIPAm bajo el efecto de la velocidad de corte a ambas temperaturas se muestra en la Fig. 3.10.

**Figura 3.10:** *Conformación de las cadenas de p-NIPAm en estado diluido y concentrado, bajo la acción de $\dot{\gamma}$ a 20 °C y 40 °C.*

Con el objetivo de obtener herramientas que sean de utilidad para analizar los copolímeros, se estudió el sistema bajo régimen diluido ($\phi \leq 1,5\% \text{p/p}$) y se aproximó el comportamiento viscoelástico en ambas temperaturas usando la Ec. 3.5. La pendiente inicial, dada por $\partial\eta(\phi=0)/\partial\phi = c_2$ (obtenida de Ec. 3.5), es mayor a 40 °C lo cual produce η mayores a concentraciones bajas, tal como se explicó anteriormente. Además, la derivada segunda respecto de

la concentración ($\partial^2 \eta / \partial \phi^2 = 2c_3$) indica que la función $\eta(\phi)$ presenta una concavidad positiva a 20 °C y valores negativos para 40 °C. Tales resultados indican que la viscosidad puede exhibir un crecimiento continuo o presentar un máximo, respectivamente.

El estudio detallado de las dependencias individuales de η con ϕ y $\dot{\gamma}$, permitió proponer una función $\eta = \eta(\phi, \dot{\gamma})$ para $\dot{\gamma} > 4 \text{ s}^{-1}$. En este sentido, las expresiones reflejan de forma condensada el comportamiento viscoelástico de soluciones de p-NIPAm en una superficie de dependencia en velocidades de corte y concentraciones. Las expresiones propuestas para 20 °C y 40 °C están representadas por las siguientes ecuaciones:

$$\eta^{T20}(\phi, \dot{\gamma}) = (b_1 e^{b_2 \phi}) \dot{\gamma}^{n-1} \quad (3.6)$$

$$\eta^{T40}(\phi, \dot{\gamma}) = (g_1 e^{-\frac{(\phi-g_2)^2}{g_0^2}}) \dot{\gamma}^{n-1} \quad (3.7)$$

donde b_i , g_i , y n son parámetros a ajustar. La Fig. 3.11 muestra las superficies de ajuste a 20 °C y 40 °C usando las Ec. 3.6 y Ec. 3.7, respectivamente. Los valores obtenidos para los diferentes parámetros se encuentran en la Tabla 3.6.

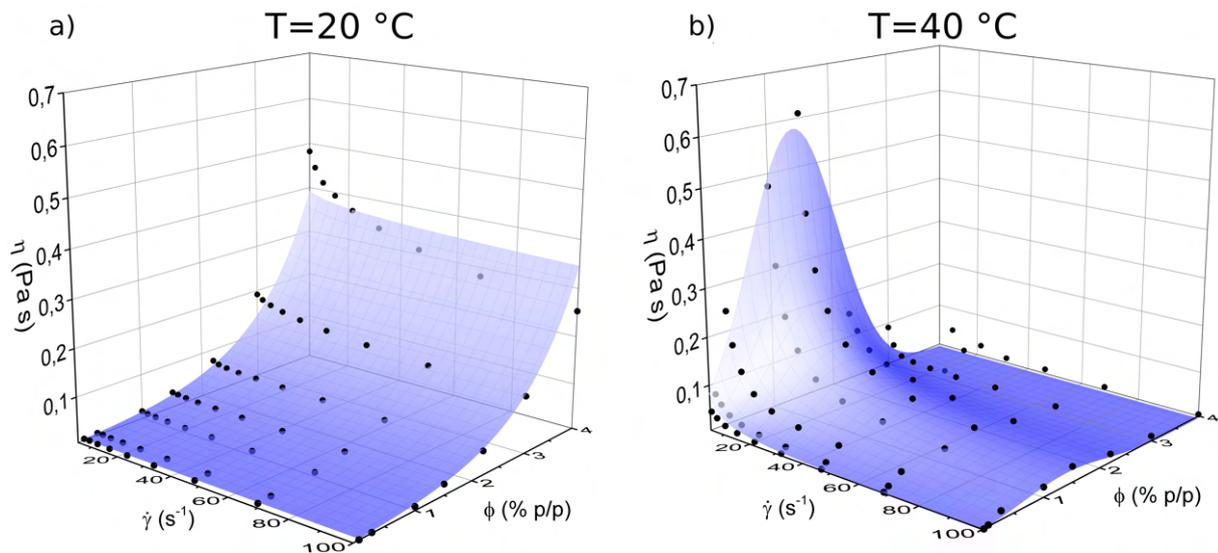


Figura 3.11: Superficies de ajuste de la viscosidad determinadas a diferentes temperaturas: a) 20 °C y b) 40 °C.

Si se comparan las dos expresiones propuestas, se observa que ambas guardan una relación de ley de potencias con la velocidad de corte, y de tipo exponencial respecto a la concentración de polímero en la solución. La relación cuadrática en el exponente en la Ec. 3.7 indica una fuerte dependencia de la viscosidad con la concentración a temperaturas por arriba de la LCST relacionado con las interacciones intra- e inter-cadena que se producen con el cambio de fase. Por otro lado, al observar la superficie de viscosidades se aprecia con más énfasis el cambio de comportamiento viscoelástico cercano al Newtoniano con $n \approx 1$ para $T=20 \text{ °C}$ hacia uno

Tabla 3.6: *Parámetros de ajuste para las Ec. 3.6 y Ec. 3.7.*

Parámetro	T=20 °C	Parámetro	T=40 °C
n	0,96±0,01	n	0,03±0,01
b_1	0,01±0,01	g_0	1,01±0,01
b_2	1,02±0,01	g_1	2,57±0,01
-	-	g_2	1,41±0,01
r^2	0,996	r^2	0,963

pseudoplástico con $n \approx 0$ a T=40 °C, marcando una relación de η inversamente proporcional a $\dot{\gamma}$.

Por último, para comprobar que las expresiones de la viscosidad poseen un poder predictivo adecuado, fueron utilizadas para estimar la concentración de las soluciones de p-NIPAm. Es decir, a partir de los valores experimentales de la viscosidad, se calculó la concentración de polímero en solución. La Tabla 3.7 muestra la información obtenida: la concentración calculada (ϕ_{calc}) y el error porcentual (E%) ($|\phi_{exp} - \phi_{calc}|/\phi_{exp}$). A 20 °C, la mayoría de los valores obtenidos muestran un error porcentual por debajo del 10%. Mientras que, a 40 °C, el error porcentual de los resultados es del orden del 15%, con excepción de la concentración $\phi = 1,5$ %p/p. Esta diferencia puede ser debida a la cercanía a la concentración crítica ϕ_c . Si bien se analizó la concentración 0,03 %p/p, el valor 0,1 %p/p fue el mínimo capaz de diferenciarse de la línea de base.

Tabla 3.7: *Estimación de las concentraciones del p-NIPAm a partir del modelo propuesto.*

ϕ_{exp}	T=20 °C		T=40 °C	
	ϕ_{calc}	E %	ϕ_{calc}	E %
0,10	0,10	0 %	0,09	10 %
0,30	0,21	30 %	0,26	13 %
1,00	0,92	8 %	1,15	15 %
1,50	1,54	3 %	2,32	54 %
2,20	2,22	1 %	2,44	11 %
3,00	3,12	4 %	3,48	16 %
4,00	3,80	5 %	3,62	10 %

p-AAc

Para estudiar los comportamientos viscoelásticos de las soluciones de p-AAc se siguió un procedimiento similar al utilizado en las soluciones de p-NIPAm. En este caso las condiciones experimentales seleccionadas para preparar las soluciones fueron en solución acuosa, con un pH=3,2 y en un *buffer* de fosfato de sodio con pH=7,2. Estas condiciones permiten estar por debajo y por encima del pK_a , punto donde ocurre la transición conformacional del p-AAc.

La Fig. 3.12 muestra los valores de la viscosidad en función de la concentración y la velocidad de corte. Las tendencias globales son similares a las observadas en la sección anterior para las soluciones de p-NIPAm, esto significa que η decrece con $\dot{\gamma}$ e incrementa su valor con ϕ .

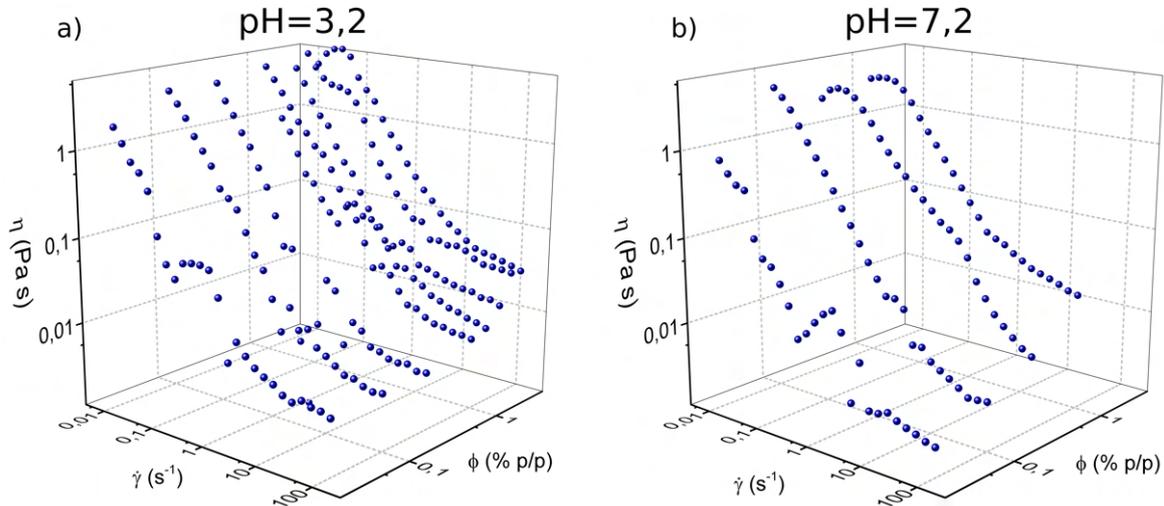


Figura 3.12: Viscosidad (η) vs. velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) y concentración (ϕ) para soluciones de p-AAc medidas a: a) pH 3,2 y b) pH 7,2.

Siguiendo un procedimiento similar al anterior, se realizó el análisis de la relación de la viscosidad en función de la velocidad de corte en la región que sigue una relación de ley de potencias, es decir para $\dot{\gamma} > 4 \text{ s}^{-1}$. La Fig. 3.13 muestra los gráficos η versus $\dot{\gamma}$, tanto los valores experimentales como los ajustes mediante el modelo de Ostwald-de Waele (Ec. 3.2). En la Fig. 3.13.a se comparan las gráficas para $\phi = 1 \text{ \% p/p}$; nótese que la variación de la pendiente de la recta, relacionada con el índice de comportamiento de flujo n , es muy leve entre ambos pH. Sin embargo, al comparar sobre todas las concentraciones (Fig. 3.13 b y c) se observa que a pH=7,2, n presenta una mayor dispersión, probablemente producto de las interacciones electrostáticas entre cadenas. Es probable que este fenómeno pueda ser analizado preparando soluciones con diferentes fuerzas iónicas. Los valores encontrados a partir del promedio sobre todas las concentraciones son $n^{\text{pH}3,2} = 0,8 \pm 0,1$ y $n^{\text{pH}7,2} = 0,7 \pm 0,1$. Si bien en ambos casos $n < 1$, lo que indica un comportamiento pseudoplástico, estos valores están relativamente cercanos a 1, por lo que no se observa una fuerte dependencia de la viscosidad con la velocidad de corte.

Por otra parte, se estudió la dependencia de η con ϕ , manteniendo $\dot{\gamma}$ constante. En la Fig. 3.14 se muestran los datos de viscosidad versus concentración medidos a $\dot{\gamma} = 68,1 \text{ s}^{-1}$ para ambas condiciones de pH. En este caso, la dependencia $\eta = \eta(\phi)$ en ambas soluciones responde a una función cuadrática, tal como lo hacen las soluciones de p-NIPAm en el régimen diluido. Los ajustes mediante la Ec. 3.5 acompañan a los datos experimentales en la Fig. 3.14, y los valores de los parámetros se muestran en la Tabla 3.8.

Los valores de la viscosidad en las soluciones con pH=3,2 se mantienen cerca de la línea de

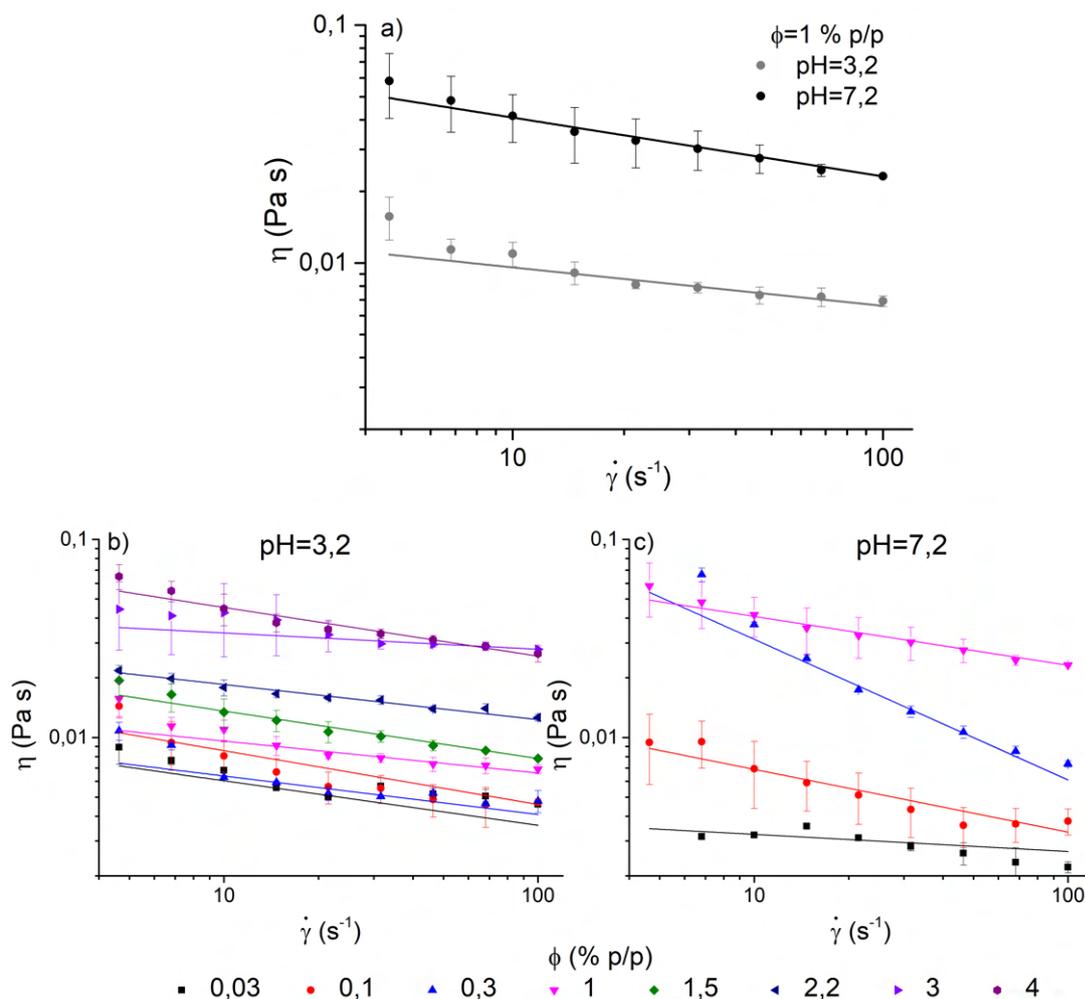


Figura 3.13: Viscosidad (η) vs. velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) para mediciones de p-AAc. a) $\phi = 1\%$ p/p a pH=3,2 y pH=7,2, b) diferentes concentraciones a pH=3,2, c) diferentes concentraciones a pH=7,2.

base hasta concentraciones cercanas a $\phi = 1\%$ p/p. Para valores mayores, la viscosidad presenta un marcado incremento indicando que el sistema transita de un estado diluido a uno concentrado. Por otra parte, a pH=7,2 la tasa de incremento inicial de la viscosidad es mayor. Como consecuencia, los valores de la viscosidad a concentraciones intermedias son mayores que los obtenidos a pH bajos. Este efecto ha sido reportado anteriormente estableciendo que la viscosidad de soluciones de p-AAc aumenta a pH más básicos hasta alcanzar una meseta en un valor crítico de pH, por arriba de su pK_a [76, 101, 102]. El fenómeno está relacionado con el proceso de ionización de los grupos carboxilos [101, 102]; en consecuencia, las fuerzas de repulsión electrostáticas entre los grupos COO^- ionizados expanden las cadenas de p-AAc. Las cadenas expandidas toman forma de “cilindros” causando un incremento en la viscosidad (ver Fig. 3.15) [101, 103]. Sin embargo, el análisis matemático muestra que la función viscosidad tiene una concavidad negativa, lo cual indica la existencia de un máximo de viscosidad en el límite

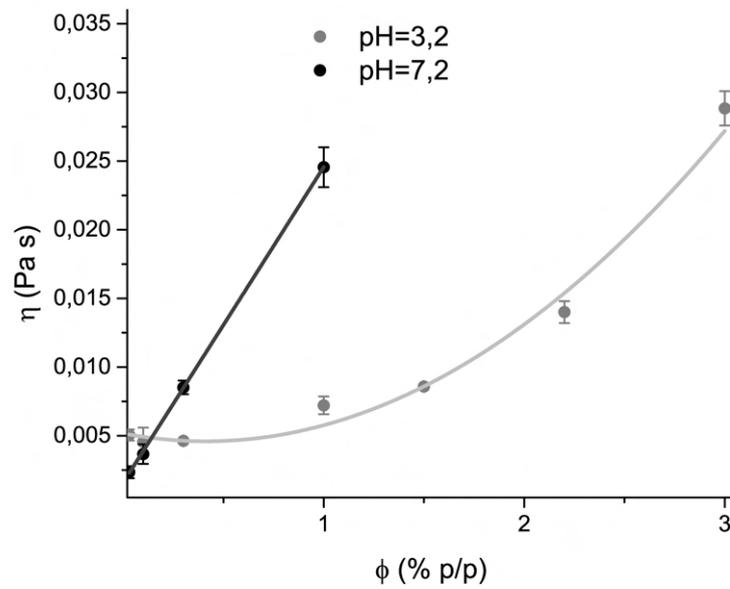


Figura 3.14: Viscosidad (η) vs. concentración (ϕ) para p-AAc medido a $\dot{\gamma} = 68,1 \text{ s}^{-1}$. Gris: pH=3,2 y negro: pH=7,2.

Tabla 3.8: Parámetros de ajuste de la función cuadrática para las muestras de p-AAc.

Parámetro	pH=3,2	pH=7,2
c_1	$0,0050 \pm 0,0005$	$0,0020 \pm 0,0005$
c_2	$0,0030 \pm 0,0005$	$0,0310 \pm 0,0005$
c_3	$0,0030 \pm 0,0005$	$-0,0040 \pm 0,0005$
r^2	0,988	0,999

de dilución del sistema y de esta manera para concentraciones más altas el polímero precipita y no es posible conseguir una solución homogénea.

Nuevamente, a partir del minucioso estudio llevado a cabo, se pudo obtener la dependencia $\eta = \eta(\phi, \dot{\gamma})$, la cual permite determinar el comportamiento viscoelástico de las soluciones de p-AAc en dos estados diferentes de la cadena polimérica, en forma de ovillo o “cilíndrica”. La función que describe la viscosidad en ambos estados está dada por:

$$\eta(\phi, \dot{\gamma}) = (c_1 + c_2 \phi + c_3 \phi^2) \dot{\gamma}^{n-1} \quad (3.8)$$

donde c_i son los parámetros de ajuste. Los resultados experimentales con los ajustes obtenidos empleando la Ec. 3.8 se muestran en la Fig. 3.16. Además, los valores de los parámetros de ajuste se resumen en la Tabla 3.9.

Matemáticamente, el comportamiento viscoelástico de las soluciones de p-AAc a pH 3,2 y 7,2 presenta una dependencia cuadrática con la concentración de polímero en solución y una relación de ley de potencia con la velocidad de corte. La pendiente inicial ($\partial\eta(\phi = 0)/\partial\phi$) indica que la velocidad crece en mayor proporción a concentraciones bajas para pH=7,2. Sin

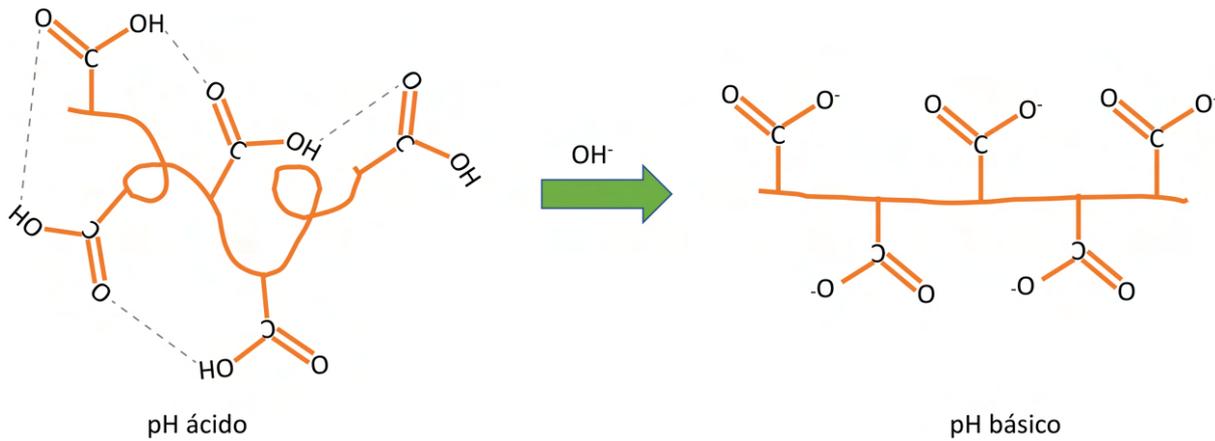


Figura 3.15: Conformación de las cadenas de *p-AAc* en medio ácido y básico. Las líneas punteadas representan enlaces puente hidrógeno.

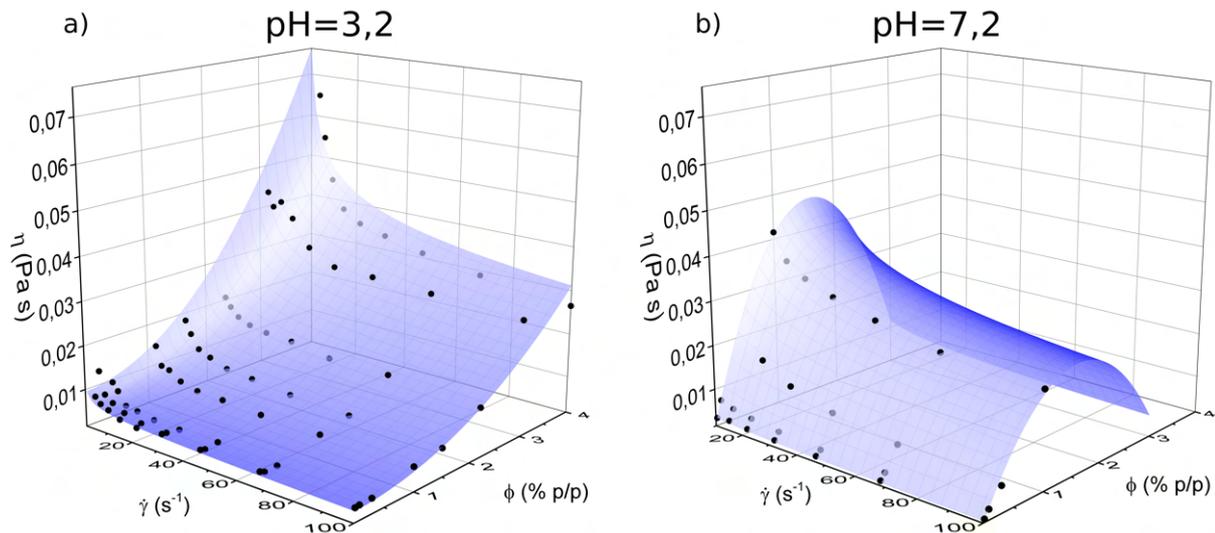


Figura 3.16: Superficies de ajuste de la viscosidad a: a) $pH=3,2$ y b) $pH=7,2$.

embargo, la concavidad negativa en la función causa un pico relacionado con una concentración crítica $\phi_c = 1,6 \pm 0,1$ %p/p. Por el contrario, a $pH=3,2$, la concavidad positiva respecto a la concentración predice un crecimiento sostenido de la viscosidad. Asimismo, el valor de n toma valores indistinguibles dentro del error experimental para ambas condiciones lo que indica la dependencia de la viscosidad con la velocidad de corte sea similar para distintos valores de pH.

Por último, se empleó la Ec 3.8 para predecir la concentración de polímero en las soluciones de *p-AAc*, usando valores experimentales de la viscosidad. La Tabla 3.10 muestra las concentraciones calculadas ϕ_{calc} y el error porcentual (E%) ($|\phi_{exp} - \phi_{calc}|/\phi_{exp}$). Los resultados muestran un error porcentual menor al 20% en la mayoría de los casos.

Tabla 3.9: *Parámetros de ajuste correspondientes a la Ec. 3.8.*

Parámetro	pH=3,2	pH=7,2
c_1	0,009±0,001	0,003±0,001
c_2	0,001±0,001	0,107±0,001
c_3	0,004±0,001	-0,034±0,001
n	0,81±0,05	0,73±0,0015
r^2	0,934	0,992

Tabla 3.10: *Estimación de las concentraciones a partir del modelo propuesto de p-AAc.*

ϕ_{exp}	pH=3,2		pH=7,2	
	ϕ_{calc}	E %	ϕ_{calc}	E %
0,10	0,07	30 %	0,09	10 %
0,30	0,29	3 %	0,37	23 %
1,00	1,15	15 %	1,10	10 %
1,50	1,49	1 %	-	-
2,20	2,14	3 %	-	-
3,00	3,67	22 %	-	-
4,00	4,11	3 %	-	-

p-NIPAm-co-AAc

A partir del análisis y resultados previos, es posible determinar los comportamientos viscoelásticos relevantes en los cuales enfocar el estudio de las muestras copoliméricas. En ambos homopolímeros se encontraron similitudes: cuando las cadenas de polímero se encuentran en estado ovillado (p-NIPAm a 20 °C y p-AAc a pH=3,2), la viscosidad se incrementa al aumentar la concentración de polímero en la solución. Sin embargo, cuando ocurre la transición conformacional de la cadena hacia formas menos flexibles (globular colapsada para p-NIPAm o “cilíndrica” para p-AAc) la viscosidad es mayor a bajas concentraciones hasta alcanzar un máximo a una concentración crítica dada, cercana a la concentración de transición de un estado diluido a uno concentrado. Luego de este máximo, la viscosidad decae hasta valores cercanos a la línea de base [95, 99]. Estos efectos sugieren que la viscosidad de una solución polimérica diluida se incrementa cuando las cadenas de polímeros toman conformaciones de menos movilidad individual.

Por otro lado, durante el análisis matemático, se encontró que el comportamiento anterior puede ser evaluado mediante la observación del cambio de concavidad en el ajuste de la función cuadrática. En este sentido el análisis de la derivada segunda de la viscosidad respecto a la concentración brinda una herramienta para analizar la respuesta de los polímeros frente a diferentes estímulos, en este contexto, frente a variaciones de pH y temperatura. Con base a esto, se estudiaron las propiedades de p-NIPAm-co-AAc.

Efectos de la temperatura sobre las propiedades de los copolímeros

Inicialmente, se estudió cómo afecta la presencia de diferentes proporciones de AAc a las propiedades viscoelásticas con respuesta térmica. En una primera instancia, se analizó la variación de la viscosidad en función de la concentración de los copolímeros, comparando el caso análogo de p-NIPAm. La Fig. 3.17 representa la viscosidad en función de la concentración para p-NIPAm y los copolímeros estudiados a $\dot{\gamma} = 68,1 \text{ s}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Para temperaturas por debajo de la LCST (Fig. 3.17.a) todas las muestras exhiben un comportamiento similar, la viscosidad aumenta con la concentración; más aún, también se observa que la tasa de crecimiento aumenta. Por el contrario, a temperaturas superiores la tendencia cambia, las muestras con mayor cantidad de unidades repetitivas de NIPAm presentan un cambio de concavidad, esto representa el comportamiento hidrofóbico característico de los monómeros termosensibles, el cual es notablemente intenso en el homopolímero y decae por la presencia de grupos carboxílicos.

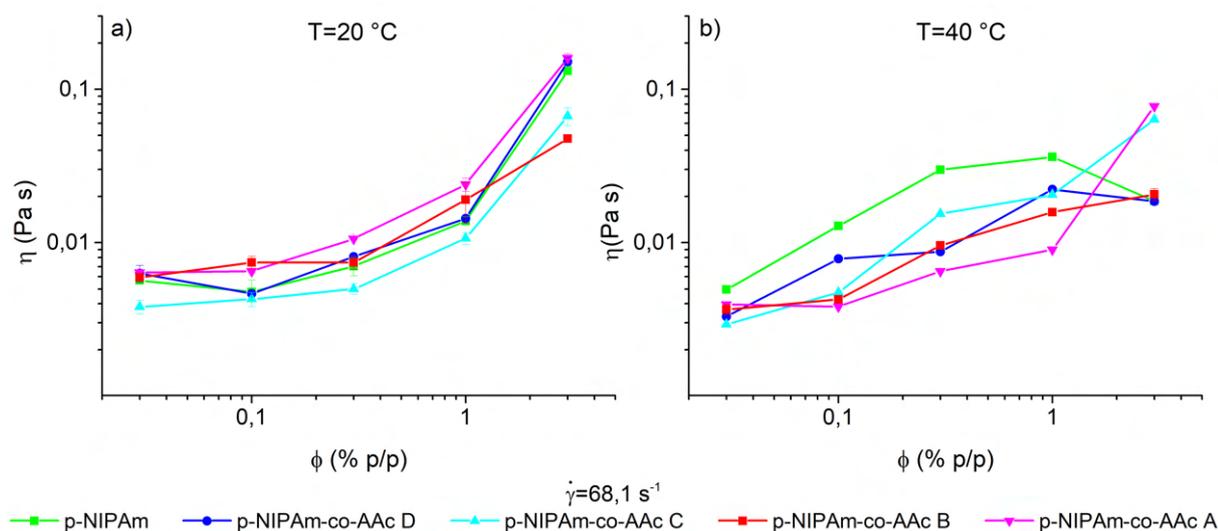


Figura 3.17: Viscosidad vs. concentración para p-NIPAm y copolímeros: a) $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y b) $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Las líneas que unen los puntos se han introducido con el fin de ayudar a la visualización.

Por otro lado, en el estudio del homopolímero de p-NIPAm, se observó que el índice de comportamiento de flujo n era afectado por el cambio de temperatura. Por lo tanto, el modelo de Ostwald-de Waele puede ser utilizado para analizar los efectos de la temperatura sobre la viscosidad como función de la velocidad de corte, mientras que el análisis por medio de la derivada segunda sirve para detectar cambios en función de la concentración. La Fig. 3.18 muestra ambos parámetros en función de la fracción molar de NIPAm presente en la muestra, los valores de n y $\partial^2\eta/\partial\phi^2$ son los promedios de los valores hallados para las diferentes concentraciones o velocidades de corte según corresponda.

En la Fig. 3.18.a se observa que el valor de n tiene una dependencia lineal con la fracción

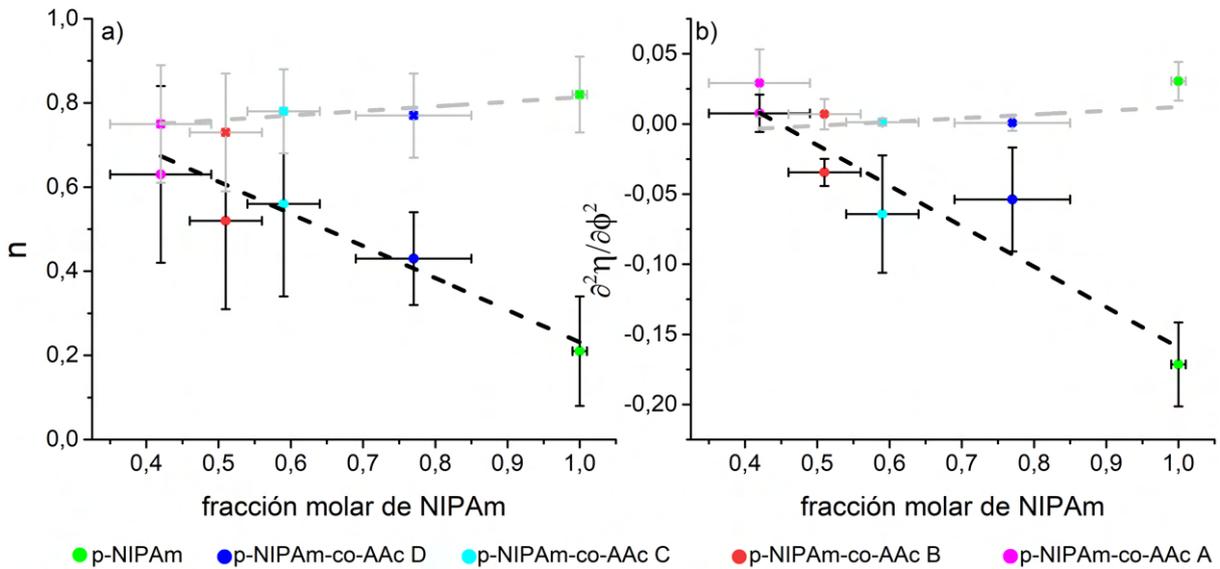


Figura 3.18: Efecto de la temperatura sobre diferentes parámetros de ajuste vs. fracción molar de p-NIPAm: a) n , b) $\partial^2\eta/\partial\phi^2$. Gris: 20 °C, negro 40 °C, y línea de trazos: línea de tendencia.

molar de p-NIPAm. Cuando las soluciones poliméricas son medidas a 20 °C, el valor se mantiene casi constante, mientras que a 40 °C, decrece al incrementar la fracción molar de NIPAm. En este sentido, por encima de la LCST, el comportamiento de los copolímeros se aleja del correspondiente a un fluido Newtoniano en presencia de altas cantidades de NIPAm, indicando una fuerte dependencia entre η y $\dot{\gamma}$. Por medio de una extrapolación hacia fracciones molares más bajas, se encuentra que la variación de n con la temperatura podría observarse a partir de una fracción molar mínima de NIPAm de $\sim 0,3$ M. Este efecto puede asociarse a temperaturas de transición mayores en los copolímeros provocadas por la presencia de unidades repetitivas de AAc en sus cadenas. Las fuerzas repulsivas entre grupos $-\text{COO}^-$ previenen la transición conformacional ovillo-globular [83, 104]. Es decir, que la LCST de los copolímeros es mayor a la $T_c = 32$ °C del p-NIPAm. Por lo tanto la diferencia $T - T_c$ es menor para los copolímeros al aproximarse su T_c a los 40 °C de la medición, lo cual permite presumir una dependencia de n con la diferencia entre la temperatura de la solución T y la temperatura crítica T_c . Para una mayor comprensión de este fenómeno, se deberían llevar a cabo estudios realizando barridos de temperatura para cada muestra.

Por otro lado, en la Fig. 3.18.b se observa que por debajo de la LCST (gris), los valores de la derivada segunda son positivos y cercanos a 0. Teniendo en cuenta que provienen de una expresión cuadrática, esto indica que η mantiene un crecimiento casi constante con ϕ en todas las muestras. A 40 °C (negro), el p-NIPAm-co-AAc A todavía exhibe un valor positivo de la derivada segunda, lo que significa que η se incrementará con ϕ incluso para altas concentraciones. Sin embargo, los otros copolímeros muestran valores negativos de esta variable, los cuales decrecen al aumentar la fracción molar de NIPAm. Por lo tanto, para estas muestras existe una

concentración crítica para la cual la viscosidad es máxima. Siguiendo el mismo razonamiento que para n , una extrapolación permite determinar la fracción molar mínima de NIPAm necesaria para producir un cambio detectable en la viscosidad y ver la respuesta térmica de la muestra, observando los cambios en la concavidad de la curva. Utilizando este método se encontró que las soluciones de p-NIPAm-co-AAc no pueden alcanzar una viscosidad máxima si la fracción molar de NIPAm es inferior a $0,46 \pm 0,02$. Para explicar este fenómeno se plantea una hipótesis asociada a la “rigidez” de las cadenas poliméricas cuando colapsan al pasar a un estado hidrofóbico. En los copolímeros, la presencia de unidades de AAc por un lado aumenta la temperatura de transición, y por otro deja secciones de cadena sin sufrir un colapso. En este sentido, los resultados son congruentes con una cadena con forma globular que disminuye el nivel de compactación y su cambio conformacional es menor, cuando presenta una menor fracción molar de NIPAm. Esta situación se esquematiza en la Fig. 3.19.

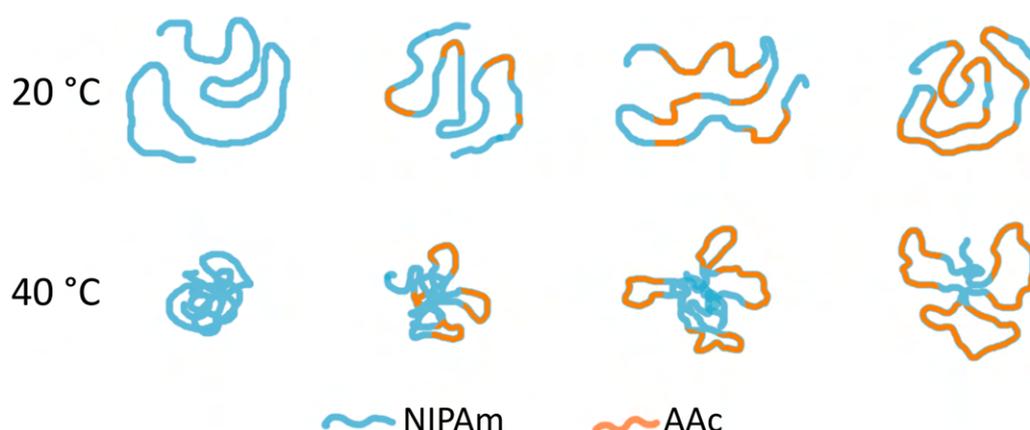


Figura 3.19: *Conformación de las cadenas de polímero 20 °C y 40 °C con diferentes proporciones NIPAm/AAc.*

Efectos del pH sobre las propiedades de los copolímeros

Siguiendo los mismos procedimientos llevados a cabo para determinar los efectos de la variación del pH sobre las propiedades viscoelásticas del p-AAc, se realizaron estudios reológicos de soluciones de los copolímeros p-NIPAm-co-AAc. La Fig. 3.20 muestra la viscosidad en función de la concentración de polímeros para el p-AAc y los copolímeros estudiados a pH=3,2 (a) y a pH=7,2 (b) a la misma frecuencia rotacional ($\dot{\gamma} = 68,1 \text{ s}^{-1}$). A pH ácido (Fig. 3.20.a) los grupos carboxílicos están protonados exhibiendo características neutras. Sin embargo, el homopolímero muestra una tendencia de mayor viscosidad comparada con el resto de los copolímeros. Además, todas las muestras exhiben cambios poco relevantes en la viscosidad cuando se incrementa la concentración. Por otro lado, en condición básica (Fig. 3.20.b), la viscosidad crece significativamente al aumentar la concentración de polímero en la muestra. En esta

condición, el efecto de repulsión electrostática de los grupos carboxilatos juega un rol importante. Sin embargo, el p-AAc, no presenta una viscosidad predominante, por el contrario, se superpone con las respuestas de los copolímeros; por otra parte, el p-NIPAm-co-AAc A exhibe viscosidades particularmente altas a bajas concentraciones. Estas diferencias observadas se pueden comparar con la variación viscosidad media a 20 °C y a 40 °C, donde este copolímero muestra una variación baja con respecto a los otros de la serie (ver Fig. 3.17). Esto indica que este polímero tiene una respuesta de temperatura débil en contraste con una respuesta de pH fuerte.

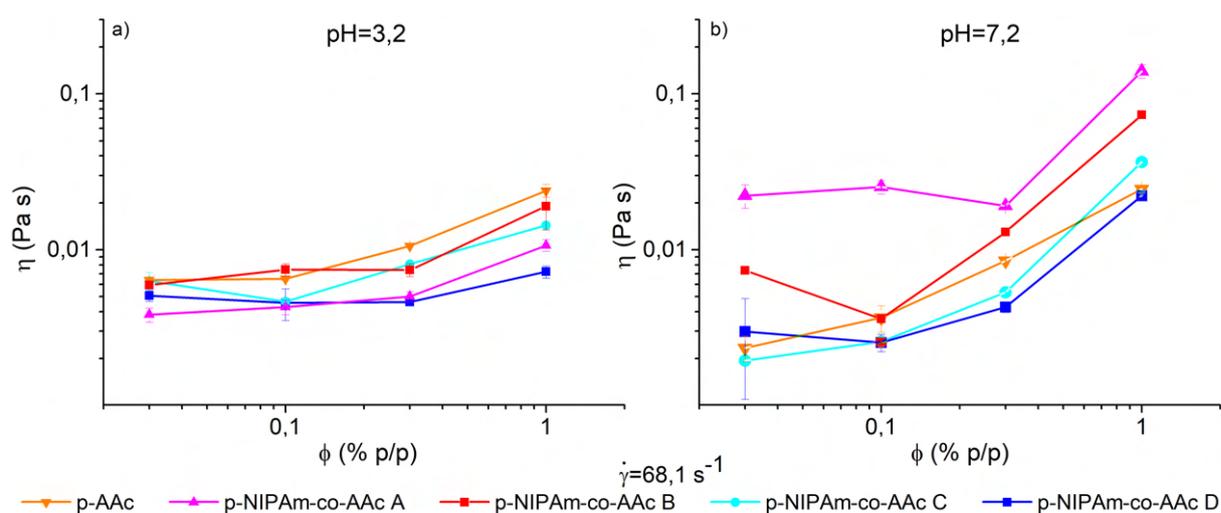


Figura 3.20: Viscosidad vs. concentración para p-AAc y copolímeros: a) pH=3,2 y b) pH=7,2. Las líneas que unen los puntos se han introducido con el fin de ayudar a la visualización.

Anteriormente, se encontró que la variación de pH produce un cambio en la concavidad de la curva de viscosidad en función de la concentración para soluciones de p-AAc. Por otro lado, también se encontró que la relación entre la viscosidad y la velocidad de corte no cambia significativamente, al contrario de lo observado en la transición térmica. Con base a estos resultados, se realizó un análisis equivalente al realizado para estudiar la respuesta térmica en los copolímeros, pero en las mismas condiciones de medición que el p-AAc. La Fig. 3.21 muestra los valores del índice de comportamiento de flujo n y $\partial^2\eta/\partial\phi^2$ en función de la fracción molar de NIPAm en ambas condiciones de pH. Los valores son calculados como el promedio sobre los obtenidos para cada concentración para n y el promedio tomando $\dot{\gamma} > 4 \text{ s}^{-1}$ en el caso de la derivada.

Los resultados indican que el parámetro de comportamiento de flujo a diferente pH, dado por el modelo de Ostwald-de Waele, no presenta una tendencia de variación apreciable con relación a la fracción molar de NIPAm. Solamente se observa una pequeña variación en el copolímero con una fracción molar de AAc mayor a 0,5. Sin embargo, la dispersión observada es muy grande, lo que excluye a este parámetro como un buen indicador de respuesta de pH sobre el

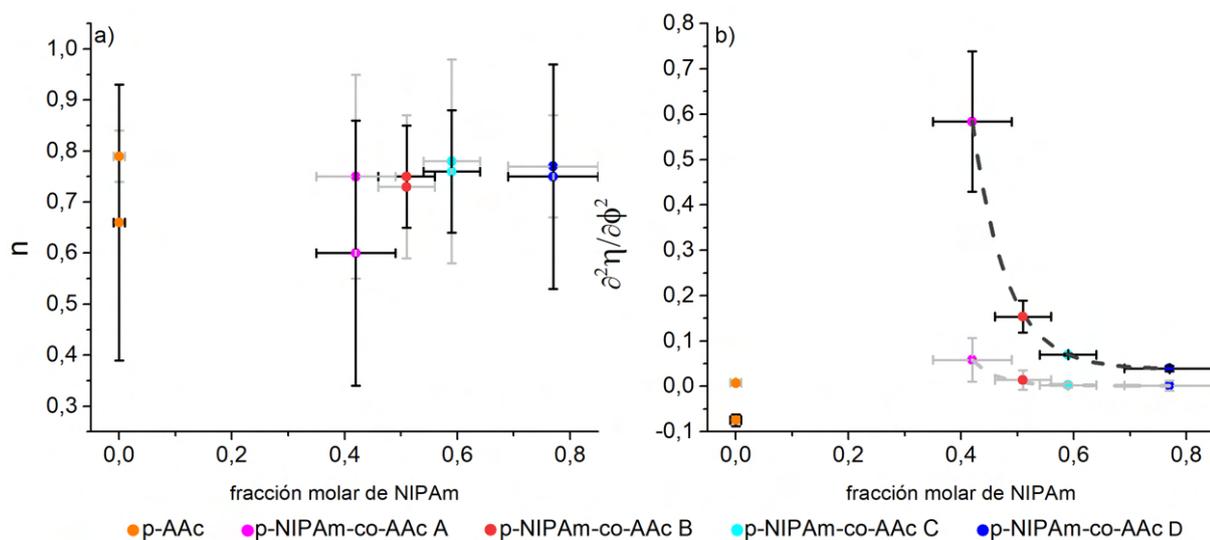


Figura 3.21: Efecto del pH sobre diferentes parámetros de ajuste vs. fracción molar de *p*-NIPAm: a) n , b) $\partial^2\eta/\partial\phi^2$. Gris: pH 3,2; negro pH 7,2; y línea de trazo: línea de tendencia.

p-NIPAm-co-AAc.

Por el contrario, la derivada segunda exhibe un claro cambio en su valor cuando el pH de la solución se modifica, como puede observarse en la Fig. 3.21.b. Para los copolímeros el valor de la derivada segunda muestra un decaimiento exponencial cuando el valor de la fracción molar de NIPAm se incrementa. Sin embargo, el homopolímero de *p*-AAc, rompe esta tendencia, mostrando una concavidad negativa a pH 7,2. La diferencia entre el comportamiento de *p*-AAc y los copolímeros podría estar relacionada con la formación de enlaces hidrógeno intracadenas entre los grupos carboxílicos de las unidades AAc y los grupos amidas presentes en las unidades de NIPAm [83].

Análisis de la respuesta dual de los copolímeros

Los resultados exhibidos anteriormente muestran que el índice de comportamiento de flujo, provisto por el modelo de Ostwald-de Weale, es un método efectivo a la hora de analizar la termosensibilidad de los copolímeros. Sin embargo, no resulta eficiente para evaluar la sensibilidad a variaciones de pH. Por otro lado, los resultados provistos por el método de la derivada segunda de la viscosidad (DSV) indican que la misma exhibe una buena eficiencia para permitir estudiar los cambios producidos por variaciones de temperatura y pH.

Por lo tanto, para seleccionar el copolímero que exhiba una respuesta viscoelástica dual, se tomó como criterio la variación normalizada de derivada segunda de la viscosidad (Δ DSV) para cada intervalo estudiado de estímulo. La Fig. 3.22 muestra los valores normalizados de la Δ DSV como función de la fracción molar de NIPAm. El punto de intersección de ambas curvas ocurre a una fracción molar de NIPAm de $0,55\pm 0,02$, estimando así la proporción de

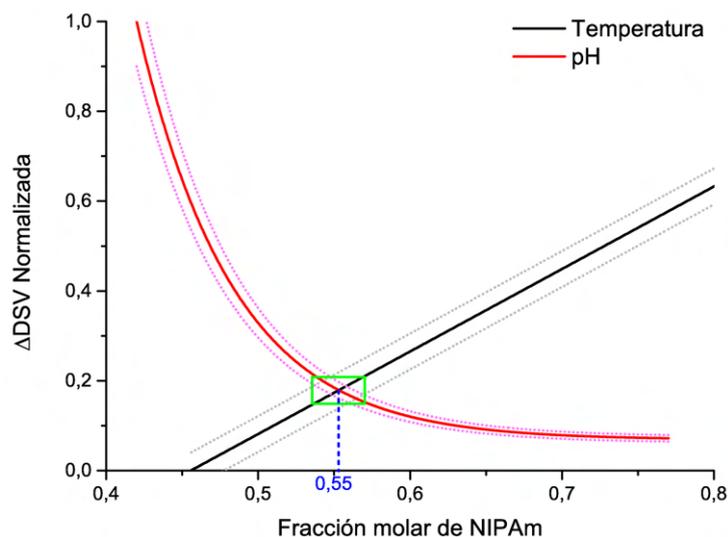


Figura 3.22: Variación de los valores de la derivada segunda frente a los cambios de temperatura y pH, normalizada al máximo valor. Las líneas punteadas representan las bandas de confianza y el recuadro verde la región de confianza.

NIPAm/AAc que debe poseer el copolímero con la mejor respuesta dual alcanzable. Por otro lado, el gráfico manifiesta la necesidad de una gran cantidad de unidades termosensibles para exhibir una respuesta térmica, y que una pequeña proporción de unidades iónicas es suficiente para suprimirla [82, 105]. Al contrario, la respuesta al pH es detectable incluso con porciones pequeñas de unidades de AAc presentes en la muestra de copolímero, esto puede relacionarse con el largo alcance de las fuerzas electrostáticas de repulsión [104]. Por lo tanto, una adecuada selección de la proporción AAc/NIPAm, es un factor importante a la hora de tener en cuenta los requerimientos de la aplicación del material, teniendo un mayor cuidado a la hora de seleccionar la menor cantidad de unidades termosensibles para obtener una respuesta dual óptima.

3.3.4. Estudios de mezclas binarias

La posibilidad de combinar p-NIPAm y p-AAc toma gran relevancia a la hora de obtener *films* de mezclas binarias con características superiores a los preparados a partir de las componentes individuales. Sin embargo, Mano *et al.* [89] descubrieron que las mezclas de estos dos polímeros eran incapaces de formar *films* en las condiciones estudiadas. Desde un punto de vista sintético, la imposibilidad de éxito a partir de la mezcla de homopolímeros p-NIPAm y p-AAc deja abierta la posibilidad para analizar el comportamiento de mezclas de copolímeros que contienen diferentes proporciones de monómeros NIPAm y AAc. La incapacidad de formar soluciones estables no es probablemente solo una consecuencia de las fuertes interacciones entre los grupos amida y carbonilo; sino también, un efecto de los enlaces cooperativos que se producen cuando las cadenas largas (que contienen estos grupos funcionales) interactúan entre

sí. En este sentido, la distribución de monómeros en los copolímeros produce variaciones con respecto a los homopolímeros y es probable que los grupos amida y carbonilo funcionen como espaciadores entre ellos para controlar la interacción excesiva que induce la precipitación de la mezcla de p-NIPAm/p-AAc.

A partir de esto, se planteó la hipótesis de que los diferentes copolímeros p-NIPAm-co-AAc pueden dar lugar a mezclas con prácticamente la misma composición de grupos funcionales de las mezclas binarias de p-NIPAm y p-AAc, pero con diferentes propiedades a la hora de formar *films*. Siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.2.7, se elaboraron mezclas binarias a partir de los homopolímeros p-NIPAm, p-AAc y tres de sus copolímeros (A, C y D), resultando en 10 combinaciones posibles.

La mezcla de las soluciones de los homopolímeros p-NIPAm y p-AAc no resulta en una mezcla homogénea, sino que las cadenas de ambos polímeros interactúan entre ellas formando una estructura compacta que precipita. Este fenómeno ha sido observado previamente por otros autores, los cuales denominaron a la estructura complejo polimérico [84, 89]. Luego, al realizar las mezclas de p-AAc con los copolímeros C y D, los cuales presentan una composición con mayor proporción de unidades de NIPAm, también se observó la formación de complejos poliméricos. Este efecto se debe a que la presencia de largas cantidades de grupos isopropilos en las cadenas laterales de NIPAm promueven las interacciones hidrofóbicas con las cadenas de p-AAc lo que contribuye a la formación de estos complejos [84]. En contraste, la mezcla de p-AAc con p-NIPAm-co-AAc A forma una solución homogénea y el complejo polimérico no se hace presente. Por otro lado, el resto de las combinaciones binarias posibles (p-NIPAm con copolímeros, y copolímeros entre sí), también produce soluciones homogéneas. Las combinaciones y sus resultados se resumen en la Fig. 3.23.

A partir de la evaporación del agua de las soluciones homogéneas se formaron *films* con características macroscópicas similares (color, textura, fragilidad). En general, poseen un aspecto transparente con muy poca coloración y solo se observó una leve opacidad en las mezclas 1+2, 1+3, y 2+3. Además, todos ellos exhiben cierto grado de flexibilidad. Sin embargo, el *film* de la mezcla 4+5 mostró mayor fragilidad para la manipulación.

Una vez obtenidos los *films*, los mismos fueron sometidos a ensayos de tracción mecánica según el procedimiento descrito en el apartado 3.2.8. La Fig. 3.24, muestra las curvas representativas de los ensayos de tensión-deformación. Además, en la Tabla 3.11 se resumen los valores promedios de la tensión máxima, el módulo de Young y la elongación de corte. En general, todos los *films* estudiados aquí presentan un comportamiento frágil, ya que poseen una elongación de corte baja (<5 %). Esta característica está relacionada con los enlaces H que se forman entre los grupos carbonilos de AAc y amida de NIPAm, lo que provoca que la red de polímero sea compacta. Como consecuencia de esto, las cadenas poseen poca movilidad y un volumen libre reducido, aumentando la rigidez molecular [106, 107]. Por otro lado, las mezclas con proporción

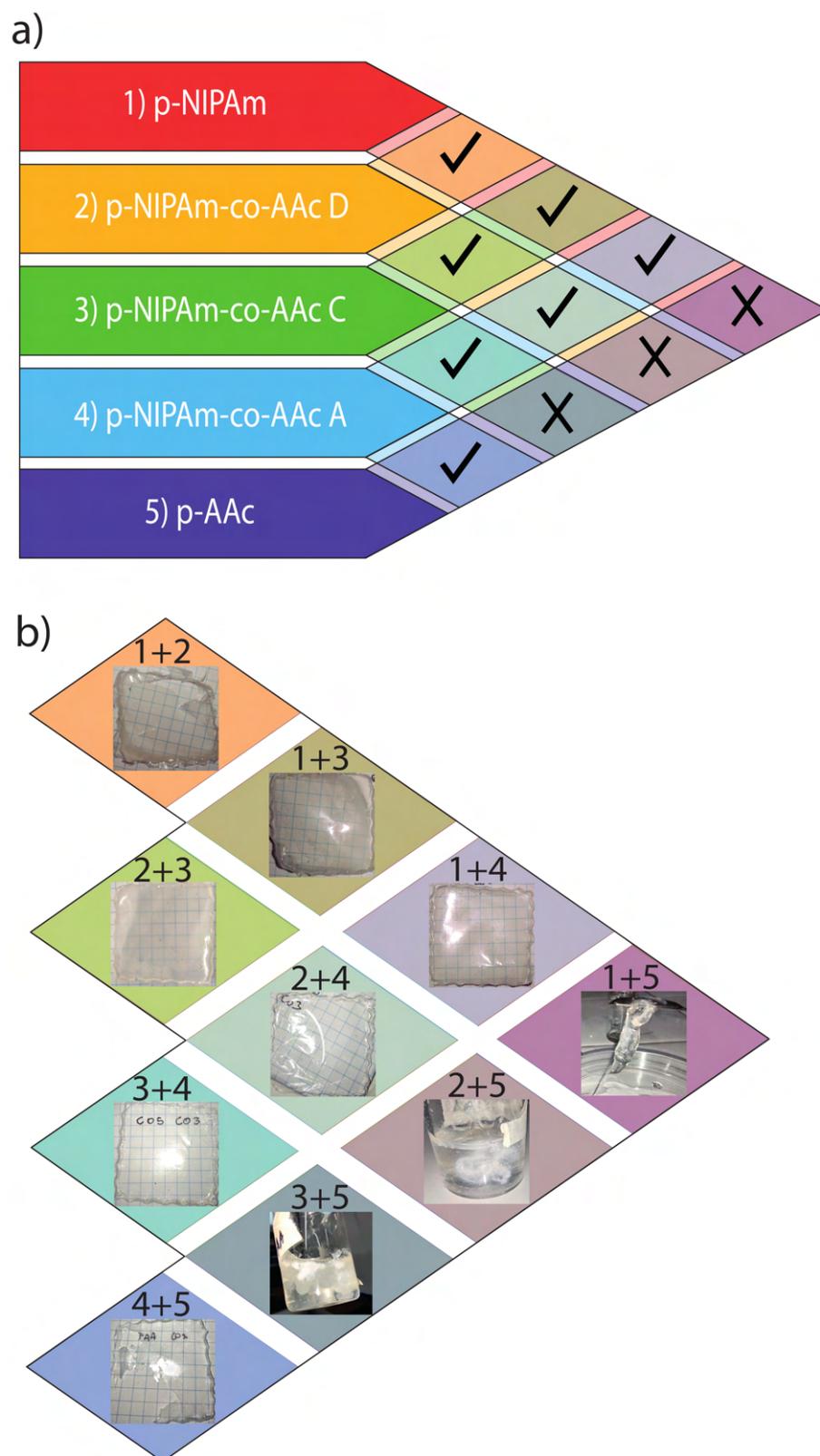


Figura 3.23: Mezclas binarias entre *p*-NIPAm, *p*-AAc y sus copolímeros. a) Cruz (X): representa los complejos poliméricos y tilde (✓): solución homogénea. b) Fotografías de los complejos poliméricos y los films obtenidos.

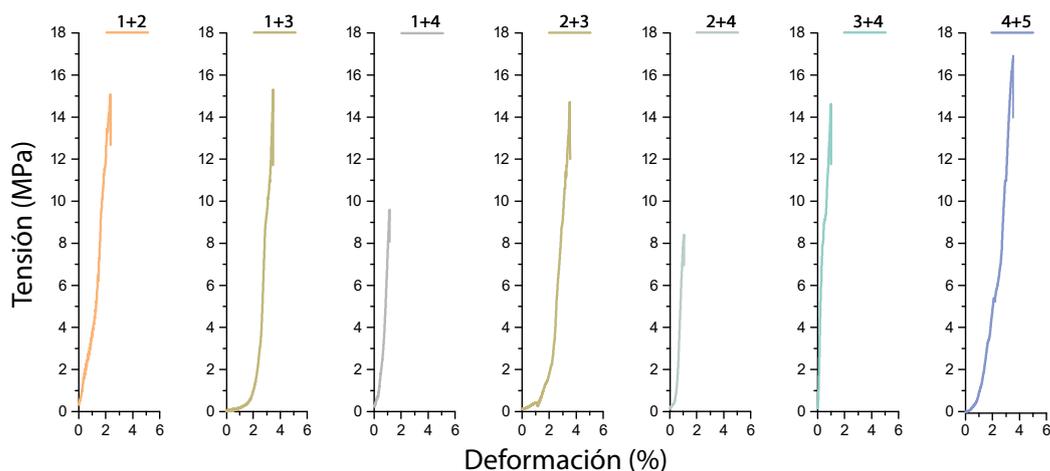


Figura 3.24: Curvas tensión-deformación para films de mezclas binarias.

Tabla 3.11: Propiedades mecánicas de los films de mezclas binarias.

Código	Proporción NIPAm/AAc	Tensión máxima (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Elongación de corte (%)
1+2	7,33±0,05	12±1	1070±5	3±1
1+3	3,51±0,05	16±1	1105±5	3±1
1+4	2,08±0,05	9±1	691±5	2±1
2+3	2,09±0,05	16±1	825±5	3±1
2+4	1,39±0,05	9±1	740±5	2±1
3+4	1,01±0,05	12±1	1064±5	1±1
4+5	0,23±0,05	17±1	682±5	4±1

NIPAm/AAc cercana a 1, presentan las elongaciones más bajas. Ya que, debido a que los grupos funcionales que aceptan y reciben enlaces H se encuentran presentes en cantidades similares, se puede alcanzar un gran número de enlaces H intercadena y de manera uniforme sobre todo el *film* [108]. Particularmente, Mano *et al.* [89] observaron fragilidad en *films* de p-NIPAm, y que esta fragilidad se trasladaba a *films* de mezclas de p-NIPAm con poli (vinil alcohol) (PVA). Asimismo, existen reportes de *films* con bajas elongaciones asociadas con altas cantidades de p-AAc en mezclas de p-AAc/PVA [106] y p-AAc con metil celulosa [109].

Por otra parte, los valores de la tensión máxima y el módulo de Young toman valores similares a los reportados para muestras análogas. Sin embargo, realizando una comparación de los valores entre las diferentes muestras, se encuentra que la tensión máxima y el módulo de Young decrecen significativamente cuando la mezcla binaria se compone de un polímero con alta fracción molar de NIPAm y el otro de AAc (combinaciones 1+4 y 2+4). Esta tendencia podría estar asociada a una menor miscibilidad de los componentes, lo que evitaría que las cadenas se interpenetren a nivel molecular, deteriorando las propiedades mecánicas [108, 110].

3.4. Conclusiones

En esta investigación, un homopolímero termosensible de p-NIPAm, uno sensible a pH de p-AAc y sus copolímeros con diferentes proporciones de cada unidad repetitiva fueron obtenidos mediante una síntesis radicalaria con la subsecuente purificación. Las fracciones molares de cada unidad repetitiva presente en los copolímeros fue cuantificada mediante espectroscopía FTIR y titulación ácido base, obteniendo una buena correlación entre ambos métodos. De esta manera, se confirmó que proporciones de NIPAm:AAc reales se correspondieran con las teóricas planificadas en la síntesis. Adicionalmente, se llevaron a cabo estudios SEC sobre todas las muestras para conocer el peso molecular promedio, obteniéndose un promedio global del orden de 10^5 (levemente mayor para el p-NIPAm).

Se desarrollaron modelos matemáticos y también se utilizaron modelos ya propuestos en bibliografía para analizar la respuesta viscoelástica de los distintos materiales poliméricos en función de la concentración y la velocidad de corte. Esto permitió identificar los parámetros asociados a las propiedades del material y cómo responden frente a estímulos térmicos o de pH.

Se encontró que la derivada segunda de la viscosidad respecto de la concentración puede ser usada como método de estudio de respuesta térmica y de sensibilidad a variaciones de pH en mediciones de viscosidad. El valor negativo de la concavidad a temperaturas mayores en p-NIPAm y algunos copolímeros establece que la viscosidad presenta un máximo al variar la concentración de polímero en la solución. La fracción molar mínima de NIPAm para detectar este efecto es de $0,46 \pm 0,02$. Por otro lado, la derivada segunda de la viscosidad presenta una dependencia de decaimiento exponencial con la fracción molar de NIPAm al variar de un pH ácido a uno básico. A partir de este análisis se estimó que la relación de fracción molar de grupos NIPAm:AAc óptima para obtener un material pH- y termo- responsivo que presente la mejor respuesta dual, resulta en $0,55 \pm 0,02$.

Como perspectiva queda pendiente sumar nuevas caracterizaciones que acompañen los resultados obtenidos mediante modelos de conformación que permitan entender la organización de las cadenas poliméricas de cada muestra frente a las diferentes condiciones de entorno. En este sentido, la técnica de dispersión a bajo ángulo es una herramienta ideal para analizar y corroborar los cambios conformacionales de las cadenas. Sin embargo, dado que las muestras en estudio se componen principalmente de elementos con bajo número atómico y que las soluciones se encuentran en concentraciones relativamente bajas, los experimentos de dispersión a bajo ángulo quedan relegados a SAXS usando radiación sincrotrón, o SANS. Debido a la dificultad para acceder a estas técnicas en el momento de presentación de esta tesis doctoral, estos estudios quedan planificados para un futuro cercano.

Por último, se estudió la estabilidad de mezclas binarias a partir de soluciones acuosas de polímeros basados en NIPAm y AAc. Entre las muestras, las mezclas de p-AAc con p-NIPAm

y p-NIPAm-co-AAc con mayor proporción de unidades de NIPAm (fracciones molar de NIPAm de 0,8 y 0,6) formaron complejos poliméricos. La presencia de grandes cantidades de grupos laterales isopropilo de NIPAm promueve interacciones hidrófobas con las cadenas p-AAc y contribuye a la formación del complejo. Sin embargo, la combinación con el copolímero p-NIPAm-co-AAc A, que tiene una mayor proporción de grupos AAc y sensibilidad al pH, permite obtener mezclas adecuadas para la preparación de *films*. De este modo, se estableció un método eficaz para obtener *films* a partir de mezclas binarias de polímeros basados en NIPAm y AAc.

Por otro lado, las propiedades mecánicas de los *films* se ven afectadas por las relaciones NIPAm/AAc. Cuando ambos grupos funcionales están en proporciones similares, aumenta la posibilidad de formación de enlaces H, lo que da como resultado una mayor rigidez molecular y una menor elongación de corte. Además, a pesar del hecho de que las combinaciones de p-NIPAm-co-AAc A con p-NIPAm-co-AAc D o p-NIPAm fueron exitosas, las propiedades mecánicas de las películas son limitadas en comparación con las otras mezclas. Este fenómeno podría deberse a un menor grado de miscibilidad entre los componentes de la mezcla, y serán necesarios estudios posteriores para descubrir cómo mejorar las propiedades mecánicas de estas prometedoras mezclas.

Capítulo 4

Estudio de membranas poliméricas de intercambio protónico I: Nafion

En este capítulo se muestran los resultados del estudio estructural de membranas Nafion 117 mediante mediciones de dispersión de rayos X a bajo ángulo (SAXS) y simulaciones Monte Carlo. Se realizaron experimentos con radiación de sincrotrón, para el estudio de las membranas a diferentes condiciones de humedad, y con un equipo convencional con tubo de rayos X para el estudio a diferentes temperaturas. Los perfiles experimentales se ajustaron a través de simulaciones de un modelo estructural el cual contiene: una matriz de polímero amorfo, cristales de polímero y canales de tipo núcleo-coraza conformados por cilindros con un núcleo de agua y una capa polimérica compuesta por cadenas fluorocarbonadas con ramificaciones sulfonadas. Los parámetros geométricos que intervienen en la simulación de los patrones de SAXS fueron optimizados para cada condición experimental. Además, para completar el estudio, se discuten algunos modelos que han sido propuestos anteriormente en la literatura. Asimismo se estudia la componente cristalina de la membrana mediante difracción de rayos X, y se analizan los cambios estructurales producidos por el tratamiento de activación ácido mediante mediciones de SANS.

4.1. Introducción

En las últimas dos décadas, el consumo global de energía primaria ha crecido exponencialmente; como consecuencia, el uso y la producción de energía se han posicionado como uno de los grandes tópicos actuales de investigación y desarrollo. A pesar de que el progreso de las energías renovables se ha incrementado significativamente en los últimos años, la producción de energía eléctrica a nivel mundial todavía depende de combustibles fósiles aproximadamente en un 80% [111], resultando en emisión de gases de efecto invernadero, cambio climático y otras problemáticas ambientales. En este contexto, las celdas de combustible con membrana de

intercambio protónico (PEMFC) se han establecido como una prometedora fuente de energía alternativa, la cual tiene el potencial suficiente para reemplazar la tecnología que utiliza combustibles fósiles y, además, ser utilizada como fuente de energía de dispositivos móviles [45,46]. La componente clave de estas celdas, como bien sugiere el nombre, es la membrana que se utiliza como electrolito. Algunos de los requisitos que debe reunir este material para lograr un buen desempeño son: baja permeabilidad frente al combustible, buena estabilidad química y térmica, y buenas propiedades mecánicas. Dentro de las membranas más comunes que se encuentran en el mercado se puede citar a la membrana de Nafion, producida por DuPont.

El Nafion es un copolímero de tetrafluoroetileno (PTFE) y un éter vinílico que contiene un grupo sulfónico en el extremo. Esta membrana está diseñada para permitir el paso selectivo de protones del ánodo al cátodo. Además, debe actuar como una barrera para los electrones y ser impermeable para líquidos, gases y aniones reactivos. Desde su descubrimiento, el Nafion ha recibido gran interés científico y se han llevado a cabo numerosos estudios sobre su composición, sus propiedades y su rendimiento en una amplia variedad de aplicaciones. Los resultados demuestran un excelente rendimiento como electrolito con gran estabilidad térmica y mecánica que lo posiciona como el PTFE más usado del mercado [112, 113].

Por esta razón, el Nafion se ha convertido en lo que se conoce como polímero estándar, es decir, que cualquier membrana de intercambio protónico nueva que se sintetiza es comparada con él. Sin embargo, su baja conductividad de protones en condiciones anhidras y a temperaturas elevadas, y su baja tolerancia a las impurezas del combustible, siguen siendo las principales deficiencias. Por lo tanto, todas las nuevas investigaciones realizadas para mejorar la eficiencia de la membrana también tendrán efecto en el desarrollo de nuevas membranas que surgen como alternativas para suplir las deficiencias del Nafion [114]. Entre las membranas alternativas se destacan las Fumapem F-14100 y F-1850, las cuales se caracterizan en el capítulo 5.

Una de las características que todavía se encuentra en discusión y es sujeto de estudio continuo es la morfología del Nafion, ya que influye fuertemente en sus propiedades. Su estabilidad mecánica, térmica y oxidativa están directamente relacionadas con su estructura polimérica. Sin embargo, tanto su estructura a escala nanométrica como su conductividad protónica todavía no se han explicado completamente.

El primer modelo para la estructura de Nafion, fue propuesto en 1981 por Gierke [115]. Esta aproximación, llamada *cluster-channel*, considera de dos *clusters* de 4 nm de diámetro dentro de los cuales se encuentran distribuidos los iones sulfonatos ($-\text{SO}_3^-$) en una red continua fluorocarbonada ($-\text{CF}_2$), y canales estrechos de 1 nm de diámetro que interconectan los *clusters*, explicando así los distintos mecanismos de transporte [116–118].

Las investigaciones estructurales que subsiguieron, sugirieron un modelo de esferas tipo núcleo-coraza. En este caso, el núcleo es pobre en iones y está rodeado por una cubierta rica en grupos sulfónicos ($-\text{SO}_3^-$) [119]. Luego, se sugirió un modelo de varillas, donde los grupos

sulfónicos se ordenan en varillas cristalinas [120]. Más adelante, se desarrolló un modelo tipo “sándwich”, donde el polímero forma dos capas cuyos grupos sulfónicos se atraen a través de una capa de agua que forma el canal iónico [121].

Todos los modelos existentes involucran un dominio iónico, una componente cristalina y una fase amorfa. A pesar de las posibles variaciones, la mayoría proporciona una descripción rudimentaria de la estructura de la membrana [122]. La principal diferencia reside en cómo se distribuye cada fase. A partir de estos modelos se han explicado distintas propiedades de las membranas, como el comportamiento conformacional de los canales hidrófilos, la distribución espacial de las moléculas de agua, iones y contraiones dentro de ellos, y los mecanismos de transporte de protones en función del grado de hidratación.

La validez de muchas de estas aproximaciones ha sido evaluada por sus autores empleando las técnicas de dispersión a bajo ángulo de rayos X (SAXS) o neutrones (SANS). El patrón de SAXS/SANS, $I(q)$, de la membrana Nafion posee dos características principales: un pico ancho y marcado, denominado pico ionómero, alrededor de $q \approx 1,57 \text{ nm}^{-1}$, y un hombro para $q < 0,7 \text{ nm}^{-1}$. El pico ionómero es producto de la periodicidad de los canales de agua dentro de los *clusters* en la membrana. El ancho de este máximo está asociado a perturbaciones aleatorias en la periodicidad [121, 123]; mientras que su centro está relacionado con el grado de hidratación de la membrana [121, 123–125]. Por otra parte, el hombro es producto de los dominios cristalinos de polímero fluorocarbonado, que se distribuyen aleatoriamente en la matriz de polímero amorfo; su intensidad de dispersión depende del grado de cristalinidad de la membrana [115]. Estos cristales son una componente importante en la estructura de la membrana porque influyen en las propiedades mecánicas específicas [126].

En el trabajo desarrollado en este capítulo, se estudió la estructura de los canales de la membrana de Nafion mediante la técnica SAXS. Los patrones experimentales fueron obtenidos utilizando radiación de sincrotrón y una fuente convencional de rayos X. Luego, estos patrones fueron ajustados mediante simulaciones Monte Carlo junto con el algoritmo descrito en la sección 2.3.2. El modelo estructural empleado para el ajuste consiste en una distribución de canales cilíndricos paralelos de agua dispuestos en geometría hexagonal y cristales prismáticos de polímero dispersos en una matriz de polímero amorfo (ver Fig. 4.4). Este modelo se eligió porque describe adecuadamente los dominios hidrofílicos (grupos SO_3 y agua) e hidrofóbicos (cadena fluorocarbonada, CF_2) y tiene en cuenta las propiedades fisicoquímicas como la conductividad protónica y la capacidad de absorción de agua, entre otras. La principal mejora introducida en el presente modelo, respecto al propuesto por Schmidt-Roht y Chen [123], consiste en la distinción entre densidades electrónicas para las cadenas sulfonadas y la matriz de polímero amorfo, lo que aporta una descripción más precisa de la membrana. Esto permite describir la distribución y forma de los canales en diferentes condiciones de humedad y temperatura, dos factores sumamente influyentes en el rendimiento de las PEMFC.

Los *clusters* hexagonales se construyeron mediante la colocación de 7 canales cilíndricos de agua (en los 6 vértices más 1 en el centro). Subsiguientemente, cada *cluster* se coloca sobre la matriz de polímero amorfo utilizando “caminatas al azar”, a través de simulaciones Monte Carlo. Sobre la base de este modelo se simularon patrones de SAXS que fueron comparados con los perfiles experimentales. Luego, a partir de la variación de los parámetros de estructura de dicho modelo se obtuvo la mejor descripción posible de dichos perfiles. Este procedimiento iterativo permitió obtener un mapa mejorado de la densidad electrónica, el cual describe la estructura final de la membrana. Asimismo, siguiendo este procedimiento se podrían evaluar las variaciones en la estructura de la membrana debido a cambios en las condiciones ambientales (presión, pH, temperatura o humedad).

Para comprobar la autoconsistencia del modelo actual, se reprodujeron con éxito los patrones SAXS correspondientes a diferentes condiciones de temperatura y humedad. Además, se implementaron simulaciones de aproximaciones con canales lamelares y cilindros simples, con el objetivo de comparar su desempeño.

Por último, se evaluaron los cambios que produce en la estructura el tratamiento de activación de la membrana. Este tratamiento sirve para protonar sitios activos y mejorar la conexión entre dominios hidrofílicos. Para este análisis, se realizaron mediciones de XRD y SANS en condiciones normales de humedad y temperatura, antes y después de recibir el tratamiento de activación, y se estudiaron las diferencias entre patrones de intensidad.

4.2. Materiales y métodos

4.2.1. Membranas Nafion

Se estudiaron las membranas poliméricas de Nafion 117, de 183 μm de espesor fabricadas por la compañía DuPont. La estructura química general del Nafion se muestra en la Fig. 4.1. Esta se compone de una cadena principal de politetrafluoroetileno, con una cadena lateral hidrofílica que termina en un grupo sulfónico ácido.

Las muestras de Nafion, con un área de alrededor de 1 cm^2 , fueron sometidas a un proceso de activación descrito en la ref. [127], mediante el cual se adhiere un protón (H^+) al grupo sulfónico de sus cadenas laterales. Este tratamiento produce microdegradaciones dentro del polímero, mediante hidrólisis. Como resultado se obtiene una mejor interconexión entre los dominios hidrofílicos de la membrana, una mayor captación de agua en su interior y por ende una mayor conductividad protónica. Todas las mediciones de SAXS se realizaron sobre membranas tratadas, mientras que las mediciones de XRD y SANS se llevaron a cabo tanto antes como después del tratamiento.

El procedimiento consiste de las siguientes etapas:

- Calentamiento en agua Mili-Q a 80 °C durante 1 h.
- Enjuague con agua Mili-Q.
- Calentamiento en solución de peróxido de hidrógeno al 3% a 80 °C durante 1 h.
- Enjuague con agua Mili-Q.
- Calentamiento en solución de ácido sulfúrico 0,5 M 80 °C durante 1 h.
- Enjuague con agua Mili-Q.

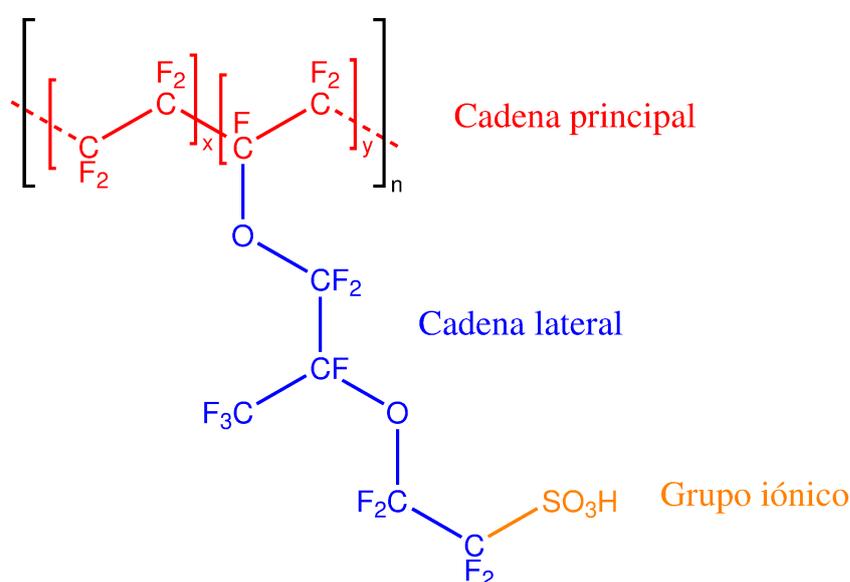


Figura 4.1: Estructura química de la unidad repetitiva de las membranas Nafion.

4.2.2. SAXS

Las mediciones de SAXS a temperatura constante y a diferentes condiciones de hidratación se llevaron a cabo en la línea SAXS1 del Laboratorio Nacional de Luz de Sincrotrón (LNLS), en Campinas, Brasil, utilizando el modo de transmisión. El tamaño del haz incidente fue $1,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$ y se seleccionó una energía para el haz de 8 keV. Las intensidades de dispersión fueron medidas con un detector bidimensional Pilatus 300K (Dectris). El ruido electrónico de fondo y la señal de la celda vacía fueron adecuadamente restados. Los patrones de SAXS fueron adquiridos en el rango de q desde $0,12 \text{ nm}^{-1}$ hasta $3,00 \text{ nm}^{-1}$, a temperatura constante de 25 °C y en condiciones de humedad ambiente. En todos los casos, el tiempo de medición fue de 10 s. La primera medición se adquirió con la membrana totalmente hidratada, y luego se fue deshidratando entre medición y medición hasta llegar al equilibrio con la humedad ambiente

($\sim 50\%$ de humedad relativa) dejando estabilizar la humedad de la membrana en esta última condición durante 24 horas.

Las mediciones de SAXS para diferentes temperaturas se adquirieron en un equipo convencional Xeuss 1.0 (Xenocs) con un detector Pilatus 100K (Dectris) del Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), La Plata. La energía seleccionada del haz incidente fue 8 keV, con un tamaño de haz de $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$, con valores de q entre $0,1 \text{ nm}^{-1}$ hasta $2,5 \text{ nm}^{-1}$. Dado que el flujo del haz es varios órdenes de magnitud más bajo en este equipo comparado al sincrotrón, las muestras fueron irradiadas durante 300 s. El sistema de control de temperatura utilizado fue un Linkam HFSX350.

4.2.3. SANS

Las mediciones de SANS fueron llevadas a cabo en el instrumento D11 del instituto Laue-Langevin, Grenoble, Francia [128]. La longitud de onda seleccionada para el haz incidente fue de $\lambda = 5 \text{ \AA}$. Se eligieron dos distancias muestra-detector (1,4 m y 8 m). Estas configuraciones permiten explorar el espacio del vector de *scattering* q en el rango entre $0,2 \text{ nm}^{-1}$ y $5,5 \text{ nm}^{-1}$. En este experimento se midió la membrana antes de realizar el tratamiento de activación (NafionU), es decir, sin modificaciones; y luego de ser tratada (NafionT), al igual que en los experimentos de SAXS. Ambas muestras se midieron en condiciones normales de humedad y temperatura.

4.2.4. XRD

Se adquirieron patrones de difracción de rayos X, de muestras tratadas y sin tratar, en un difractómetro PANalytical Empyrean con un tubo de cobre y un monocromador de grafito del Instituto de Investigaciones en Fisicoquímica de Córdoba (INFIQC), Córdoba. La irradiación se realizó con radiación Cu K_α a 40 kV y 40 mA. El tamaño de paso fue de $0,02^\circ$ y el tiempo efectivo de medición fue de 100 s/paso.

4.2.5. Simulaciones Monte Carlo

Para estudiar la conformación estructural de la membrana, se construyeron mapas de densidad electrónica por medio de simulaciones tipo Monte Carlo. El modelo se compone de canales de agua con forma cilíndrica y de tipo núcleo-coraza, ensamblados en una configuración de micela invertida, de polímero cristalino disperso y de una matriz de polímero amorfo. Las densidades electrónicas asignadas a cada componente fueron $0,589 \text{ e/\AA}^3$ para la cadena lateral o ramificación sulfonada (coraza del canal), $0,334 \text{ e/\AA}^3$ para los canales de agua (núcleo del canal), $0,632 \text{ e/\AA}^3$ para el polímero cristalino y $0,548 \text{ e/\AA}^3$ para la matriz amorfa [123, 129].

La aproximación de canales cilíndricos de agua paralelos en forma de micelas invertidas, es un modelo simple que describe fácilmente los dominios hidrofílicos (grupos $-\text{SO}_3^-$ y agua) e hidrofóbicos (cadena fluorocarbonada $-\text{CF}_2$), explica muchas de las propiedades fisicoquímicas, tales como la conductividad protónica, la capacidad de intercambio iónico y la capacidad de absorción de agua, y reproduce las características de los espectros de SAXS para los distintos grados de hidratación.

La Fig. 4.2 muestra un ejemplo de *cluster* producido por el algoritmo. Los *clusters* están conformados por 7 canales dispuestos un arreglo hexagonal, 6 de ellos se ubican en los vértices del hexágono y uno en el centro. El procedimiento establecido para generar los *clusters* es el siguiente: primero, se selecciona el radio del núcleo (canal de agua) basado en la distribución de probabilidad propuesta por Schmidt-Rohr y Chen [123], eligiendo el valor medio r de la distribución según el grado de hidratación de la membrana. Luego, se le agrega una coraza de espesor entre 0,7 nm–1,0 nm (con distribución aleatoria uniforme) correspondiente a las cadenas sulfónicas. Los canales son generados secuencialmente en el orden mostrado en la Fig. 4.2. La ubicación del centro de los canales fue elegida mediante una perturbación gaussiana bidimensional aleatoria de las posiciones de los vértices de un hexágono regular, con una desviación estándar $\sigma = \langle v \rangle / 3$, donde el parámetro de ajuste $\langle v \rangle$ es una medida de desorden estructural; esta perturbación está restringida para evitar el solapamiento entre los canales de agua. La distancia interplanar d_{10} , responsable de la aparición del pico ionómero, está asociado a la apotema del hexágono.

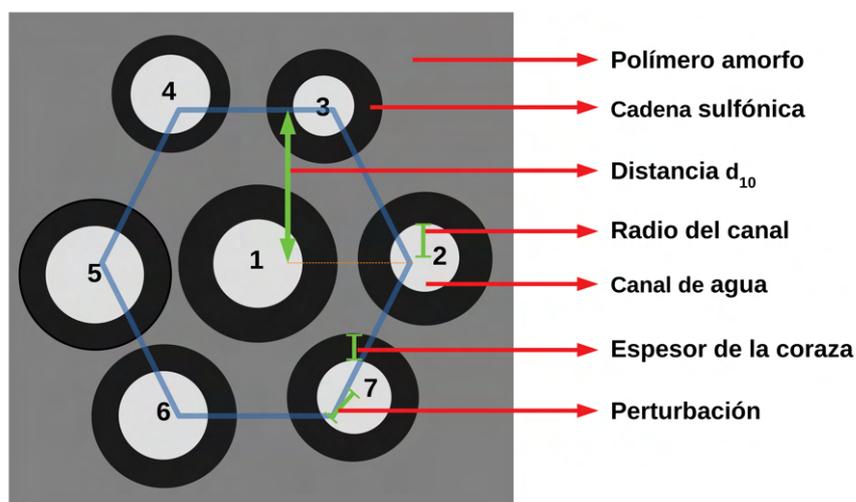


Figura 4.2: Esquema de un cluster terminado con sus componentes y parámetros involucrados en la simulación.

Para distribuir los *clusters* en la matriz se utilizó un modelo de agregación de *cluster* por difusión límite (DLCA por sus siglas en inglés *diffusion limited cluster aggregation*). El proceso comienza colocando un *cluster* semilla en el centro del mapa. Luego, el resto de los *clusters*

se genera secuencialmente sobre una circunferencia centrada en la semilla y realizan una “caminata aleatoria” en la dirección angular y decreciente en la dirección radial lo que permite aproximarse a la semilla. Una vez que entran en contacto con la semilla, se adhieren a ella formando un agregado de *clusters* que pasará a actuar de semilla para el *cluster* siguiente. Finalizado este proceso, se agrega el polímero cristalino de forma aleatoria sobre la matriz de polímero amorfo siguiendo una distribución uniforme 2D. Los cristales son modelados como una sección transversal siguiendo lo propuesto por Schmidt-Rohr y Chen [123], Van der Heijden *et al.* [130] and Kim *et al.* [131]. La longitud de los lados de la sección transversal varía en el rango entre 1,5 nm y 5,5 nm, manteniendo una proporción entre lados de la sección entre 1/1 hasta 1/1,8.

Una vez que los mapas de densidad electrónica se han generado satisfactoriamente, los perfiles de SAXS son simulados utilizando el algoritmo descrito en la sección 2.3.2. Para cada medida, los parámetros estructurales r , d_{10} y $\langle v \rangle$; así como el número y tamaño de cristales son ajustados mediante ciclos de iteración, hasta obtener el mejor ajuste posible de los datos experimentales. La aproximación final se asocia a una descripción adecuada de la estructura.

Para comparar el modelo propuesto en esta investigación con los sugeridos en bibliografía implementando esta metodología, se simula el modelo lamelar propuesto por Kreuer *et al.* [121]. En este caso, los parámetros ajustables son la longitud de correlación estructural $d_p + d_w$ donde los subíndices p y w hacen referencia a los espesores de capas de polímero y canales de agua apilados; la fluctuación de la distancia entre capas Δ que describe un desorden en el apilamiento, y el número medio N de capas apiladas. La rutina desarrollada permite incluir tortuosidades en las superficies planas, lo que permitió proporcionar patrones SAXS correspondientes a dominios perfectamente planos a lo largo de longitudes laterales no mayores de ~ 4 nm.

La Fig. 4.3 muestra los patrones experimentales de SAXS de la membrana de Nafion para 5 condiciones de humedad. Se comienza de un estado 100 % hidratado (con la membrana recién sacada del agua), condición similar a la de operación de la membrana en la celda de combustible (curva 1), hasta alcanzar un estado de equilibrio con el laboratorio (~ 50 % de humedad relativa) (curva 5).

En las curvas se observa un pico ancho en la región alrededor de $q = 1,65 \text{ nm}^{-1}$, y un hombro en la zona de q más bajos. El primero se denomina pico ionómero y corresponde al primer máximo en el factor de estructura [132], que evidencia un orden local en los *clusters* iónicos [133]. El hombro corresponde a la fase cristalina y se atribuye a una distancia supralamelar. Su intensidad depende del grado de cristalinidad de la membrana [115].

Para modelar las estructuras de los canales de Nafion, se construyeron los mapas de densidad electrónica siguiendo los procedimientos descritos en el apartado 4.2.5. Como ejemplo, la Fig. 4.4 muestra el mapa de densidad electrónica obtenida para el presente modelo estructural núcleo-coraza, correspondiente al máximo grado de hidratación de la membrana. Además, se

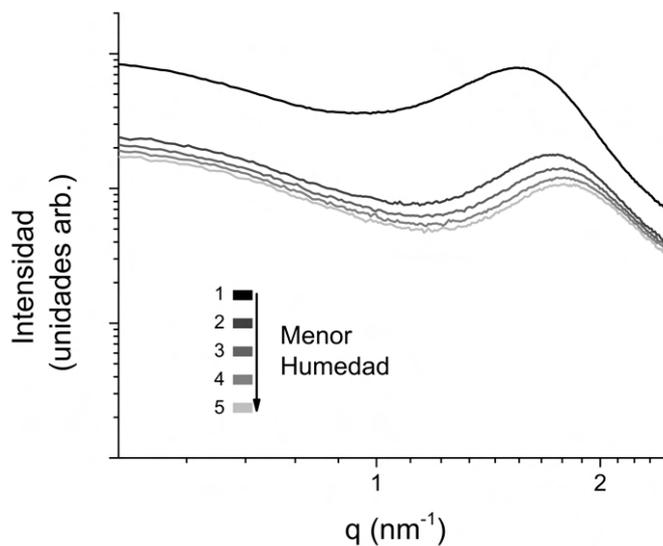


Figura 4.3: Patrones de SAXS experimentales para la membrana de Nafion a diferentes condiciones de humedad.

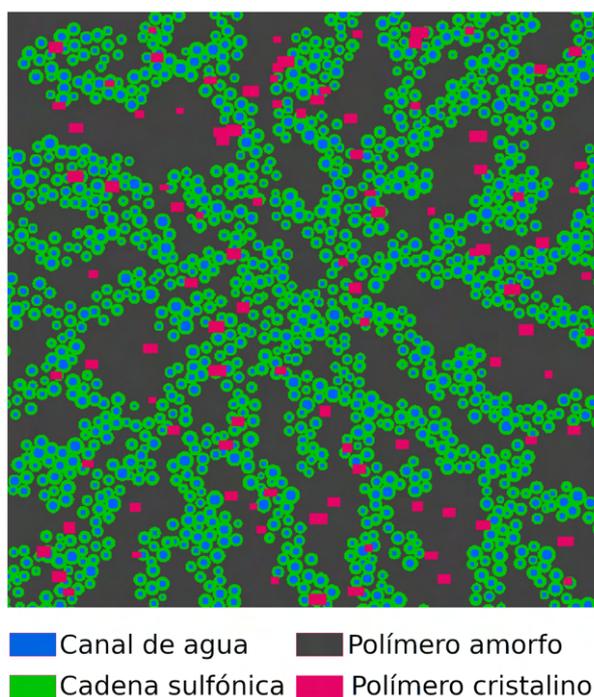


Figura 4.4: Mapa de densidad electrónica simulado del modelo núcleo-coraza para la condición de humedad máxima.

simularon algunas de las aproximaciones propuestas en bibliografía, como el modelo lamelar y el cilíndrico simple.

Los perfiles de SAXS que resultan de estos mapas se obtuvieron mediante el proceso descrito en la sección 2.3.2. Todos los perfiles presentados fueron ajustados mediante el proceso iterativo de comparación con los datos experimentales hasta obtener la mejor bondad de ajuste

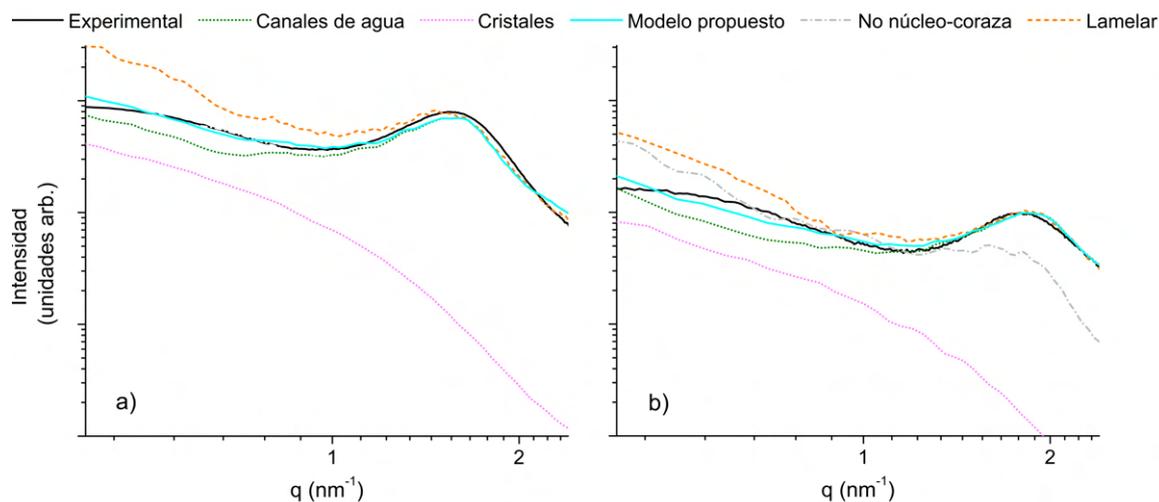


Figura 4.5: Perfiles de SAXS experimentales y simulados. Diferentes modelos y componentes para la curva 1 (a), y la curva 5 (b) de la Fig. 4.3.

posible. En la Fig. 4.5 se muestra una comparación entre los perfiles medidos y los simulados para cada modelo, correspondientes a las condiciones de máxima y mínima humedad estudiadas aquí (curvas 1 y 5 en la Fig. 4.3). Tal como se esperaba, el pico ionómero pudo ser fácilmente reproducido seleccionando una distancia de correlación estructural adecuada. En el modelo con estructuras de tipo lamelar, la distancia de correlación corresponde a la longitud entre dos capas de agua-polímero contiguas. Mientras que para las estructuras hexagonales, la distancia de correlación está asociada a la apotema del hexágono (d_{10}). Como se puede observar, la aproximación lamelar sobrestima la intensidad en la región de q bajos, incluso para diferentes elecciones de desorden Δ . Además, como se mencionó anteriormente, el hombro a q bajos está asociado al polímero cristalino, lo que incrementaría la sobreestimación si se adiciona la contribución cristalina. Esta discrepancia en la región del hombro de la curva ha sido atribuida por Kreuer *et al.* [121] a tortuosidades que aparecen en las superficies de las lamelas a escalas mayores a 4 nm. Sin embargo, la intensidad simulada se incrementa a bajos valores de q incluso tomando en cuenta la rugosidad, como se muestra en la Fig. 4.6. Más aún, el efecto de tortuosidad afecta a la distancia de correlación disminuyendo marcadamente el pico ionómero. La Fig. 4.6 también incluye perfiles de SAXS correspondientes al modelo lamelar, utilizando diferentes valores de los parámetros de ajuste, para mostrar cómo afecta cada uno a la curva de intensidad.

Subsiguientemente, se comparó la estructura propuesta aquí con la aproximación de canales cilíndricos (sin estructura núcleo-coraza). Para ello se simularon mapas de densidad electrónica y los perfiles de SAXS para esta último, siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, pero sin adicionar la densidad correspondiente a las cadenas sulfónicas. La Fig. 4.5 muestra que el modelo de cilindros simples, describe adecuadamente los datos experimentales en la región de q referida asociada al hombro cristalino, dado que comparten la fase cristalina con el modelo

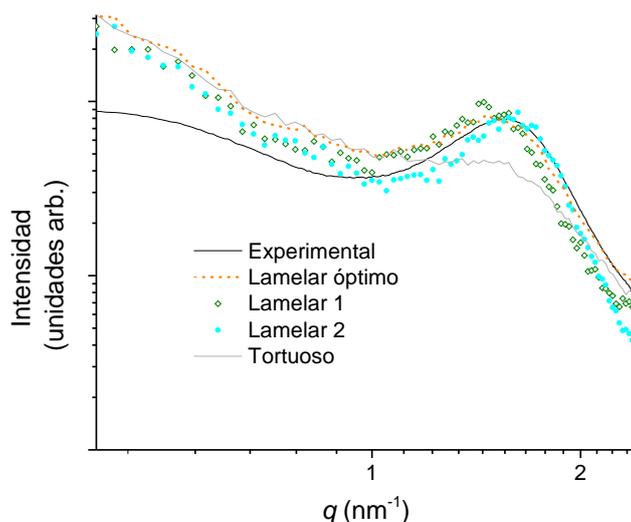


Figura 4.6: Perfiles de SAXS experimental y simulado para el modelo lamelar con diferentes parámetros. Ajuste lamelar óptimo (sin rugosidad, mostrado en Fig. 4.5): $d_p + d_w = 3,85$ nm, $\Delta = 1,8$ nm; lamelar 1: sin rugosidad, $d_p + d_w = 4,00$ nm, $\Delta = 1,7$ nm; lamelar 2: sin rugosidad, $d_p + d_w = 3,80$ nm, $\Delta = 1,4$ nm; tortuoso: la mejor configuración lamelar incluyendo la rugosidad.

núcleo-coraza. Sin embargo, para valores de q altos, alrededor del pico ionómero, subestima la intensidad experimental. Por lo tanto, se concluye que el modelo de canal tipo núcleo-coraza presenta una descripción más adecuada del perfil de SAXS, frente a las otras propuestas de la bibliografía.

Asimismo, las características del pico ionómero para las distintas condiciones de humedad son descritas por los parámetros resumidos en la Tabla 4.1, la cual muestra: el centro del pico q_p , la distancia equivalente d_{10} en el espacio real, el ancho a media altura (FWHM por sus siglas en inglés *full width at half maximum*), y longitud de correlación definida como $\ell = 5,56/\text{FWHM}$. Estos datos fueron los empleados como parámetros iniciales para elaborar los mapas de densidad electrónica y subsiguientemente ajustar los perfiles de SAXS, tal como se explicó anteriormente. Otro parámetro de ajuste implementado para lograr una descripción óptima de los perfiles experimentales de SAXS fue la distribución radial propuesta por Schmidt-Rohr [123], para ello se adecuó el valor del centro de la distribución r y el correspondiente rango de radios, al grado de hidratación. Los radios utilizados para la curva 5 se situaron entre 0,55 nm y 1,45 nm con un radio promedio de 0,90 nm, mientras que para la curva 1 se tienen valores entre 0,85 nm y 1,75 nm con un radio promedio de 1,22 nm. Estas distribuciones de probabilidades se muestran en la Fig. 4.7.

Anteriormente, se mencionó que la posición del pico ionómero en las curvas de SAXS se relaciona con el grado de hidratación de la membrana [121, 124, 125]. Esta relación se visibiliza

Tabla 4.1: Centro del pico q_p , distancia equivalente d_{10} en el espacio real, ancho a media altura (FWHM) y longitud de correlación ℓ para las curvas de SAXS correspondientes a la Fig. 4.3.

Curva	q_p (nm ⁻¹)	d_{10} (nm)	FWHM (nm ⁻¹)	ℓ (nm)
1	1,53±0,02	4,11±0,06	0,65±0,01	8,6±0,1
2	1,73±0,02	3,63±0,04	0,54±0,01	10,3±0,2
3	1,75±0,02	3,59±0,04	0,54±0,01	10,3±0,2
4	1,78±0,02	3,53±0,04	0,53±0,01	10,5±0,2
5	1,79±0,02	3,51±0,04	0,52±0,01	10,7±0,2

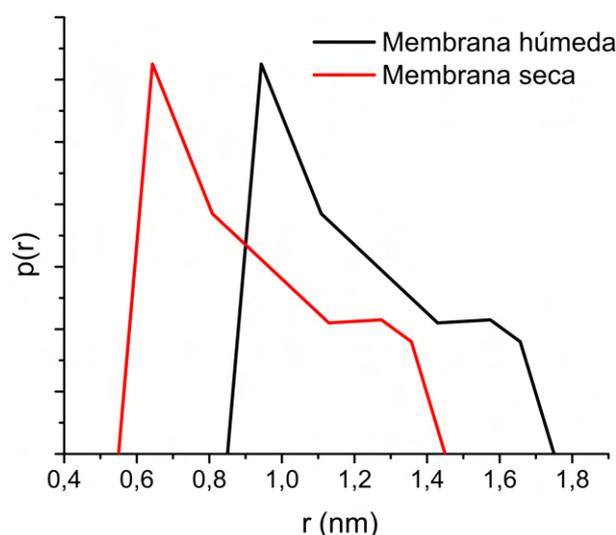


Figura 4.7: Distribución de probabilidades correspondiente a los radios de los canales.

en la Tabla 4.1, donde el centro del pico q_p toma valores de q mayores cuando la membrana se deshidrata. En el espacio real, esto significa que las distancias de correlación son menores. Analizando los valores de q_p según el estudio de Perrin *et al.* [125], se obtiene que la humedad relativa equivalente sería de $\sim 15\%$ para la curva 5 y de $\sim 85\%$ para la curva 1. Considerando los resultados del trabajo de Kong *et al.* [134] estos valores pueden traducirse a porcentaje en fracción de volumen como $\sim 10\%$ y $\sim 25\%$, respectivamente. Estos valores se encuentran en concordancia con los obtenidos a través de las simulaciones, los cuales son del 11% y del 17% para las curvas 5 y 1, respectivamente. Si bien el valor obtenido por las simulaciones es menor para la curva 1, Rubatat *et al.* [132] y Gierke *et al.* [115]. estiman fracciones de volumen de 20% y 24% para un pico ionómero posicionado alrededor de $q = 1,4 \text{ nm}^{-1}$, lo cual está en clara concordancia con las tendencias observadas.

Por otra parte, el ancho del pico ionómero es atribuido al desorden estructural presente en la formación de *clusters* [121]. En la Tabla 4.1, se puede observar que a medida que se deshidrata la membrana, el valor del FWHM decrece debido al reordenamiento de los canales. Estos valores de FWHM están asociados a la longitud de correlación ℓ , cuyo valor aumenta cuando hay un

mayor rango de correlación. En las simulaciones llevadas a cabo, los valores obtenidos para el parámetro $\langle v \rangle$, asociado al desorden, fueron de 2,4 nm y 2,1 nm para las curvas 1 y 5, respectivamente, lo que coincide con las tendencias prevista por el valor de FWHM.

Como se mencionó anteriormente, los cristales de polímero representan otra componente importante en la estructura de las membranas de Nafion y son responsables de aproximadamente 3/4 de la intensidad de dispersión en la región de q bajos. En las simulaciones se consideró a los cristales como prismas alargados de sección transversal promedio de $\sim 8 \text{ nm}^2$. La fracción de volumen de cristales estimada a partir de las simulaciones se encuentra alrededor del 2%. Estos valores son menores que los presentados por otros autores, quienes estiman fracciones entre 8% y 10% [123, 135]. Una posible causa de estas diferencias puede ser el tratamiento de activación realizado, el cual provoca microdegradaciones en la parte cristalina de la membrana. Para analizar este fenómeno, se procedió a evaluar la cristalinidad de la membrana antes y después del tratamiento mediante mediciones de difracción de rayos X. En la Fig. 4.8 se muestran los patrones de XRD obtenidos, mientras que en la Fig. 4.9 se presentan los ajustes sobre el pico en $q \sim 12,5 \text{ nm}^{-1}$ antes y después del tratamiento. Este máximo se deconvoluciona en dos reflexiones solapadas, una relacionada con la fase amorfa centrada en $q = 11,64 \text{ nm}^{-1}$ y otra con la fase cristalina en $q = 12,34 \text{ nm}^{-1}$. El patrón también presenta un tercer pico en $q \sim 27,5 \text{ nm}^{-1}$ relacionado con una distancia intercadena de la membrana [130, 133, 136].

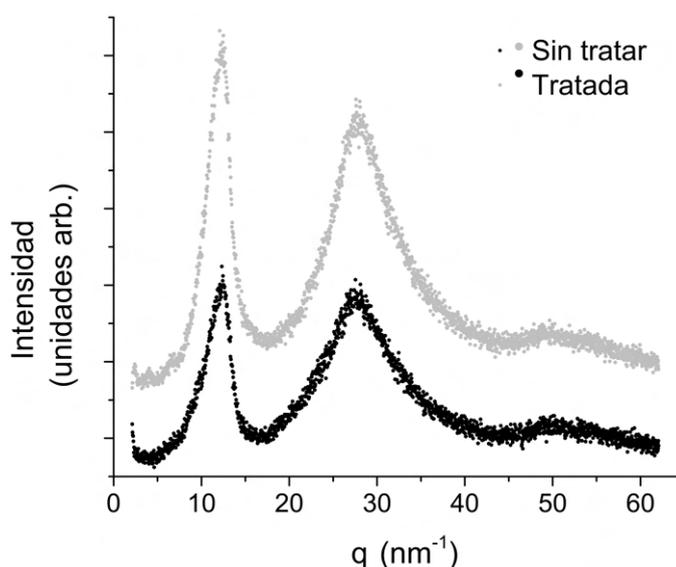


Figura 4.8: Patrón de difracción de rayos X para las membranas de Nafion: sin tratar (gris) y tratada (negro).

Una vez realizado el procedimiento de deconvolución de las componentes amorfa y cristalina, se puede calcular una medida de cristalinidad mediante la integración de la intensidad de

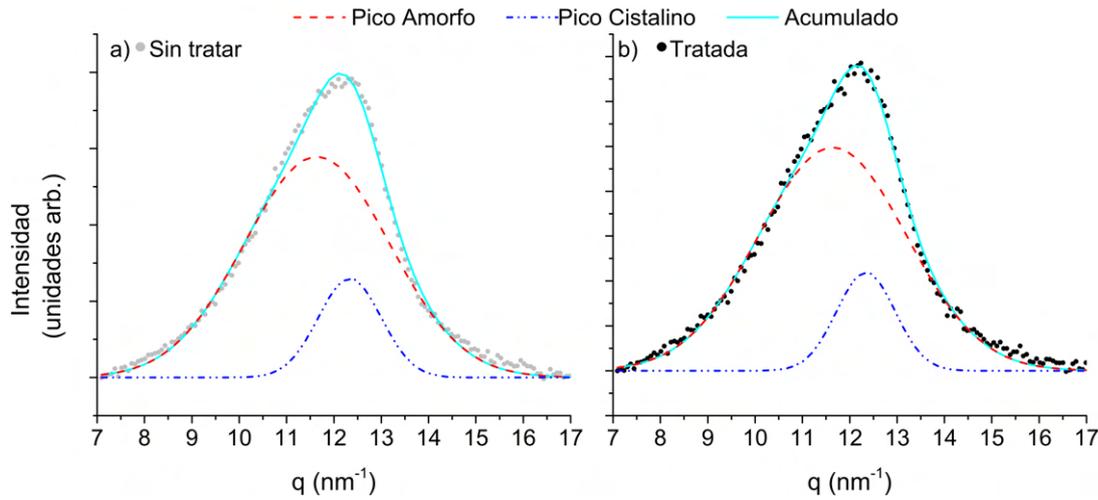


Figura 4.9: Ajustes correspondientes al primer pico del patrón de difracción (cian), y sus componentes de fase amorfa (rojo) centrado en $q = 11,64 \text{ nm}^{-1}$ y de fase cristalina (azul) centrado en $q = 12,34 \text{ nm}^{-1}$ para la membrana de Nafion: a) sin tratar y b) tratada.

la fase cristalina $I_c(q)$ y la intensidad total $I_T(q)$ [130], mediante la ecuación:

$$\chi_c = \frac{\int q^2 I_c(q) dq}{\int q^2 I_T(q) dq} \quad (4.1)$$

En este caso, el valor χ_c debe ser considerado como una aproximación, ya que el experimento está limitado por el rango de q .

En el presente caso, χ_c resulta en 0,18 para la membrana sin tratar y en 0,15 para la membrana activada, evidenciando una leve pérdida de cristalinidad en el proceso de activación. Esto se debe a que el tratamiento ácido produce la hidrólisis parcial del polímero [137]. La reducción del valor de χ_c concuerda con la menor fracción de volumen de la fase cristalina obtenida por medio de las simulaciones.

Adicionalmente, para observar el efecto que tiene el tratamiento de activación sobre la fase no cristalina, se realizaron mediciones de SANS de la membrana tratada (T) y sin tratar (U). Los patrones de SANS obtenidos se muestran en la Fig. 4.10. En estos se observa un corrimiento del centro de pico del $q_{pU} = 1,81 \text{ nm}^{-1}$ hacia $q_{pT} = 1,71 \text{ nm}^{-1}$, los cuales corresponden a distancias de correlación de $d_{10U} = 3,47 \text{ nm}$ y $d_{10T} = 3,67 \text{ nm}$, respectivamente. Estos valores muestran que hay un incremento de $\sim 6\%$ en el espacio real de las distancias de correlación, lo cual implica una mayor capacidad de absorción de agua cuando las membranas han recibido el tratamiento. Por otro lado, el ancho a media altura (FWHM) no presenta grandes variaciones (0,76 para las muestras tratadas y 0,77 para las muestras sin tratar), por lo que el grado de desorden de los *clusters* parece no ser afectado significativamente por la activación.

Para concluir el estudio de la membrana Nafion, se realizaron mediciones de SAXS en condiciones de humedad ambiente a diferentes temperaturas (ver Fig. 4.11). En este experimento

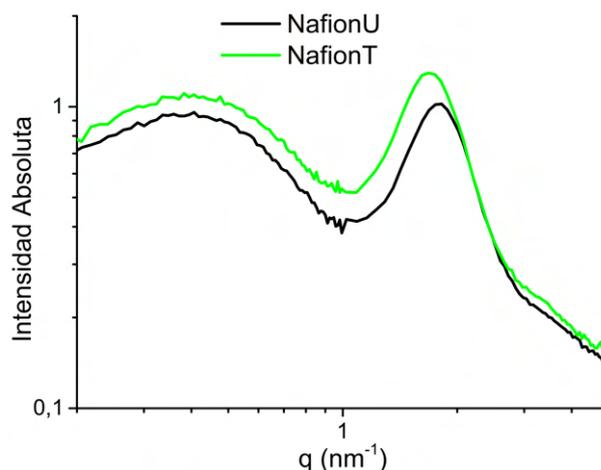


Figura 4.10: Patrones de SANS medidos para la membrana de Nafion: sin tratar (negro) y tratada (verde).

se observó que el pico ionómero se desplaza hacia valores de q mayores cuando se incrementa la temperatura. Este fenómeno puede asociarse a una deshidratación por partes. Primero ocurre una deshidratación parcial a 50 °C, en esta etapa los canales todavía retienen un poco de agua. En una segunda instancia, a 100 °C, el agua se ha evaporado casi en su totalidad.

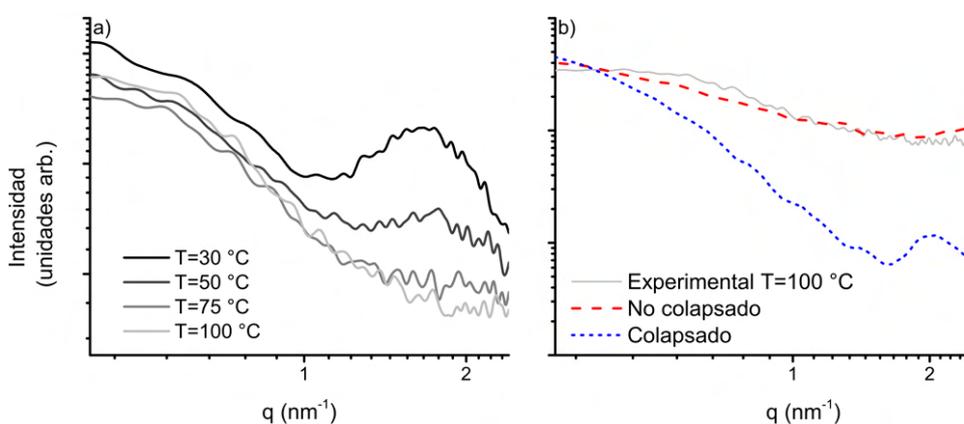


Figura 4.11: a) Perfiles de SAXS para la membrana Nafion en proceso de deshidratación a diferentes temperaturas. b) Línea continua: experimental a $T=100$ °C; línea discontinua: simulado. Las simulaciones consideran la aproximación de canales colapsados (cerrados) y sin colapsar (huecos).

Con el objetivo de analizar los cambios estructurales que experimenta la membrana al deshidratarse, se llevaron a cabo simulaciones considerando dos modelos posibles (ver Fig. 4.12). En el primero, se conservan las estructuras de *clusters* hexagonales, los canales mantienen la disposición de cilindros tipo núcleo-coraza reduciendo su radio, pero sin llegar al colapso. Debido a la evaporación del agua, la densidad electrónica del centro del canal es 0. Para el segundo modelo de aproximación se estima que al elevar la temperatura y liberar el agua los canales

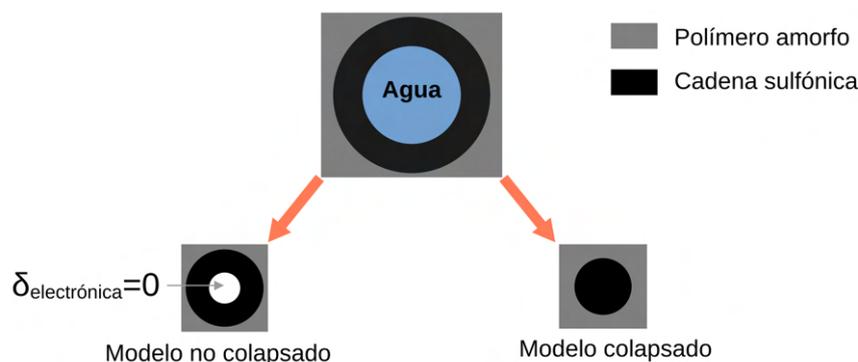


Figura 4.12: Posibles configuraciones de los canales al incrementar la temperatura de la membrana.

disminuyan la longitud de correlación. Por lo tanto, la estructura final de la membrana se compondría por: la matriz polimérica amorfa, los cristales poliméricos y por los canales de agua desordenados, constituidos solo por las cadenas sulfonadas. La Fig. 4.11.b muestra la comparación entre la curva experimental de SAXS adquirida a 100 °C y los perfiles simulados de las dos aproximaciones. En la simulación de la primera (canales no colapsados) la distribución radial se configuró entre 0,2 nm y 1,05 nm con un valor medio de 0,5 nm, y parámetros $d_{10} = 2,5$ nm y $\langle v \rangle = 1$ nm. En la segunda (canales colapsados) se utilizó una distribución radial entre 0,7 nm y 1,2 nm con un valor medio de 0,95 nm, y parámetros $d_{10} = 2,4$ nm y $\langle v \rangle = 1$ nm. Como resultado se obtiene que el primer modelo permite una mejor descripción de la curva experimental, lo que sugiere que los canales permanecen abiertos después de deshidratarse.

4.3. Conclusiones

Se caracterizó la estructura de las membranas Nafion 117 a través de mediciones de SAXS y simulaciones tipo Monte Carlo. Se realizaron mediciones experimentales para diferentes condiciones de humedad y temperatura, las cuales fueron comparadas con los perfiles simulados a través de un programa específicamente desarrollado para este objetivo, el cual proporciona mapas de densidad electrónica para ser procesados y producir patrones SAXS simulados.

Los mapas de densidad electrónica para el modelo presentado en este trabajo se basaron en una estructura de canal tipo núcleo-coraza ensamblados en *clusters* hexagonales. Se optimizaron los parámetros geométricos involucrados en la simulación de los mapas de densidad electrónica para cada condición experimental.

A modo de comparación, se realizaron mapas de densidad electrónica de otros modelos sugeridos en bibliografía. Dentro de estos, se encuentran los canales cilíndricos simples, así como también el modelo estructural de tipo lamelar. Las comparaciones con los datos obtenidos permiten afirmar que el modelo de canal tipo núcleo-coraza describe adecuadamente la estructura

de la membrana para las diversas condiciones de humedad estudiadas. Cuando las membranas se deshidratan, el radio de los canales decrece, y los *clusters* hexagonales tienden a compactarse y a estar más ordenados.

La rutina de simulación desarrollada también se utilizó para estudiar la estructura de los canales de la membrana con el aumento de la temperatura a humedad ambiente. Las simulaciones y los ajustes de las curvas sugieren que los canales no colapsan y la estructura de *clusters* hexagonales se mantiene después de la deshidratación y calentamiento.

El estudio se complementó con mediciones de XRD y SANS para estudiar los efectos del tratamiento de activación sobre la membrana. Las mediciones revelaron que el ácido del tratamiento produce microdegradaciones que reducen la componente cristalina de la membrana. A su vez, también mejora la capacidad de absorción al incrementar el tamaño de los dominios hidrofílicos.

Capítulo 5

Estudio de membranas poliméricas de intercambio protónico II: Fumapem

En este capítulo se muestran los resultados del estudio estructural de las membranas Fumapem F-14100 y F-1850. Para ello, se propuso un modelo de estructura a partir de experimentos de dispersión de neutrones a bajo ángulo y simulaciones Monte Carlo. Hasta donde se pudo corroborar en bibliografía, no existen caracterizaciones previas de estos sistemas mediante las técnicas mencionadas; por esta razón, se comienza con un ajuste de los perfiles de SANS mediante modelos empíricos, los cuales permiten obtener características globales de la membrana. Como se verá más adelante, los análisis sugieren que los canales de agua poseen una estructura lamelar. A partir de esto, se generan mapas 2D de densidades de longitud de *scattering* mediante simulaciones Monte Carlo, que permiten optimizar los parámetros estructurales del modelo a través del ajuste de los perfiles de intensidad de dispersión de SANS. Además, para estudiar los dominios cristalinos de la muestra, se realizan mediciones de difracción de rayos X. Por último, se realiza un análisis cualitativo de mediciones de SANS en distintas condiciones de humedad.

5.1. Introducción

En los capítulos anteriores, quedó establecido que las membranas de intercambio protónico son una componente clave en las PEMFC. Estas membranas consisten en un polímero sintético con grupos funcionales ionizables y permeables a protones, cuya tarea consiste en permitir el intercambio de protones en soluciones acuosas [48]. Además, deben tener propiedades específicas que se adecuen a cada clase de celda, ya que las mismas influyen directamente en el rendimiento y la eficiencia de la misma [138–140].

Por otro lado, en el capítulo 4 se vio que una de las membranas de intercambio protónico más comunes y comercialmente disponibles es la membrana Nafion. Sin embargo, actualmente hay una inversión importante en investigaciones científicas para desarrollar membranas

alternativas, que sean principalmente más económicas y que tengan conductividades similares o mayores, con baja permeabilidad de combustible en el rango de temperaturas de interés (25 °C–100 °C) [141–143]. Existen varios tipos de PEM que están siendo investigadas y desarrolladas actualmente, tales como polietersulfona sulfonada [144], polisulfonas sulfonadas [145], poliéter cetonas sulfonadas [146], poliimida sulfonada [147], polibencimidazol sulfonado o dopado con ácido [148–150]. Uno de los objetivos principales de la fabricación de membranas alternativas es conseguir reducir el cruce de combustible en las celdas de combustible de metano directo (DMFC, por sus siglas en inglés *direct methanol fuel cells*), ya que el Nafion no muestra resultados convincentes en este campo [151]. En los últimos años, las DMFC han ganado interés debido a las buenas propiedades que posee el metanol como combustible, tales como su alta densidad energética, y el hecho de que puede ser fácilmente transportado y almacenado [152, 153].

Recientemente, los laboratorios FuMATech han desarrollado las membranas Fumapem de bajo costo (comparado con el de las membranas Nafion), basadas en ionómeros de ácido sulfónico perfluorado (PFSA) con cadenas laterales y peso molecular un poco mayores al Nafion N-117 (1100 g/mol). Además, las membranas Fumapem F-1850 y F-14100 cuentan con la ventaja de tener un espesor de 50 μm y 100 μm , respectivamente; mientras que el espesor del Nafion N-117 es de 175 μm . El uso de membranas de PFSA de alto peso equivalente para aplicaciones en DMFC, en lugar de las PFSA de ionómero estándar, reduce el efecto perjudicial del cruce de metanol y el hinchamiento excesivo de la membrana. Dado que la cantidad de grupos sulfónicos por unidad de volumen es menor, los canales son menos hidrofílicos [151]. Estas membranas Fumapem, con espesores más pequeños que el Nafion N-117, pueden alcanzar conductividades similares o incluso mayores que este [154, 155].

Como se ha mencionado anteriormente, la morfología de las PEM puede impactar en el rendimiento electroquímico y en la estabilidad de la membrana, produciendo efectos adversos que se deben tener en cuenta a la hora de evaluar el rendimiento de la celda [139]. Sin embargo, a pesar de su buen rendimiento y su costo más accesible (alrededor del 50% del precio de las membranas de Nafion), no se han reportado estudios que realicen una caracterización sistemática usando dispersión a bajo ángulo para las membranas Fumapem. Por otra parte, en los escasos estudios de difracción de rayos X llevados a cabo sobre estas [156], solo se ha reportado información acerca de la estructura cristalina y amorfa de ellas, sin profundizar en la estructura de canales de agua. En este sentido, las técnicas de dispersión a bajo ángulo son herramientas útiles que pueden proveer información acerca de los canales de agua (como la densidad y la forma), los cuales se relacionan íntimamente con la conductividad iónica.

En este capítulo se estudian las propiedades estructurales de las membranas Fumapem F-1850 y F-14100 [154], principalmente mediante el uso de la técnica de dispersión de neutrones a bajo ángulo, la cual ha resultado ser exitosa en estudios similares [131, 157, 158]. A partir de

la inferencia de características globales asociadas a parámetros de modelos empíricos (distancia de correlación, forma y tamaño de los canales, etc.), se propuso un modelo estructural basado en canales lamelares de agua rodeados de una capa hidrofílica formada por cadenas sulfónicas. Mediante el uso de simulaciones Monte Carlo, se realizaron mapas de densidad de longitud de *scattering* (SLD, por sus siglas en inglés *scattering length density*) correspondientes a *clusters* de canales lamelares de agua. La estructura lamelar resultante fue obtenida mediante la optimización los parámetros involucrados en las simulaciones, hasta alcanzar el mejor ajuste de los patrones de SANS experimentales.

Los resultados logrados en la región nanométrica, van a permitir relacionar las características estructurales de las membranas con su eficacia y rendimiento, específicamente con la conductividad protónica y la baja permeabilidad al metanol y al etanol. Esta última característica es una de las principales razones para usar estas membranas en las DMFC.

5.2. Materiales y métodos

5.2.1. Membranas Fumapem

Se estudiaron las membranas poliméricas Fumapem F-14100 y F-1850, con espesores de 100 μm y 50 μm , respectivamente, y área de $\sim 3 \text{ cm}^2$, fabricadas por la compañía FuMATech.

Las muestras fueron sometidas al mismo tratamiento de activación que las membranas de Nafion descrito en el capítulo 4 y en la ref. [127], con la intención de protonar los sitios activos de la membrana y mejorar la conexión entre regiones hidrofílicas. El procedimiento consiste en las siguientes etapas:

- Calentamiento en agua Mili-Q a 80 °C durante 1 h.
- Enjuague con agua Mili-Q.
- Calentamiento en solución de peróxido de hidrógeno al 3 % a 80 °C durante 1 h.
- Enjuague con agua Mili-Q.
- Calentamiento en solución de ácido sulfúrico 0,5 M a 80 °C durante 1 h.
- Enjuague con agua Mili-Q.

Con el objetivo de evaluar los cambios estructurales producidos por este procedimiento de activación, se estudiaron muestras con y sin tratamiento (se utilizan los sufijos T y U, respectivamente).

Estas PEM están basadas en cadenas de polímeros fluorocarbonadas y ácido perfluorosulfónico, las cuales son fabricadas con diferentes pesos equivalentes y espesores. La Fig. 5.1

muestra un diagrama esquemático de la estructura química correspondiente a estas membranas, tal como se detalla en [156]. Vale la pena mencionar, que la información disponible sobre los detalles estructurales y sobre la composición química precisa para estas membranas es limitada. De acuerdo con la información provista por los fabricantes, las capacidades de intercambio protónico se encuentran entre 0,45 meq/g y 0,7 meq/g, y las consecuentes conductividades entre 40 mS/cm y 72 mS/cm para las membranas Fumapem F-14100 y F-1850. Estos valores son un poco menores a los correspondientes a membranas similares de Nafion (0,9 meq/g-1 meq/g y 100 mS/cm), lo que sugiere una aparición menos frecuente de los grupos sulfónicos responsables del intercambio de protones. Este hecho podría estar asociado a valores mayores de m en el arreglo de la Fig. 5.1, donde algunos autores han establecido $n = x = 1$ [159]. Ambas membranas vienen embaladas adheridas a láminas de respaldo de PET, y su relación de hinchamiento dimensional es del 4 %-6 % para F-14100 y del 8 %-10 % para F-1850, siempre teniendo en cuenta lo que se informa en las hojas de datos técnicos de los fabricantes.

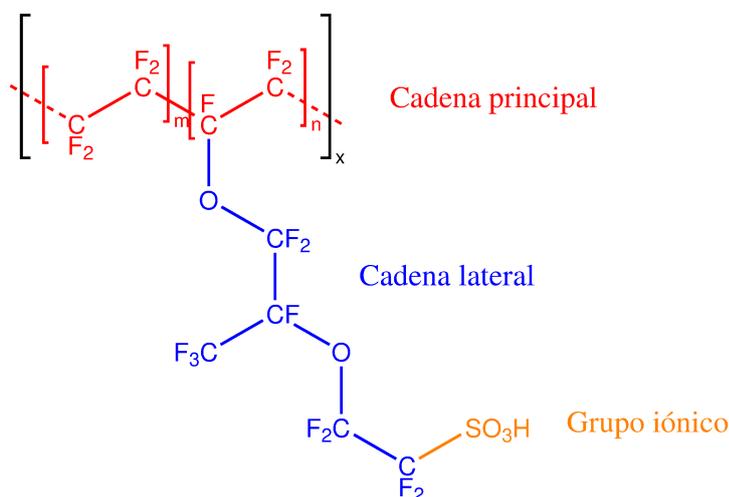


Figura 5.1: Estructura química general de las membranas copoliméricas de Fumapem.

5.2.2. SANS

Las mediciones de SANS fueron llevadas a cabo en el instrumento D11 del instituto Laue-Langevin (ILL), Grenoble, Francia [128]. La longitud de onda seleccionada para el haz incidente fue de $\lambda = 5 \text{ \AA}$. Se eligieron tres distancias muestra-detector (1,4 m, 8 m y 39 m). Estas configuraciones permiten explorar el espacio del vector de *scattering* q en el rango entre $0,002 \text{ \AA}^{-1}$ y $0,55 \text{ \AA}^{-1}$. En la primera serie de experimentos, todas las muestras fueron medidas en las condiciones ambiente y temperatura del laboratorio.

En una segunda instancia, se midieron las muestras F14100T y F1850T utilizando una cámara de control de humedad diseñada por el personal técnico del ILL. Esta cámara permite

establecer una determinada humedad relativa, controlando la temperatura del entorno y la de un reservorio de agua. Para realizar estas mediciones se dejó a las membranas en un baño con D₂O por 24 h, y luego se colocaron en la cámara totalmente hidratadas para comenzar el proceso de deshidratación mediante el control de la humedad relativa. Para todas las mediciones, el líquido del reservorio fue D₂O. Los experimentos se llevaron a cabo controlando la humedad relativa entre 10 % y 90 %. El sensor de humedad empleado fue un Honeywell modelo HIH-4000-003.

5.2.3. SAXS

Los patrones de SAXS se midieron en un equipo convencional Xeuss 1.0 (Xenocs), con un detector pilatus 100K (Dectris) del INIFTA, La Plata. La energía seleccionada de haz incidente fue de 8 keV, con un tamaño de haz de $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$, con valores de q entre $0,009 \text{ \AA}^{-1}$ y $0,26 \text{ \AA}^{-1}$. Se realizaron tres medidas independientes de 900 s por muestra para luego ser promediadas.

5.2.4. XRD

Se adquirieron patrones de XRD, para las muestras tratadas y sin tratar, en un difractómetro PANalytical Empyrean con un tubo de cobre y un monocromador de grafito del INFIQC, Córdoba. La irradiación se realizó con radiación Cu K α a 40 kV y 40 mA. El tamaño de paso fue de $0,02^\circ$ y el tiempo efectivo de medición fue de 100 s/paso.

5.2.5. Modelos empíricos

Los modelos empíricos son una herramienta útil a la hora de efectuar una primera aproximación a las curvas de SANS cuando no se dispone de modelos moleculares precisos. A partir de ellos es posible reproducir las principales tendencias observadas en las curvas de SANS e inferir ciertas características de la muestra.

El modelo estructural propuesto en este estudio se basa en características obtenidas a partir de modelos empíricos utilizados para el análisis de curvas de intensidad de dispersión a bajo ángulo. Subsiguientemente, se construyeron mapas de densidades de longitud de *scattering* (SLD, por sus siglas en inglés *scattering length density*) mediante simulaciones Monte Carlo para refinar las variables estructurales obtenidas.

Dado que las características del instrumento de SANS empleado permitieron medir en un rango de q sumamente amplio, se dividió la curva en dos regiones para ser analizadas mediante modelos empíricos adecuados. En la región de q bajos ($q < 0,04 \text{ \AA}^{-1}$) se utilizó el modelo de Guinier-Porod (GPM) sugerido por Hammouda [160], el cual es válido para objetos elongados

como varillas y lamelas [161, 162]. La expresión de la intensidad de dispersión sigue la forma:

$$I(q) = \begin{cases} \frac{G}{q^s} \exp\left(\frac{-q^2 R_g^2}{3-s}\right) & \text{para } q \leq q_1 \text{ (Guinier)} \\ \frac{D}{q^d} & \text{para } q \geq q_1 \text{ (Porod)} \end{cases} \quad (5.1)$$

donde G y D son factores de escala, d es el exponente de Porod, R_g es el radio de giro, el parámetro s permite tener en cuenta objetos con distintas formas ($s = 0$ para esferas; $s = 1$ para varillas y $s = 2$ para lamelas), y q_1 se define de manera tal que haya continuidad entre las dos expresiones.

Complementariamente, se utilizó la suma de dos modelos para ajustar la región de q más altos. Estos son el modelo de pico ancho (BPM, por sus siglas en inglés *broad peak model*), y el modelo de longitud de correlación (CLM, por sus siglas en inglés *correlation length model*). El primero (BPM) está asociado a una distancia característica entre dos inhomogeneidades dispersantes y el segundo (CLM) se aplica en objetos de dispersión de diferentes tamaños [163]. Con este último se representa la señal continua asociada a la matriz polimérica amorfa y los dominios cristalinos. La suma de estos dos modelos se resume en la siguiente expresión:

$$I(q) = \underbrace{\frac{C_1}{1 + (|q - q_o| \xi_1)^{m_1}}}_{\text{BPM}} + \frac{1}{q^z} \underbrace{\frac{C_2}{1 + (q \xi_2)^{m_2}}}_{\text{CLM}} + B \quad (5.2)$$

donde C_i son factores de escala, $q_o = 2\pi/d_o$ es la posición del centro de pico que se relaciona con el espaciamiento medio d_o , en este caso entre dos lamelas consecutivas [164], ξ_i representa una longitud de correlación, m_i son los exponentes de Porod a q altos, el parámetro z es un factor de estiramiento, y B representa el fondo o ruido de la señal [165].

Todos los valores de los parámetros relacionados con estos modelos experimentales fueron obtenidos a través de ajustes realizados con la función FindFit del *software Mathematica*[®] [166].

5.2.6. Simulaciones

Los resultados de los ajustes llevados a cabo mediante los modelos empíricos imponen parámetros geométricos (longitud de correlación principal, forma y tamaño del canal, etc.) que deben ser tenidos en cuenta en las simulaciones Monte Carlo de la estructura de la membrana. Tanto los parámetros obtenidos mediante los modelos empíricos, así como también reportes de otros estudios para membranas similares [121, 167, 168], sugieren una estructura de canal de agua de tipo lamelar (ver sección 5.3). Por consiguiente, todas estas características son tenidas en cuenta en las simulaciones para generar los mapas SLD adecuados. Estos mapas están

conformados por *clusters* de canales de agua con una estructura núcleo-coraza de tipo lamelar. La estructura final de la membrana se obtiene colocando los *clusters* de manera aleatoria en la matriz de polímero amorfo (apm), evitando el solapamiento de los mismos. El procedimiento para esta construcción es similar al llevado a cabo en el capítulo 4.

La Fig. 5.2 es un esquema representativo de un *cluster* de canales lamelares de agua. Los parámetros involucrados en la generación de cada uno de ellos son: el radio del *cluster*, el número de canales por *cluster*, la distancia media intercanal, el espesor del canal y un parámetro de desorden en la distribución involucrada en la distancia intercanal. El procedimiento para generar los mapas SLD se describe brevemente a continuación: el proceso comienza con la generación de un *cluster* individual; primero se ajusta el radio del *cluster* para las secciones transversales 2D de la membrana, que delimitan cada dominio lateral del canal; una vez que el radio es seleccionado, su valor permanece fijo hasta el paso final de la simulación. Luego, se elige el número de canales presentes en cada uno de los dominios de manera estocástica, entre un rango de valores previamente establecidos. Además, se genera aleatoriamente con distribución uniforme la orientación azimutal de las lamelas. Para finalizar, estos canales, agrupados en un *cluster*, son colocados secuencialmente en la matriz de polimérica.

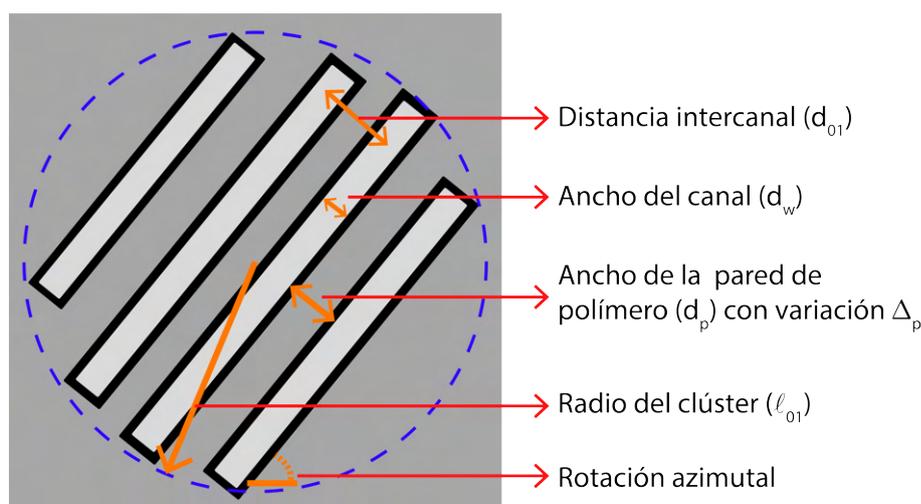


Figura 5.2: Esquema de un *cluster* finalizado con sus componentes y parámetros involucrados en la simulación para las membranas Fumapem. Gris claro: canal de agua, negro: cadena sulfónica, gris oscuro: polímero amorfo. Los canales de agua tienen simetría axial respecto a la dirección perpendicular a la hoja.

Por otro lado, en el proceso de generación, la distancia intercanal $d_{01} = d_p + d_w$ (d_p : espesor de la pared de polímero; d_w : espesor del canal de agua. Ver Fig. 5.2) solo varía levemente, a pesar de que el ancho d_w está fijo, se permite variar el espesor de la capa de polímero alrededor del valor medio d_p , siguiendo una distribución de probabilidad uniforme de ancho Δ_p . Además, una capa de 0,7 nm-1 nm de espesor (con distribución aleatoria uniforme) es agregada a cada canal, correspondiente a las cadenas sulfónicas. Una vez que el *cluster* está listo, es acomodado

aleatoriamente en la matriz de polímero amorfo. No obstante, si en la posición seleccionada el *cluster* se solapara con otro ya colocado, se genera una nueva posición hasta que se encuentra una posición permitida sin contacto con el resto. De esta manera, los *clusters* son sucesivamente generados hasta que el mapa de densidades se completa, o alternativamente, un contador de ciclos alcance su límite superior antes de que el algoritmo encuentre una posición de locación disponible.

Los perfiles de SANS se obtienen empleando nuevamente el algoritmo descrito en la sección 2.3.2. Es decir, modelando iterativamente la intensidad de dispersión en función de q , usando la transformada inversa de Fourier de un mapa SLD bidimensional para estructuras paralelas elongadas, hasta que, a partir de la variación de los parámetros, se obtenga el mejor ajuste. Las densidades de longitud de *scattering* asignada a los componentes del *cluster* fueron tomadas del trabajo realizado por Kim *et al.* [131]: $SLD_{\text{apm}} = 4,07 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ y $\rho = 2,0 \text{ g/cm}^3$ y $SLD_{\text{H}_2\text{O}} = -5,6 \times 10^{-7} \text{ \AA}^{-2}$ con $\rho = 1,0 \text{ g/cm}^3$. Para las cadenas sulfónicas (sc), se hizo una estimación inicial para la densidad ρ y SLD a partir de los datos provistos por Schmidt-Rohr y Chen [123]; adicionalmente, se realizaron cálculos para estimar los valores de la $SLD_{\text{sc}}^{\text{T}}$ utilizando los valores de la densidad de *scattering* individuales de cada átomo y los radios de enlaces covalentes para calcular el volumen atómico. Tomando en cuenta las posibles variaciones de SLDs, tal como se reporta en [169] para materiales similares, los valores finales de esos parámetros fueron ajustados en el proceso de simulación, obteniendo $SLD_{\text{sc}}^{\text{T}} = 9,43 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ para la membrana tratada, y $SLD_{\text{sc}}^{\text{U}} = 6,9 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ para la membrana sin tratar.

Por otra parte, los pequeños dominios cristalinos distribuidos a lo largo de la matriz de polímero amorfo también contribuyen de manera notable en la intensidad de los patrones de SANS. En este caso, se utilizó el *software* SASfit [170] para obtener una estimación adecuada de la contribución cristalina. Este programa permite obtener y ajustar la intensidad de dispersión de objetos dispersores sencillos. Para ello, se usó la curva obtenida mediante el CLM como dato de entrada para los ajustes; de esta manera se pudo estimar el factor de forma proveniente del polímero cristalino.

El diseño final de la estructura de la membrana Fumapem se obtuvo agregando las diferentes curvas correspondientes a las simulaciones, el *software* SASfit y el respectivo fondo. La optimización de todos los parámetros involucrados permitió lograr el mejor ajuste del perfil experimental.

5.3. Resultados y discusión

En la introducción de este capítulo se mencionó que las membranas Fumapem no habían sido estudiadas previamente usando técnicas de dispersión a bajo ángulo. Por esta razón, para comenzar la investigación, se procedió a realizar mediciones de SAXS como un estudio preli-

minar con el fin obtener el rango experimental correcto de q para las subsiguientes mediciones de SANS. La Fig. 5.3 muestra los patrones experimentales obtenidos para las membranas Fumapem sin tratar (con sufijo U). Como se puede observar, se destacan tres características en las curvas: un pico alrededor de $q = 0,2 \text{ \AA}^{-1}$, un hombro que se forma a partir de $q < 0,1 \text{ \AA}^{-1}$, y por último, se observa un crecimiento de la intensidad hacia q más bajos en forma lineal (en gráfico log-log). Teniendo en cuenta estas características, resultó necesario extender el rango de q en ambos extremos del intervalo. Por un lado, se puede observar un cambio de pendiente de la recta en $q \approx 0,01 \text{ \AA}^{-1}$; por el otro, a q altos, se observa que el rango no abarca completamente el pico presente en la curva. La ampliación hacia q mayores permitiría una mejor resolución de sus características.

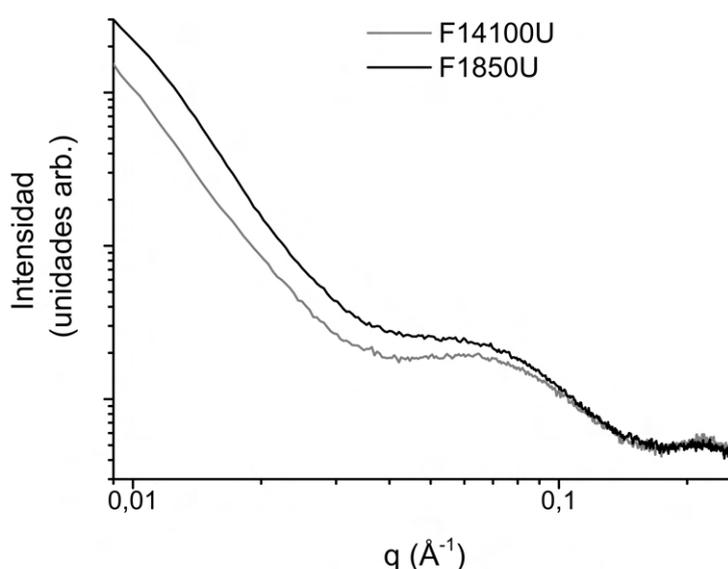


Figura 5.3: Patrones experimentales de SAXS de las muestras sin tratar.

La Fig. 5.4 muestra los patrones experimentales de SANS para las dos membranas Fumapem tratadas (T) y sin tratar (U). Las cuatro curvas exhiben características similares a las observadas previamente por SAXS: tres regiones lineales (en un gráfico log-log) con cambios de pendiente en $q \sim 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ y $q \sim 0,04 \text{ \AA}^{-1}$, y un pico ancho y bien definido alrededor de $0,2 \text{ \AA}^{-1}$. La principal diferencia entre las muestras tratadas y sin tratar se evidencia en la posición y la intensidad del pico mencionado.

En primera instancia, se realizó un análisis de los patrones de SANS a través de modelos empíricos. Para ello, se dividió cada patrón en dos regiones, efectuando el corte en $q \sim 0,045 \text{ \AA}^{-1}$, donde ocurre el segundo cambio de pendiente. La región de q bajos permite inferir características relacionadas con el tamaño y la forma de los objetos, mientras que dentro de la región de q mayores se extrae información estructural y sirve para analizar la correlación entre los objetos dispersantes.

La Fig. 5.5 exhibe los ajustes de los perfiles a q bajos usando el GPM; los valores de los

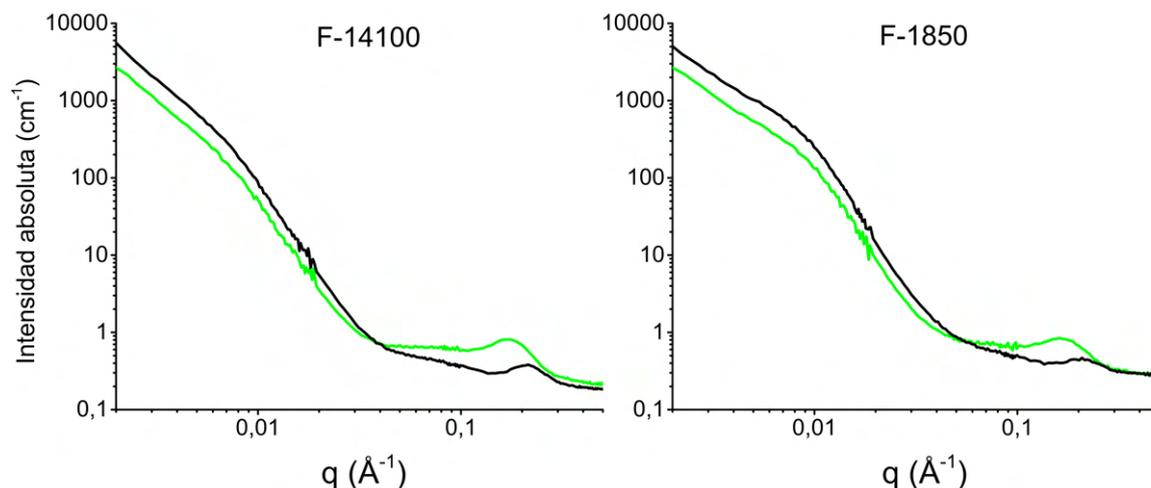


Figura 5.4: Patrones experimentales de SANS. Verde: muestras tratadas; negro: muestras sin tratar.

parámetros ajustados se resumen en la Tabla 5.1. En la descripción de los modelos empíricos, se mencionó que el parámetro s está relacionado con la forma de los objetos dispersores. Para la membrana F14100, $s \approx 2$ lo que significa que los objetos dispersores principales son lamelas [164]. Por otro lado, para la membrana F1850 se obtiene un valor de $s \approx 1,4$, lo cual puede estar asociados con una mezcla de varillas ($s = 1$) y lamelas ($s = 2$), o una estructura intermedia entre las dos geometrías. El parámetro d , brinda información sobre la rugosidad en la superficie de los objetos dispersores; $d = 3,8$ para la membrana F14100 indica un pequeño grado de rugosidad, mientras que $d = 4$ para la membrana F1850 denota una superficie más lisa. Por otro lado, el radio de giro R_g se asocia con los tamaños de los objetos, pero solo toma relevancia en sistemas diluidos y monodispersos. Las membranas en estudio aquí no satisfacen estas condiciones, por lo que R_g no aporta un significado estructural.

El rendimiento de la membrana en la celda depende fuertemente de la conformación estructural de los canales de agua, es por ello que este estudio se enfoca principalmente en la región de q altos que será desarrollada a continuación. El pico ionómero que se evidencia en esta región, corresponde al primer máximo en el factor de estructura [132], lo que revela un orden local en los dominios iónicos de los *clusters* [133]. La otra característica del patrón es un hombro alrededor de $0,07 \text{ \AA}^{-1}$, el cual se atribuye usualmente a una distancia supralamelar de

Tabla 5.1: Valores de los parámetros ajustados a q bajos usando la Ec. 5.1.

Muestra	s	d	$R_g(\text{\AA})$
F14100U	$1,97 \pm 0,08$	$3,85 \pm 0,04$	91 ± 5
F14100T	$1,98 \pm 0,04$	$3,74 \pm 0,05$	90 ± 5
F1850U	$1,36 \pm 0,05$	$4,06 \pm 0,05$	90 ± 2
F1850T	$1,45 \pm 0,06$	$3,99 \pm 0,08$	82 ± 3

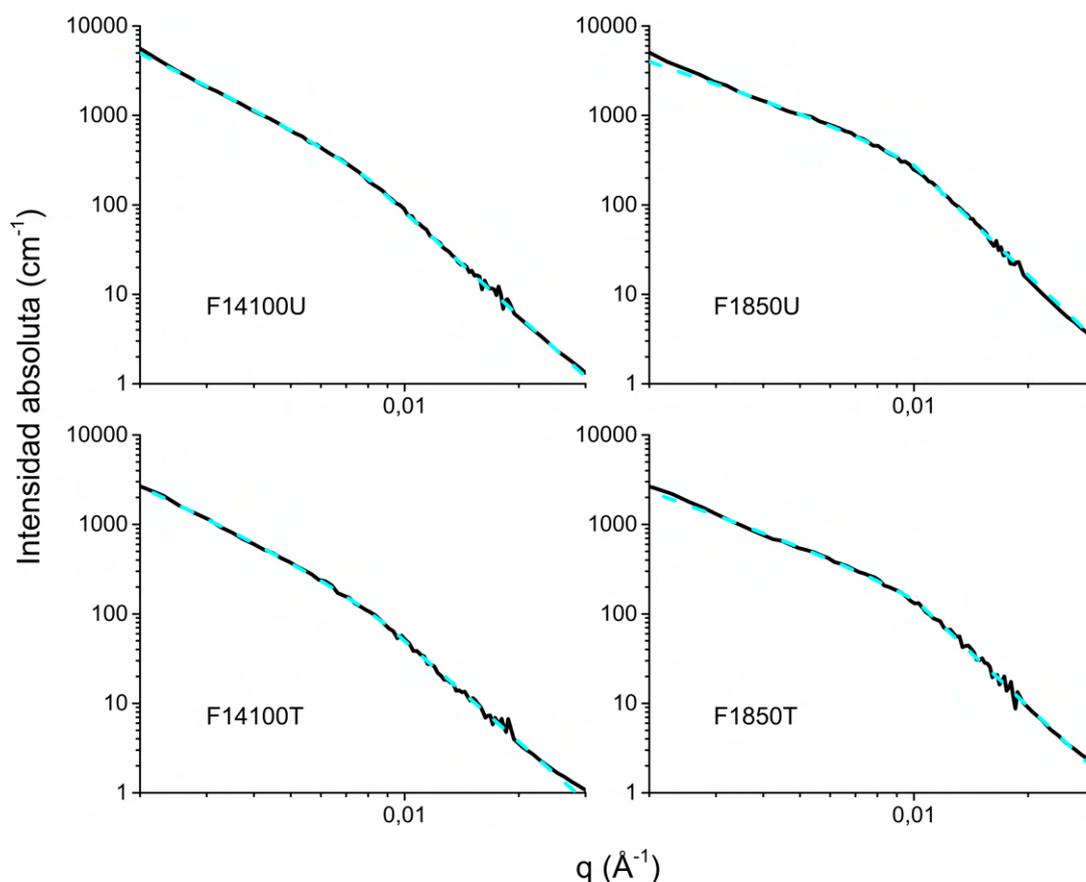


Figura 5.5: Ajustes mediante modelos empíricos de la región de bajo q para las membranas sin tratar (U) y tratadas (T). Negro: experimental; cian, rayado: ajuste por el GPM.

la componente cristalina del polímero. La magnitud en la intensidad del hombro depende del grado de cristalinidad [115]. Por consiguiente, los patrones de SANS fueron ajustados combinando el BPM, que tiene en cuenta el centro del pico ionómero (q_{01}), y el CLM para la región del hombro correspondiente a la parte cristalina. La Fig. 5.6 muestra el ajuste de los perfiles para q altos, mientras que en la Tabla 5.2 se detallan los valores de los parámetros de ajuste. Los subíndices 1 y 2 hacen referencia a BPM y CLM, respectivamente.

La Fig. 5.6 junto con el análisis anterior evidencia que la principal diferencia entre los patrones de las muestras tratadas y sin tratar ocurre en la posición y la intensidad del pico ionómero. Estas diferencias se reflejan en la Tabla 5.3, en la cual se muestran los valores de q de

Tabla 5.2: Valores de los parámetros obtenidos de los ajustes en la región de q altos.

Muestra	q_{01} (\AA^{-1})	ξ_1 (\AA)	m_1	z	ξ_2 (\AA)	m_2	B
F14100U	$0,217 \pm 0,001$	25 ± 1	$2,3 \pm 0,1$	$0,13 \pm 0,01$	13 ± 1	$2,0 \pm 0,1$	$0,18 \pm 0,01$
F14100T	$0,177 \pm 0,001$	22 ± 1	$2,4 \pm 0,1$	$0,00 \pm 0,01$	9 ± 1	$3,2 \pm 0,1$	$0,21 \pm 0,01$
F1850U	$0,213 \pm 0,002$	24 ± 1	$2,5 \pm 0,1$	$0,22 \pm 0,05$	17 ± 1	$2,1 \pm 0,1$	$0,28 \pm 0,01$
F1850T	$0,168 \pm 0,002$	20 ± 1	$2,4 \pm 0,1$	$0,27 \pm 0,02$	10 ± 1	$2,7 \pm 0,3$	$0,24 \pm 0,01$

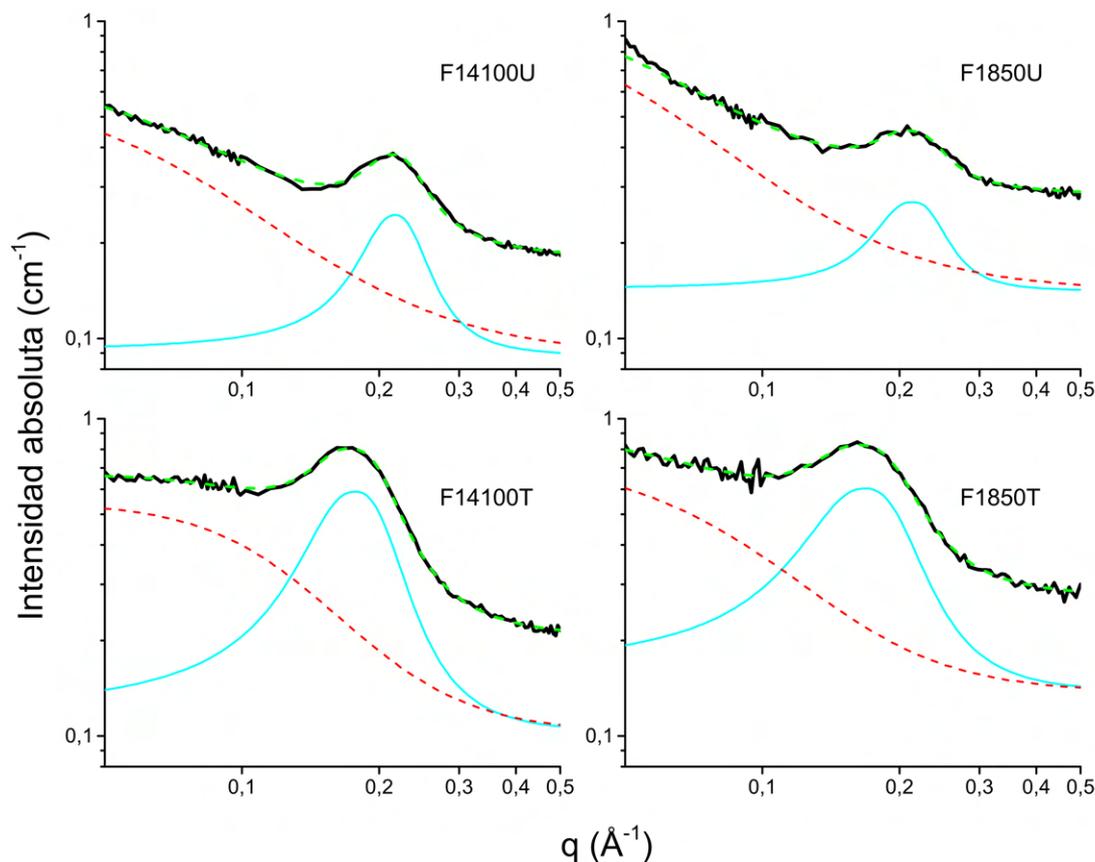


Figura 5.6: Ajustes mediante modelos empíricos de la región de q altos para las membranas sin tratar (U) y tratadas (T). Negro: experimental (SANS); cian: canales de agua (BPM); rojo, rayado: cristales (CLM) y verde, punteado: canales de agua + cristales.

Tabla 5.3: Características del pico ionómero obtenidas mediante el BPM: posición del pico q_{01} , distancia en el espacio real $d_{01} = 2\pi/q_{01}$ y ancho a media altura FWHM.

Muestra	q_{01} (\AA^{-1})	d_{01} (\AA)	FWHM (\AA^{-1})
F14100U	$0,217 \pm 0,001$	$29,0 \pm 0,1$	$0,075 \pm 0,001$
F14100T	$0,177 \pm 0,001$	$35,5 \pm 0,2$	$0,082 \pm 0,001$
F1850U	$0,213 \pm 0,002$	$29,5 \pm 0,3$	$0,078 \pm 0,001$
F1850T	$0,168 \pm 0,002$	$37,4 \pm 0,4$	$0,091 \pm 0,001$

los centros de los picos (obtenidos por medio del BPM), del parámetro d_{01} , que es la distancia característica en el espacio real asociado con el centro del pico ionómero q_{01} , y del FWHM. En ambas membranas, se observa que la posición del centro del pico, se traslada a valores de q menores después del tratamiento; su valor decrece $\sim 20\%$. Consecuentemente, esto se corresponde con un incremento de aproximadamente 20% en el espacio real de la distancia d_{01} . Esto implica una mayor capacidad en la absorción de agua por parte de las muestras tratadas, dado que existe una conversión de fase hidrofóbica en dominios hidrofílicos.

Los resultados precedentes sugieren una estructura lamelar para los canales de agua con

Tabla 5.4: Valores de los parámetros obtenidos en el proceso de simulación de los canales de agua.

Muestra	d_p (Å)	d_w (Å)	Δ_p (Å)	n_c	ℓ_c (Å)
F14100U	18 ± 1	11 ± 1	6 ± 1	3-5	140 ± 5
F14100T	17 ± 1	18 ± 1	8 ± 1	3-5	150 ± 5
F1850U	18 ± 1	11 ± 1	7 ± 1	3-5	100 ± 5
F1850T	18 ± 1	19 ± 1	9 ± 1	3-5	100 ± 5

una distancia de correlación d_{01} entre canal y canal; además, los valores de FWHM indican que existen variaciones en su valor. Luego, con el objetivo de presentar una descripción más detallada del modelo, se utilizó el método de la transformada inversa de Fourier para ajustar los patrones de SANS, el cual ya ha sido explicado y aplicado a lo largo de los capítulos anteriores. Para ello, se construyeron mapas SLD a través de simulaciones Monte Carlo, siguiendo el procedimiento detallado en el apartado 5.2.6. A través de la construcción de *clusters* de canales de agua con estructura lamelar, detallada anteriormente, se busca lograr una descripción adecuada del pico ionómero de la curva de SANS. La longitud característica d_{01} está determinada por la suma $d_w + d_p$ que abarca el ancho de un canal de agua (d_w) y la capa de polímero adyacente (d_p). La distancia d_{01} , la cual se establece a partir de los resultados mostrados en la Tabla 5.3, se utiliza para reproducir la posición del pico ionómero. Por otro lado, $d_{01} = d_w + d_p$ varía permitiendo fluctuaciones Δ_p alrededor del último término, lo cual posibilita ajustar el ancho del pico determinado por el FWHM. Cabe señalar que aunque la matriz polimérica está constituida principalmente por teflón, las cadenas sulfónicas son las responsables de la absorción de agua dentro de los canales de conducción: estos grupos funcionales proporcionan la hidrofiliidad final de la membrana. Esto explica por qué la variación del parámetro d_p , el cual representa en parte a las cadenas laterales, influye en la respuesta de la membrana. Similarmente, al número de canales n_c contenidos en cada *cluster*, así como también al radio del *cluster* ℓ_c se les permitió variar a lo largo del proceso de simulación. Todos estos parámetros se refinaron para lograr una adecuada posición, ancho e intensidad del pico ionómero. Los valores obtenidos mediante este proceso se muestran en la Tabla 5.4 mientras que la Fig. 5.7, muestra como ejemplo el mapa de densidad de longitud de *scattering* para la muestra F14100T.

Por otro lado, el contenido cristalino es un parámetro importante de la membrana, el cual produce la mayor contribución al hombro del patrón de SANS [115, 135]. Dado que existe la posibilidad de que los cristales sean pequeños objetos 3D sin simetría axial, se decidió no incluirlos en los mapas SLD 2D usados para las estructuras lamelares, evitando asumirlos de forma alargada. Por esta razón, la contribución cristalina fue modelada por medio del *software* SASfit, que permitió obtener una mejor descripción de la forma estructural de esta fase. Para el proceso de ajuste se utilizó como dato de entrada la función obtenida a partir del modelo empírico CLM. El mejor ajuste de la curva fue logrado mediante la selección de un factor de

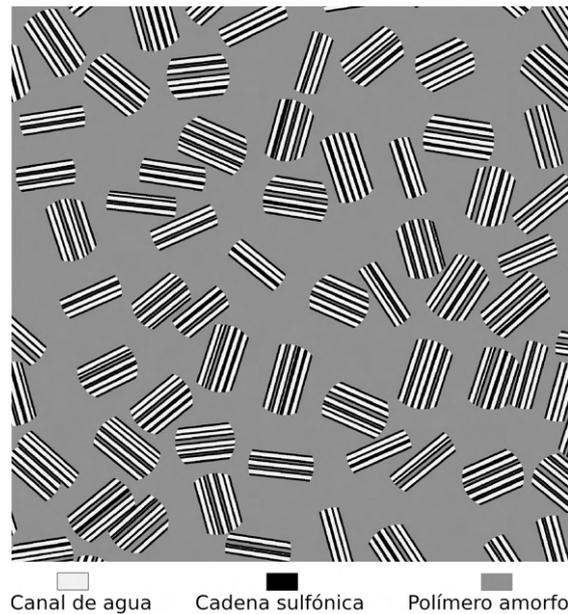


Figura 5.7: Mapa de densidades de longitud de scattering obtenido de las simulaciones para la muestra F14100T.

Tabla 5.5: Valores de los parámetros obtenidos del ajuste de la contribución cristalina utilizando el software SASfit.

Muestra	R (Å)	L (Å)
F14100U	24 ± 1	7 ± 1
F14100T	14 ± 1	7 ± 1
F1850U	24 ± 1	7 ± 1
F1850T	15 ± 1	7 ± 1

forma de objetos con forma de cilindros planos. Los radios R y las longitudes L obtenidas por medio de este método se detallan en la Tabla 5.5.

La adición de la contribución de los canales de agua y de la componente cristalina, permite obtener la intensidad total de dispersión para ser comparada con el patrón experimental de SANS. La Fig. 5.8 muestra los ajustes finales para las cuatro muestras estudiadas en la región de q altos. Como se puede observar, en todos los casos se consiguió reproducir adecuadamente la curva experimental. Esto indica que el modelo propuesto, en el cual se describen los componentes de la membrana utilizando parámetros estructurales con sentido físico, es una buena primera aproximación para describir la estructura de las membranas Fumapem.

Como se mencionó anteriormente, el principal cambio que se observa en los patrones de SANS, luego del tratamiento de activación, se manifiesta en la posición e intensidad del pico ionómero. Una forma de evaluar los efectos del proceso de activación puede realizarse analizando la relación dada por el cociente A_U/A_T entre las áreas de los picos ionómeros de las muestras sin tratar (A_U) y tratadas (A_T). La Tabla 5.6 muestra los cocientes A_U/A_T , de las muestras ana-

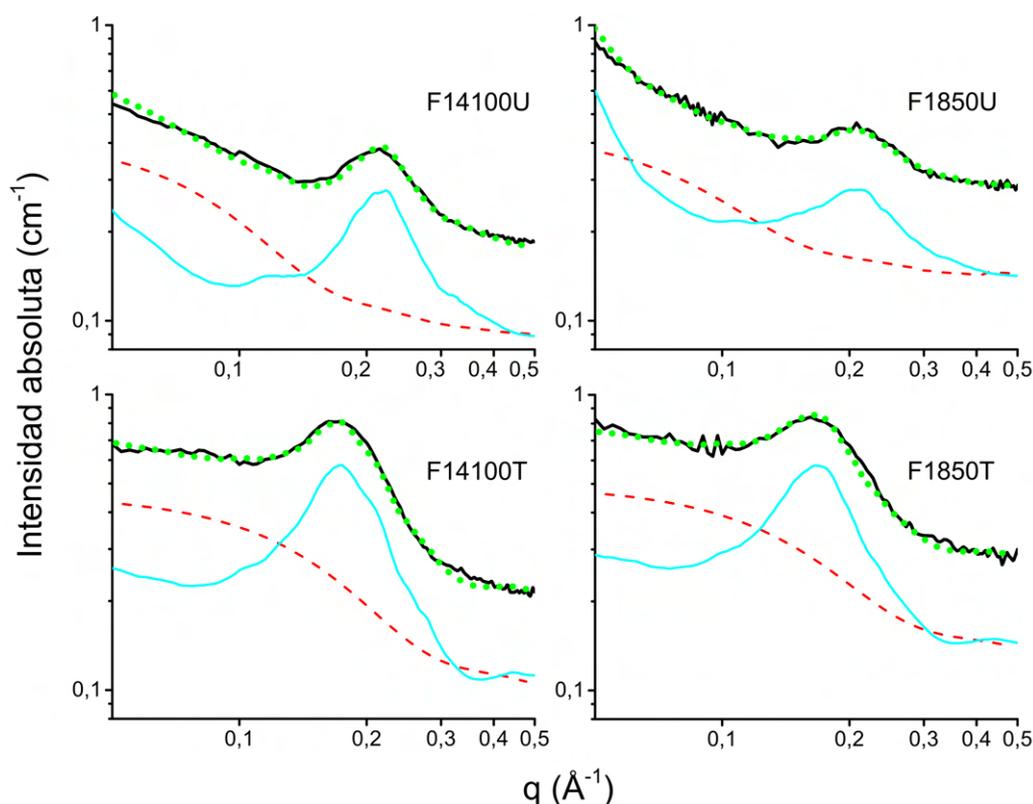


Figura 5.8: Modelado de los patrones de SANS y comparación con los datos experimentales (SANS) en el rango de q altos. Negro: experimental; cian: canales de agua (simulaciones); rojo, rayado: cristales (SASfit) y verde, punteado: canales de agua + cristales.

Tabla 5.6: Comparación entre las áreas de los picos ionómeros.

Muestra	Método	A_U	A_T	A_U/A_T
F14100	BPM	$0,0160 \pm 0,0003$	$0,0530 \pm 0,0002$	$0,30 \pm 0,02$
	Simulaciones	$0,0142 \pm 0,0003$	$0,0346 \pm 0,0001$	$0,41 \pm 0,02$
F1850	BPM	$0,0131 \pm 0,0003$	$0,0564 \pm 0,0002$	$0,23 \pm 0,01$
	Simulaciones	$0,0073 \pm 0,0002$	$0,0271 \pm 0,0001$	$0,26 \pm 0,02$

lizadas. Los valores calculados por distintos métodos se encuentran en el orden del 30%. El tratamiento ácido aplicado sobre las membranas induce el hinchamiento de los dominios iónicos [171–174], obteniendo en consecuencia una mejor conexión entre los dominios hidrofílicos. Asimismo, se obtiene una mejor capacidad en la absorción de agua, ya que al degradarse las regiones de dominios hidrofóbicos se convierten en dominios hidrofílicos [172]. Estas dimensiones mayores de los canales de agua, que actúan como objetos dispersores, incrementan la intensidad de dispersión. En otras palabras el tratamiento induce a una interconexión aleatoria entre canales adyacentes, resultando en canales de agua más anchos y espaciados irregularmente, lo que conduce a observar un pico de mayor intensidad y más ancho.

Para completar la descripción de la componente cristalina de la muestra, se llevaron a cabo

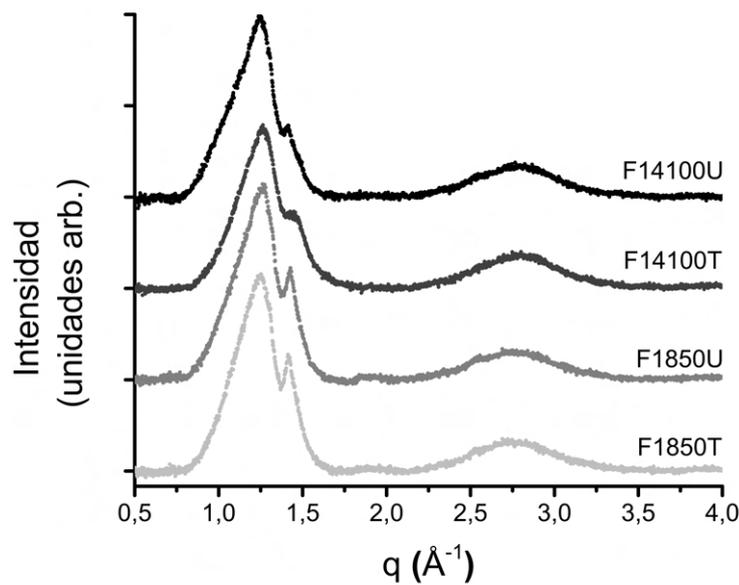


Figura 5.9: Patrones de difracción de rayos X para las membranas F14100 y F1850, sin tratar (U) y tratadas (T).

mediciones de difracción de rayos X convencional. Como se observa en la Fig. 5.9, las características de las curvas correspondientes son ligeramente distintas de las que exhiben otras membranas de ácido perfluorosulfónico, por ejemplo las estudiadas por Vrana *et al.* [175], y también difieren de lo observado en el capítulo 4 para la membrana Nafion. En estas curvas se puede observar un máximo principal alrededor de $q = 1,25 \text{ \AA}^{-1}$, el cual es resultado del solapamiento de cuatro picos (análisis a continuación), y un pico ancho en $q = 2,75 \text{ \AA}^{-1}$, correspondiente a una distancia de Bragg de $2,28 \text{ \AA}$, relacionada con una distancia intracadenas de la membrana [172].

Para realizar la deconvolución del pico principal se seleccionó el rango de q entre $0,7 \text{ \AA}^{-1}$ y $1,7 \text{ \AA}^{-1}$. Los resultados con la contribución de cada reflexión se muestran en la Fig. 5.10. Este análisis resulta en un pico debido al polímero amorfo centrado en $q \approx 1,18 \text{ \AA}^{-1}$, solapado con otros máximos referidos a la parte cristalina, centrados en $q \approx 1,27 \text{ \AA}^{-1}$ y $q \approx 1,43 \text{ \AA}^{-1}$. Además, aparece un cuarto máximo ancho en $q \approx 1,48 \text{ \AA}^{-1}$ asociado también a la componente amorfa y compatible con la primera capa de correlación entre átomos S-S alrededor de $4,18 \text{ \AA}$ reportada por Hristov *et al.* [176].

A partir del procedimiento de ajuste se pueden estimar los tamaños de cristal τ usando el FWHM junto con la ecuación de Scherrer:

$$\tau = \frac{5,56}{FWHM} \quad (5.3)$$

Además, se puede medir la cristalinidad χ_c , la cual se obtiene por medio de la integral de la intensidad cristalina $I_c(q)$ y la intensidad total $I_T(q)$, siguiendo la forma descrita por Van Der

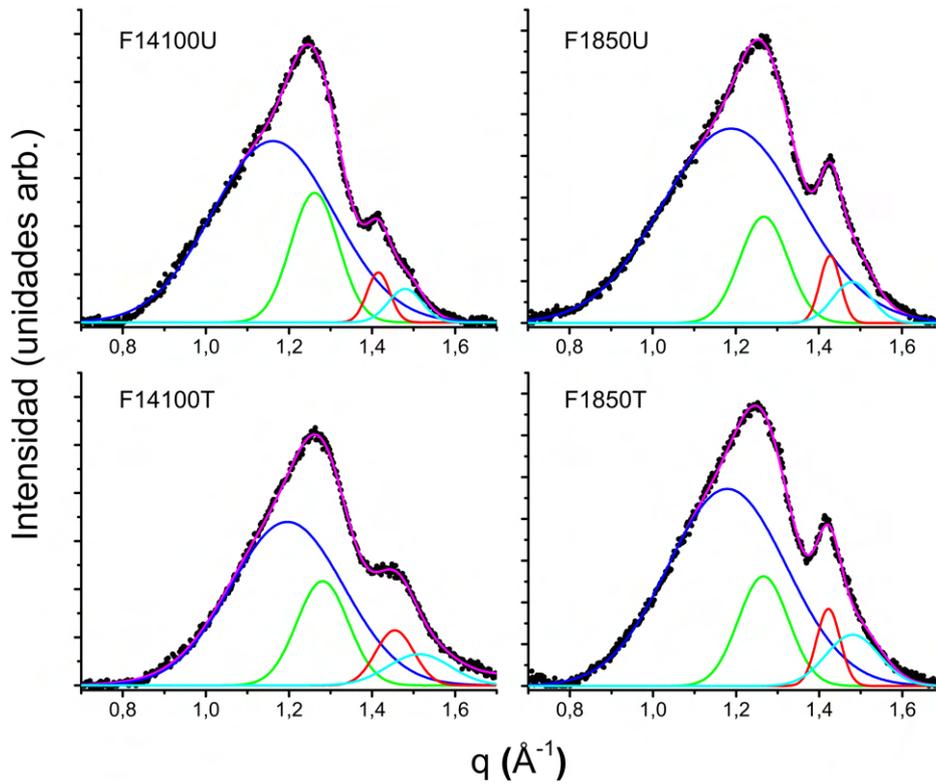


Figura 5.10: Ajuste de los patrones de XRD correspondiente a membranas tratadas y sin tratar (T y U respectivamente). Azul y cian: picos amorfos, rojo y verde: picos cristalinos, violeta: valor acumulado.

Heijden *et al.* [130], ya utilizada en el capítulo anterior:

$$\chi_c = \frac{\int q^2 I_c(q) dq}{\int q^2 I_T(q) dq} \quad (5.4)$$

Los valores obtenidos para el tamaño de cristal, así como los valores de cristalinidad se resumen en la Tabla 5.7. Estos últimos ($\chi_c \sim 0,25$) son levemente mayores a los $\sim 0,18$ obtenidos en el capítulo previo para la membrana de Nafion y cuyos resultados fueron publicados en la ref. [19]. Como establece Kusoglu *et al.* [172], un incremento en la medida de cristalinidad podría limitar el transporte de especies iónicas, lo cual también es mencionado por Shin *et al.* [177]. Este problema debe ser revisado con más detalle en estudios futuros con otras técnicas [172]. Por otra parte, los tamaños de cristal obtenidos a partir de los estudios de XRD resultan en valores de $\tau \approx 4$ nm; estos valores están en concordancia con aquellos de $2R$, obtenidos mediante el ajuste de los patrones de SANS usando el factor de forma de objetos con forma de disco (ver Tabla 5.5).

Para finalizar este trabajo, se realizaron mediciones de SANS utilizando una cámara de control de humedad, con el objetivo de estudiar la estructura de las membranas en condiciones similares a las de operación de una celda de combustible. La Fig. 5.11 muestra los patrones

Tabla 5.7: *Parámetros de cristalinidad.*

Muestra	τ (nm)	χ_c
F14100T	$3,8 \pm 0,8$	$0,28 \pm 0,02$
F14100U	$4,1 \pm 0,6$	$0,27 \pm 0,02$
F1850T	$3,9 \pm 0,8$	$0,24 \pm 0,01$
F1850U	$4,1 \pm 0,4$	$0,21 \pm 0,01$

obtenidos a distintas condiciones de humedad para las dos membranas tratadas. En el gráfico se ha ampliado la región de q altos.

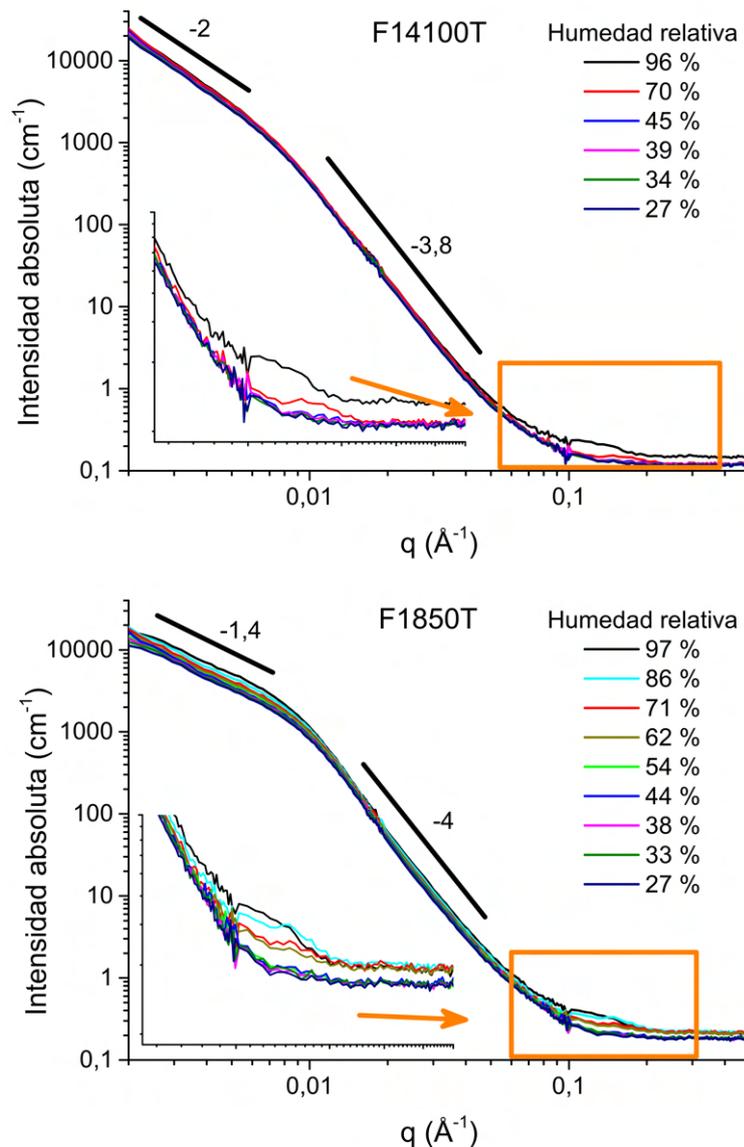


Figura 5.11: *Patrones experimentales de SANS para diferentes valores de humedad relativa. Figura insertada: ampliación de la región de q altos.*

Al llevar a cabo las mediciones, surgieron algunos inconvenientes experimentales que difi-

cultaron la realización de los ensayos. Uno de ellos, fue debido a una dificultad instrumental de la cámara de control de humedad, la cual presentaba una cinética de control muy lenta para llevar al sistema a los valores previstos de humedad relativa. Tales impedimentos imposibilitaron la realización de experimentos por duplicado. Además, para evitar un alto ruido de fondo producido por el H presente en el agua y en las membranas, se utilizó agua deuterada para la hidratación, esto trajo acoplada una falta de contraste entre los canales de agua y el polímero amorfo ($SLD_{D_2O} = 6,3351 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$). Como consecuencia el pico ionómero no aparece con la definición esperada en el patrón.

No obstante, a pesar de estas dificultades experimentales, se lograron inferir resultados relevantes. En primer lugar, se puede observar que las pendientes de las regiones a q bajos permanecen casi invariables; esto indica que las características obtenidas de esta región, como lo son la forma de los canales, se mantienen en los distintos estados de hidratación de la membrana. Por otro lado, en la región de q altos se distinguen cambios en la curva según el porcentaje de humedad relativa. Si bien no se aprecia el pico ionómero con gran definición, se puede observar que a medida que disminuye el grado de humedad hay una tendencia de corrimiento hacia q mayores, tal como sucede en las membranas de Nafion. Este corrimiento indica distancias de correlación menores que reflejan la disminución del espesor de los canales de agua a medida que la membrana se deshidrata.

5.4. Conclusiones

Se realizó una caracterización estructural de las membranas Fumapem F-14100 y F-1850, así como también se estudiaron los cambios producidos por el tratamiento de activación sobre la estructura. Para tal fin, se utilizaron principalmente mediciones de SANS, que fueron analizadas mediante modelos empíricos y a través de la construcción de mapas de densidad de longitud de *scattering*.

El ajuste de los datos experimentales mediante los modelos empíricos permitió obtener algunas características generales, como la forma lamelar de los canales de agua, así como también la distancia intercanal. Estos parámetros se emplearon para construir los mapas de SLD y generar los patrones de SANS simulados.

Los parámetros involucrados en los mapas SLD fueron optimizados para cada membrana. La comparación con los datos experimentales muestra que el modelo de *clusters* de lamelas describe adecuadamente la estructura de la membrana. Además, se encontró que la principal diferencia entre el material antes y después del tratamiento de activación se visualiza en la distancia intercanal. Esto se debe a las microdegradaciones producidas por el tratamiento ácido, lo que resulta en la formación de nuevos dominios hidrofílicos en la membrana, en regiones donde originalmente había polímero amorfo.

Las membranas de intercambio de protones estudiadas ofrecen una alternativa eficaz en varias aplicaciones de celdas de combustible, ya que su bajo costo va acompañado de un buen rendimiento. La caracterización estructural nanométrica realizada permitirá expandir su potencial uso en aplicaciones energéticas dentro de desarrollos tecnológicos sustentables y ambientalmente amigables.

Como perspectivas futuras para este desarrollo, se espera lograr mejorar las mediciones de las membranas en diferentes condiciones de humedad. Estos experimentos tienen como objetivo conocer la evolución detallada de la estructura cuando la membrana se hidrata o deshidrata. Al simular las condiciones de funcionamiento de una celda de combustible se podrían optimizar las condiciones para obtener un mejor rendimiento. En un primer conjunto de medidas, se trabajaría con agua y luego se procedería a medir con metanol. En ambos casos, debido al alto contenido de H presente en las soluciones, se deberá trabajar con rutinas adecuadas de sustracción de ruido, con el fin de obtener patrones claros evitando un alto *background* incoherente. Además, ambas soluciones deben ser preparadas en proporciones de H₂O/D₂O y metanol sin deuterar/metanol deuterado de tal manera que se obtenga el mejor contraste de SLD con los otros elementos presentes en la muestra.

Capítulo 6

Estudio de estructuras supramoleculares basadas en ceramidas

En este capítulo se muestran los resultados del estudio estructural de ceramidas C10:0. Estas biomoléculas constituyen un grupo de lípidos con temperatura de fusión alta, que favorece la curvatura negativa de las membranas cuando se mezclan con otros lípidos. En particular, la ceramida C10:0 de cadena corta es un lípido asimétrico que consiste de una base de esfingosina de 18 carbonos N-acilada con un ácido decanoico. Presenta una pequeña transición exotérmica a 61 °C y una transición principal endotérmica a 75 °C. Por medio de estudios de dispersión de rayos X a bajo ángulo se encontró que a temperaturas por debajo de la de transición principal, los lípidos completamente hidratados se acomodan en un arreglo tridimensional correspondiente a una fase hexagonal invertida. Según lo que se ha encontrado en bibliografía, este es el primer reporte de una fase lipídica hexagonal que tiene cadenas de acilo muy ordenadas. La asimetría molecular debido a la diferente longitud de la esfingosina y las cadenas N-acilo de la ceramida C10:0 puede explicar por qué se forma esta nueva fase. Si bien los lípidos no están incluidos en el grupo de los polímeros naturales, guardan ciertas similitudes, ya que forman arreglos periódicos donde se puede pensar a la molécula de ceramida como si fuera la unidad repetitiva. Dentro de esta tesis, se enmarca en la posibilidad de expandir las técnicas empleadas a otros sistemas orgánicos.

6.1. Introducción

Los esfingolípidos son lípidos complejos, que comprenden una amplia familia de miembros compuestos por una base de aminediol de cadena larga, unida a un ácido graso a través de un enlace amida. Una de las bases que se encuentra con mayor frecuencia es la esfingosina de 18 carbonos, que posee un doble enlace trans en la posición 4-5 (ver Fig. 6.1), la cual es en sí misma un lípido bioactivo. Sin embargo, se pueden encontrar otras variantes con cadenas de

hidrocarburos más cortas o más largas, o con diferentes niveles de hidroxilación y saturación [178–183].

Una variación posible para diversificar las familias de esfingolípidos, es a partir del tipo de grupo polar que se une al grupo hidroxilo en la posición C1: ceramidas, con un solo grupo hidroxilo; esfingomielinas, con fosforilcolina; cerebrósidos, con diferentes azúcares; gangliósidos, con azúcares y residuos de ácido siálico [184]; entre otros. Esta gran variedad química de los esfingolípidos es la responsable de la existencia de un amplio polimorfismo estructural. La curvatura natural intrínseca del grupo de la cabeza polar en relación con la fracción hidrocarbonada, es un factor clave a la hora de caracterizar estructuralmente las diferentes familias de lípidos [185]. En este sentido, mientras que los gangliósidos, con un grupo de cabeza complejo y cargado, se autoensamblan como estructuras micelares de diferentes formas y tamaños [186, 187], las esfingomielinas y los cerebrósidos forman bicapas estables [180]. En el caso de las ceramidas, existen reportes de extractos naturales de cerebro bovino y N-palmitoilceramida que pueden formar apilamientos lamelares [188]. Por otro lado, cuando las ceramidas se mezclan con lípidos que forman fases invertidas, existe la posibilidad de transición entre las fases lamelar L_{α} y hexagonal HII [189]; esto sugiere que este tipo de compuestos se estabiliza formando una membrana de curvatura negativa, es decir que los grupos polares se ubican en el lado cóncavo de la curva.

Una característica particular de las ceramidas es que exhiben una de las temperaturas de transición y de fusión más altas descritas en sistemas lipídicos [190–192]. Esto se debe al empaquetamiento molecular ajustado, a las fuertes interacciones de Van der Waals y a la subsecuente formación de enlaces hidrógeno [193]. En los sistemas modelados mediante membranas bicapa y monocapa, las ceramidas forman fases sólidas altamente ordenadas [193–195]. Sin embargo, se debe señalar que ciertas ceramidas condensadas pueden experimentar transiciones de fase líquido expandido a condensado, dependiendo de la temperatura, y otras transiciones estructurales en el estado condensado [195]. Asimismo, cuando la longitud de la cadena N-acilo de las ceramidas se acorta a menos de 14 carbonos, se ha reportado la existencia de la fase expandida y transiciones de fase expandida a monocapa condensada a temperatura ambiente, en monocapas de Langmuir [195].

A nivel biológico, las ceramidas actúan como importantes moduladores de la función celular, desempeñando papeles clave en varios procesos celulares que van desde la proliferación hasta la muerte celular [196]. Además, se ha reportado que tienen implicaciones en múltiples enfermedades, incluyendo diferentes tipos de cáncer [197], enfermedades neurodegenerativas y metabólicas [198], y también en la infección por diferentes patógenos [199]. Sin embargo, los mecanismos que subyacen a las diversas acciones biológicas y patológicas de las ceramidas todavía no han sido aclarados por completo. Varias líneas de evidencia sugieren que sus características estructurales, entre las que se destacan su alta hidrofobicidad y su capacidad para

establecer una fuerte red de enlaces H, son responsables de cambios en las propiedades biofísicas de las membranas biológicas. En consecuencia, pueden afectar la actividad de las proteínas y activar las vías de señalización celular. Por otro lado, se ha descrito que estas alteraciones también podrían influir en la internalización, tráfico y clasificación de lípidos, proteínas, fármacos e incluso patógenos que contribuyen a la fisiopatología celular.

En el presente capítulo se estudia el comportamiento de fase de una ceramida asimétrica N-acilada, con el grupo ácido decanoico de 10 carbonos de longitud (ceramida C10:0) cuando se dispersa en exceso de agua. A partir de estudios de dispersión de rayos X a bajo ángulo y simulaciones de mapas de densidad electrónica de la estructura, se determina la presencia de una nueva fase lipídica por debajo de la transición principal, que consiste en una fase hexagonal invertida HII en la que las cadenas de acilo de la ceramida C10:0 se encuentran fuertemente ordenadas. Hasta donde se constató en bibliografía, este es el primer informe de una fase tubular curvada (hexagonal) con cadenas de acilo ordenadas en sistemas de lípidos puros. En estudios previos [195] se ha demostrado que la ceramida C10:0 es capaz de formar monocapas estables con una transición de fase expandida a fase condensada con tensión superficial de 25 mN/m a 24 °C, pero no así la formación de una fase tubular. La caracterización correcta de la estructura de las ceramidas en diferentes condiciones permite mejorar la construcción de modelos supramoleculares y una mejor comprensión de los procesos biológicos en los que se encuentran involucradas.

6.2. Materiales y métodos

6.2.1. Ceramidas

Para este estudio se utilizó el lípido N-decanoil-D-eritro-esfingosina (ceramida C10:0), la estructura química de esta ceramida se muestra en la Fig. 6.1. La molécula fue provista por Avanti Polar Lipids (Alabaster, AL, USA) y fue usada sin purificación posterior. También se empleó agua deuterada D₂O 99,9 % de Sigma-Aldrich para reducir el área de superficie y darle mayor estabilidad a la red de enlaces de hidrógeno.

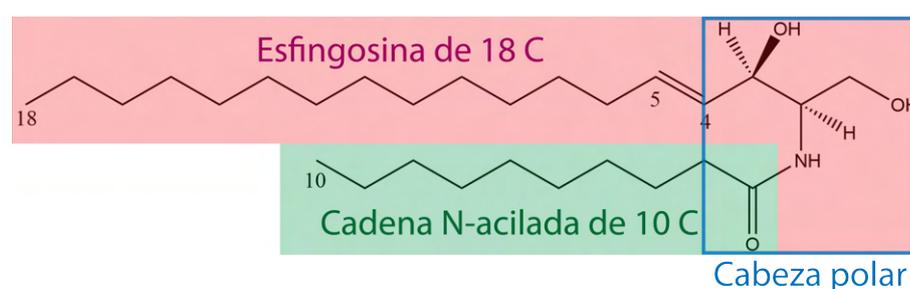


Figura 6.1: Estructura química de N-decanoil-D-eritro-esfingosina (ceramida C10:0).

Debido a que la ceramida C10:0 presentó dificultad para hidratarse, se necesitó llevar a cabo de tres a cuatro ciclos de congelamiento y descongelamiento (de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$), seguidos de una prolongada sonicación para lograr el objetivo.

6.2.2. SAXS

Las mediciones de SAXS fueron llevadas a cabo en la línea SAXS2 del Laboratorio Nacional de Luz de Sincrotrón (LNLS), de Campinas, Brasil. Las intensidades medidas se tomaron mediante un detector bidimensional MarMCC, para luego ser radialmente integradas usando el programa FIT2D (versión 12.077) de la Facilidad Europea de Radiación Sincrotrón (ESRF) [200].

La preparación de las muestras consistió en una solución 145 mM de NaCl con una concentración de ceramidas de 5 mg/mL. La solución se colocó en una celda para líquidos con ventanas de mica. El control de la temperatura se realizó mediante un baño térmico con circulación externa y controlado por una termocupla conectada a la celda.

6.3. Resultados y discusión

El patrón de SAXS de las ceramidas C10:0 a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ (por debajo de la temperatura de transición principal de fusión endotérmica a $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ [18]) se muestra en la Fig. 6.2. En este, se pueden observar picos isotrópicos centrados en $1,00\text{ nm}^{-1}$, $1,73\text{ nm}^{-1}$, $2,03\text{ nm}^{-1}$ y $2,70\text{ nm}^{-1}$. Nótese que las posiciones de los máximos consecutivos no siguen una proporción de números enteros, lo que indica que no se ha formado una disposición lamelar, como se reporta frecuentemente para otras ceramidas. Tal como se aprecia en la Fig. 6.2.a, estos picos siguen la secuencia $\sqrt{1}q^*$, $\sqrt{3}q^*$, $\sqrt{4}q^*$ y $\sqrt{7}q^*$, la cual puede ser atribuida a lípidos dispuestos en fase hexagonal, donde existe una mayor probabilidad de que sea una fase HII (hexagonal con micela inversa). En la Fig. 6.2.b se muestra que los índices de Miller 100, 110, 200 y 210 de una fase HII y los picos del patrón de SAXS de la ceramida C10:0 poseen una correlación mayor a 0,99, lo que refuerza la hipótesis de la formación de esta fase. Sin embargo, no hay informes previos de una ceramida N-acilada con un ácido graso no hidroxilado que forme fase hexagonal [191], a pesar de que el parámetro de empaquetamiento crítico de las ceramidas permite la formación de mesofases invertidas [185].

El ordenamiento de las ceramidas en forma de canales cilíndricos como micelas inversas, que luego se agrupan en una fase hexagonal, plantea algunos interrogantes a solucionar. Como se mencionó anteriormente, la disposición hexagonal no es una estructura frecuente en este tipo de moléculas. Además, el primer (100) y tercer (200) pico de SAXS presentan baja intensidad, hasta dos órdenes de magnitud más débiles que el segundo pico (110), que posee la mayor

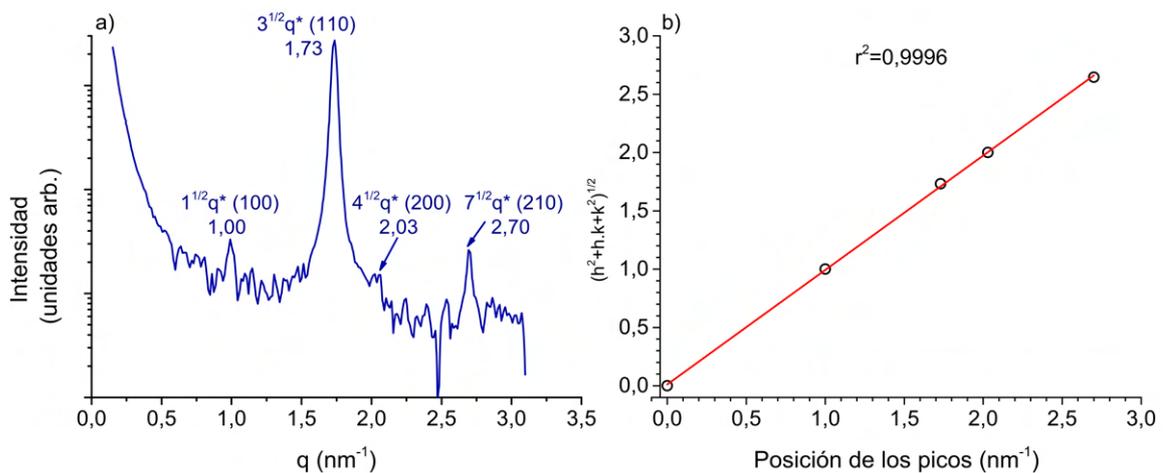


Figura 6.2: a) Patrón de SAXS de la ceramida C10:0 a $T=50$ °C. b) Correlación entre la posición de los picos de SAXS con los índices de Miller de un arreglo cristalino hexagonal.

intensidad. Lo cual cuestiona la propuesta de una estructura hexagonal. Sin embargo, a partir de un estudio más detallado del patrón de SAXS se puede vislumbrar la solución de este problema.

La intensidad de dispersión de un patrón de SAXS se puede expresar en términos generales como:

$$I(q) = F(q)S(q) \quad (6.1)$$

donde $F(q)$ es el factor de forma, es decir, la señal que proviene de la interferencia de las micelas tubulares individuales; y $S(q)$ es el factor de estructura, o bien, la función de interferencia de la correlación entre micelas. Por lo tanto, un mínimo (o nodo) en el factor de forma, en este caso alrededor de $q \sim 1 \text{ nm}^{-1}$, puede producir que un pico de difracción del factor de estructura en esa posición disminuya considerablemente su intensidad. A partir de este razonamiento, se puede especular que la baja intensidad del máximo de primer orden es producto del factor de forma, el cual podría alcanzar un mínimo alrededor de esa posición [201]. Para verificar esta hipótesis, se puede simular el factor de forma de una micela invertida, teniendo en cuenta las longitudes y densidades electrónicas propias de esta molécula.

La posición del pico de primer orden en $q = 1,00 \text{ nm}^{-1}$ indica que la distancia d entre planos periódicos de la fase hexagonal sugerida es $\sim 6,3 \text{ nm}$ ($d = 2\pi/q$). La distancia de repetición d obtenida del patrón de SAXS puede utilizarse para calcular el espaciamiento reticular a de la fase HII (la distancia de espaciado entre los planos que forman los centros de las regiones acuosas de los cilindros invertidos). Haciendo el cálculo $a = 2\pi/(q \cos(30^\circ))$, se obtiene que la distancia entre los centros de los cilindros que conforman el hexágono es $\sim 7,3 \text{ nm}$.

Se puede asumir que las moléculas de ceramida están estiradas y parcialmente interdigitadas. Además, tanto la configuración plana del enlace amida como los carbonos debajo del grupo alilo en la posición 4-5 de la base esfingosina, no contribuyen a la formación de la re-

gión hidrofóbica de la molécula [202]. Por lo tanto, la longitud de las cadenas de acilo entre los canales de agua debe estar formada por los grupos metilo terminales de las micelas invertidas opuestas [185], considerando 14 grupos metileno de la cadena esfingosina y 8 grupos metileno de la cadena de N-acilo:

$$l_{HC} = (0,15 \text{ nm/CH}_3 \times 2\text{CH}_3) + (0,127 \text{ nm/CH}_2 \times (14 + 8)\text{CH}_2) \approx 3,1 \text{ nm} \quad (6.2)$$

De acuerdo a mediciones de reflectividad de rayos X en monocapas flotantes, la longitud de dos grupos de cabezas de ceramidas es 0,9 nm [203]. Entonces, la longitud de dos ceramidas yuxtapuestas sería de 4,0 nm. Por lo tanto, el diámetro del canal interno acuoso sería:

$$d_w = 7,3 \text{ nm} - 4,0 \text{ nm} \approx 3,3 \text{ nm} \quad (6.3)$$

Tomando en cuenta estas longitudes y las densidades electrónicas (δ) calculadas por mediciones de reflectividad de rayos X en *film* de ceramidas reportadas en [203], se simuló el mapa

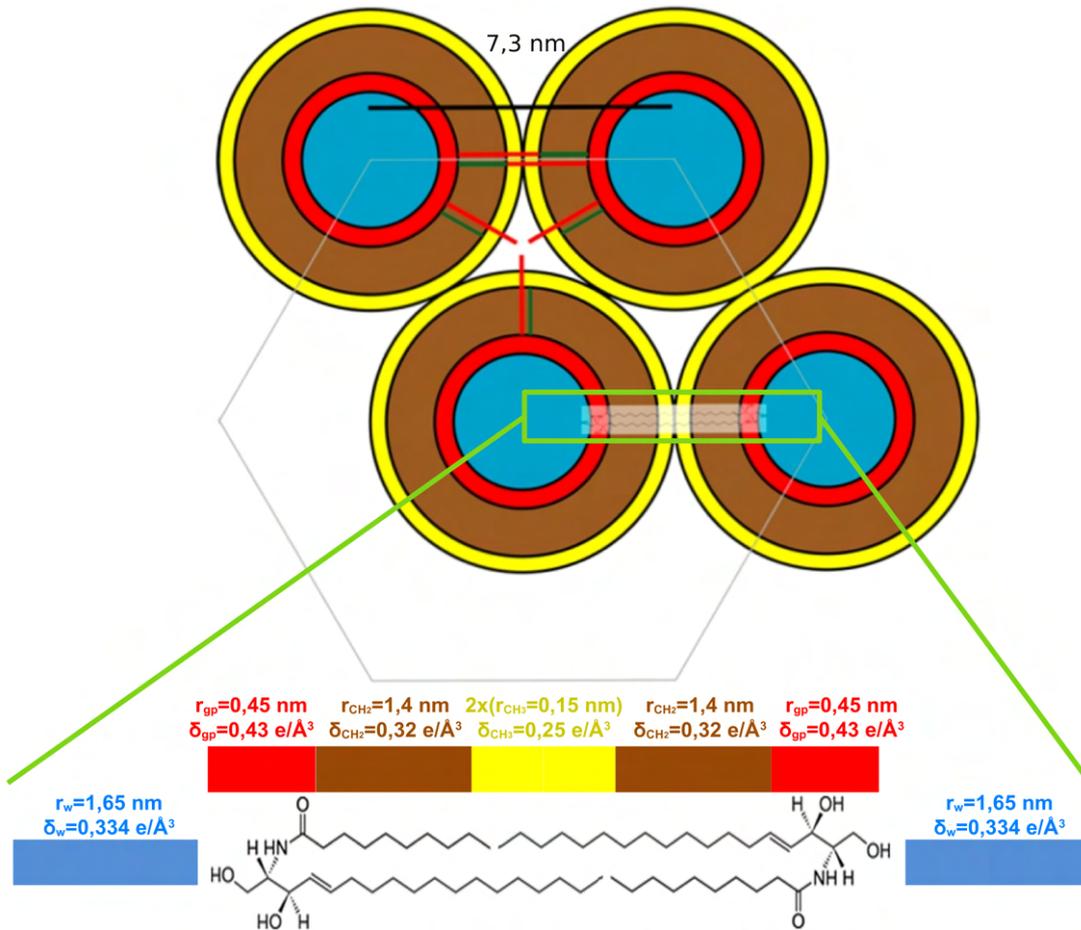


Figura 6.3: Estructura propuesta para las ceramidas y las densidades electrónicas correspondientes.

de densidades electrónicas de una micela inversa y se obtuvo el factor de forma del modelo propuesto, mediante el uso de la transformada inversa de Fourier [58] siguiendo el método explicado en la sección 2.3.2. Los valores de los espesores y las densidades electrónicas de las diferentes capas de la micela invertida utilizadas son: $r_w = 1,65$ nm y $\delta_w = 0,334$ $e/\text{\AA}^3$ para el núcleo acuoso; $r_{gp} = 0,45$ nm y $\delta_{gp} = 0,43$ $e/\text{\AA}^3$ para el grupo polar de la ceramida; $r_{\text{CH}_2} = 1,4$ nm y $\delta_{\text{CH}_2} = 0,32$ $e/\text{\AA}^3$ para la ramificación de cadena CH_2 ; $r_{\text{CH}_3} = 0,15$ nm y $\delta_{\text{CH}_3} = 0,25$ $e/\text{\AA}^3$ para el final de cadena CH_3 ; y por último la densidad electrónica utilizada para el medio que rodea la estructura tubular fue $\delta_{\text{medio}} = 0,16$ $e/\text{\AA}^3$. En la Fig. 6.3 se puede observar el modelo de estructura hexagonal propuesta.

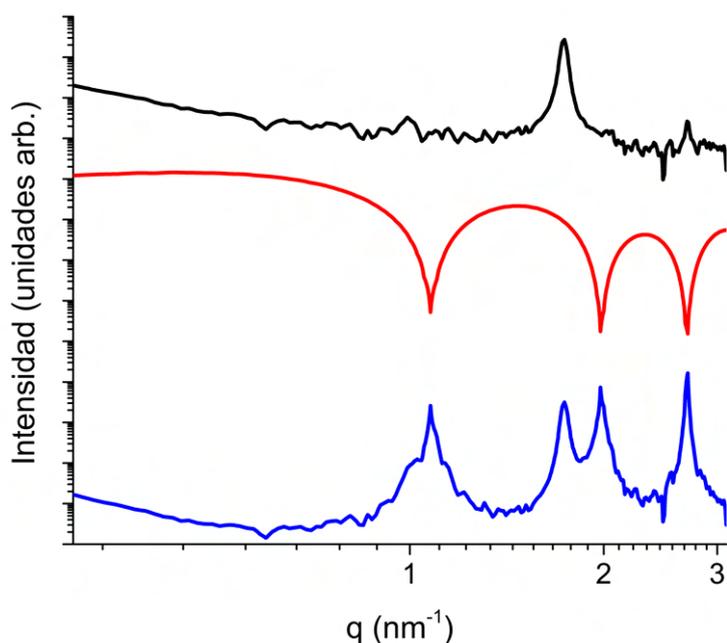


Figura 6.4: Curvas de intensidad de dispersión para: negro: $I(q)$ experimental, rojo: factor de forma $F(q)$ simulado, azul: factor de estructura $S(q)$ obtenido del cociente entre $I(q)/F(q)$.

En la Fig. 6.4, se muestra nuevamente el patrón de SAXS experimental (curva negra) y el factor de forma simulado para la micela invertida (curva roja) en el cual se puede observar que se encuentra presente un mínimo en una posición cercana a 1 nm^{-1} . Además, con el objetivo de obtener una aproximación cualitativa del factor de estructura ($S(q)$, curva azul), se dividió la intensidad de dispersión experimental por el factor de forma simulado. La curva obtenida presenta un perfil similar al esperado de un patrón de dispersión de una estructura hexagonal, sin diferencias considerables entre las intensidades de los picos. Por otro lado, también hay que notar que se han reportado otros sistemas hexagonales que no siguen la distribución canónica de intensidades de los máximos [201, 204]. Estos últimos sistemas son similares al estudiado aquí, en el hecho de que el pico (110) es de máxima intensidad, mientras que el (100) es muy débil. Generalmente, la contribución del factor de forma se subestima, pero en sistemas con

baja correlación, $F(q)$ puede contribuir aún más que el factor estructura $S(q)$, haciendo que la función de interferencia module los picos de Bragg [18].

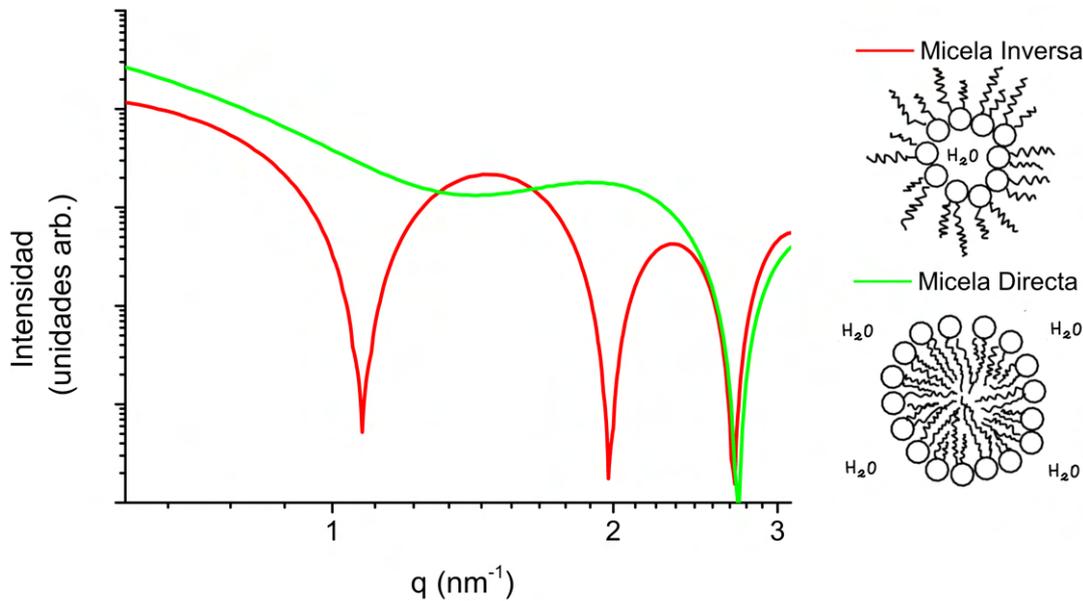


Figura 6.5: Factores de forma para la configuración de micela inversa (rojo) y directa (verde).

Finalmente, se comprobó la posibilidad de que la ceramida C10:0 tome una conformación de micela directa, como ha sido reportado para otras ceramidas [186], formando así un empaquetamiento de fase hexagonal HI directa, el cual presenta su grupo polar en la parte exterior del cilindro y la ramificación carbonada hacia el interior. Para ello, se simuló el factor de forma de un cilindro con forma de micela directa, es decir con el grupo polar hidrofílico de la ceramida hacia el exterior. La Fig. 6.5, muestra el factor de forma de la micela directa, para la cual se han utilizado los valores de los espesores y densidades electrónicas mencionadas anteriormente. A modo de comparación también se ha colocado el factor de forma simulado de la micela inversa. Como se puede observar la curva para la micela directa tiene su primer mínimo muy lejos del primer pico (100) del factor de estructura, de hecho, su posición coincide recién con el tercer mínimo de la micela inversa. Esto prueba que la configuración de micela directa, no se corresponde con los datos de SAXS obtenidos en este experimento.

6.4. Conclusiones

El esfingolípido asimétrico de cadena corta de la ceramida C10:0 forma una fase HIII hexagonal invertida en condiciones de hidratación completa y a temperaturas por debajo de la transición principal de fusión endotérmica. Hasta donde se ha podido corroborar, esta es la primera vez que se reporta una fase hexagonal con cadenas de acilo ordenadas en los sistemas lipídicos.

Se encontró que el modelo propuesto refleja las características esenciales de la señal de SAXS para las ceramidas C10:0; esto es, que las micelas inversas con una pared de 2 nm de espesor, cubriendo un canal de agua de 3,3 nm de diámetro, disminuyen la intensidad del primer (100) y tercer (200) pico de difracción debido a mínimos en el factor de forma en esas posiciones. Aunque los datos de simulación no permitieron calcular un perfil de densidad de electrones detallado, reproduce su característica esencial e inusual de tener un pico de difracción de primer orden de baja intensidad. Además, las simulaciones confirmaron que la topología micelar era típica de una disposición inversa y no de una fase hexagonal HI directa. El factor de forma simulado para la micela directa (HI) tiene el mínimo muy lejos del primer pico (100), probando que la distribución de densidad electrónica de la micela directa no se corresponde con los datos de SAXS.

Asimismo, este trabajo deja como corolario la necesidad de realizar un análisis detallado de las curvas de dispersión de rayos X, antes de asumir la interpretación habitual que supone una matriz lamelar [205], más aún cuando la relación entre picos no sigue una relación de números enteros como se espera para estos sistemas. En el caso de la ceramida C10:0, el patrón SAXS claramente no se correlaciona con una disposición lamelar. Esto es de suma importancia, ya que si la red estructural asignada fuera incorrecta, surgiría una fuente de error considerable al construir modelos supramoleculares de ceramidas agregadas que se extienden más allá del reticulado mismo. Por otro lado, hay que tener en cuenta la complicación adicional que aparece cuando el primer y tercer pico son débiles y difíciles de medir, por lo que solo se podría utilizar una fuente de sincrotrón para SAXS.

Capítulo 7

Conclusiones generales

7.1. Comentarios y conclusiones generales

En esta tesis se abordó el diseño y la caracterización estructural de macromoléculas, particularmente materiales poliméricos. Los sistemas estudiados fueron caracterizados mediante diversas técnicas experimentales con las cuales se buscó establecer las relaciones entre composición, estructura y propiedades. Inicialmente, se estudiaron métodos de síntesis y de análisis químico-mecánicos de polímeros estímulo-responsivos. Luego, se determinó la organización macromolecular de membranas poliméricas de intercambio protónico de uso comercial mediante SAXS y SANS. Los novedosos modelos conformacionales propuestos aquí se analizaron minuciosamente para demostrar sus ventajas en comparación con otros modelos reportados en la literatura.

Si bien las discusiones centrales y conclusiones específicas ya han sido descritas en cada uno de los capítulos, es conveniente realizar un análisis general de los principales resultados obtenidos.

Cabe destacar la experiencia adquirida en el diseño y síntesis de macromoléculas a partir de sus unidades estructurales mediante vía radicalaria, con la cual se logró sintetizar exitosamente homopolímeros termo-sensibles de p-NIPAm y pH-sensibles de p-AAc, y sus copolímeros con diferentes proporciones de cada unidad repetitiva. Asimismo, se llevó a cabo la caracterización de los productos obtenidos, tanto desde el punto de vista espectroscópico de sus grupos funcionales como del tamaño molecular de sus cadenas. El ajuste de variables durante el proceso de síntesis permitió obtener cierto dominio sobre la composición, el tipo de estructura y el tamaño molecular de la cadena polimérica. El conocimiento de estas variables posibilitó predecir algunos comportamientos del material con base en las propiedades de los grupos funcionales y las interacciones que se producen entre ellos, a pesar de los múltiples grados de libertad conformacionales de las cadenas individuales de polímero establecidos por su gran tamaño molecular. En este sentido, tanto la disposición roto-traslacional como las propiedades macroscópicas del

producto final también están influenciadas por energías de enlace, cinéticas, y de interacción electrónica y nuclear, así como por las condiciones de entorno y por las interacciones intercadena determinadas por las características de los grupos funcionales que componen el material.

En este sentido, mediante el uso de reología rotacional, se analizó la respuesta viscoelástica de estas muestras frente a estímulos térmicos y de variación de pH. Los resultados obtenidos permitieron inferir las características conformacionales de las moléculas y establecer algunas de las interacciones intercadenas que ocurren bajo las condiciones estudiadas. Es importante mencionar que la información estructural obtenida hasta aquí no ha sido estudiada de manera directa, sino que se ha deducido a partir de propiedades macroscópicas y de las variables controladas mediante el proceso de polimerización. Esta limitación podría ser complementada fuertemente empleando técnicas de dispersión a bajo ángulo, con las cuales también se lograría estudiar las conformaciones de las macromoléculas individuales en un estado estacionario así como durante el proceso dinámico involucrado en la transición de fase.

Por otro lado, el análisis viscoelástico de los productos permitió relacionar la viscosidad con la concentración de polímeros en solución y estudiar la sensibilidad de respuesta de las macromoléculas frente a los estímulos. Con base en este análisis, fue posible estimar la relación de fracción molar para obtener un material pH- y termo-responsivo con la mejor respuesta dual, si bien, en este caso puntual, no se dispuso de las facilidades para la realización de los correspondientes ensayos de bajo ángulo. Los mismos podrían permitir conectar la doble respuesta y las conformaciones de ovillos expandidos o colapsados que ocasionan los cambios de viscosidad. No obstante, los resultados y conocimientos logrados podrían ser implementados en el diseño de polímeros sensibles a otros estímulos a partir del control de los procesos de síntesis y utilizando la secuencia de estudios realizados en esta tesis.

A su vez, se estudió la posibilidad de controlar las propiedades macroscópicas de polímeros en etapas post sintéticas. Si bien existen variadas metodologías de transformación, se eligió estudiar la estabilidad de mezclas poliméricas binarias para la elaboración de *films*. Estas mezclas permiten obtener materiales con un rango más amplio de propiedades sin pasar por la dificultad y el gasto de tratar de sintetizar un solo polímero con la misma combinación de propiedades. La interacción intercadenas de los grupos funcionales y la miscibilidad entre las componentes involucradas es determinante para obtener un producto con las propiedades adecuadas. La participación de copolímeros en la mezcla reduce estas interacciones y permite combinar componentes con respuesta a los estímulos deseados. A partir de estas consideraciones, se logró producir *films* de mezclas binarias de polímeros basados en NIPAm y AAc. Este método de elaboración involucrando copolímeros permite elaborar nuevos materiales a partir de grupos funcionales que resultan incompatibles al mezclar sus homopolímeros. En este sentido, la combinación de ensayos mecánicos con experimentos de dispersión a bajo ángulo o difracción de rayos X, permitirá indagar en la organización intermolecular del material relacionando nanoes-

estructuras y dominios cristalinos con las respectivas propiedades mecánicas macroscópicas.

Posteriormente, se caracterizó la estructura de canales de agua en distintas membranas de intercambio protónico utilizadas en celdas de combustible. Los procesos de síntesis para estos materiales comerciales ya han sido optimizados a lo largo de su desarrollo con el fin de obtener las propiedades de uso final deseadas. Sin embargo, muchas de las relaciones entre las conformaciones estructurales y las propiedades macroscópicas no han sido escudriñadas en profundidad incluso después de años de investigación, usualmente, debido a las limitaciones propias de las técnicas convencionales de fácil acceso en los laboratorios analíticos. Para aportar al desarrollo y entendimiento de las propiedades de estos materiales utilizando técnicas avanzadas de caracterización, en este trabajo se estableció una metodología de investigación a partir de mediciones de dispersión a bajo ángulo, simulaciones numéricas y difracción de rayos X. La misma permitió estudiar la fase hidrofóbica (que cumple la función de esqueleto), la fase hidrofílica (que forma dominios de canales acuosos) y la parte cristalina de la membrana. Primeramente se estudió la membrana Nafion: con base en los resultados obtenidos, se concluyó que el modelo de canales cilíndricos tipo núcleo-coraza planteado en esta tesis describe adecuadamente la estructura de la membrana para diversas condiciones de humedad. Además, se analizaron los modelos previamente reportados en bibliografía, demostrando que estos no describen de manera satisfactoria las curvas experimentales de SAXS. De manera análoga, se estudiaron las membranas Fumapem F-14100 y F-1850. El modelo propuesto aquí, de *clusters* de canales lamelares describe adecuadamente las curvas experimentales de SANS. Es importante destacar que es el primer estudio de esta clase para las membranas Fumapem en ser reportado en bibliografía. La caracterización estructural nanométrica realizada durante esta investigación permitirá comprender y entender más en detalle las propiedades de estas membranas poliméricas, por ejemplo, su elevado coeficiente de difusión de agua y de portadores de carga protónica, especialmente a bajos grados de hidratación. Además, las variaciones microestructurales en las distintas familias de membranas ayudará a analizar la diferencias en las propiedades de transporte. Asimismo, estas diferencias podrían explicar por qué las membranas Fumapem poseen una menor capacidad de absorción de alcoholes con una capacidad de intercambio iónico similar al de la membrana de Nafion, lo que las hace más adecuadas para celdas de combustible que funcionan con metanol o etanol.

Por último, con el fin de explorar otras estructuras interesantes mediante dispersión a bajo ángulo en diferentes sistemas materiales, se estudió el arreglo supramolecular de una cerámica. Esta molécula con estructura química definida no se encuentra afectada por la variabilidad introducida en los procesos de síntesis como en los materiales poliméricos. Sin embargo, las estructuras supramoleculares que conforman suelen comportarse y tener propiedades condicionadas por el conjunto y en muchos trabajos son consideradas poliméricas. Consecuentemente, estas estructuras dependen de los procesos y las condiciones de elaboración, lo que dificulta la

predicción conformacional a partir solamente de la estructura química de la unidad. En este sentido, implementando la metodología de trabajo desarrollada para la dispersión a bajo ángulo, se logró describir de manera adecuada la fase conformacional relacionando la estructura química y la disposición molecular con las características del patrón experimental de SAXS. De esta forma, se consiguió reportar por primera vez una fase hexagonal con cadenas de acilo ordenadas en sistemas lipídicos. En función de este resultado, se podrán construir modelos supramoleculares con una mayor precisión.

Los resultados reportados en cada uno de los capítulos permiten concluir que los objetivos planteados han sido satisfactoriamente alcanzados. Vale la pena destacar que el trabajo desarrollado ha involucrado un proceso de colaboración interdisciplinaria donde se buscó aprovechar las herramientas brindadas por cada área. Asimismo, se mostró la importancia de complementar las técnicas de dispersión a bajo ángulo con aquellas de caracterización convencional para estudiar estructuras, funcionalidades y propiedades de los polímeros, combinadas con la predicción y control que permite la etapa de síntesis.

7.2. Perspectivas futuras

A partir de los estudios y discusiones presentados, pueden proyectarse algunas líneas de trabajo basadas en los temas de investigación abordados en esta tesis.

En primer lugar, en lo referido al estudio de polímeros inteligentes, queda pendiente realizar estudios de SAXS o SANS. Si bien, durante la investigación se plantearon posibles conformaciones que adquieren las cadenas poliméricas bajo distintas condiciones experimentales, las técnicas de dispersión a bajo ángulo son una herramienta ideal para analizar y corroborar los cambios estructurales. Una descripción más profunda de la organización molecular del material permitiría comprender mejor sus propiedades macroscópicas, como son la viscosidad en el caso de las soluciones poliméricas o la elasticidad y la tensión de corte para los *films*. Dado que las muestras en estudio se componen principalmente de elementos con bajo número atómico y que las soluciones se encuentran en concentraciones relativamente bajas, los experimentos de dispersión a bajo ángulo quedan relegados a SAXS usando radiación sincrotrón, o SANS disponibles en reactores de investigación o fuentes de espalación. Estos estudios serán planificados para un futuro próximo.

Por otro lado, con respecto a la investigación de las membranas de intercambio protónico resultaría interesante realizar mediciones similares a las llevadas a cabo en esta tesis, pero sumando un entorno de muestra que permita controlar la temperatura y la humedad relativa de forma simultánea. La descripción de la dinámica de la estructura variando estos dos parámetros, complementada con estudios que permitan caracterizar la conductividad y el transporte de cargas en iguales condiciones, permitiría optimizar las condiciones de funcionamiento de

las celdas de combustible. Es importante mencionar que a pesar de que la tecnología de las PEMFC fue desarrollada hace más de 50 años, todavía no se ha expandido su uso comercial. El constante esfuerzo colectivo ha permitido progresar de manera significativa estos dispositivos. Sin embargo, hay muchas características sobre las que la investigación no ha logrado un nivel de comprensión óptimo. Por lo tanto, se requiere de muchos trabajos y estudios que aporten a mejorar la eficiencia de las celdas.

Publicaciones y presentaciones en congresos

Durante esta tesis doctoral, se realizaron trabajos que fueron presentados en diversos congresos y publicados en revistas internacionales.

Publicaciones científicas

- S.P. Fernandez Bordín, S. Limandri, J.M. Ranalli, G. Castellano, “EBSD spatial resolution for detecting sigma phase in steels”. *Ultramicroscopy*, vol. 171, pp. 177-185, 2016. [206]
- S. Limandri, S.P. Fernandez Bordín, M. Gersberg, L. Brito, R.G. Oliveira, G. Fouga, V. Galván Josa, “Characterization of biomaterials commonly used in dentistry for bone augmentation by X-ray and electron techniques”. *X-Ray Spectrometry*, vol. 46, pp. 27-33, 2017. [207]
- F.G. Dupuy, S.P. Fernandez Bordín, B. Maggio, R.G. Oliveira, “Hexagonal phase with ordered acyl chains formed by a short chain asymmetric ceramide”. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 149, pp. 89-96, 2017. [18].
- S.P. Fernandez Bordín, H.E. Andrada, A.C. Carreras, G.E. Castellano, R.G. Oliveira, V.M. Galván Josa. “Nafion membrane channel structure studied by small angle X-ray scattering and Monte Carlo simulations”. *Polymer*, vol. 155, pp. 58-63, 2018. [19].
- S.P. Fernandez Bordín, H.E. Andrada, A.C. Carreras, G. Castellano, R. Schweins, G.J. Cuello, C. Mondelli, V.M. Galván Josa. “Water channel structure of alternative perfluorosulfonic acid membranes for fuel cells”. *Journal of Membrane Science* 119559, 2021. [55].
- S.P. Fernandez Bordín, J.M. Padró, V. Galván Josa, M.R. Romero, “Synthesis and characterization of poly N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid and their binary blend films

properties”. (Bajo revisión, pre-impreso DOI: <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2021-s0f6w>)

Capítulos de libros

- Marcelo R. Romero, Santiago P. Fernandez Bordín. “Electroactive polymers for smart windows technology”. En M. P. Inamuddin, M. I. Rajender Boddula, A.A. Gobouri *Electroactive polymers materials*, Boca Ratón, Taylor and Francis Group (2022) [208].
- Santiago P. Fernandez Bordín, Janet A. Chinellato Díaz, Marcelo R. Romero. “Nafion based membranes for proton exchange membrane fuel cells”. En M. P. Inamuddin, *Proton Exchange Membrane Fuel Cells: Electrochemical Methods and Computational Fluid Dynamic*, Wiley-Scrivener (En prensa).
- Janet A. Chinellato Díaz, Santiago P. Fernandez Bordín, Facundo Mattea, Marcelo R. Romero. “Loading of Drugs in Biodegradable Polymers Using Supercritical Fluid Technology”. En M. P. Inamuddin, *Applications of biodegradable materials and bioplastics*, Wiley-Scrivener (En prensa).

Presentaciones en congresos

- “Modelado de la estructura de Nafion utilizando dispersión de rayos X a bajo ángulo”. “101° Reunión de la Asociación Física Argentina”. San Miguel de Tucumán, Tucumán, Argentina. Octubre 2016. S. P. Fernandez Bordín, H. E. Andrada, A. C. Carreras, G. E. Castellano, R. G. Oliveira, V. M Galván Josa.
- “Modelling the structure of Nafion membranes by using small angle x-ray scattering”. “27th Annual Users Meeting”. Campinas. Brasil. Noviembre 2017. S. P. Fernandez Bordín, H. E. Andrada, A. C. Carreras, G. E. Castellano, R. G. Oliveira, V. M Galván Josa.
- “Complex structural arrangements of ceramide lipids is produced by asymmetric molecular shape”. “27th Annual Users Meeting”. Campinas. Brasil. Noviembre 2017. F. Dupuy, S.P. Fernandez Bordín, J. Pusterla, A. Gasperini, B. Maggio, R. Oliveira.
- “Structural characterization of membranes for methanol direct fuel cells”. “14th International symposium on radiation physic”, Córdoba, Octubre 2018; S.P. Fernandez Bordín, H.E. Andrada, N. Bajales Luna, A. Carreras, G.E. Castellano, V. Galván.
- “Caracterización estructural de membranas utilizadas en celdas de combustible de metanol directo”. “V Congreso Nacional de Nanotecnología 2018” Pucón, Chile, Noviembre 2018. S.P. Fernadnez Bordín, H.E. Andrada, N. Bajales Luna, A. Carreras, G.E. Castellano, V. Galván.

- “Caracterización estructural mediante SANS de membranas para celdas de combustible”. “2do Congreso Argentino de Técnicas Neutrónicas” Ciudad Autónoma de Buenos Aires, Mayo 2019; S.P. Fernandez Bordín, H.E. Andrada, G.E. Castellano, V. Galván.
- “Determinación y modelado de la relación entre viscosidad y composición de polímeros pH y termosensibles”. “10° Congreso Argentino de Química Analítica”. Santa Rosa, La Pampa, Setiembre de 2019. S. P. Fernandez Bordín; V. Galván Josa, M. Romero.
- “Optimización de preparación de films a partir de mezclas binarias de diferentes composiciones de poli (N-isopropilacrilamida-co-ácido acrílico)” . “11° Congreso Argentino de Química Analítica”. Corrientes, Diciembre de 2021. S. P. Fernandez Bordín, J. M. Padró, V. Galván Josa, M. Romero.

Bibliografía

- [1] D. I. Bower, “An introduction to polymer physics”, 2003.
- [2] J. J. Eiroa, *Historia de la ciencia y de la técnica*, vol. 1. Madrid: Ediciones AKAL, 1994.
- [3] L. H. Sperling, *Introduction to physical polymer science*. John Wiley & Sons, 2005.
- [4] H. Staudinger, “On Polymerization”, en *A Source Book in Chemistry, 1900-1950*, pp. 259–264, Harvard University Press, 2013.
- [5] Y.-N. Zhou y Z.-H. Luo, “An old kinetic method for a new polymerization mechanism: Toward photochemically mediated ATRP”, *AIChE Journal*, vol. 61, no. 6, pp. 1947–1958, 2015.
- [6] J. A. Pomposo, *Single-Chain Polymer Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Simulations, and Applications*. John Wiley & Sons, 2017.
- [7] S. Guragain, B. P. Bastakoti, V. Malgras, K. Nakashima, y Y. Yamauchi, “Multi-stimuli-responsive polymeric materials”, *Chemistry—A European Journal*, vol. 21, no. 38, pp. 13164–13174, 2015.
- [8] X. Liu, D. Yu, C. Jin, X. Song, J. Cheng, X. Zhao, X. Qi, y G. Zhang, “A dual responsive targeted drug delivery system based on smart polymer coated mesoporous silica for laryngeal carcinoma treatment”, *New Journal of Chemistry*, vol. 38, no. 10, pp. 4830–4836, 2014.
- [9] K. Harrison, “Introduction to polymeric drug delivery systems”, en *Biomedical polymers*, pp. 33–56, Elsevier, 2007.
- [10] A. Seidel, *Characterization analysis of polymers*. Wiley-Interscience, 2008.
- [11] R. Hiesgen, S. Helmly, I. Galm, T. Morawietz, M. Handl, y K. A. Friedrich, “Microscopic analysis of current and mechanical properties of Nafion® studied by atomic force microscopy”, *Membranes*, vol. 2, no. 4, pp. 783–803, 2012.

- [12] J. Halim, F. Büchi, O. Haas, M. Stamm, y G. Scherer, “Characterization of perfluorosulfonic acid membranes by conductivity measurements and small-angle X-ray scattering”, *Electrochimica Acta*, vol. 39, no. 8-9, pp. 1303–1307, 1994.
- [13] S. O. Han y L. T. Drzal, “Water absorption effects on hydrophilic polymer matrix of carboxyl functionalized glucose resin and epoxy resin”, *European Polymer Journal*, vol. 39, no. 9, pp. 1791–1799, 2003.
- [14] R.-J. Roe, *Methods of X-ray and neutron scattering in polymer science*. Oxford University Press, 2000.
- [15] T. Bruckel, F. Stephan, G. Roth, y Z. Reiner, *Laboratory Course: Neutron Scattering Lectures*. Forschungszentrum Jülich GmbH, Alemania, Junio 2017.
- [16] E. Gonzalez Solveyra, M. C. Fuertes, G. J. Soler-Illia, y P. C. Angelomé, “2D-SAXS In Situ Measurements as a Tool To Study Elusive Mesoporous Phases: The Case of p6mm TiO_2 ”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 6, pp. 3623–3631, 2017.
- [17] M. M. Bermúdez, M. Eskildsen, M. Bartkowiak, G. Nagy, V. Bekeris, y G. Pasquini, “Dynamic reorganization of vortex matter into partially disordered lattices”, *Physical review letters*, vol. 115, no. 6, p. 067001, 2015.
- [18] F. G. Dupuy, S. F. Bordín, B. Maggio, y R. G. Oliveira, “Hexagonal phase with ordered acyl chains formed by a short chain asymmetric ceramide”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 149, pp. 89–96, 2017.
- [19] S. Fernandez Bordín, H. Andrada, A. Carreras, G. Castellano, R. Oliveira, y V. Galván Josa, “Nafion membrane channel structure studied by small-angle X-ray scattering and Monte Carlo simulations”, *Polymer*, vol. 155, pp. 58 – 63, 2018.
- [20] G. Pasquini, R. Oliveira, y D. G. Lamas, “Instrumento de dispersión de neutrones a bajo ángulo (SANS)”, caso científico, Laboratorio Argentino de haces de neutrones, CNEA, 2017.
- [21] G. Odian, *Principles of polymerization*. John Wiley & Sons, 2004.
- [22] P. Schattling, F. D. Jochum, y P. Theato, “Multi-stimuli responsive polymers—the all-in-one talents”, *Polymer Chemistry*, vol. 5, no. 1, pp. 25–36, 2014.
- [23] N. do Nascimento Marques, P. S. Curti, A. M. da Silva Maia, y R. d. C. Balaban, “Temperature and pH effects on the stability and rheological behavior of the aqueous suspensions of smart polymers based on N-isopropylacrylamide, chitosan, and acrylic acid”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 129, no. 1, pp. 334–345, 2013.

- [24] A. Kumar, A. Srivastava, I. Y. Galaev, y B. Mattiasson, “Smart polymers: physical forms and bioengineering applications”, *Progress in polymer science*, vol. 32, no. 10, pp. 1205–1237, 2007.
- [25] F. Liu y M. W. Urban, “Recent advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers”, *Progress in polymer science*, vol. 35, no. 1-2, pp. 3–23, 2010.
- [26] X. Fu, L. Hosta-Rigau, R. Chandrawati, y J. Cui, “Multi-stimuli-responsive polymer particles, films, and hydrogels for drug delivery”, *Chem*, vol. 4, no. 9, pp. 2084–2107, 2018.
- [27] D. Schmaljohann, “Thermo-and pH-responsive polymers in drug delivery”, *Advanced drug delivery reviews*, vol. 58, no. 15, pp. 1655–1670, 2006.
- [28] F. D. Jochum y P. Theato, “Temperature-and light-responsive smart polymer materials”, *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 17, pp. 7468–7483, 2013.
- [29] B. V. Schmidt, J. Elbert, C. Barner-Kowollik, y M. Gallei, “Individually Addressable Thermo-and Redox-Responsive Block Copolymers by Combining Anionic Polymerization and RAFT Protocols”, *Macromolecular rapid communications*, vol. 35, no. 7, pp. 708–714, 2014.
- [30] S. Guragain, B. P. Bastakoti, M. Ito, S.-i. Yusa, y K. Nakashima, “Aqueous polymeric micelles of poly [N-isopropylacrylamide-b-sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate] with a spiropyran dimer pendant: Quadruple stimuli-responsiveness”, *Soft Matter*, vol. 8, no. 37, pp. 9628–9634, 2012.
- [31] Y. Wang, E. L. Runnerstrom, y D. J. Milliron, “Switchable materials for smart windows”, *Annual review of chemical and biomolecular engineering*, vol. 7, pp. 283–304, 2016.
- [32] M. Farhan, T. Rudolph, U. Nochel, W. Yan, K. Kratz, y A. Lendlein, “Noncontinuously responding polymeric actuators”, *ACS applied materials & interfaces*, vol. 9, no. 39, pp. 33559–33564, 2017.
- [33] A. M. Grancarić, I. Jerković, V. Koncar, C. Cochrane, F. M. Kelly, D. Soulat, y X. Legrand, “Conductive polymers for smart textile applications”, *Journal of Industrial Textiles*, vol. 48, no. 3, pp. 612–642, 2018.
- [34] M. F. Maitz, “Applications of synthetic polymers in clinical medicine”, *Biosurface and Biotribology*, vol. 1, no. 3, pp. 161–176, 2015.
- [35] W. B. Liechty, D. R. Kryscio, B. V. Slaughter, y N. A. Peppas, “Polymers for drug delivery systems”, *Annual review of chemical and biomolecular engineering*, vol. 1, pp. 149–173, 2010.

- [36] B. Guo y P. X. Ma, “Synthetic biodegradable functional polymers for tissue engineering: a brief review”, *Science China Chemistry*, vol. 57, no. 4, pp. 490–500, 2014.
- [37] F. Vilela, K. Zhang, y M. Antonietti, “Conjugated porous polymers for energy applications”, *Energy & Environmental Science*, vol. 5, no. 7, pp. 7819–7832, 2012.
- [38] P. Girbal y J. I. Amalvy, “Desarrollo y evaluación de electrolitos poliméricos con aplicaciones en baterías de litio”, *Investigación Joven*, vol. 3, 2016.
- [39] J. A. Asensio, J. Peña, D. Pérez-Coll, J. C. Ruiz-Morales, D. Marrero-López, P. Núñez, B. Ballesteros, J. Canales-Vázquez, S. Borrós, y P. Gómez-Romero, “Pilas de combustible de Membrana polimérica”, *Afinidad*, vol. 68, no. 554, 2011.
- [40] F. Barbir, *PEM fuel cells: theory and practice*. Academic Press, 2012.
- [41] W. Sung y J.-W. Choi, “A membraneless microscale fuel cell using non-noble catalysts in alkaline solution”, *Journal of Power Sources*, vol. 172, no. 1, pp. 198–208, 2007.
- [42] U. Beuscher, S. J. Cleghorn, y W. B. Johnson, “Challenges for PEM fuel cell membranes”, *International Journal of Energy Research*, vol. 29, no. 12, pp. 1103–1112, 2005.
- [43] P. Hoffmann, *Tomorrow’s energy: hydrogen, fuel cells, and the prospects for a cleaner planet*. MIT press, 2012.
- [44] H. E. Andrada, *Estructura interna de canales hidrofílicos y propiedades fisicoquímicas de membranas poliméricas de intercambio protónico*. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Córdoba, 2018.
- [45] A. Baroutaji, J. Carton, M. Sajjia, y A. Olabi, “Materials in PEM Fuel Cells”, en *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Países Bajos: Elsevier, 2016.
- [46] T. Wilberforce, A. Alaswad, A. Palumbo, M. Dassisti, y A.-G. Olabi, “Advances in stationary and portable fuel cell applications”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 37, pp. 16509–16522, 2016.
- [47] A. Alaswad, A. Palumbo, M. Dassisti, y A.-G. Olabi, “Fuel cell technologies, applications, and state of the art: A reference guide”, en *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier BV, 2015.
- [48] S. P. Nunes y K.-V. Peinemann, *Membrane technology*. Wiley Online Library, 2001.

- [49] O. Savadogo, “Emerging membranes for electrochemical systems: Part II. High temperature composite membranes for polymer electrolyte fuel cell (PEFC) applications”, *Journal of Power Sources*, vol. 127, no. 1-2, pp. 135–161, 2004.
- [50] G. Inzelt, M. Pineri, J. Schultze, y M. Vorotyntsev, “Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects”, *Electrochimica Acta*, vol. 45, no. 15-16, pp. 2403–2421, 2000.
- [51] C. E. Carraher y G. Swift, *Functional condensation polymers*. Springer, Boston, MA, 2002.
- [52] J. Kerres, W. Cui, R. Disson, y W. Neubrand, “Development and characterization of crosslinked ionomer membranes based upon sulfinated and sulfonated PSU crosslinked PSU blend membranes by disproportionation of sulfinic acid groups”, *Journal of Membrane Science*, vol. 139, no. 2, pp. 211–225, 1998.
- [53] W. Liu, K. Ruth, y G. Rusch, “The membrane durability in PEM fuel cells”, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, vol. 4, no. 4, pp. 227–232, 2001.
- [54] S. J. Peighambaroust, S. Rowshanzamir, y M. Amjadi, “Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 17, pp. 9349–9384, 2010.
- [55] S. P. F. Bordín, H. E. Andrada, A. C. Carreras, G. Castellano, R. Schweins, G. J. Cuello, C. Mondelli, y V. M. G. Josa, “Water channel structure of alternative perfluorosulfonic acid membranes for fuel cells”, *Journal of Membrane Science*, vol. 636, p. 119559, 2021.
- [56] L. Feigin y D. Svergun, *Structure Analysis by Small-Angle X-Ray and Neutron Scattering*. Springer, Estados Unidos, 1987.
- [57] C. Alves y C. L. P. Oliveira, “Calculation of Small-Angle Scattering Patterns”, en *Small Angle Scattering and Diffraction*, IntechOpen, 2018.
- [58] K. Schmidt-Rohr, “Simulation of small-angle scattering curves by numerical Fourier transformation”, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 40, no. 1, pp. 16–25, 2007.
- [59] B. B. He, *Two-dimensional X-ray Diffraction*. John Wiley & Sons, 2018.
- [60] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. J. Scott, y D. C. Joy, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2017.
- [61] N. Rudolph y T. A. Osswald, *Polymer rheology: fundamentals and applications*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2014.

- [62] J. E. Gordon, *The science of structures and materials*. Scientific American Library, 1988.
- [63] T. G. Mezger, *Das Rheologie Handbuch: 5. FARBE UND LACK*, 2016.
- [64] *Principios de análisis instrumental*. Cengage Learning, México ed. FDF, 2008.
- [65] B. H. Stuart, *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2004.
- [66] S. Mori y H. G. Barth, *Size exclusion chromatography*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [67] M. H. Futscher, M. Philipp, P. Müller-Buschbaum, y A. Schulte, “The role of backbone hydration of poly (N-isopropyl acrylamide) across the volume phase transition compared to its monomer”, *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1, p. 17012, 2017.
- [68] L. Klouda, “Thermoresponsive hydrogels in biomedical applications: A seven-year update”, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, vol. 97, pp. 338–349, 2015.
- [69] C. Wu y S. Zhou, “First Observation of the Molten Globule State of a Single Homopolymer Chain”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3053–3055, 1996.
- [70] Z. Ahmed, E. A. Gooding, K. V. Pimenov, L. Wang, y S. A. Asher, “UV resonance Raman determination of molecular mechanism of poly (N-isopropylacrylamide) volume phase transition”, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, no. 13, pp. 4248–4256, 2009.
- [71] Y. Zhan, M. Gonçalves, P. Yi, D. Capelo, Y. Zhang, J. Rodrigues, C. Liu, H. Tomás, Y. Li, y P. He, “Thermo/redox/pH-triple sensitive poly (N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) nanogels for anticancer drug delivery”, *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 3, no. 20, pp. 4221–4230, 2015.
- [72] T. Swift, L. Swanson, M. Geoghegan, y S. Rimmer, “The pH-responsive behaviour of poly (acrylic acid) in aqueous solution is dependent on molar mass”, *Soft Matter*, vol. 12, no. 9, pp. 2542–2549, 2016.
- [73] G. Li, G. Zhang, R. Sun, y C.-P. Wong, “Dually pH-responsive polyelectrolyte complex hydrogel composed of polyacrylic acid and poly (2-(dimethylamino) ethyl methacrylate)”, *Polymer*, vol. 107, pp. 332–340, 2016.
- [74] N. C. Woodward, B. Z. Chowdhry, M. J. Snowden, S. A. Leharne, P. Griffiths, y A. L. Winnington, “Calorimetric investigation of the influence of cross-linker concentration

- on the volume phase transition of poly (N-isopropylacrylamide) colloidal microgels”, *Langmuir*, vol. 19, no. 8, pp. 3202–3211, 2003.
- [75] G. Yao, J. Zhao, S. B. Ramisetty, y D. Wen, “Atomistic Molecular Dynamic Simulation of Dilute Poly (acrylic acid) Solution: Effects of Simulation Size Sensitivity and Ionic Strength”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 57, no. 50, pp. 17129–17141, 2018.
- [76] C. Huh, S. K. Choi, y M. M. Sharma, “A rheological model for pH-sensitive ionic polymer solutions for optimal mobility control applications”, en *SPE annual technical conference and exhibition*, Society of Petroleum Engineers, 2005.
- [77] C. Zhong, P. Luo, Z. Ye, y H. Chen, “Characterization and solution properties of a novel water-soluble terpolymer for enhanced oil recovery”, *Polymer Bulletin*, vol. 62, no. 1, pp. 79–89, 2009.
- [78] Z.-Q. Cao y G.-J. Wang, “Multi-Stimuli-Responsive Polymer Materials: Particles, Films, and Bulk Gels”, *The Chemical Record*, vol. 16, no. 3, pp. 1398–1435, 2016.
- [79] M. Yoo, Y. Sung, Y. M. Lee, y C. Cho, “Effect of polyelectrolyte on the lower critical solution temperature of poly (N-isopropyl acrylamide) in the poly (NIPAAm-co-acrylic acid) hydrogel”, *Polymer*, vol. 41, no. 15, pp. 5713–5719, 2000.
- [80] G. Fundueanu, M. Constantin, S. Bucatariu, y P. Ascenzi, “pH/thermo-responsive poly (N-isopropylacrylamide-co-maleic acid) hydrogel with a sensor and an actuator for biomedical applications”, *Polymer*, vol. 110, pp. 177–186, 2017.
- [81] G. Cirillo, M. Curcio, U. G. Spizzirri, O. Vittorio, E. Valli, A. Farfalla, A. Leggio, F. P. Nicoletta, y F. Iemma, “Chitosan–Quercetin Bioconjugate as Multi-Functional Component of Antioxidants and Dual-Responsive Hydrogel Networks”, *Macromolecular Materials and Engineering*, vol. 304, no. 5, p. 1800728, 2019.
- [82] Y. Lu, A. Zhuk, L. Xu, X. Liang, E. Kharlampieva, y S. A. Sukhishvili, “Tunable pH and temperature response of weak polyelectrolyte brushes: role of hydrogen bonding and monomer hydrophobicity”, *Soft Matter*, vol. 9, no. 22, pp. 5464–5472, 2013.
- [83] G. Bokias, G. Staikos, y I. Iliopoulos, “Solution properties and phase behaviour of copolymers of acrylic acid with N-isopropylacrylamide: the importance of the intrachain hydrogen bonding”, *Polymer*, vol. 41, no. 20, pp. 7399–7405, 2000.
- [84] G. Staikos, G. Bokias, y K. Karayanni, “Interpolymer complexes of poly (acrylamide) and poly (N-isopropylacrylamide) with poly (acrylic acid): a comparative study”, *Polymer International*, vol. 41, no. 3, pp. 345–350, 1996.

- [85] J. Zhang, L.-Y. Chu, Y.-K. Li, y Y. M. Lee, “Dual thermo-and pH-sensitive poly (N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) hydrogels with rapid response behaviors”, *Polymer*, vol. 48, no. 6, pp. 1718–1728, 2007.
- [86] P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, y M. Stamm, “Influence of blend composition on phase separation and dewetting of thin polymer blend films”, *Macromolecules*, vol. 33, no. 13, pp. 4886–4895, 2000.
- [87] L. Robeson, “Applications of polymer blends: Emphasis on recent advances”, *Polymer Engineering & Science*, vol. 24, no. 8, pp. 587–597, 1984.
- [88] B. Su, Y.-G. Zhou, y H.-H. Wu, “Influence of mechanical properties of polypropylene/low-density polyethylene nanocomposites: Compatibility and crystallization”, *Nanomaterials and Nanotechnology*, vol. 7, p. 1847980417715929, 2017.
- [89] V. Mano, M. E. S. Ribeiro E Silva, N. Barbani, y P. Giusti, “Binary blends based on poly (N-isopropylacrylamide): Miscibility studies with PVA, PVP, and PAA”, *Journal of Applied Polymer science*, vol. 92, no. 2, pp. 743–748, 2004.
- [90] S. Fujishige, “Intrinsic viscosity-molecular weight relationships for poly (N-isopropylacrylamide) solutions”, *Polymer Journal*, vol. 19, no. 3, p. 297, 1987.
- [91] T. Aubry, F. Bossard, G. Staikos, y G. Bokias, “Rheological study of semidilute aqueous solutions of a thermoassociative copolymer”, *Journal of Rheology*, vol. 47, no. 2, pp. 577–587, 2003.
- [92] C. Hieber y H. Chiang, “Shear-rate-dependence modeling of polymer melt viscosity”, *Polymer Engineering & Science*, vol. 32, no. 14, pp. 931–938, 1992.
- [93] H. A. Lord, “Flow of polymers with pressure-dependent viscosity in injection molding dies”, *Polymer Engineering & Science*, vol. 19, no. 7, pp. 469–473, 1979.
- [94] I. Konstantinov, C. Villa, R. Cong, y T. Karjala, “Viscosity Modeling of Polymer Solutions”, *Macromolecular Symposia*, vol. 377, no. 1, p. 1600179, 2018.
- [95] H. Wang, M. Lin, D. Chen, Z. Dong, Z. Yang, y J. Zhang, “Research on the rheological properties of cross-linked polymer microspheres with different microstructures”, *Powder Technology*, vol. 331, pp. 310–321, 2018.
- [96] S. M. Silva, F. V. Pinto, F. E. Antunes, M. G. Miguel, J. J. Sousa, y A. A. Pais, “Aggregation and gelation in hydroxypropylmethyl cellulose aqueous solutions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 327, no. 2, pp. 333–340, 2008.

- [97] M. Kaseem y Y. G. Ko, “Melt flow behavior and processability of polylactic acid/polystyrene (PLA/PS) polymer blends”, *Journal of Polymers and the Environment*, vol. 25, no. 4, pp. 994–998, 2017.
- [98] M. V. Kok y T. Alikaya, “Effect of polymers on the rheological properties of KCl/polymer type drilling fluids”, *Energy Sources*, vol. 27, no. 5, pp. 405–415, 2005.
- [99] F. E. Antunes, L. Gentile, L. Tavano, y C. O. Rossi, “Rheological Characterization of the Thermal Gelation of Poly (n-isopropyl-acrylamide) and Poly (n-isopropylacrylamide) Co-acrylic Acid Gum Hydrogels”, *Applied Rheology*, vol. 19, no. 4, p. 42064, 2009.
- [100] K.-W. Song, Y.-S. Kim, y G.-S. Chang, “Rheology of concentrated xanthan gum solutions: Steady shear flow behavior”, *Fibers and Polymers*, vol. 7, no. 2, pp. 129–138, 2006.
- [101] H. A. Al-Anazi y M. M. Sharma, “Use of a pH sensitive polymer for conformance control”, en *International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control*, Society of Petroleum Engineers, 2002.
- [102] H. A. Al-Anazi y M. M. Sharma, “Evaluation of a pH-sensitive polymer for gravel-packing operations”, en *SPE Production and Operations Symposium*, Society of Petroleum Engineers, 2001.
- [103] Z. Adamczyk, A. Bratek, B. Jachimska, T. Jasiński, y P. Warszyński, “Structure of poly (acrylic acid) in electrolyte solutions determined from simulations and viscosity measurements”, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 45, pp. 22426–22435, 2006.
- [104] X. Jin, Q. Wang, J. Sun, H. Panzail, X. Wu, y S. Bai, “Dual temperature-and pH-responsive ibuprofen delivery from poly (N-isopropylacrylamide-co-acrylic acid) nanoparticles and their fractal features”, *Polymer Bulletin*, vol. 74, no. 9, pp. 3619–3638, 2017.
- [105] F. Xia, L. Feng, S. Wang, T. Sun, W. Song, W. Jiang, y L. Jiang, “Dual-responsive surfaces that switch between superhydrophilicity and superhydrophobicity”, *Advanced Materials*, vol. 18, no. 4, pp. 432–436, 2006.
- [106] N.-C. Chen y J.-H. Zhang, “The role of hydrogen-bonding interaction in poly (vinyl alcohol)/poly (acrylic acid) blending solutions and their films”, *Chinese Journal of Polymer Science*, vol. 28, no. 6, pp. 903–911, 2010.

- [107] J.-W. Rhim y Y.-K. Kim, “Pervaporation separation of MTBE–methanol mixtures using cross-linked PVA membranes”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 75, no. 14, pp. 1699–1707, 2000.
- [108] G.-H. Kim, D. Lee, A. Shanker, L. Shao, M. S. Kwon, D. Gidley, J. Kim, y K. P. Pipe, “High thermal conductivity in amorphous polymer blends by engineered interchain interactions”, *Nature materials*, vol. 14, no. 3, pp. 295–300, 2015.
- [109] O. Nikolaeva, T. Budtova, N. Bobrova, y S. Bronnikov, “Influence of the interpolymer complex formation between poly (acrylic acid) and cellulose ethers on the properties of their mixtures and films”, *Journal of Macromolecular Science, Part B*, vol. 40, no. 3-4, pp. 539–552, 2001.
- [110] L. A. Utracki y C. A. Wilkie, *Polymer blends handbook*, vol. 1. Kluwer academic publishers, Dordrecht, 2002.
- [111] B. Dudley, *BP Statistical Review of World Energy: An Unsustainable Path*. BP: Londres, Inglaterra, Junio 2019.
- [112] L. Boutsika, A. Enotiadis, I. Nicotera, C. Simari, G. Charalambopoulou, E. Giannelis, y T. Steriotis, “Nafion nanocomposite membranes with enhanced properties at high temperature and low humidity environments”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 22406–22414, 2016.
- [113] L. Liu, W. Chen, y Y. Li, “An overview of the proton conductivity of Nafion membranes through a statistical analysis”, *Journal of Membrane Science*, vol. 504, pp. 1–9, 2016.
- [114] M. B. Karimi, F. Mohammadi, y K. Hooshyari, “Recent approaches to improve Nafion performance for fuel cell applications: A review”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 54, pp. 28919–28938, 2019.
- [115] T. D. Gierke, G. E. Munn, y F. Wilson, “The morphology in Nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies”, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 19, no. 11, pp. 1687–1704, 1981.
- [116] W. Y. Hsu y T. D. Gierke, “Ion transport and clustering in Nafion perfluorinated membranes”, *Journal of Membrane Science*, vol. 13, no. 3, pp. 307–326, 1983.
- [117] C. Heitner-Wirguin, “Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications”, *Journal of Membrane Science*, vol. 120, no. 1, pp. 1–33, 1996.

- [118] K. A. Mauritz y R. B. Moore, “State of understanding of Nafion”, *Chemical reviews*, vol. 104, no. 10, pp. 4535–4586, 2004.
- [119] M. Fujimura, T. Hashimoto, y H. Kawai, “Small-angle X-ray scattering study of perfluorinated ionomer membranes. Origin of two scattering maxima”, *Macromolecules*, vol. 14, no. 5, pp. 1309–1315, 1981.
- [120] P. Aldebert, B. Dreyfus, G. Gebel, N. Nakamura, M. Pineri, y F. Volino, “Rod like micellar structures in perfluorinated ionomer solutions”, *Journal de Physique*, vol. 49, no. 12, pp. 2101–2109, 1988.
- [121] K. Kreuer y G. Portale, “A critical revision of the nano-morphology of proton conducting ionomers and polyelectrolytes for Fuel Cell Applications”, *Advanced Functional Materials*, vol. 23, no. 43, pp. 5390–5397, 2013.
- [122] J. Mališ, M. Paidar, T. Bystron, L. Brožová, A. Zhigunov, y K. Bouzek, “Changes in Nafion® 117 internal structure and related properties during exposure to elevated temperature and pressure in an aqueous environment”, *Electrochimica Acta*, vol. 262, pp. 264–275, 2018.
- [123] K. Schmidt-Rohr y Q. Chen, “Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes”, *Nature Materials*, vol. 7, no. 1, pp. 75–83, 2008.
- [124] A. Rollet, G. Gebel, J.-P. Simonin, y P. Turq, “A SANS determination of the influence of external conditions on the nanostructure of Nafion membrane”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 39, no. 5, pp. 548–558, 2001.
- [125] J. Perrin, S. Lyonnard, y F. Volino, “Quasielastic Neutron Scattering study of water dynamics in hydrated Nafion membranes”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 8, pp. 3393–3404, 2007.
- [126] R. B. Moore III y C. R. Martin, “Chemical and morphological properties of solution-cast perfluorosulfonate ionomers”, *Macromolecules*, vol. 21, no. 5, pp. 1334–1339, 1988.
- [127] R. Kuwertz, C. Kirstein, T. Turek, y U. Kunz, “Influence of acid pretreatment on ionic conductivity of Nafion membranes”, *Journal of Membrane Science*, vol. 500, pp. 225 – 235, 2016.
- [128] V. Galván Josa, H. E. Andrada, G. E. Castellano, E. Castellano-Hernández, G. J. Cuello, S. P. Fernandez Bordín, S. P. Limandri, C. Mondelli, y R. Schweins, “Structural characterization of proton exchange membrane fuel cells”, *Institut Laue-Langevin (ILL)*, 2018. DOI:10.5291/ILL-DATA.1-04-132. 10.5291/ILL-DATA.1-04-132.

- [129] E. J. Roche, M. Pineri, R. Duplessix, y A. M. Levelut, “Small-angle scattering studies of Nafion membranes”, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 19, no. 1, pp. 1–11, 1981.
- [130] P. C. van der Heijden, L. Rubatat, y O. Diat, “Orientation of drawn Nafion at molecular and mesoscopic scales”, *Macromolecules*, vol. 37, no. 14, pp. 5327–5336, 2004.
- [131] M. Kim, C. J. Glinka, S. A. Grot, y W. G. Grot, “SANS study of the effects of water vapor sorption on the nanoscale structure of perfluorinated sulfonic acid (NAFION) membranes”, *Macromolecules*, vol. 39, no. 14, pp. 4775–4787, 2006.
- [132] L. Rubatat, A. L. Rollet, G. Gebel, y O. Diat, “Evidence of elongated polymeric aggregates in Nafion”, *Macromolecules*, vol. 35, no. 10, pp. 4050–4055, 2002.
- [133] G. Gebel y O. Diat, “Neutron and X-ray scattering: suitable tools for studying ionomer membranes”, *Fuel Cells*, vol. 5, no. 2, pp. 261–276, 2005.
- [134] X. Kong y K. Schmidt-Rohr, “Water-polymer interfacial area in Nafion: Comparison with structural models”, *Polymer*, vol. 52, no. 9, pp. 1971–1974, 2011.
- [135] C. K. Knox y G. A. Voth, “Probing selected morphological models of hydrated Nafion using Large-Scale Molecular Dynamics Simulations”, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 114, no. 9, pp. 3205–3218, 2010.
- [136] R. Herrera Alonso, L. Estevez, H. Lian, A. Kelarakis, y E. P. Giannelis, “Nafion-clay nanocomposite membranes: Morphology and properties”, *Polymer*, vol. 50, no. 11, pp. 2402–2410, 2009.
- [137] A. Kusoglu, M. A. Modestino, A. Hexemer, R. A. Segalman, y A. Z. Weber, “Subsecond Morphological Changes in Nafion during Water Uptake Detected by Small-Angle X-ray Scattering”, *ACS Macro Letters*, vol. 1, no. 1, pp. 33–36, 2017.
- [138] J. Li, M. Pan, y H. Tang, “Understanding short-side-chain perfluorinated sulfonic acid and its application for high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells”, *RSC Adv.*, vol. 4, pp. 3944–3965, 2014.
- [139] D. W. Shin, M. D. Guiver, y Y. M. Lee, “Hydrocarbon-Based Polymer Electrolyte Membranes: Importance of Morphology on Ion Transport and Membrane Stability”, *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 6, pp. 4759–4805, 2017.

- [140] E. G. Sorte, B. A. Paren, C. G. Rodriguez, C. Fujimoto, C. Poirier, L. J. Abbott, N. A. Lynd, K. I. Winey, A. L. Frischknecht, y T. M. Alam, “Impact of Hydration and Sulfonation on the Morphology and Ionic Conductivity of Sulfonated Poly(phenylene) Proton Exchange Membranes”, *Macromolecules*, vol. 52, no. 3, pp. 857–876, 2019.
- [141] M. Ahmed y I. Dincer, “A review on methanol crossover in direct methanol fuel cells: challenges and achievements”, *International Journal of Energy Research*, vol. 35, no. 14, pp. 1213–1228, 2011.
- [142] N. W. Deluca y Y. A. Elabd, “Polymer electrolyte membranes for the direct methanol fuel cell: a review”, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 44, no. 16, pp. 2201–2225, 2006.
- [143] X. Sun, S. C. Simonsen, T. Norby, y A. Chatzidakis, “Composite Membranes for High Temperature PEM Fuel Cells and Electrolysers: A Critical Review”, *Membranes*, vol. 9, no. 7, 2019.
- [144] K. Miyatake, Y. Chikashige, y M. Watanabe, “Novel sulfonated poly (arylene ether): a proton conductive polymer electrolyte designed for fuel cells”, *Macromolecules*, vol. 36, no. 26, pp. 9691–9693, 2003.
- [145] F. Lufrano, V. Baglio, P. Staiti, y V. Antonucci, “Polymer electrolytes based on sulfonated polysulfone for direct methanol fuel cells”, *Journal of Power Sources*, vol. 179, no. 1, pp. 34–41, 2008.
- [146] M. Gil, X. Ji, X. Li, H. Na, J. E. Hampsey, y Y. Lu, “Direct synthesis of sulfonated aromatic poly (ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell applications”, *Journal of Membrane Science*, vol. 234, no. 1-2, pp. 75–81, 2004.
- [147] Y. Woo, S. Y. Oh, Y. S. Kang, y B. Jung, “Synthesis and characterization of sulfonated polyimide membranes for direct methanol fuel cell”, *Journal of Membrane Science*, vol. 220, no. 1-2, pp. 31–45, 2003.
- [148] J. Kerres y V. Atanasov, “Cross-linked PBI-based high-temperature membranes: Stability, conductivity and fuel cell performance”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 42, pp. 14723–14735, 2015.
- [149] D. Villa, S. Angioni, E. Quartarone, P. Righetti, y P. Mustarelli, “New sulfonated PBIs for PEMFC application”, *Fuel Cells*, vol. 13, no. 1, pp. 98–103, 2013.
- [150] S. Angioni, D. C. Villa, S. Dal Barco, E. Quartarone, P. P. Righetti, C. Tomasi, y P. Mustarelli, “Polysulfonation of PBI-based membranes for HT-PEMFCs: a possible way to

- maintain high proton transport at a low H_3PO_4 doping level”, *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 2, no. 3, pp. 663–671, 2014.
- [151] A. Aricò, D. Sebastian, M. Schuster, B. Bauer, C. D’Urso, F. Lufrano, y V. Baglio, “Selectivity of direct methanol fuel cell membranes”, *Membranes*, vol. 5, no. 4, pp. 793–809, 2015.
- [152] V. Neburchilov, J. Martin, H. Wang, y J. Zhang, “A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells”, *Journal of Power Sources*, vol. 169, no. 2, pp. 221–238, 2007.
- [153] B. Ong, S. K. Kamarudin, y S. Basri, “Direct liquid fuel cells: A review”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 15, pp. 10142–10157, 2017.
- [154] V. Baglio, A. Stassi, O. Barbera, G. Giacoppo, D. Sebastian, C. D’Urso, M. Schuster, B. Bauer, J. Bonde, y A. Aricò, “Direct methanol fuel cell stack for auxiliary power units applications based on FUMAPEM® F-1850 membrane”, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 43, pp. 26889–26896, 2017.
- [155] I. M. Krivobokov, E. N. Gribov, y A. G. Okunev, “Proton conducting hydrocarbon membranes: Performance evaluation for room temperature direct methanol fuel cells”, *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 5, pp. 2420–2427, 2011.
- [156] H. F. Mohamed, E. Abdel-Hady, y M. Abdel-Hamed, “Proton Conductivity and Free Volume Properties in Per-Fluorinated Sulfonic acid/PTFE Copolymer for Fuel Cell.”, *Acta Physica Polonica A*, vol. 132, no. 5, 2017.
- [157] S. Deabate, G. Gebel, P. Huguet, A. Morin, y G. Pourcelly, “3 In situ and operando determination of the water content distribution in proton conducting membranes for fuel cells: a critical review”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, pp. 8824–8847, 2012.
- [158] C. J. Jafta, X.-G. Sun, G. M. Veith, G. V. Jensen, S. M. Mahurin, M. P. Paranthaman, S. Dai, y C. A. Bridges, “Probing microstructure and electrolyte concentration dependent cell chemistry via operando small angle neutron scattering”, *Energy Environ. Sci.*, vol. 12, pp. 1866–1877, 2019.
- [159] E. Y. Safronova, A. Osipov, y A. Yaroslavtsev, “Short side chain Aquivion perfluorinated sulfonated proton-conductive membranes: Transport and mechanical properties”, *Petroleum Chemistry*, vol. 58, no. 2, pp. 130–136, 2018.
- [160] B. Hammouda, “A new Guinier–Porod model”, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 43, no. 4, pp. 716–719, 2010.

- [161] O. Glatter y O. Kratky, *Small angle X-ray scattering*. Academic press, 1982.
- [162] R. P. Hjelm Jr, P. Thiyagarajan, y H. Alkan-Onyuksel, “Organization of phosphatidylcholine and bile salt in rodlike mixed micelles”, *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 96, no. 21, pp. 8653–8661, 1992.
- [163] G. Yuan, X. Wang, D. Wu, y B. Hammouda, “Structural analysis of dendrimers based on polyhedral oligomeric silsesquioxane and their assemblies in solution by small-angle neutron scattering: Fits to a modified two correlation lengths model”, *Polymer*, vol. 100, pp. 119 – 125, 2016.
- [164] B. Hammouda, “Probing nanoscale structures-the sans toolbox”, *National Institute of Standards and Technology*, pp. 1–717, 2008.
- [165] T. Kureha, T. Sato, y D. Suzuki, “Relationship between Temperature-Induced Changes in Internal Microscopic Structures of Poly(N-isopropylacrylamide) Microgels and Organic Dye Uptake Behavior”, *Langmuir*, vol. 30, no. 29, pp. 8717–8725, 2014.
- [166] W. R. Inc., “Mathematica, Version 10.0.” Champaign, IL, 2014.
- [167] R. Hiesgen, T. Morawietz, M. Handl, M. Corasaniti, y K. A. Friedrich, “Insight into the structure and nanoscale conductivity of fluorinated ionomer membranes”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 161, no. 12, p. F1214, 2014.
- [168] J. S. da Silva, S. G. Carvalho, R. P. da Silva, A. C. Tavares, U. Schade, L. Puskar, F. C. Fonseca, y B. R. Matos, “SAXS signature of the lamellar ordering of ionic domains of perfluorinated sulfonic-acid ionomers by electric and magnetic field-assisted casting”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 22, no. 24, pp. 13764–13779, 2020.
- [169] S. C. DeCaluwe, P. A. Kienzle, P. Bhargava, A. M. Baker, y J. A. Dura, “Phase segregation of sulfonate groups in Nafion interface lamellae, quantified via neutron reflectometry fitting techniques for multi-layered structures”, *Soft Matter*, vol. 10, no. 31, pp. 5763–5776, 2014.
- [170] I. Breßler, J. Kohlbrecher, y A. F. Thünemann, “SASfit: a tool for small-angle scattering data analysis using a library of analytical expressions”, *Journal of Applied Crystallography*, vol. 48, no. 5, pp. 1587–1598, 2015.
- [171] M. Zatoń, J. Rozière, y D. Jones, “Current understanding of chemical degradation mechanisms of perfluorosulfonic acid membranes and their mitigation strategies: a review”, *Sustainable Energy & Fuels*, vol. 1, no. 3, pp. 409–438, 2017.

- [172] A. Kusoglu y A. Z. Weber, “New Insights into Perfluorinated Sulfonic-Acid Ionomers”, *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 3, pp. 987–1104, 2017.
- [173] T. Tsuneda, R. K. Singh, A. Iiyama, y K. Miyatake, “Theoretical investigation of the H₂O₂-induced degradation mechanism of hydrated Nafion membrane via ether-linkage dissociation”, *ACS omega*, vol. 2, no. 7, pp. 4053–4064, 2017.
- [174] F. D. Coms, T. J. Fuller, y C. P. Schaffer, “A Mechanistic Study of Perfluorosulfonic Acid Membrane Water Permeance Degradation in Air”, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 6, p. F3104, 2018.
- [175] J. Vrána, J. Charvát, P. Mazúr, P. Bělský, J. Dundálek, J. Pociď, y J. Kosek, “Commercial perfluorosulfonic acid membranes for vanadium redox flow battery: Effect of ion-exchange capacity and membrane internal structure”, *Journal of Membrane Science*, vol. 552, pp. 202 – 212, 2018.
- [176] I. H. Hristov, S. J. Paddison, y R. Paul, “Molecular Modeling of Proton Transport in the Short-Side-Chain Perfluorosulfonic Acid Ionomer”, *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, no. 10, pp. 2937–2949, 2008.
- [177] D. W. Shin, M. D. Guiver, y Y. M. Lee, “Hydrocarbon-based polymer electrolyte membranes: importance of morphology on ion transport and membrane stability”, *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 6, pp. 4759–4805, 2017.
- [178] F. M. Goñi y A. Alonso, “Biophysics of sphingolipids I. Membrane properties of sphingosine, ceramides and other simple sphingolipids”, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*, vol. 1758, no. 12, pp. 1902–1921, 2006.
- [179] Y. A. Hannun y R. M. Bell, “Functions of sphingolipids and sphingolipid breakdown products in cellular regulation”, *Science*, vol. 243, no. 4890, pp. 500–507, 1989.
- [180] R. Koynova y M. Caffrey, “Phases and phase transitions of the sphingolipids”, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Lipids and Lipid Metabolism*, vol. 1255, no. 3, pp. 213–236, 1995.
- [181] B. Maggio, “The surface behavior of glycosphingolipids in biomembranes: a new frontier of molecular ecology”, *Progress in biophysics and molecular biology*, vol. 62, no. 1, pp. 55–117, 1994.
- [182] B. Maggio, G. A. Borioli, M. Del Boca, L. De Tullio, M. L. Fanani, R. G. Oliveira, C. M. Rosetti, y N. Wilke, “Composition-driven surface domain structuring mediated by

- sphingolipids and membrane-active proteins”, *Cell biochemistry and biophysics*, vol. 50, no. 2, pp. 79–109, 2008.
- [183] B. Maggio, D. C. Carrer, M. L. Fanani, R. G. Oliveira, y C. M. Rosetti, “Interfacial behavior of glycosphingolipids and chemically related sphingolipids”, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 8, no. 6, pp. 448–458, 2004.
- [184] B. Maggio, M. Fanani, C. Rosetti, y N. Wilke, “Biophysics of sphingolipids II. Glycosphingolipids: an assortment of multiple structural information transducers at the membrane surface”, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*, vol. 1758, no. 12, pp. 1922–1944, 2006.
- [185] J. N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces*. Academic Press, 2011.
- [186] E. Del Favero, P. Brocca, y M. Corti, “Multilevel structuring of ganglioside-containing aggregates: From simple micelles to complex biomimetic membranes”, *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 205, pp. 177–186, 2014.
- [187] B. Maggio, “Geometric and thermodynamic restrictions for the self-assembly of glycosphingolipid-phospholipid systems”, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*, vol. 815, no. 2, pp. 245–258, 1985.
- [188] J. Shah, J. M. Atienza, R. Duclos, A. V. Rawlings, Z. Dong, y G. Shipley, “Structural and thermotropic properties of synthetic C16: 0 (palmitoyl) ceramide: effect of hydration.”, *Journal of Lipid Research*, vol. 36, no. 9, pp. 1936–1944, 1995.
- [189] J. Sot, F. J. Aranda, M.-I. Collado, F. M. Goni, y A. Alonso, “Different effects of long-and short-chain ceramides on the gel-fluid and lamellar-hexagonal transitions of phospholipids: a calorimetric, NMR, and x-ray diffraction study”, *Biophysical Journal*, vol. 88, no. 5, pp. 3368–3380, 2005.
- [190] G. D. Fidelio, B. Maggio, y F. A. Cumar, “Molecular parameters and physical state of neutral glycosphingolipids and gangliosides in monolayers at different temperatures”, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*, vol. 854, no. 2, pp. 231–239, 1986.
- [191] J. Shah, J. Atienza, A. Rawlings, y G. Shipley, “Physical properties of ceramides: effect of fatty acid hydroxylation.”, *Journal of Lipid research*, vol. 36, no. 9, pp. 1945–1955, 1995.
- [192] B. Westerlund, P.-M. Grandell, Y. J. E. Isaksson, y J. P. Slotte, “Ceramide acyl chain length markedly influences miscibility with palmitoyl sphingomyelin in bilayer membranes”, *European Biophysics Journal*, vol. 39, no. 8, pp. 1117–1128, 2010.

- [193] I. López-Montero, F. Monroy, M. Vélez, y P. F. Devaux, “Ceramide: from lateral segregation to mechanical stress”, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*, vol. 1798, no. 7, pp. 1348–1356, 2010.
- [194] B. M. Castro, M. Prieto, y L. C. Silva, “Ceramide: a simple sphingolipid with unique biophysical properties”, *Progress in Lipid Research*, vol. 54, pp. 53–67, 2014.
- [195] F. Dupuy, M. L. Fanani, y B. Maggio, “Ceramide N-acyl chain length: a determinant of bidimensional transitions, condensed domain morphology, and interfacial thickness”, *Langmuir*, vol. 27, no. 7, pp. 3783–3791, 2011.
- [196] A. E. Ventura, B. Mestre, y L. C. Silva, “Ceramide domains in health and disease: a biophysical perspective”, *Bioactive Ceramides in Health and Disease*, pp. 79–108, 2019.
- [197] B. Henry, C. Möller, M.-T. Dimanche-Boitrel, E. Gulbins, y K. A. Becker, “Targeting the ceramide system in cancer”, *Cancer Letters*, vol. 332, no. 2, pp. 286–294, 2013.
- [198] V. Filippov, M. A. Song, K. Zhang, H. V. Vinters, S. Tung, W. M. Kirsch, J. Yang, y P. J. Duerksen-Hughes, “Increased ceramide in brains with Alzheimer’s and other neurodegenerative diseases”, *Journal of Alzheimer’s Disease*, vol. 29, no. 3, pp. 537–547, 2012.
- [199] A. P. Seitz, H. Grassmé, M. J. Edwards, Y. Pewzner-Jung, y E. Gulbins, “Ceramide and sphingosine in pulmonary infections”, *Biological chemistry*, vol. 396, no. 6-7, pp. 611–620, 2015.
- [200] A. Hammersley, S. Svensson, M. Hanfland, A. Fitch, y D. Hausermann, “Two-dimensional detector software: from real detector to idealised image or two-theta scan”, *International Journal of High Pressure Research*, vol. 14, no. 4-6, pp. 235–248, 1996.
- [201] J. M. Seddon, “Structure of the inverted hexagonal (HII) phase, and non-lamellar phase transitions of lipids”, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Reviews on Biomembranes*, vol. 1031, no. 1, pp. 1–69, 1990.
- [202] I. Pascher, “Molecular arrangements in sphingolipids conformation and hydrogen bonding of ceramide and their implication on membrane stability and permeability”, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*, vol. 455, no. 2, pp. 433–451, 1976.
- [203] D. Vaknin y M. S. Kelley, “The structure of D-erythro-C18 ceramide at the air-water interface”, *Biophysical journal*, vol. 79, no. 5, pp. 2616–2623, 2000.

- [204] A. Picco, M. Kraska, H. Didzoleit, C. Appel, G. Silbestri, O. Azzaroni, B. Stühn, y M. Ceolin, “On the supramacromolecular structure of core–shell amphiphilic macromolecules derived from hyperbranched polyethyleneimine”, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 436, pp. 243–250, 2014.
- [205] J. Seddon y R. Templer, *Polymorphism of lipid-water systems Structure and Dynamics of Membranes*. Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [206] S. F. Bordín, S. Limandri, J. Ranalli, y G. Castellano, “EBSD spatial resolution for detecting sigma phase in steels”, *Ultramicroscopy*, vol. 171, pp. 177–185, 2016.
- [207] S. Limandri, S. P. Fernandez Bordín, M. Gersberg, L. Brito, R. G. Oliveira, G. Fouga, y V. Galván Josa, “Characterization of biomaterials commonly used in dentistry for bone augmentation by X-ray and electron techniques”, *X-Ray Spectrometry*, vol. 46, no. 1, pp. 27–33, 2017.
- [208] M. R. Romero y S. P. Fernandez Bordín, *Electroactive Polymeric Materials*, ch. Electroactive Polymers for Smart Window Technology. Taylor and Francis Group, 2022.