



Universidad de Buenos Aires

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física

Aditivos migratorios antiestáticos y deslizantes para polietileno

Tesis presentada para optar por el título de Doctora de la Universidad de Buenos Aires, área Química Inorgánica, Química Analítica y Química Física.

Lic. María del Mar Cammarata

Director de tesis: Dr. R. Martín Negri

Director adjunto de tesis: Dr. Mario D. Contin

Consejero de estudios: Dr. Mariano C. González Lebrero

Lugar de Trabajo: INQUIMAE, Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física, FCEyN, UBA

Fecha de presentación: Buenos Aires, 24/05/2024

Aditivos migratorios antiestáticos y deslizantes para polietileno

La incorporación de aditivos migratorios en polímeros para mejorar sus propiedades es una práctica corriente en la industria plástica de envases y embalajes. El desempeño de un aditivo depende de su capacidad de modificar propiedades superficiales del preparado polimérico, como por ejemplo películas delgadas para distintas aplicaciones. Entre los aditivos más frecuentes (comúnmente moléculas anfifílicas), se destacan los deslizantes y antiestáticos.

El objetivo central de la presente tesis fue la generación de conocimiento en el área de aditivos migratorios antiestáticos y deslizantes para polietileno (PE). Dado que la difusión es un factor central en el proceso migratorio, se estudió computacionalmente la difusión en PE de dos familias de compuestos anfifílicos que incluyen aditivos industriales. Se observó una dependencia sencilla de la difusión con la masa del aditivo, y algo más compleja con la temperatura. En el último caso resultaron muy relevantes las interacciones aditivo-polímero.

Otro de los objetivos fue la obtención de nuevos aditivos migratorios a partir de materias primas de bajo impacto ambiental. Para la evaluación de su desempeño como potenciales deslizantes y/o antiestáticos en comparación con aditivos de referencia industriales, fue fundamental comprender las interacciones superficiales con moléculas de agua provenientes del ambiente. Se prepararon cuatro compuestos mediante química “click” y se aplicaron a la superficie de películas de PE delgadas. Sobre ellas se determinaron propiedades como ángulos de contacto con agua, resistividad superficial y coeficientes de fricción. La interacción de PE y los aditivos con agua interfacial se estudió también mediante experimentos de electrificación por contacto y determinaciones de potencial zeta.

Todos los compuestos sintetizados redujeron la resistividad superficial de PE, y en algunos casos los coeficientes de fricción. Con uno de ellos la actividad antiestática fue comparable a la de un aditivo comercial. Se demostró que los mecanismos de interacción con agua involucrados en las actividades antiestática y deslizante son diferentes a los que ocurren en la generación de cargas y potenciales eléctricos superficiales en PE. El análisis global permite concluir que las interacciones con agua superficial son de enorme relevancia aún en polímeros no polares y pueden ser moduladas por aditivos.

La tesis fue realizada con la financiación conjunta entre CONICET Argentina y Ampacet South America S.R.L.

Palabras Clave: Aditivo - Polietileno - Dinámica Molecular, Difusión, Química “click”, Electrificación por contacto, Antiestático, Deslizante.

Anti-static and slip migratory additives for polyethylene

The incorporation of migratory additives in polymers to improve their properties is a common practice in the plastic packaging industry. The performance of an additive depends on its ability to modify surface properties of the polymeric preparation, such as thin films for different applications. Among the most frequent additives (commonly amphiphilic molecules), slippers and antistatics stand out.

The central objective of this thesis was the generation of knowledge in the area of antistatic and slippery migratory additives for polyethylene (PE). Since diffusion is a central factor in the migrations process, the diffusion in PE of two families of amphiphilic compounds that include industrial additives was studied computationally. A simple dependence of diffusion on the mass of the additive was observed, and a somewhat more complex temperature dependence. In the last case, the additive-polymer interactions were very relevant.

Another objective was the obtaining of new migratory additives from raw materials with low environmental impact. For the evaluation of their performance as sliding and/or antistatic potentials in comparison with industrial reference additives, it was essential to understand the surface interactions with water molecules from the environment. Four compounds were prepared by “click” chemistry and applied to the surface of thin PE films. Properties such as contact angles with water, surface resistivity and friction coefficients were determined on them. The interaction of PE and the additives with interfacial water was also studied by contact electrification experiments and zeta potential determinations.

All synthesized compounds reduced the surface resistivity of PE, and in some cases the friction coefficients. With one of them the antistatic activity was comparable to that of a commercial additive. It was demonstrated that the interaction mechanisms with water involved in antistatic and sliding activities are different from those that occur in the generation of charges and surface electric potentials in PE. The global analysis allows us to conclude that interactions with surface water are of enormous relevance even in non-polar polymers and can be modulated by additives.

The thesis was carried out with joint financing between CONICET Argentina and Ampacet South America S.R.L.

Key Words: Additive – Polyethylene – Molecular Dynamics – Diffusion - “Click” chemistry – Contact electrification, Antistatic, Slip.

A la memoria de Nico Cabrera

Cuatro años, tres gobiernos, dos partidas y una pandemia.

Todo pasa, todo queda...

Y al final, todo llega.

Índice

Lista de Figuras	v
Lista de Tablas	ix
Lista de Acrónimos y Símbolos	x
1. Introducción	1
2. Materiales y métodos	8
2.1. Síntesis orgánica	8
2.2. Técnicas de caracterización	9
2.3. Preparación de películas de polietileno	11
2.4. Incorporación de aditivos en películas de polietileno	14
2.5. Determinación de propiedades superficiales	16
2.6. Experimentos de electrificación por contacto	19
2.7. Simulaciones computacionales	19
3. Difusión de aditivos en polietileno por dinámica molecular	20
3.1. Metodología	27
3.1.1. Modelos computacionales para polietileno y aditivos	27

3.1.2.	Configuración del sistema	32
3.1.3.	Cálculos de coeficientes de auto-difusión	34
3.1.4.	Cómputo de la transición vítrea de PE	36
3.2.	Resultados	37
3.2.1.	Transición vítrea	37
3.2.2.	Régimen difusivo en escala de microsegundo	40
3.2.3.	Influencia del grupo hidrofílico y el largo de cadena	42
3.2.4.	Comportamiento con la temperatura	50
3.3.	Equivalencia grano grueso - atomístico	64
3.4.	Conclusiones parciales	68
4.	Síntesis orgánica de aditivos	72
4.1.	Síntesis orgánica por reacción CuAAC	75
4.1.1.	Síntesis de Aditivo 1 (A1)	75
4.1.2.	Síntesis de Aditivo 2 (A2)	85
4.1.3.	Síntesis de Aditivo 3 (A3)	86
4.1.4.	Síntesis de Aditivo 4 (A4)	89
4.2.	Conclusiones parciales	93
4.3.	Otras propuestas de síntesis	94
5.	Caracterización	97
5.1.	Caracterización de polietileno	99
5.2.	Caracterización de aditivos	105
5.2.1.	Espectroscopía de infrarrojo por ATR	105

5.2.2. Espectroscopía Raman	108
5.2.3. Resonancia magnética nuclear	111
5.2.4. Espectrometría de masa	113
5.2.5. Análisis térmicos: TGA y DSC	116
5.3. Conclusiones parciales	128
6. Propiedades superficiales de películas de PE con aditivos	130
6.1. Caracterización de las películas	135
6.2. Ángulos de contacto de agua y de aceite	139
6.3. Coeficientes de fricción	144
6.4. Resistividad superficial	148
6.5. Conclusiones parciales	150
7. Electrificación por contacto polímero-solución	153
7.1. Dispositivo experimental	156
7.2. Metodología	160
7.3. Resultados	162
7.4. LPCE en función del pH: un modelo fisicoquímico en condiciones de baja fuerza iónica	167
7.5. Evaluación del modelo	171
7.6. Modelado de LPCE introduciendo efectos de fuerza iónica	181
7.7. Efectos de los aditivos	191
7.8. Conclusiones parciales	196
8. Modelado atomístico de polietileno y aditivos	198

8.1. Modelado de polietileno	200
8.1.1. Definición y descripción del monómero	201
8.1.2. Armado de la caja de simulación	203
8.1.3. Polimerización	205
8.1.4. Terminación y selección de las cadenas poliméricas	206
8.1.5. Equilibración y dinámicas de producción	208
8.2. Modelado de aditivos y agua	209
8.3. Resultados para polietileno	211
8.4. Proyección de sistemas mixtos	220
8.5. Conclusiones parciales	220
9. Conclusiones generales	222
Anexos	226
A. Parametrización de aditivos con MARTINI	227
B. RMN de aditivos A2, A3 y A4	230
B.1. RMN de A2	230
B.2. RMN de A3	233
B.3. RMN de A4	235
C. Incorporación de A1 en PE por extrusión	237
C.1. Análisis por IR-ATR y Raman de las películas	238
C.2. COF y RS en función del tiempo	241
C.3. Cuantificación por HPLC	243

Bibliografía	246
---------------------	------------

Agradecimientos	275
------------------------	------------

Lista de figuras

2.1. Extrusora monotornillo Ampacet	13
2.2. Esquema de aplicación de aditivos por aerografía	14
2.3. Equipos de COF y RS en Ampacet	18
3.1. Esquema de parametrización de aditivos	29
3.2. MSD de partículas y centros de masa	36
3.3. Densidad y entalpía molar de PE vs T	39
3.4. Tendencias de MSD en función del tiempo	41
3.5. Coeficientes de difusión de algunos aditivos vs. T	43
3.6. Coeficientes de difusión vs. M/M_0	47
3.7. Parámetros D_1 y D_∞ vs T	48
3.8. Región de Arrhenius lineal para D vs. T	52
3.9. Parámetros derivados del ajuste de Arrhenius lineal	54
3.10. Gráficos de Arrhenius de aditivos de (M/M_0) seleccionados	57
3.11. T_C y γ vs. M/M_0	59
3.12. Regímenes de Arrhenius	62
4.1. Esquema de mecanismo de reacción CuAAC	74

4.2. Estructuras químicas de los aditivos sintetizados.	76
4.3. Síntesis de galactosa diisopropiliden	77
4.4. Reacción de tosilación	79
4.5. Reacción de azidación	80
4.6. Síntesis del alquino terminal	81
4.7. Reacción CuAAC de síntesis de A1	82
4.8. Hidrólisis de grupos isopropiliden	85
4.9. Reacción CuAAC de síntesis de A2	86
4.10. Primera vía de síntesis ensayada para A3	87
4.11. Preparación de A3 a partir de A1	88
4.12. Espectro de ^1H -RMN de cloruro de estearilo	91
4.13. Preparación del precursor de A4	92
4.14. Reacción CuAAC de síntesis de A4	92
4.15. Síntesis de A5	95
4.16. Preparación de A6 y A7	96
5.1. Espectro IR de una película de PE	100
5.2. Espectro Raman de película de PE	102
5.3. Termograma de TGA de PE	104
5.4. Espectros de IR de A1 y precursor	106
5.5. Espectros de IR de A2 , A3 , y A4	107
5.6. Espectros Raman de aditivos	109
5.7. Espectro de ^1H -RMN de A1	112
5.8. Espectros de MS de aditivos	114

5.9. Termogramas de TGA de aditivos	118
5.10. Fotografías de medición de punto de fusión de A3	122
5.11. Termogramas de DSC de A3 y aditivos industriales	124
5.12. Termogramas de TGA y DSC de mezclas físicas	126
5.13. Termogramas de TGA de PE y mezclas físicas	127
6.1. Espectros de XPS de películas con aditivos	138
6.2. Fotografías de gotas de agua (WCA)	140
6.3. Fotografías de gotas de aceite de girasol (OCA)	143
6.4. COF estático y dinámico de películas con 21 nmol/cm^2 de aditivo	145
6.5. Curvas de COF para A3 , A4 y erucamida	146
6.6. Curvas de resistividad superficial	149
7.1. Esquema del dispositivo experimental de LPCE	158
7.2. Voltajes transitorios en función del tiempo	163
7.3. Q_{gota} como función del pH	163
7.4. Q_{gota} como función de la fuerza iónica	166
7.5. Curvas de Q_{gota} vs. pH experimental y modelada	174
7.6. Q_{gota} y potencial zeta vs. pH	178
7.7. Q_{gota} y potencial zeta de PE determinados	179
7.8. Q_{gota} vs. fuerza iónica I	189
7.9. Curvas de ξ y $-Q_{gota}$ para PE y A4 vs. pH	193
7.10. Curvas predichas por la ecuación 7.17 para algunas películas	194
8.1. Bloque de construcción inicial de PE atomístico	202

8.2. Cadenas de PE luego de la polimerización <i>in silico</i>	207
8.3. Propiedades de PE atomístico luego de MD de equilibración	208
8.4. Vistas de la caja de simulación final de PE atomístico	209
8.5. Aditivos modelados con el campo de fuerzas GLYCAM06	211
8.6. Funciones de distribución radial $g(r)$	213
8.7. Visualización de una cadena del polímero equilibrado	214
8.8. Contraste de densidad de PE atomístico con dos campos de fuerzas	217
8.9. Comparación de funciones $g(r)$ con distintos modelos de cargas atómicas parciales	219
B.1. Espectro de ^1H -RMN de A2	231
B.2. Espectro de ^{13}C -RMN de A2	233
B.3. Espectro de ^1H -RMN de A3	234
B.4. Espectro de ^{13}C -RMN de A3	234
B.5. Espectro de ^1H -RMN de A4	235
B.6. Espectro de ^{13}C -RMN de A4	236
C.7. Espectros de IR-ATR de películas con aditivos en <i>bulk</i>	239
C.8. Espectros Raman de películas con aditivos en <i>bulk</i>	240
C.9. Propiedades superficiales de películas con aditivos en <i>bulk</i>	242
C.10. Cromatogramas de HPLC (A1 en <i>bulk</i>)	244

Lista de Tablas

2.1. Solventes empleados para las soluciones de cada aditivo.	15
3.1. Coeficientes de difusión para ácidos y amidas a 450 K	66
4.1. Datos del espectro ^1H -RMN 300 MHz del producto 8	90
5.1. Señales de infrarrojo de una película de PE	101
5.2. Asignación de señales Raman de PE	102
5.3. Desplazamientos Raman de A1 , A2 , y A4	110
5.4. Asignación de señales del espectro ^1H -RMN de A1	113
6.1. Porcentajes atómicos relativos en XPS de películas	137
6.2. Ángulos de contacto de agua (WCA) y de aceite (OCA)	141
7.1. Parámetros de la ecuación 7.26 para PE prístino y películas con A3	190
7.2. Número de sitios de adsorción para A3 y A4	195
A.1. Partículas o <i>beads</i> disponibles en el campo de fuerzas MARTINI	227
A.2. Lista de ácidos carboxílicos y amidas parametrizados y simulados	228
B.1. Asignación de señales del espectro ^1H -RMN de A2	232
B.2. Asignación de señales del espectro ^1H -RMN de A4	236

Lista de acrónimos y símbolos

α : exponente de la dependencia de D con la masa molar del soluto.

γ : parámetro empírico en la dependencia de D con la temperatura.

ε : parámetro energético de interacción entre cuentas en MARTINI.

ρ : densidad.

σ : longitud característica en la interacción entre cuentas en MARTINI.

ζ : potencial zeta.

e : carga de un electrón.

A1: Aditivo 1.

A2: Aditivo 2.

A3: Aditivo 3.

A4: Aditivo 4.

A5: Aditivo 5.

A6: Aditivo 6.

A7: Aditivo 7.

AA: *all-atom*.

AE: amina etoxilada.

AS: anti-estático.

c.c.d: cromatografía en capa delgada.

CG: *coarse-grained* o grano grueso.

COF: coeficiente de fricción.

C_p: capacidad calorífica a presión constante.

CuAAC: cicloadición alquino-azida catalizada por cobre.

D: coeficiente de difusión.

DMF: N,N dimetilformamida.

DSC: calorimetría diferencia de barrido.

ERU: erucamida.

ESI: ionización por electro-spray.

GAFF: *General Amber Force Field*.

GROMACS: GROningen MACHine for Chemical Simulations.

HDPE: polietileno de alta densidad.

HPLC: cromatografía líquida de alta resolución.

I: fuerza iónica.

IR-ATR: infrarrojo por reflectancia total atenuada.

LAMMPS: Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator.

LLDPE: polietileno lineal de baja densidad.

LPCE: experimentos de electrificación por contacto líquido-polímero.

MCT: *mode coupling theory*.

MD: dinámica molecular.

MS: espectrometría de masas.

MSD: desplazamiento cuadrático medio.

NPT: número de partículas, presión y temperatura.

OCA: ángulo de contacto de aceite.

PE: polietileno.

pH_{ZCP}: pH de punto de carga cero.

PM: peso molecular.

Q_{gota}: carga adquirida por la gota en LPCE.

RMN: resonancia magnética nuclear.

RS: resistividad superficial.

T_c: temperatura de transición vítrea según el modelo simil MCT.

TFA: ácido trifluoroacético.

TGA: análisis termogravimétrico.

T_g: temperatura de transición vítrea.

TsCl: cloruro de tosilo.

UA: *united-atoms*.

WCA: ángulo de contacto de agua.

XPS: espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.

ZCP: *zero charge point* o punto de carga cero.

1. Introducción

El empleo de aditivos en formulaciones poliméricas es esencial en la industria plástica para modificar y mejorar ciertas propiedades de la resina original, tanto en el seno del material (*bulk*) como en superficie [1]. De acuerdo con la Comunidad Europea, un aditivo es una "sustancia que se incorpora a los plásticos para alcanzar un efecto técnico en el producto final, y se pretende que sea una parte esencial del artículo acabado" [1].

La procesabilidad del polímero, sus aplicaciones, y la calidad y duración de los productos plásticos finales son los principales blancos de acción del uso de aditivos. Por ejemplo, las resinas de polietileno (PE) y poliolefinas en general, actualmente no serían polímeros tan ampliamente utilizados si no contuvieran aditivos, debido a su escasa estabilidad térmica oxidativa [2].

Entre los polímeros mencionados, el polietileno es uno de los más ampliamente utilizados en la industria. La existencia de distintos tipos de PE de acuerdo con su densidad y modo de síntesis permite que este polímero tenga numerosas aplicaciones en la vida cotidiana [3]. Asimismo, el carácter no polar y de baja reactividad de este polímero impulsa la investigación y desarrollo de aditivos compatibles, contemplando aspectos productivos, económicos y ambientales [4].

Para distintos tipos de polímeros existe una gran diversidad de aditivos, como antioxidantes, protectores de luz UV, plastificantes, retardantes de llama, estabilizantes térmicos [1], agentes antibloqueo, deslizantes [5] y antiestáticos [6], entre muchos otros [7].

Cada tipo de aditivo se vincula con una o más aristas del procesamiento de plásticos y sus aplicaciones finales. En particular, un aspecto central para varias industrias como la de fabricación de envases y embalajes, es el de la electricidad estática sobre la superficie de diversos productos.

La "estática" consiste en la generación de cargas eléctricas superficiales, conocido como "efecto triboeléctrico", y se origina durante la fabricación, transporte y/o almacenamiento del producto. La aparición de electricidad estática en superficies de polímeros no polares es un efecto no deseado en varias industrias, como las de envases, tuberías, laminados, textiles, microelectrónica, protección industrial e impresión 3D. La estática genera adhesión de partículas de polvo presentes en el aire y la producción de descargas eléctricas [8], favorece la fijación de algunos microorganismos [9], la aglomeración de microesferas poliméricas, entre otros. En los casos de envases y embalajes plásticos, la adhesión de polvo perjudica el aspecto y la textura de los productos que llegan al consumidor.

La presencia de estática es considerable en el caso de polímeros termoplásticos [10], como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), y polímeros fluorados. La causa se suele atribuir a la muy baja conductividad superficial de dichos materiales, que impide el transporte y disipación de las cargas triboeléctricas [11]. En contraste, en el caso de polímeros más conductores o hidrofílicos como por ejemplo fibras de celulosas, la estática es mucho menor o inexistente. En esos materiales las cargas se disipan a tierra,

para lo cual debe haber conducción superficial que permita su transporte. Este proceso se denomina "inducción"; en el caso de celulosas el transporte eléctrico ocurre a través de filamentos con numerosos grupos OH y con ello es posible la descarga final a tierra.

Para reducir la estática en polímeros se utilizan aditivos antiestáticos, referidos por sus siglas en inglés como AS (*anti-static*), que pueden ser:

1) AS externos: se añaden como un recubrimiento externo con una pasta o solución [12]; suelen incluir surfactantes aniónicos o anfotéricos, o bien polímeros hidrofílicos, que aumentan la conducción eléctrica en el recubrimiento. El gran inconveniente es que la manipulación y el lavado remueven al AS, por lo que se requiere re-aplicación. El uso de AS externos es particularmente importante en la industria de textiles. Halim *et. al.* [13] recubrieron fibras de poliéster y algodón con quitosano y ciclodextrinas, con lo que lograron aumentar la concentración superficial de grupos hidroxilos y favorecer la adsorción de humedad ambiental.

2) AS internos: se incorporan al polímero y se procesa la formulación final. Los aditivos internos se clasifican en no-migratorios y migratorios. Los AS no-migratorios suelen ser partículas conductoras o semiconductoras como grafito, nanotubos de carbono, nano o micropartículas metálicas, y partículas de óxidos semiconductores como ZnO, SnO₂ [14-16]. Producen aumento de la conductividad interna o *bulk* en el producto fabricado debido a que se forma una red percolante de partículas por la cual se movilizan electrones.

Los aditivos migratorios son comúnmente moléculas anfifílicas, donde la incompatibilidad entre su región polar y el carácter hidrofóbico de la matriz polimérica induce la migración del aditivo a la superficie [17]. La región polar se orienta hacia la interfaz

polímero-aire, y la porción hidrofóbica permanece en contacto con el polímero. Eventualmente, se alcanza un equilibrio entre el aditivo que llega a la superficie y aquel que permanece en el seno del polímero. Esto permite que, ante la pérdida del aditivo en superficie por procesos de degradación y/o lavado, las moléculas sean reemplazadas por las presentes en el interior de la matriz polimérica [18].

Los aditivos internos no-migratorios presentan dos grandes ventajas comparativas frente a los migratorios: la conductividad es muy estable ya que no depende de la humedad ambiente, y no requieren reposición. El mayor inconveniente es que pueden requerir cantidades importantes de carga de aditivo que en ocasiones perturba otras propiedades del material (transparencia, color, elasticidad) y afecta los costos de fabricación.

La distinción entre aditivos migratorios y no migratorios no se limita a los antiestáticos, sino que se extiende a aditivos internos en general.

Otro aspecto importante en la industria plástica es la escasa capacidad de deslizamiento de las superficies de muchos polímeros, (reflejada en los coeficientes de fricción), que influye perjudicialmente en los procesos de envasado. Los aditivos deslizantes o lubricantes logran reducir los coeficientes de fricción de las superficies, y consecuentemente permiten acelerar el proceso de manufactura y aumentar el rendimiento del proceso de embalaje [7].

Ejemplos de aditivos deslizantes y antiestáticos incluyen amidas de ácidos grasos y derivados, ácidos carboxílicos, ésteres [19], [20], amidas de ácidos grasos como erucamida [21], [22], y estearatos [23], [24].

La incorporación de aditivos en polímeros puede realizarse por distintos métodos [25], entre los que se destacan *drop-casting* [26], *spin-coating* [27] y la incorporación por

extrusión o *blooming* [28]. De entre ellos, la incorporación por extrusión es el más comúnmente utilizado para aditivos migratorios. Durante este proceso, se extruda una mezcla de aditivo y polímero a alta temperatura, de modo que el aditivo queda incorporado a la matriz polimérica. Su aparición en superficie depende de su posibilidad de migrar hacia allí desde el seno de la matriz.

Es claro entonces que la capacidad migratoria de los aditivos juega un papel central en el desempeño de los aditivos internos, por lo que una motivación de este trabajo fue el estudio del comportamiento migratorio de moléculas anfifílicas en una matriz de polietileno. El objetivo fue investigar y comprender, desde un punto de vista fisicoquímico, los mecanismos que operan en el proceso migratorio. Con frecuencia, acceder a este tipo de información en sistemas fisicoquímicos en forma experimental resulta muy complejo. En contraste, es posible obtener dicha información computacionalmente mediante distintos tipos de simulación de sistemas químicos a diferentes escalas físicas y temporales, y la difusión de aditivos en polímeros no es una excepción [29]. Por este motivo, para abordar el objetivo planteado se computaron simulaciones computacionales por dinámica molecular de grano grueso de sistemas de polietileno con una serie de moléculas anfifílicas, que se describen en el Capítulo 3.

Asimismo, la búsqueda de compuestos que minimicen la estática y/o mejoren el deslizamiento superficial, es un desafío permanente en la industria de materiales poliméricos. Las aplicaciones de materiales plásticos, las mejoras en productividad, desempeño y sustentabilidad tienen un impacto muy grande, en tanto el segmento de envases y embalajes es el más importante dentro de la industria plástica.

Aunque existen muchos aditivos de naturaleza inorgánica [30], [31], los empleados

como deslizantes, antibloqueo o antiestáticos, son típicamente moléculas orgánicas con las características que fueron mencionadas.

En ese sentido, otra motivación del trabajo de tesis fue el desarrollo de nuevas moléculas anfífilas como potenciales aditivos antiestáticos y/o deslizantes para polietileno. Para ello se realizaron tareas de síntesis orgánica de nuevas moléculas por modificación química del monosacárido D-galactosa, como se describe en el Capítulo 4. La caracterización de las moléculas y el polímero de interés por técnicas de laboratorio se describe en el Capítulo 5. Con el objetivo de evaluar el desempeño de los aditivos sintetizados en PE y vincularlo con sus propiedades estructurales, se incorporaron las moléculas a películas de PE industriales fabricadas en Ampacet, y se estudiaron determinadas propiedades superficiales (Capítulo 6). En el laboratorio de Ampacet se realizaron determinaciones de resistividad superficial y coeficiente de fricción.

La capacidad de ciertos aditivos de reducir la aparición de carga estática en superficies de PE o favorecer su disipación, se vincula fuertemente con la interacción de tales superficies con el agua. Ello motivó el estudio de dichas interacciones mediante experimentos de electrificación por contacto líquido-polímero con soluciones acuosas en contacto con películas de PE con aditivos, desarrollados en el Capítulo 7. El objetivo planteado fue la comprensión de la forma en que los aditivos se estructuran en la superficie de PE e interactúan con el agua para reducir y/o disipar cargas estáticas, y proveer una interpretación en el marco de un modelo fisicoquímico.

Además, se abordó el análisis de las interacciones PE-agua-aditivos a nivel superficial nuevamente a través de simulaciones computacionales. Para ello se comenzaron a diseñar los sistemas PE-agua-aditivos por dinámica molecular a nivel atómico, cuya

descripción se encuentra en el Capítulo 8. Las tareas se realizaron durante una estadía académica de 30 días en Sorbonne Université, París, en el marco del proyecto ECOS-MinCyT Francia-Argentina.

2. Materiales y métodos

2.1. Síntesis orgánica

Los solventes no anhidros y los ácidos inorgánicos fueron adquiridos en Sintorgan, Dorwell y Cicarelli, y utilizados sin destilación previa. La N,N dimetil-formamida (DMF) anhidra, el bromuro de propargilo y los solventes deuterados se obtuvieron de Sigma Aldrich. Se utilizaron D-galactosa y cloruro de tosilo en grado reactivo y sin purificación adicional. Los compuestos inorgánicos (NaN_3 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 y $\text{Ba}(\text{OH})_2$) y el ácido trifluoroacético (TFA), todos ellos de calidad analítica, se utilizaron como fueron recibidos. El ácido sulfúrico 98 % y el ácido clorhídrico 37 % se emplearon con las diluciones apropiadas.

Para obtener acetona anhidra se utilizaron tamices moleculares 3A, que fueron previamente activados en una mufla a 300 °C durante 5 horas. Las fases orgánicas de los procesos de extracción se secaron con Na_2SO_4 anhidro (BioPack).

Los resultados de las reacciones de síntesis se analizaron por cromatografía en capa delgada (c.c.d.), sobre placas de sílica gel 60 F254 (Merck) soportadas sobre aluminio de 0,2 mm de espesor. Los sistemas de solventes empleados se indican en cada caso parti-

cular. Las manchas se revelaron con solución acuosa de $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,04 M), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,008 M) y H_2SO_4 (6% v/v). En algunos casos se empleó previamente luz UV.

Las purificaciones de compuestos finales y precursores se hicieron por columna de cromatografía. Se utilizó fase estacionaria de sílica gel 60 (230-400 *mesh*, Merck), y en todos los casos se hizo siembra por pastilla. Las fases móviles fueron mezclas de solventes adecuadas según el caso. Las reducciones de volumen de fases orgánicas de extracción o columna de cromatografía se efectuaron en un evaporador rotatorio a presión reducida.

Las reacciones de cicloadición 1,3 dipolar catalizadas por Cu(I) se llevaron a cabo tanto por calentamiento convencional (con baño de vaselina y agitador magnético) como en un equipo de microondas Monowave 300 de Anton-Paar. Las reacciones de productos intermedios y precursores que requirieron calor fueron ejecutadas por calentamiento convencional bajo campana a la temperatura necesaria en cada caso.

2.2. Técnicas de caracterización

Los espectros de infrarrojo se midieron en INQUIMAE, con un equipo Thermo Nicolet 8700 FTIR provisto de un accesorio de reflectancia total atenuada (ATR por sus siglas en inglés) Smart Orbit. En todos los casos los compuestos se encontraban en estado sólido.

Los espectros de resonancia magnética nuclear de los núcleos ^1H y ^{13}C se obtuvieron en UMYMFOR (CONICET-UBA), con los equipos Bruker Avance Neo 500 MHz y Bruker Fourier 300 MHz. Las muestras se prepararon en solventes deuterados, de acuer-

do a su solubilidad, en CDCl_3 y piridina d_5 . Los espectros fueron referenciados con la señal del solvente residual y se empleó trimetilsilano (TMS) como referencia interna.

Los espectros de masa (MS) fueron adquiridos en la Facultad de Farmacia y Bioquímica UBA, con un equipo Quantum Access Max (Thermo Fisher Scientific, Inc, San José, CA, USA). Las muestras se prepararon en metanol. Se utilizó un analizador de cuadrupolo y el método de ionización por electro-spray (ESI). El voltaje capilar fue fijado en 3 kV. La temperatura capilar fue de 280°C y la temperatura del vaporizador de 200°C . Los datos fueron procesados con el software Xcalibur. Los aditivos se solubilizaron en acetonitrilo o metanol con 0,1 % de ácido fórmico para la formación de los aductos $[\text{M} + \text{A}]^+$, donde M representa un aditivo.

La caracterización por espectroscopía Raman se llevó a cabo en INQUIMAE, en un microscopio confocal Raman Horiba LabRam HR Evolution. Se irradió con un láser de estado sólido (Nd-YAG) a 532 nm.

Los puntos de fusión se determinaron en un equipo de punto de fusión capilar Thomas Hoover 6406 Uni-Melt 6406K.

Los análisis termogravimétricos (TGA) se realizaron en CIHIDECAR (CONICET-UBA) en un equipo Shimadzu TGA-51. Las muestras se llevaron desde 20°C hasta 600°C a razón de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ bajo atmósfera de nitrógeno con un flujo de $30\text{ ml}/\text{min}$. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) también se realizó en CIHIDECAR, con un equipo DSC Q20 TA Instruments – RCS 90. Las muestras se calentaron desde 20°C hasta 170°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Se efectuaron dos calentamientos seguidos de los enfriamientos pertinentes para reiniciar la historia térmica de las muestras.

Los experimentos de espectroscopia de fotoelectrones inducida por rayos X (XPS)

fueron realizados por la Dra. Antonela Canneva en YPF Tecnología. Se llevaron a cabo con un instrumento SPECS Flexmod. Los espectros se adquirieron utilizando una fuente AlK_{α} ($E=1486,6$ eV) con monocromador operando a 100 W y 10 keV con un tamaño de spot de $3,5 \times 1 \text{ mm}^2$. Dado que las muestras mostraron baja conductividad, se utilizó un cañón de compensación de carga con electrones de baja energía (FG 15/40) operado a 2 eV y una intensidad entre 40-46 mA. Los espectros se corrigieron utilizando la señal C1s del carbono con hibridación sp^3 considerando una energía de enlace (BE) de 284,8 eV. La presión de la cámara de vacío durante el análisis fue $<5 \times 10^{-9}$ mbar. Se midieron los espectros XPS de toda la muestra utilizando 1 barrido, pasos de 0,2 eV, un tiempo de permanencia de 0,1 s y un E_{pass} de 50 eV. Las medidas de precisión se realizaron con pasos de 0,05 eV, un tiempo de permanencia de 0,1 s, un E_{pass} de 20 eV y 10-20 barridos.

2.3. Preparación de películas de polietileno

Las películas de PE de 40 μm de espesor se elaboraron en Ampacet. Se utilizó una extrusora Lab Tech LE25-30/CV-HA mono-tornillo, que trabaja con el método de *blown-film*. En este proceso, se introduce una corriente de aire frío en la zona de salida de la resina fundida, que rápidamente la enfría y genera una burbuja de polímero, como se observa en la Figura 2.1. En la parte superior de la máquina se prensa la burbuja, eliminando el aire interior. Se obtiene una doble película de 15 cm de ancho unida longitudinalmente, que se recoge en el rodillo terminal de la extrusora. Un trozo de 50 cm del producto se puede cortar manualmente en uno de los lados, y abrir en una porción de película de 50 x 30 cm^2 .

2.3 Preparación de películas de polietileno

Se utilizó una resina de polietileno de baja densidad *DOWTM LDPE 219M*, de índice de fluidez (MFI) 2,0 g/10 min a 190°C/2,16 Kg y densidad 0,921 g/ml, cuyo bajo índice de fluidez asegura la estabilidad de la burbuja en el proceso de elaboración. Las películas resultantes fueron mono-orientadas, en la dirección de generación de la burbuja (vertical). La orientación se refiere al estiramiento de las cadenas poliméricas en una o más direcciones (mono y bi-orientados, respectivamente), característica que confiere determinadas propiedades a las películas.

Con orientación en una única dirección se obtienen películas delgadas y, con respecto a las bi-orientadas, algo más permeables al agua, que se utilizan comúnmente para envasado de alimentos.

No se incorporaron aditivos comerciales ni pigmentos, para obtener películas vírgenes sobre las cuales se aplicaron los aditivos sintetizados, que serán referidos de aquí en adelante como **A1**, **A2**, **A3** y **A4**.

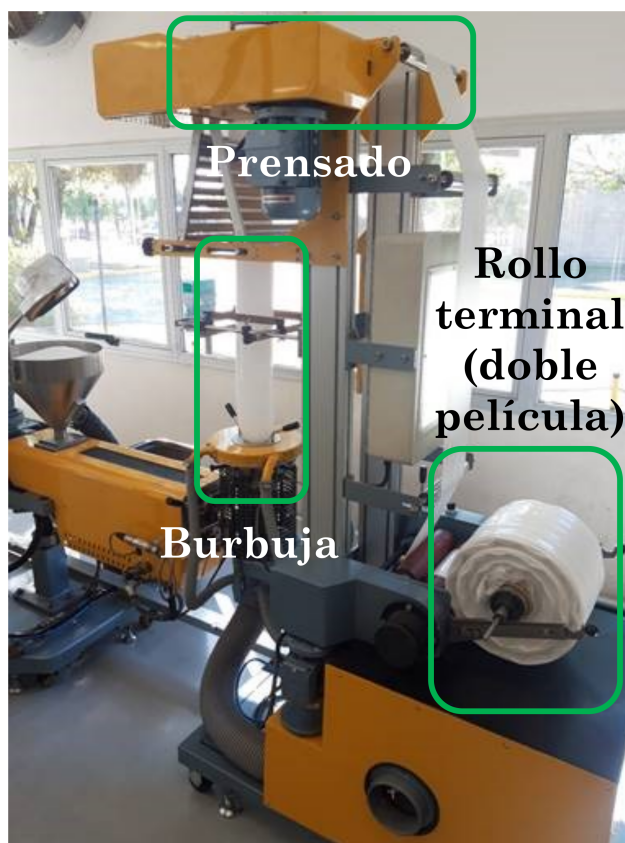


Figura 2.1. Extrusora Lab Tech LE25-30/CV-HA monotornillo en la planta piloto de Ampacet. Con la introducción de una corriente de aire frío, se abre el material en una burbuja en dirección vertical. La burbuja o cilindro ya fría, se prensa en la parte superior de la extrusora, y así se forma una doble película de 15 cm de ancho. La extensión del producto depende de la cantidad de resina que se ingresa a la extrusora, y se recoge en el rollo terminal.

Sobre las películas prístinas se ensayaron todos los métodos de caracterización a excepción de los análisis térmicos. Dichos análisis fueron realizados con una segunda resina, *DOWTM IP-20*, que fue recibida en forma de *pellets* tal como la provee el fabricante. Esta resina se utiliza comúnmente para la elaboración de *masterbatches* debido a su mayor índice de fluidez (20 g/10 min a 190°C/2,16 Kg), que asegura una dispersión homogénea de aditivos y pigmentos durante la extrusión.

2.4. Incorporación de aditivos en películas de polietileno

Los aditivos fueron aplicados a la superficie de las películas de PE por aerografía, con un aerógrafo Olympto Airbrush TC-80 Series. La Figura 2.2 ilustra un esquema del proceso de aplicación, que se realizó bajo campana en el laboratorio. Todas las películas fueron tratadas en una única cara.

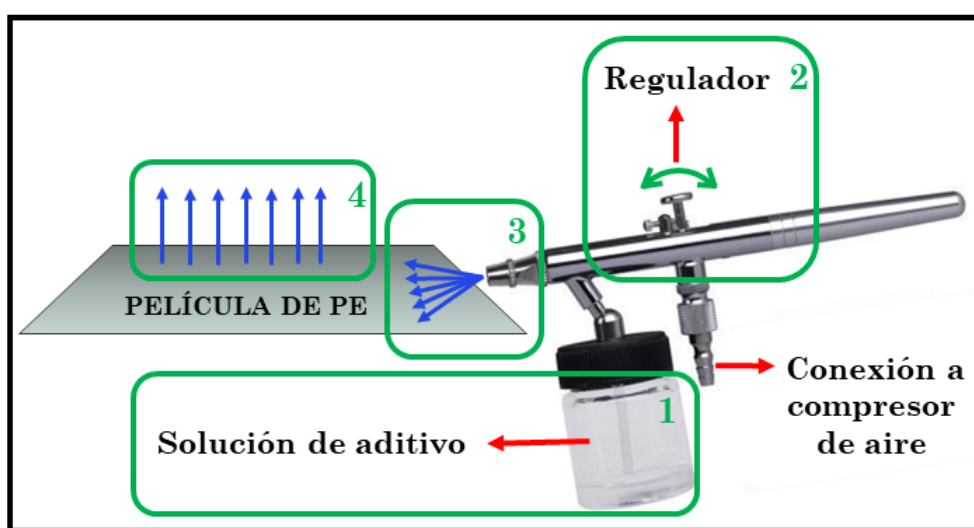


Figura 2.2. Esquema de aplicación de los aditivos a la superficie de las películas de polietileno por aerografía. (1) En el frasco de vidrio conectado al accesorio de aplicación se coloca la solución del aditivo a la concentración requerida y en el solvente adecuado; (2) El regulador del accesorio de aplicación es una perilla que se oprime hacia abajo y hacia atrás simultáneamente para dispensar el aerosol (3). El accesorio se conecta a un compresor de aire que permite la formación del aerosol en el momento en que se acciona el regulador. (3) El aerosol impacta con la superficie de las películas; (4) Cuando el solvente se evapora bajo campana, el aditivo permanece adherido a la superficie polimérica.

De acuerdo con la solubilidad de cada compuesto (ensayada previamente), se prepararon soluciones en solventes adecuados (Tabla 2.1) de los cuatro compuestos sintetizados por reacción de acoplamiento alquino-azida catalizada por Cu(I), CuAAC (aditivos 1 a 4) y dos aditivos comerciales: erucamida (ERU) como patrón de aditivo deslizante, y amina etoxilada (AE) como patrón anti-estático (AS).

Tabla 2.1. Solventes empleados para las soluciones de cada aditivo.

Aditivo	Solvente
A1	Acetonitrilo
A2	Tolueno/Etanol 70/30
A3	Metanol ~ 50 °C
A4	Diclorometano
AE	Etanol
ERU	Isopropil alcohol
PE	Todos los solventes

Con cada aditivo se buscó tener una serie de películas de seis concentraciones superficiales distintas. A nivel industrial, comúnmente se incorporan aditivos en el seno del polímero en un rango de 500 a 2500 mg de aditivo cada 1000 kg de polímero (ppm). En función de ello, y tomando como referencia el aditivo comercial erucamida, se determinaron las cantidades de erucamida necesarias para obtener películas con el aditivo en el rango de concentración mencionado. La estimación se realizó contemplando la masa total de película de polímero que sería tratada, y la masa necesaria de aditivo para obtener una relación de masas (ppm) correspondiente a cada valor en el rango. Cada uno de estos puntos corresponde a un valor de moles de erucamida por unidad de superficie en cm^2 , es decir que el rango 500-2500 ppm equivale concentraciones de entre 6,7 nmol erucamida/ cm^2 y 31,4 nmol erucamida/ cm^2 . Es importante mencionar que la equivalencia es válida en la situación en la que el 100% de la erucamida incorporada en el seno del polímero migra a su superficie, de modo que la relación final en masa aditivo/película sigue estando entre 500 y 2500 ppm, pero con la totalidad del aditivo en superficie.

Luego, para el mismo rango de concentraciones superficiales, se utilizaron las can-

tidades necesarias de cada uno de los demás aditivos para preparar películas con igual cantidad de moles de aditivo por cm^2 . En todos los casos se supuso un rendimiento del 100 % en la aplicación por aerografía.

La serie de concentraciones se diseñó para construir una curva de calibración que vincule la cantidad de aditivo aplicada en superficie con las propiedades superficiales que se midieron posteriormente. Las curvas de los aditivos erucamida y amina etoxilada constituyen la referencia en cuanto a desempeño como deslizantes y antiestáticos, respectivamente.

Luego de ser tratadas, las películas permanecieron en la campana el tiempo suficiente para que el solvente se eliminase por evaporación.

Para los análisis de coeficiente de fricción (COF) se requirieron fracciones de $15 \times 50 \text{ cm}^2$ y para los de resistividad superficial (RS) fracciones de $15 \times 15 \text{ cm}^2$, en ambos casos por duplicado.

2.5. Determinación de propiedades superficiales

Los coeficientes de fricción de las películas de PE tratadas con los aditivos fueron medidos en Ampacet, con un equipo Thwing Albert Instrumental Company FP-2260 (Figura 2.2). Las muestras se ubicaron sobre una superficie de metal plana de 50 cm de longitud (Figura 2.2 a), con la cara tratada hacia arriba. Para obtener los coeficientes de fricción estáticos entre películas, una segunda película de cada muestra igualmente tratada se situó en una pieza de metal móvil o carrito, que se apoyó sobre la primera película (Figura 2.2 b). El equipo computó la fuerza necesaria para comenzar a desplazar la pieza

de metal con la segunda película de su posición original, a través del software MAP4. Los coeficientes de fricción dinámicos se midieron en forma análoga, pero el equipo deslizó la pieza con la segunda película sobre la primera y determinó la fuerza necesaria para efectuar un desplazamiento. Para obtener los coeficientes de fricción película-metal estáticos y dinámicos se procedió de la misma manera, con la diferencia de que no se colocó una segunda película sobre la superficie de metal, sino que sólo se recubrió la pieza móvil y se apoyó/desplazó sobre la superficie metálica libre (Figura 2.2 b). Todas las medidas fueron hechas por duplicado.

Las medidas de resistividad superficial fueron hechas en Ampacet, en una cámara cerrada que permite mantener la humedad relativa en un valor constante (Figura 2.2 d). Se eligió efectuar las medidas con 50% de humedad. Las muestras fueron introducidas en la cámara y permanecieron allí 48 horas para asegurar que alcanzaran el equilibrio con la humedad ambiente. Luego de ese tiempo, las resistividades superficiales fueron medidas con la sonda Electro-Tech Systems Resistance/Current meter 863/6487 Samples. Todas las medidas fueron hechas por duplicado.

2.5 Determinación de propiedades superficiales

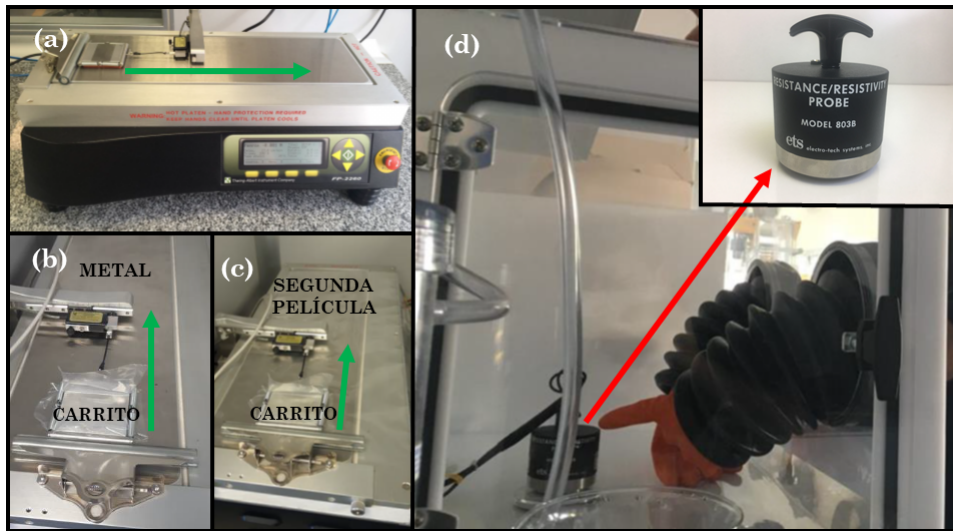


Figura 2.3. Equipos en Ampacet empleados para efectuar las medidas de coeficientes de fricción (COF) y resistividad superficial. **a)** Para medir los coeficientes de fricción, las películas se posicionan sobre la superficie metálica con la cara tratada hacia arriba; **b)** Un carrito o pieza de metal envuelto en una película con su cara tratada hacia afuera se apoya en una superficie metálica (COF estático película-metal), y posteriormente se desplaza sobre la superficie (COF dinámico película-metal); **c)** Ídem **b**, pero una segunda película igual a la que envuelve al carrito se coloca sobre la superficie metálica para medir los COF entre películas; **d)** Cámara cerrada a humedad controlada para medir resistividad superficial de las películas. Las muestras se ingresan por un lateral de la cámara, y su manipulación en el interior se hace a través de los guantes de goma. Luego de 48 hs, con una sonda ubicada en el interior de la cámara se mide la resistividad de las películas.

Los ángulos de contacto de agua fueron medidos con un analizador Krss DSA25E, a temperatura ambiente y presión atmosférica. Se procuró mantener el volumen de la gota entre 3 y 10 μL . Para cada muestra, se tomaron entre 2 y 5 fotografías de dos gotas de agua diferentes, ubicadas en distintos sectores del fragmento de muestra a analizar. Los ángulos de contacto se determinaron, en cada fotografía, con el complemento adecuado del software Image J. De cada muestra se obtuvieron numerosos valores de ángulo de contacto que luego fueron promediados.

2.6. Experimentos de electrificación por contacto

Se empleó un dispositivo experimental previamente diseñado en el grupo de investigación, que permite detectar voltajes transitorios generados por la transferencia de cargas eléctricas desde la superficie estudiada hacia gotas de soluciones acuosas que inciden y ruedan sobre las películas poliméricas. La descripción exhaustiva de este dispositivo se encuentra en el capítulo correspondiente (Capítulo 7).

2.7. Simulaciones computacionales

La metodología de modelado, los campos de fuerzas y sus parámetros varían ampliamente entre el estudio difusional del Capítulo 3, y el estudio de interacciones intermoleculares descrito en el Capítulo 8. Por este motivo los detalles de cada trabajo se encuentran en su correspondiente capítulo, previo a la sección de resultados.

3. Difusión de aditivos en polietileno por dinámica molecular

Debido a que la industria plástica emplea aditivos migratorios, es fundamental estudiar su difusión en una matriz polimérica. El abordaje utilizado para ello consistió en simulaciones computacionales para el cálculo de los coeficientes de difusión (D) de aditivos comerciales y moléculas afines en polietileno. El trabajo fue realizado bajo la supervisión del Dr. Matías Factorovich, investigador del grupo de modelado de biomoléculas de INQUIMAE, en el marco de una colaboración.

La difusión de aditivos incorporados en el seno de un polímero y su migración hacia la superficie, depende tanto de las propiedades de la matriz polimérica como de las del aditivo. Con respecto al polímero, el grado de cristalinidad y de entrecruzamiento [32]–[33] afectan la movilidad del aditivo. Respecto del aditivo, la masa molar, la forma molecular, el largo de cadena y la presencia de ramificaciones en la cadena carbonada pueden modular la difusión a través de la matriz [34].

El estudio de la difusión es de relevancia para la evaluación de moléculas como potenciales aditivos para aplicaciones antiestáticas, deslizantes, de antibloqueo, entre mu-

chas otras. Ejemplos de trabajos en el área incluyen al de Quijada-Garrido y colaboradores [35], que estudiaron la difusión y migración de erucamida en polipropileno. Sus resultados indican que esta difusión puede ser aproximadamente descrita por la ley de Fick. Reynier y colaboradores [36] estudiaron la difusión de un amplio grupo de aditivos en polipropileno, en búsqueda de una correlación entre diferentes factores geométricos de las moléculas y sus coeficientes de difusión. Sus resultados no lograron establecer una herramienta de predicción clara acerca de la difusión de aditivos en polímeros, pero proveen una descripción cualitativa del mecanismo de difusión. Esta descripción sugiere que las moléculas de cadena larga “reptan” en la matriz polimérica, en tanto que las moléculas más pequeñas y rígidas se desplazan a través de pequeños saltos.

Estudios centrados en la migración han caracterizado los aditivos en las superficies poliméricas, su morfología, estado de agregación y variación de la cantidad de aditivo en superficie como función del tiempo. [37], [34], [21].

Desde otro punto de vista, el estudio de las propiedades de transporte de los aditivos resulta de gran relevancia en embalajes plásticos para alimentos, productos médicos y farmacéuticos, dado que el aditivo en sí mismo constituye una potencial fuente de contaminación y, por lo tanto, un riesgo para la salud humana. El trabajo de Hayashi *et. al.* [38] es uno de los primeros estudios donde se analiza la interacción entre los envases plásticos y los alimentos. En él se presenta la difusión de ésteres metílicos en polipropileno como sistema modelo que imita la penetración de grasas y aceites comestibles en contenedores plásticos. Los resultados de este trabajo indican una difusión en el régimen de Fick.

El trabajo de Reynier *et. al.* [39], muestra resultados de difusión de los mismos aditivos del trabajo anterior [36], pero en un líquido capaz de penetrar en el polímero, que

simula una matriz de alimentos. Se encontró que el líquido presenta un comportamiento dependiente de la temperatura, que incrementa el volumen libre de la matriz y en consecuencia acelera la difusión. Finalmente, los autores puntualizan algunos factores que el modelo debería incluir para una predicción adecuada de los coeficientes de difusión como función de las propiedades fisicoquímicas del líquido y del aditivo.

En paralelo a los trabajos mencionados, que emplean técnicas experimentales, la capacidad de cálculo computacional creció enormemente, a tal punto que la simulación molecular alcanzó las escalas de microsegundo y milisegundo [40].

En particular la dinámica molecular clásica se ubica entre los tipos de simulaciones más empleados para el estudio de propiedades de transporte de solutos en polímeros [41-45].

Una dinámica consiste en resolver las ecuaciones de movimiento de Newton a lo largo de un tiempo determinado en el que los componentes del sistema interactúan [46], de modo que se obtienen sus trayectorias en el espacio. La información de una dinámica permite determinar numerosas propiedades fisicoquímicas del sistema, que se computan con herramientas y softwares de procesamiento y análisis adecuados.

Para ejecutar una dinámica molecular se requieren tres componentes básicos [46]:

i) Un modelo que describa las interacciones de enlace o intramoleculares (enlaces, ángulos, diedros e impropios) y de no enlace o intermoleculares. Típicamente, dentro de las interacciones de no enlace, las de tipo electrostáticas se describen con un potencial de Coulomb y las de van der Waals con un potencial de Lennard Jones, que incluye parámetros de interacciones atractivas y repulsivas.

ii) Un algoritmo que resuelve las ecuaciones de movimiento de Newton [47].

iii) Un conjunto o *ensemble* estadístico que determine variables termodinámicas de la simulación, como número de partículas, volumen, presión y temperatura.

La información de i) se encuentra reunida en lo que se conoce como campo de fuerzas [47]. Existe una gran variedad de campos de fuerzas desarrollados para distintos tipos de sistemas y simulaciones, que se encuentran disponibles en bases de datos [48-50].

Adicionalmente existen distintos tipos de representación molecular [51]. Cuando se representa cada átomo en forma explícita e individual, se habla de representación *all atom* o simulación atomística, y se utilizan campos de fuerzas atomísticos [52-54]. La descripción *United Atoms (UA)* considera como “pesados” a los átomos distintos de hidrógeno, y agrupa los hidrógenos unidos al átomo pesado en una única partícula o “cuenta”, como las de un collar. Ejemplos de campos de fuerzas de este tipo son OPLS [55] y TraPPE [56]. Se destacan además múltiples desarrollos específicos y derivaciones de campos de fuerzas precedentes para la descripción de sistemas particulares [57-60].

En otro extremo, la llamada representación de grano grueso o *coarse-grained*, agrupa varios átomos pesados y los hidrógenos respectivos en una cuenta o partícula [46]. La relación entre el número de átomos pesado por partícula, también llamado factor de mapeo, varía según el campo de fuerzas que se emplee. Por ejemplo, para el campo de fuerzas MARTINI la relación suele ser 4:1, donde hay 4 átomos pesados por partícula o cuenta [61].

La reunión de átomos en cuentas supone una pérdida de información en la descripción molecular, que se traduce en que el sistema pierde grados de libertad [46]. Los sistemas con esta característica presentan superficies de energía potencial más suaves y una dinámica más acelerada. Ello implica una ventaja desde el punto de vista computacional,

ya que es posible simular sistemas moleculares de mayor tamaño durante tiempos más largos. La simulación atomística de un sistema extendido, como por ejemplo una biomolécula, supone un costo computacional muy grande que se reduce significativamente con una representación de grano grueso. Para validar la representación de grano grueso de determinado sistema es necesario contrastar la información extraída de estas dinámicas moleculares con información experimental y/o con la determinada por simulaciones atomísticas.

Las condiciones de la dinámica molecular y el tipo de campo de fuerzas a emplear se eligen de acuerdo con la información que se busca obtener del sistema y las propiedades que se pretenden caracterizar.

El advenimiento de los campos de fuerza de grano grueso y sus metodologías [62], [63], [64], que permiten acelerar los tiempos de simulación, hacen de la simulación molecular una herramienta con gran potencial para estimar las propiedades de transporte de moléculas en matrices poliméricas, sin necesidad de utilizar información experimental como punto de partida para la predicción.

En el campo de la mecánica estadística de polímeros, las simulaciones de dinámica molecular se han empleado para evaluar la validez de diversas propuestas teóricas de mecanismos de difusión. Algunas de ellas son: el modelo de Rouse para polímeros fundidos no entrelazados [65], el modelo de Zimm para la difusión de oligómeros en soluciones diluidas de polímeros de cadenas cortas no entrelazadas (de hasta 32 monómeros) [66], y diferentes mecanismos de difusión en regiones espaciales tubulares para polímeros de cadena larga en sistemas entrelazados, como el modelo de reptación [66] o el de liberación de restricciones (*constraint release model*) [67].

El modelo de Rouse es una adaptación de los modelos de difusión browniana de una partícula coloidal en un medio continuo, regida por la relación de Stokes-Debye-Einstein [68]. Este tipo de difusión se suele denominar como "difusión libre", dado que las interacciones específicas soluto-medio no son consideradas, y la influencia del volumen molecular del soluto que difunde sobre D se incorpora mediante una relación del tipo $D \sim V^{-1}$, con V el volumen molecular. La adaptación al caso de polímeros se hace a partir de considerar $D \sim M^{-\alpha}$ con $\alpha \sim 1$ e independiente de la temperatura. En aquellos casos en que experimentalmente se observa $\alpha < 1$ es necesario proponer modelos difusionales más complejos. Por ejemplo, Zimm propone que $\alpha = 0,5$ puede asociarse con "reptación" de difusores lineales [69]. Por otra parte, el caso $\alpha > 1$ estaría indicando una mayor interacción asociativa o atractiva soluto-polímero, que reduce D con respecto a la difusión libre.

Durand *et. al.* [70] utilizaron simulaciones de dinámica molecular con un modelo de cuenta y resorte (*bead and spring*) para computar los coeficientes de difusión de polímeros fundidos de entre 2 y 64 cuentas, y de moléculas de la misma naturaleza, pero en proporción entre 1 % y 4 % en el polímero. Los autores encontraron que el sistema obedecía el mecanismo de difusión de Rouse para todas las temperaturas estudiadas. Shanbhag y colaboradores [71] realizaron un estudio integral de auto-difusión y difusión de moléculas traza en polímeros de un rango amplio de tamaños, que incluye los estudiados por Durand *et. al.* En el caso de la auto-difusión han identificado dos regímenes. En sistemas similares a los de Durand observaron la prevalencia del mecanismo de Rouse; sin embargo, para cadenas más largas las desviaciones hacia mecanismos entrelazados fueron más pronunciadas.

Predecir el comportamiento migratorio de aditivos a partir de sus propiedades

fisicoquímicas es de gran importancia para aplicaciones tecnológicas y desde un punto de vista económico. Un modelo adecuado evitaría la repetición de experimentos de difusión para cada nueva molécula que se propone como potencial aditivo. La búsqueda de un modelo de predicción constituye un proceso de exploración y aprendizaje acerca de los aspectos fisicoquímicos involucrados en la difusión de aditivos en polímeros. Ello motivó el estudio de la difusión de aditivos en una matriz de polietileno realizado en el presente trabajo de tesis con herramientas computacionales.

Se realizaron simulaciones de dinámica molecular de grano grueso en la escala del microsegundo, empleando el campo de fuerzas MARTINI [61]. A partir de ellas se determinaron los coeficientes de auto-difusión de una serie de moléculas en una matriz polimérica. Uno de los objetivos fue examinar la capacidad de este tipo de simulaciones de reproducir valores experimentales disponibles, otras simulaciones y modelos teóricos.

Los aditivos estudiados fueron moléculas anfifílicas con grupos amida o ácidos carboxílicos como motivos polares, y cadenas hidrocarbonadas mono-insaturadas como su región hidrofóbica. Serán referidos de aquí en adelante como aditivos, solutos, o moléculas traza. La elección de un motivo polar constituido por un grupo amida, responde a la relevancia que este tipo de moléculas tienen en la industria de envases plásticos.

Adicionalmente, se modelaron moléculas análogas con ácidos carboxílicos como cabezas polares, que constituyen una alternativa potencial como nuevos aditivos. El objetivo de ello fue efectuar un análisis comparativo entre grupos funcionales.

Respecto de la difusión, se prestó especial atención a cuatro factores: (1) su dependencia con la naturaleza de la cabeza polar (comparación entre amidas y ácidos); (2) su correlación con el peso molecular de las moléculas traza (variando la longitud de la

cadena alifática); (3) determinar los efectos de la temperatura en los coeficientes de difusión, analizando diferentes regímenes (temperaturas altas y bajas); y (4) comparar los coeficientes de auto-difusión resultantes con valores experimentales disponibles.

En forma previa al trabajo que se describe en el presente capítulo, se realizaron diversas simulaciones de sistemas de alcanos lineales puros y luego inmersos en una matriz de polietileno. De cada sistema se obtuvieron los coeficientes de auto-difusión de alcanos, y de alcanos en PE. Las tendencias con la temperatura fueron similares a las obtenidas experimentalmente [72-75]. En general se observó que las moléculas de mayor tamaño presentaban mayores coeficientes de difusión a igual temperatura, y que los coeficientes en todos los casos eran mayores cuando la temperatura aumenta. Asimismo, se exploró la autodifusión del polímero sin agregado de alcanos, y se obtuvo la energía de activación del proceso difusivo en las condiciones de simulación. El conjunto de tareas permitió validar las metodologías aplicadas para obtener coeficientes de difusión, evaluar el campo de fuerzas elegido y afianzar el uso del software de dinámica molecular seleccionado.

3.1. Metodología

3.1.1. Modelos computacionales para polietileno y aditivos

Todos los componentes fueron modelados de acuerdo con el campo de fuerzas de grano grueso MARTINI [61], que en los últimos años ha resultado ser una herramienta muy robusta para el estudio de sistemas y fenómenos relacionados con materia blanda, como los hidrogeles poliméricos, el autoensamblado de copolímeros de bloque, micro-segregaciones de fase de polímeros, entre otras aplicaciones [62]. La matriz polimérica

consistió en cadenas lineales de polímero monodisperso compuestas por 100 subunidades o partículas (*beads*) con peso molecular total de 5600 Da en representación de polietileno. Para simular la matriz de polímero se emplearon parámetros del campo de fuerzas disponibles en trabajos previos [76], [77]. El sistema modelado puede verse como una aproximación al polietileno estándar NBS (*National Bureau Standard*), que contiene pocas ramificaciones y baja distribución de peso molecular [78].

La naturaleza de grano grueso del campo de fuerzas evita que la matriz cristalice cuando se efectúan simulaciones por debajo del punto de fusión del polímero, incluso en simulaciones largas, de más de un microsegundo. En estas condiciones, con un modelo atomístico el polímero cristalizaría fácilmente. Como resultado, es posible describir la matriz como completamente amorfa sin dominios cristalinos para todo el rango de temperaturas simuladas. Esta característica constituye una ventaja para el estudio de la difusión, dado que el polímero real posee regiones amorfas y cristalinas, pero se considera que la difusión ocurre sólo en regiones amorfas [29].

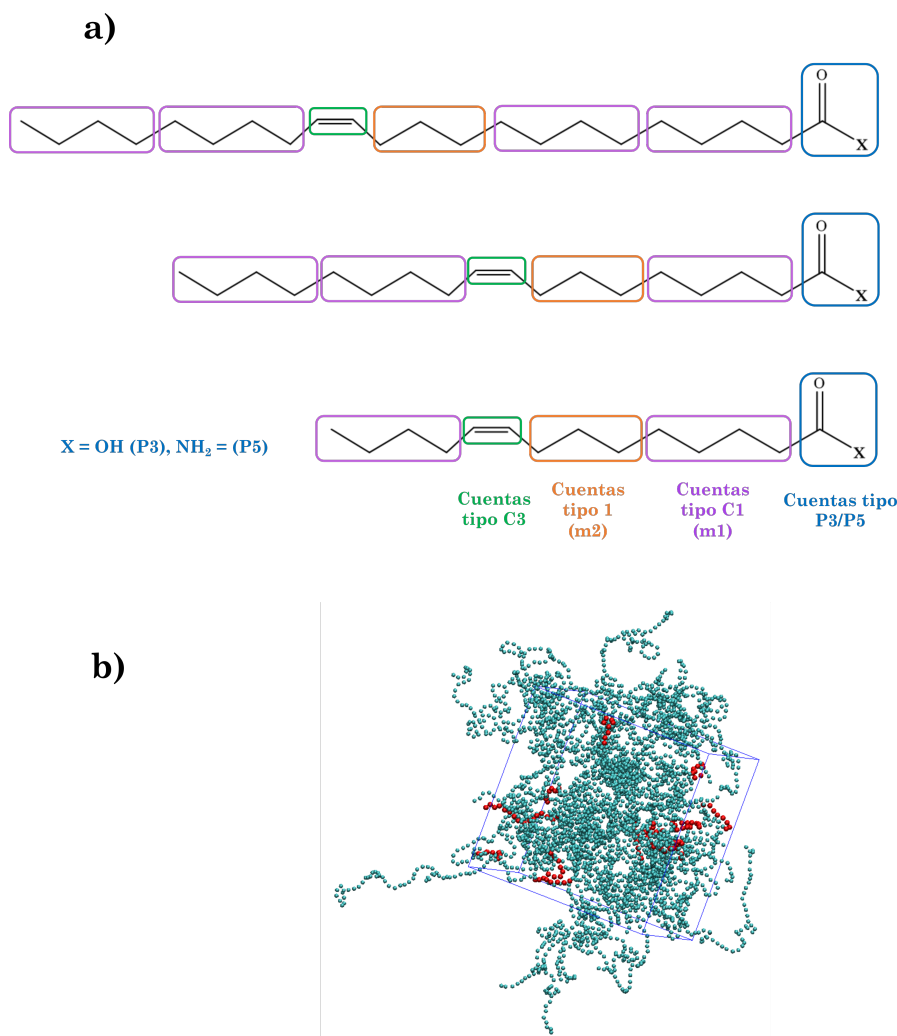


Figura 3.1. a) Tres ejemplos de los aditivos parametrizados y su correspondencia entre átomos y cuenta. Azul: Cuentas de Amida (P5) o Ácido (P3). Rosa: grupo $-(\text{CH}_2)_4-$ (C1; m1). Naranja: grupo $-(\text{CH}_2)_3-$ (C1; m2). Verde: grupo $-\text{CH}=\text{CH}-$ (C3). **b)** Ejemplo de la configuración de los sistemas simulados, consistentes en 250 cadenas de polietileno y 15 moléculas de aditivo. En verde claro se muestran las cadenas poliméricas y en rojo un aditivo.

Los aditivos o solutos fueron amidas monoinsaturadas (incluyendo erucamida) y sus ácidos carboxílicos análogos, con un total de dos series homólogas. Todas las moléculas fueron parametrizadas con tres tipos de cuentas del campo de fuerzas, que tienen en cuenta sus propiedades químicas. La Figura 3.1 a) ilustra un esquema de la parametrización de tres de estos compuestos: erucamida ($X = \text{NH}_2$) o ácido erúico ($X = \text{OH}$), (Z)-9-octadecenamida ($X = \text{NH}_2$) o ácido (Z)-9-octadecenoico ($X = \text{OH}$) y (Z)-9-tetradecenamida

($X = NH_2$) o ácido (Z)-9-tetradecenoico ($X = OH$).

Las cadenas hidrocarbonadas fueron modeladas con cuentas de tipo C1, los dobles enlaces con cuentas de tipo C3, y los grupos funcionales polares con cuentas de tipo P3 para los ácidos carboxílicos neutros y de tipo P5 para las amidas. Las masas de las cuentas fueron ajustadas para totalizar el verdadero tipo y número de átomos incluidos en cada una de ellas. Cada cuenta de grano grueso C1 en MARTINI representa una cadena de cuatro átomos de carbono unidos por enlaces simples, y los respectivos hidrógenos. Sin embargo, para las moléculas que no podían ser divididas perfectamente por un patrón de cuentas de este tipo, se identificó una cuenta C1 con una análoga de menor número de carbonos (entre 2 y 3), y se ajustó la masa de acuerdo con esa elección. Se trata de una estrategia frecuente en el uso de este campo de fuerzas. En las series homólogas, un grupo de 3 átomos de carbono o grupos metileno siempre precede un doble enlace y tiene asignada la misma cuenta C1, pero con el valor de masa debidamente ajustado al número correcto de carbonos.

De acuerdo con MARTINI, las interacciones intermoleculares no electrostáticas se definen con un potencial de Lennard-Jones que posee dos parámetros: un término energético (ϵ), que puede ser entendido como la magnitud de una interacción atractiva entre dos partículas, y una longitud característica (σ), que se aproxima al radio del volumen excluido entre dos partículas. Entre las moléculas simuladas se varió la naturaleza de la cabeza polar. Los dos grupos funcionales presentes poseen la misma longitud característica entre la partícula que representa al grupo funcional y una partícula del polímero (σ_{XPE}), y una atracción pequeña por la matriz polimérica. Sin embargo, el grupo ácido carboxílico P3 presenta ligeramente mayor atracción por la matriz, con un término ϵ_{P3-PE} 15% mayor

que el correspondiente al grupo amida P5. Esto permitió analizar y comparar cómo afecta la compatibilidad entre la cabeza polar y la matriz a la difusión de la molécula cuando la longitud de cadena permanece constante.

Para identificar los aditivos y estudiar la dependencia con el tamaño de las propiedades de difusión, los resultados se expresan en términos del cociente M/M_0 en lugar del número de carbonos (N_{Carbonos}) o de cuentas (N_{cuentas}). M_0 es la masa molar del aditivo más pequeño de la serie homóloga de amidas y ácidos, 4-pentanamida y ácido 4-pentanoico respectivamente, con $N_{\text{Carbonos}} = 5$, $N_{\text{cuentas}} = 2$, y $M_0 = 101(2)$ g/mol. Esto se debe a que, dentro de cada serie, la longitud de la cadena alifática no aumenta siguiendo un patrón regular, sino que entre una molécula y otra se incorporan cuentas en posiciones diferentes respecto del doble enlace. En la Figura 3.1 a) se esquematiza esta incorporación: desde (Z)-9-tetradecenamida o su ácido análogo ($N_{\text{Carbonos}} = 14$) hasta la (Z)-9-octadecenamida (y ácido análogo, $N_{\text{Carbonos}} = 18$), se agrega una cuenta de tipo C1 al final de la molécula, lo que incrementa la longitud de la porción de la molécula luego del doble enlace. En cambio, desde (Z)-9-octadecenamida (o ácido, $N_{\text{Carbonos}} = 18$) hasta erucamida (ácido erúxico, $N_{\text{Carbonos}} = 22$), la cuenta de tipo C1 se añade antes del doble enlace, elongando la cadena alifática entre el grupo funcional amida/ácido y el doble enlace.

En el **Anexo A** se detalla la composición de partículas o cuentas de cada molécula simulada, la masa de cada una de ellas y parámetros relevantes del campo de fuerzas.

3.1.2. Configuración del sistema

El sistema simulado consistió en una matriz de polietileno compuesta de 250 moléculas de PE y 15 moléculas del aditivo de interés. La Figura 3.1 b) presenta un ejemplo de la configuración de este sistema, con las moléculas de PE en verde claro y las moléculas de aditivo en rojo. Se simularon 7 aditivos en cada serie homóloga de amidas y ácidos, con masas molares entre 101 g/mol y 450 g/mol. Se configuró un total de 14 sistemas con temperaturas en el rango de 288 K a 550 K.

La configuración del sistema y las simulaciones se realizaron con herramientas disponibles en GROMACS 5.1.5 [79]. La caja de simulación se construyó insertando 250 cadenas de PE en forma azarosa y 15 moléculas de aditivo, con una densidad inicial de 0,03125 moléculas de PE por nm^3 ; seguidamente se efectuó una minimización de energía. El sistema se llevó a su estado final de equilibrio mediante un proceso térmico o *annealing* de dos etapas: primero desde 1000 K hasta 564 K durante 8 ns y luego desde 564 K hasta 298 K durante 5 ns. Ambos procesos transcurrieron en el ensamble isobárico-isotérmico a la presión de 1 atm y con una escala de muestreo de simulación o *time-step* de 5 fs. Comenzar la equilibración de la matriz a una temperatura muy superior a la de fusión del polímero y enfriar rápidamente, asegura la obtención de una configuración amorfa para las posteriores dinámicas de producción.

Dichas dinámicas consistieron en simulaciones de 8 μs en el ensamble NPT a 1 atm de presión y cada una de las temperaturas en el rango mencionado. Para garantizar resultados estadísticos de coeficientes de difusión precisos, cada temperatura fue simulada con 16 corridas independientes. Para ello, se tomó la última imagen o *frame* del proceso de

annealing y se reiniciaron las velocidades en forma aleatoria 16 veces de tal manera que la distribución de velocidades se corresponda con la temperatura a estudiar. De cada reinicio se obtuvo una dinámica de producción. El primer microsegundo de estas dinámicas se descartó para permitir que el sistema alcanzara el equilibrio a la nueva temperatura y se obtuvieran trayectorias divergentes entre cada réplica.

En todas las simulaciones en condiciones de NPT, la temperatura y la presión fueron controladas con el termostato de Nosé-Hoover y el barostato MTTK, respectivamente. La evolución de la dinámica se llevó a cabo con el algoritmo de velocidades de Verlet. Para las dinámicas de producción se utilizó un *time-step* largo de 20 fs, permitido por la naturaleza de grano grueso del campo de fuerzas. El uso del termostato de Nosé-Hoover juega un rol determinante en la obtención del coeficiente de difusión en un ensamble termalizado, ya que es particularmente efectivo en la preservación de las correctas propiedades de transporte y distribuciones termodinámicas del sistema simulado [80].

Luego del *annealing* y del subsecuente período de equilibración de 1 μ s, la matriz de PE resultó ser amorfa a todas las temperaturas simuladas, hecho que pudo confirmarse por inspección visual de las trayectorias, como se muestra en la Figura 3.1 b). Sin embargo, debido al rápido enfriamiento del proceso de *annealing*, las estructuras a temperaturas menores de 370 K se encontraron en un estado metaestable, con una relajación lenta y continua a lo largo de la totalidad de las dinámicas de producción. Las implicancias de dicha relajación gradual e vinculan con la evolución del radio de giro (R_g) del polímero, y el porcentaje de volumen libre del polímero, (%FreeVol) durante las corridas.

En pocas palabras, aunque el radio de giro no se mantiene constante por debajo de los 370 K durante las dinámicas de producción, esto no ejerce ninguna influencia percep-

tible sobre otras propiedades como el volumen libre, que permanece constante durante todo el período de producción. De hecho, no se encontraron diferencias significativas en el cómputo de los coeficientes de difusión a lo largo de matrices de PE con diferente valor medio de radio de giro a la misma temperatura.

3.1.3. Cálculos de coeficientes de auto-difusión

En simulaciones de dinámica molecular, los coeficientes de auto difusión (a partir de ahora se usarán los términos *difusión* y *auto-difusión* sin distinción), se pueden obtener mediante la ecuación de difusión de Einstein [81] (ecuación 3.1 a), donde MSD es el desplazamiento cuadrático medio, r_i es la posición de la partícula i al tiempo t , y N es el número de partículas que difunden. La sumatoria de la ecuación 3.1 a) puede hacerse sobre diferentes constituyentes de la molécula polimérica [82]. En este caso, la sumatoria se computó sobre dos elementos: el número total de átomos involucrados en el proceso de difusión, (sin importar a qué molécula de aditivo pertenecen), denotado como $MSD_{cuentas}(t)$ o con el símbolo g_0 , y los centros de masas (COM) de las cadenas de aditivos, $MSD(t)_{COM}$ o g_3 . A tiempos de simulación suficientemente largos ambos cálculos coinciden, y se dice que el sistema alcanzó el régimen de difusión libre, donde la ecuación de Einstein es válida [70], [82].

$$MSD(t) = \langle [r(t) - r(0)]^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \frac{[r_i(t) - r_i(0)]^2}{N} \quad (3.1. a)$$

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{MSD(t)}{6t} \quad (3.1. b)$$

Los cálculos de MSD se efectuaron con la extensión **msd** disponible en el paquete GROMACS. Los coeficientes de difusión (D) fueron calculados como el promedio de los coeficientes de 16 réplicas independientes de simulación. La incerteza en los valores de difusión se estimó como el intervalo de confianza al 95% del promedio de las corridas independientes: $D \pm t_{(95\%,16-1)} \times SD_D / 16^{1/2}$, con t el estadístico de la función de Student al 95% de confianza para $n - 1$ réplicas, y SD_D la desviación estandar del promedio de D .

Para cada réplica y una vez alcanzado el régimen difusivo, la constante de difusión se obtuvo como el valor promedio del cociente $g_X(t)/6t$ ($X = 0$ o 3), indicado en la ecuación 3.2.

$$D_j = \frac{1}{N_{t_i > t_e}} \sum_{t_i > t_e}^{N_{t_i > t_e}} \frac{MSD(t_i)}{6t_i} \quad (3.2)$$

D_j es el coeficiente de difusión de la réplica j , y $N_{t_i > t_e}$ es el número total de tiempos tomados como muestra luego de alcanzado el régimen difusivo (t_e). En la Figura 3.2, la metodología descrita se ilustra con el cómputo del coeficiente de difusión de erucamida a 350 K. Sólo se muestran los tiempos superiores a $0,01 \mu s$. La línea gruesa negra corresponde al promedio de $g_0/6t$ de las 16 réplicas, representados en líneas de colores delgadas. Además, la curva de $g_3/6t$ se muestra como una línea gruesa discontinua. Ambas curvas se superponen incluso antes del microsegundo de simulación, por lo que en ese tiempo se ha alcanzado el régimen difusivo. Entre las líneas discontinuas verticales se ubica la región temporal en la que se calcula el coeficiente de difusión (D_j) de cada réplica. La barra de error es una consecuencia de la dispersión en los valores de D_j cuya estimación se explicó previamente.

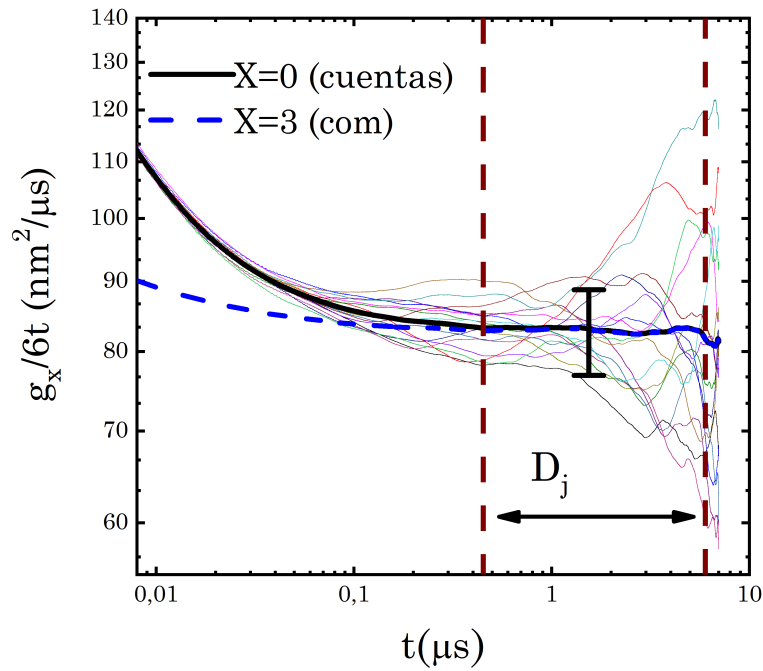


Figura 3.2. $g_0 = MSD_{cuentas}/6t$ y $g_3 = MSD_{com}/6t$ como función del tiempo t para erucamida a 350 K. Las líneas delgadas de colores claros son las 16 réplicas del sistema. Línea negra gruesa: valor promedio de las 16 réplicas a cada tiempo muestreado. Línea azul discontinua y gruesa: ídem línea negra gruesa pero para los centros de masa (COM), las réplicas no se muestran para mayor claridad. Líneas discontinuas marrones verticales: región a partir de la cual se computaron D_j y D ; la barra de error corresponde a D .

3.1.4. Cómputo de la transición vítrea de PE

Para comprender mejor cómo influye la temperatura en el comportamiento difusivo del sistema simulado, se comenzó determinando la temperatura de transición vítrea (T_g) del modelo de polietileno o PE de MARTINI. Para ello se empleó la misma caja de simulación que en las dinámicas de producción (250 cadenas de PE de 100 cuentas cada una), pero sin los aditivos. Se efectuó una rampa de enfriamiento desde 600 K hasta 100 K a razón de 0,05 K/ns. Con este tipo de simulación fue posible computar la temperatura de transición vítrea a través del quiebre que presentan los gráficos de algunas propiedades del sistema en función de la temperatura [83]. En particular, se eligieron computar la densidad (ρ) y la capacidad calorífica a presión constante C_p en función de la temperatura T ,

que se obtuvieron de la dinámica molecular con herramientas del software GROMACS del mismo modo que la entalpía del sistema.

En el gráfico de densidad en función de T , la temperatura de transición vítrea puede determinarse extrapolando las regiones lineales del gráfico anterior y posterior a la T_g , o mediante un ajuste hiperbólico [84], [85]. En el gráfico de C_p en función de T , la temperatura T_g se identifica como el punto medio de la región de transición entre el estado líquido y el estado vítreo [86].

3.2. Resultados

3.2.1. Transición vítrea

La dependencia de la densidad de la matriz (ρ) y de la entalpía molar de la matriz (H) con la temperatura (T) se muestran en la Figura 3.3 a y b, respectivamente. En la misma figura se graficaron las derivadas $\partial\rho/\partial T$ y $C_p(T) = \partial H/\partial T$ como función de la temperatura. La identificación de T_g a partir de la densidad se realizó ajustando la gráfica de la derivada $\partial\rho/\partial T$ vs T con una función hiperbólica [84] de la forma $\rho = \rho_0 - a (T-T_0) - b (\frac{1}{2}(T - T_0) + \sqrt{\frac{(T-T_0)^2}{4} + e^c})$, que se muestra en rojo en la Figura 3.3 a), con a , b , c y ρ_0 constantes, y $T_0 = T_g$, todos ellos parámetros a determinar a partir del ajuste. Se eligió esta metodología por sobre la extrapolación de ajustes lineales debido a la dificultad que presentó identificar una región de pendiente constante en la zona de bajas temperaturas. El valor de T_g recuperado fue de 256 K, temperatura a la cual la densidad fue de $0,894\text{g}/\text{cm}^3$.

En el trabajo original de parametrización de PE con MARTINI [87], la densidad calculada para un polímero de 20 subunidades de largo a 450 K fue de $0,760\text{g}/\text{cm}^3$, y la

densidad para un polímero de largo infinito fue predicha en $0,773 \text{ g/cm}^3$. En la Figura 3.3 a) se muestran los resultados de densidad en función de la temperatura obtenidos en el presente trabajo. A partir de ellos, la densidad calculada para 250 moléculas de PE de 100 cuentas de largo fue de $0,780 \text{ g/cm}^3$, valor que difiere en menos del 1 % del predicho por el modelo de PE de MARTINI, y en menos del 2 % respecto del valor experimental [77], de $0,766 \text{ g/cm}^3$.

El valor de T_g puede recuperarse también del gráfico de C_p vs T (Figura 3.3 b, línea azul), considerando la temperatura del punto medio de la región de transición vítrea. [85]. Esta zona está comprendida aproximadamente entre 200 K y la temperatura donde C_p alcanza un máximo, que en este caso es 325 K. Este punto indica también el inicio de la zona de metaestabilidad, por lo que debajo de 325 K el sistema ya no se encuentra en equilibrio termodinámico. De hecho, la curva de entalpía como función de la temperatura depende de la velocidad de enfriamiento [88]. El final de la transición vítrea puede identificarse como el decrecimiento, en términos absolutos, de la pendiente de C_p como función de T , que se ubica alrededor de 200 K para el sistema estudiado. En base a este análisis, T_g se encuentra en 260 K.

Las medidas experimentales indican que el polietileno amorfo exhibe transición vítrea alrededor de 195 K, en un rango entre 190-200 K [89]. Las desviaciones del resultado de la simulación respecto del valor experimental no se vinculan con el menor tamaño de las cadenas de PE de la simulación, dado que en dicho caso se obtendrían valores de T_g menores [66]. El peso molecular del polímero simulado es de 5600 Da, y T_g presenta una rápida convergencia con el peso molecular [66]. Si además se consideran las estimaciones de T_g a partir de medidas de viscosidad [90] y de simulaciones moleculares [91] de alca-

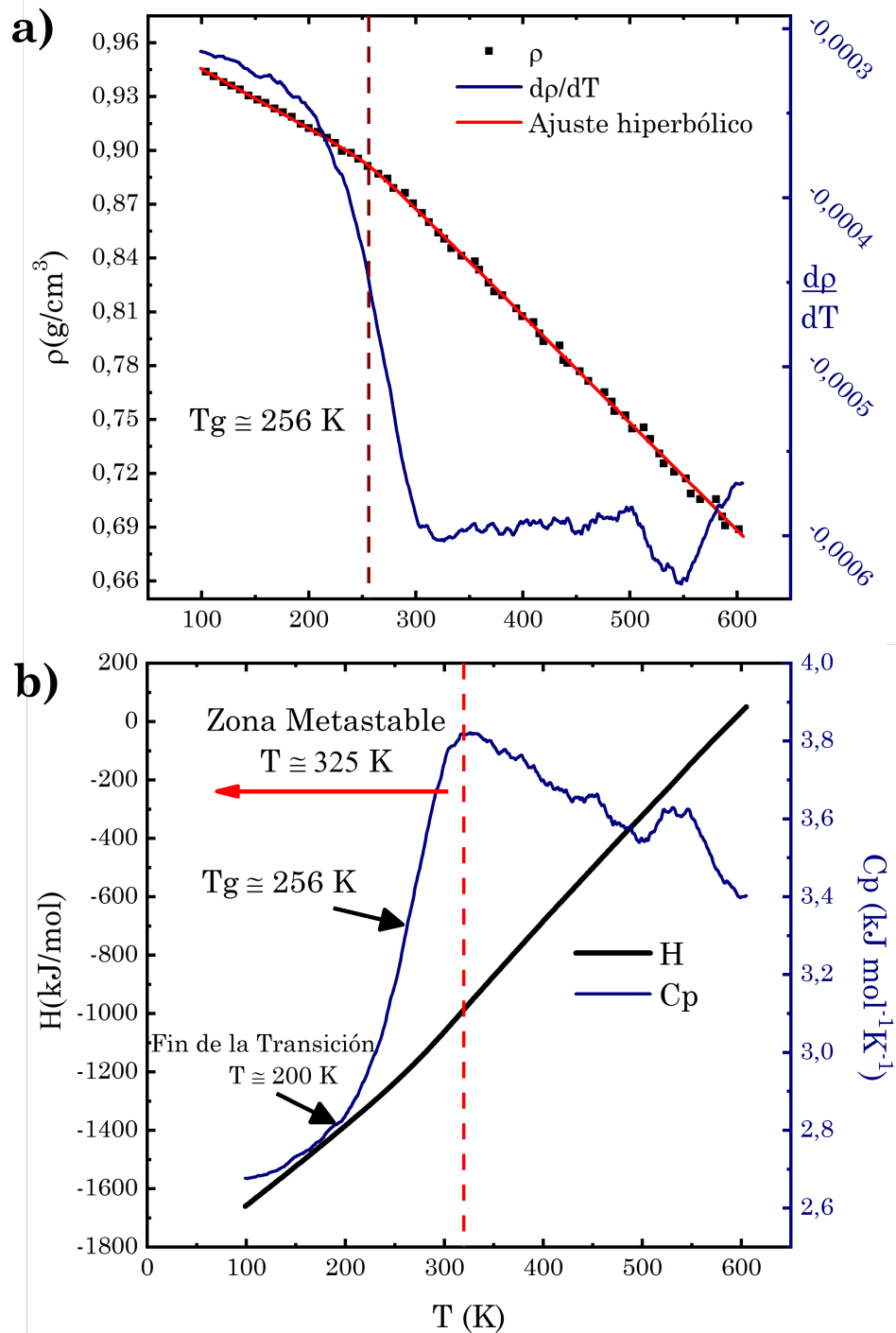


Figura 3.3. a) El eje y en negro corresponde al gráfico de densidad de la matriz polimérica (ρ) vs. temperatura. Los puntos negros son explícitamente los valores de ρ (por claridad no se muestra la totalidad de los puntos). La línea roja representa el ajuste hiperbólico; T_g se indica con una línea marrón discontinua en forma vertical. El eje y en azul corresponde a la derivada de la densidad. La curva se suavizó debido al ruido asociado con los resultados de la simulación. b) El eje y en negro corresponde al gráfico de entalpía molar (H) vs temperatura, que se muestra en el mismo color. El eje y azul corresponde a la capacidad calorífica molar (C_p) vs temperatura, representada en el mismo color azul. Ambos gráficos fueron suavizados. La línea roja vertical marca el comienzo de la zona metaestable.

nos de variada longitud de cadena, es razonable concluir que en el modelo de polímero empleado se debió alcanzar una T_g convergente en relación con la longitud de cadena. De este modo, las discrepancias en T_g entre el valor recuperado y el experimental se deben con mayor probabilidad a aspectos intrínsecos de la parametrización según el campo de fuerzas, donde no fueron considerados el valor experimental de T_g ni variaciones en la rampa de enfriamiento.

3.2.2. Régimen difusivo en escala de microsegundo

Como se detalló en la sección 3.1.3, la superposición de g_3 y g_0 indica que el sistema alcanzó el régimen difusional. Para solutos pequeños, dependiendo de la temperatura y de la matriz considerada, esto puede ocurrir en escalas de tiempo del pico o nanosegundo. Sin embargo, para aditivos de cadena larga, alcanzar el régimen difusivo puede implicar tiempos del orden de decenas o centenas de nanosegundos. La Figura 3.4 muestra los gráficos de g_0 (cuentas) y g_3 (centros de masa) del ácido (z)-9-tetradecenoico ($N_{\text{carbonos}} = 14$; $N_{\text{cuentas}} = 7$; $M/M_0 = 3,3$) y el ácido (z)-13-tridecenoico ($N_{\text{carbonos}} = 30$; $N_{\text{cuentas}} = 9$; $M/M_0 = 4,4$) a 288 K y 390 K. A ambas temperaturas, g_3 y g_0 se solapan alrededor del microsegundo de simulación, como indica la línea discontinua marrón en forma vertical. Aunque la superposición es ligeramente menos pronunciada para solutos más largos, las constantes de difusión determinadas a partir de g_3 y g_0 a 288 K para el aditivo de $M/M_0 = 4,4$ son idénticas dentro del margen de error, con $D(g_0) = 1,8 \pm 0,2 \text{ nm}^2/\mu\text{s}$ y $D(g_3) = 1,6 \pm 0,2 \text{ nm}^2/\mu\text{s}$.

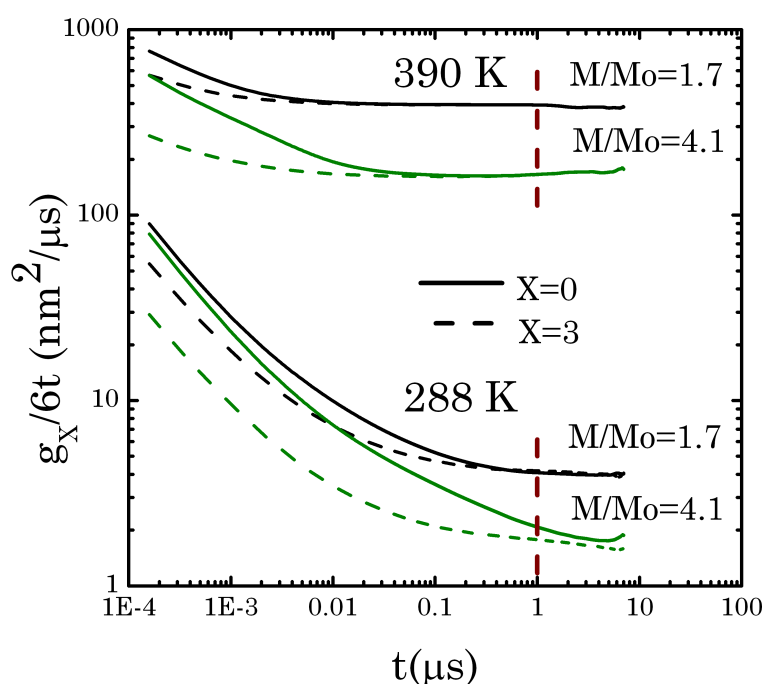


Figura 3.4. Tendencias en $g_0(t)/6t$ (líneas continuas) y $g_3(t)/6t$ (líneas punteadas) en función del tiempo a lo largo de toda la simulación de dos aditivos seleccionados (ácido (Z)-9-tetradecenoico y ácido (Z)-13-tridecenoico) a las temperaturas de 288 K y 390 K. La línea punteada marrón en sentido vertical señala el tiempo mínimo t_e a partir del cual se computaron D y D_j .

A raíz de ello se concluye que los tiempos de las dinámicas de producción fueron suficientes para que el sistema alcanzara el régimen de libre difusión, donde los coeficientes de difusión pueden ser calculados de acuerdo con la ecuación de Einstein (ecuación 3.1 a). No obstante, es claro que para solutos de mayor tamaño la meseta en $g_3/6t$ y $g_0/6t$ ocurre muy cerca del final de la simulación, por lo tanto, los coeficientes de difusión para los aditivos de 30 átomos de carbono presentan mayor incerteza. La consecuencia de no haber alcanzado el régimen difusivo en estos casos se discute más extensamente en la sección 3.2.4, en el marco de la dependencia de los coeficientes de difusión con la temperatura.

Es importante destacar que en los modelos moleculares de grano grueso la dinámica resulta inherentemente acelerada debido a la reducción en los grados de libertad

del sistema y la mayor suavidad en las superficies de energía en comparación con sistemas experimentales o simulaciones atomísticas [64], [92]. Para extraer información más precisa de una dinámica de grano grueso, es crucial considerar dicha aceleración.

En base a información experimental disponible se estimó un factor de escalado β entre el valor experimental D_{exp} y el determinado por dinámica molecular de grano grueso D_{CG} . Según la definición original del campo de fuerzas MARTINI [93], $\beta D_{CG} = D_{exp}$. Este factor resultó próximo a 1 a temperaturas superiores a 450 K tanto para la matriz polimérica como para los aditivos de mayor longitud de cadena. Ello implica un mapeo temporal prácticamente de 1:1 entre representaciones atomísticas y de grano grueso. No es posible hacer predicciones del factor de conversión a temperaturas menores a 450 K, pero se espera que el factor decrezca, ya que la representación de grano grueso acelera la dinámica y la energía de activación asociada es menor comparada con la de simulaciones atomísticas [94].

En la sección 3.3 se provee una discusión más extensa de la estimación del factor de escalado, ya que se basa en conclusiones derivadas de las próximas secciones.

3.2.3. Influencia del grupo hidrofílico y el largo de cadena

La Figura 3.5 muestra resultados generales de coeficientes de difusión como función de la temperatura T para los distintos valores de M/M_0 . Tanto para las amidas como para los ácidos, los coeficientes aumentan con la temperatura, y a una misma temperatura disminuyen cuando aumenta M/M_0 . No se observan diferencias significativas entre ácidos (círculos rojos) y amidas (triángulos azules vacíos) a una dada temperatura o valor de M/M_0 .

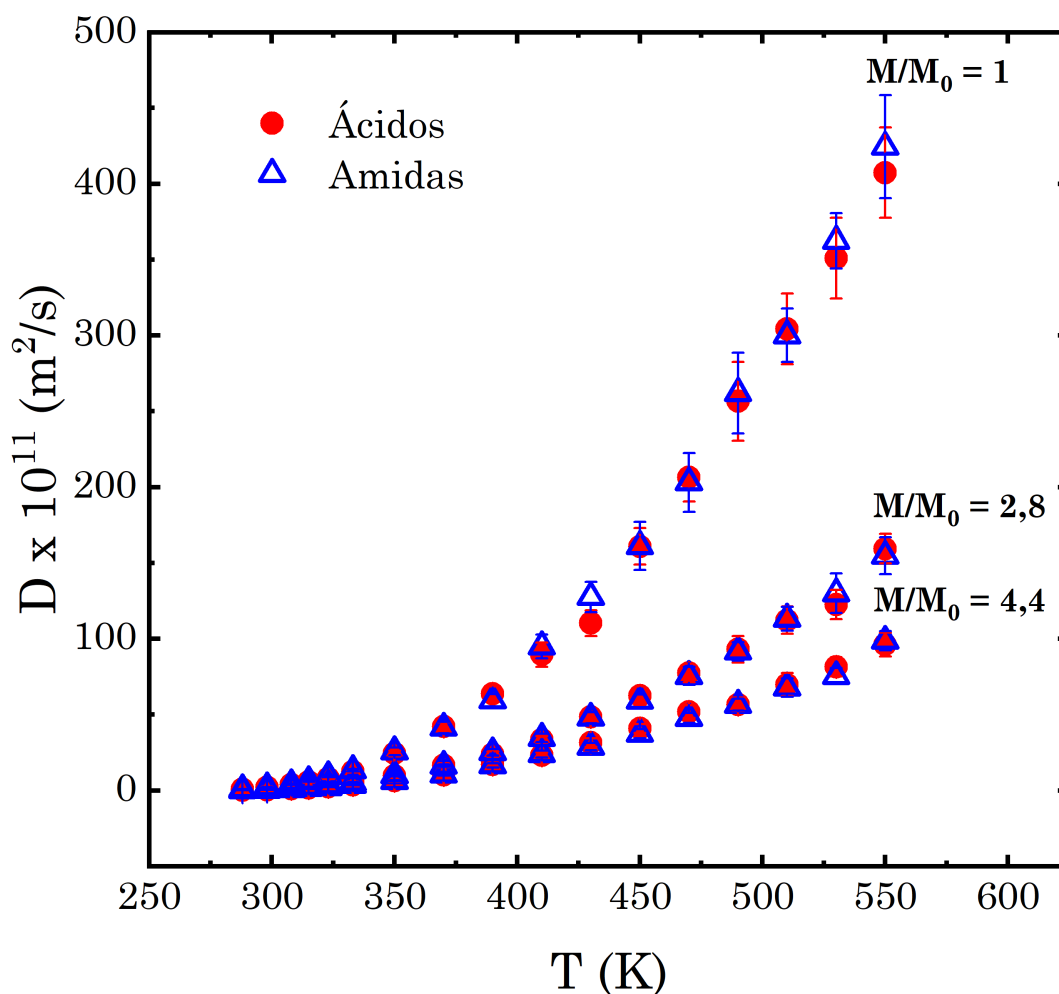


Figura 3.5. Coeficientes de difusión D calculados como función de la temperatura T para un grupo reducido de aditivos. Círculos rojos: ácidos, triángulos azules vacíos: amidas. Los aditivos que se muestran son: 4-pentanamida (ácido) $M/M_0 = 1$; (Z)-9-octadecenamida (ácido) $M/M_0 = 2,8$ y (Z)-13-tridecenamida (ácido) $M/M_0 = 4,4$.

En bibliografía se encuentra que la dependencia de la difusión con la región polar o hidrofílica de un aditivo de largo de cadena fijo presenta diversos comportamientos. Por ejemplo, no se observan diferencias significativas en la difusión de alcanos y alcoholes [95], [96] de igual número de carbonos en polietileno de baja densidad. El resultado es similar al obtenido en este trabajo entre amidas y ácidos. Sin embargo, si a la comparación anterior se añaden resultados de fenoles sustituidos [96], [97] con cadenas de igual número de carbonos que los alcoholes y alcanos previos y en la misma matriz de polietileno,

estos fenoles presentan coeficientes de difusión menores que los alcanos y alcoholes.

Reynier *et. al.* plantearon que la naturaleza de la porción hidrofílica de aditivos para polímeros puede afectar las constantes de difusión debido a la formación de agregados entre moléculas de aditivo [36]. Los motivos hidrofílicos de aditivos anfifílicos en una matriz hidrofóbica a una dada concentración tienden a agregarse en un determinado tiempo. En el caso de las simulaciones aquí presentadas, la concentración de los aditivos en la matriz (15 moléculas en 250 cadenas de PE) no es suficiente para la formación de agregados. Durante todo el tiempo de simulación los aditivos permanecen separados unos de otros, a excepción de breves encuentros fortuitos entre no más de dos moléculas, pero en ningún caso se formaron agregados. El comportamiento se aproxima al de una solución muy diluida de solutos en el polímero.

En resumen, los resultados indican que, para la concentración de aditivos considerada y en el rango de temperaturas estudiado, los valores de D entre ácidos carboxílicos y amidas de igual longitud de cadena son similares. El comportamiento se corresponde con la naturaleza no polar de la matriz polimérica y su interacción con los solutos. Ello es consistente con que, si bien los grupos funcionales presentan leves diferencias en el término energético ($\epsilon_{P5;P3-PE}$), el parámetro es muy bajo en ambos casos. Esto resulta en una interacción repulsiva con la matriz no polar de PE, y en última instancia, la difusión depende del tamaño del grupo funcional ($\sigma_{P5;P3-PE}$), que es igual en ambos casos, y no de su identidad.

La dependencia de D con el peso molecular M de cada aditivo (proporcional al número de carbonos N) se ajustó con funciones de potencias de la forma $D \sim (M/M_0)^{-\alpha}$ o $N^{-\alpha}$. Teóricamente, α puede tomar diversos valores de acuerdo a las suposiciones he-

chas respecto del proceso de difusión [66], de modo que su magnitud provee información sobre el mecanismo difusivo que está teniendo lugar.

Por un lado, el llamado modelo de Rouse describe la difusión de solutos largos en un medio continuo donde la matriz y el difusor no están acoplados, y se predice $\alpha = 1$. Por otro lado, el modelo de Zimm aplica cuando el difusor y la matriz están hidrodinámicamente acoplados, lo que implica que el solvente impregna los espacios vacíos en la estructura molecular de un soluto que difunde, y por ello el difusor arrastra parte de la matriz. Según este modelo, $\alpha = 0,5$.

Para los movimientos de polímeros fundidos "enredados" o *entangled* se han propuesto diferentes modelos de "tubo". El más simple de ellos es el modelo de reptación, que describe el movimiento de una cadena en una matriz fija de cadenas extremadamente largas. De acuerdo con este modelo, $\alpha = 2$.

Finalmente, cuando el difusor es un polímero con propiedades físicas similares a las de la matriz en la que difunde, los modelos más simples ya no son suficientes. Se proponen modelos nuevos con una compleja dependencia de D con M [67].

El parámetro α también puede presentar dependencia con la temperatura. Alcanza valores superiores a la unidad en las proximidades de T_g y por lo general decrece rápidamente cuando la temperatura se aleja de T_g [97].

En la Figura 3.6 a) se presentan los resultados de D como función de M/M_0 (con ambos ejes en escala logarítmica) de ácidos y amidas a temperaturas seleccionadas entre 288 K y 550 K. Las líneas continuas representan los ajustes según la función de la ecuación 3.3, donde D_∞ es la constante de difusión para un aditivo infinitamente largo, y D_1 es el coeficiente de difusión para $M = M_0$.

$$D = D_{\infty} + (D_1 - D_{\infty})(M/M_0)^{-\alpha} \quad (3.3)$$

Se observa que, dentro del rango de incerteza, para los aditivos evaluados el valor de α es aproximadamente constante entre 0,5 y 1,5 para todas las temperaturas. Sin embargo, se distingue una leve tendencia hacia el valor unitario a altas temperaturas, en tanto que a temperaturas inferiores a 325 K α toma valores superiores a 1. Esto coincide con el inicio de la zona de metaestabilidad y la región de transición vítrea de la matriz, y también es consistente con el comportamiento esperado de α con la temperatura mencionada anteriormente [97].

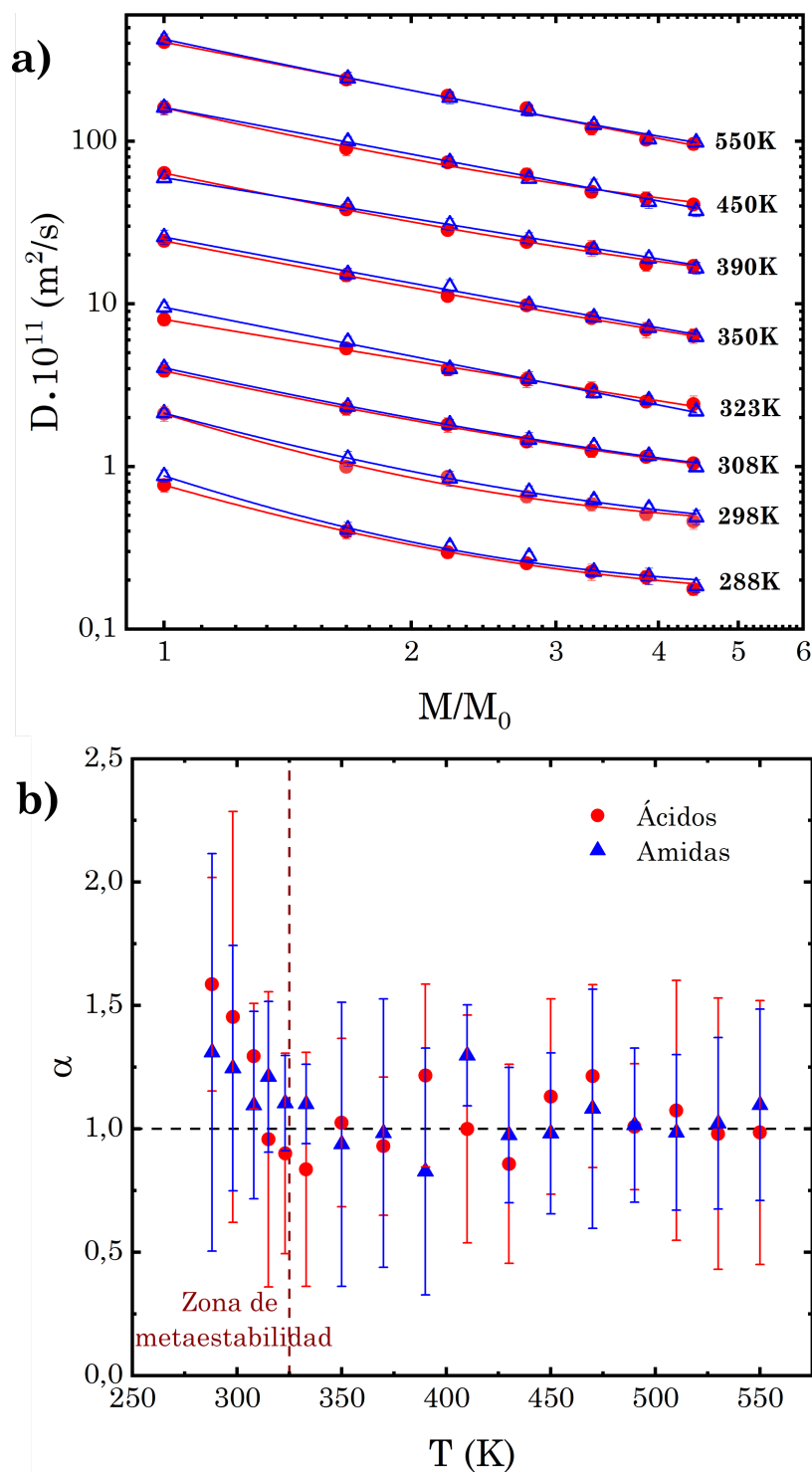


Figura 3.6. a) Coeficientes de difusión D como función de M/M_0 con ambos ejes en escala logarítmica para ácidos (círculos rojos) y amidas (triángulos azules). Se muestran algunas temperaturas seleccionadas. Las líneas continuas corresponden a los ajustes según la ecuación 3.1. **b)** Valores de α en función de la temperatura, con el mismo código de colores que en a). La línea negra punteada señala $\alpha = 1$, valor predicho por el modelo de Rouse.

En cuanto al resto de los parametros de la ecuacion 3.3, se espera que D_∞ sea órdenes de magnitud menor que D_1 a cualquiera temperatura, como se muestra en la Figura 3.7, donde se presentan los valores de α a cada temperatura, con las respectivas barras de error derivadas del ajuste de la ecuación 3.3.

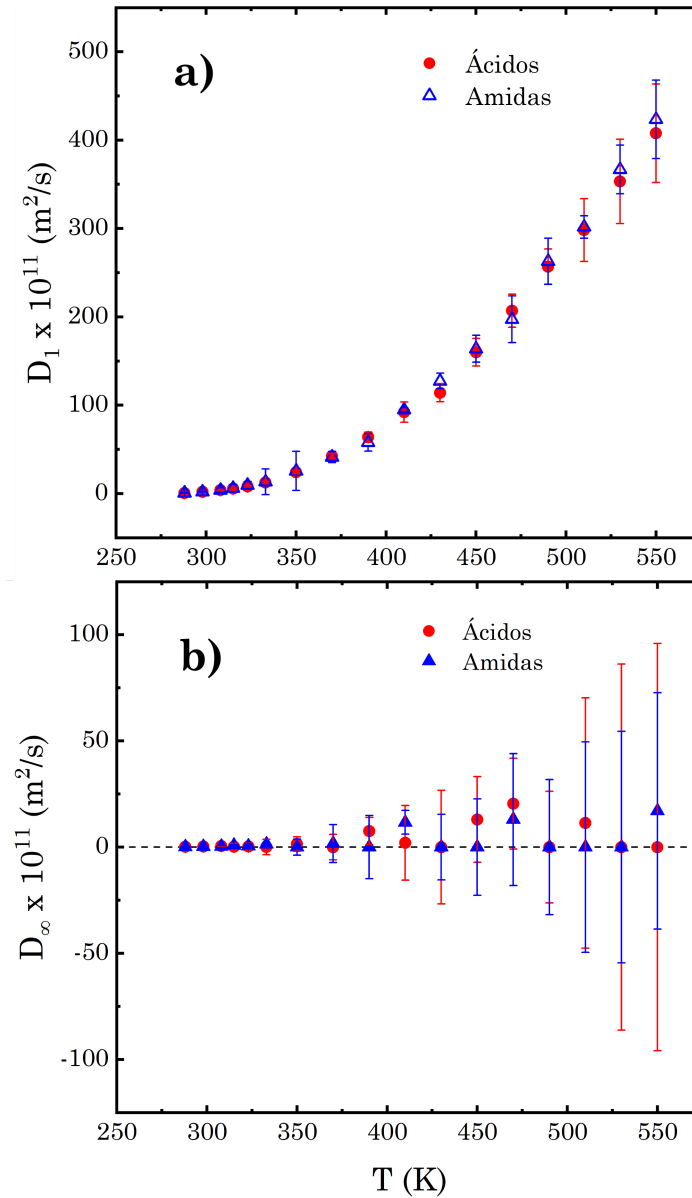


Figura 3.7. a) Parámetro D_1 en función de la temperatura T ; b) Difusión a masa infinita, D_∞ vs T . Las referencias de colores continúan siendo rojo para ácidos y azul para amidas.

Retomando la discusión sobre α , en literatura se encuentran valores diversos de-

rivados tanto de experimentos como de simulaciones, y en muchos casos estos valores distan de los propuestos en los modelos previamente descriptos.

Los resultados del presente trabajo son similares a los obtenidos por Durand *et. al.* [70] con simulaciones moleculares de solutos traza en polietileno, pero presentan una leve dependencia con la temperatura que no fue observada por los autores. En comparación con resultados experimentales reportados, la tendencia observada es la misma que para la difusión de trazas de alcanos de peso molecular creciente entre 24 y 60 átomos de carbono en polietileno de alta densidad [97], [98].

La variación de α con la temperatura en la zona de metaestabilidad, donde la matriz pierde la fluidez, puede atribuirse a numerosos factores. Una posibilidad es una transición desde el régimen de Rouse hacia uno más complejo a bajas temperaturas. Este nuevo régimen puede incluir una combinación de los mecanismos más complejos que se mencionaron previamente. Otra posibilidad, en línea con los resultados de Durand *et. al.* [70] y von Meerwall *et. al.* [98], [99], sugiere que la variación de α puede vincularse a un cambio en las interacciones entre los difusores y la matriz más que a una transición entre dos regímenes de difusión, y dicho cambio sería más pronunciado a menores temperaturas.

Desde una perspectiva más general, se puede considerar que por fuera de la zona de metaestabilidad, el valor de α es muy cercano a la unidad dentro de los márgenes de error considerados, compatible con un mecanismo difusivo descrito por el modelo de Rouse.

3.2.4. Comportamiento con la temperatura

La dependencia de los coeficientes de difusión con la temperatura para todos los aditivos fue investigada entre 288 K y 550 K, rango que supera la temperatura de transición vítrea, pero abarca parte de la zona de metaestabilidad. Los resultados para algunas moléculas se muestran en la Figura 3.8 en la forma de un gráfico de Arrhenius: coeficientes en escala logarítmica natural en función de la temperatura en escala recíproca y decreciente. En línea gris discontinua se muestran los valores de $\text{MSD}/6t$ para la matriz de polietileno cuando los monómeros han recorrido una distancia equivalente al cuadrado de su tamaño. Esto se denota como el cociente entre la distancia de relajación segmental (*segmental relaxation distance*) y el tiempo, $\sigma^2/6t$.

La relajación segmental es el proceso por el cual distintos segmentos de las cadenas poliméricas se mueven y reubican cuando el polímero se encuentra a temperaturas superiores a la de transición vítrea. El estrés que supone el aumento de temperatura se reduce mediante dicha relajación, que posee un tiempo característico durante el cual los segmentos de las cadenas recorren una cierta distancia. Se tomó dicha distancia característica como igual al parámetro σ del polímero según el campo de fuerzas MARTINI, lo que permite comparar la dinámica del soluto con una estimación de la dinámica de la matriz polimérica.

En la Figura 3.8 a) se observa que los gráficos de Arrhenius no son lineales en todo el rango de temperaturas sino que presentan una curvatura, referida en literatura como comportamiento **super-Arrhenius** [70], [100], [101]. En los sistemas que presentan este comportamiento, la pendiente del gráfico de Arrhenius aumenta cuando la temperatura

disminuye. Más aún, en la Figura 3.8 a) el aumento de la pendiente se exagera a temperaturas por debajo de los 325 K, donde inicia la zona de meta-estabilidad del polímero. Sólo a temperaturas superiores a 450 K, definido como régimen de altas temperaturas, se obtuvo comportamiento lineal tipo Arrhenius.

La dinámica de la matriz presenta una tendencia similar a la de los solutos, con una región lineal y un patrón convexo. En la misma figura se presentan los valores para $\sigma_{PE}^2/6t$ (línea gris punteada), asociados a la relajación segmental de una cuenta de PE. La tendencia de este parámetro con la temperatura resulta muy similar a la de los coeficientes de difusión del soluto más pequeño en la matriz ($M/M_0 = 1$, representado por dos cuentas), excepto en la región de bajas temperaturas, donde $\sigma_{PE}^2/6t$ exhibe un decrecimiento más pronunciado.

La temperatura a partir de la cual se observa una tendencia de Arrhenius lineal se denomina comúnmente como T_A en literatura [88]. En este caso, $T_A \sim 450$ K, aunque el valor depende ligeramente de M/M_0 según se trate de ácidos o amidas. Por encima de T_A , con un ajuste tipo Arrhenius de los datos experimentales combinado con la Teoría del Estado de Transición (TST) [100], [91] es posible obtener información termodinámica sobre el proceso de difusión. Los datos de D como función de T se ajustaron con la función $D = D_0 \times e^{-\Delta H_a/(RT)}$, cuya forma linealizada es $\ln(D) = \ln(D_0) - \Delta H_a/(RT)$, donde ΔH_a corresponde a la energía de activación del proceso de difusión. Los resultados de los ajustes se presentan en la Figura 3.8 b), que muestra la región a T mayor a 450 K en la misma escala que la Figura 3.8 a). Las líneas enteras corresponden al ajuste lineal y abarcan el rango de temperaturas en que se hizo el ajuste, en tanto que las líneas punteadas son simplemente extrapolaciones.

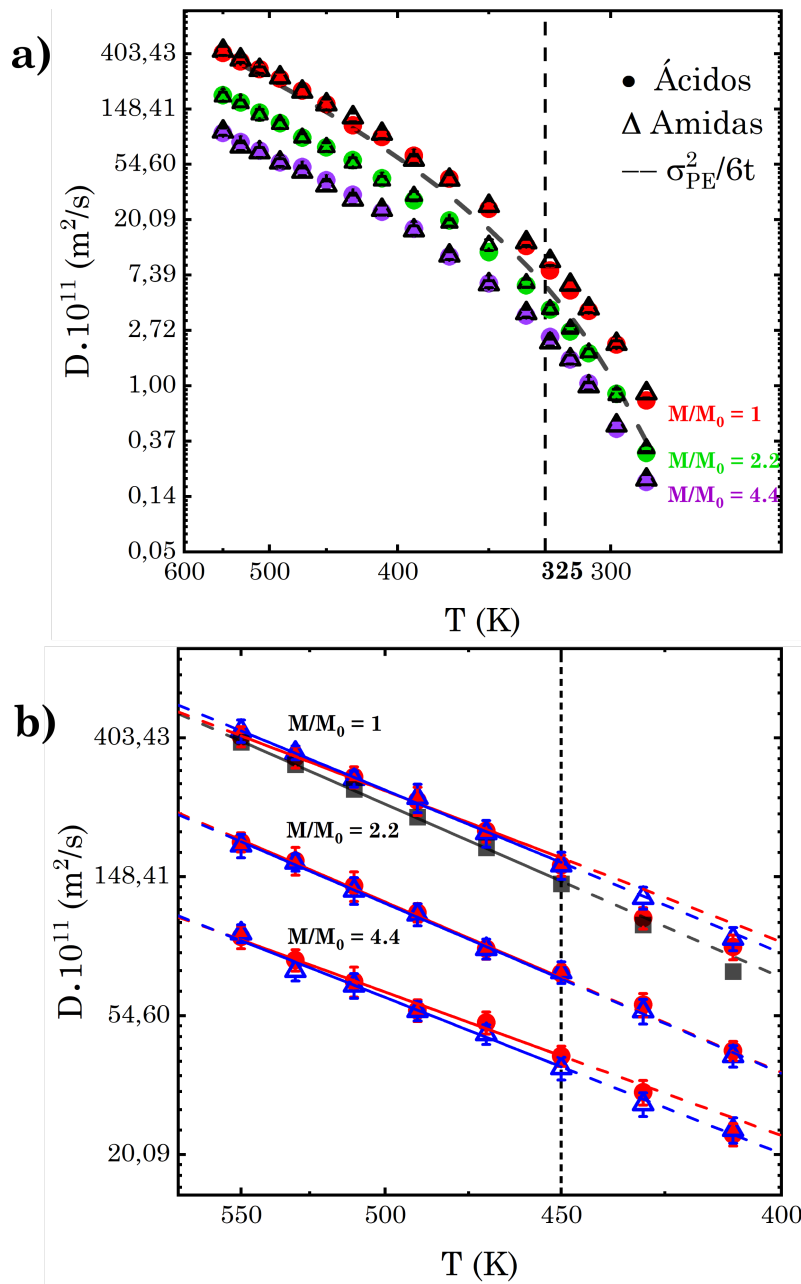


Figura 3.8. a) Coeficientes de difusión (en escala logarítmica) como función de la temperatura (en escala recíproca) para los ácidos (círculos) y amidas (triángulos) seleccionados. A los distintos M/M_0 mostrados se les asigna un color específico. La línea gris discontinua representa $\sigma^2/6t$ de PE; no corresponde a un ajuste sino que conecta los datos de la simulación, que fueron intencionalmente omitidos en la figura para una mayor claridad visual. La línea discontinua vertical señala la temperatura del máximo de C_p para la rampa de temperatura. **b)** Gráficos de Arrhenius escalados de la misma forma que en **a)** para aditivos seleccionados en el rango de temperaturas donde se observa comportamiento lineal. Puntos rojos: ácidos; triángulos azules vacíos: amidas; puntos grises: PE. Las líneas continuas corresponden a los ajustes según TST con el mismo código de colores para ácidos y amidas. Las líneas discontinuas son las extrapolaciones de las funciones lineales fuera del rango de ajuste, y la línea discontinua vertical señala el final de la región lineal.

Los parámetros termodinámicos obtenidos del ajuste con las ecuaciones de TST se presentan en la Figura 3.9 para amidas, ácidos y la relajación segmental de la matriz (en línea marrón discontinua). La Figura 3.9 a) muestra los resultados de ΔH_a como función de M/M_0 . En promedio, tanto para amidas como para ácidos se encuentra una energía de activación similar, de alrededor de 19 kJ/mol. La naturaleza constante de ΔH con respecto al tamaño de los aditivos también fue observada en trabajos experimentales [98] y de simulaciones [70].

Puede parecer contraintuitivo que los aditivos de mayor M/M_0 no presenten energías de activación mayores, pero esto es justamente lo que respalda la idea de que los patrones de difusión están gobernados por la movilidad y el volumen libre disponible en la matriz polimérica. La observación está en línea con la premisa fundamental de la teoría del volumen libre para explicar la difusión. Puede pensarse que en la zona del régimen de Arrhenius (lineal) los solutos se mueven a través de poros disponibles en la matriz, y la dependencia de la difusión con la temperatura responde a cambios en la fluidez de la matriz, que afectan tanto al tamaño como al ritmo de renovación de los poros [29], [102].

Además, la relación de la entalpía de activación con la relajación segmental de la matriz es comparable a aquella vinculada a la difusión de los solutos. Aunque es ligeramente mayor, (ΔH_a) puede considerarse estadísticamente igual a las entalpías de difusión de los solutos dentro del margen de error, y ello podría indicar un potencial límite superior para (ΔH_a) en este sistema. Esto además señala la relación cercana entre la dinámica de la matriz y la de los solutos. La ordenada al origen de las regresiones lineales representa la magnitud $\ln(D_0)$, con D_0 la difusión a una temperatura hipotéticamente infinita.

En la Figura 3.9 b) se observa que $\ln(D_0)$ decrece cuando M/M_0 crece. De acuer-

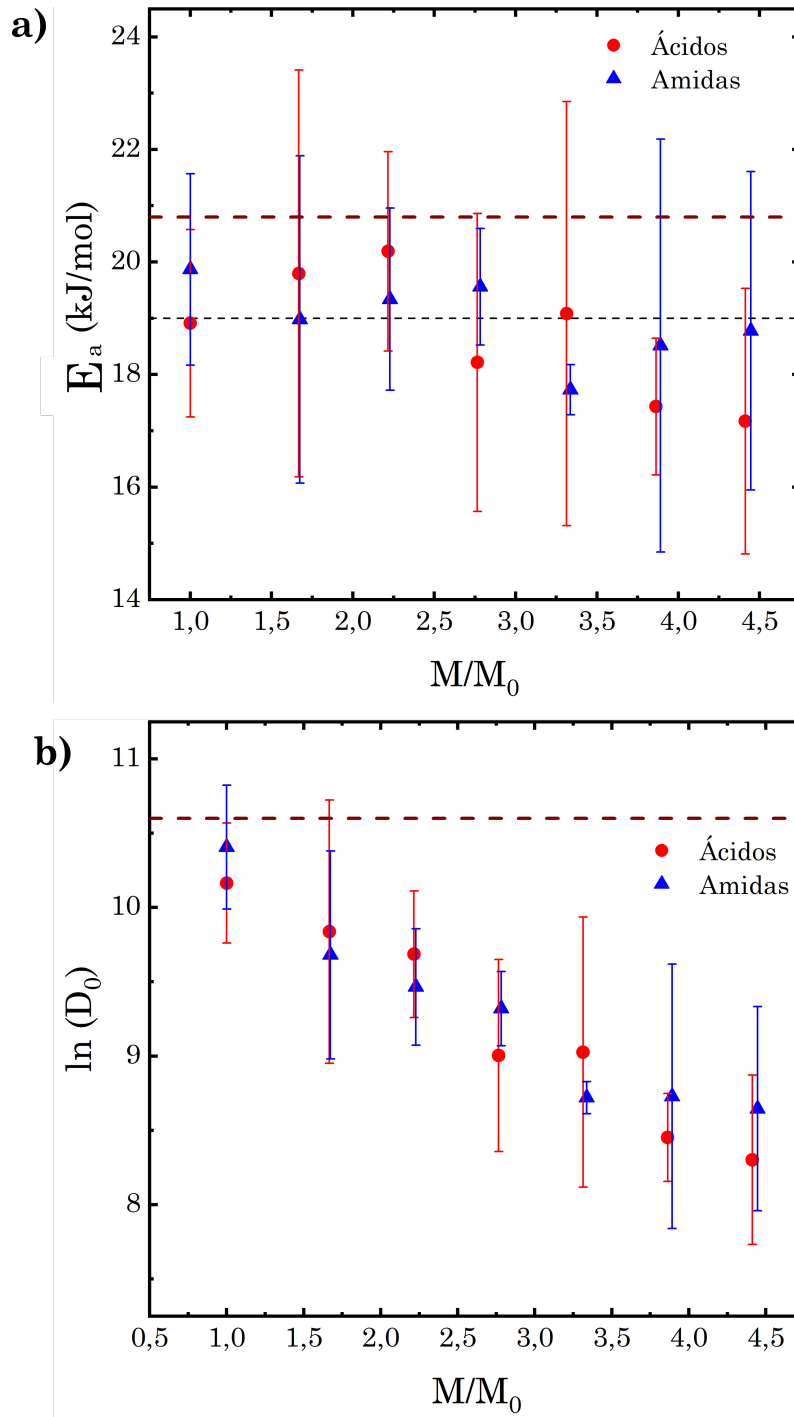


Figura 3.9. a) Energías de activación (ΔH_a) en función del tamaño de los aditivos (M/M_0). Círculos rojos: ácidos; triángulos azules: amidas. La línea negra horizontal discontinua corresponde al promedio de todos los datos como una guía visual. La línea marrón horizontal discontinua corresponde a (ΔH_a) asociada a $\sigma^2/6t$ para PE. **b)** Ordenada al origen de los ajustes de Arrhenius, expresada como $\ln(D_0)$, en función (M/M_0). La línea marrón horizontal discontinua corresponde a la ordenada al origen asociada a $\sigma^2/6t$ para PE. Las barras de error al 95% de confianza fueron extraídas del ajuste lineal de la ecuación de Arrhenius.

do con TST, dichos valores están relacionados con la contribución entrópica del proceso de difusión. Puede interpretarse que en el límite de altas temperaturas los solutos mas pequeños tienen la capacidad de acceder a un número mayor de sitios o espacios en la matriz (es decir que para estos solutos hay un número muy grande de configuraciones en el espacio). La ordenada al origen de la relajación segmental de la matriz excede al resto de los valores de $\ln(D_0)$ debido a su mayor entalpía de activación en comparación con la de difusión de los aditivos en la matriz. Adicionalmente, el valor de $\ln(D_0)$ para la relajación de las cuentas de PE no dista mucho de su análogo para el soluto de dos cuentas, $M/M_0 = 1$, lo que nuevamente señala que posiblemente existe un valor máximo también para $\ln(D_0)$.

A partir de aquí se centrará la atención en la desviación del comportamiento lineal de Arrhenius, caracterizado por el surgimiento de una tendencia super-Arrhenius o convexa de Arrhenius. Es importante señalar que, para alcanzar el comportamiento correcto de super-Arrhenius a bajas temperaturas, se deben simular tiempos suficientemente largos [70], [103] de forma de alcanzar el régimen de difusión libre. Para trabajar con tiempos de simulación más cortos es necesario emplear metodologías más sofisticadas [104], [101]. De lo contrario, a bajas temperaturas las simulaciones cortas tienden a presentar errores por exceso en el cálculo de la constante de difusión, y en consecuencia las desviaciones del comportamiento de Arrhenius lineal no se observan.

La tendencia de super-Arrhenius se ajusta típicamente con dos modelos: el de Vogel-Fulcher-Tammann, que deriva de la teoría general de entropía [88], [105], o el llamado modelo de función potencia, que usualmente se discute en el marco de la *Mode-Coupling Theory* (MCT) [106].

En este trabajo se hará énfasis en el marco de MCT, ya que fue el modelo que proporcionó el mejor ajuste de los datos experimentales en todo el rango de temperaturas. Ello puede verse en la Figura 3.10, que muestra el gráfico de Arrhenius (con el eje de ordenadas en escala logarítmica y el de abscisas en escala recíproca) para moléculas seleccionadas, acompañado de la relajación segmental de los monómeros de polietileno (línea marrón horizontal discontinua).

El modelo MCT predice que un sistema con transición vítrea en las proximidades de su T_g posee tres regímenes de relajación distintivos: relajación rápida, relajación β , y relajación α [106], [107]. En particular, para cualquier función de correlación temporal en el régimen α , la dependencia con la temperatura del tiempo característico de relajación se expresa como $1/\tau_x = A_x(T - T_C)^\gamma$, donde τ_x es el tiempo de relajación para la función de correlación x , T_C y γ son parámetros universales, iguales para todas las funciones de correlación, y A_x es una constante de proporcionalidad específica para x [107]. Dado que las propiedades de transporte como difusión y viscosidad dependen fuertemente de la temperatura, es razonable anticipar que la constante de difusión (D) obedece la forma de potencia anteriormente [107].

De este modo, la función de ajuste para los valores de D se indica en la ecuación 3.4, y los resultados de dicho ajuste se muestran en la Figura 3.10.

$$D = \frac{1}{\tau_d} A_D (T - T_C)^\gamma \quad (3.4)$$

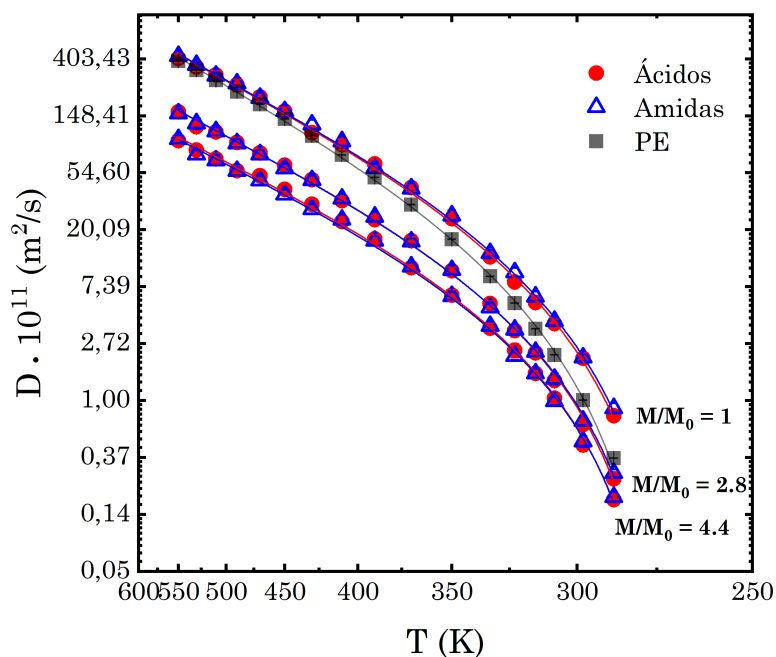


Figura 3.10. Gráficos de Arrhenius escalados como en la Figura 3.8 para aditivos de (M/M_0) seleccionados. Puntos rojos: ácidos, triángulos azules: amidas, cuadrados grises: PE. Las líneas continuas representan los ajustes según MCT manteniendo el código de colores.

Es pertinente destacar que, aunque el modelo MCT fue desarrollado estrictamente para sustancias puras con transición vítrea, reprodujo muy bien los resultados experimentales para la difusión de moléculas traza en la matriz de PE. En literatura se encuentran más ejemplos del empleo del modelo para solutos de distinta naturaleza en medios con transición vítrea [70], [108], [109]. Adicionalmente, se han desarrollado aproximaciones teóricas del modelo que permiten extender su uso a soluciones [110].

La dependencia con M/M_0 de los parámetros recuperados se observa en la Figura 3.11 a para T_C y b para γ . No se incluye A_x por tratarse de una constante de proporcionalidad.

T_C es la temperatura de transición vítrea "teórica" predicha por el modelo MCT, una temperatura de divergencia donde el tiempo de relajación τ_x para todas las funciones de correlación se vuelve infinitamente largo, y el sistema se congela. Lógicamente, la

congelación no se observa en experimentos o en simulaciones, y la temperatura de transición real no corresponde a T_C . De hecho, el valor computado de T_C suele encontrarse entre el valor real de T_g y la temperatura donde comienza el comportamiento lineal de Arrhenius, T_A . Sin embargo, T_C se asocia con el comienzo de una región donde ocurren cambios relevantes en las propiedades dependientes del tiempo del sistema vítreo, antes de alcanzar T_g [88]

Por ejemplo, se ha reportado que alrededor de T_C se presenta una ruptura en la relación de Stokes-Einstein entre el coeficiente de difusión y la viscosidad de corte del fluido [111], y una clara bifurcación de los tiempos de relajación estructural en uno rápido y otro lento [112].

Los resultados del presente trabajo de tesis muestran que, para todos los aditivos, T_C se ubica en el rango 268 K - 273 K, y no presenta dependencia con M/M_0 , excepto por los valores para el aditivo más pequeño (M/M_0), que fueron particularmente bajos. En todos los casos se cumple que $T_C > T_g$ ($T_g \sim 256$ -260 K).

El hecho de que T_C permanezca constante ante variaciones de M/M_0 es consistente con la constancia de la entalpía de activación en el régimen de Arrhenius (lineal). El resultado para la matriz de PE exhibe la misma tendencia que los solutos, con $T_C \cong 272$ K. Esto constituye una evidencia adicional respecto de que la dinámica de todo el sistema debe estar condicionada por la matriz polimérica. El cociente T_C/T_g para el soluto en el sistema se encuentra entre 1,03 y 1,07. En bibliografía, la información disponible es casi exclusivamente para sistemas puros. Experimentos en distintos polímeros resultan en valores de T_C/T_g entre 1,06 y 1,35 [113], [114], en tanto que los resultados análogos extraídos de simulaciones se ubican entre 1,06 y 1,1 [70], [115]. Nuevamente, la discrepancia entre

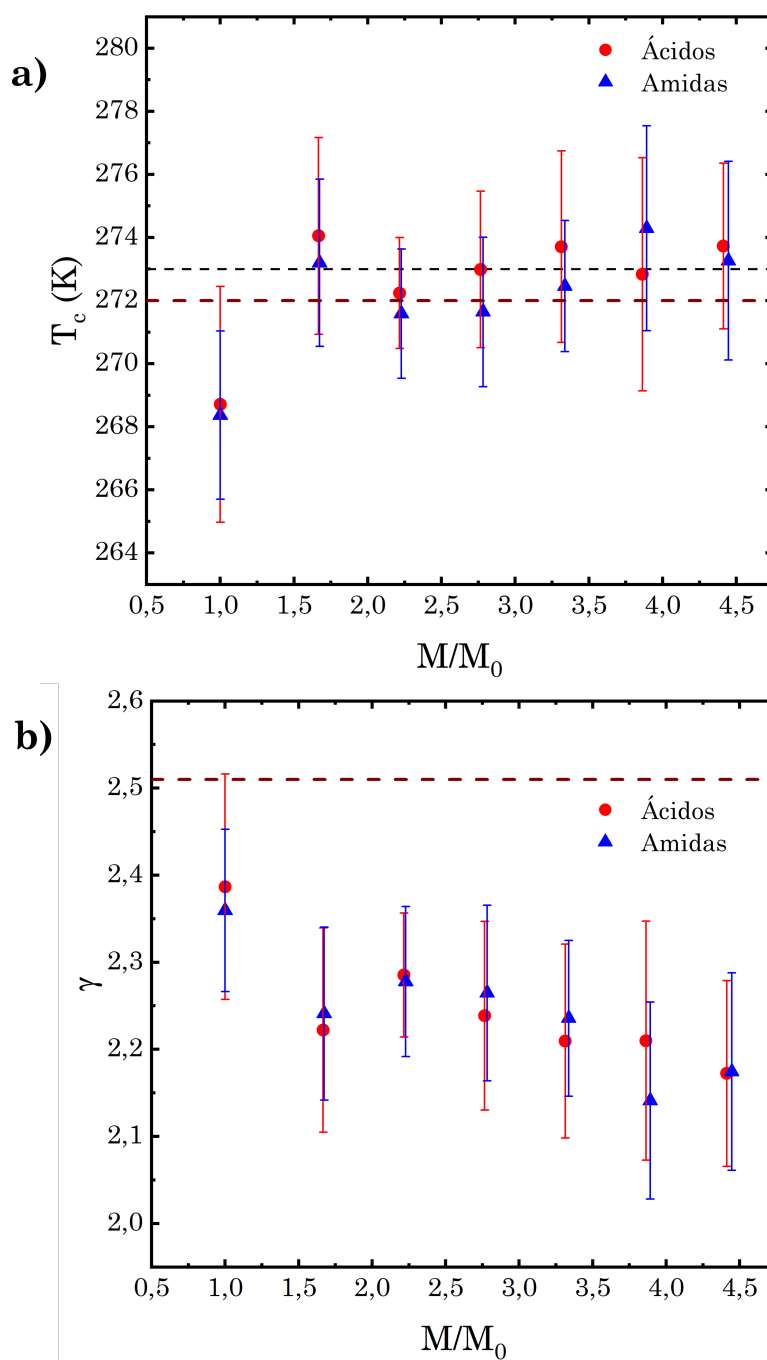


Figura 3.11. a) T_c vs M/M_0 para todos los aditivos estudiados. Círculos rojos: ácidos, triángulos azules: amidas. Línea negra discontinua: promedio para $M/M_0 > 1$. Línea marrón punteada: T_c para la relajación segmental de la matriz. **b)** Coeficiente γ en función de M/M_0 para todos los aditivos estudiados con iguales referencias de colores.

los valores experimentales y de simulaciones puede estar asociada a la sobreestimación de T_g en las simulaciones debido a la mayor velocidad de enfriamiento de los sistemas.

Los resultados de la Figura 3.11 b muestran una ligera dependencia de γ con la masa de los solutos que, con excepción del valor para $M/M_0 = 1$, puede considerarse dentro de la incertidumbre de los resultados. Para $M/M_0 = 1$, $\gamma \cong 2,35$, mientras que en el resto de los casos γ está entre 2,12 y 2,25. El valor de γ asociado con la relajación segmental de la matriz es ligeramente mayor que para los solutos. Esto enfatiza la influencia significativa de la temperatura en la matriz. A temperaturas elevadas, $\sigma_{PE}^2/6t$ muestra valores similares a los de los solutos más pequeños. No obstante, cuando la temperatura decrece, la curva diverge, y ello resulta en valores comparables a los de los solutos de mayor masa.

Las moléculas más pequeñas (M/M_0) presentan un comportamiento distinto respecto al resto. Se plantea la hipótesis de que dichas moléculas son capaces de moverse en la red de polímero aún cuando la misma ingresa en el régimen de transición vítrea, por lo que exhiben el valor más pequeño de T_C . En contraste, las moléculas con $M/M_0 > 1$ están altamente afectadas por el congelamiento de la matriz, y por tal motivo presentan el mismo valor de T_C , coincidente con el de la propia matriz.

Los experimentos en polímeros puros y otros líquidos vítreos muestran una gran dispersión en los valores de γ , que varía entre 3,6 y 2,2 [116-120]. En los trabajos de simulaciones, la dispersión observada está debida a la naturaleza del modelo utilizado.

En los modelos atomísticos γ tiende a tomar valores superiores [120]. El sistema difusores traza-matriz polimérica aquí estudiado con el campo de fuerzas MARTINI es similar al de las simulaciones de polímeros descritos como unidades ligadas mediante resortes armónicos (*bead-spring model*), para las que γ toma valores entre 2 y 3 [108], [120].

Debido a que γ es un parámetro vinculado a los tiempos de relajación del sistema, la discrepancia entre modelos atomísticos y de grano grueso puede asociarse con la naturaleza acelerada de los últimos, que resulta más evidente a bajas temperaturas [94].

El modelo MCT es capaz de predecir el comportamiento super-Arrhenius o desviaciones convexas modelando los diferentes tiempos de relajación del sistema conforme el mismo se aproxima a la transición vítrea. Sin embargo, existen otras aproximaciones para describir este comportamiento en términos de la energética del sistema, como el trabajo de Truhlar y Kohen [121]. Los autores explican tanto las desviaciones cóncavas como convexas respecto de la linealidad, y en el párrafo siguiente se extiende una interpretación conceptual de dichas ideas.

Las desviaciones cóncavas no se observaron en los resultados del trabajo descrito en este capítulo, y en general tampoco se observan en las propiedades de transporte de sistemas vítreos que dependen de la temperatura. Esta desviación es consistente con la posibilidad de múltiples caminos de difusión, que conectan un estado inicial I con uno final F. Hipotéticamente, describiendo la difusión del sistema estudiado, I y F pueden ser localizaciones inicial y final del soluto traza en el espacio de fase.

Como ejemplo en el sistema estudiado, es posible imaginar dos caminos posibles, denominados A y B en la Figura 3.12 b). Estos caminos implican procesos competitivos, con $E_a(A) > E_a(B)$. Cuando la temperatura disminuye, el camino más probable corresponde al proceso de menor energía de activación, y de este modo la pendiente del gráfico de $\ln(D)$ en función de $1/T$ decrece cuando la temperatura decrece. En otras palabras, $\partial \ln(D) / \partial (1/T) \rightarrow E_a(B)$ cuando T decrece, mientras que $\partial \ln(D) / \partial (1/T) \rightarrow E_a(A)$ cuando T aumenta; el resultado es un gráfico de Arrhenius cóncavo, como se ilustra en la

Figura 3.12 b), derecha. En este contexto, un gráfico de Arrhenius lineal es un caso particular que corresponde a la situación donde sólo es posible un camino para conectar I y F, con energía de activación E_a (Figura 3.12 a), derecha).

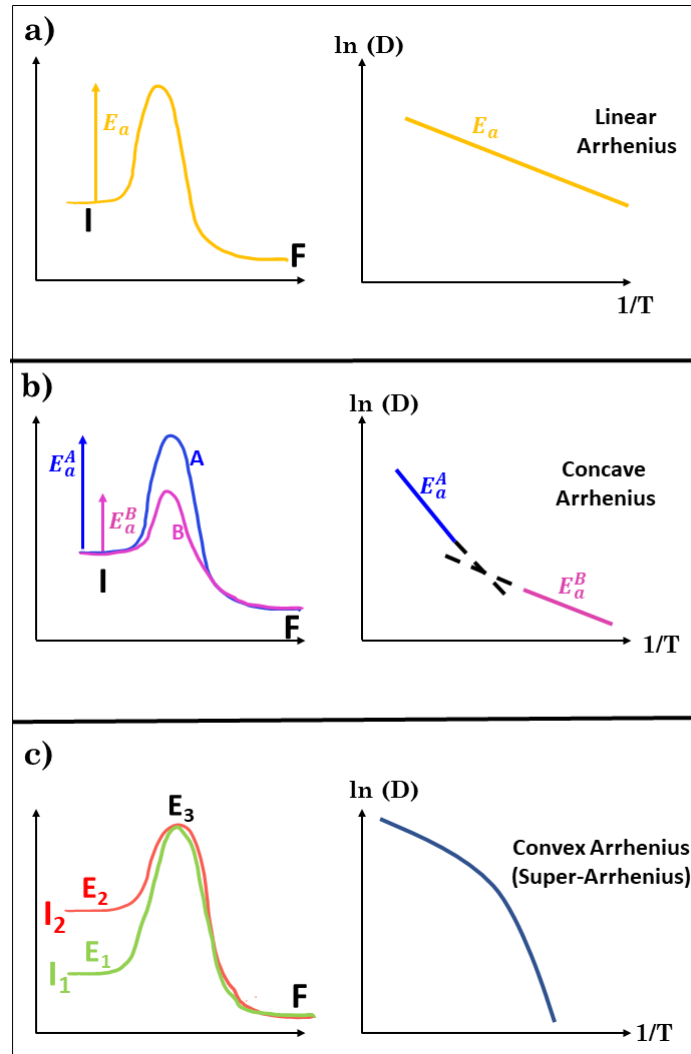


Figura 3.12. Esquemas asociados a las tendencias de **a)** Arrhenius lineal, **b)** Arrhenius cóncavo: se muestra el caso donde sólo hay dos caminos difusivos (A y B) que compiten; **c)** Arrhenius convexo, usualmente referido como super-Arrhenius. Se ilustra el caso con sólo dos estados iniciales, I_1 e I_2 .

No obstante, aunque los esquemas de la Figura 3.12 proveen una interpretación para los gráficos de Arrhenius lineal y cóncavo, no predicen el comportamiento convexo observado. Por lo tanto, la tendencia de super-Arrhenius debe ser racionalizada en una

base diferente. Por ejemplo, en estudios de auto-difusión de líquidos sobre-enfriados, Debenedetti y Stillinger [122] asociaron la convexidad del gráfico con la posibilidad de que existan numerosos mínimos locales de energía o "trampas frías" para los difusores traza. La idea puede adaptarse a la interpretación de Truhlar y Kohen asumiendo una distribución inicial de estados localizados.

Considerando, por simplicidad, sólo dos de estos estados iniciales, el modelo puede presentarse en un gráfico de barrera de potencial como en la Figura 3.12 c). Se consideren dos caminos iniciales diferentes, I_1 e I_2 , con E_1 y E_2 las energías de equilibrio termodinámico respectivas, donde $E_1 < E_2$ (con lo cual I_1 es la situación de "trampa fría"). El difusante inicia en I_1 o I_2 y difunde hacia la situación final a través de la curva de potencial.

El modelo debe incluir la restricción señalada por Truhlar y Kohen [121] respecto a que la energía termodinámica promedio en el máximo de la barrera varía mucho menos con la temperatura que E_1 y E_2 . En el esquema de la Figura 3.12 c), esta restricción se incorpora asumiendo que la energía potencial del estado de transición (en el máximo de la curva de potencial), referida como E_3 , es similar para los difusores que inician en I_1 e I_2 (en la notación de los autores, $E_3 = \bar{\bar{E}}$, mientras que $E_1, E_2 = \bar{E}$).

El esquema es consistente con el comportamiento super-Arrhenius: cuando T decrece, el difusor está principalmente localizado en el estado trampa I_1 , y debe superar una barrera de activación relativamente más alta ($E_3 - E_1$). El resultado es que la energía de activación observada, $\partial \ln(D) / \partial (1/T)$, es mayor a temperaturas menores, lo que corresponde el comportamiento de super-Arrhenius.

3.3. Equivalencia grano grueso - atomístico

Existen numerosos métodos para extraer información precisa de simulaciones de grano grueso [64], [92] de variada complejidad, pero todos ellos requieren calibración con información experimental o bien de simulaciones de tipo atomístico. Uno de estos métodos es el re-mapeo temporal, que implica determinar el factor de aceleración de las simulaciones de grano grueso comparando sus resultados con los disponibles provenientes de experimentos o de simulaciones atomísticas. Posteriormente se realizan los correspondientes ajustes. Otro método, conocido como de re-normalización de energía, está basado en el marco teórico de la teoría general de entropía. Postula que se puede conseguir un re-escalado temporal a un dado rango de temperatura modulando finamente el parámetro energético del campo de fuerzas (ϵ) relativo a la temperatura con una función sigmoideal. El método requiere información experimental o de simulaciones atomísticas en el rango de temperaturas de interés.

Durante el re-mapeo temporal [123] se observó que el factor de escalado temporal β es dependiente de la temperatura, y del mismo modo lo predice en forma teórica la re-normalización de energía. La predicción se basa en la disparidad en las energías de activación asociadas a procesos dinámicos entre modelos de grano grueso y atomísticos o sistemas experimentales. Se destaca el estudio de Xia *et. al.* [94], que muestra que el factor de escalado prácticamente se duplica cuando el sistema transiciona del régimen de Arrhenius a altas temperaturas hacia temperaturas por debajo de la región de transición vítrea, pero se mantiene constante dentro de cada región. En base a la discusión previa, el factor de escalado temporal se estimó como $\beta = D_{Exp}/D_{CG}$, tomando información experimental

disponible.

Los resultados obtenidos en este trabajo con la representación de grano grueso se compararon con estudios de auto-difusión por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) de campo de gradiente. Esta técnica experimental, en contraste con otros experimentos de gradientes para estimar coeficientes de difusión, es más compatible con la determinación de coeficientes de auto-difusión a partir de MSD en simulaciones.

Pearson *et. al.* [78] utilizaron RMN de espín-eco para determinar coeficientes de difusión de estándares de polietileno lineal monodisperso en el rango de pesos moleculares entre 200 Da y 120000 Da. La figura 6 de su trabajo presenta los resultados a 448 K, y de allí se extrajo, por interpolación, el coeficiente de difusión para una molécula de PE de 5600 Da, $D_{Exp} = 6,02 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$.

En este trabajo la matriz de PE no alcanza el régimen difusivo donde $g_0 = g_3$. Sin embargo, es posible computar una buena estimación del coeficiente de difusión a partir de $g_3/6t$ a altas temperaturas, dado que allí se alcanzó un valor casi constante. La relación $g_0 = g_3$ permanece prácticamente constante a tiempos superiores a $1 \mu\text{s}$, con variaciones menores al 5%. De este modo, D fue estimado como $g_0 = g_3 = D_{PE} (450 \text{ K}) = 5,4 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$. Ello resulta en una relación $\beta = D_{Exp}/D_{CG} = 1,1$, lo que indica una correlación próxima a 1:1 entre el modelo y el experimento. Se observa una correspondencia similar para un polímero de menor peso molecular (2240 g/mol) en el trabajo de Khan *et. al.* [124], donde el polímero también fue modelado con el campo de fuerzas MARTINI.

Respecto de solutos en matrices poliméricas, los datos disponibles conciernen a difusión de alcanos. En la sección 3.2.3 se expuso que, para los solutos simulados, la naturaleza de su cabeza polar no parece influir en la constante de auto-difusión dentro de

la matriz. Esto puede atribuirse tanto a la baja concentración de los aditivos, como a la intrínseca naturaleza no polar de la matriz de PE. De esta forma, es razonable establecer comparaciones de los resultados de la simulación con aquellos de alcanos.

En particular, el trabajo de Von Meerwall y colaboradores [98] presenta coeficientes de difusión para trazas de alcanos en una matriz de polietileno monodispersa de 33 kDa de peso molecular a 453 K, obtenidos por RMN de espín-eco. Entre los alcanos medidos se encuentran los de 24 y 28 átomos de carbono $C_{24}H_{50}$ y $C_{28}H_{58}$, cuyos datos se compararon con los de los tres ácidos y las tres amidas simulados/as de cadena más larga ($M/M_0 = 3,3; 3,9$ y $3,4$), que poseen cantidades similares de átomos de carbono (22, 26 y 30, respectivamente). Los resultados se presentan en la Tabla 3.1, e indican nuevamente una correspondencia próxima a 1:1 entre los coeficientes de difusión del modelo de grano grueso y los resultantes de los experimentos de Von Meerwall *et. al.*

Tabla 3.1. Coeficientes de difusión para ácidos y amidas a 450 K e información experimental de Von Meerwall *et. al* [98] ^a

Simulación	$N_{cuentas}$	D_{sim} $\times 10^{11} m^2/s$	$\beta = D_{exp}/D_{CG}$	D_{exp} $\times 10^{11} m^2/s$	Exp.
$M/M_0 = 3,3; C_{22}$	7	51 ^b			
Prom. ($C_{22}; C_{26}$); C_{24}	7,5 ^c	47	0,88	42	$C_{24}H_{50}$
$M/M_0 = 3,9; C_{26}$	8	43 ^b			
Prom. ($C_{26}; C_{30}$); C_{28}	8,5 ^c	41	0,86	36	$C_{28}H_{58}$
$M/M_0 = 4,4; C_{30}$	9	39 ^b			

^a La información de las simulaciones fue promediada para ser comparada con la experimental de igual número de átomos de carbono. ^b Resultados promedio para ácidos y amidas. ^c Número hipotético de cuentas que resulta del promedio.

El factor de escalado establecido por MARTINI, determinado por estudios de auto-difusión de agua [93], [125], resulta en un valor de 4. El modelo reúne 4 moléculas de

agua en una partícula o cuenta, por lo que la difusión de cada cuenta resulta menor o más lenta que la de las moléculas individuales. Eso significa que, para vincular la dinámica de grano grueso con experimentos o simulaciones atomísticas se deben multiplicar los resultados del primer caso por 4. La diferencia observada con las simulaciones de cadenas largas de polímero hechas en este trabajo, responde al procedimiento de grano grueso hecho para el agua en el campo de fuerzas MARTINI. Dada la aglomeración de cuatro moléculas de agua en una partícula, cuando se calcula el coeficiente de difusión para el agua en representación de grano grueso, es esencial examinar la dinámica del centro de masa de un cuerpo equivalente a cuatro moléculas de agua. En contraste, para moléculas largas, el grano grueso se aplica a niveles de subunidades, con lo cual se preservan las moléculas individuales. A partir de ello se hipotetiza que cuanto más larga es la molécula, menor es la influencia del modelo de grano grueso en una dinámica a tiempos largos, de donde se extrae el coeficiente de auto-difusión. El factor de escalado 4 posiblemente pueda recuperarse a escalas de tiempo más cortas si se estudia, por ejemplo, la dinámica de una cuenta individual y se la compara directamente con un átomo en simulaciones atomísticas.

Con base en el análisis precedente, se espera que dentro del régimen de Arrhenius lineal ($T > 450K$), tanto la matriz de polietileno como los solutos más largos exhiban un factor de escalado temporal β de aproximadamente 0,9 a 1,1.

Para comprender totalmente el comportamiento temporal de los sistemas de grano grueso, se requiere un estudio más sistemático y en complemento con simulaciones atomísticas. Esto es esencial para solutos más pequeños (para los que la representación de grano grueso ejerce un profundo efecto en la dinámica), y a bajas temperaturas, donde

se esperan grandes desviaciones en la dinámica debidas a la menor energía de activación de los sistemas de grano grueso, que resulta en procesos acelerados respecto de la representación atomística. La investigación requiere una profundidad y tiempo mayores, que exceden el trabajo de la presente tesis.

3.4. Conclusiones parciales

Se determinó la temperatura de transición vítrea T_g del polímero simulado mediante dos propiedades dependientes de la temperatura: densidad y capacidad calorífica, con una diferencia en T_g entre las dos metodologías inferior al 2%. Respecto del valor experimental, la diferencia significativa en T_g se atribuye a los aspectos intrínsecos de la parametrización del campo de fuerzas, que no considera el valor experimental de T_g ni variaciones en la rampa de enfriamiento del sistema utilizada para estimar este parámetro. Las simulaciones alcanzaron satisfactoriamente el régimen difusivo para todas las moléculas y temperaturas consideradas, dentro de los niveles de incerteza del estudio. Un punto destacable fue el empleo de la representación de $g_X/6t$ como función del tiempo con ambos ejes en escala logarítmica para un cálculo preciso de los coeficientes de autodifusión. El método provee una clara indicación visual del grado en que se ha alcanzado el régimen difusivo.

No se observaron diferencias significativas entre los valores de D para ácidos y amidas de igual longitud de cadena a una dada temperatura. El resultado está en línea con la información experimental comparativa de la difusión de alcanos y alcoholes en una matriz de PE. La semejanza se asocia con la baja interacción entre las cabezas polares

(ácido carboxílico y amida) y la matriz polimérica, o, en otras palabras, a la naturaleza no polar inherente del polímero.

La dependencia de D con la masa de cada aditivo fue adecuadamente modelada por una función potencia de la forma $D \propto (M/M_0)^\alpha$, con valores de α equivalentes para ácidos y amidas a una dada temperatura dentro del margen de incertidumbre considerado. Las simulaciones manifestaron una dependencia de α con la temperatura. Específicamente, se observó $\alpha \cong 1$ para temperaturas fuera de la zona de meta-estabilidad de la matriz, señal de un comportamiento difusivo compatible con el mecanismo de Rouse. En cambio, en la región de transición vítrea (zona meta-estable del polímero) se obtuvieron valores de α ligeramente mayores a 1, en coincidencia con la pérdida de movilidad de la matriz. El resultado puede interpretarse como una combinación de mecanismos difusivos, o como un cambio en el coeficiente de fricción de los monómeros, cuya influencia es mayor a menores temperaturas.

Con respecto a la dependencia con la temperatura de la constante de auto-difusión, se observó comportamiento de Arrhenius a temperaturas elevadas ($T > 450K$), con una transición hacia una tendencia de Arrhenius convexa o super-Arrhenius cuando la temperatura disminuye. Dicha tendencia es consistente tanto para la auto-difusión de los aditivos en el régimen de libre difusión como para la relajación segmental de los monómeros de PE ($\sigma_{PE}^2/6t$). La entalpía de activación derivada del régimen de altas temperaturas resultó independiente de la masa del soluto, y muy similar al valor obtenido para la relajación segmental de la matriz. Aunque la última fue levemente mayor, la diferencia se encuentra dentro del rango de error calculado. La equivalencia en la entalpía de activación para los solutos, y la similitud con el valor para la relajación segmental de la matriz en

el régimen de Arrhenius sugiere que la difusión de los aditivos está restringida por la movilidad y el volumen libre de la matriz de polímero, en concordancia con la premisa de la teoría de volumen libre.

La tendencia de los coeficientes de difusión de la matriz y los aditivos con la temperatura (comportamiento super-Arrhenius) fue adecuadamente reproducida por una función potencia basada en el modelo MCT, a pesar de que este modelo estrictamente fue desarrollado para sustancias puras. A partir de los ajustes se recuperaron los parámetros γ y T_C , siendo el último mayor que el valor de T_g calculado para el polímero, tal como predice la teoría.

Los valores de T_C fueron equivalentes para los aditivos de $M/M_0 > 1$, e iguales a T_C para la relajación segmental de la matriz. Se interpretó a raíz de ello que los solutos más pequeños son capaces de moverse a través de la red incluso cuando el polímero ingresa en la transición vítrea, mientras que los aditivos de mayor tamaño se ven muy restringidos por los movimientos de la matriz. Ambos parámetros (T_C y γ) coinciden con resultados de otros autores extraídos de modelos de grano grueso, pero no con aquellos derivados de dinámica atomística, lo que resalta la diferencia en los tiempos de relajación entre los dos tipos de simulación en las proximidades de T_g .

Finalmente, empleando información experimental, se estimó el factor de escalado temporal $\beta = D_{Exp}/D_{CG}$ entre los sistemas de grano grueso y atomístico para los tres aditivos de mayor longitud de cadena y para la matriz de PE a temperatura superior a 450 K. Los resultados estuvieron entre 0,9 y 1,1, en gran contraste con el valor estándar 4 según MARTINI, calculado para simulaciones de agua de grano grueso. Se planteó la hipótesis de que el carácter de grano grueso del campo de fuerzas no es tan influyente en dinámicas

de extensa duración, de donde se extraen coeficientes de auto-difusión de moléculas de cadena larga. El resultado es promisorio respecto de la predicción de coeficientes de auto-difusión empleando este tipo de campos de fuerza.

Aun así, su generalización requiere análisis adicionales, además de la determinación del factor β en el rango de bajas temperaturas y para solutos más pequeños, ya que en todas esas condiciones se espera que la representación de grano grueso tenga un efecto más importante.

A manera de resumen, los resultados del presente capítulo indican que la activación térmica para iniciar la difusión en PE de los compuestos analizados puede ser un proceso complejo, con una dependencia Super-Arrhenius de D con T . Esto sugiere la posibilidad de una distribución estadística para las interacciones soluto-polímero, en donde haya una competencia entre la población de los estados iniciales (que aumenta con la temperatura) y la altura de la barrera cinética a superar (que disminuye con la población de los sitios, o sea con la temperatura). La presencia y competencia de estos factores es una hipótesis a explorar a futuro. Al mismo tiempo, los resultados indican que una vez superada la activación, inicia la difusión, que se asemeja más a un tipo de difusión "libre" (análoga a la de Stokes-Debye-Einstein en medios continuos) con una dependencia sencilla e independiente de la temperatura con la masa del soluto.

Luego del análisis de difusión de aditivos migratorios en PE, en los capítulos siguientes se describe la obtención de nuevos aditivos, su caracterización y el análisis de sus propiedades en superficies de PE.

4. Síntesis orgánica de aditivos

El análisis de difusión de aditivos en polietileno desarrollado en el capítulo anterior permitió explorar y describir los aspectos fisicoquímicos más relevantes del comportamiento de aditivos en el polímero vinculados a su migración dentro de la matriz. La obtención de los mismos resultados de forma experimental, con aditivos incorporados a películas de PE físicas, presenta numerosas limitaciones y no hubiera sido viable.

En contraste, a escala de laboratorio es posible la preparación de moléculas anfifílicas por síntesis química, que luego pueden incorporarse a resinas de polietileno. De este modo es posible evaluar si presentan comportamiento migratorio en la matriz, si alcanzan la superficie y una vez allí logran modificar propiedades superficiales del polímero vinculadas a acciones antiestáticas y/o deslizantes.

Frente a dicha posibilidad, para continuar con el estudio de aditivos migratorios se abordaron el diseño y la síntesis de una familia de moléculas anfifílicas como potenciales aditivos.

Numerosos aditivos de uso común en la industria plástica son derivados de ácidos grasos, como el monoestearato de glicerilo (HARI 95 de la empresa Rikevita, ATMER 129 de la firma Cargill), o amidas como erucamida (FINAWAX-E de la compañía Fine Orga-

nicos), y oleamida (OPTISLIP TM OR, de la firma Cargill). En algunos casos se emplean combinaciones de distintas amidas de ácidos grasos (ALKOLAN CD 80, de la empresa Oxiten). También se encuentran disponibles en el mercado derivados de monosacáridos, químicamente modificados para unirse a una cadena alifática hidrofóbica [126]. Esta unión suele ser un grupo éster, y los compuestos de este tipo se emplean no sólo en la industria plástica, sino también en la de alimentos [127].

En la búsqueda del empleo de materias primas ambientalmente amigables para la síntesis de aditivos migratorios, los azúcares se presentan como una alternativa plausible, ya que son compuestos biodegradables y sus estructuras poseen dos o más grupos funcionales que permiten modificarlos químicamente. Se eligió trabajar con el monosacárido D-galactosa como motivo hidrofílico, por ser abundante y de bajo costo. En comparación con otros monosacáridos aun más abundantes y económicos, como por ejemplo D-glucosa, se eligió D-galactosa debido a que posee los grupos hidroxilo dispuestos de forma que resulta versátil su protección por reacciones de uso frecuente en química orgánica.

El motivo hidrofóbico se basó en una cadena alquílica preparada en base al alcohol alifático de 18 átomos de carbono, alcohol estearílico, que también es un reactivo abundante y económico. La conexión entre ambos bloques se logró mediante un grupo 1,2,3 triazol, formado por la reacción de acoplamiento alquino-azida catalizada por cobre (I) (reacción CuAAC). Esta reacción, ejemplo típico de “química *click*”, fue descrita inicialmente por los grupos de Sharpless [128] y Meldal [129].

Uno de los mecanismos por los que tiene lugar el acoplamiento fue propuesto por Sharpless y colaboradores, cuyo esquema se muestra en la Figura 4.1 [130]. Desde su

introducción en la química orgánica, el empleo de la reacción CuAAC se extendió rápidamente a numerosas secuencias de síntesis con variadas aplicaciones, como la de surfactantes basados en azúcares [131].

La reacción cumple con dos de los principios de la Química Verde [132], [133]: i) economía de átomos, ya que tras la formación del grupo funcional 1,2,3 triazol, el peso molecular del producto es igual a la suma del peso molecular de los dos reactivos; ii) uso de catalizador, en tanto el Cu(I), especie catalítica, se genera *in situ* a partir de Cu(II) y un medio reductor de ácido ascórbico y NaHCO₃.

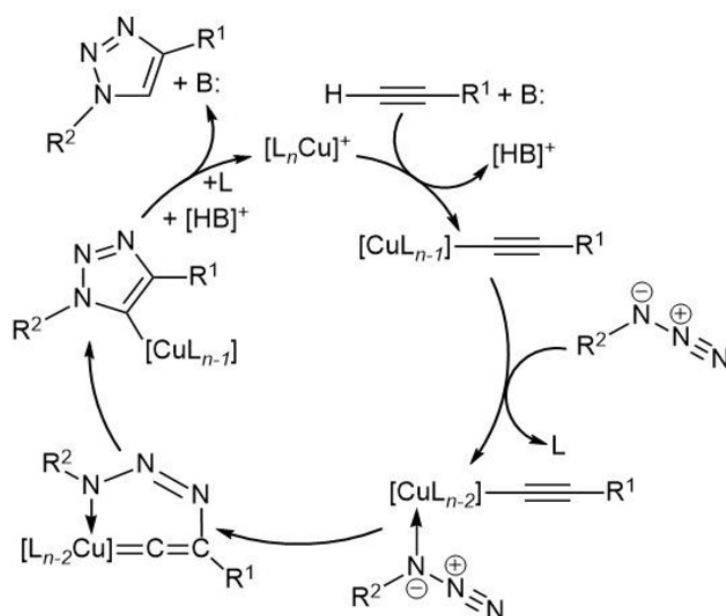


Figura 4.1. Mecanismo de cicloadición 1,3 dipolar entre alquino y azida catalizado por Cu(I), propuesto por Sharpless *et. al.*

La reacción provee una vía muy versátil para obtener la secuencia azúcar-triazol-cadena alifática, que se logró exitosamente con D-galactosa y alcoholes alifáticos de hasta 16 átomos de carbono en trabajos previos del co-director de tesis (Dr. Mario Contin) [134].

En el presente trabajo, para el acoplamiento por reacción CuAAC, los bloques de azúcar y cadena hidrocarbonada debieron ser previamente funcionalizados con los gru-

pos azida y alquino terminal, respectivamente. Ello implicó reacciones de sustitución nucleofílica bimolecular o S_N2 , cuyos requerimientos básicos son: **i)** el uso de solventes polares apróticos que incrementen la nucleofilia del grupo entrante (en el sistema empleado, este requisito se traduce en condiciones estrictamente anhidras para evitar la hidrólisis de los grupos alcohol en el carbono que se sustituye); **ii)** un grupo saliente adecuado que asegure la permanencia del grupo entrante en el carbono a sustituir; **iii)** un grupo entrante suficientemente nucleofílico y con los mínimos impedimentos estéricos posibles. Cada requisito se satisfizo con solventes y reactivos diferentes en cada etapa de preparación de los compuestos precursores.

En este capítulo se describe, paso a paso, la síntesis orgánica por reacción CuAAC de cuatro nuevas moléculas anfifílicas (Figura 4.2), de secuencia estructural galactosa-triazol-cadena alifática. Las caracterizaciones químicas y físicas de las moléculas sintetizadas, así como la del polietileno empleado, se presentan en el Capítulo 5.

4.1. Síntesis orgánica por reacción CuAAC

4.1.1. Síntesis de Aditivo 1 (A1)

Las especies precursoras del aditivo 1 (D-galactosa di-isopropiliden-6-azida, **4**) y el alquino terminal (1-(2-propin-1-iloxi)-octadecano, **7**) se prepararon separadamente. La síntesis de **4** requirió tres etapas, dado que el reactivo de partida fue el azúcar D-galactosa. La funcionalización en posición 6 del azúcar con el grupo azida se logró en una serie de pasos, en tanto que **7** se preparó en sólo uno.

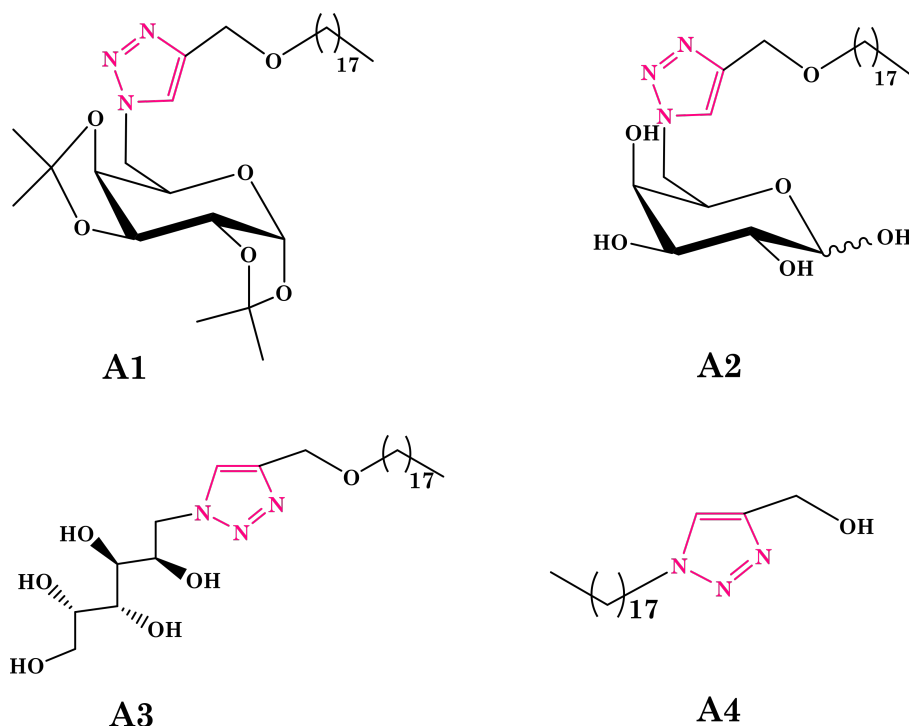


Figura 4.2. Estructuras químicas de las moléculas sintetizadas. Los compuestos **A1** a **A3** presentan la secuencia azúcar-triazol-cadena alifática, con el azúcar D-galactosa en distintas condiciones. **A4** contiene únicamente el grupo 1,2,3 triazol unido a la cadena alifática de 18 átomos de carbono. El grupo etoxilo proviene de uno de los reactivos precursores, particular de la síntesis de **A4**.

a) Obtención de D-galactosa di-isopropiliden-6-azida

El primer paso consistió en la protección de los grupos hidroxilo secundarios de la D-galactosa, para restringir las reacciones de sustitución posteriores a la posición seis (alcohol primario). Para ello, las reacciones de acetilación o formación de acetales constituyen una alternativa eficiente y de uso frecuente en síntesis orgánica. En estas reacciones, un ácido cataliza la formación de un hemiacetal a partir de un alcohol y un grupo carbonilo. El medio ácido induce la protonación del grupo carbonilo, que incrementa la densidad de carga positiva sobre el carbono carbonílico. Este carbono se encuentra así más propenso a un ataque nucleofílico por parte de los grupos alcohol.

El subproducto de la reacción de formación de acetales es una molécula de agua.

En presencia de dos alcoholes vecinales, el ataque nucleofílico del segundo grupo alcohol sobre el grupo carbonilo intermediario da como resultado un acetal cíclico. En medio acuoso ácido, la reacción de formación de acetales es reversible, por lo que se requieren condiciones estrictamente anhidras. Por tal motivo se empleó acetona anhidra como solvente, que además proveyó el grupo carbonilo inicial.

La D-galactosa contiene los grupos alcohol en carbonos vecinales (C1 y C2, C3 y C4 en la Figura 4.3) orientados en el espacio de forma que la configuración es adecuada para formar el acetal. La Figura 4.3 describe la síntesis de D-galactosa di-isopropiliden **2**, en medio fuertemente ácido de H_2SO_4 . Se emplea CuSO_4 anhidro para que las moléculas de agua que se producen tras la formación del acetal hidraten la sal en lugar de catalizar la hidrólisis del acetal en medio ácido.

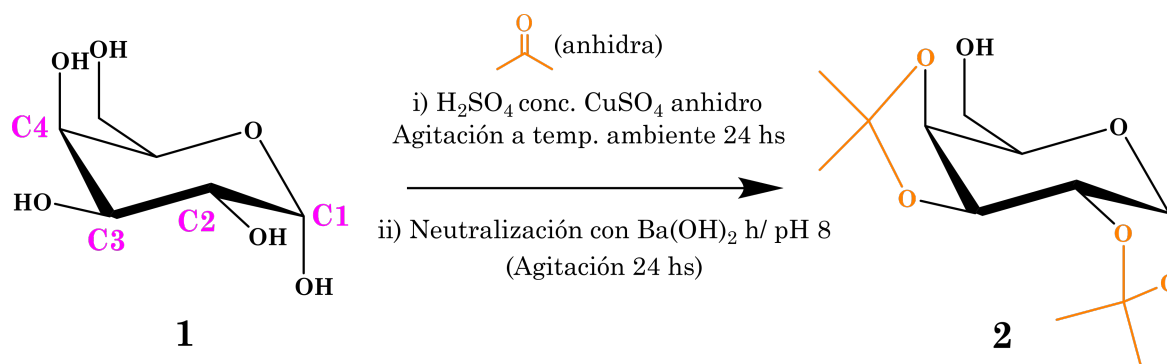


Figura 4.3. Síntesis de 1,2:3,4-di-O-isopropiliden- α -D-galactopiranososa (**2**), a partir de galactosa en acetona anhidra y ácido sulfúrico concentrado. La disposición de los grupos alcohol del monosacárido de partida en los carbonos vecinales C1 y C2, C3 y C4, orientados hacia la misma región del espacio, favorece la formación de dos grupos isopropiliden.

Se suspendieron 10,52 g (0,058 moles) de D-galactosa en 223 mL de acetona anhidra. Se agregaron 1,1 mL de H_2SO_4 concentrado y 22,65 g (2,45 moles) de CuSO_4 anhidro. La mezcla de reacción se dejó agitando a temperatura ambiente por 24 hs. Para evitar la hidrólisis de los acetales formados, se neutralizó el medio con $\text{Ba}(\text{OH})_2$ hasta un pH próximo a 8. El precipitado de BaSO_4 formado y el exceso de CuSO_4 se filtraron por lecho de

celite.

El monitoreo de la reacción se hizo por c.c.d. en fase móvil de ciclohexano/acetona 70/30. La reacción resultó completa, por lo que el solvente del filtrado se evaporó a presión reducida y se obtuvo un residuo oleoso amarillo claro de 1,2:3,4-di-O-isopropiliden- α -D-galactopiranososa (**2**), que se empleó en el paso siguiente de reacción sin purificación adicional.

Para reemplazar el alcohol primario de la posición 6 del azúcar por un grupo azida, se necesitó contar previamente con un grupo funcional que pudiera ser fácilmente desplazado por el grupo azida en una reacción de tipo S_N2 . El grupo p-toluensulfonilo ($p^-CH_3C_6H_4SO_2-$) o grupo tosilo, reúne las características de buen grupo saliente para este tipo de reacciones, y se encuentra disponible comercialmente como cloruro (TsCl). Las reacciones de sustitución de un grupo alcohol por p-toluensulfonilo se llevan a cabo comúnmente en piridina, por la capacidad de este solvente de solubilizar al cloruro de tosilo y a la molécula que contiene el grupo alcohol a sustituir. Pueden reaccionar tanto alcoholes primarios como secundarios, aunque los primeros están más favorecidos por encontrarse espacialmente más disponibles (menor impedimento estérico). Por este motivo fue necesaria la protección de los grupos hidroxilo secundarios del monosacárido.

Se disolvieron 2,5 g de **2** en piridina a temperatura ambiente y luego se agregaron 1,4 equivalentes de cloruro de tosilo. La mezcla de reacción permaneció en agitación por 24 hs a temperatura ambiente (Figura 4.4).

Posteriormente se realizó una extracción con solución de ácido clorhídrico 1 N (para eliminar la piridina como su sal de cloruro) y CH_2Cl_2 , seguido de neutralización con solución sobresaturada de bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$ s.s). La fase orgánica se secó

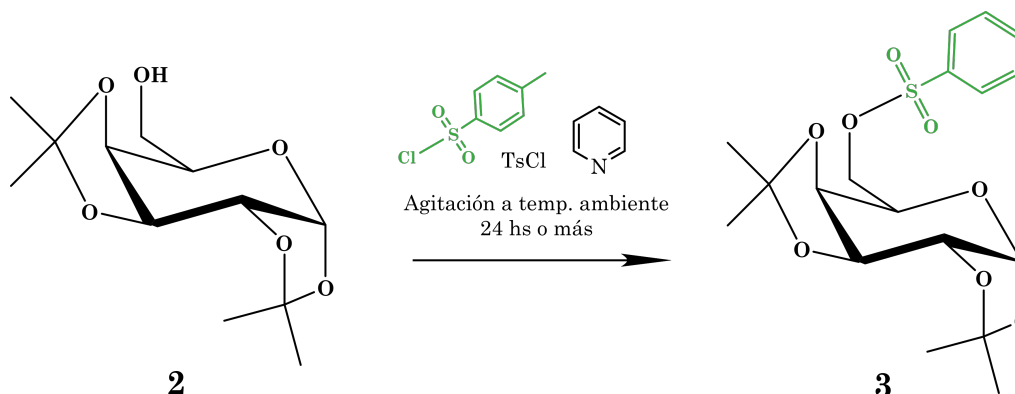


Figura 4.4. Sustitución del grupo alcohol en posición 6 de **2** por el grupo p-toluensulfonilo. Típicamente esta reacción se lleva a cabo en piridina y a temperatura ambiente. La protección previa de los alcoholes secundarios permite una sustitución prácticamente cuantitativa del alcohol primario.

con Na_2SO_4 anhidro y se sembró en una placa de c.c.d, corrida con fase móvil de ciclohexano/acetona 70/30. Se observó reacción casi completa, por lo que se removió el solvente por evaporación a presión reducida. El producto 1,2:3,4-di-O-isopropiliden- α -6-O-tosil-D-galactopiranososa (**3**) fue purificado por columna de cromatografía de sílica gel con ciclohexano como fase móvil inicial. Gradualmente se elevó la polaridad del solvente de elución hasta una composición de 95 % de ciclohexano y 5 % de acetona.

El tercer y último paso de la funcionalización del monosacárido fue el reemplazo del grupo tosilo por el grupo azida (Figura 4.5). Para evitar la hidrólisis de los acetales y del grupo tosilo (que restituiría el hidroxilo en posición 6), se empleó N,N dimetilformamida anhidra (DMF). El alto punto de ebullición del solvente (de alrededor de 160 °C) dificulta su eliminación posterior por evaporación a presión reducida, por lo que se procuró minimizar el volumen de solvente en la mezcla de reacción.

En un balón se colocaron 10,4 g de **3** (25 mmol) y azida sódica NaN_3 en relación molar 1:6. Se purgó el balón con ciclos sucesivos de vacío y argón y se añadió luego suficiente volumen de DMF anhidra para disolver los reactivos. La mezcla permaneció a

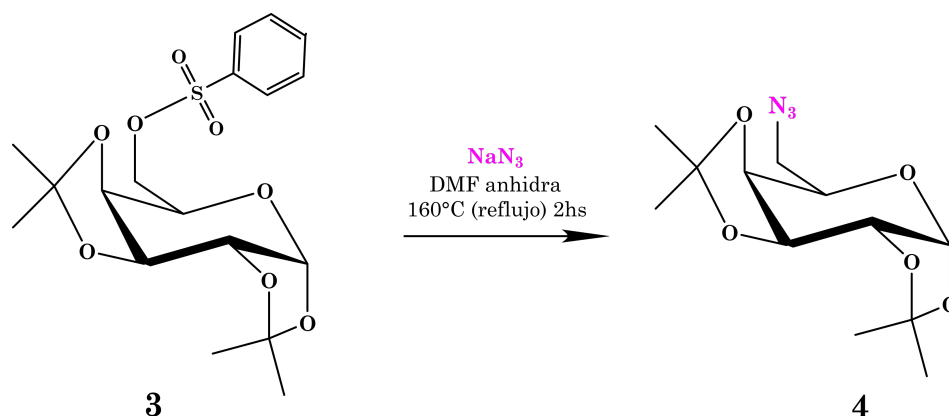


Figura 4.5. Etapa final de la funcionalización del monosacárido. El grupo azida desplaza al grupo p-toluensulfonilo por sustitución nucleofílica, en un solvente relativamente polar, aprótico y anhidro.

reflujo durante 2 hs bajo atmósfera de nitrógeno. Gran parte del solvente fue removido por evaporación a presión reducida y se extrajo el producto con lavados de CH_2Cl_2 y H_2O , seguido del secado de la fase orgánica con Na_2SO_4 anhidro. Los resultados de c.c.d (fase móvil de ciclohexano/acetona 85/15) del extracto indicaron que la reacción no fue completa, y debió purificarse el producto 1,2:3,4-di-O-isopropiliden- α -6-azida-6-deoxi-D-galactopiranososa (**4**) por columna de cromatografía de sílica gel con fase móvil de ciclohexano/acetona 97/3. El reactivo **3** sin azidar que se recuperó de la columna se reservó para volver ensayar la reacción de azidación en otro lote de síntesis.

b) Preparación del alquil-propargil éter

La molécula 1-(prop-2-in-1-ilo)-octadecano o alquil-propargil éter es el alquino terminal necesario para el acoplamiento 1,3 dipolar, y al mismo tiempo la cadena hidrocarbonada del aditivo anfifílico deseado. La preparación de esta molécula consta de una reacción cuyo rendimiento se reporta en literatura entre el 30% y el 95% según el método ensayado [135-138] y tiene lugar en un único paso. El alcohol estearílico provee la

cadena hidrocarbonada, y el bromuro de propargilo el grupo alquino terminal. La Figura 4.6 resume las condiciones de síntesis. Se necesita una base fuerte capaz de desprotonar al alcohol alifático, de modo que el alcóxido resultante pueda desplazar al bromuro del alquino por sustitución nucleofílica.

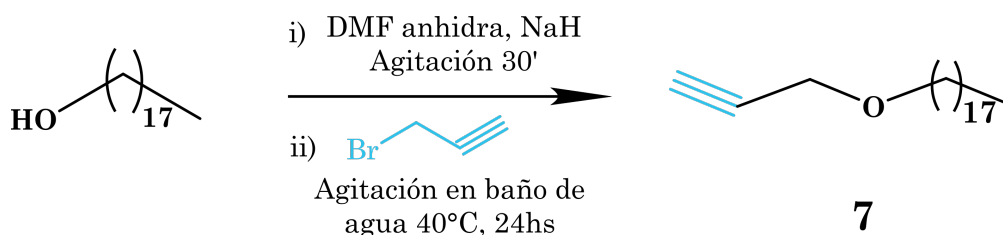


Figura 4.6. Preparación del bloque alifático con el alquino terminal. Una base fuerte como el NaH sustrae el hidrógeno del alcohol alifático como H^+ , y el alcóxido resultante ataca al carbono vecino al alquino terminal en el bromuro de propargilo. La sustitución resulta en estearil-propargil éter y la sal residual NaBr.

En un balón, se disolvieron 3 g de alcohol estearílico en 9 mL de DMF anhidra. Para favorecer la disolución se colocó el balón en un baño de agua a 40 °C. Se procuró mantener la temperatura constante para que los reactivos permanecieran en solución. El sistema se purgó suavemente con ciclos sucesivos de vacío y argón. Rápidamente y con el balón en el baño de agua, se agregó una masa aproximada de 300 mg de hidruro de sodio (NaH, alrededor de 1,44 equivalentes). La mezcla permaneció en agitación a 40 °C durante 30 minutos para completar la formación del alcóxido, evidenciada por la aparición de una espuma blanca. Luego se añadió 1 mL de bromuro de propargilo (comercialmente disponible al 80% en solución de tolueno). Tras este agregado, el color de la mezcla de reacción se tornó anaranjado y gradualmente llegó a un color pardo intenso.

Luego de 24 hs de agitación a 40 °C, se agregó metanol en exceso para eliminar el hidróxido de sodio residual que pudiera haber quedado, y el alcóxido formado que no hubiera reaccionado con el bromuro de propargilo. Se evaporó la mezcla de solventes a

presión reducida y luego se hizo una extracción con CH_2Cl_2 y solución sobresaturada de NaCl. Se purificó por columna de cromatografía con fase móvil de ciclohexano.

La reacción se ensayó alternativamente con tetrahidrofurano (THF) anhidro, pero se obtuvo mayor rendimiento cuando se empleó DMF.

c) Reacción CuAAC

La reacción de acoplamiento que concluye tanto la síntesis de **A1** (Figura 4.7) como de los demás aditivos, puede efectuarse en un equipo de microondas o en la forma más tradicional de síntesis orgánica: colocando el balón de reacción en un baño de silicona y sobre un agitador magnético. Esta forma es referida como método tradicional o calentamiento convencional, y demanda alrededor de 24 hs. La principal ventaja de la síntesis por microondas por sobre la convencional es de carácter temporal, ya que la reacción puede completarse efectivamente en 45 minutos. Esto permite evaluar el progreso de la reacción y decidir si se inicia la purificación en el mismo día en que se concretó la síntesis.

El Aditivo 1 fue preparado exclusivamente por el método tradicional con muy buenos resultados. Los demás aditivos fueron preparados por síntesis en microondas.

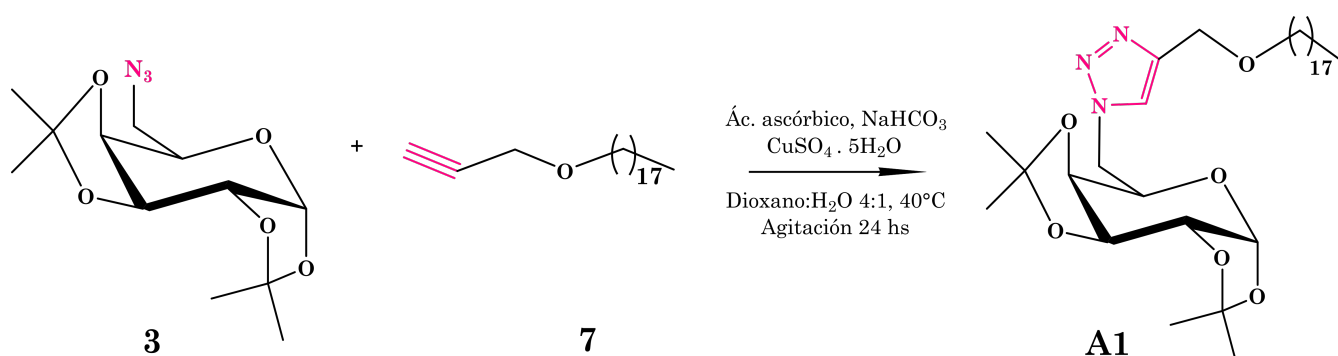


Figura 4.7. Reacción CuAAC entre los precursores de **A1**. Los bloques coloreados se acoplan para formar el grupo 1,2,3 triazol, que finaliza 1,4 di-sustituido conectando la región hidrofóbica de la molécula con su cabeza polar basada en galactosa.

Método tradicional

Con los precursores **4** y **7** debidamente purificados, se completó la síntesis de **A1** mediante la reacción CuAAC. En un balón, los compuestos **4** y **7** en relación molar 1:1 se disolvieron en una mezcla de dioxano/agua 4/1 v/v. Bajo agitación constante, se ajustó la proporción de agua y dioxano hasta observar disolución total de los dos reactivos. El balón se ubicó en un baño de silicona a 80 °C en manta calefactora.

Los compuestos del sistema catalizador (NaHCO_3 , ácido ascórbico y CuSO_4) se disolvieron en agua destilada paralelamente a los reactivos precursores. Se preparó una solución acuosa de NaHCO_3 y ácido ascórbico, ambos en relación molar 0,15:1 con respecto al compuesto **4**, y una solución acuosa de CuSO_4 en relación molar 0,075:1 con respecto al compuesto **4**. En ambas soluciones se procuró utilizar el menor volumen de agua posible para que, al momento de agregarlas a la mezcla de reacción, la proporción de agua previamente ajustada no variase demasiado y todos los compuestos permanecieran totalmente disueltos.

Primero se agregó al balón la solución de NaHCO_3 y ácido ascórbico. Luego se agregó rápidamente y bajo agitación la solución de CuSO_4 .

El balón permaneció con agitación y temperatura durante 24 hs. Transcurrido ese tiempo, se dejó enfriar la mezcla hasta temperatura ambiente. Las sales de cobre formadas decantaron en el balón, y se efectuó un control del avance de la reacción por c.c.d, sembrando la fase líquida. Se observó que la reacción fue prácticamente completa (apenas un remanente de compuestos **4** y **7** sin reaccionar) y con ello se verificó además que **A1** permanecía en solución en la mezcla dioxano/agua a temperatura ambiente. Por este motivo

la purificación inició con la filtración en lecho de celite de las sales de cobre, seguida de la evaporación de la mezcla de solventes del filtrado. El residuo del crudo de reacción, un sólido blanco, fue disuelto en diclorometano para preparar una pastilla de siembra para columna de cromatografía. Se eluyó la columna con fase móvil de hexano/acetato de etilo 85/15 hasta obtener **A1** puro.

Considerando que la síntesis del compuesto **7** es de menor rendimiento y muy susceptible a la humedad ambiente (especialmente respecto del NaH), de la misma columna fue recuperado el remanente de **7** que permaneció sin reaccionar.

Vía microondas

El procedimiento para la síntesis en microondas fue el mismo que en la síntesis por el método tradicional, con la excepción de que, debido al tamaño limitado de los tubos de microondas (10 mL y 20 mL), en cada lote de reacción se colocó menos masa de los precursores **4** y **7**, y volúmenes de dioxano/agua de alrededor del 80 % de la capacidad del tubo. Una vez agregados los reactivos catalizadores, siempre respetando el orden mencionado, el tubo se transfirió inmediatamente al equipo de microondas, previamente configurado con un programa de 45 minutos a 80 °C (temperatura alcanzada gradualmente mediante una rampa) y agitación a 600 r.p.m.

Finalizado el programa de microondas, se evaluó el avance de la reacción por c.c.d. con fase móvil de tolueno/etanol 70/30. En algunas ocasiones, debido a la alta concentración inicial de los precursores **4** y **7**, la reacción no fue completa de acuerdo a lo esperado. En esos casos se filtraron los sólidos amarillos de sales de cobre y el filtrado se colocó en un nuevo tubo para reiniciar la reacción. Se repitió el agregado de las soluciones de

NaHCO₃, ácido ascórbico y CuSO₄. Cuando por c.c.d. se observó que los compuestos **4** y **7** remanentes fueron mínimos, se inició entonces la purificación del mismo modo que luego de la síntesis por calentamiento convencional.

4.1.2. Síntesis de Aditivo 2 (A2)

El Aditivo 2 es un derivado de **A1**, pero los grupos hidroxilo del azúcar están libres. La hidrólisis de los grupos isopropiliden puede hacerse sencillamente sobre el Aditivo 1 en un medio acuoso fuertemente ácido, o bien sobre el azúcar precursor (compuesto **4**), como se ilustra en la Figura 4.8.

Para la síntesis de **A2** se decidió efectuar la hidrólisis previa de **4** y luego su reacción CuAAC con **7**.

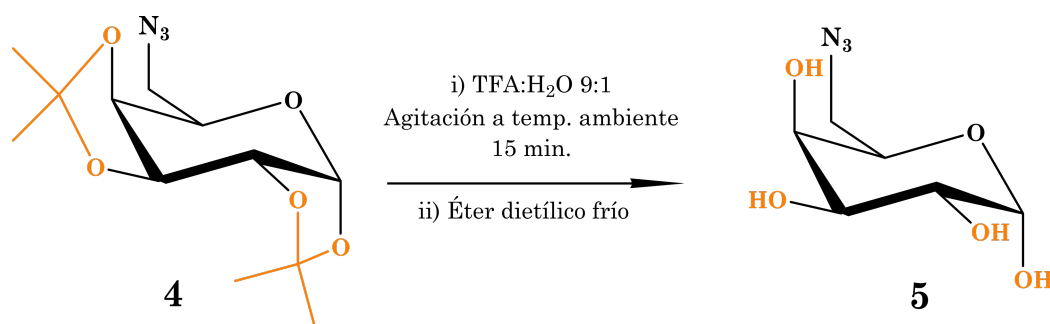


Figura 4.8. Hidrólisis de los grupos isopropiliden del precursor azidado de **A1**. Un medio acuoso fuertemente ácido deja intacto al grupo azida y cataliza la ruptura de los grupos isopropiliden. Se recuperan los alcoholes secundarios del azúcar.

Se preparó una solución acuosa de ácido trifluoroacético y agua en proporciones de volumen 9/1. Por cada mmol de compuesto **4** se agregaron 1,56 mL de esta solución y se agitó la mezcla a temperatura ambiente durante una hora. Luego se agregó éter dietílico frío hasta que el producto de hidrólisis 6-azida-6-deoxi-D-galactopiranososa (**5**) precipitó

en las paredes del balón. Se evaporaron los solventes a presión reducida y se verificó la pureza del producto por c.c.d. en fase móvil de tolueno/etanol 50/50.

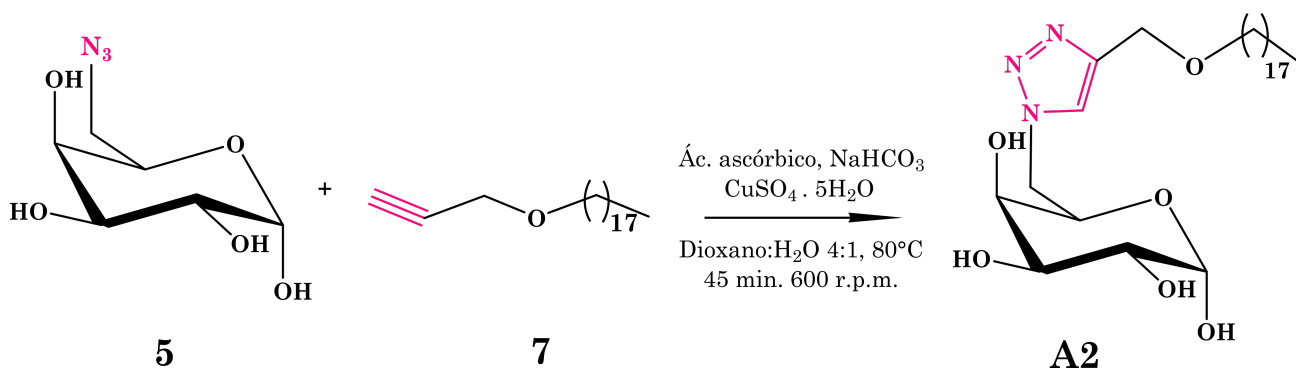


Figura 4.9. Reacción CuAAC entre los precursores de **A2**, análoga a la reacción de síntesis de **A1**, pero en diferentes condiciones en un equipo de microondas.

Posteriormente se hicieron reaccionar **5** y **7** por microondas (Figura 4.9) siguiendo el mismo protocolo que para el Aditivo 1. El Aditivo 2 se purificó por columna de cromatografía, inicialmente con fase móvil de tolueno. Gradualmente se aumentó la polaridad con etanol hasta un 13% en volumen, pasando por las proporciones 95/5 y 90/10.

4.1.3. Síntesis de Aditivo 3 (A3)

Análogamente a la similitud entre **A1** y **A2**, el Aditivo 3, 1-(4-((octadeciloxy)metil)1H-1,2,3-triazol-1-il)-1-deoxi-L-galactitol, completa la serie de aditivos basados en galactosa con la forma más reducida del monosacárido: el galactitol. Para sintetizarlo, se ensayaron dos rutas diferentes:

a) Por reacción CuAAC de 1-azida-1-deoxi-L-galactitol (**6**), con **7**, como ocurriera con **A1** y **A2**. El compuesto **6** puede prepararse por hidrólisis de los grupos isopropiliden del compuesto **4** como se hizo previamente (muy simple y cuantitativa), seguida de una adecuada reducción del aldehído con NaBH₄ en metanol.

b) Desde **A1**: la hidrólisis de los grupos isopropiliden, seguida de reducción (con los mismos procedimientos empleados para el compuesto **4**) se efectúan sobre la molécula de **A1**.

La ruta **a)** (Figura 4.10) se llevó a cabo en primer lugar con un lote de compuesto **6** previamente disponible en el laboratorio.

Se purificó por columna de cromatografía con fase móvil de tolueno/etanol 70/30. La solubilidad de **A3** en esta mezcla de solventes es baja. No obstante ello, pudo purificarse en el primer lote de reacción debido a que la cantidad de masa esperada no superaba los 200 mg, y se eluyó la columna exhaustivamente hasta que el control por c.c.d. no mostrara signos de **A3** en la salida de la columna.

En contraparte, la baja solubilidad de **A3** no sólo en tolueno/etanol 70/30 sino en otras mezclas ensayadas y en solventes puros como piridina, representó una gran dificultad para su caracterización por espectroscopía de ^1H -RMN.

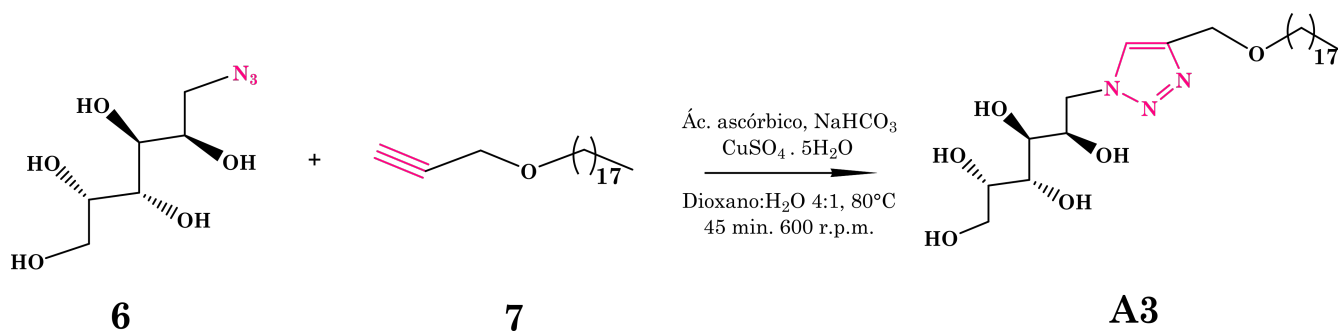


Figura 4.10. Primera vía de síntesis ensayada para **A3**. El azúcar funcionalizado, previamente preparado, se hizo reaccionar con el mismo precursor hidrofóbico de los aditivos anteriores, y en iguales condiciones que en la síntesis de **A2**.

Para ensayar la ruta **b)** (Figura 4.11), primero se buscó un solvente miscible con agua que además pudiera disolver **A1** totalmente. Se encontró que el acetonitrilo cumplía

los requisitos, por lo que se preparó una solución de **A1** en este solvente y luego se agregó la mezcla TFA/agua. Se siguió el mismo protocolo que para la hidrólisis de **4**, pero se requirieron 7,22 mL de la solución TFA/agua por cada mmol de **A1**, y un tiempo de reacción de alrededor de 28 hs.

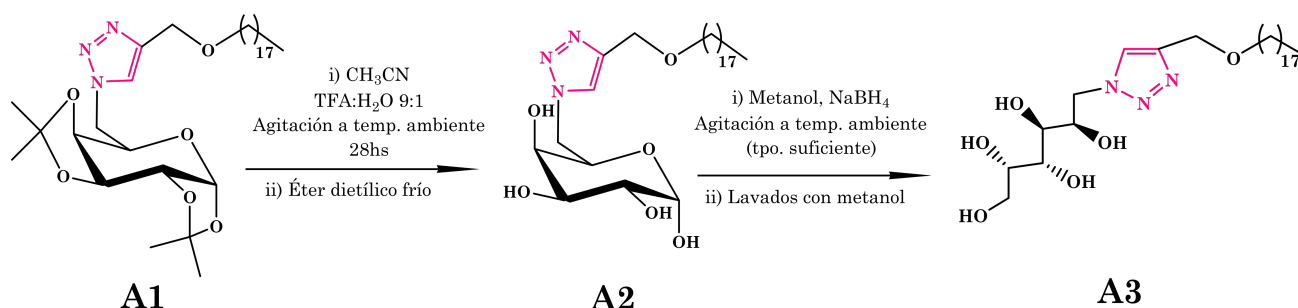


Figura 4.11. Preparación de **A3** a partir de **A1**. Las reacciones de hidrólisis de grupos isopropiliden y reducción del aldehído permiten obtener los tres aditivos en forma gradual, rápida y prácticamente libre de impurezas.

El producto (**A2**), se disolvió en metanol y se agregaron 1,4 equivalentes de NaBH_4 . Al cabo de 10 minutos en agitación a temperatura ambiente, se realizó un control por c.c.d. en fase móvil de tolueno/etanol 70/30. No se observó reducción completa, por lo que el solvente fue evaporado y se reinició la reacción. El segundo control evidenció reducción cuantitativa.

El exceso de NaBH_4 fue eliminado con sucesivos lavados con metanol y evaporación del solvente a presión reducida. El posterior control por c.c.d. con fase móvil de tolueno/etanol 80/20 indicó que se obtuvo **A3** puro y en forma cuantitativa.

La preparación de **A3** por la ruta **b)** resultó más rápida y cuantitativa que la ruta **a)**, esencialmente debido a que se obtuvo el producto puro sin necesidad de una columna de cromatografía. Esto permitió minimizar los tiempos de síntesis y prescindir del uso del equipo de microondas.

4.1.4. Síntesis de Aditivo 4 (A4)

Como se describió en las secciones anteriores, la funcionalización de monosacáridos requiere de varios pasos, y en ocasiones los productos intermedios necesitan ser purificados para las etapas siguientes. En vistas de ello, y teniendo en cuenta que otro reactivo comercial disponible que contiene un alquino terminal es el alcohol propargílico, se ideó y preparó un cuarto aditivo ((1-octadecil-1*H*-1,2,3-triazol-4-il) metanol, **A4**) que se prepararía por reacción CuAAC, pero sin galactosa como base. Su síntesis involucra reacciones similares a las ensayadas previamente, aunque con una menor cantidad de pasos.

Dado que el alquino terminal en la reacción CuAAC puede ser directamente el alcohol propargílico, sólo fue necesario preparar un compuesto que proveyera el grupo azida y una cadena alifática de longitud análoga a la de los aditivos anteriores. Por este motivo se empleó nuevamente alcohol estearílico, funcionalizado con el grupo azida para obtener 1-azidooctadecano (**9**) con la misma secuencia de pasos y condiciones que para el compuesto **2**.

Se realizó la reacción de sustitución del grupo alcohol por *p*-toluensulfonilo (Figura 4.12), cuyo progreso fue seguido mediante c.c.d. en ciclohexano/acetona 95/5. En las condiciones indicadas se observó baja conversión del alcohol estearílico. Por lo tanto, y dado que la piridina posee un punto de ebullición relativamente elevado, se decidió trabajar a 80 °C con un baño de silicona, y se aumentó el tiempo de reacción a 48 hs.

El producto se purificó por columna de cromatografía con fase móvil de ciclohexano. El rendimiento global de la reacción fue de alrededor del 30%. Previamente al

revelado con solución de revelador universal, la placa de c.c.d. se observó con luz UV para detectar la presencia del grupo p-toluensulfonilo en el producto de reacción. Esto no fue observado, por lo que no se tuvo certeza de la identidad del producto hasta que se determinó su espectro de ^1H -RMN 300 MHz (Figura 4.13). Su análisis (Tabla 4.1) indicó efectivamente que no se tenía el derivado tosilado del alcohol estearílico, sino 1-clorooctadecano o cloruro de estearilo (**8**).

El primer indicio al respecto fue la ausencia de señales en la región típica de hidrógenos aromáticos. Además, la clara señal en forma de triplete a campos bajos, alrededor de 3,46 ppm, es característica de grupos $-\text{CH}_2-\text{Cl}$, reportada a 3,47 ppm en tablas de desplazamientos disponibles en literatura del área. La asignación además fue constatada con un software de procesamiento de espectros de RMN, con el que se simuló el espectro de 1-clorooctadecano. Se encontró coincidencia entre los espectros simulados y experimental.

Tabla 4.1. Datos del espectro ^1H -RMN 300 MHz del producto **8**.

Asignación ^1H -RMN	δ (ppm)	Multiplicidad	Constantes de acoplamiento (Hz)	Integración
19	0.81	t	$J_{19,18} = 6$	3H
5 a 18	1.20	s_a	—	28H
4	1.35	m	$J_{3,4} = 6$	2H
3	1.70	q	$J_{3,2} = J_{3,4} = 6$	2H
2	3.46	t	$J_{3,2} = 6$	2H

El cloruro de alquilo es igualmente apropiado para el siguiente paso de azidación, en tanto que el anión Cl^- también es un buen grupo saliente en reacciones de sustitución

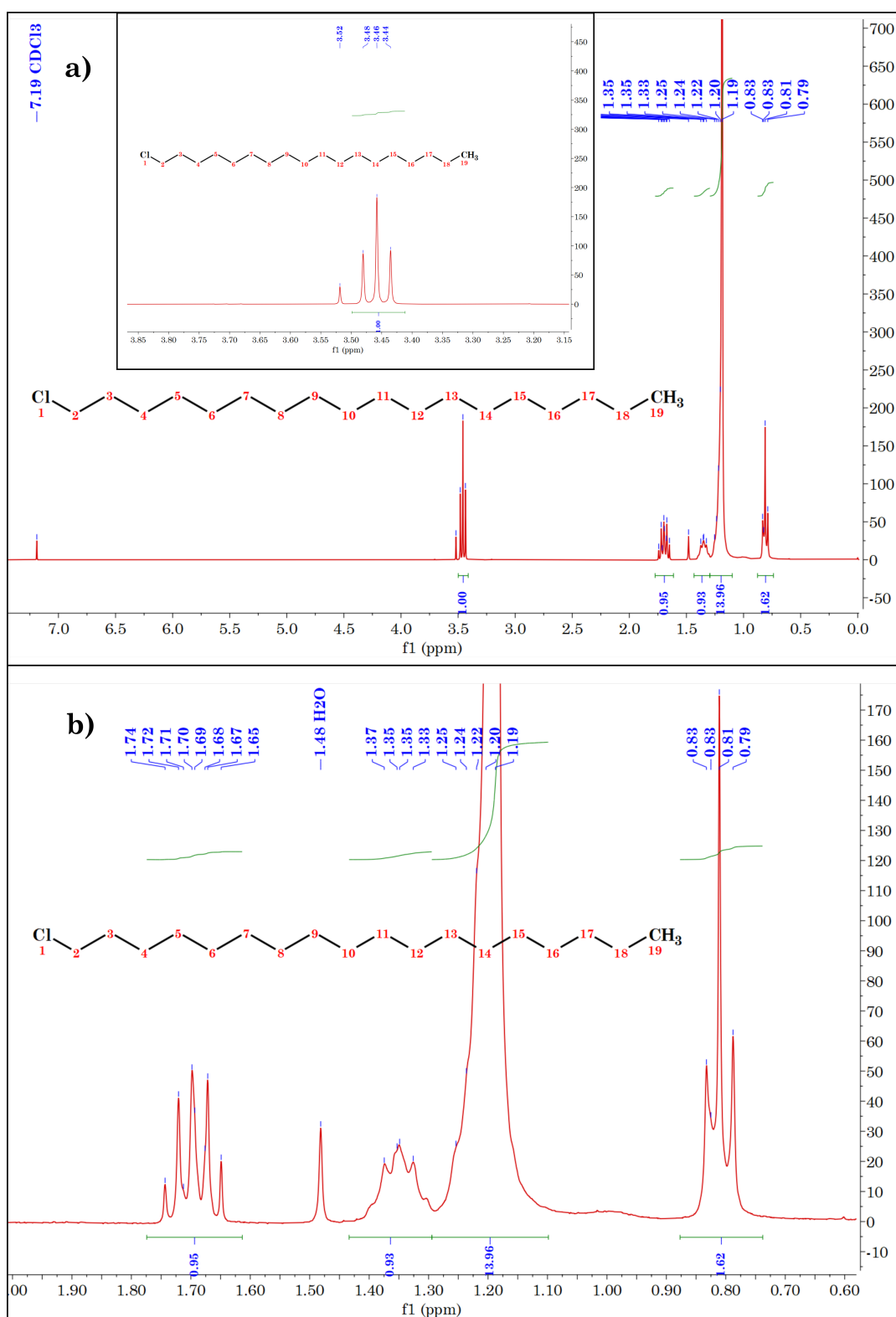


Figura 4.12. a) Espectro completo de ^1H -RMN de cloruro de estearilo (**8**), y una ampliación en la región de hidrógenos en carbonos unidos a grupos electroattractores, **b)** Ampliación en la región de desplazamientos alifáticos.

nucleofílica.

La posterior reacción de **8** con azida sódica derivó en el compuesto **9** (Figura 4.12), que no necesitó purificación adicional.

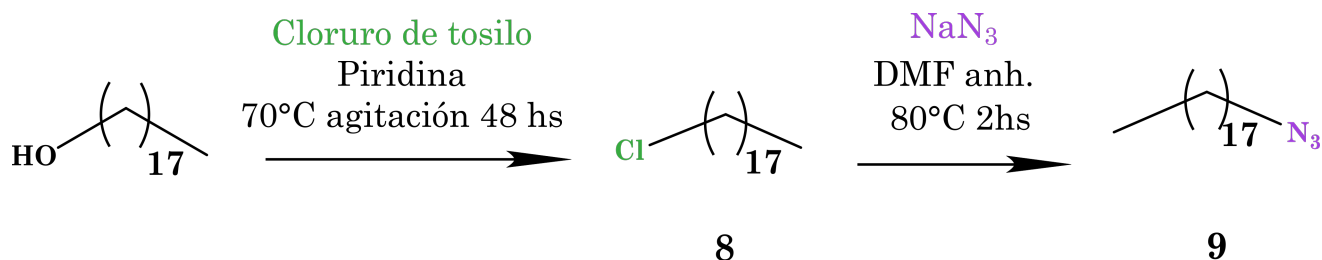


Figura 4.13. Secuencia de dos pasos para la preparación del precursor de **A4**. La reacción del alcohol estearílico con TsCl en piridina resulta en el cloruro de alquilo, en lugar del derivado tosilado. El anión cloruro será relativamente un buen grupo saliente en el siguiente paso: la sustitución nucleofílica por parte del grupo azida para formar el compuesto **9**.

Finalmente se obtuvo **A4** por reacción CuAAC de **9** con alcohol propargílico en microondas (Figura 4.14).

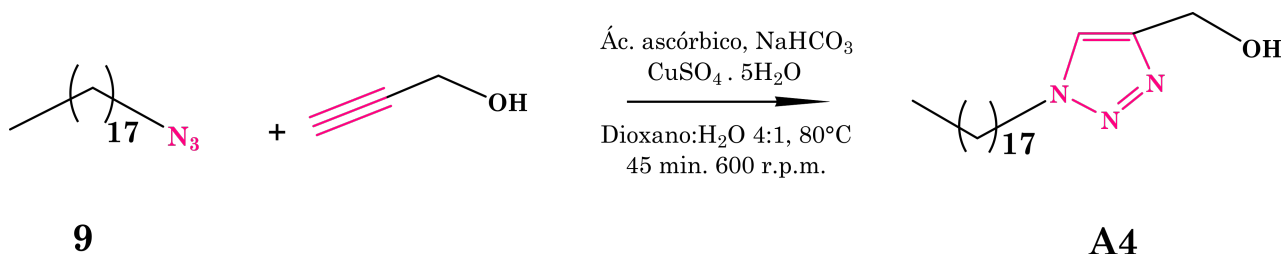


Figura 4.14. Reacción CuAAC para formar **A4**. Con las mismas condiciones que para **A2** y **A3**, el acoplamiento de **9** con el alcohol propargílico da lugar a una molécula cuya cabeza polar se identifica, a diferencia de los aditivos previos, solamente con el grupo triazol y un único alcohol primario.

Algunos métodos de obtención de cloruro de estearilo reportados en literatura son: como subproducto de la síntesis de 1,2-bencisotiazolin-3-ona [139]; por halogenación de 1-octadeceno catalizada por paladio (II) con técnica de Schlenk, en atmósfera inerte de argón [140]; con empleo de resinas poliméricas modificadas con ácidos de Lewis, como

Amberlite IRA 93 [141]; con cloruro de hexabutil-guanidinio para catalizar la descomposición del alquil-cloroformato, [142]; por reacción de CCl_4 con poliestireno de entrecruzamiento al 1 % conteniendo residuos de fosfina [143]; por reacción de CCl_4 en presencia de catalizadores metálicos de Mn, Fe, V y Mo [144], entre numerosos otros.

La reacción con TsCl y alcohol estearílico no se encontró reportada como un método de preparación de cloruro de estearilo. Los métodos mencionados presentan rendimientos superiores al 70 %, en tanto que la reacción con cloruro de p-toluensulfonilo tuvo un rendimiento sensiblemente menor, de alrededor del 30 %. A pesar de ello, y de que se necesitaron 48 hs en total, se encontró provechoso el resultado obtenido, dado que la reacción con cloruro de p-toluensulfonilo en piridina puede ser una alternativa de preparación de cloruro de estearilo. Estas condiciones de reacción son de uso frecuente en síntesis orgánica y su procedimiento es sencillo y poco costoso.

4.2. Conclusiones parciales

La síntesis de los cuatro compuestos manifiesta una vez más el carácter cuantitativo de la reacción CuAAC, tanto por el método tradicional como por la vía microondas.

La preparación de los aditivos **A1** a **A3** presentó mayor dificultad con respecto a la de **A4**. Ello responde a dos factores: **i)** la modificación funcional de la galactosa debió efectuarse en tres etapas previas a la reacción CuAAC, y los productos intermedios requirieron purificación por cromatografía en columna; **ii)** la reacción de síntesis del alquil-propargil éter involucra un reactivo muy sensible a la humedad ambiente que debe ser manipulado rápida y cuidadosamente, y presenta bajo rendimiento. En contraste, la sín-

tesis de **A4** implica únicamente la modificación del alcohol estearílico en una secuencia de dos pasos y en condiciones similares a las empleadas en la modificación del azúcar. Durante su preparación, fue notable el producto del paso de sustitución del alcohol por p-toluensulfonilo. Tal reacción se identificó como una vía alternativa de síntesis de cloruro de estearilo con bajo rendimiento, que no se encontró reportada previamente.

La hidrólisis de grupos isopropiliden, seguida de la reducción del grupo aldehído a alcohol, resultó ser la vía más efectiva y limpia de síntesis de **A3**. Con un lote de **A1** lo suficientemente abundante, podrían obtenerse los tres aditivos basados en galactosa de forma rápida y sin necesidad de purificación adicional. Esta optimización relega la complejidad de síntesis únicamente a la modificación inicial de D-galactosa, y a la preparación del alquil-propargil éter.

Con las condiciones óptimas de síntesis, es posible completar las familias de aditivos con diferentes longitudes de la cadena alifática, empleando inicialmente alcoholes de distinto número de carbonos. En el siguiente capítulo se describe la caracterización de los aditivos sintetizados y del polímero utilizado.

4.3. Otras propuestas de síntesis

Las estructuras químicas de los Aditivos 1 a 3 se componen esencialmente de tres fragmentos: uno proveniente de la galactosa, el grupo triazol formado tras la reacción CuAAC, y la cadena hidrocarbonada provista por el alcohol estearílico. Los resultados de las síntesis previas y la búsqueda del carácter migratorio de las nuevas moléculas motivaron el diseño de una nueva familia de aditivos, donde el anillo triazol se encuentre

ausente. La cabeza polar de estas moléculas anfifílicas sin triazol tendría menor tamaño respecto de los Aditivos 1 a 3. En relación directa con lo discutido en el capítulo anterior, se propuso que esta reducción de tamaño podría favorecer el carácter migratorio de los aditivos en una matriz de polietileno.

La nueva ruta de síntesis (Figura 4.15) conservaría los dos primeros pasos de modificación de galactosa, de modo que el producto **3** sería un precursor directo de la nueva familia de aditivos. A diferencia de las síntesis anteriores, la sustitución nucleofílica del p-toluensulfonilo de **3** tendría lugar con el metóxido del alcohol estearílico, preparado de igual forma que para el compuesto **7**. Tras su formación, el agregado inmediato del compuesto **3** formaría el **Aditivo 5 (A5)**, análogo de **A1**, pero sin el grupo triazol.

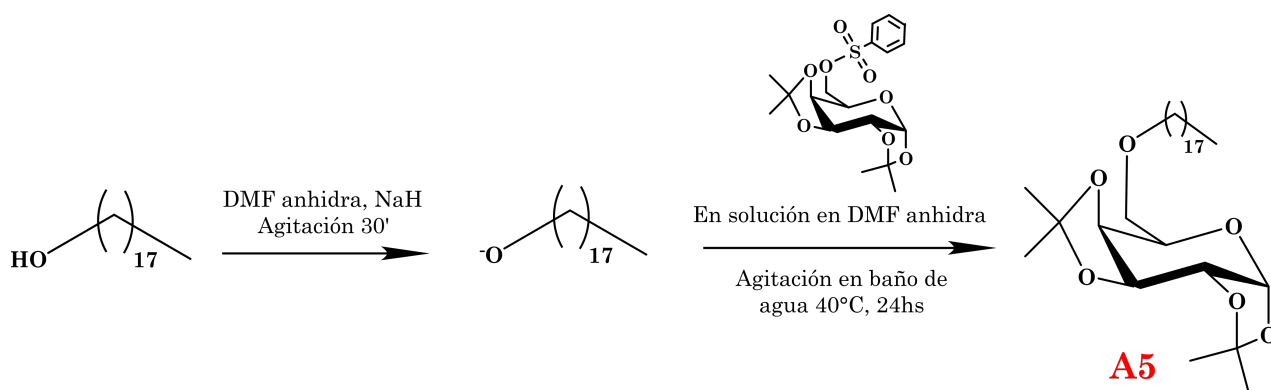


Figura 4.15. Síntesis de **A5** con el compuesto **3** preparado previamente. Tras la formación del metóxido (como se hiciera en la preparación del alquil-propargil éter), se haría un agregado gradual de **3** en solución de DMF anhidra. El alcóxido, nucleófilo fuerte, sustituye al p-toluensulfonilo en **3** para formar **A5**.

Posteriormente, la eficiente secuencia de hidrólisis y reducción sobre el azúcar (Figura 4.16), daría lugar a los Aditivos **A6** y **A7**, análogos respectivos de **A2** y **A3**. A diferencia de la familia de aditivos preparada por reacción CuAAC, esta vía es la única disponible para obtener los derivados más hidrofílicos de **A5**.

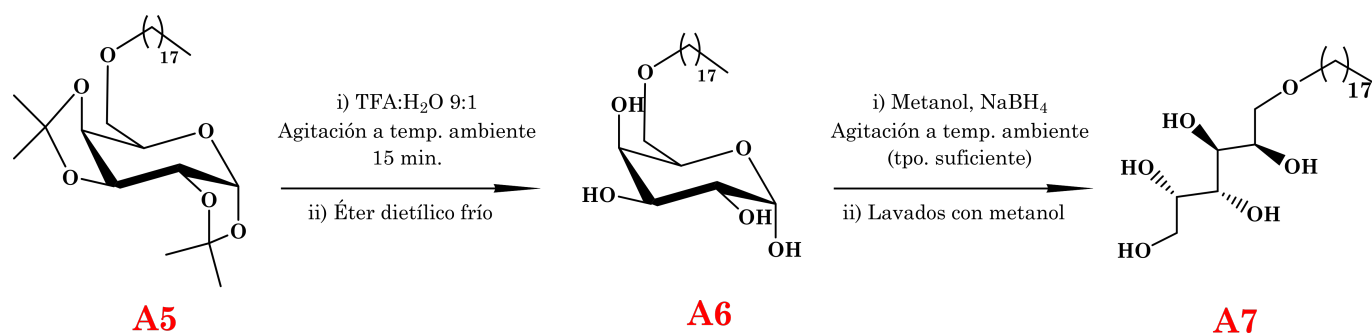


Figura 4.16. Vía única de preparación de **A6** y **A7**: secuencia de hidrólisis y reducción sobre el azúcar en **A5**. Los derivados hidrofílicos se obtendrían de forma rápida y limpia, análogamente a los aditivos **A2** y **A3**.

La preparación de estos nuevos aditivos se propone como una alternativa de continuidad del trabajo de tesis. El estudio de su desempeño como potenciales aditivos deslizantes o antiestáticos desde el punto de vista fisicoquímico, será complementario al realizado sobre los aditivos sintetizados, con la expectativa de que, la comparación de los resultados en función de las diferencias estructurales de las familias de aditivos enriquezca el campo de conocimiento sobre modificación de propiedades superficiales del polietileno por moléculas anfifílicas.

5. Caracterización

Los aditivos **A1** a **A4** fueron caracterizados a escala de laboratorio luego de su síntesis.

Dentro de la amplia variedad de técnicas de caracterización y análisis disponibles en química y fisicoquímica, las que se emplean con más frecuencia para moléculas orgánicas incluyen espectroscopías, espectrometrías, cromatografías [145] y análisis térmicos. La espectroscopía de infrarrojo se destaca por el aporte de información sobre grupos funcionales, que a menudo se complementa con la obtenida por espectroscopía Raman. Las vibraciones que pueden observarse por espectroscopía Raman son aquellas que inducen un cambio en la polarizabilidad de la molécula, que en general está asociado con un cambio en su forma espacial [146].

El grupo 1,2,3 triazol, al igual que otros grupos aromáticos, presenta señales intensas y características en un espectro Raman, debido a la gran polarizabilidad de su nube electrónica. Por el mismo motivo, las cadenas hidrocarbonadas de extensa longitud también pueden manifestarse en un espectro Raman, de modo que la técnica resultó adecuada para completar la caracterización de grupos funcionales tanto del polímero como de los compuestos **A1** a **A4**. Se obtuvieron espectros de infrarrojo (FTIR-IR) por Reflectancia

Total Atenuada (ATR) y Raman de polietileno y de los cuatro aditivos.

Para la descripción y elucidación estructural de moléculas orgánicas, se distinguen las técnicas de espectrometría de masas (MS) y resonancia magnética nuclear (RMN) de hidrógeno (^1H) y carbono y ^{13}C).

En los espectros de RMN, los desplazamientos químicos característicos de estos núcleos en diversos entornos químicos permiten una descripción completa de la estructura molecular de un compuesto. Esta información a menudo se confirma por MS, con propuestas de fragmentación molecular compatibles con el espectro obtenido. Ambas técnicas se emplearon únicamente para la caracterización de los aditivos **A1** a **A4**.

Desde otro punto de vista, mediante análisis termogravimétricos (TGA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC) se pueden obtener temperaturas características de procesos físicos de una muestra, como cristalización, fusión, o transición vítrea. Dependiendo de las condiciones empleadas, también es posible detectar diversas fases cristalinas o polimorfismo. En particular, la estabilidad térmica de una molécula orgánica como los compuestos aquí descritos, es una característica determinante para su potencial uso como aditivos en polímeros termoplásticos. Por este motivo, se realizaron los debidos análisis por TGA y DSC de los cuatro aditivos en forma individual, del polímero, y de mezclas de ellos con cada aditivo al 5%p/p.

En las secciones siguientes se detallan los resultados de cada técnica para PE y los aditivos **A1** a **A4**.

5.1. Caracterización de polietileno

El polímero analizado, provisto por Ampacet, fue DOWLEXTM IP-20, una resina de polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), de densidad 0,926 g/mL e índice de fluidez (MFI) de 20 g/10 min a 190 °C [147]. La Figura 5.1 muestra el espectro de infrarrojo por ATR de películas preparadas con esta resina. Las señales identificadas, y asignadas en la Tabla 5.1, se corresponden ampliamente con las reportadas por Jung y colaboradores [148]. Entre ellas se destaca la de 1376 cm⁻¹, que se debe a flexiones en movimiento de tijera del grupo metilo (–CH₃). Aunque esta señal es de baja intensidad por tratarse de una flexión, su presencia permite distinguir entre polietileno de alta densidad (HDPE) y de baja densidad (LLDPE y LDPE), debido a la diferencia en el número de grupos CH₃ presentes en cada uno. Los polietilenos de baja densidad que cuentan con ramificaciones (de corta longitud en LLDPE y mayor en LDPE), poseen mayor cantidad de grupos CH₃, en tanto que el HDPE presenta un número reducido de metilos terminales. En consecuencia, la intensidad de su señal es muy baja en comparación con la de los grupos metileno, por lo que no se manifiesta en el espectro de infrarrojo.

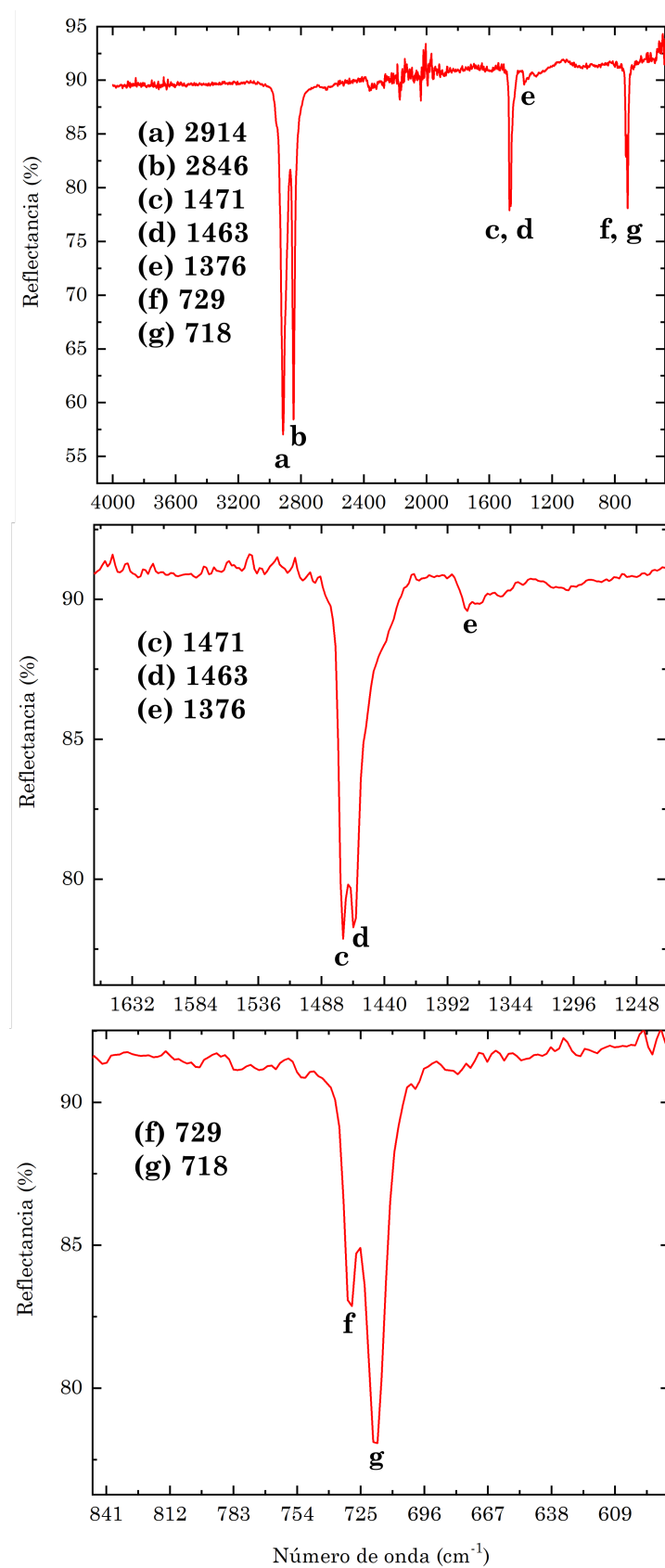


Figura 5.1. Espectro de infrarrojo de la película preparada con resina de LLDPE DOWLEXTM IP-20.

Tabla 5.1. Señales de infrarrojo de una película de LLDPE DOWLEXTM IP-20.

Señal	Número de onda (cm ⁻¹)	Asignación
a	2914	ν_{as} -CH ₂ -
b	2846	ν_s -CH ₂ -
c	1471	δ_s -CH ₂ -
d	1463	δ_s -CH ₂ -
e	1376	δ_s -CH ₃ -
f	729	δ_r -CH ₂ -
g	718	δ_r -CH ₂ -

ν_s : estiramiento simétrico; ν_{as} : estiramiento asimétrico; δ_s : flexión tipo "tijera"; δ_r : flexión de balance o *rocking*".

El espectro Raman de la misma película se muestra en la Figura 5.2, con señales claras que indican la identidad del polímero [149]. A 890 cm⁻¹ se observa una señal de baja intensidad atribuida al estiramiento del enlace -C-C- en el grupo -CH₃-, que, análogamente a la señal de 1376 cm⁻¹ descrita en el espectro de IR, discrimina entre polietilenos de alta y baja densidad. La asignación completa de las señales se encuentra en la Tabla 5.2.

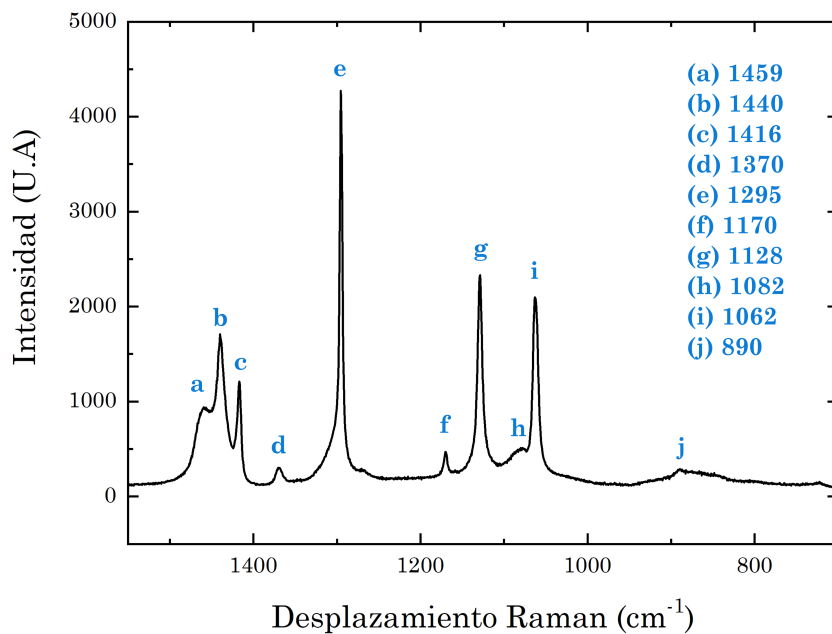


Figura 5.2. Espectro Raman del polímero DOWLEXTM IP-20. Las señales **a-j** se encuentran asignadas en la Tabla 5.2 de acuerdo a datos disponibles en bibliografía [149].

Tabla 5.2. Asignación de señales en el espectro Raman de películas del polímero DOWLEXTM IP-20.

Banda	Desplazamiento (cm^{-1})	Asignación
a	1459	δ_s -CH ₂ -
b	1440	δ_s -CH ₂ -
c	1416	δ_s -CH ₂ -
d	1369	δ_w -CH ₂ -
e	1295	δ_t -CH ₂ -
f	1170	δ_r -CH ₂ -
g	1128	ν -CH ₂ -
h	1082	ν -CH ₂ -
i	1062	ν -CH ₂ -
j	890	ν_r -CH ₂ -

δ_s : flexión tipo "tijera" (*scissoring*); δ_w : torsión fuera del plano en forma simétrica (*wagging*); δ_t : torsión fuera del plano en forma asimétrica (*twisting*); δ_r : flexión de balanceo (*rocking*); ν_r : estiramiento de enlaces C-C en ramificaciones.

En la Figura 5.3 se observan los termogramas del polietileno obtenidos por TGA y DSC. En el primero, el mínimo de la primera derivada (en verde), indicó una temperatura de descomposición del polímero de 459 °C, con una pérdida de alrededor del 67% de la masa. En bibliografía, polietilenos de baja densidad similares registran temperaturas de descomposición de entre 432 °C [150] y 491 °C [151]. A temperaturas menores, los múltiples mínimos de la curva verde se asocian a errores instrumentales, por lo que no ocurren procesos con pérdida de masa.

El análisis posterior por DSC a razón de 20 °C/min (Figura 5.3 b)) muestra que el polímero experimenta cristalización a la temperatura de 98,7 °C (T_c), y fusión a 122,7 °C (T_m). Estos valores resultan coherentes con los reportados para otros polietilenos de baja densidad lineal y obtenidos por DSC a igual velocidad de barrido. Ejemplos son los del grupo Enable 2010 de la compañía Exxon Mobil Co., que presentan temperaturas de cristalización y fusión de 103 °C y 115 °C, respectivamente, [152], y el polímero DFDA 7042 de la firma Jilin Petrolic (China), de MFI 1,9 g/10 min, donde $T_c = 100,59$ °C y $T_m = 124$ °C [153].

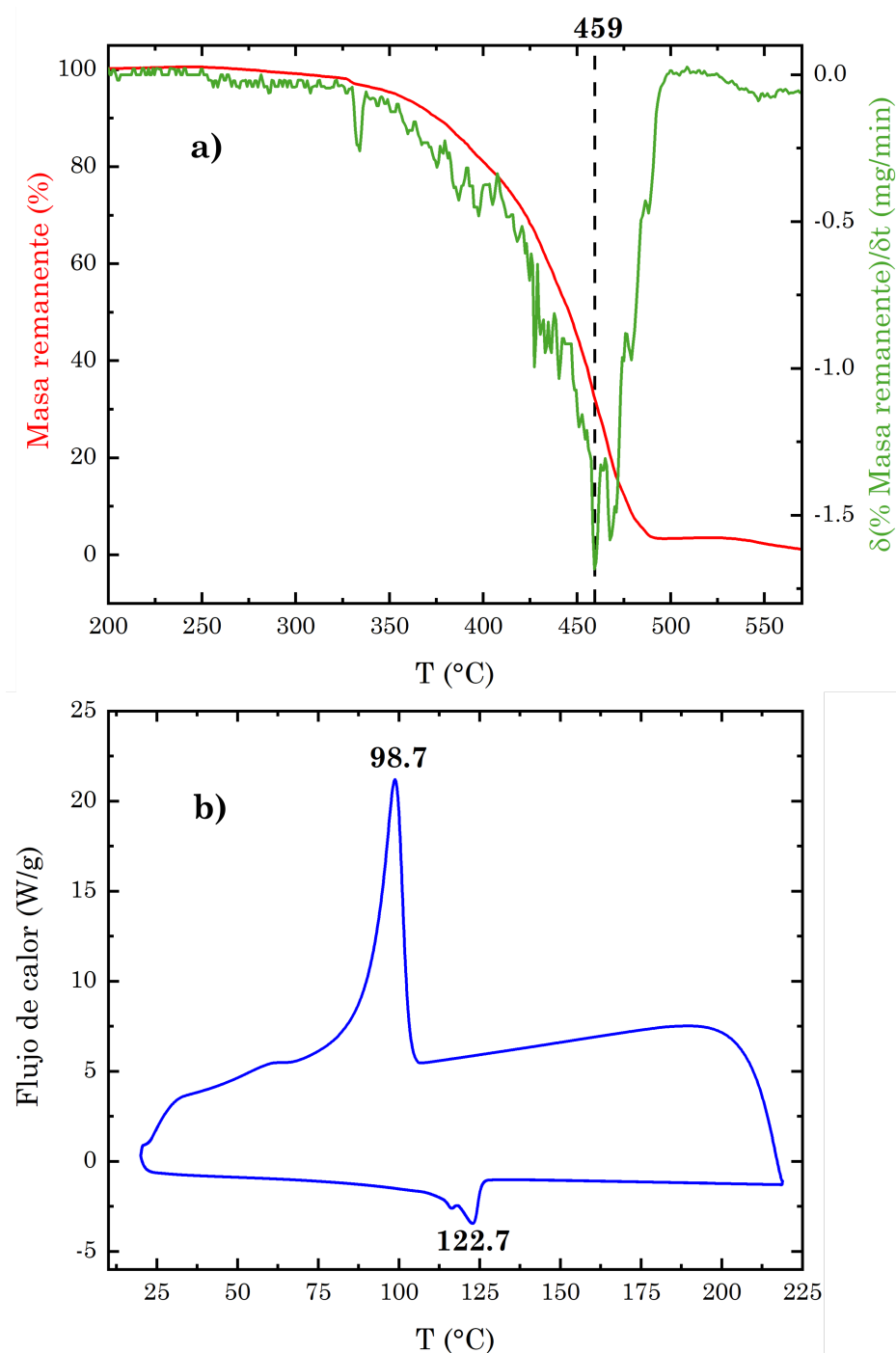


Figura 5.3. a) Termograma de TGA del polietileno. Se observa una única descomposición con pérdida de masa a 459 $^{\circ}\text{C}$. **b)** Termograma de DSC del polímero, obtenido a razón de 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Valores positivos de flujo de calor corresponden a fenómenos exotérmicos. A la temperatura de 98,7 $^{\circ}\text{C}$ se encuentra el máximo de un pico de cristalización, y a 122,7 $^{\circ}\text{C}$ se observa la fusión del polímero.

5.2. Caracterización de aditivos

Los resultados de caracterización de los cuatro aditivos se detallan agrupados por técnica.

5.2.1. Espectroscopía de infrarrojo por ATR

Se caracterizaron los productos finales de las síntesis, y también algunos de los compuestos precursores. Durante la síntesis de **A1**, se obtuvo el espectro de IR del compuesto **4** (1,2:3,4-di-*O*-isopropiliden- α -6-azida-6-deoxi-D-galactopiranososa), precursor de galactosa di-isopropiliden con el grupo azida en posición 6. Este espectro fue comparado con el de **A1** luego de la reacción CuAAC (Figura 5.4).

La señal característica del grupo azida alrededor de 2100 cm^{-1} presente en el espectro de **4**, no se observa tras la reacción de acoplamiento, en tanto que aparece una nueva señal en 1471 cm^{-1} , región típica de estiramientos en el plano de la unión C-H en el grupo triazol [154], [155]. En el espectro de **4** hay señales en la región $2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ debidas a los estiramientos simétricos y asimétricos de los grupos alifáticos isopropiliden. La intensidad de estas mismas señales es mucho mayor en el espectro de **A1** por la presencia de los numerosos grupos $\text{--CH}_2\text{--}$ de la cadena alifática. En ningún caso se obtuvieron señales de grupos alcohol, en concordancia con la protección de los grupos hidroxilo del monosacárido, que no se ve alterada durante la reacción CuAAC.

Estos datos coinciden con la identidad del precursor **4** y serían diagnósticos de la reacción de acoplamiento ocurrida.

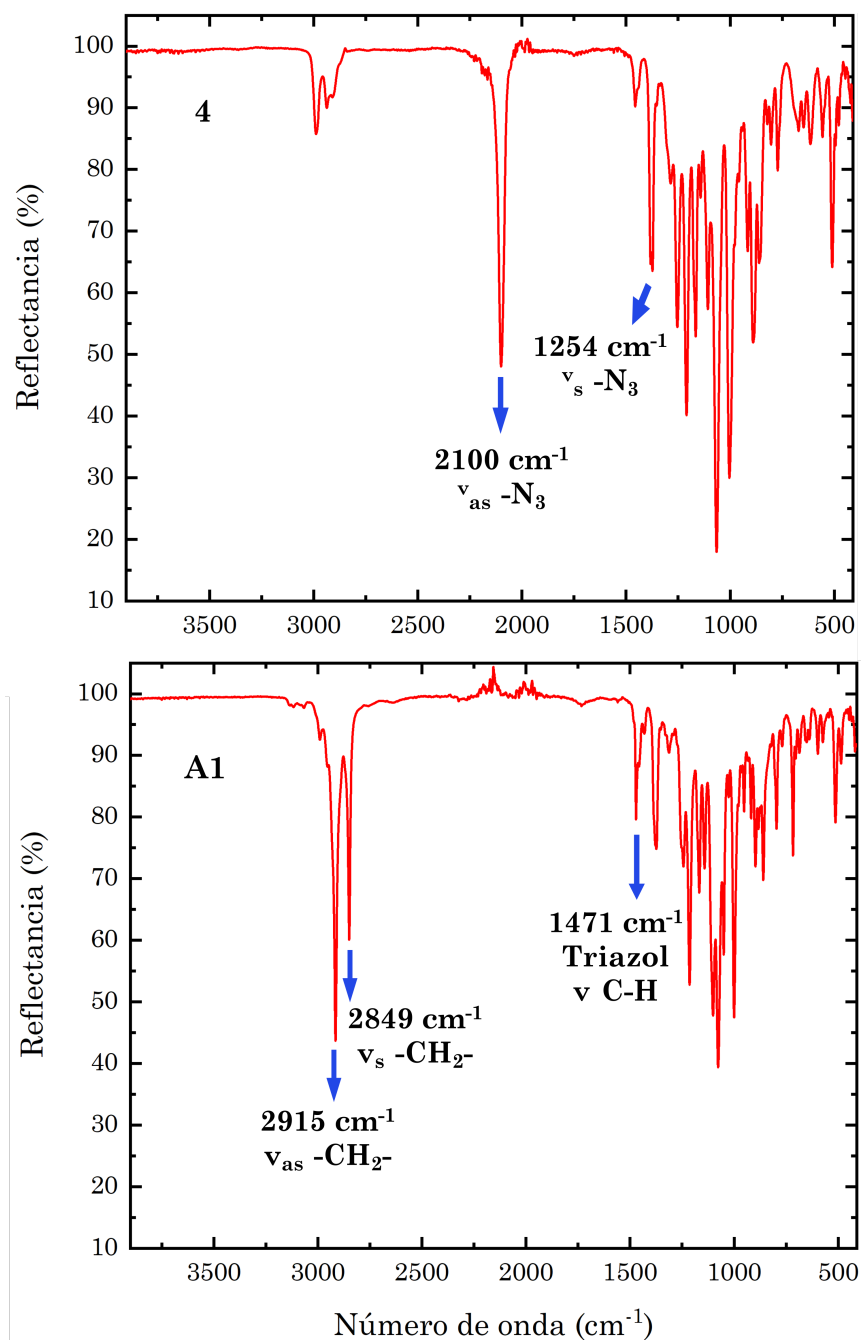


Figura 5.4. Espectros de infrarrojo del precursor azidado de A1, compuesto 4 (superior) y de A1 (inferior). La reacción CuAAC se manifiesta por la ausencia de la señal característica del grupo azida a 2100 cm⁻¹ en el espectro de A1, y la presencia de la señal del grupo triazol a 1471 cm⁻¹.

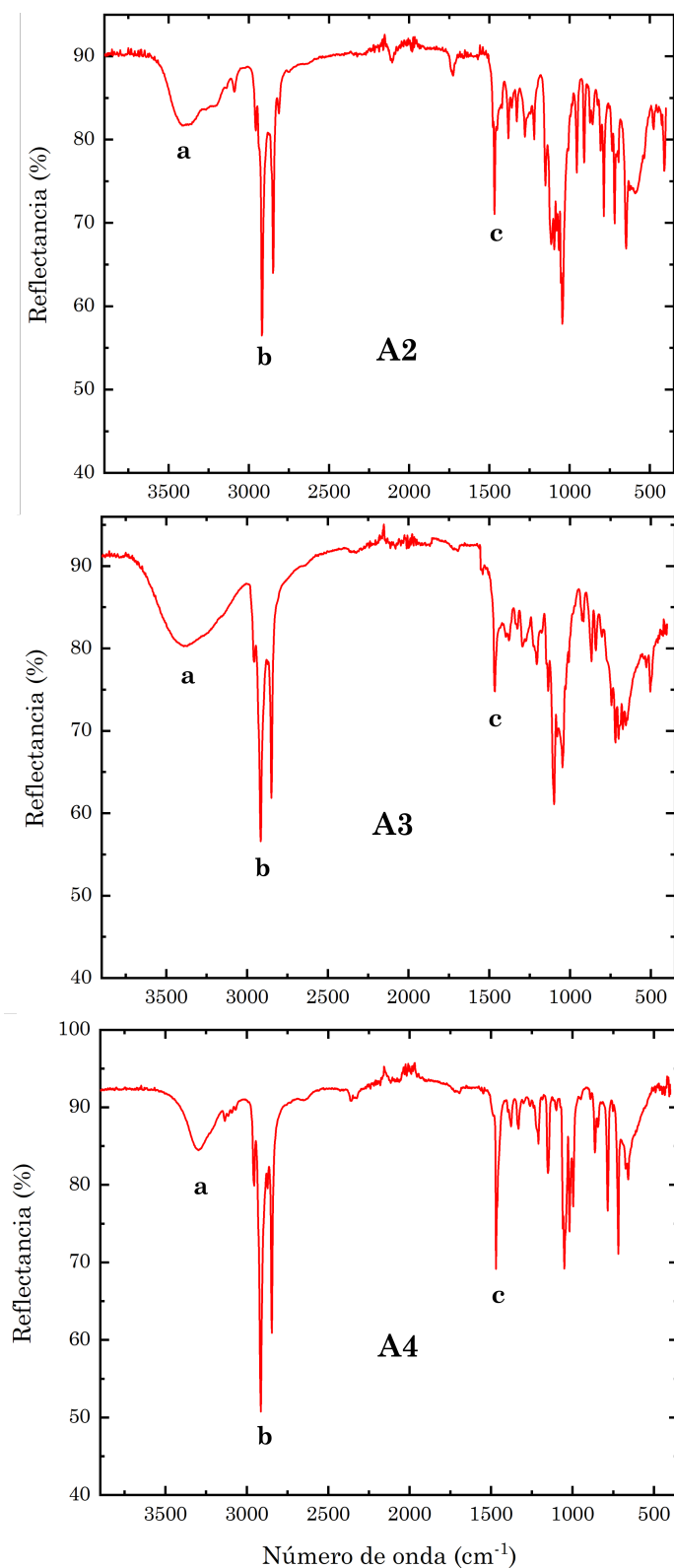


Figura 5.5. Espectros de infrarrojo de A2, A3, y A4. **a:** 3300-3400 cm⁻¹; señal típica de grupos alcohol, de mayor intensidad en los espectros de A2 y A3 por contener mayor cantidad de estos grupos; **b:** señales de estiramientos simétrico y asimétrico de grupos metileno en las cadenas alifáticas; **c:** señal de estiramiento fuera del plano del enlace C-H del grupo triazol.

Los espectros de infrarrojo de **A2**, **A3**, y **A4** se muestran en la Figura 5.5. A diferencia de **A1**, los demás aditivos presentan, además de las señales alifáticas y del grupo triazol, la banda ancha alrededor de $3300 - 3400\text{ cm}^{-1}$ debida a los grupos alcohol. Los tres tipos de señales constituyen el patrón común, por lo que sus espectros son muy similares. Se distingue levemente el espectro de **A4**, donde la señal del único grupo alcohol presente en la estructura molecular presenta menor intensidad que en los casos de **A2** y **A3**.

5.2.2. Espectroscopía Raman

La Figura 5.6 resume los espectros Raman de los cuatro aditivos en estado sólido, obtenidos a 532 nm (**A1**) y 405 nm (**A2** y **A4**).

El panel inferior izquierdo de la misma figura muestra las señales medidas para **A3** a 532 nm (en negro) y 405 nm (rojo). A diferencia de los demás aditivos, el espectro no pudo ser medido correctamente en ninguna condición, aun empleando baja potencia del láser incidente. A 532 nm se observan señales típicas de residuos carbonados como producto de la degradación de la molécula original, mientras que a 405 nm se obtuvo una línea de base debida a la fluorescencia del remanente de la muestra.

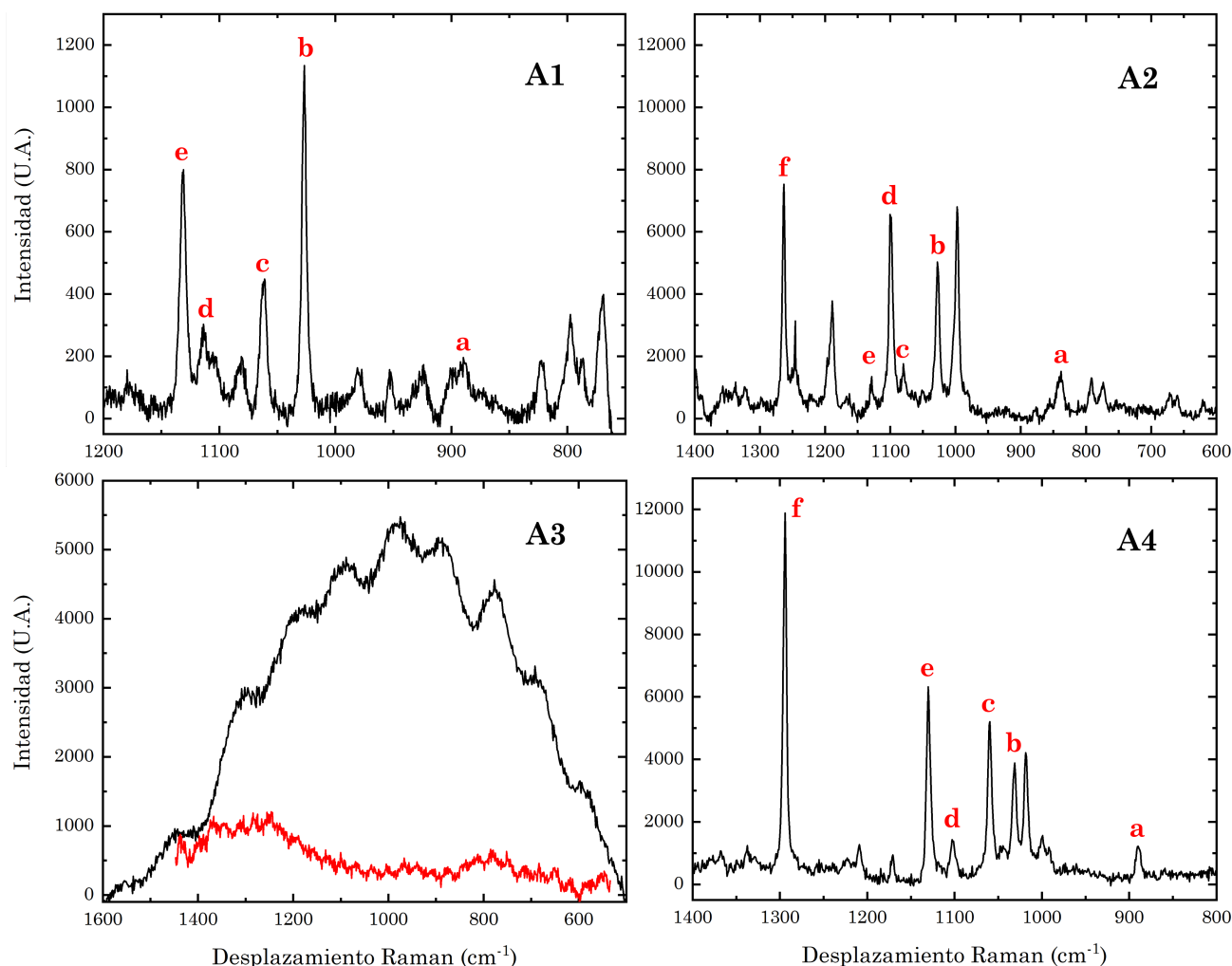


Figura 5.6. Espectros Raman de **A1** (532 nm), **A2**, **A4** (405 nm) y **A3** (532 nm y 405 nm). Las señales **a-e** se identificaron como comunes del grupo triazol y fueron asignadas de acuerdo a información disponible en literatura. Los desplazamientos exactos de las señales **a-f** para cada aditivo se detallan en la Tabla 5.3

Los resultados sugieren que **A3** no es estable térmicamente en las condiciones de medición, en las que la temperatura de la muestra puede alcanzar, en forma muy localizada (punto de incidencia del láser), los 200 °C. En este aditivo, la forma reducida de la galactosa (galactitol) es una cadena abierta con 6 grupos hidroxilo en carbonos vecinos, y puede ser responsable de la sensibilidad del compuesto a las reacciones de oxidación y degradación acontecidas con la temperatura, conocidas típicamente como "caramelización".

Para **A1**, **A2**, y **A4**, las señales **a**, **b**, **c**, **d**, y **e** fueron identificadas como comunes en los espectros Raman. Los desplazamientos específicos en cada espectro se indican en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Desplazamientos Raman (cm^{-1}) de las señales **a-f** en los espectros de **A1**, **A2**, y **A4**.

Señal	A1	A2	A4
a	890	873	889
b	1027	1031	1030
c	1061	1057	1059
d	1114	1101	1102
e	1130	1128	1130
f		1264	1294

De acuerdo a la información disponible en literatura para anillos de triazol no sustituidos, con átomos de hidrógeno en posiciones 1 y 2 (1H 1,2,3 triazol y 2H 1,2,3 triazol, respectivamente), las señales comunes fueron identificadas con modos normales del grupo triazol. La intensa señal alrededor de 1030cm^{-1} (señales **b**) se asocia con la reportada por Tireli y colaboradores [156] a 1000 cm^{-1} para un grupo 1,2,3 triazol 1,4 di-sustituido, atribuida en realidad a más de una vibración: el estiramiento del enlace N-N, la flexión en el plano del enlace CN-N, y posiblemente una flexión en el plano del enlace C-H del triazol. Próximo a 1060 cm^{-1} (señales **c**) se manifiesta el estiramiento del doble enlace N=N [157] y a 1130 cm^{-1} (señales **e**) otros estiramientos del anillo triazol [158].

Las señales **a**, alrededor de 890 cm^{-1} , se atribuyen a flexiones del anillo dentro del plano, y las señales **d**, alrededor de 1100 cm^{-1} , a estiramientos del anillo en el plano. En desplazamientos superiores a los 1250 cm^{-1} (señales **f** en los espectros de **A2** y **A4**) se pueden encontrar otras señales intensas debidas al grupo triazol [157], [158].

El espectro de **A1** fue obtenido sólo entre 750 cm^{-1} y 1250 cm^{-1} debido a que fue el único aditivo incorporado a películas de polietileno en el seno del polímero. Los detalles del proceso se detallan en el **Anexo C**. Debido a ello, aunque el espectro de **A1** se determinó con el compuesto en forma sólida (igual que con los demás aditivos), se hizo en forma paralela a la medición del espectro del polímero, por lo que se procuró obtenerlo en una ventana donde no se encontraran señales del polietileno. En la Figura 5.2 (espectro Raman de PE) se observa que la señal **e**, de gran intensidad, se encuentra a 1295 cm^{-1} , en superposición con la señal **f** identificada como común al grupo triazol en los espectros Raman de los aditivos. Por este motivo el espectro Raman de **A1** se obtuvo hasta los 1250 cm^{-1} .

5.2.3. Resonancia magnética nuclear

La Figura 5.7 muestra el espectro de ^1H -RMN 200 MHz de **A1** en CDCl_3 , y la Tabla 5.4 su respectiva asignación de señales. Entre las señales destacadas, se encuentran la del H unido al carbono anomérico (desplazamiento típico alrededor de 5 ppm), y la del único H del anillo triazol, que se observa como un singulete con un desplazamiento de 7,70 ppm, característico de hidrógenos en grupos aromáticos.

5.2 Caracterización de aditivos

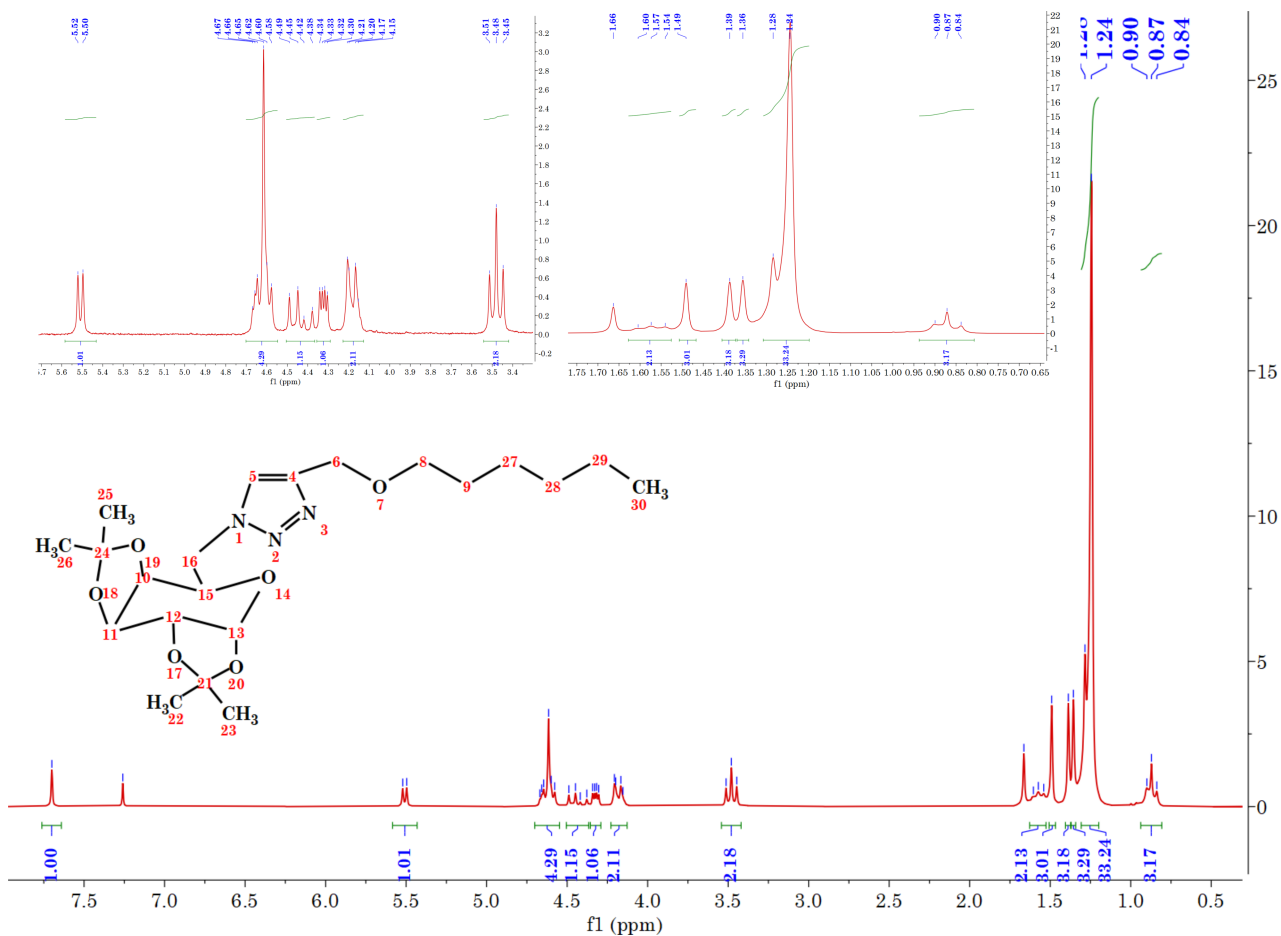


Figura 5.7. Espectro de ^1H -RMN de **A1** en CDCl_3 . Se destacan las señales a 5,5 ppm debida al H del carbono anomérico del azúcar, y a 7,7 ppm, asociada al único átomo de H en el anillo triazol di-sustituido.

Señales análogas fueron obtenidas para los demás aditivos, cuyos espectros de ^1H -RMN se encuentran en el **Anexo B**. No obstante, es relevante mencionar que el espectro de **A3** presentó muy baja resolución y señales poco intensas, debido a la escasa solubilidad del compuesto en diversos solventes y mezclas de ellos que fueron previamente ensayados. Esta particularidad, junto a la sensibilidad térmica detectada durante la caracterización por espectroscopía Raman, distinguen a **A3** en la serie de compuestos análogos basados en galactosa.

En el **Anexo B** también se incluyen los espectros de ^{13}C -RMN de los aditivos **A2**,

A3 y A4.

Tabla 5.4. Asignación de señales del espectro ^1H -RMN de A1.

Asignación ^1H -RMN	δ (ppm)	Multiplicidad	Constantes de acoplamiento (Hz)	Integración
13	5,5	d	$J_{13,12} = 4$	1H
12	4,18	dd	No resuelto	1H
11	4,18	dd	No resuelto	1H
10	4,32	dd	$J_{10,11} = 2$ $J_{10,15} = 4$	1H
15	4,58 - 4,67	ddd	No resuelto	1H
16	4,43	dd	$J_{16,16'} = 14$; $J_{16,15} = J_{16',15} = 8$	1H
16'	4,61	dd	No resuelto	1H
5	7,70	s		1H
6	4,62	s		2H
8	3,48	t	$J_{8,9} = 6$	2H
9	1,57	q	No resuelto	2H
27, 28, 29	1,29	s_a		30H
30	0,87	t	$J_{30,29} = 6$	3H
22*	1,49	s		3H
23*	1,39	s		3H
25*	1,36	s		3H
26*	1,28	s		3H

*No corresponde a una asignación certera, sólo se identifican las señales con los grupos isopropiliden por tratarse de singuletes con desplazamientos químicos característicos de hidrógenos alifáticos.

5.2.4. Espectrometría de masa

El análisis de los cuatro aditivos por ESI-MS en presencia de ácido fórmico (modo positivo) se observa en la Figura 5.8.

A1 (Figura 5.8 a)) posee un peso molecular isotópico de 593,8547 g/mol. La señal de $m/z = 594,98$ corresponde al aducto $[A1 + H]^+$, y aquella de $m/z = 595,98$ al mismo aducto de **A1** con una variación isotópica de ^{13}C , ^{17}O , y/o ^{15}N .

Se observan señales análogas para **A2** (513,7240 g/mol), **A3** (515,7240 g/mol), y **A4** (351,5804 g/mol).

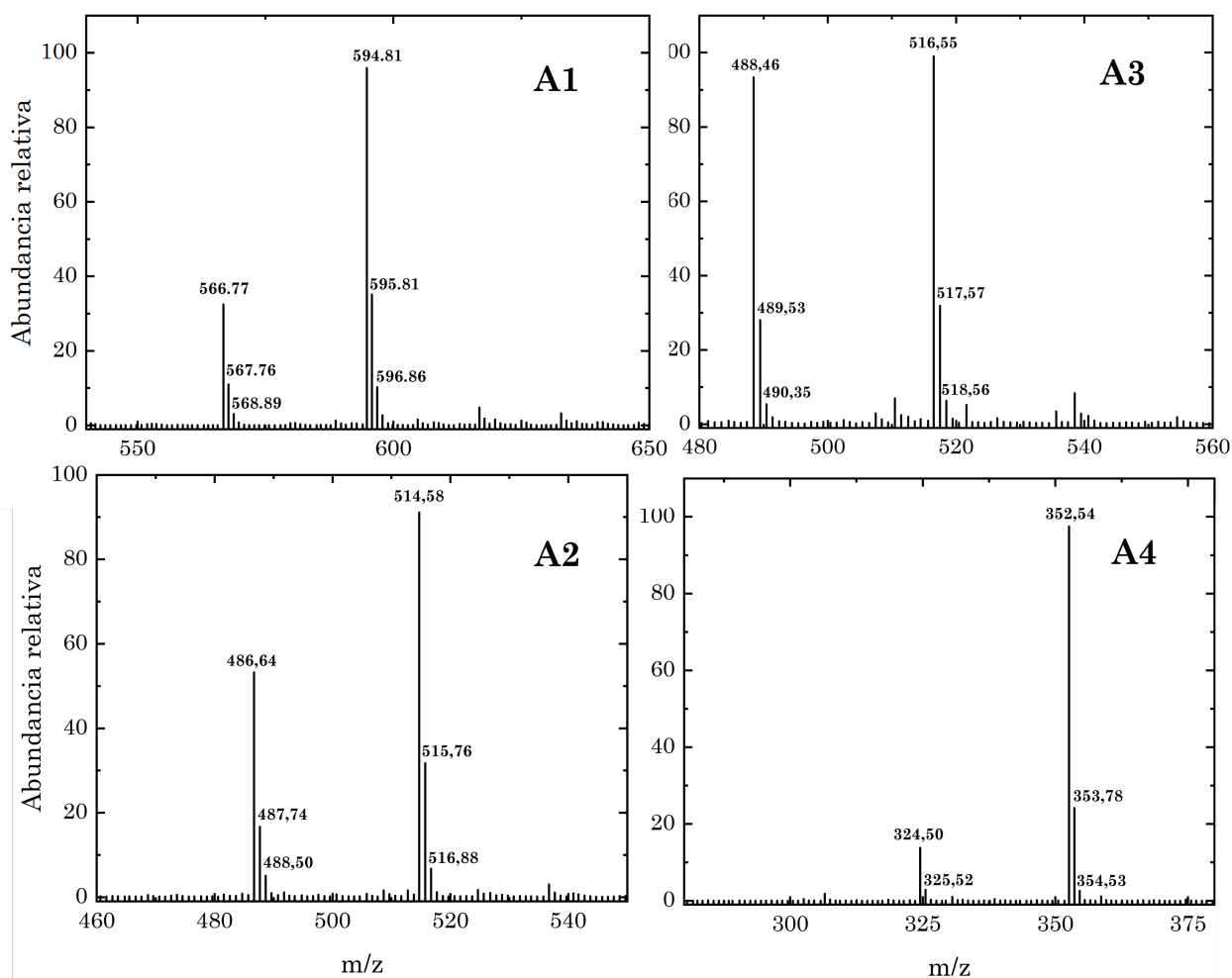


Figura 5.8. Espectros de masas de los cuatro aditivos obtenidos por ESI en modo positivo (aductos $[M+H]^+$). En todos los casos se observan los iones pseudo-moleculares de $m/z = 594,81$ (**A1**), $m/z = 514,58$ (**A2**), $m/z = 516,55$ (**A3**), y $m/z = 352,54$ (**A4**), y sus correspondientes aductos debidos a la variación isotópica de ^{13}C , ^{17}O , y/o ^{15}N . Además, en cada espectro hay señales debidas a los compuestos análogos con una cadena hidrocarbonada de 16 átomos de carbono como consecuencia de la impureza de alcohol cetílico en el reactivo comercial de alcohol estearílico. De igual modo que antes se observan los aductos debidos a la variación isotópica para dichas señales.

En el espectro de **A1**, las señales de $m/z = 594,98$ y de $m/z = 566,77$ presentan una diferencia de 28 unidades de masa entre ellas. Tras analizar los resultados, se determinó que dichas señales no corresponden a un ion pseudo-molecular y un fragmento de él, sino a dos iones pseudo-moleculares distintos, y se debe a la co-existencia de **A1** con un compuesto muy similar.

El alcohol estearílico comercial (1-octadecanol) contiene su análogo de 16 átomos de carbono, (alcohol cetílico o 1-hexadecanol) como impureza [159]. Como consecuencia, los productos de la síntesis de los cuatro aditivos incluyen los compuestos análogos cuya porción hidrofóbica posee 16 átomos de carbono. La diferencia resulta indetectable por c.c.d y los compuestos tampoco se separan durante la purificación por columna de cromatografía. Inclusive, el propio alcohol estearílico presentó una única mancha en las c.c.d. ensayadas con sistemas de al menos tres composiciones diferentes de ciclohexano/acetona y dos composiciones de la mezcla tolueno/etanol. No fue posible obtener el espectro de masa del alcohol en ninguna de las condiciones ensayadas, por lo que no fue posible determinar la proporción de los dos alcoholes en el reactivo original.

La espectrometría de masas resultó la primera técnica con la que se detectó el efecto de la impureza de alcohol cetílico en los aditivos. La explicación es consistente no sólo con la diferencia en unidades de masa mencionada, sino también con el hecho de que el patrón de señales con tal diferencia de masa se observa también en los espectros de **A2**, **A3** y **A4**.

Adicionalmente, el resultado de un análisis por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) de **A1** (que se detalla en el **Anexo C**), evidenció la existencia de dos compuestos en la muestra del aditivo, con tiempos de retención diferentes.

5.2.5. Análisis térmicos: TGA y DSC

Aditivos

La Figura 5.9 reúne los termogramas obtenidos por ambas técnicas para los cuatro aditivos. Los resultados de TGA se muestran en los gráficos de la izquierda, como porcentaje de pérdida de masa (rojo), y su derivada primera con respecto al tiempo (verde) en función de la temperatura. El mínimo de las primeras derivadas coincide con el punto de inflexión del termograma, e indica las temperaturas a las que se registran eventos térmicos con pérdida de masa. Estas temperaturas se encuentran señaladas con líneas punteadas verticales.

Los gráficos de la derecha en la misma figura son los termogramas de DSC de cada aditivo. En el eje de ordenadas, flujos de calor más positivos corresponden a procesos exotérmicos, y flujos de calor negativos a procesos endotérmicos.

En el caso de **A1**, se observó una temperatura de descomposición de 368 °C, con una pérdida de masa de alrededor del 67%. No se registraron pérdidas de masa adicionales, y la muestra no contenía solvente residual ni agua. La temperatura de descomposición encontrada es ampliamente superior a la temperatura de extrusión del polietileno durante su procesamiento industrial, de entre 180 °C y 200 °C. Este resultado sugiere que **A1** puede incorporarse al polímero por métodos extrusivos sin descomponerse.

El análisis por DSC del segundo calentamiento revela otras características de **A1**. Alrededor de los 37 °C (línea vertical discontinua en el termograma), un leve descenso del flujo de calor pone de manifiesto un proceso endotérmico, que posiblemente sea la fusión de una fase cristalina inicial. Esta fase sería más favorable desde el punto de vista

cinético, y es la que adquiere **A1** luego de su síntesis. De acuerdo con los resultados de espectrometría de masa, la fase cristalina mencionada contendría tanto **A1** como su análogo de 16 átomos de carbono.

Cuando se funde, las moléculas de los dos aditivos encuentran la libertad conformational necesaria para ubicarse en una fase cristalina termodinámicamente más estable. Ello corresponde a la banda de flujo de calor positivo que se observa inmediatamente luego de la fusión, a 54 °C. Desde esa conformación cristalina, el sólido en conjunto presenta fusión. La presencia de dos mínimos a 65 °C y 70 °C puede deberse a la fusión diferenciada del compuesto con 16 átomos de carbono y **A1**, o a la existencia de dos fases cristalinas como el polimorfismo que se observa en cristales líquidos. Para verificar si efectivamente el sólido con los dos compuestos presenta dicha característica, serían necesarios ensayos adicionales de microscopía óptica con luz polarizada y variación de temperatura.

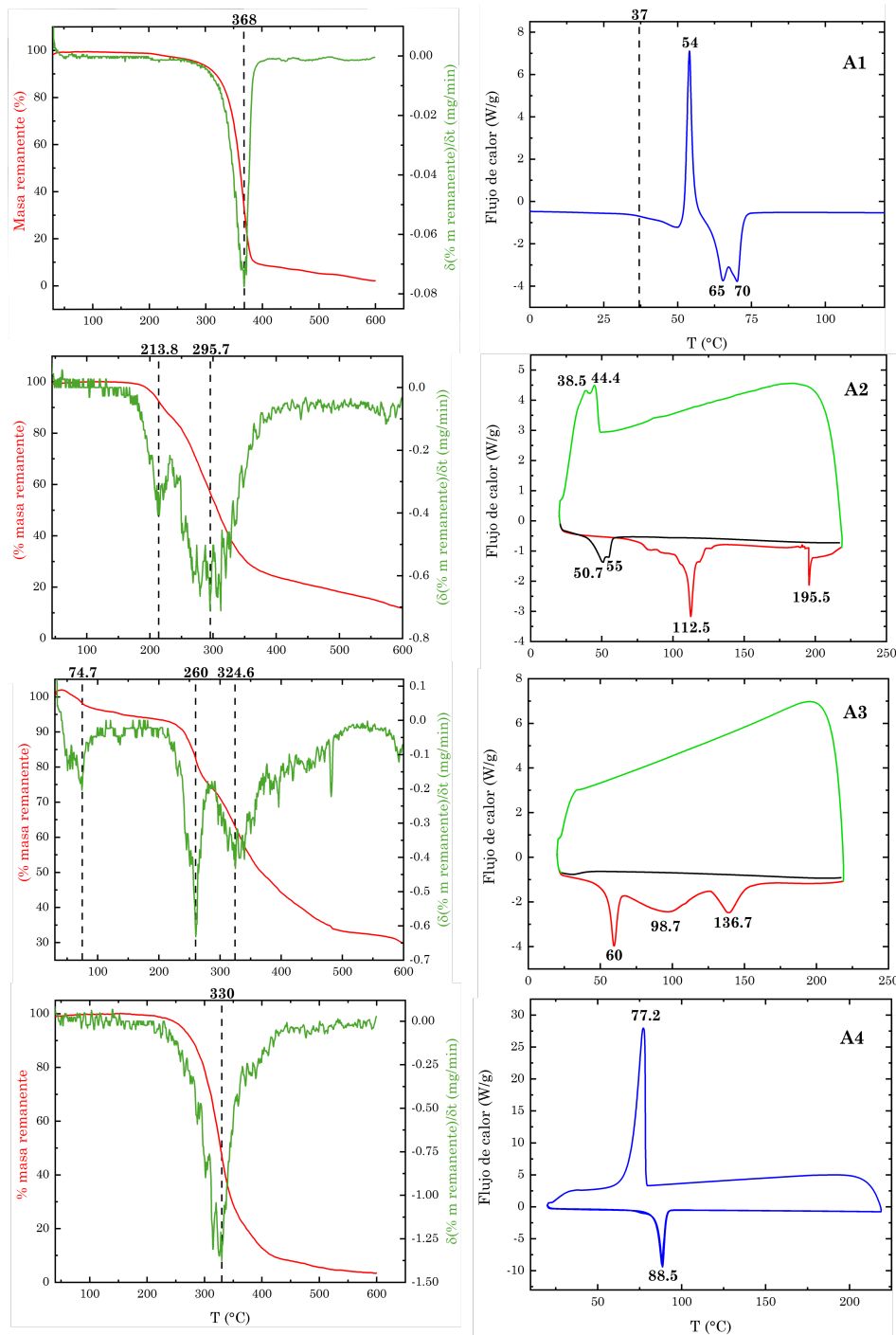


Figura 5.9. A la izquierda: termogramas de TGA de los cuatro aditivos (rojo) y gráfico de su primera derivada (verde), ambos como función de la temperatura. Las líneas punteadas señalan las temperaturas donde el termograma presenta un cambio de pendiente o punto de inflexión, correspondiente a un evento térmico con pérdida parcial de masa. A la derecha: termogramas de DSC respectivos. Valores de flujo de calor positivos se asocian con procesos exotérmicos, y aquellos negativos, con procesos endotérmicos.

Alternativamente, se puede repetir el análisis por DSC con condiciones instrumen-

tales diferentes (por ejemplo con una velocidad de barrido menor) para comprobar si se reproducen las bandas endotérmica y exotérmica discutidas.

El punto de fusión de **A1** fue determinado también por un método manual, en un equipo de punto de fusión capilar Uni-Melt 6406K. Se observó fusión en el rango de 69 °C – 71 °C, en buena concordancia con el mínimo a 70 °C encontrado por DSC. Dicha temperatura fue identificada como la de fusión de **A1** puro.

En los termogramas por DSC de los demás aditivos (que se analizan con detalle en los párrafos siguientes), no se encontraron señales que sugieran la manifestación de los compuestos análogos con menor longitud de cadena carbonada. Es posible que la técnica permita distinguir los dos compuestos únicamente en el caso de **A1**, o bien que en la mayoría de los casos los compuestos se comporten prácticamente como un puro, como ocurrió en los análisis por c.c.d y en la purificación por cromatografía en columna.

Por simplicidad, los termogramas fueron interpretados como si se tratara de compuestos puros.

En similitud con los termogramas de **A1**, **A4** presenta un único proceso con pérdida de masa a la temperatura de 330 °C. Su manipulación en extrusora junto al polietileno es viable. El termograma de DSC, en cambio, muestra la existencia de una única fase cristalina formada a 77,2 °C, que presentaría fusión a 88,5 °C.

Los aditivos **A2** y **A3**, en contraste con **A1** y **A4**, exhiben termogramas más complejos.

Para **A2**, mediante TGA se registran dos eventos térmicos con pérdida de masa, a 213,8 °C y 295,7 °C, respectivamente. En el segundo caso se pierde entre el 35% y el 40% de la masa inicial de muestra. El termograma de DSC fue realizado hasta 220 °C, y en la

Figura 5.9 se distinguen las tres etapas del proceso: en rojo el primer calentamiento, en verde claro el enfriamiento, y en negro el segundo calentamiento. Típicamente, el primer calentamiento reacondiciona térmicamente a la muestra previo a su análisis. Sin embargo, la descomposición de **A2** observada a 213,8 °C mediante TGA genera otros compuestos, de modo que el primer calentamiento es la única información disponible de **A2** como tal. En esta etapa se observan dos mínimos a 112,5 °C y 195,5 °C. Puede tratarse en ambos casos de descomposiciones sin pérdida de masa (motivo por el que no se observan mínimos en la primera derivada del termograma por TGA), o bien uno de ellos corresponde a la fusión de **A2**. A diferencia de **A1**, con el método manual de determinación de punto de fusión, en **A2** se observaron cambios de color y textura alrededor de los 120 °C, pero la muestra permanecía en estado sólido. A temperaturas mayores no se observó un cambio de fase apreciable, sino cambios que sugerían la descomposición del sólido por reacciones de oxidación y descomposición, conocidas comúnmente como "de caramelización". Por este motivo no fue posible determinar la temperatura de fusión real del aditivo.

Superados los 213,8 °C, el proceso exotérmico observado durante el enfriamiento corresponde a la cristalización de una o más moléculas distintas de **A2**, productos de su descomposición. La banda de cristalización posee dos máximos, y se observan dos mínimos a 50,7 °C y 55 °C durante el segundo calentamiento, atribuibles a la fusión de las fases cristalinas formadas previamente.

Ocurre algo similar con **A3**, pero su primera descomposición se observa, mediante TGA, a 74,5 °C. Los mínimos observados durante el primer calentamiento (a 60 °C, 98,7 °C y 136,7 °C) pueden deberse a procesos endotérmicos sin pérdida de masa. De entre ellos, el de 60 °C es el único que se observa a menor temperatura que la de la primera

descomposición de **A3** (74,5 °C). La fusión del aditivo podría tener lugar a 60 °C, pero no es posible asignar la señal unívocamente a este proceso.

La curva de enfriamiento de **A3** no manifiesta fenómenos exotérmicos como una cristalización, y tampoco se observan mínimos durante el segundo calentamiento. El aditivo parece degradarse progresivamente, y los productos no forman fases cristalinas.

Los resultados de los análisis térmicos de **A3** son consistentes con los obtenidos por espectroscopía Raman. La temperatura que alcanza la muestra en el punto de incidencia del láser supera a la de la primera descomposición con pérdida de masa de **A3**, y anula la posibilidad de obtener el espectro Raman del compuesto original.

A partir del conjunto de resultados, se decidió estudiar con más detalle la estabilidad térmica de **A3**. El interés particular por este aditivo se debe a las propiedades observadas en películas de polietileno que lo destacan con respecto a los demás, y serán presentadas y discutidas en los capítulos siguientes.

Primeramente se procedió a determinar el punto de fusión de **A3** en el equipo Uni-Melt 6406K como se hiciera con **A1**. La Figura 5.10 muestra una secuencia de fotografías tomadas durante la medición. Inicialmente el aditivo es un sólido blanco en forma de láminas pequeñas (Figura 5.10 a)). El calentamiento se hizo hasta la misma temperatura alcanzada en el análisis por DSC (220 °C).

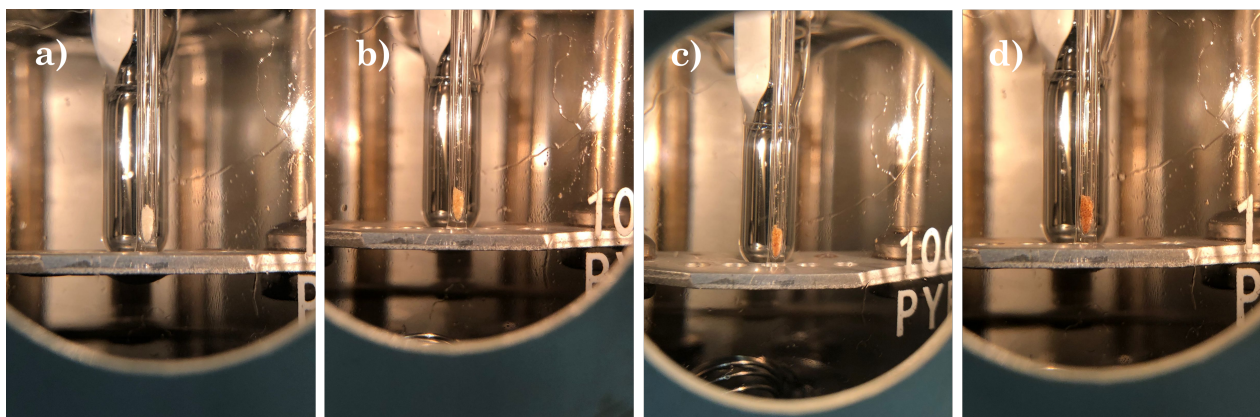


Figura 5.10. Secuencia de fotografías tomadas durante la medición de punto de fusión de A3 en el equipo Uni-Melt 6406K. **a)** Estado inicial a la temperatura de $T = 31\text{ }^{\circ}\text{C}$. El sólido es blanco y de aspecto laminar. **b)** A $T \sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observó una coloración anaranjada/parda, debida a las reacciones de oxidación y degradación típica en hidratos de carbono ("caramelización"). **c)** $T \sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$: el pardeamiento se intensificó. **d)** $T \sim 220\text{ }^{\circ}\text{C}$: la coloración anaranjada alcanzó mayor intensidad y se dio por finalizada la medición.

La muestra inició a $31\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se elevó la temperatura a razón de $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Alrededor de los $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ el sólido comenzó a verse ligeramente más translúcido y compacto, pero sin señales de cambio de fase. A partir de los $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ se aceleró el calentamiento a $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. El cambio más claro se observó a los $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, cuando el sólido comenzó a adquirir una coloración parda típicamente debida a las reacciones de "caramelización" (Figura 5.10 b)). Dicha temperatura se consideró como valor umbral de la estabilidad de A3. La coloración parda se intensificó alrededor de los $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, y la medición finalizó en $220\text{ }^{\circ}\text{C}$. El aspecto final de la muestra se observa en la Figura 5.10 d) (color anaranjado intenso).

En función de los resultados anteriores, se decidió repetir el análisis por DSC de A3 con una modificación en el programa de temperaturas: un primer calentamiento hasta $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, seguido del enfriamiento habitual y un segundo calentamiento hasta $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ (como en el primer caso mostrado en la Figura 5.9). La determinación se realizó en el laboratorio de Ampacet, y con las mismas condiciones se obtuvieron los termogramas de dos aditivos antiestáticos de uso comercial en polietileno, ASC1 y ASC2. Los termogra-

mas se muestran en la Figura 5.11. En todos ellos los flujos de calor de mayor magnitud corresponden a procesos endotérmicos (análogamente a las señales de flujo de calor negativo de la Figura 5.9), y los de menor magnitud a procesos exotérmicos (señales positivas en la Figura 5.9). El código de colores de las etapas de calentamiento y enfriamiento es el mismo que en la Figura 5.9. En el caso de **A3**, por claridad visual sólo se muestran las curvas de enfriamiento y segundo calentamiento.

Los termogramas de los aditivos comerciales (Figura 5.11 b) y c)) presentan gran similitud con el de **A4**, en tanto sólo se observa un proceso exotérmico durante el enfriamiento (curva en verde), que se corresponde con uno endotérmico durante el segundo calentamiento (curva en negro). No se observan eventos térmicos a temperaturas superiores a los 70 °C para ninguno de los dos aditivos, por lo que su incorporación a polietileno por métodos extrusivos puede realizarse sin riesgo de descomposición.

En el caso de **A3** (Figura 5.11 a)), a diferencia del termograma original de la Figura 5.9, se observan dos procesos exotérmicos a 129 °C y 36 °C durante el enfriamiento (curva en verde), que se corresponderían con dos eventos endotérmicos registrados en el segundo calentamiento antes de los 150 °C, (a 45 °C y 132 °C). En base al termograma por TGA mostrado en la Figura 5.9, estos eventos térmicos no implican pérdida de masa. Además se registró un tercer evento térmico a $T = 172$ °C, temperatura cercana a la que se observó la coloración parda durante la determinación de punto de fusión.

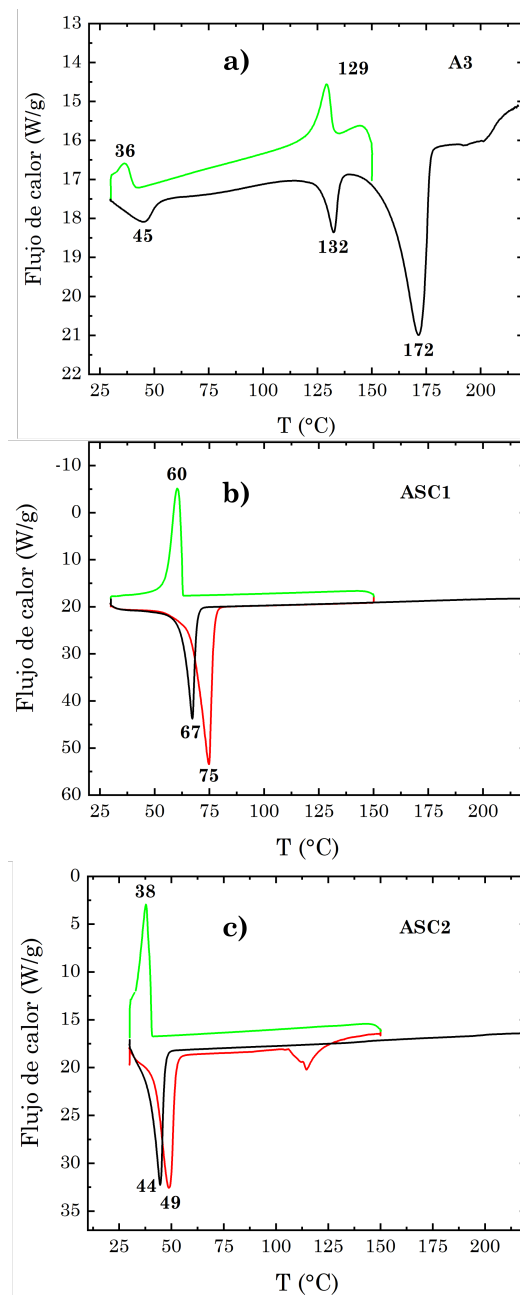


Figura 5.11. Termogramas por DSC obtenidos con el primer calentamiento hasta 150 °C (curvas en rojo), enfriamiento (curvas en verde), y segundo calentamiento hasta 220 °C (curvas en negro). **a) A3.** A diferencia del primer termograma obtenido, en este caso se observan eventos exotérmicos durante el enfriamiento, que junto a los resultados de la determinación de punto de fusión sugieren que el aditivo conservaría su identidad por debajo de los 150 °C. Para mayor claridad visual, la curva del primer calentamiento no se muestra en el termograma. **b)** Termograma de un aditivo antiestático de uso comercial para polietileno, identificado como ASC1. Un único evento exotérmico durante el enfriamiento, alrededor de 60 °C, se corresponde con un proceso endotérmico a 67 °C durante el segundo calentamiento. A temperaturas superiores no se registran otros eventos térmicos. La estabilidad térmica de este aditivo no se vería comprometida durante su incorporación a polietileno por método extrusivo. **c)** Termograma de un segundo aditivo antiestático comercial, ASC2. Los resultados son análogos a los de ASC1.

En su conjunto, los resultados del análisis de estabilidad térmica de **A3** sugieren que el aditivo conservaría la identidad por debajo de los 150 °C. Sin embargo, es posible que el proceso a $T = 172\text{ °C}$ se vincule con la observación de pardeamiento a 180 °C. La información indica que la estabilidad térmica del aditivo se ubica en el límite de temperatura de trabajo de una extrusora industrial (180 - 200 °C).

Mezclas al 5%p/p en PE

En la industria plástica, una proporción frecuente en la que se agregan aditivos a un lote de polímero es del orden del 5% p/p. Por tal motivo se prepararon las mezclas físicas de los aditivos **A1** a **A4** con PE, y se estudió su estabilidad térmica. Los termogramas de TGA y DSC de estas mezclas físicas se observan en la Figura 5.12.

Con **A1** la mezcla presentó una temperatura de descomposición de 480 °C, en tanto que para el polímero se observó descomposición a 459 °C. A raíz de este resultado, se contempló la posibilidad de que **A1** incremente la estabilidad de la resina polimérica y se comporte como aditivo antioxidante.

Para comprobarlo, en Ampacet se hicieron ensayos de la mezcla física al 5% p/p por calorimetría diferencial de barrido en presencia de oxígeno. La técnica también se conoce como tiempo de inducción de oxígeno, OIT por sus siglas en inglés (ISO 11357-6:2018 [160]). Sus resultados confirmaron que **A1** no presentó actividad antioxidante, y el ensayo no fue realizado con los demás aditivos.

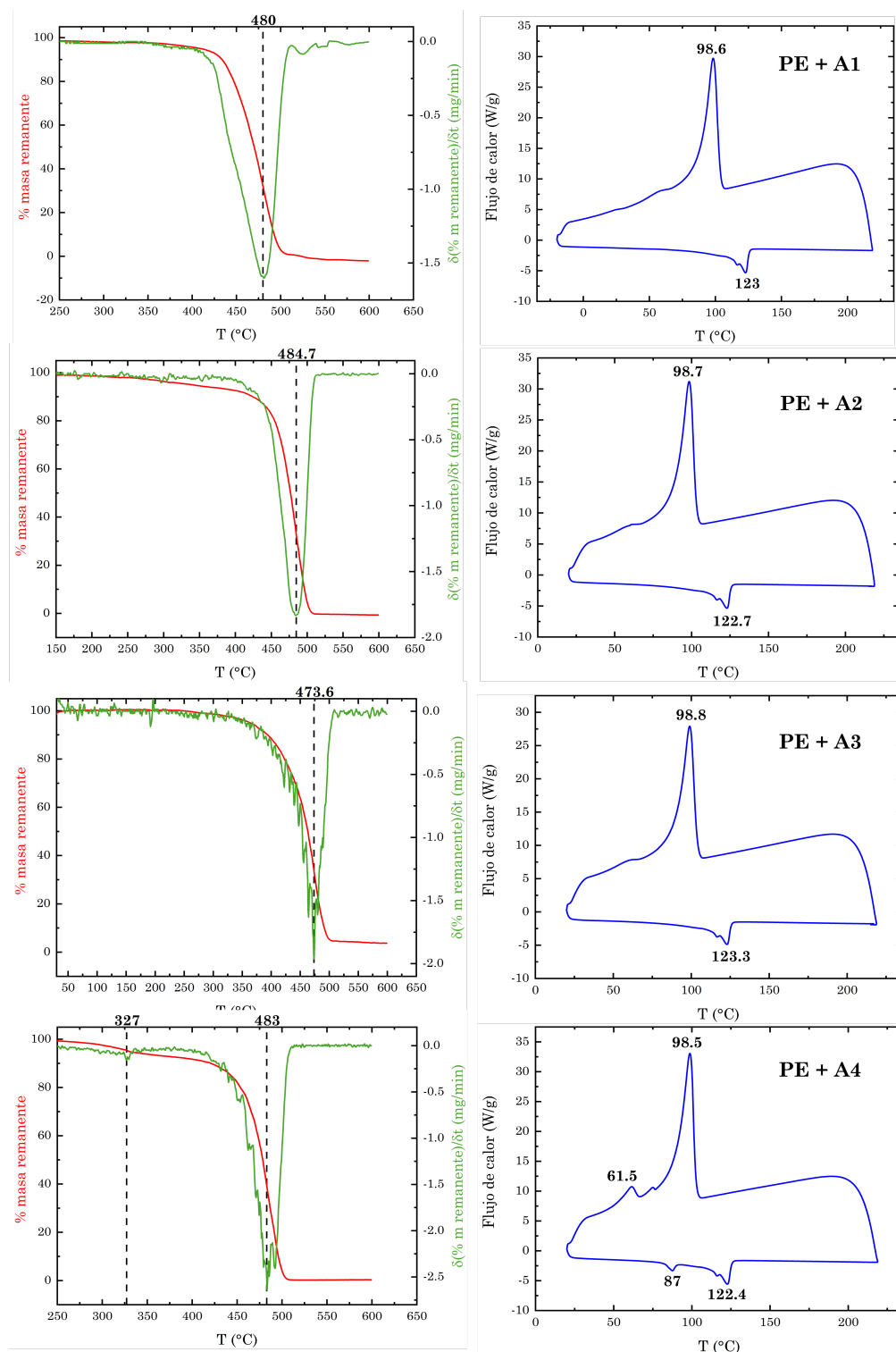


Figura 5.12. Termogramas de TGA (izquierda) y DSC (derecha) de las mezclas físicas de aditivos con polietileno al 5%p/p. Las líneas discontinuas señalan las temperaturas donde el termograma de TGA presenta un cambio de pendiente o punto de inflexión, correspondiente a un evento térmico con pérdida parcial de masa. En los termogramas de DSC, valores de flujo de calor positivos se asocian con procesos exotérmicos, y aquellos negativos, con procesos endotérmicos.

No obstante, se destaca que con los cuatro aditivos las mezclas al 5% p/p, las temperaturas de descomposición resultaron mayores que la del polímero prístino. La Figura 5.13 ilustra el contraste de los termogramas por TGA del polímero individual y sus mezclas con los aditivos al 5% p/p. Sólo en el caso de la mezcla con **A4** se observa una pérdida de masa a 327 °C, que corresponde a la descomposición de **A4** puro.

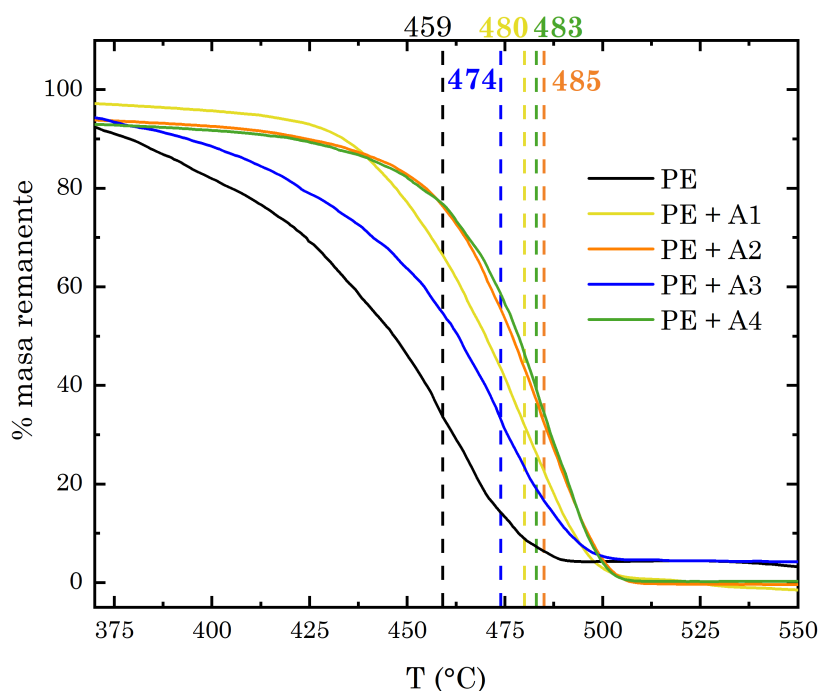


Figura 5.13. Termogramas de TGA de PE y sus mezclas con aditivos **A1** a **A4**. En presencia de los aditivos la mezcla presenta temperaturas de descomposición superiores a la del polietileno prístino (en negro), de 459 °C. Las líneas discontinuas en colores señalan las temperaturas del punto de inflexión de las curvas, que se asocia a descomposición con pérdida de masa cercana al 100%. Mezcla con **A1**: amarillo (T = 480 °C), mezcla con **A2**: naranja (T = 485 °C), mezcla con **A3**: azul (T = 474 °C); mezcla con **A4**: verde (T = 483 °C).

Los termogramas de DSC de las mezclas resultaron muy similares al del polietileno sin aditivos, a excepción de la mezcla con **A4**, donde se observan un proceso exotérmico a 61,5 °C y uno endotérmico a 87 °C. El último coincide con el proceso que se identificó como la fusión de **A4** puro en la Figura 5.9, pero en la matriz polimérica, la fase cristalina de **A4** parece formarse a 61,5 °C en lugar de 77,2 °C. Esto sugiere que el aditivo en la

mezcla cristaliza y funde independientemente del polímero, mientras que en las mezclas con los aditivos **A1**, **A2** y **A3** no se registran procesos distintos de la cristalización y fusión del polímero, ni se observa la descomposición de los aditivos a sus respectivas temperaturas. Para el caso particular de **A3**, del último resultado se concluye que para determinar si el aditivo se descompone durante su incorporación al polímero en una extrusora será necesario experimentar el proceso.

5.3. Conclusiones parciales

Las caracterizaciones de los aditivos y del polímero por espectroscopía de infrarrojo, RMN y espectrometría de masas fueron satisfactorias. Con las dos últimas técnicas se comprobó la identidad de los aditivos obtenidos por síntesis. Adicionalmente, la espectrometría de masas evidenció la co-existencia de cada aditivo con su análogo de 16 átomos de carbono, debida a la impureza de 1-hexadecanol (alcohol cetílico) en el alcohol estearílico comercial empleado en la síntesis de los cuatro aditivos.

Los resultados más destacados son los de espectroscopía Raman y análisis térmicos de los aditivos puros. En forma conjunta, indicaron que la incorporación de los aditivos **A1** y **A4** a PE por métodos extrusivos sería posible sin comprometer su identidad química. En el caso de **A2** la diferencia en estabilidad térmica entre el aditivo puro y la mezcla física estudiada es más marcada. La viabilidad de su incorporación al polímero por extrusión debe ser determinada en forma experimental.

Con respecto a **A3**, el estudio detallado de su estabilidad térmica indicó que el aditivo conservaría su identidad química a temperaturas menores a los 150 °C. Sin embargo,

su mezcla al 5%p/p en PE presentó un comportamiento muy similar al del polímero prístino. De ello se concluye que, al igual que con **A2**, será necesario ensayar la incorporación a PE por extrusión para verificar si el aditivo se preserva químicamente tras el proceso.

Al momento de redacción de esta tesis, Ampacet está llevando adelante experimentos de extrusión de **A3** en PE.

La presencia de los aditivos en PE al 5% p/p incrementó levemente la estabilidad térmica del polímero, pero no afectó sus procesos de cristalización y fusión, que ocurrieron como si la mezcla fuese una única fase. La excepción a ello fue **A4**, cuyo presencia en la mezcla con PE no modificó las propiedades térmicas originales del polímero.

6. Propiedades superficiales de películas de PE con aditivos

Los aditivos preparados por síntesis orgánica y caracterizados fueron incorporados a polietileno para explorar su comportamiento en películas del polímero.

El desempeño de moléculas orgánicas como aditivos antiestáticos o deslizantes depende en gran medida de su capacidad de modificar ciertas propiedades superficiales del polímero. Los aditivos deslizantes son compuestos que proveen lubricación a la superficie y logran reducir sus coeficientes de fricción (COF) [5]. El coeficiente de fricción es una magnitud adimensional, definida como el cociente entre las fuerzas que actúan en forma paralela y perpendicular sobre la interfaz de dos superficies u objetos, impidiendo un movimiento relativo (COF estático) o bajo cierto movimiento relativo entre las dos superficies (COF dinámico) [161].

En promedio, las superficies de PE prístino poseen coeficientes de fricción próximos a la unidad. En presencia de erucamida, en una carga entre 40 y 5000 ppm, los coeficientes de fricción se reducen hasta alrededor de 0,2 [162].

Los aditivos antiestáticos pueden prevenir la aparición de cargas estáticas en la su-

perficie, o acelerar su disipación por diversos mecanismos [163]. Una de las propiedades que refleja la capacidad de un aditivo de acelerar la disipación de carga estática es la resistividad superficial (RS) [17]. Los valores de RS en PE virgen suelen encontrarse entre 10^{11} y 10^{17} Ohm, rango en el que se ubican la mayoría de los polímeros aislantes [17]. Aditivos antiestáticos eficientes como las aminas etoxiladas, en concentraciones típicas empleadas en la industria (500 – 2500 ppm) y con 50% de humedad ambiente, pueden reducir los valores de RS hasta 10^8 – 10^9 Ohm [163].

Entre los aditivos migratorios, los más ampliamente utilizados en la industria para polietileno son las aminas etoxiladas (AE) como antiestáticos [17], y la erucamida (ERU), una amida de un ácido graso monoinsaturado de 22 átomos de carbono, como deslizante [5]. Las amidas de ácidos grasos presentan gran efectividad como agentes deslizantes y su empleo se extiende a polipropileno y poliolefinas en general [22].

Como se mencionó en capítulos previos, el funcionamiento de los aditivos migratorios depende en primer lugar de la migración de las moléculas desde el seno del polímero donde fueron incorporadas, hacia la superficie. Tanto los aditivos antiestáticos como los deslizantes migran en primer lugar a superficie, pero una vez allí, su mecanismo de acción es diferente.

Los motivos polares de aditivos antiestáticos atraen moléculas de agua provenientes del ambiente, que se interconectan en la superficie formando canales de conducción capaces de disipar las cargas eléctricas [6, 17]. Como resultado se observa una disminución de RS respecto del polímero virgen. Los motivos polares más frecuentes en este tipo de aditivos son grupos hidroxilo, cuya cantidad en la estructura química del aditivo es un factor importante (aunque no el único) en la capacidad de atraer moléculas de agua.

Otros factores a considerar pueden ser la localización espacial de los grupos hidroxilo y su entorno molecular.

Entre los aditivos deslizantes, el caso de la erucamida fue extensamente estudiado. En particular Dulal *et. al.* [21] analizaron el desempeño de este aditivo en superficies de tapas de botellas de polietileno de alta densidad (incorporada inicialmente en *bulk*). Los autores proponen una descripción del mecanismo de acción de este aditivo migratorio: cuando las moléculas de erucamida llegan a la superficie por migración, sus grupos polares se orientan hacia la interfaz polietileno-aire y se formaría una monocapa de extremos amida en la superficie. Conforme pasa el tiempo y más moléculas de erucamida migran hacia la superficie, tendría lugar la formación de una doble capa, similar a una bicapa lipídica en una membrana celular. En esta disposición, las cadenas alifáticas hidrofóbicas de la erucamida quedarían orientadas hacia la interfaz polietileno-aire.

El tiempo requerido para la aparición de la bicapa depende en gran medida de la temperatura, en tanto la velocidad de migración aumenta con la temperatura. Las moléculas de erucamida de las bicapas forman luego estructuras de placas en la superficie. Los cristales se superponen entre sí en "parches" discretos que pueden desprenderse de la superficie subyacente y deslizarse suavemente cuando se aplica una fuerza. Esta relación entre la morfología adoptada en la superficie y los coeficientes de fricción fue previamente reportada por Ramirez y colaboradores en su trabajo sobre coeficientes de fricción de películas de LLDPE con erucamida [164]. El grupo concluye firmemente que los aditivos deslizantes distribuidos en parches discretos producen un mejor efecto de deslizamiento respecto de una cobertura superficial uniforme.

La disposición de los aditivos en la superficie no sólo modula los coeficientes de

fricción y la resistividad, sino que también afecta la afinidad de la superficie por el agua y sustancias oleosas. En ese sentido, los ángulos de contacto de agua (WCA) y de aceite en aire (OCA) son propiedades que se vinculan estrechamente con la mojabilidad e hidrofilia o hidrofobia de la superficie [165], y su determinación provee información sobre el efecto de los aditivos.

Comúnmente se consideran los valores de WCA y OCA como parámetros para clasificar cualitativamente superficies de cualquier material como más o menos hidrofílicas. En líneas generales, existe acuerdo en bibliografía en ciertos valores umbral de WCA para definir una superficie como hidrofílica o hidrofóbica. Con $WCA > 90^\circ$ se considera que la superficie es hidrofóbica, y con $WCA < 90^\circ$, hidrofílica [165, 166]. En los extremos, cuando $WCA < 5^\circ$ en general la superficie se define como superhidrofílica [167], [168], y con $WCA \geq 145-150^\circ$, superhidrofóbica [166].

Respecto de los ángulos de contacto de aceite OCA, las definiciones son menos claras que en el caso de WCA debido a la dificultad que presenta la medición de OCA. En muchos casos es más representativo determinar esta magnitud con la muestra sumergida en agua [169], y su interpretación está sujeta a la naturaleza de la propia muestra. En la vida cotidiana es frecuente encontrar superficies que son igualmente afines por agua y por compuestos oleosos, de modo que la clasificación de hidrofilia/hidrofobia de una superficie de acuerdo con OCA puede resultar arbitraria y contradictoria.

En el presente trabajo se determinaron los WCA y también los OCA en aire de todas las películas con aceite comercial de girasol. Sus resultados se discuten en conjunto con las restantes propiedades superficiales determinadas.

La incorporación de los aditivos a un polímero puede realizarse en distintas eta-

pas de su procesamiento, y por diferentes métodos [25]. Uno de los métodos involucra la extrusión de la resina polimérica con los aditivos añadidos en forma de mezclas físicas. Las temperaturas de trabajo de las extrusoras pueden alcanzar entre 150 °C y 200 °C, suficientes para fundir al polímero y propiciar la incorporación íntegra de los aditivos. Tal método es el utilizado por Ampacet para la fabricación de las películas empleadas en el presente trabajo de tesis. El aditivo 1 (**A1**) fue incorporado al polietileno en *bulk* mediante el proceso extrusivo mencionado, y se determinaron propiedades de las películas así preparadas a lo largo del tiempo durante 21 días. Por claridad, y dado que la incorporación del aditivo no se hizo en la superficie en forma directa (como en las películas que se describen en este capítulo), los resultados se presentan en el **Anexo C**.

El proceso explicado anteriormente requiere cantidades de aditivos del orden del gramo o superiores, que resulta difícil de compatibilizar con los rendimientos típicos de síntesis en un laboratorio, del orden de los miligramos. Por este motivo, los aditivos sintetizados y caracterizados en el capítulo anterior fueron aplicados a superficies de películas de PE mediante aerografía. En ese caso los aditivos se incorporan directa y externamente sobre la superficie de las películas, sin intervención de ningún tipo de proceso migratorio. Se plantea la hipótesis de que los mecanismos de acción anteriormente descriptos para aditivos antiestáticos y deslizantes son independientes de la forma en que el aditivo llega a la superficie.

Las muestras fueron caracterizadas por espectroscopías infrarrojo (IR), Raman y fotoelectrónica de rayos X (XPS), y sobre ellas se determinaron las tres propiedades superficiales de relevancia mencionadas: WCA y OCA, COF y RS.

Los resultados se discuten en las secciones siguientes, relacionando el potencial

desempeño de los compuestos como antiestáticos o deslizantes, y los mecanismos moleculares en superficie que serían responsables de la modificación de las propiedades.

6.1. Caracterización de las películas

En las muestras preparadas por aerografía (Capítulo 2), se pudo observar la presencia de los compuestos con una mera inspección visual de las películas, especialmente en aquellas de máxima concentración superficial ($31 \text{ nmol}/\text{cm}^2$). Para los aditivos **A1**, **A2**, **A3** y **A4** se observaron capas muy delgadas de sólido blanco adheridas al polímero. Las películas con AE y ERU presentaban mayor opacidad que el polímero prístino, aunque no se observó sólido adherido a simple vista.

Las muestras fueron plegadas con las caras tratadas hacia adentro y se mantuvieron guardadas entre hojas de papel. En algunos casos, como por ejemplo las películas con AE, se observó adhesión entre las caras tratadas que fueron plegadas, mientras que la película de PE prístino no presentó adhesión.

Para confirmar la presencia de los aditivos de forma más rigurosa, se consideraron algunas de las técnicas de análisis superficial disponibles, y se eligió analizar las películas de concentración superficial $31 \text{ nmol}/\text{cm}^2$. Mediante espectroscopía de infrarrojo por ATR se obtuvieron espectros idénticos al del polímero prístino en todos los casos, por lo que la técnica no permitió detectar la presencia de los aditivos, y sucedió algo análogo con espectroscopía Raman. La técnica que permitió detectar los aditivos en las condiciones en que fueron incorporados fue la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).

La Figura 6.1 reúne los espectros individuales de cada una de las muestras. Las

señales de los orbitales 2s y 2p de silicio, se atribuyen a contaminación de las muestras. Los guantes de nitrilo empleados comúnmente en laboratorios contienen cierto porcentaje de silicona, y además se suelen emplear grasas siliconadas para el sellado del sistema al vacío. Es posible que durante la manipulación de las muestras un remanente de grasa contaminara las superficies. En un caso u otro, las señales se consideran despreciables. En la Tabla 6.1 se informan los porcentajes atómicos relativos de cada elemento en las muestras, sin considerar al silicio.

Las señales diagnósticas de los aditivos en todos los espectros son las de los orbitales 1s de carbono (C1s), oxígeno (O1s) y nitrógeno (N1s). En los espectros de la Figura 6.1, se destaca en primer lugar la señal C1s, presente en gran proporción en todos los casos y con una energía de unión típica de átomos de carbono en entornos de enlaces C-C (cadenas alifáticas), de alrededor de 284 eV. Esta señal es más intensa para la película con **A4** respecto a los demás aditivos, debido a que proporcionalmente **A4** posee más átomos de carbono en su molécula.

Análogamente, en la película de PE prístino (Figura 6.1 g) la señal C1s es muy intensa. En el mismo espectro no se observa señal de nitrógeno, pero sí de oxígeno. La presencia de oxígeno puede deberse a procesos de oxidación térmica del polímero durante los procesos de extrusión y soplado. Esto se considera más probable que la adsorción de moléculas de agua o de oxígeno provenientes del ambiente en la superficie debido a las condiciones de alto vacío empleadas en el equipo de XPS. No obstante, en el capítulo siguiente se discuten más detalladamente las interacciones del polímero con moléculas de agua y los posibles fenómenos de adsorción a presión atmosférica.

Tabla 6.1. Porcentajes atómicos relativos de los elementos presentes en todas las películas.

Muestra	C (%)	O (%)	N (%)
PE	96,07	3,93	0
A1	90,73	6,57	2,70
A2	91,03	6,49	2,48
A3	92,95	5,67	1,38
A4	89,71	3,32	6,97
AE	96,21	6,44	0,66
ERU	96,16	2,37	1,47

Debido a que todos los aditivos poseen nitrógeno en su estructura química, en todos los espectros se observa la señal N1s. La Figura 6.1h muestra los siete espectros superpuestos en la región de la señal N1s. Resulta más intensa para la película con **A4** ya que, en comparación con los demás aditivos, **A4** tiene mayor proporción de nitrógeno. Los datos de la Tabla 6.1 lo reflejan numéricamente. La ausencia de esta señal en la película de PE prístino es un claro indicio de la presencia de los aditivos en la superficie.

La región de la señal O1s de todos los espectros se muestra en la Figura 6.1i. Las intensidades son relativamente similares, con excepción de la película con erucamida (curva en rojo), que presentó menor intensidad.

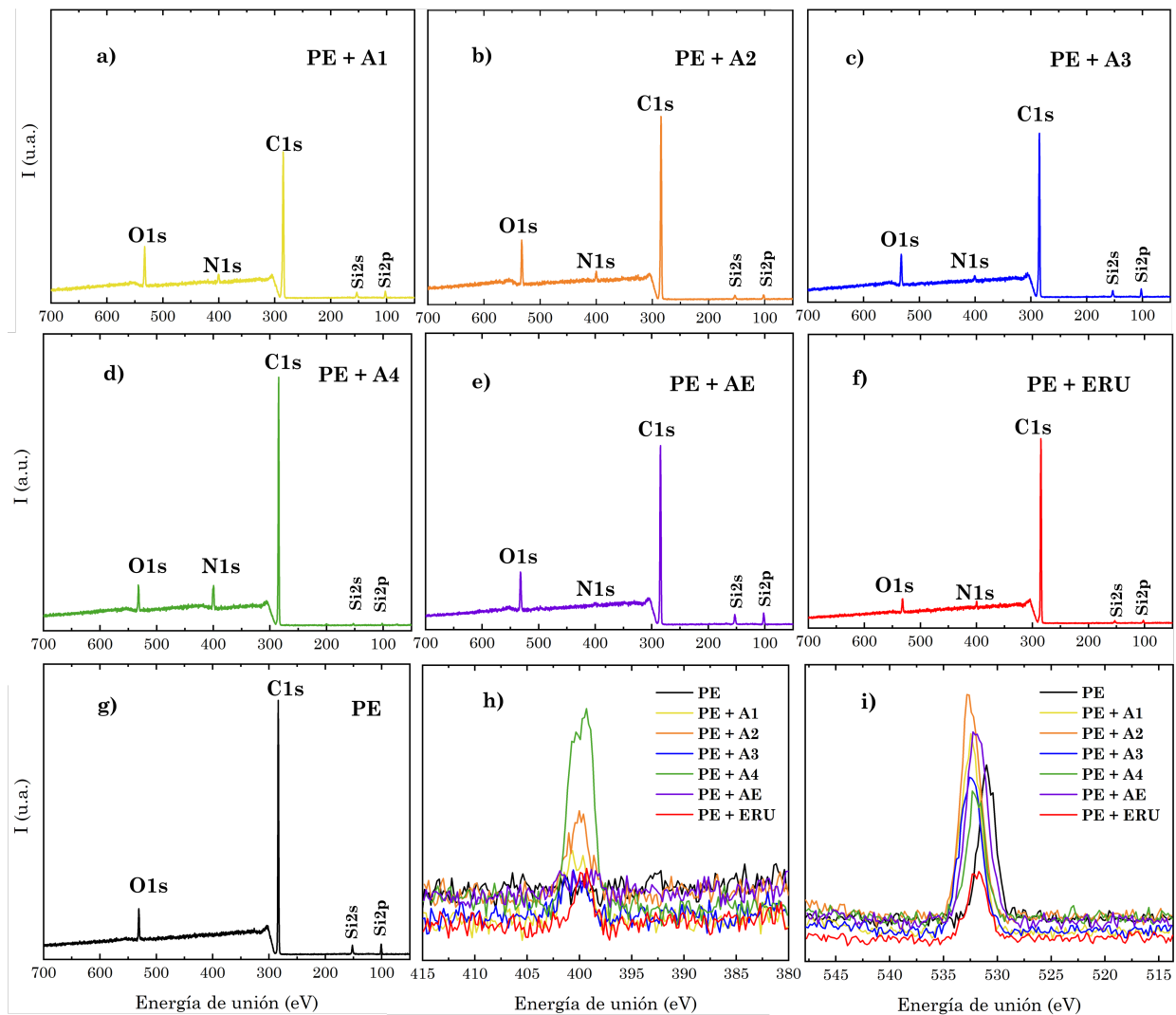


Figura 6.1. Espectros individuales de XPS de las películas con aditivos en concentración superficial $31 \text{ nmol}/\text{cm}^2$. **a)** Película de PE con A1, **b)** PE con A2, **c)** PE con A3, **d)** PE con A4, **e)** PE con AE, **f)** PE con ERU y **g)** PE prístino. En todos los espectros se observan señales del orbital 1s del átomo de carbono (C1s) señal esperada de acuerdo a la naturaleza de las muestras. En todas las películas, a excepción de PE prístino, se observa la señal del orbital 1s de nitrógeno (N1s), átomo presente en la estructura química de todos los aditivos. Además, en todos los casos, inclusive en PE prístino) se detectó oxígeno (O1s) en las superficies. El caso especial de oxígeno en PE prístino se discute en el capítulo siguiente. **h)** Señales N1s de todas las películas, ausente en PE prístino (curva en negro), y presente en distintas proporciones para los demás aditivos. Se distingue la película con A4, ya que el aditivo posee proporcionalmente más nitrógeno respecto de los demás aditivos. **i)** Señales O1s presentes en todas las películas.

Debido a la dificultad que supone el análisis de XPS para muestras de muy baja conductividad eléctrica, las cifras de la Tabla 6.1 se consideran estimativas, a pesar de que reflejan aproximadamente la proporción de cada elemento en los aditivos.

6.2. Ángulos de contacto de agua y de aceite

Los ángulos de contacto de agua (WCA) y de aceite (OCA) fueron determinados exclusivamente en las películas con aditivos preparadas con la máxima concentración superficial considerada (31 nmol/cm^2). Si bien no se evaluó el efecto de la concentración de aditivos sobre los ángulos de contacto, no se esperan variaciones significativas debido a que las concentraciones en el resto del rango analizado se mantuvieron en el orden de 10^{-8} mol/cm^2 (10 nmol/cm^2) a excepción del límite inferior ($7 \times 10^{-9} \text{ mol/cm}^2$ o 7 nmol/cm^2).

En las Figuras 6.2 y 6.3 se observan fotografías de gotas de agua y aceite, respectivamente, sobre la superficie de todas las películas. La Tabla 6.2 resume los valores de WCA y OCA para cada una de ellas.

El ángulo WCA para las películas con **A2**, **A4** y erucamida es prácticamente igual al valor de la película de PE sin aditivos, de alrededor de 85° , mientras que en el caso de **A1** se registró un ángulo mayor (92°). Más notorio es el caso de **A3**, cuyo ángulo fue considerablemente menor (52°) respecto de PE prístino. En otro extremo se ubica la amina etoxilada, con un ángulo menor a 5° .

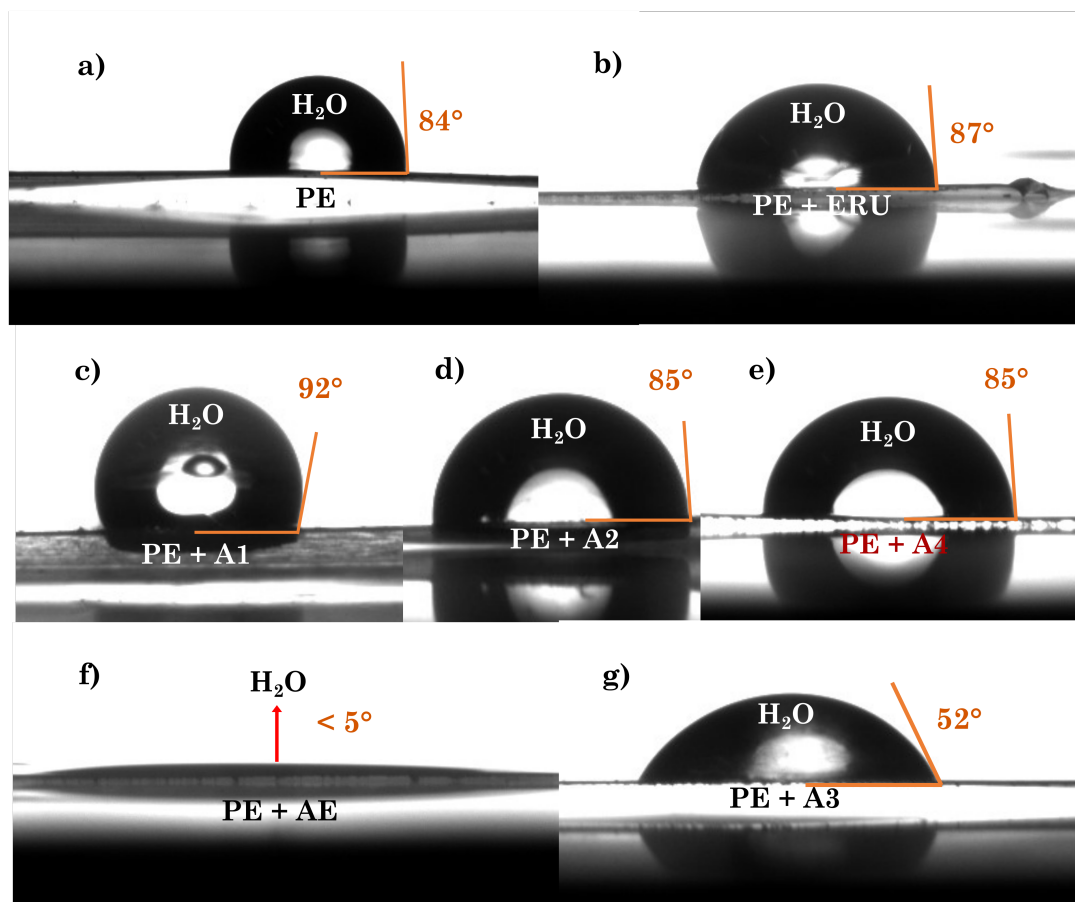


Figura 6.2. Fotografías seleccionadas de gotas de agua sobre las películas con aditivos en concentración superficial 31 nmol/cm^2 . a) PE sin aditivos b) ERU, c) Película con A1, d) A2, e) A4, f) AE y g) A3. En cada caso, el valor del ángulo corresponde al promedio de entre dos y tres fotografías distintas de dos a tres gotas diferentes en cada superficie.

De acuerdo con el valor de WCA $\sim 90^\circ$ establecido como umbral entre superficies hidrofílicas e hidrofóbicas, la clasificación de PE como uno u otro se encuentra en un límite difuso, aunque estrictamente, los resultados evidencian que el polímero resulta hidrofílico. Al mismo tiempo, aunque es un polímero no polar que contiene mayoritariamente cadenas alifáticas de carbono e hidrógeno, no exhibe características de super-hidrofóbico. Por todo ello, en balance se contempla la existencia de interacciones no despreciables polietileno-agua en la interfaz, sobre las que se discutirá en mayor medida en el siguiente

capítulo.

Tabla 6.2. Ángulos de contacto de agua (WCA) y de aceite (OCA) estimados de películas con aditivos en concentración superficial 31 nmol/cm^2 .

Muestra	WCA (°)	OCA (°)
A1	86-94	30-35
A2	80-90	35-40
A3	~52	~ 42
A4	82-90	40-46
AE	<5	<5
ERU	85-90	35-40
PE	82-88	35-40

Los aditivos **A2**, **A4** y erucamida no logran modificar significativamente la mojabilidad de la superficie, y **A3** la incrementa notablemente, aunque sin llegar al extremo observado para la amina etoxilada.

Las diferencias se deben a la capacidad relativa de cada aditivo, y en comparación con el PE prístino, de interactuar con moléculas de agua. Posiblemente esa capacidad esté vinculada a la estructura química de cada aditivo. En **A3**, la existencia de una cadena extendida con cinco grupos hidroxilo (proveniente del galactitol), acentúa el carácter anfifílico de la molécula y le permite establecer numerosos puentes de hidrógeno con el agua. En su presencia, la superficie de PE se puede clasificar como hidrofílica.

En **A2**, la misma cantidad de grupos hidroxilo en la forma piranosa de la galactosa, se encuentran menos disponibles espacialmente para establecer puentes de hidrógeno, por lo que en presencia de **A2** la superficie de PE no resulta más hidrofílica que en la situación original.

En **A4**, el único grupo hidroxilo disponible unido al grupo triazol tampoco modifica el carácter hidrofóbico del polímero.

Por fuera de la serie, la amina etoxilada es una molécula pequeña que no posee una cadena hidrocarbonada, pero contiene dos grupos hidroxilo que contribuyen a su alta solubilidad en etanol. Su afinidad con el agua será mayor respecto de los demás aditivos, y su presencia produce una marcada reducción de WCA que le confiere carácter super hidrofílico a la superficie.

En la película con **A1**, el ángulo fue 8° mayor que para PE sin aditivos. La diferencia en WCA es leve, y no indica necesariamente que **A1** modifique la afinidad de la superficie por el agua, aún cuando no posee grupos hidroxilo libres y es el aditivo menos polar de la serie.

Las superficies que resultaron hidrofóbicas según WCA (películas con **A1**, **A2**, **A4** y ERU), presentaron además ángulos de contacto de aceite OCA entre 5 ° y 90 ° (Figura 6.3). Si se toma el mismo criterio que con WCA, podría decirse que dichas superficies resultan hidrofóbicas/oleofílicas.

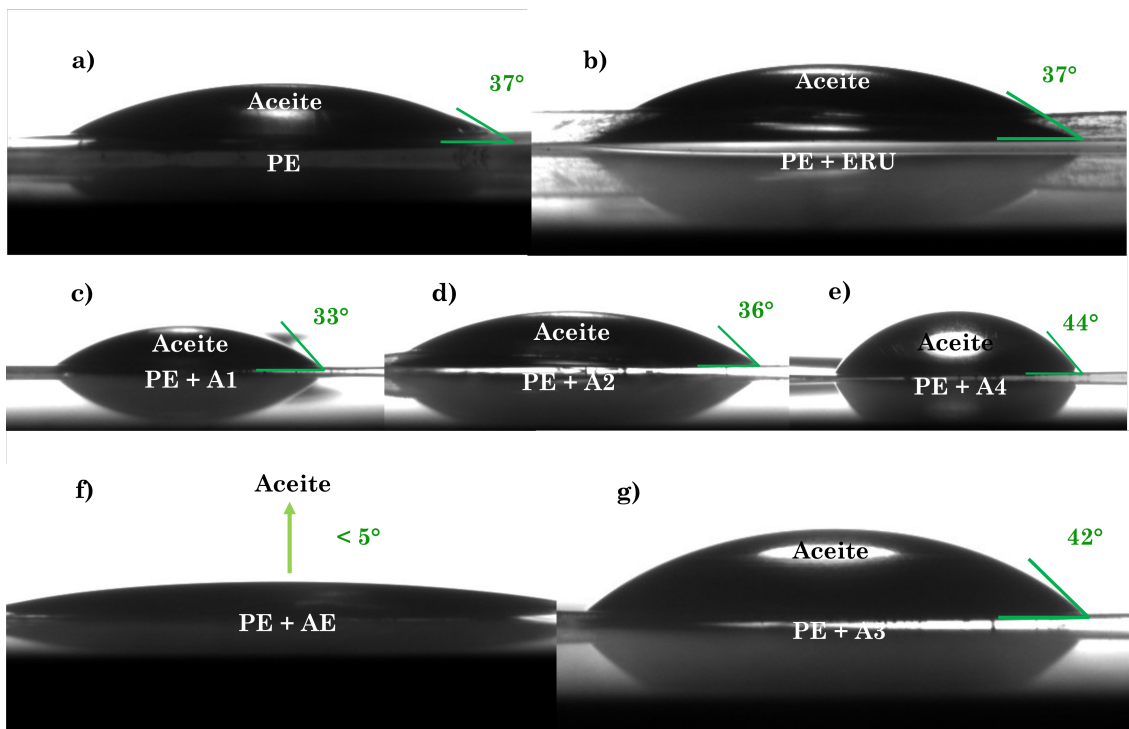


Figura 6.3. Fotografías seleccionadas de gotas de aceite de girasol sobre las películas con aditivos en concentración superficial $31,4 \text{ nmol/cm}^2$. **a)** PE sin aditivos, **b)** ERU, **c)** Película con **A1**, **d)** **A2**, **e)** **A4**, **f)** AE, y **g)** **A3**. En cada caso, el valor del ángulo corresponde al promedio, resultante de entre dos y tres fotografías distintas de dos a tres gotas diferentes en cada superficie.

En contraste, las películas con **A3** y AE resultaron tan afines al aceite como al agua. La observación realza nuevamente la naturaleza anfifílica de **A3**, y resulta llamativo el caso de la amina etoxilada, que manifiesta un fuerte carácter anfifílico aunque no posee una cadena alifática.

Los resultados de ángulos de contacto de agua y aceite en su conjunto:

i) Demuestran la presencia de los aditivos en una distribución uniforme lograda mediante su aplicación por aerografía. Un continuo de moléculas con distinto número de grupos hidroxilo puede modificar la hidrofilia de la superficie.

ii) Indican que las superficies de PE con ERU, **A1**, **A2** y **A4** son hidrofóbicas, mientras que aquella con **A3** resultó hidrofílica y con AE, super-hidrofílica. Con los últimos dos aditivos las superficies también resultaron afines al aceite.

6.3. Coeficientes de fricción

La Figura 6.4 muestra los resultados de coeficientes de fricción para todas las muestras en el valor intermedio del rango de concentraciones superficiales: $21 \text{ nmol}/\text{cm}^2$. Esta concentración corresponde a 1700 ppm para erucamida, según lo detallado en el Capítulo 2 (Materiales y Métodos). Todos los valores fueron normalizados por los de la película de PE sin aditivos. En todos los casos los coeficientes fueron mayores que los correspondientes a las películas con erucamida, pero menores que los de PE prístino. Los casos más similares a los de PE sin aditivos fueron las películas con **A3** y AE, en cuya presencia la superficie resultó ser hidrofílica e hidrofóbica de acuerdo con los resultados de ángulos de contacto.

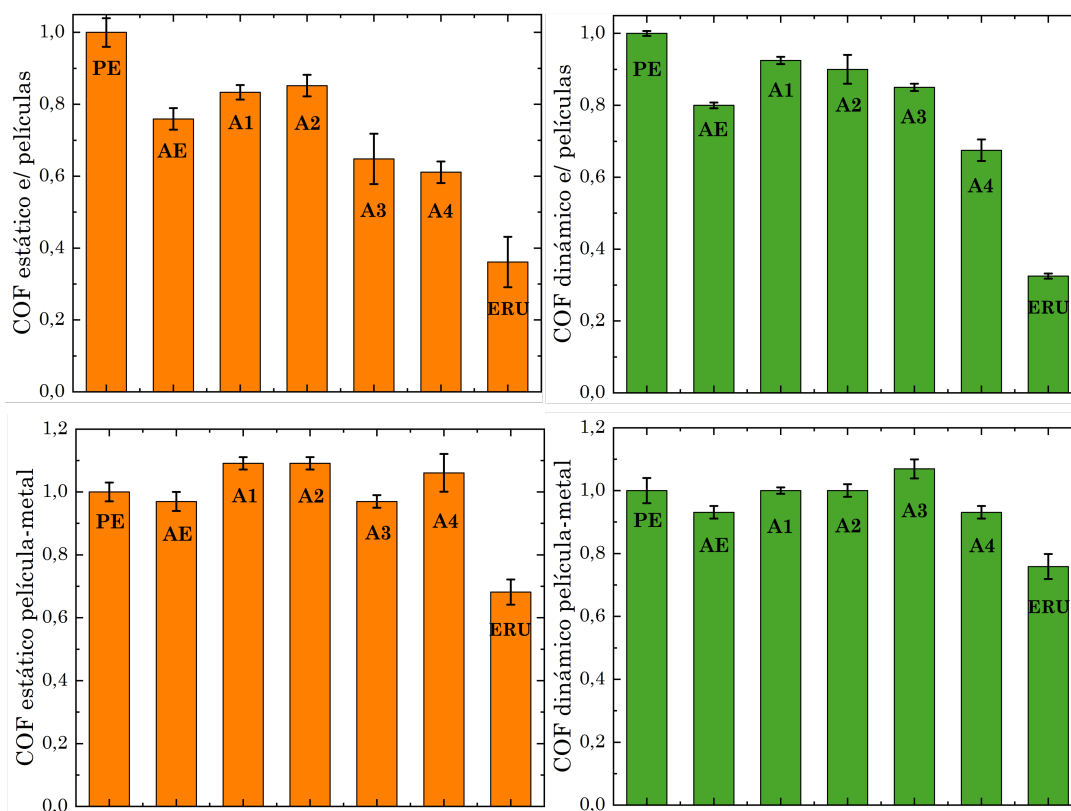


Figura 6.4. Coeficientes de fricción estáticos (en naranja) y dinámicos (en verde) determinados en todas las películas con aditivos en concentración 21 nmol/cm^2 . Superior: coeficientes entre películas, inferior: coeficientes película-metal.

En la Figura 6.5 se observan las tendencias completas en los coeficientes de fricción para las películas con **A3** y **A4** como función de la concentración superficial, junto a la curva de referencia de erucamida. Para algunas concentraciones superficiales los valores de COF estático (entre películas y película-metal) de películas con **A4** parecen ser similares a los correspondientes en las películas con erucamida. Más aún, a las concentraciones mayores, la película con **A4** presentó valores de COF estático entre películas menores que los de la película con erucamida. Esto señala una potencialidad de **A4** como aditivo deslizante para su aplicación en la industria.

Asimismo, se observa que los coeficientes de fricción de películas con **A3** en algunos casos fueron similares a los de películas con **A4**. En función de ello, tampoco se

descarta la posibilidad de que **A3** pueda actuar como deslizante.

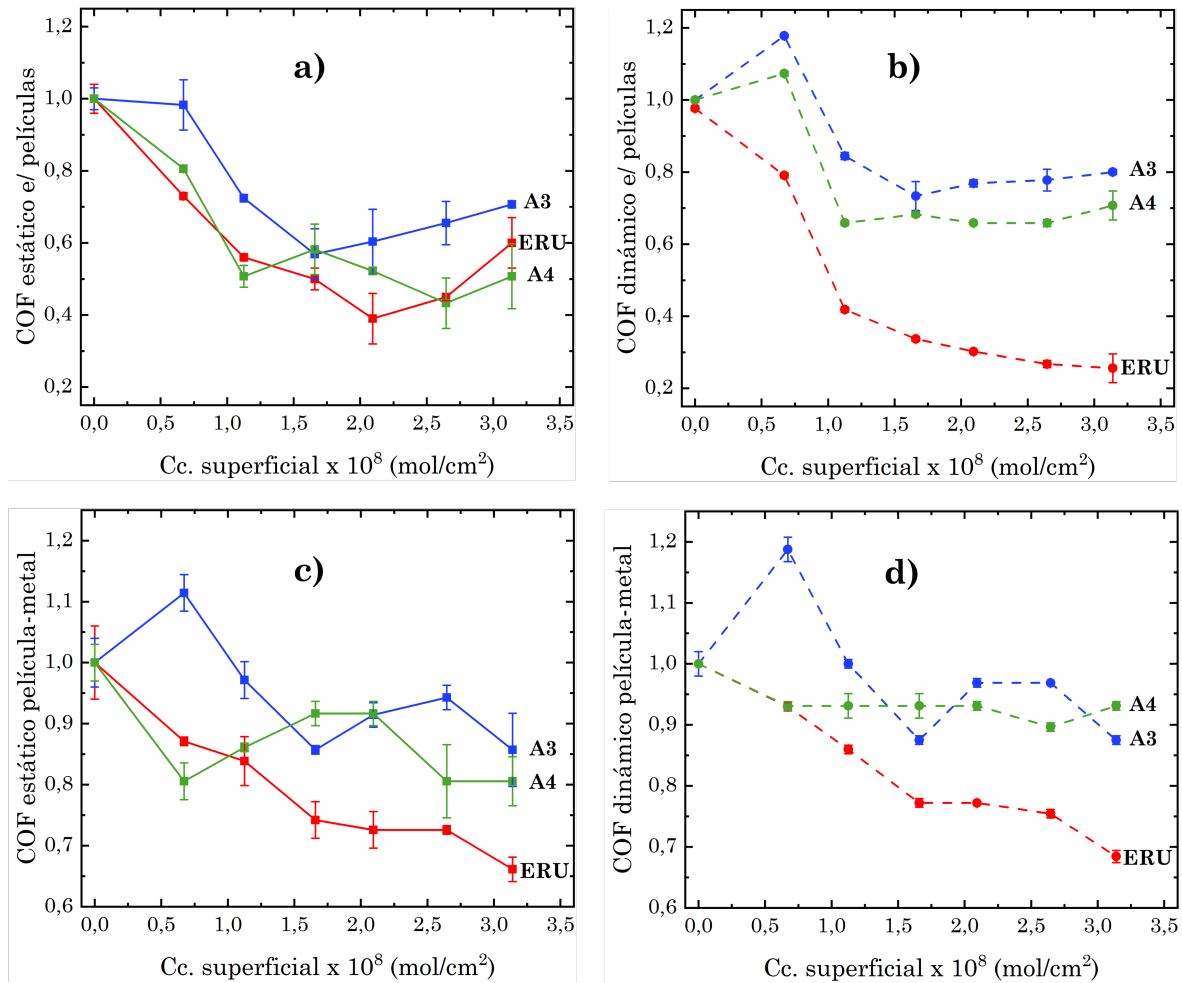


Figura 6.5. Curvas de coeficientes de fricción en función de la concentración superficial para películas con **A3** (azul), **A4** (verde) y erucamida (rojo). **a)** Coeficientes estáticos entre películas, **b)** Coeficientes dinámicos entre películas, **c)** Coeficientes estáticos película-metal y **d)** Coeficientes dinámicos película-metal.

En forma global, la evidencia señala que en las condiciones experimentales, los aditivos que exhiben mayor comportamiento como potenciales deslizantes son **A3** y **A4**, mientras que **A1** y **A2** disminuyeron levemente los coeficientes de fricción respecto de PE prístino.

Los resultados indican que la capacidad de un aditivo de reducir los coeficientes de fricción no parece depender del grado de hidrofilia de la superficie. En cambio, parecería

razonable establecer una vinculación con características morfológicas de la superficie, que dependen de la distribución de los aditivos en ella. En los párrafos siguientes se procurará relacionar propiedades estructurales de las superficies modificadas por los aditivos con las propiedades observadas.

El mecanismo propuesto por Dulal *et. al.* [21] que fue descrito previamente, es compatible con los resultados experimentales. Los autores observaron las placas de erucamida en superficies de polietileno de alta densidad por imágenes de microscopía de fuerza atómica, tras 17 días de almacenamiento de las tapas de botella a 38 °C.

Durante el trabajo de tesis no se introdujeron la temperatura y el tiempo de almacenamiento como variables, pero la aplicación directa de los aditivos en superficie anula la variable temporal que impone la migración. De este modo no se descarta que los ángulos de contacto determinados en la película con erucamida se deban a la formación de bicapas, que puede ocurrir rápidamente con todas las moléculas de aditivo disponibles en la superficie.

En el marco del mecanismo descrito por el grupo de Dulal, la formación de monocapas o bicapas en el caso de los demás aditivos no se descarta, pero no resulta tan claro como para erucamida. Las regiones polares de los aditivos **A1**, **A2** y **A3** comprenden una forma de D-galactosa y un grupo 1,2,3 triazol disustituido. La estructura es sin dudas de mayor tamaño que un grupo amida, por lo que la organización de las moléculas en monocapas o bicapas puede presentar mayor dificultad. Algo similar ocurre en **A4**, aunque su cabeza polar es más pequeña, formada únicamente por el grupo 1,2,3 triazol unido a un alcohol primario. En el caso en que este aditivo pueda estructurarse formando bicapas, la reducción en los coeficientes de fricción es mucho más leve que en el caso de la erucamida

en la concentración superficial evaluada. Experimentalmente podría modificarse la concentración superficial a valores mayores, y evaluar si en tales circunstancias **A4** reduce los COF en mayor medida.

Desde un punto de vista más general, la disposición estructural de los aditivos **A1**, **A2** y AE en la superficie en la concentración estudiada, no provee en ningún caso la misma lubricación que erucamida para reducir los coeficientes de fricción. No obstante, se destacan los casos de películas con **A3** y **A4**, donde se observó una reducción de COF con respecto a PE prístino, en algunos casos comparable a la producida por erucamida.

6.4. Resistividad superficial

Los resultados de resistividad superficial en función de la concentración superficial de todas las películas se muestran en la Figura 6.6. Con todos los aditivos se logró reducir RS respecto de PE prístino en el rango completo de concentraciones. Las películas con **A1**, **A2** y **A4** exhibieron valores mayores que los correspondientes con AE. Se destacan en gran medida las películas con **A3** que alcanzaron valores de RS similares e incluso levemente menores que los de AE.

De acuerdo con el mecanismo básico de acción de agentes antiestáticos [6, 17], un aditivo con grupos hidroxilo en su molécula respecto de otro sin ellos, tiene mayor capacidad de atraer moléculas de agua del ambiente y disipar las cargas estáticas de la superficie. Ello es lo que se observa para **A3** y AE, y el resultado es consistente con los ángulos de contacto determinados para los dos aditivos.

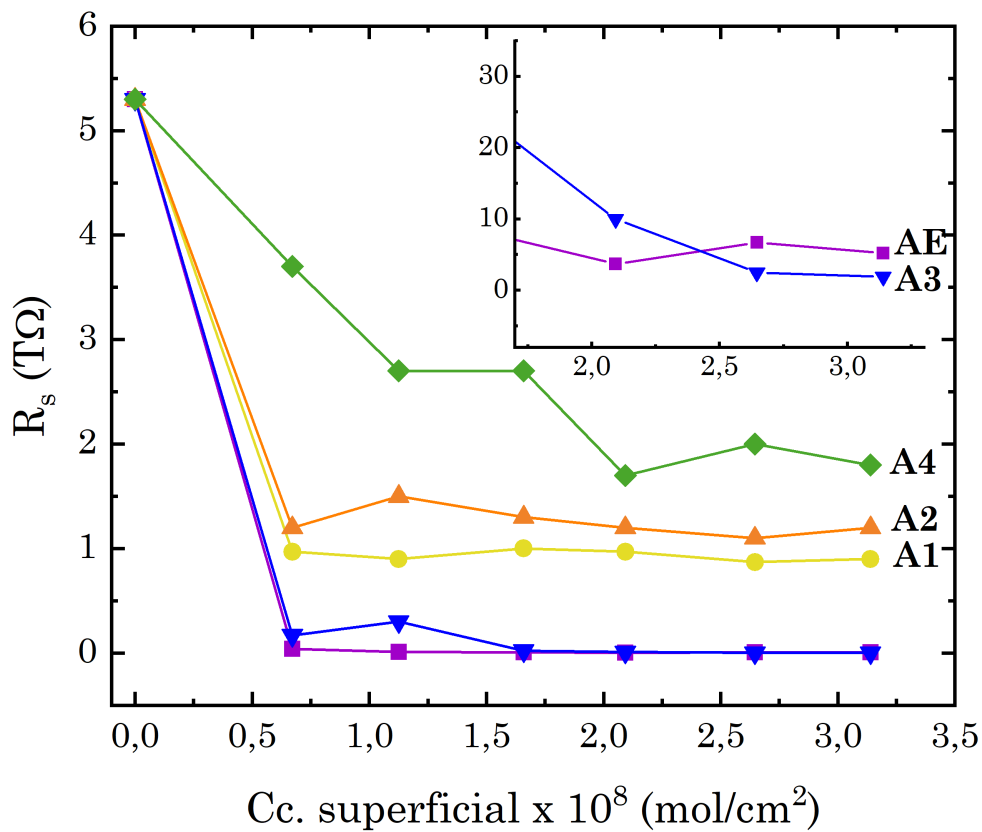


Figura 6.6. Curvas de resistividad superficial como función de la concentración superficial para todas las películas. En las condiciones ensayadas, los resultados para las películas con **A3** fueron muy similares a los obtenidos con amina etoxilada **AE**.

Como se mencionó anteriormente, las superficies con **A3** y **AE** también fueron hidrofílica y super-hidrofílica, respectivamente. La amina etoxilada es una molécula pequeña y en **A3** la cadena hidroxilada no se encuentra limitada a una conformación cíclica como en los aditivos análogos con D-galactosa di-isopropiliden (**A1**) y D-galactosa (**A2**). A la luz del conjunto de resultados, surge como plausible la hipótesis de que **A3** y **AE** atraigan moléculas de agua y faciliten su interconexión en la superficies. Dicha atracción de moléculas de agua por **A3** y **AE** se sugiere a partir de la disminución de WCA observada desde $\sim 85^\circ$ en PE hasta ~ 52 y menos de 5° , respectivamente. Consistentemente, el hecho de que no se haya observado disminución de COF confirma que no se generan interacciones oleofílicas. Asimismo, la disminución de RS en varios órdenes de magnitud

apunta a la inducción de mecanismos de conducción que involucren a las moléculas de agua. Claramente estos enunciados constituyen hipótesis a confirmar, pero son fuertemente sugeridos por el conjunto de resultados. El análisis en paralelo de experimentos de WCA, COF y RS permite avanzar en la dirección de la hipótesis propuesta.

En contraparte, ninguna de las propiedades superficiales del polímero fue modificada significativamente en presencia de los aditivos **A1** y **A2**. La existencia de mecanismos de conducción en estos casos no se descarta dado que RS disminuye con respecto a PE, aunque con menor eficiencia que en las películas con **A3** y AE. Por su parte, en el caso de **A4** no se observaron efectos en la resistividad superficial ni en los ángulos de contacto.

6.5. Conclusiones parciales

La presencia de los aditivos en las superficies aerografiadas se verificó mediante sus espectros de XPS (específicamente con la señal N1s), y resultaron compatibles con las diferencias observadas en WCA y OCA.

La señal O1s en la película de PE prístino posiblemente esté vinculada a la adsorción de moléculas de agua o de oxígeno del ambiente. Los resultados de WCA y OCA de PE prístino indican que la superficie del polímero sería relativamente hidrofílica, por lo que se contempla la existencia de interacciones polietileno-agua en la interfaz.

Según los resultados de ángulo de contacto, las superficies de PE con aditivos **A1**, **A2**, **A4** y erucamida son hidrofóbicas, en tanto que con **A3** y AE las superficies presentaron comportamiento hidrofílico y super hidrofílico, respectivamente.

En función de las propiedades superficiales determinadas en las condiciones expe-

rimentales descritas, se encontró que:

i) AE y A3 modifican la mojabilidad de superficies de polietileno, y logran reducir significativamente la resistividad superficial. Sus características moleculares permiten pensar en la atracción de moléculas de agua en la superficie de PE, que se interconectan formando un canal de conducción, cuyos efectos son los observados. En presencia de AE no se observó reducción de los coeficientes de fricción de las superficies, y en presencia de A3 la reducción fue mayor que para A1 y A2 respecto a PE sin aditivos. En base a ello, no se descarta la posibilidad de que A3 pueda desempeñarse como deslizante.

ii) La erucamida no logra modificar la mojabilidad o hidrofilia de la superficie polimérica ni reducir la resistividad superficial, pero sí los coeficientes de fricción de manera notoria. El mecanismo de acción fue ampliamente descrito en trabajos previos.

iii) Los aditivos A1 y A2 en las condiciones experimentales empleadas no modificaron ninguna de las propiedades superficiales analizadas, mientras que A4 logró reducir los coeficientes de fricción, y para algunas concentraciones superficiales la reducción fue comparable a la producida por erucamida. Los resultados señalan una potencialidad de este aditivo como deslizante, que requerirá ser analizada mediante experimentos adicionales.

La hidrofilia o mojabilidad superficial es consistente con los resultados de resistividad superficial, pero no se evidencia una correlación clara entre RS y coeficientes de fricción. Los mecanismos físicos a escala superficial por los que un aditivo puede desempeñarse como antiestático o deslizante son diferentes.

Sobre el conjunto de las propiedades superficiales analizadas se elaboraron hipótesis respecto de las interacciones del agua con las superficies poliméricas. Otro tipo de

interacción agua-polietileno es la que se manifiesta en el fenómeno de electrificación por contacto y en la inducción de potencial zeta. Estas interacciones y su eventual relación con las analizadas en el presente capítulo, son presentadas en el siguiente.

7. Electrificación por contacto polímero-solución

Algunas de las propiedades de películas de PE discutidas en el capítulo anterior evidenciaron la existencia de ciertas interacciones del polímero con el agua. El estudio de estas interacciones es de especial interés para la comprensión de los procesos por los que una superficie hidrofóbica puede adquirir cargas estáticas, y disiparlas en ciertas condiciones de humedad ambiente y en presencia de aditivos. En este sentido, se decidió explorar la interacción de polietileno con agua mediante experimentos de electrificación por contacto de tipo líquido-polímero.

La electrificación por contacto es el fenómeno por el que dos materiales adquieren carga eléctrica neta cuando se ponen en contacto uno con otro y luego son separados [170]. Se tiene conocimiento de la existencia de este fenómeno desde el siglo XIX [171], y desde entonces ha sido estudiado extensamente en búsqueda de una comprensión íntegra respecto de sus orígenes, sus mecanismos y sus efectos en diversos materiales [172].

Puede ocurrir entre dos materiales sólidos [173], entre uno sólido y uno líquido, o incluso entre sólido y gas [174], aunque el último grupo es el menos frecuente. Los

ejemplos más conocidos involucran una diversidad de materiales que incluye metales, semiconductores, polímeros conductores y no conductores, entre otros [175].

Dentro del grupo sólido-sólido [176], los casos más ampliamente estudiados son entre metales [177], o entre un metal y un semiconductor inorgánico, y se han propuesto diversos modelos para explicar las observaciones. Uno de ellos postula que, en la interfaz entre metales o metal-semiconductor, existen transferencias de electrones y formaciones de huecos, debidas a las diferencias en los niveles de Fermi de los dos materiales [178]. Se propone que opera el mismo mecanismo cuando se ponen en contacto un material aislante y un semiconductor o metal [179], [180].

El caso sólido-líquido incluye polímeros y sólidos no poliméricos. Entre estos últimos se destacan los estudios de gotas de agua sobre superficies de MoS₂ [181], y grafeno [182]. El caso particular sólido-líquido entre superficies poliméricas hidrofóbicas y soluciones acuosas se conoce como electrificación por contacto líquido-polímero (o LPCE por sus siglas en inglés).

La investigación en este campo está motivada por varios aspectos. Uno de ellos es la posibilidad de producir potencia eléctrica útil a partir de las cargas generadas en forma espontánea por el simple contacto polímero-solución. Las cargas se generan sin necesidad de aplicar voltajes ni corrientes ya que no intervienen metales ni semiconductores, solamente materiales poliméricos, y ello impulsa el desarrollo de dispositivos basados en LPCE para el área de energías alternativas [183], [184]. De hecho, el grupo de Wang en la Universidad de Georgia ha desarrollado dispositivos denominados nano-generadores basados en LPCE, y logró obtener potencias eléctricas del orden de mW [185]. Sin embargo, los fundamentos primarios de los procesos que dan origen a las cargas en diferentes polí-

meros sólo han comenzado a establecerse en forma rigurosa en los últimos años [186-189]. Por ello otra motivación en el campo de LPCE es comprender sus fundamentos químicos y físicos primarios.

Finalmente, la motivación más directamente vinculada con los objetivos de la presente tesis es la búsqueda de información de relevancia para una mayor comprensión de las interacciones de los aditivos con moléculas de agua en la superficie de polietileno.

En contraste con los modelos extensamente descritos para los casos entre metales o metal-semiconductor [190], el origen de las cargas detectadas en LPCE continúa siendo objeto de debate. En las últimas décadas se han propuesto modelos que buscan responder dos interrogantes centrales: ¿por qué las superficies poliméricas se cargan eléctricamente al ponerse en contacto con soluciones acuosas, y qué especies portan las cargas? Entre ellos se encuentran los trabajos de Díaz [191], Liu [192], Zou, [193], Zhang [194], Wang [176], [195], y los de los grupos de investigación de Hans Butt (Instituto Max Plank de Polímeros, Mainz, Alemania) [196], [186], de L. E. Helseth (Universidad de Bergen, Noruega) [197], [183], y del propio grupo de investigación [188], [189].

Una contribución interesante es el trabajo de Kudin y colaboradores [198], quienes efectuaron dinámica molecular *ab initio* de iones acuosos (OH^- y H_3O^+) en las proximidades de una superficie de grafeno hidrogenado. Sus resultados sugieren que los iones acuosos se comportan en sí mismos como especies anfífilas, con el ion OH^- más hidrofóbico que la especie H_3O^+ . Los autores vinculan dicha característica con la mayor afinidad de la superficie por iones OH^- que, en consecuencia, adquiere carga negativa.

Entre los aportes más recientes se distingue el extenso trabajo del propio grupo de investigación en superficies de politetrafluoroetileno [188], [189]. Las observaciones

experimentales se explican como función del pH bajo un modelo de intercambio de iones H^+ y OH^- , modulado por efectos de fuerza iónica en presencia de sales como NaCl. El modelo propuesto por Sosa *et. al.* [189] fue luego incorporado como parte de un modelo más amplio desarrollado recientemente por Helseth [187].

En este capítulo se presentan los resultados experimentales de LPCE obtenidos en las películas de PE con aditivos aplicados por aerografía. El relevamiento de trabajos de literatura hasta el momento indica que no se han publicado estudios de LPCE en PE.

Los objetivos fueron investigar si se desarrolla el fenómeno de electrificación al poner en contacto las películas de PE con una solución acuosa externa, analizar la influencia de los aditivos sobre las cargas generadas, estudiar la influencia de variables como pH y fuerza iónica de la solución, y caracterizar las respuestas obtenidas empleando modelos fisicoquímicos. Se contempla la posibilidad de que los estudios permitan la comprensión de la estructuración, morfología y/o interacción de los aditivos y el polímero con el agua superficial. Por tal motivo, las interpretaciones que se han elaborado de los resultados descriptos en este capítulo se integran a las del capítulo anterior, procurando generar una visión global de todos los aspectos. Se pretende entender los principios en los que se basa la acción de los compuestos considerados para su potencial uso como aditivos antiestáticos a nivel industrial.

7.1. Dispositivo experimental

Se optimizó un dispositivo diseñado previamente [188], [189] en una tesis del grupo de investigación (Tesis Doctoral de Mariana Sosa, DQIAQF-FCEyN-INQUIMAE, UBA,

2023) para experimentos de LPCE, cuyo esquema ilustra la Figura 7.1. El sistema se compone de: i) una bureta de vidrio desde la que se dispensan las gotas de soluciones acuosas, ii) una lámina de aluminio de forma acanalada de 1 cm de ancho y 12 cm de largo donde se coloca la película de polietileno (con o sin aditivos) y por sobre la cual ruedan las gotas; iii) un sensor de cargas donde caen las gotas luego de rodar sobre la película; iv) una resistencia R_L que conecta el sensor con tierra, y v) un osciloscopio Hantek MSO5062D que detecta los transitorios de potencial eléctrico sobre R_L . La película polimérica y el sensor se encuentran dentro de una caja de acrílico cerrada, en la que se introducen un flujo constante de gas N_2 para mantener la humedad ambiente por debajo del 20%, y un higrómetro digital para su control. La resistencia y el osciloscopio se ubican fuera de la caja acrílica. Para R_L se eligió el valor de 151 k Ω ya que se observó que proporciona transitorios de voltaje con buena relación señal-ruido.

El sensor de carga es otra lámina de aluminio delgada de 4 cm² que se ubica sobre una pieza de teflón dentro de la caja. Su cara posterior se conectó a un extremo de la resistencia R_L , y el otro terminal de la resistencia se unió a tierra. La conexión del osciloscopio con R_L se estableció mediante cables sellados.

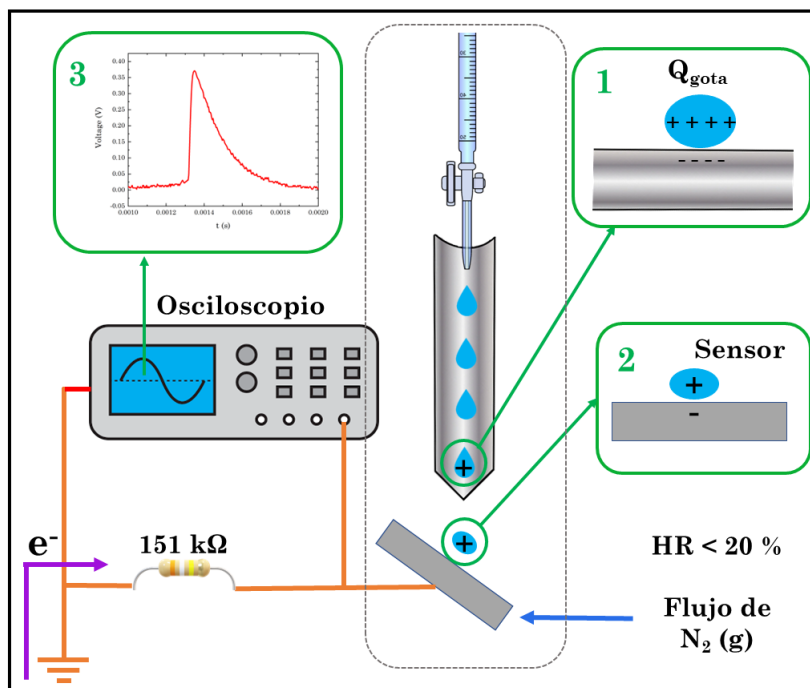


Figura 7.1. Esquema del dispositivo experimental empleado para los experimentos de LPCE. Las soluciones acuosas se gotean, desde la bureta de vidrio, sobre las muestras adheridas a láminas de aluminio flexibles. La cara tratada de las películas queda expuesta a las gotas, y las películas se ubican prácticamente en forma vertical y sobre ellas ruedan las gotas. **1)** Las gotas abandonan la película de polímero con una carga eléctrica adquirida. Inmediatamente impactan sobre el sensor de carga **2)** La carga de la gota, según sea positiva o negativa, induce un flujo de electrones desde o hacia tierra que la compensa. **3)** El flujo de electrones se detecta en el osciloscopio como un voltaje transitorio en función del tiempo. El signo del voltaje indica el signo de la carga adquirida por la gota.

Una solución acuosa de composición conocida (respecto a pH y fuerza iónica) se coloca en la bureta de vidrio, ubicada fuera de la caja de acrílico. Desde la bureta se dispensan gotas de alrededor de 50 μL . La bureta se ubica de forma tal que su extremo inferior ingresa en la caja de acrílico y permanece apoyado en la parte superior de las películas poliméricas.

Las películas de PE con aditivos se adhieren a una lámina de aluminio flexible de 12 cm de longitud, con la cara tratada expuesta. La lámina se utiliza como soporte

de las películas poliméricas, pero no guarda ninguna relación con la lámina de aluminio empleada como sensor de cargas. Posteriormente se curva la hoja hasta que adquiere la forma de una tubería abierta o media tubería, es decir con forma acanalada, para que facilite el rodaje de las gotas. El sistema hoja-película se coloca formando un ángulo levemente inferior a 90° con la horizontal. Su extremo superior se pone prácticamente en contacto con la punta de la bureta, por donde comienzan a rodar las gotas. El extremo inferior finaliza en una punta aguda, colocada a escasos milímetros del sensor de carga, pero sin establecer contacto. La gota recorre una longitud aproximada de $L = 10$ cm sobre la película polimérica.

De este modo, las gotas se dispensan en el interior de la caja acrílica, ruedan por la superficie de las películas y adquieren carga eléctrica. Al abandonar la superficie polimérica, las gotas impactan en el sensor de aluminio y cierran el circuito eléctrico. El voltaje transitorio generado en el proceso se detecta en función del tiempo como un pulso en el osciloscopio.

En cada pulso, cuando el voltaje aumenta hay un flujo de electrones entre la tierra y el sensor que compensa la carga adquirida por la gota. Luego, a medida que las cargas se compensan, el flujo de electrones decrece y el voltaje decae hasta que vuelve a ser nulo. Cada pulso corresponde al impacto de una gota individual. El signo de los voltajes transitorios indica en cada caso el signo de la carga adquirida por la gota Q_{gota} .

7.2. Metodología

Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente variando el pH y, para algunas muestras, la fuerza iónica de las soluciones. Para el primer caso se utilizaron soluciones acuosas de valores de pH entre 1 y 11 preparadas con ácido clorhídrico e hidróxido de sodio en agua destilada. Los valores de pH de las soluciones preparadas fueron medidos con un electrodo selectivo de iones H^+ . Para el segundo caso se prepararon soluciones de NaCl en agua destilada, en un rango de concentraciones entre 10^{-4} M y 0,5 M. En ambos grupos de experimentos se hicieron determinaciones con agua desionizada (calidad milli-Q), y agua destilada no descarbonatada (pH alrededor de 5,65). El valor de I se estimó en todos los casos como $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N c_i z_i^2$, donde z_i es la carga de cada ion en la sal, y c su concentración molar. En los casos de agua desionizada y agua destilada, se consideraron H^+ y OH^- como los únicos iones presentes. Teniendo en cuenta que el pH del agua destilada resultó de 5,65, las concentraciones de H^+ y OH^- fueron de $2,23 \times 10^{-6}$ M y $4,47 \times 10^{-9}$ M, respectivamente. En consecuencia se estimó $I \cong 10^{-6}$ M para el agua destilada. Para el agua desionizada se consideró pH = 7 dado que fue extraída directamente del equipo de generación disponible, sin permanecer envasada en contacto con el CO_2 del aire. Ello resultó en $I \cong 1 \times 10^{-7}$ M.

En las soluciones sin agregado de ácidos ni bases se despreció el aporte iónico de la autoprotólisis del agua, y en la ecuación de I , c_i se consideró como la concentración molar de los iones Na^+ y Cl^- .

Los efectos de la fuerza iónica de las soluciones fueron evaluados solamente en películas tratadas con A3, AE, y polímero prístino (PE), por motivos que se desarrollan

más adelante en el capítulo.

Procurando un goteo constante de alrededor de setenta gotas por minuto, se registraron entre 40 y 50 señales de voltaje a lo largo del tiempo para cada muestra, a cada valor de pH y de fuerza iónica. Se alcanzaron señales estables cuando se logró establecer el goteo constante, de modo que las señales de las primeras gotas que impactaron en las muestras no fueron consideradas.

La carga eléctrica adquirida por cada gota se calculó para cada pulso, integrando el área bajo las curvas de voltaje en función del tiempo, $V(t)$, y dividiéndola por el valor de R_L : $Q_{gota} = \frac{1}{R_L} \int_0^\infty V(t) dt$. Los valores fueron posteriormente promediados para determinar un único valor de carga para cada muestra y a cada valor de pH. Las incertezas se estimaron como el intervalo de confianza al 95 %, en la forma $t_{(95\%,n-1)} \times SD_Q/n^{1/2}$, con t el estadístico de la función de Student al 95 % de confianza para $n - 1$ réplicas, n el número de réplicas (de alrededor de 30 para cada muestra y cada valor de pH), y SD_Q la desviación estandar del promedio de Q_{gota} .

Para evaluar la reproducibilidad del signo y magnitud de los voltajes observados en cada muestra a cada pH, se prepararon de 3 a 4 muestras frescas (distinta aplicación por aerografía sobre películas de PE) con cada aditivo. Con cada una de ellas se realizaron las mediciones en distintos días (diferentes condiciones ambientales) y utilizando soluciones ácidas y básicas preparadas durante el mismo día de la medición.

Como control, se dispensaron gotas de las soluciones acuosas directamente sobre el sensor de carga, sin que rodaran por la superficie de las muestras. En ningún caso se detectaron voltajes transitorios. Tampoco se observaron señales al dispensar gotas de un solvente orgánico no polar (tolueno) sobre las películas.

7.3. Resultados

Todos los resultados corresponden únicamente a las películas preparadas con la máxima concentración superficial de aditivos, de 31 nmol/cm^2 . En todos los casos se detectaron cargas del orden de nanoCoulombs (nC).

En la Figura 7.2 se observa que cuando se dispensaron gotas de solución de HCl a $\text{pH} = 3$ sobre PE prístino, se detectaron voltajes negativos (Figura 7.2 a) y con agua destilada no descarbonatada, voltajes positivos (Figura 7.2 b). El cambio de signo denota una fuerte dependencia en los voltajes detectados con el pH de las soluciones, que se observó en todas las muestras.

Las señales más anchas y de mayor voltaje se registraron, en líneas generales, cuando se dispensó agua destilada, a excepción de algunas muestras para las que dichos máximos se detectaron alrededor de $\text{pH} 9$.

Como se discutió en el capítulo anterior, las superficies de películas con AE y A3 resultaron hidrofílicas de acuerdo con los resultados de WCA. Durante los experimentos de LPCE, el carácter hidrofílico de estas superficies volvió a manifestarse: si bien las gotas rodaron por las muestras y alcanzaron el sensor, las superficies se observaron húmedas en forma constante durante el goteo de las soluciones, como si una película delgada de agua quedase adherida tras el paso de la gota. Esta característica dificultó parcialmente las medidas en las películas con A3 y AE, pero no impidió la obtención de resultados reproducibles.

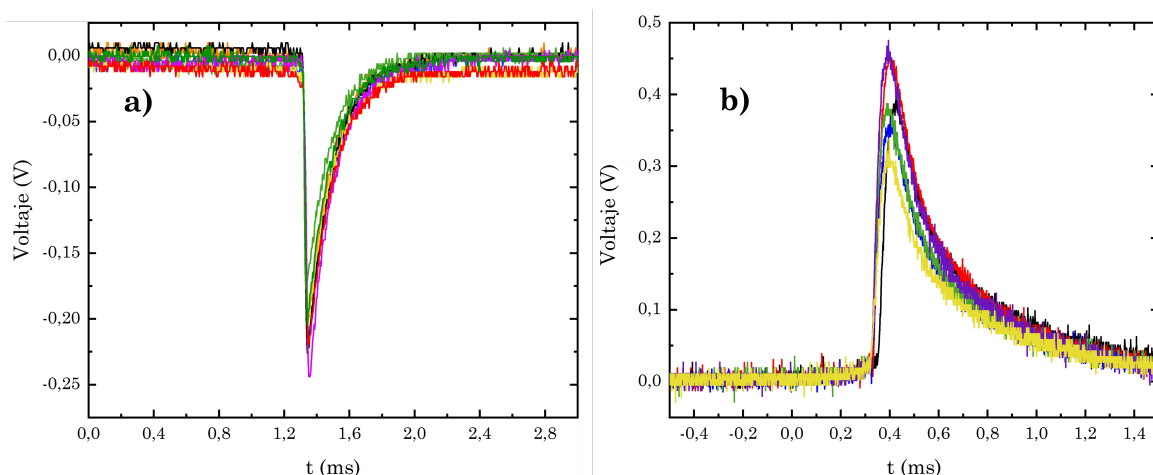


Figura 7.2. Voltajes transitorios en función del tiempo, registrados para películas de PE sin aditivos. **a)** Con solución de HCl a pH = 3,18 las señales fueron negativas, **b)** Con agua destilada (pH = 5,65) se obtuvieron señales positivas.

En la Figura 7.3 se presentan los valores de Q_{gota} para todas las muestras como función del pH de las soluciones. Se observa una fuerte dependencia de Q_{gota} con el pH de las gotas, que se manifiesta en forma clara con un cambio en el signo de la carga al variar pH, como los observados en la Figura 7.2. Sin importar la naturaleza del aditivo aplicado, e inclusive para la película sin aditivos, entre pH 1 y 4 las cargas determinadas fueron negativas, en tanto que a valores de pH superiores a 5 resultaron positivas.

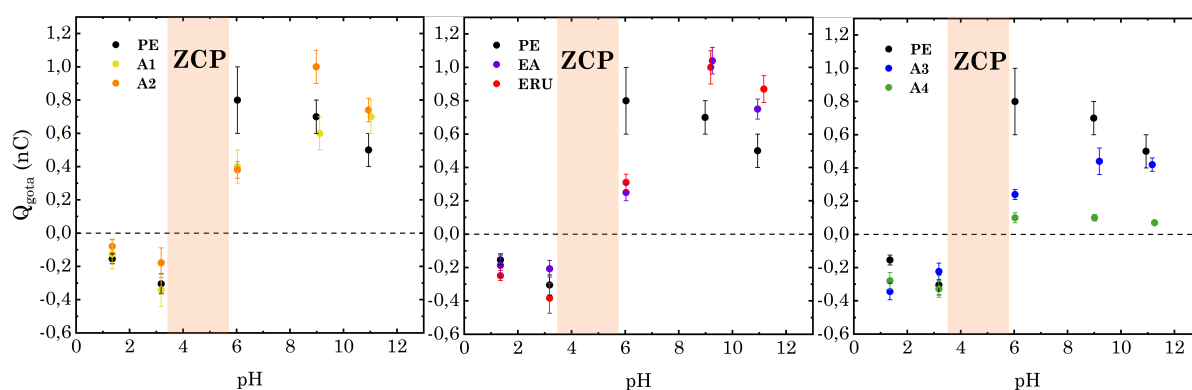


Figura 7.3. Cargas eléctricas adquiridas por gotas de las soluciones acuosas dispensadas sobre todas las películas como función del pH. Los datos a pH 6 corresponden a agua destilada. Izquierda: resultados de películas con A1 y A2; centro: resultados de películas con AE y ERU; derecha: resultados de películas con A3 y A4. En todos los casos se compara con los resultados de películas de PE sin tratar.

El cambio de signo de Q_{gota} entre pH 4 y 5 es un aspecto central para destacar. Los únicos experimentos en donde se ha informado un comportamiento análogo son las determinaciones de isothermas de potencial zeta ζ en función de pH para PE [199]. En dicho trabajo se encontró la misma dependencia de ζ con pH que la observada aquí para Q_{gota} . En efecto, se informa un pH de carga cero en la zona entre 4 y 5, denominado pH_{ZCP} o pH de *zero charge point*. $\zeta(pH_{ZCP}) = 0$ con $pH_{ZCP} = 4-5$. Más aún, los autores encuentran que $\zeta > 0$ para $pH < pH_{ZCP}$ y $\zeta < 0$ para $pH > pH_{ZCP}$, es decir que ζ y Q_{gota} poseen signos opuestos.

Las mediciones de potencial zeta indican que el polímero presentaría carga eléctrica superficial neta, $Q_{polmero}$, que se neutraliza a pH_{ZCP} . Es importante distinguir entre la carga *del polímero* referida en el trabajo mencionado, mientras que en este trabajo se analiza la carga *de la gota*.

La analogía observada entre las isothermas de Q_{gota} -pH y ζ -pH indican que la carga del polímero es de signo opuesto a Q_{gota} , y ello sugiere que una primera aproximación para el entendimiento global del fenómeno es suponer $Q_{polmero} = -Q_{gota}$. Estas observaciones se discutirán en la próxima sección, en donde se propone un modelo fisicoquímico para interpretar el conjunto de resultados obtenidos.

Si bien los efectos de incluir los aditivos se discuten con amplio detalle en la sección 7.6, se destacan aquí algunos resultados experimentales. En primer lugar, a pH=6 todas las películas con aditivos presentaron valores de Q_{gota} menores que en PE prístino. En segundo lugar es notorio que los valores de Q_{gota} en la zona $pH > 6$ son mucho menores para las películas con A3 y A4 que en el resto de los casos. Esta disminución es aún mayor en el caso de la película con A4 por ejemplo, a pH = 6,5 donde el valor de Q_{gota} fue de la

cuarta parte del observado en PE prístino.

Dado que se observó disminución de Q_{gota} en las zonas de pH extremos, donde la fuerza iónica (I) no es despreciable, se decidió analizar el efecto de I en la región cercana a pH neutro (en la práctica pH próximo a 6), por adición de NaCl en las soluciones. Los experimentos se realizaron únicamente sobre las películas con A3 y AE ya que el objetivo fue determinar si existe una correlación entre las cargas detectadas en la gota y los efectos en la resistividad superficial observados para los dos aditivos, que pueda vincularse a su desempeño como agentes antiestáticos.

Los resultados de Q_{gota} vs I a $pH \cong 6$ se muestran en la Figura 7.4. Los valores de Q_{gota} a $pH = 6$ crecen en función de I desde $I = 10^{-7}$ M hasta 10^{-4} M, donde alcanzan su máximo, y luego decrecen rápidamente con el aumento en I. Las tendencias indican un importante efecto de la fuerza iónica, que no parece sencillo de interpretar. Con todas las soluciones se determinaron cargas positivas, en coherencia con que el valor de pH es superior al de punto de carga cero observado en la Figura 7.3.

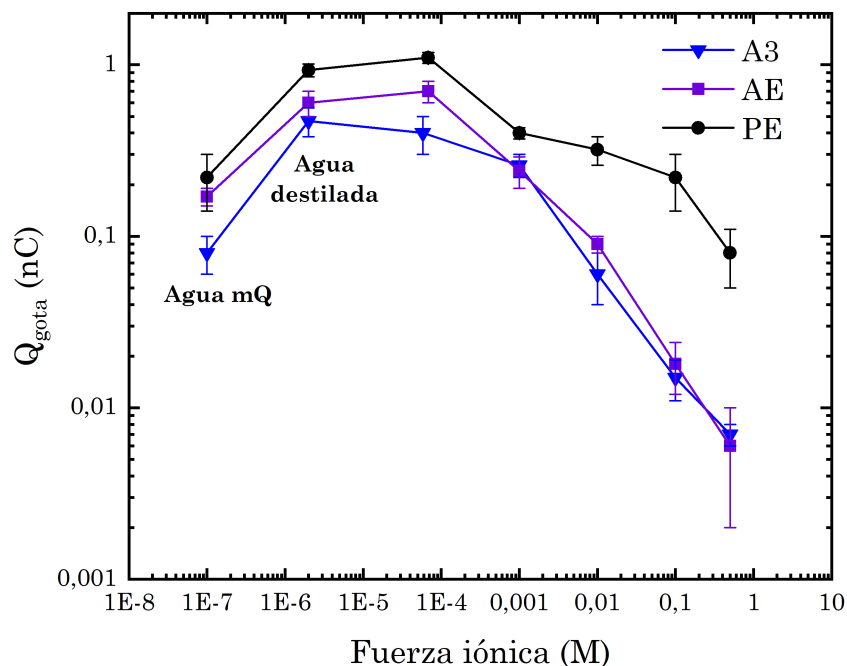


Figura 7.4. Cargas adquiridas a pH = 6 por gotas de agua desionizada (o calidad mQ), agua destilada y soluciones de NaCl en concentraciones entre 1×10^{-4} M y 0,5 M en contacto con películas prístina, con AE y con A3 como función de la fuerza iónica.

Resumidamente, los resultados experimentales demuestran que Q_{gota} es fuertemente dependiente de pH e I. En la región de fuerza iónica relativamente moderada se observa que Q_{gota} crece con pH. Se obtuvo un punto de carga cero pH_{ZCP} entre 4 y 5, similar al detectado para PE en determinaciones de potencial zeta. También se observa que para $I > 10^{-5}$ M la carga Q_{gota} decrece con pH y también con I para pH cercano a 6-7. Es importante mencionar que el fenómeno de LPCE se observó en PE prístino, sin aditivos. Más aún, la incorporación de A1, A2, ERU y AE no modificó los valores de Q_{gota} (a pH e I fijos), pero la incorporación de A4 los disminuyó entre 8 y 10 veces con respecto a PE, mientras que el efecto de A3 fue más leve.

En la siguiente sección se propone un modelo fisicoquímico para la dependencia de Q_{gota} con pH a baja fuerza iónica, que describe adecuadamente los resultados obtenidos con todos los aditivos, a excepción de A3 y A4. La discusión del efecto de dichos aditivos

en particular se presenta en la sección 7.6.

7.4. LPCE en función del pH: un modelo fisicoquímico en condiciones de baja fuerza iónica

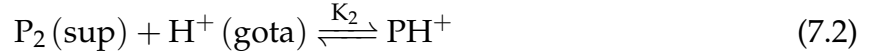
La dependencia de Q_{gota} con el pH y la existencia de un punto de carga cero, sugieren que existen procesos de transferencia de especies iónicas entre las gotas de soluciones acuosas y la superficie del polímero, incluso en ausencia de aditivos. Estas observaciones se pueden interpretar en términos de intercambios de iones H^+ y OH^- entre las gotas de soluciones y la superficie polimérica, entendidos como procesos de adsorción de dichos iones a la superficie, con mayor o menor afinidad.

Por ejemplo, cuando se dispensan soluciones ácidas, la superficie de PE parece retener especies H^+ provenientes de la gota. En consecuencia, la gota abandona la muestra con un exceso de cargas negativas, y el polímero adquiriría carga positiva.

Cuando el pH de la solución dispensada aumenta, la situación comenzaría a revertirse: la superficie retendría iones OH^- , y por ello la gota llega al sensor con carga positiva. Esto se observa en todo el rango básico, aunque con un descenso en la magnitud de la carga en las zonas de pH extremos, posiblemente debido a un efecto de fuerza iónica que se discute e incorpora al modelo en la sección posterior. En el caso de pH alrededor de 7, es posible suponer una ruptura de simetría de las moléculas de agua en superficie por la que aparecerían iones OH^- . La superficie de PE presentaría mayor afinidad por estos iones y por este motivo se observan cargas positivas en la gota a pH 7.

En el modelo propuesto se asumen procesos de equilibrio de adsorción de OH^-

y H^+ provenientes de la solución y la existencia de sitios de adsorción superficiales en el polímero. La situación se representa mediante las ecuaciones 7.1 y 7.2, donde P_1 y P_2 son sitios en la superficie del polímero disponibles para la adsorción de OH^- y H^+ respectivamente, mientras que POH^- y PH^+ son los sitios con los correspondientes iones adsorbidos, responsables de la carga neta en la superficie del polímero luego del contacto con la gota.



Las magnitudes K_1 y K_2 indican las constantes de los equilibrios de adsorción de OH^- y H^+ , respectivamente. Se asume que la carga que adquiere la gota es de la misma magnitud y signo opuesto que la de la superficie del polímero.

Dado que se trata de equilibrios de adsorción en medio heterogéneo, donde una de las fases involucra a un sólido, las constantes de equilibrio de adsorción se escriben como en las ecuaciones 7.3 y 7.4, con θ_i la actividad de la especie i -ésima en la superficie. Las actividades de las especies OH^- y H^+ son aproximadas por sus concentraciones molares en el seno de la solución dispensada, normalizadas por la concentración estándar (1 M). Las constantes K_1 y K_2 así definidas, son magnitudes adimensionales.

$$K_1 = \frac{\theta_{POH^-}}{\theta_1[OH^-]} \quad (7.3)$$

$$K_2 = \frac{\theta_{PH^+}}{\theta_2[H^+]} \quad (7.4)$$

Como primera aproximación se desprecian los posibles efectos de fuerza iónica, que se incorporan luego y se describen en la siguiente sección. Como criterio se considera que el rango de mejor ajuste del modelo es en la región de pH intermedios ($3 \leq pH \leq 9$) en ausencia de sales no-hidrolizables.

Las variables θ_i representan fracciones de ocupación superficiales, por lo tanto, se pueden definir en términos de los números de sitios ocupados en relación a los totales disponibles. En las ecuaciones 7.5 a 7.8, N_1 y N_2 representan el número total de sitios superficiales disponibles en el polímero para la adsorción de OH^- y H^+ , respectivamente. Los parámetros $N_{P_{\text{OH}^-}}$ y $N_{P_{\text{H}^+}}$ indican los números de sitios que fueron ocupados por OH^- y H^+ . Por último, N_{P_1} y N_{P_2} representan los sitios de adsorción de OH^- y H^+ que quedan sin ocupar una vez que se alcanzó el equilibrio ("sitios libres").

$$\theta_1 = \frac{N_{P_1}}{N_1} \quad (7.5)$$

$$\theta_{P_{\text{OH}^-}} = \frac{N_{P_{\text{OH}^-}}}{N_1} \quad (7.6)$$

$$\theta_2 = \frac{N_{P_2}}{N_2} \quad (7.7)$$

$$\theta_{P_{\text{H}^+}} = \frac{N_{P_{\text{H}^+}}}{N_2} \quad (7.8)$$

El balance de grado de cubrimiento superficial indica que la suma total de fracciones θ_i relacionadas a la adsorción de especies OH^- y H^+ es la unidad (ecuaciones 7.9 y 7.10).

$$\theta_1 + \theta_{P_{\text{OH}^-}} = 1 \quad (7.9)$$

$$\theta_2 + \theta_{P_{\text{H}^+}} = 1 \quad (7.10)$$

Combinando las ecuaciones 7.3 y 7.9, se encuentra una expresión para θ_{POH^-} como indica la ecuación 7.11. Análogamente, con las ecuaciones 7.4 y 7.10, θ_{H^+} se expresa de acuerdo con la ecuación 7.12. En dichas expresiones se observa más claramente la dependencia del grado de cubrimiento o adsorción de cada especie con la magnitud de las constantes K_1 y K_2 .

$$\theta_{POH^-} = \frac{K_1[OH^-]}{1 + K_1[OH^-]} \quad (7.11)$$

$$\theta_{H^+} = \frac{K_2[H^+]}{1 + K_2[H^+]} \quad (7.12)$$

Las cargas superficiales en el polímero se estiman de acuerdo a las ecuaciones 7.13 y 7.14, donde e es el módulo de la carga de un electrón.

$$Q^- = -eN_{POH^-} \quad (7.13)$$

$$Q^+ = -eN_{H^+} \quad (7.14)$$

La ecuación 7.13 se puede reescribir combinando las ecuaciones 7.6 y 7.11, en la forma de la ecuación 7.15. Análogamente, la ecuación 7.16 surge de combinar las ecuaciones 7.8 y 7.12.

$$Q^- = \frac{-eN_1K_1[OH^-]}{1 + K_1[OH^-]} \quad (7.15)$$

$$Q^+ = \frac{eN_2K_2[H^+]}{1 + K_2[H^+]} \quad (7.16)$$

Dado que la carga total en la superficie del polímero se asume igual a la suma de

cargas positivas y negativas, la carga total se estima según la ecuación 7.17.

$$Q_T = \frac{eN_2K_2[H^+]}{1 + K_2[H^+]} - \frac{eN_1K_1[OH^-]}{1 + K_1[OH^-]} \quad (7.17)$$

El modelo describe la adquisición de cargas por parte del polímero, pero la forma experimental de acceder a un valor estimado de dicha carga es determinando Q_{gota} . Estrictamente, la carga que adquiere la gota es proporcional a la que adquiere el polímero y de signo opuesto. Las discrepancias en los valores absolutos están debidas a aspectos instrumentales del dispositivo descrito. En la ecuación 7.18 se señala la proporcionalidad entre las magnitudes, pero en términos prácticos se asumió la misma dependencia de Q_T y Q_{gota} con el pH y la fuerza iónica. Ello equivale a una igualdad en la ecuación 7.18.

$$Q_T \cong -Q_{gota} \quad (7.18)$$

Las ecuaciones propuestas fueron empleadas para reproducir curvas lo más próximas posibles a los datos experimentales, como se discute en la siguiente sección.

7.5. Evaluación del modelo

La puesta a prueba del modelo se efectuó simulando la función de la ecuación 7.17 para valores de pH entre 1 y 13, con la aproximación de que $-Q_T = Q_{gota}$.

En la Figura 7.3 se contempla que los resultados fueron muy similares entre PE prístino y películas con **A1**, **A2**, ERU y AE en todo el rango de pH. Por este motivo, los valores de carga simulados para cada valor de pH según la ecuación 7.17 se compararon con los resultados experimentales de Q_{gota} para las muestras mencionadas.

La selección de los parámetros K_1 , K_2 , N_1 y N_2 se efectuó buscando aquellos con los cuales los puntos de la curva simulada fueran lo más similares posible a los puntos experimentales en la zona de pH intermedios para las curvas de PE prístino, y de películas con **A1**, **A2**, ERU y AE, simultáneamente.

Respecto de N_1 y N_2 , si por debajo de pH_{ZCP} se desprecia la adsorción de OH^- , y por encima de él se desprecia la adsorción de H^+ , los productos eN_1 y eN_2 se pueden estimar como las cargas máxima y mínima detectadas para PE prístino. En la Figura 7.3 se observa que estos valores son de alrededor de -0,3 nC para la carga mínima y la carga máxima fue de 0,8 nC cuando se dispensó agua destilada. Considerando que la carga de un electrón es $e = -1.6 \times 10^{-10}$ nC, de los productos eN_1 y eN_2 se obtuvieron $N_1 = 5,0 \times 10^9$ y $N_2 = 1,9 \times 10^9$ como los valores para dichos parámetros.

Para estimar los valores de K_1 y K_2 se pensó en la base conceptual del modelo: si se consideran adsorciones de OH^- y H^+ en la superficie de polietileno, es razonable esperar que la magnitud relativa de las constantes K_1 y K_2 se relacione con la posición del punto de carga cero de PE, que se encuentra a pH ácido.

Si K_1 es de varios órdenes de magnitud mayor respecto de K_2 , se requiere un pH ácido para observar adsorción de especies H^+ en PE, en tanto que los iones OH^- se adsorben preferencialmente en un rango de pH más amplio. La relación óptima entre las constantes será aquella para la cual el punto de carga cero se observe entre pH 4 y 5, de acuerdo con los datos experimentales. De este modo, para simular curvas de Q_T vs pH se exploraron distintas relaciones entre K_1 y K_2 , con N_1 y N_2 fijos en los valores mencionados.

Con $K_1/K_2 = 1000$, ($K_1 = 10^5$ y $K_2 = 10^2$), se obtuvo una curva donde Q_{gota} era muy

similar a los valores experimentales para $\text{pH} < 3$ y $\text{pH} > 8$, pero muy cercana a cero en el rango de pH entre 3 y 8.

Con $K_1/K_2 = 1000$ pero $K_1 = 10^{13}$ y $K_2 = 10^{10}$, las cargas fueron siempre positivas, cuando se esperaba que fueran negativas a $\text{pH} < 4$. Con $K_1/K_2 = 1 \times 10^5$, ($K_1 = 10^8$ y $K_2 = 10^3$) se obtuvo una curva más similar a la tendencia experimental en todo el rango de pH .

Finalmente, se encontró que con $K_1 = 10^{10}$, $K_2 = 4 \times 10^5$ ($K_1/K_2 = 2,5 \times 10^4$), $N_1 = 5,0 \times 10^9$ y $N_2 = 1,9 \times 10^9$ se simula la curva más cercana al conjunto de los valores experimentales para PE prístino y películas con **A1**, **A2**, ERU y AE, como ilustra la Figura 7.5.

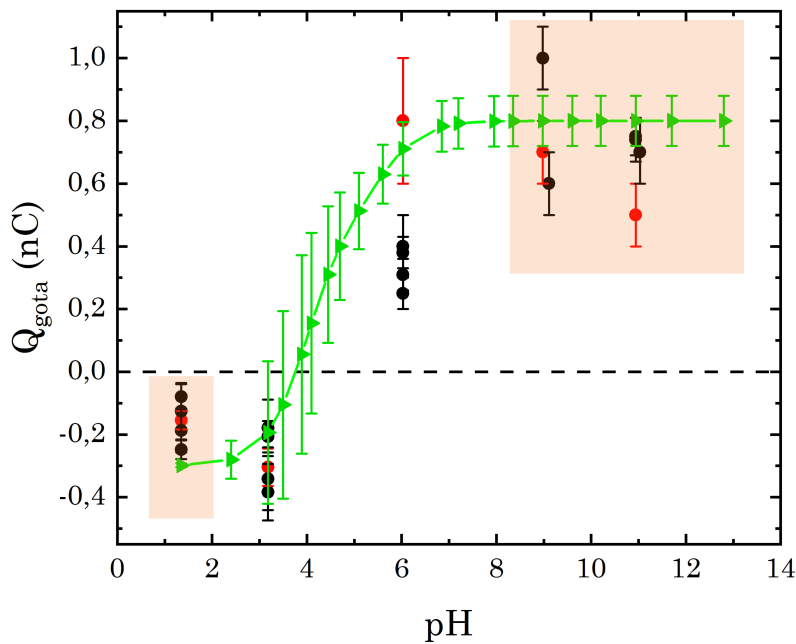


Figura 7.5. Contraste entre valores de $-Q_T$ predichos por el modelo de la ecuación 7.17 (triángulos verdes, $-Q_T$ equivale a Q_{gota} considerando la ecuación 7.18) y los obtenidos experimentalmente para la película de PE sin aditivos (círculos rojos), y películas con A1, A2, AE y ERU (círculos negros). En la curva simulada, $N_1 = 5 \times 10^9$, $N_2 = 1,8 \times 10^9$, $K_1 = 1 \times 10^{10}$, y $K_2 = 4 \times 10^5$. Las barras de error en la curva simulada surgen del producto del valor de Q_{gota} (cada triángulo verde) por su diferencia relativa porcentual con el mismo valor según la ecuación 7.17, pero calculada con valores de N_1 , N_2 , K_1 y K_2 diferentes (20% para los números de sitios y un factor 4 para la relación entre las constantes). Los recuadros destacan las zonas de pH extremo, donde el modelo reproduce con menor eficiencia los valores medidos. La simulación predice cargas aproximadamente constantes a partir de $\text{pH} \sim 7$, mientras que en los datos experimentales se observa un descenso en Q_{gota} a partir de $\text{pH} \sim 9$. La diferencia se interpretará en las secciones siguientes como efectos de fuerza iónica que el modelo en principio no contempla.

Partiendo de los valores indicados, luego se variaron sistemáticamente los parámetros para evaluar su efecto en la magnitud de Q_{gota} . Se compararon los valores de Q_{gota} obtenidos en cada caso, y se calculó la diferencia relativa porcentual con aquellos obtenidos con los valores seleccionados. Por ejemplo, cuando se cuadruplicó la relación K_1/K_2 (inicialmente de 25000) multiplicando por 4 el valor de K_1 con N_1 y N_2 fijos, las diferencias en Q_{gota} fueron menores al 1% a $\text{pH} > 6$, y de entre el 20% y el 500% a $\text{pH} < 6$. En las cercanías del punto de carga cero, $Q_{gota} \sim 0,06$ nC, y la diferencia con el valor predicho cuando $K_1/K_2 = 25000$ fue de alrededor de 460%.

Se obtuvo un resultado similar cuando la relación K_1/K_2 fue de $2,5 \times 10^5$, es decir, diez veces el valor original.

Con K_1 y K_2 fijos, diferencias del 20% en N_1 y N_2 con respecto a los valores informados, produjeron diferencias en Q_{gota} del mismo orden a $pH > 6$, y superiores al 100% en las proximidades de pH_{ZCP} .

En función de las observaciones, se consideraron razonables como variaciones máximas un factor de 4 en la relación K_1/K_2 , y un 20% en N_1 y N_2 . Las barras de error en la Figura 7.5 corresponden a tal caso, y el error en Q_{gota} se consideró como el producto de su valor original por la diferencia relativa porcentual encontrada cuando los parámetros se modificaron en las proporciones indicadas.

Los valores de carga ($-Q_T = Q_{gota}$) predichos por la ecuación 7.17 describen en forma correcta la dependencia experimental de Q_{gota} con pH en el rango entre 3 y 9. En las regiones de pH extremo, sombreadas en la Figura 7.5 (por debajo de 3 y por encima de 9), las diferencias entre las predicciones del modelo y los puntos experimentales son mayores. A $pH > 9$ en particular, si bien los datos experimentales se encuentran dentro de los intervalos de error de los puntos calculados, la curva simulada tiende hacia valores aproximadamente constantes de Q_{gota} , mientras que en los datos experimentales se observa un descenso en Q_{gota} cuando el pH aumenta a partir de 9. La observación puede vincularse con efectos de la fuerza iónica, que se discuten en la sección 7.6.

Las magnitudes N_1 y N_2 pueden expresarse por unidad de área si se calcula el área de contacto gota-película, que puede hacerse a partir del ángulo de contacto de agua (WCA) de las muestras [188]. Como se mencionó previamente, el volumen de las gotas dispensadas fue de $50 \mu L$, que equivale a $5 \times 10^{-8} m^3$. El radio de gotas de ese volumen es

de $2,28 \times 10^{-3} \text{ m}$, obtenido según la ecuación 7.19. En la ecuación 7.20 se reemplaza dicho valor para hallar el área de contacto en función de WCA [188], con WCA en unidades de radianes.

$$r(m) = \sqrt[3]{5 \times 10^{-8} m^3 \frac{3}{4\pi}} \quad (7.19)$$

$$\text{Área gota-PE} = \sin^2(180 - \text{WCA}) \left(\frac{0,75 \times 5 \times 10^{-8}}{\pi} \right)^{2/3} \pi \quad (7.20)$$

Para PE prístino, el área calculada según la ecuación 7.20 fue de $1,62 \times 10^{-5} \text{ m}^2$.

El cociente entre N_1 y N_2 con el área de contacto gota-película provee una estimación del número de sitios de adsorción de cada especie por unidad de área.

Para PE prístino, se obtuvieron 309 sitios $N_1 / \mu\text{m}^2$ (es decir, sitios de adsorción de OH^-), y 111 sitios $N_2 / \mu\text{m}^2$, (es decir, densidad superficial de sitios de adsorción de H^+).

El pH de punto de carga cero del polímero (pH_{zcp}) se encuentra cuando la carga total es nula y la ecuación 7.17 se reescribe en la forma de la ecuación 7.21. Los valores seleccionados para N_1 y N_2 a partir de los cuales se hizo el cálculo de sitios por unidad de área, fueron del orden de 10^9 . Si se considera $N_1 \cong N_2$, como efectivamente se verificó en las simulaciones, la ecuación 7.21 se reduce a la forma de la ecuación 7.22, que permite una estimación rápida de pH_{zcp} .

$$\frac{eN_2K_2[H^+]}{1 + K_2[H^+]} = \frac{eN_1K_1[OH^-]}{1 + K_1[OH^-]} \quad (7.21)$$

$$\text{pH}_{zcp} \cong -\frac{1}{2} \log\left(\frac{N_1K_1K_w}{N_2K_2}\right) \quad (7.22)$$

Con los valores seleccionados para K_1 , K_2 , N_1 y N_2 , la ecuación 7.22 predice un valor de $4,6 \pm 0,6$ para pH_{ZCP} . La diferencia con $pH_{ZCP} = 4,3$ determinado por Xu *et. al.* [199] y Zhong *et. al.* [200] mediante determinaciones de potencial zeta en microplásticos es del 7%. El intervalo de error de pH_{ZCP} (donde la incerteza fue estimada mediante propagación de derivadas parciales sobre la expresión de la ecuación 7.22) contiene al valor informado por ambos autores.

Como evaluación final del modelo propuesto, se verificó si la ecuación 7.17 es capaz de reproducir valores similares para el potencial zeta del polímero, ya que dicha propiedad refleja la presencia de cargas estáticas en superficie.

Para ello, en primer lugar los datos de potencial zeta como función del pH informados por Xu y Zhong fueron normalizados por el valor de $\xi_{pH=6}$. El signo de los datos además fue invertido para poder compararlos con Q_{gota} de PE prístino (por lo discutido respecto de la ecuación 7.18). También se normalizaron los valores de Q_{gota} de PE prístino por el respectivo dato a $pH = 6$ (correspondiente a la medida con agua destilada).

Luego se ajustaron los datos de Xu y Zhong con la ecuación 7.17, donde K_1 y K_2 se fijaron en los valores seleccionados (10^{10} y 4×10^5 , respectivamente), mientras que N_1 y N_2 se recuperaron del propio ajuste.

La Figura 7.6 a) muestra las tres series de datos normalizados en un mismo gráfico como función del pH: Q_{gota} de PE prístino, y los datos de ξ de los autores Xu y Zhong, y la Figura 7.6 b) muestra los datos de Xu y Zhong ajustados con la ecuación 7.17.

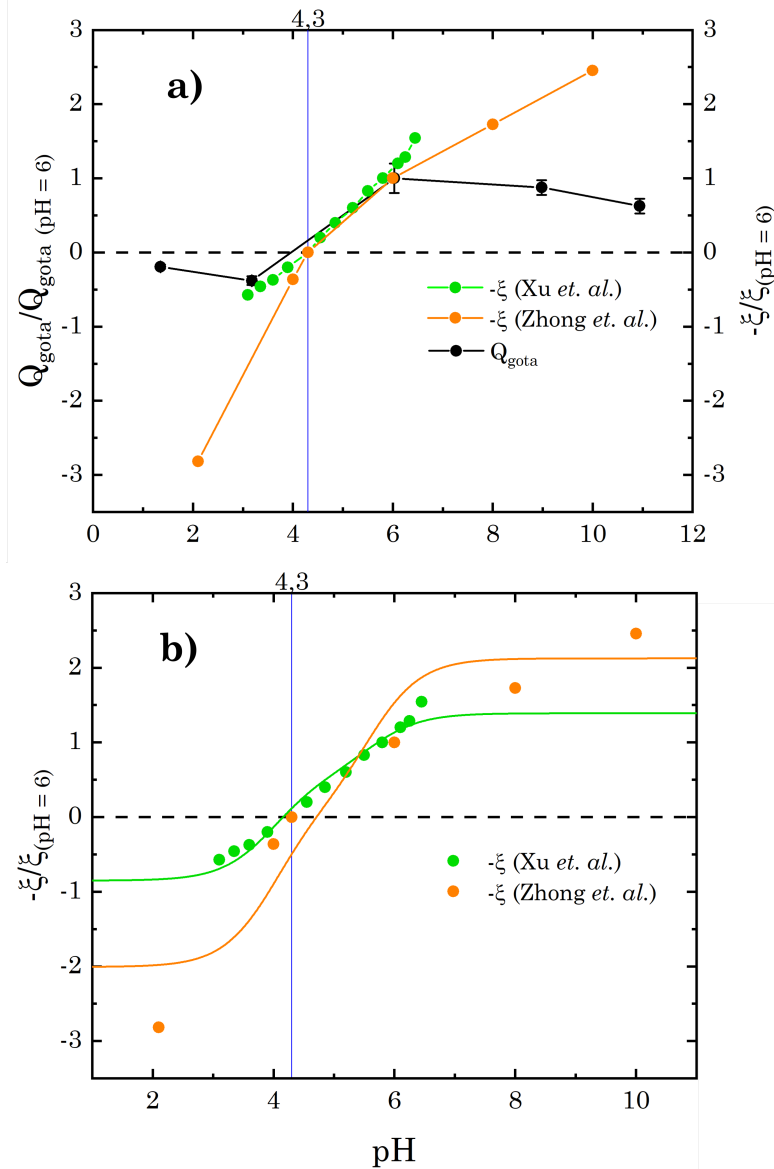


Figura 7.6. a) Datos de Q_{gota} obtenidos en el presente trabajo (puntos negros), y de ξ reportados por Xu *et al.* [199] (puntos verdes) y Zhong *et al.* [200] (puntos naranjas), normalizados por los valores correspondientes a $pH = 6$, como función del pH . Ambos autores reportan $pH_{ZCP} = 4,3$.

b) Ajustes de los datos de ξ de los dos trabajos citados con la ecuación 7.17 del modelo aquí propuesto, con $K_1 = 10^{10}$ y $K_2 = 4 \times 10^5$. Para los datos de Xu, los valores de N_1 y N_2 recuperados del ajuste fueron $(8,69 \pm 0,04) \times 10^9$ y $(5,31 \pm 0,04) \times 10^9$, respectivamente. Para los datos de Zhong, $N_1 = (1,3 \pm 0,3) \times 10^{10}$ y $N_2 = (1,2 \pm 0,3) \times 10^{10}$.

En la Figura 7.6 b) se observa que el modelo propuesto en la sección 7.4 también logra reproducir los datos experimentales de Xu *et al.*, para los cuales se recuperaron números de sitios de adsorción de OH^- y H^+ similares a los hallados en la simulación de

Q_{gota} : $N_1 = (8,7 \pm 0,4) \times 10^9$ y $N_2 = (5,3 \pm 0,4) \times 10^9$.

Adicionalmente, se enviaron muestras de las películas de PE al Instituto Max Planck de Investigación en Polímeros en Mainz, Alemania, donde la Dra. Mariana Sosa realizó determinaciones de potencial zeta entre pH 3,5 y 11. En la Figura 7.7 se observa nuevamente el gráfico de Q_{gota} de PE prístino, y los valores de ζ determinados sobre la misma película, ambos como función del pH. Análogamente al caso anterior, se invirtió el signo de los valores de potencial zeta y todos los datos fueron normalizados a pH = 6. En ζ , alrededor de pH_{ZPC} las medidas presentaron una incerteza de aproximadamente 5 mV, que representa un 12% del valor de ζ determinado a ese pH. En consecuencia, se estimó una incerteza del 12% en todos los datos de ζ , representada por las barras de error en la Figura 7.7.

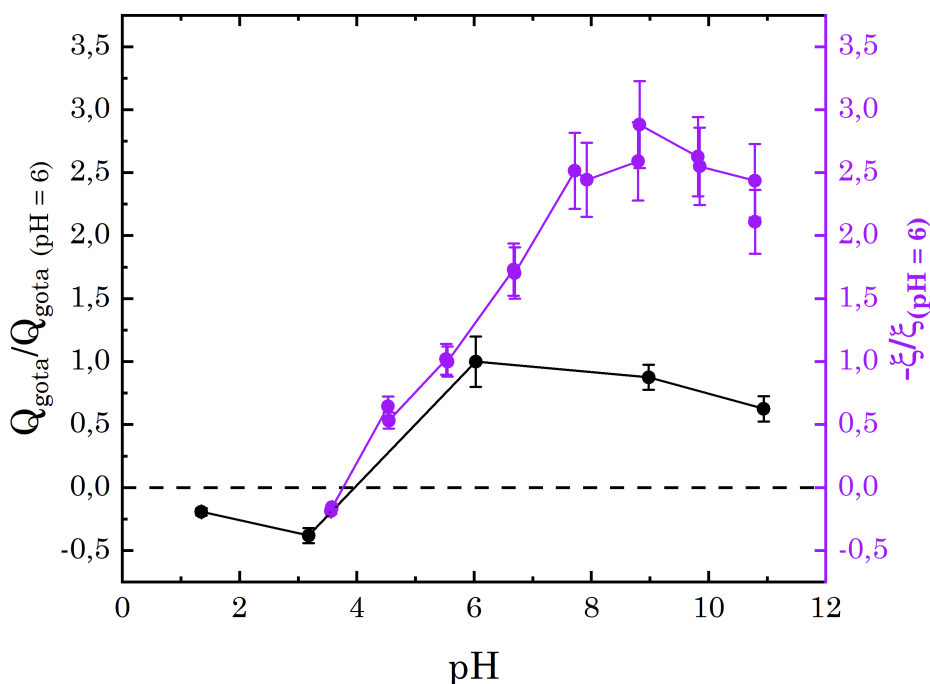


Figura 7.7. Datos de Q_{gota} obtenidos en el presente trabajo (puntos negros), y de ζ determinados por la Dra. Mariana Sosa (puntos fucsias) para películas de PE prístino, normalizados por los valores correspondientes a pH = 6, como función del pH. Las tendencias coinciden hasta pH < 6. Superado ese valor, el potencial zeta aumenta hasta pH ~ 9 y disminuye levemente entre pH 9 y 11, mientras que Q_{gota} registra un descenso a partir de pH 6.

Las tendencias son similares hasta pH 6, y en ambos casos se encuentra un pH_{ZCP} próximo a 4. En el caso de ζ se observa un aumento hasta pH 9 y posteriormente un decrecimiento hasta pH 11, mientras que Q_{gota} disminuye a partir de pH 6. Sucedió algo similar cuando se compararon los datos de Q_{gota} con los de ζ reportados por Zhong *et al.* en la Figura 7.6 (en color naranja). Los resultados sugieren que las medidas de potencial zeta son insensibles al fenómeno que produce la reducción de Q_{gota} a pH extremos, asociada muy probablemente a efectos de la fuerza iónica de las soluciones.

El modelo descrito tiene similitudes con el que se planteara en el trabajo de Tesis Doctoral de la Dra. Mariana D. Sosa, donde se estudió exhaustivamente el fenómeno de LPCE en superficies de politetrafluoroetileno (PTFE). En dicho caso, también se observó la generación de cargas en las gotas dispensadas con una fuerte dependencia del pH (a partir de la cual también se determinó el punto de carga cero de PTFE) y un notorio efecto de la fuerza iónica a valores de pH extremos.

Sin embargo, en el caso de PTFE la presentación del modelo y la discusión de los resultados se hizo sobre la base de considerar que el PTFE puede presentar cadenas terminales con grupos carboxílicos y amidas, debido al uso de altas concentraciones de iniciadores en la polimerización radicalaria. Más aún, en el caso de PTFE se observó por XPS y FTIR la presencia de grupos CO, CH y HO en las superficies.

En el caso de PE, si bien la presencia de dichos grupos no se descarta, se considera más probable que la señal de oxígeno en la superficie, observada mediante XPS, esté debida a la adsorción de moléculas de agua o especies provenientes de ellas. Por este motivo, el modelo aquí descrito se plantea en términos de adsorciones de H^+ y OH^- , pero

no en términos de protonaciones-deprotonaciones de grupos terminales ácido-base. La diferencia es conceptual, pero las ecuaciones finales del modelo y la dependencia con pH son iguales en ambos casos (PTFE y PE).

Se destaca que el modelo propuesto está en concordancia con la variación de Q_{gota} con pH en la región $3 \leq \text{pH} \leq 9$. Las principales observaciones experimentales, que incluyen la aparición de un pH_{ZCP} en dicha zona, el aumento de Q_{gota} con pH y la llegada a valores de saturación de su valor son consistentes con las hipótesis del modelo. Por lo tanto, la adsorción de H^+ y OH^- en sitios superficiales de PE, en condiciones de equilibrio de adsorción (con respectivas constantes K_2 y K_1 significativamente diferentes entre sí), parece ser una descripción realista del fenómeno observado.

La influencia de la fuerza iónica se considera en la siguiente sección, incorporando efectos de doble capa eléctrica y de actividad superficial de agua. Estos efectos son importantes tanto al agregar NaCl a soluciones de pH cercano al neutro, como en las regiones de pH extremos que presentan altas concentraciones de iones.

7.6. Modelado de LPCE introduciendo efectos de fuerza iónica

En los resultados presentados en la sección 7.3, el efecto de la fuerza iónica de la solución acuosa dispensada se observó en dos situaciones:

i) Al variar el pH. El valor absoluto de Q_{gota} decrece con pH en las zonas de pH extremos en donde la fuerza iónica es relativamente alta debido a la adición de NaOH o HCl.

ii) Con agregado de NaCl a pH fijo alrededor de 6. La adición de una pequeña cantidad de sal a una solución de agua mQ produce el efecto de aumentar Q_{gota} , mientras que Q_{gota} decrece si la concentración de sal es superior a 10^{-4} M. Este efecto "campana" observado en PE (ver Figura 7.4) no se detectó en la tesis de la Dra. Mariana Sosa para el caso del PTFE. En consecuencia, un modelo constitutivo en PE debe poder describir tanto el efecto campana como la disminución de Q_{gota} con pH para pH extremos.

Para contemplar los efectos de fuerza iónica, se han realizado dos propuestas en la literatura, aunque aplicados a PTFE, no a PE. La primera propuesta fue la desarrollada en el grupo de investigación en el marco de la tesis doctoral de la Dra. Mariana Sosa [189]. Consistió en incorporar la disminución de la actividad del agua en la superficie del polímero al agregar iones de una sal no hidrolizable, como NaCl o CaCl₂. Conceptualmente, se propone que el agua juega un rol central en el proceso de LPCE al facilitar y promover los equilibrios de adsorción-desorción de H⁺ y OH⁻ en la superficie polimérica. En dicho contexto se postula que la actividad superficial del agua, a_w , puede decrecer significativamente cuando se incorporan iones como Na⁺ y Cl⁻, debido a que la solvatación de los iones compite por las moléculas de agua. El modelo desarrollado por Sosa *et. al.* [189] considera que:

- i) Q_{gota} es proporcional a a_w .
- ii) En ausencia de NaCl el valor de a_w se denomina a_w^0 .
- iii) En presencia de NaCl se produce un equilibrio entre las moléculas de agua que están libres para promover la adsorción-desorción de H⁺ y OH⁻ (aguas con actividad a_w) y aquellas moléculas de agua (con actividad a_w^{solv}) que están solvatando a los iones Na⁺ y Cl⁻.

iv) Dicho equilibrio se describe mediante un balance de masa de moléculas de agua de la forma $c_w^0 = c_w + c_w^{solv}$, donde las actividades se consideran iguales a las concentraciones superficiales, y una constante de equilibrio de solvatación, $K_q = a_w^{solv} / (I a_w)$, donde I es la fuerza iónica de la solución acuosa. Mediante la combinación de las relaciones mencionadas se obtiene: $a_w = a_w^0 / (1 + K_q I)$.

Por lo tanto, se considera que una primera forma de incorporar la fuerza iónica I es por medio del factor $1 / (1 + K_q I)$, que se denomina factor de *quenching* por su equivalencia con el *quenching* estático de fluorescencia del modelo de Stern-Volmer [201]. La carga de la gota será proporcional a este factor cuando $I > K_q^{-1}$ (ecuación 7.23).

$$Q_{gota} \sim \frac{1}{1 + K_q I} \quad (7.23)$$

El origen del factor es el mismo en ambos casos: la presencia de sales desactiva el fenómeno observado (ya sea Q_{gota} o la intensidad de fluorescencia de un fluoróforo) al secuestrar uno de los elementos centrales que interviene en el fenómeno.

El factor de *quenching* está en concordancia con la disminución de Q_{gota} a pH extremos. También lo está con la disminución de Q_{gota} a pH 6 para $I > 10^{-4}$ M presentado en la Figura 7.4. Por estos motivos se lo incorpora al modelo de la sección anterior como un factor de proporcionalidad.

Sin embargo, el factor de *quenching* no puede explicar el máximo de la curva de Q_{gota} en función de I que se observa experimentalmente en PE, es decir la "forma de campana". Esto se debe a que el factor predice una disminución monótona de Q_{gota} con I . A raíz de ello, en artículos recientes [197],[187] Helseth introduce un componente adicional al modelo incorporando efectos de doble capa eléctrica. El autor mantiene el factor de

quenching de Sosa *et. al.*, pero multiplicado por un nuevo término, que aquí se denomina *factor de doble capa*.

Su incorporación se fundamenta considerando una situación experimental a pH 6-7 y en ausencia de NaCl. En tales condiciones, la única especie adsorbida es OH^- (dado el valor relativamente alto de K_1 discutido en la sección previa), y la carga en la superficie de PE será negativa. Se genera una carga superficial negativa ($Q_T = -|Q_0|$) y un potencial superficial también negativo (con respecto a la solución), que genera una doble capa eléctrica difusa. Adicionalmente se genera una capa de agua rígida (a veces designada en inglés como *stagnant layer*), adyacente a la superficie del polímero. La densidad de carga eléctrica $\rho(x)$ fuera de la región de agua rígida, puede calcularse combinando la ecuación de Poisson y el modelo de Debye-Hückel, en función de la distancia al polímero, x .

Si en este punto se postula que la superficie siempre tiene mayor preferencia por aniones que por cationes, el agregado de NaCl en pequeñas concentraciones producirá mayor adsorción de carga negativa a la superficie que en ausencia de la sal. Helseth además considera que solamente aquellos aniones que se encuentran fuera de la capa de agua rígida contribuirán a este efecto. Si la capa de agua rígida tiene un espesor indicado por x_s , entonces la concentración de los aniones contribuyentes al efecto de doble capa está dada por $\int_{x_s}^{\infty} \rho(x)dx$, la integral de la densidad de carga $\rho(x)$ en la región $x > x_s$. Según este modelo, la carga sobre PE se haría aún más negativa al agregar pequeñas concentraciones de sal en un medio de pH cercano al neutro. Por *pequeñas concentraciones de sal* se entiende que deben ser menores a aquellas en donde el efecto de *quenching* es relevante; en el caso de PE el efecto de doble capa sería apreciable para $I < 10^{-4}$ M. En esas condiciones, $Q_T = -|Q_0| - |\int_{x_s}^{\infty} \rho(x)dx|$ (efecto de doble capa, pH neutro, $I < 10^{-4}$ M).

La densidad $\rho(x)$ se puede expresar según la ecuación de Poisson: $\rho(x) = -\varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}$, con $\varepsilon = 80$, la permitividad eléctrica del agua, y ε_0 la permitividad eléctrica del vacío ($8,85 \times 10^{-12}$ C/V). De acuerdo con el modelo Debye-Hückel, $\varphi = \varphi_0 e^{-\kappa x}$, donde κ es la longitud inversa de Debye, y a $T = 300$ K puede expresarse como $\kappa = 3,3 \sqrt{I} \text{ (nm}^{-1}\text{)}$ [187], [202]. Cuando se combinan ambas expresiones, el resultado de integrar $\rho(x)$ en $x > x_s$ conduce a la relación para Q_T en función de I a pH 6-7 de la ecuación 7.24, donde: x_s es el espesor de la capa de agua rígida, e $I < 10^{-4}$ M, normalizada por su unidad estándar (1 M).

$$Q_T = -|Q_0| - \varepsilon\varepsilon_0 \varphi_0 2,3 \sqrt{I} e^{-3,3 \sqrt{I} x_s} \quad (7.24)$$

Si se toma factor común Q_0 en la ecuación 7.24, se obtiene un factor de doble capa (ecuación 7.25) que es adimensional y se puede introducir en el modelo como un factor multiplicativo. En la ecuación 7.25, el parámetro A_1 contiene el valor de φ_0 , el potencial de la superficie en ausencia de sales.

$$\text{Factor de doble capa} = (1 - 2,3 A_1 \sqrt{I} e^{-3,3 x_s \sqrt{I}}) \quad (7.25)$$

La expresión en 7.25 predice el crecimiento de Q_{gota} con I observado en la Figura 7.4 para $I < 10^{-4}$ M en PE.

El factor de doble capa tiende a 1 para I muy altas, por lo que no es capaz de predecir la fuerte disminución de Q_{gota} con I para las fuerzas iónicas más altas. En consecuencia, se deben tener en cuenta tanto el fenómeno de *quenching* como el de doble capa para reproducir la dependencia de Q_{gota} con I en todo el rango de fuerza iónica, desde 10^{-7} M hasta 10^{-1} M a pH 6-7. En forma matemática, esto se logra multiplicando la carga

inicial Q_0 por los dos factores dados por las relaciones 7.23 y 7.25. La expresión resultante para la carga que adquiere el polímero a pH 6-7 en función de I está dada por la ecuación 7.26.

$$Q_T = -|Q_0| \left(\frac{1}{1 + K_q I} \right) (1 - 2,3 A_1 \sqrt{I} e^{-3,3 x_s \sqrt{I}}) \quad \text{pH 6-7} \quad (7.26)$$

Se espera que la ecuación 7.26 describa la tendencia de Q_{gota} con I que se observó experimentalmente.

Antes de verificarlo, es conveniente notar una discrepancia entre los datos experimentales de Q_{gota} para AE y **A3** a pH ~ 6 (determinados con agua destilada), que corresponden a $I = 2 \times 10^{-6}$ M. En la Figura 7.3 se muestra que para ambos aditivos $Q_{gota, pH=6} \cong 0,25$ nC, mientras que en la Figura 7.4, $Q_{gota, I=2 \times 10^{-6} M} \cong 0,47$ nC para **A3** y 0,6 nC para AE. Se esperaría que, para cada aditivo, las cargas sean similares (como ocurre con PE prístino, donde $Q_{gota} \sim 0,8 - 0,9$ nC), ya que en ambos casos fueron determinadas con agua destilada.

La diferencia detectada se atribuye al hecho de que las determinaciones se realizaron en días diferentes, lo que implica que las condiciones experimentales no fueron exactamente las mismas. Dado que no se realizó ningún procedimiento de remoción de CO_2 del agua destilada en forma previa a las mediciones, las diferencias en presión y temperatura ambientales afectan la solubilidad del CO_2 en el agua destilada, que se traduce en diferencias de pH y fuerza iónica.

Sumado a ello, aunque se utilizó gas N_2 para mantener la humedad relativa debajo del 20% dentro de la cámara (sección 7.1), las variaciones en la humedad ambiente modulan la disipación de cargas estáticas en el aire circundante. Esto a su vez puede afectar

al dispositivo experimental en conjunto, y por lo tanto a las medidas. Se comprobó que en días de humedad ambiente del orden del 40% o mayor, los transientes de voltaje detectados presentaban menos ruido y las medidas eran más estables y reproducibles. En cambio, en días de baja humedad relativa, la disipación de cargas estáticas del aire es menos eficiente y en consecuencia resultaba más dificultoso obtener un transiente de voltaje estable.

Las variables experimentales mencionadas repercuten en las cargas detectadas para todas las películas en forma general, pero el efecto resultó más notorio en los resultados obtenidos con agua destilada para **A3** y AE.

Contemplando lo explicado anteriormente, y que las determinaciones en función de la fuerza iónica se realizaron en un mismo día para cada aditivo, se consideraron los datos de la Figura 7.4 para ser ajustados con la ecuación 7.26.

El procedimiento de ajuste consistió en fijar los parámetros Q_0 , K_q , x_s en valores determinados y recuperar únicamente A_1 del ajuste. Esto se hizo por cuatro motivos:

i) Se espera que Q_0 sea próximo a Q_{gota} a $I = 1 \times 10^{-7}$ M, es decir, el valor determinado con agua desionizada, ya que es la carga que se detecta en ausencia total de sales.

ii) K_q es independiente del aditivo, por lo tanto debe su valor debe ser el mismo para PE prístino y las películas con AE y **A3**.

iii) Una longitud máxima razonable para la capa de agua rígida x_s es del orden del radio de hidratación de un ion como Na^+ .

iv) Se priorizó mantener valores razonables de los parámetros (cuyo sentido físico se discute posteriormente), frente a la calidad del ajuste.

De este modo, se fijó Q_0 en 0,22 nC para PE, 0,08 nC para **A3** y 0,17 nC para AE. K_q y x_s fueron modificados en ajustes sucesivos hasta obtener aquellos que, junto a los valores de Q_0 , reprodujeran la curva más similar a los datos experimentales de la Figura 7.4. La Tabla 7.1 informa los valores finales de los tres parámetros que fueron fijados, y los valores de A_1 recuperados para cada caso. Para los parámetros cuyo valor fue fijado no se contemplaron incertezas, en tanto que la incerteza en A_1 fue extraída del propio ajuste.

En la Figura 7.8 se muestran los resultados gráficos de los ajustes.

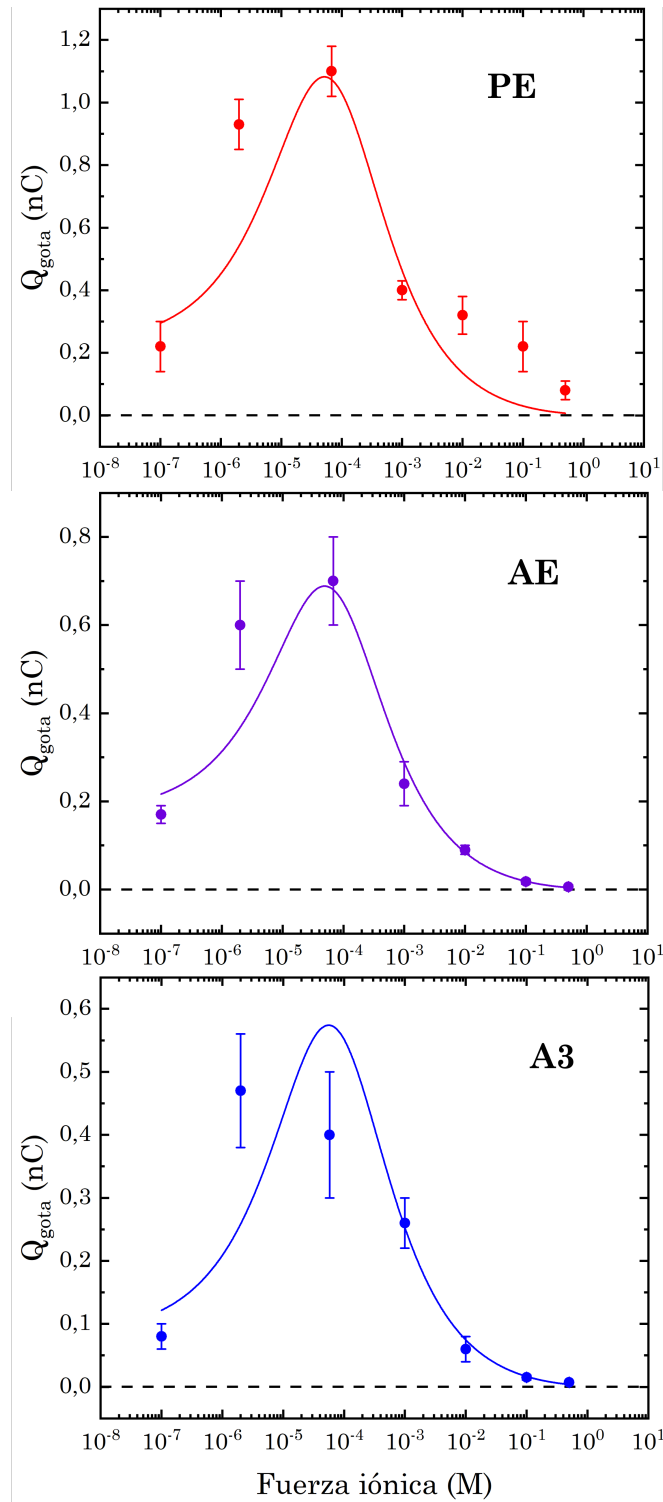


Figura 7.8. Q_{gota} como función de la fuerza iónica para PE prístino (rojo), y películas con A3 (azul) y AE (violeta). Las líneas continuas representan el ajuste según la ecuación 7.26, donde: $K_q = (15000 \pm 1500) M^{-1}$ y $x_s = (0,5 \pm 0,05) \text{ nm}$ en los tres casos, y $Q_0 = (0,22 \pm 0,02) \text{ nC}$, $A_1 = -718 \pm 129$ para PE prístino, $Q_0 = (0,17 \pm 0,02) \text{ nC}$, $A_1 = -379 \pm 43$ para AE, y $Q_0 = (0,08 \pm 0,01) \text{ nC}$, $A_1 = -473 \pm 69$ para A3.

Tabla 7.1. Parámetros de la ecuación 7.26 para PE prístino y películas con **A3** y **AE**. Q_0 corresponde, en cada caso, al valor de Q_{gota} para $I = 1 \times 10^{-7}$ M, K_q y x_s se modificaron hasta obtener una curva muy próxima a los datos experimentales. Se asignó un 10% de incerteza en los tres parámetros. A_1 se recuperó del ajuste en cada caso, con su respectiva incerteza.

	Q_0 (nC)	K_q M^{-1}	A_1	x_s (nm)
PE	$0,22 \pm 0,02$	15000 ± 1500	-473 ± 69	$0,50 \pm 0,05$
AE	$0,17 \pm 0,02$	15000 ± 1500	-379 ± 43	$0,50 \pm 0,05$
A3	$0,08 \pm 0,01$	15000 ± 1500	-752 ± 210	$0,50 \pm 0,05$

La independencia de la constante K_q es consistente con las bases del modelo de *quenching*, centrado en la acción de NaCl sobre la actividad del agua. Ello ocurre inclusive para PE sin aditivos, por lo que la naturaleza del aditivo en superficie resulta irrelevante.

En uno de sus trabajos más recientes [187], Helseth reporta $K_q = 1 \times 10^4$ M^{-1} para poliestireno, el polímero hidrofóbico que recubre el electrodo empleado. El valor es del mismo orden de magnitud que el obtenido en este trabajo para PE.

Se obtuvieron potenciales en superficie φ_0 (contenido en el parámetro A_1) de $(-2,7 \pm 0,3)$ mV para PE prístino, $(-1,1 \pm 0,1)$ mV para la película con AE, y $(-3,7 \pm 0,5)$ mV para el caso con **A3**.

El espesor de la capa de agua rígida, x_s es el mismo en las tres muestras analizadas (0,5 nm), y similar al radio de un ion Na^+ hidratado. El resultado indica que el fenómeno de doble capa ocurre independientemente de la presencia o ausencia de aditivos.

Los resultados de los ajustes en forma global son consistentes con las magnitudes de los parámetros estimadas según modelos de doble capa eléctrica.

El aporte de Helseth fue propuesto empleando un dispositivo experimental particular, donde es la superficie la que se mueve y no la solución. Sin embargo, la similitud

entre las observaciones de Helseth y las descritas en el presente trabajo, sugieren que hay aspectos físicos en común.

Los ajustes según la ecuación 7.26 que se muestran en la Figura 7.8 junto a los datos experimentales indican que la contribución conjunta de los fenómenos de *quenching* y doble capa logran explicar el máximo detectado en Q_{gota} cuando varía la fuerza iónica.

7.7. Efectos de los aditivos

Para $pH > pH_{ZCP}$, los valores de Q_{gota} (a pH e I fijos) dependen de la presencia de aditivos. Por ejemplo, Q_{gota} a pH = 6 es sistemáticamente menor en todas las películas con aditivos que en PE. Superado pH 6, las cargas en los casos de películas con **A1** y **A2** vuelven a ser similares a las de PE sin aditivos, algo mayores con AE y ERU, y más notablemente menores en los casos de **A3** y **A4**.

En el marco del modelo aquí propuesto, el descenso de Q_{gota} al incorporar los aditivos se interpreta sugiriendo que la adsorción de OH^- se desfavorece por la presencia de aditivos.

Como primera hipótesis se considera que los sitios de adsorción se encuentran ocupados por moléculas de aditivos. En otras palabras, se esperaría que la magnitud N_1 sea menor en presencia de aditivos. A valores de pH superiores, es posible que la alta concentración de OH^- en la solución dispensada logre desplazar las moléculas de aditivo de los sitios de adsorción, y se reestablezca el equilibrio observado en ausencia de aditivos. Sería el caso de las películas con **A1** y **A2**, cuyo efecto en la magnitud de la carga es mínimo y las variaciones con respecto a PE a pH >6 parecen deberse en mayor medida a las

incertezas de las cargas y la reproducibilidad del método.

Los aditivos **A3** y **A4** constituyen la excepción a lo mencionado anteriormente: a mayor concentración de OH^- en la solución dispensada, no habría desplazamiento de las moléculas de aditivo (o ese efecto contribuiría con mucho menor peso), en concordancia con que la carga de la gota sigue siendo menor que en el caso de la película prístina. Considerando el carácter plano del grupo triazol, que le permitiría ubicarse en forma paralela a la superficie, y la presencia de grupos hidroxilo en las estructuras químicas de **A3** y **A4**, la disposición de moléculas de aditivos cubriendo gran parte de la superficie podría ser responsable del bloqueo de los sitios de adsorción para los iones OH^- . El tamaño reducido de **A4** favorece la formación de una extensión más compacta de moléculas, que podría producir un mayor efecto de bloqueo de los sitios de adsorción con respecto a **A3**. La explicación es puramente especulativa, pero compatible con la reducción muy marcada que se observó en la magnitud de la carga de la gota en presencia de **A4**, y más leve en presencia de **A3**. Más aún, dicha reducción se observa también en el potencial zeta para la película de PE con **A4**. La Figura 7.9 muestra los datos experimentales de $-Q_{\text{gota}}$ (en líneas discontinuas) y de potencial zeta determinados por la Dra. Mariana Sosa (líneas continuas) para PE prístino y la película con **A4** en función del pH. Se observa una reducción en la magnitud del potencial zeta en presencia con **A4** respecto a PE prístino (línea verde continua a valores menos negativos que la línea continua negra). Este resultado respalda la observación de que la presencia de **A4** efectivamente produce una modificación en la superficie de PE.

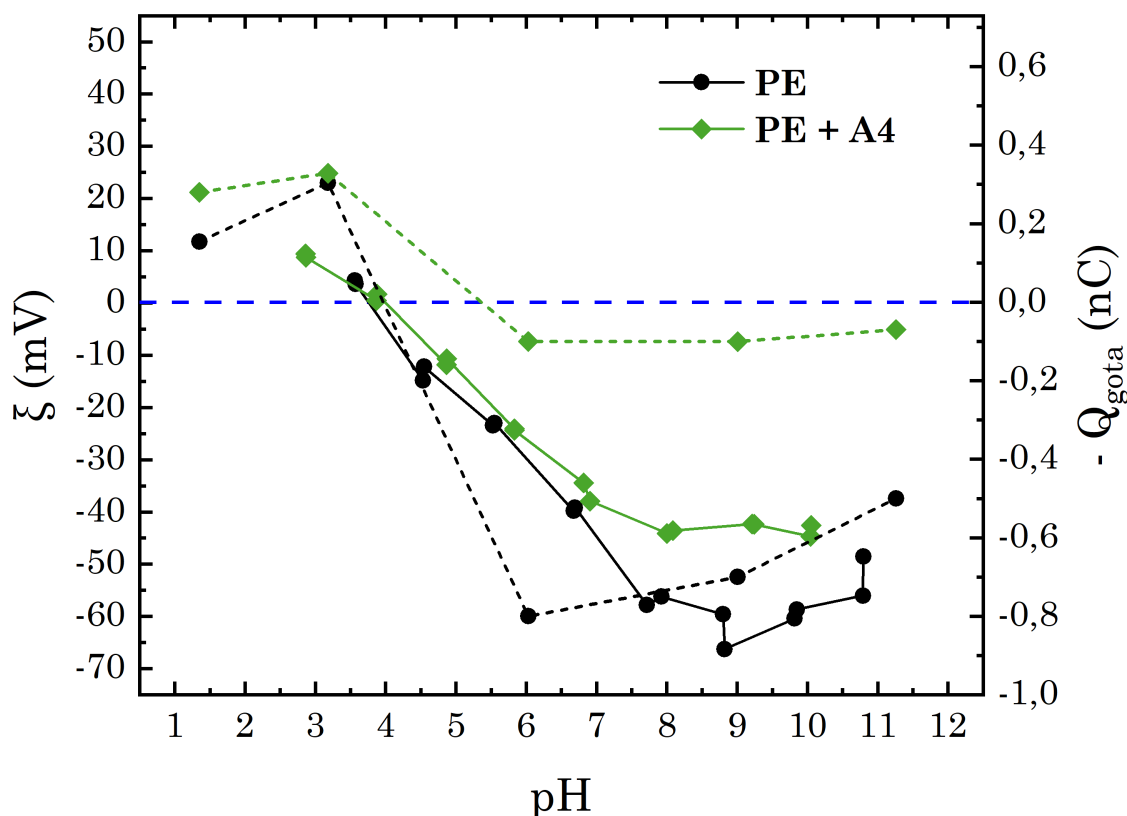


Figura 7.9. Curvas de $-Q_{gota}$ (líneas discontinuas) y ζ determinados por la Dra. Mariana Sosa (líneas continuas) para PE prístino (negro), y la película con A4 (verde), como función del pH. Se observa el mismo fenómeno que en el caso de Q_{gota} en las Figuras 7.3 y 7.10: la presencia del aditivo produce una marcada reducción del potencial y de las cargas de la gota. Las incertezas representadas por las barras de error se estimaron del mismo modo para ambas curvas como se explicó previamente en el texto.

De acuerdo con lo discutido y al modelo propuesto para las tendencias de Q_{gota} con el pH, las interacciones entre moléculas de aditivo que cubren la superficie y generan menor disponibilidad de sitios de adsorción de OH^- en la superficie de PE se reflejarían en un valor menores de N_1 (número total de sitios donde pueden adsorberse iones OH^-) con respecto a PE prístino. Para corroborarlo, se simulaban las curvas de Q_{gota} como función del pH según la ecuación 7.17, variando los valores de N_1 , pero con $N_2 = 1,9 \times 10^9$ y K_1 y K_2 constantes en el orden de 10^{10} y 10^5 respectivamente. La Figura 7.10 ilustra las diferencias obtenidas en las gráficas con diferentes valores de N_1 (7.2). La estimación de incertezas (barras de error en las curvas simuladas) se realizó del mismo modo que fue

descrito en secciones previas (variando en un factor 4 la relación K_1/K_2 y considerando un 20% de error en N_1 y N_2).

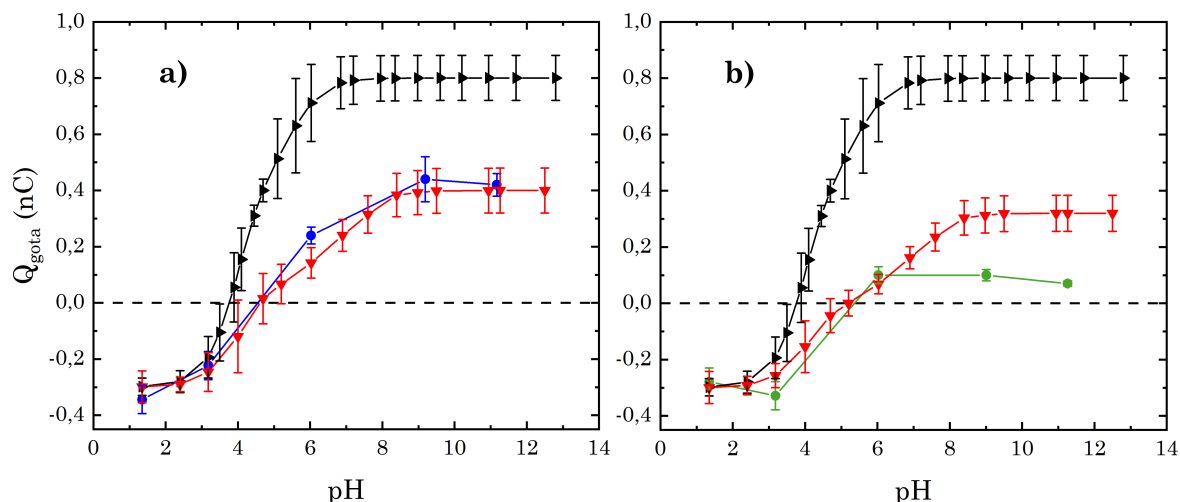


Figura 7.10. Curvas predichas por la ecuación 7.17 para películas de PE sin aditivos y con aditivos **A1**, **A2**, ERU y AE como fue discutido en la sección 7.5 (se muestra en triángulos negros para mayor contraste, es la misma curva que se observa en triángulos verdes en la Figura 7.5) y con aditivos **A3** y **A4** (triángulos invertidos en rojo). En todos los casos, $N_2 = (1,8 \pm 0,4) \times 10^9$, $K_1 = (1 \pm 3) \times 10^{10}$, y $K_2 = (4 \pm 3) \times 10^5$. En la curva predicha para PE (triángulos negros), $N_1 = 5,0 \times 10^9$. Con valores menores de N_1 respecto del mencionado, las curvas rojas se aproximan más a los datos experimentales de las películas con **a) A3** (círculos azules), $N_1 = (2,5 \pm 0,5) \times 10^9$ **b) A4** (círculos verdes), $N_1 = (2,0 \pm 0,4) \times 10^9$.

Comparativamente entre **A3** y PE prístino (Figura 7.10 a), cuando se reduce N_1 a la mitad, la curva de triángulos rojos presenta menor amplitud en el eje de ordenadas, y es más similar a la tendencia observada para la película con **A3** (círculos azules). Análogamente en la Figura 7.10 b, con N_1 reducido en un factor de 2,5 con respecto a PE sin aditivos, resulta en una curva (triángulos rojos) muy próxima a los valores detectados para **A4** (círculos verdes). Se simulaban curvas con valores menores de N_1 para **A4** procurando que la curva simulada se aproximara aun más a los datos experimentales, pero en tales casos se observó un marcado aumento del punto de carga cero respecto del experimental. Es decir, la curva se aproximaba más a los datos experimentales, pero el cero de la función se desplazaba hacia pH mayor, de forma que el modelo predecía pH_{ZCP} de al-

rededor de 7. Por este motivo se eligieron los valores de N_1 con los que la curva simulada fuese más cercana a los valores experimentales, y al mismo tiempo mantuvieran pH_{ZCP} entre 4 y 5.

Tabla 7.2. Número de sitios de adsorción de H^+ (N_2) y OH^- (N_1) que reproducen las curvas de $Q_{gota}(pH)$ de la Figura 7.10, y pH del punto de carga cero resultantes según la ecuación 7.22. Los valores para PE se corresponden con la curva negra, y los de **A3** y **A4** con las curvas en rojo en la misma figura. En todos los casos, $K_1 = 10^{10}$ y $K_2 = 4 \times 10^5$.

	N_1	N_2	pH_{ZCP}
PE	$(5 \pm 1) \times 10^9$	$(1,9 \pm 0,4) \times 10^9$	$4,6 \pm 0,6$
A3	$(2,5 \pm 0,5) \times 10^9$	$(1,9 \pm 0,4) \times 10^9$	$4,7 \pm 0,6$
A4	$(2,0 \pm 0,4) \times 10^9$	$(1,9 \pm 0,4) \times 10^9$	$4,8 \pm 0,7$

Efectivamente, el número de sitios de adsorción de iones OH^- modula sensiblemente la amplitud de las curvas, de forma que valores de N_1 en el rango $(2,0 - 2,5) \times 10^9$ resulta en curvas más “planas” con respecto a la de PE sin aditivos, donde $N_1 = 5,0 \times 10^9$.

En la región de $pH < pH_{ZCP}$, se espera que la influencia de todos los aditivos en la magnitud de N_2 sea mayor que a $pH > pH_{ZCP}$. Sin embargo, ningún aditivo parece afectar la magnitud de N_2 como lo hacen **A3** y **A4** con N_1 . Posiblemente ello esté debido a que el discutido efecto de *quenching* de las soluciones de HCl, reduce la magnitud de Q_{gota} en todos los casos por igual, de modo que el efecto en N_2 , si lo hubiera, permanece enmascarado.

El procedimiento gráfico demuestra que: **i)** es plausible asociar la reducción de carga observada en presencia de **A3** y **A4** con la menor disponibilidad de sitios de adsorción de OH^- , y **ii)** el efecto de **A4** es significativamente mayor que el de **A3**.

Las hipótesis de disposición de aditivos en forma extendida en la superficie (que

además captarían moléculas de agua), fueron introducidas en el capítulo precedente, en relación con los efectos observados en WCA y OCA en las películas con **A3** y **AE**. En el contexto de los experimentos de LPCE, la disposición de moléculas de **A3** y **A4** extendidas en la superficie de PE bloqueando sitios de adsorción, serían compatibles con el análisis numérico discutido.

Por otro lado, las variaciones en N_1 no modifican significativamente la posición del punto de carga cero, como se puede ver en los valores de pH_{ZCP} en la 7.2. En cambio, esta propiedad está determinada por las constantes K_1 y K_2 , que reflejan la afinidad relativa de iones OH^- y H^+ , respectivamente, por la superficie de PE, sin modificar significativamente la amplitud de las curvas.

7.8. Conclusiones parciales

La ausencia de voltajes transitorios cuando las gotas no rodaron previamente sobre las muestras, ni tampoco con gotas de un solvente orgánico no polar sobre las muestras, confirma el hecho de que existe un fenómeno de electrificación cuando entran en contacto gotas de soluciones acuosas con las superficies poliméricas.

El dispositivo experimental y el método empleados fueron adecuados y de la sensibilidad suficiente para la observación del fenómeno de LPCE en las muestras analizadas. Más aún, fue posible por primera vez para polietileno estimar el punto de carga cero con un método distinto a los convencionales reportados en bibliografía. El valor de ZCP encontrado fue muy próximo al punto de carga cero para las isothermas de potencial zeta-pH, informado por Xu y colaboradores. Coincide en ello también la determinación de

potencial zeta en películas de PE sin aditivos.

Los modelos discutidos proveen un marco racional para interpretar las dependencias de la carga con el pH de la gota y la fuerza iónica de las soluciones dispensadas.

En contraste con las propiedades superficiales de las películas discutidas en el capítulo anterior, los resultados de los experimentos de LPCE se vinculan con procesos diferentes de interacción agua-superficie. Los efectos observados en la disminución de la resistividad superficial y el ángulo de contacto en las películas tratadas con AE y A3, deben analizarse en términos de las interacciones intermoleculares entre agua neutra y los aditivos, que aumentan la hidrofilia de las superficies. El efecto de reducción de la carga adquirida por la gota, particularmente en presencia de A3 y A4, se asocia a la capacidad de estos aditivos de bloquear, en mayor o menor medida, los sitios de adsorción de OH⁻ en el polímero.

Los aditivos A1 y A2, en la concentración superficial estudiada (31 nmol/cm²), no generaron cambios significativos en las cargas detectadas en los experimentos de LPCE respecto de las películas de PE sin aditivos.

Los posibles efectos de la concentración superficial de los aditivos en la carga no fueron estudiados, por lo que se requerirían experimentos adicionales para evaluar la influencia de la cantidad de aditivo en superficie.

8. Modelado atomístico de polietileno y aditivos

En los capítulos precedentes se manifestó ampliamente la importancia que tienen las interacciones intermoleculares polímero-agua y/o polímero-aditivos en las propiedades de una superficie polimérica modificada y en el potencial desempeño de una molécula como aditivo antiestático o deslizante.

Para el estudio de estas interacciones y en general de diversas propiedades de un sistema tanto en *bulk* como en interfaces, las simulaciones computacionales constituyen una herramienta esencial, como fue mencionado en el Capítulo 3. Para sistemas poliméricos en particular, en bibliografía se encuentran numerosos trabajos de dinámica molecular realizados en los últimos 35 años [203-211].

En cuanto a estudios específicos en interfaces y superficies poliméricas, en el mismo período se destacan los trabajos referidos a interacciones polímero-agua en términos de mojabilidad de las superficies vírgenes y modificadas química o físicamente [212-218].

En vistas de los resultados discutidos en el Capítulo 6, la mojabilidad de superficies de polietileno vírgenes y en presencia de los aditivos estudiados es de suma relevancia

en la evaluación del posible carácter antiestático de los aditivos sintetizados. Asimismo, el estudio de interacciones de polietileno con moléculas orgánicas en presencia de agua puede aportar información significativa para la predicción del desempeño de dichas moléculas como aditivos.

Para completar el trabajo de tesis se propuso la tarea adicional de modelado atómico de polietileno, con el objetivo principal de adquirir conocimiento teórico y práctico acerca de: **i)** la descripción molecular a nivel atómico, **ii)** el empleo de un campo de fuerzas compatible y del motor de dinámica molecular LAMMPS, y **iii)** el análisis de resultados de una dinámica molecular atómica y su comparación con información experimental o de otros trabajos de simulación.

Con el polietileno modelado con un campo de fuerzas atómico adecuado, resulta de interés la caracterización de las interacciones intermoleculares de su superficie con moléculas de agua y con moléculas orgánicas.

Los aditivos **A6** y **A7** no fueron sintetizados experimentalmente (síntesis orgánica que se detalla en la última sección del capítulo 4), pero fueron parametrizados (es decir, descritos con un campo de fuerzas) para su posterior incorporación a la caja de simulación con polietileno.

Las tareas se llevaron a cabo durante una visita de 30 días promovida y financiada por el proyecto ECOS - MinCyT Francia - Argentina, en el laboratorio PHENIX de Sorbonne Université, París, bajo la supervisión de la Dra. Rocío Semino.

En este capítulo se detallan las metodologías empleadas para el modelado de polietileno y aditivos. Se presentan los resultados de densidad y distancias de enlace características del polímero. Para ello se computaron las funciones de distribución radial, que

proveen información sobre correlaciones estructurales del sistema [219].

8.1. Modelado de polietileno

En el modelado de grano grueso descrito en el capítulo 3 se empleó un polímero parametrizado previamente con el campo de fuerzas MARTINI. Para el modelado atomístico de PE aquí descrito también se empleó un campo de fuerzas genérico preparametrizado, pero el polímero fue construido *in silico*. Ello significa que se lo generó a partir de un monómero, análogamente a un procedimiento de polimerización a escala de laboratorio, pero en este caso simulando el proceso de polimerización. La metodología fue diseñada por Abbott y colaboradores [220], quienes desarrollaron previamente el código libre *Polymatic* [221] para simular la polimerización de polímeros amorfos. El software recurre al paquete LAMMPS [222] como motor/ejecutor de la dinámica molecular.

El polímero que puede obtenerse por este método es lineal y amorfo, por lo que, análogamente a lo discutido en el capítulo 3, el PE modelado se asemeja a un polietileno de alta densidad o HDPE.

Las etapas de construcción se describirán detalladamente en las secciones siguientes, en la secuencia:

- 1) Definición y descripción del monómero.
- 2) Armado de la caja de simulación.
- 3) Polimerización.
- 4) Terminación y selección de las cadenas poliméricas.
- 5) Equilibración y dinámicas de producción.

8.1.1. Definición y descripción del monómero

La síntesis industrial de polietileno comprende diversos métodos con diferentes catalizadores, pero el monómero de partida siempre es el eteno o etileno [223]. En lugar de ello, el monómero o bloque de construcción utilizado se ilustra en la Figura 8.1. Se trata de una construcción intermedia entre una molécula de etano y una de eteno. En la simulación a nivel atomístico, los enlaces simples se distinguen de los múltiples por la constante de fuerza que los describe según un potencial armónico.

El monómero empleado fue descrito con una constante propia de un enlace simple como en el etano, pero la cantidad de hidrógenos coincide con la del eteno. A los átomos de carbono se les adjudica un carácter reactivo que les permite enlazarse con átomos análogos de otros monómeros. En la estructura de la Figura 8.1, C_R denota el carácter reactivo de los átomos de carbono.

La descripción atomística completa del monómero requiere la definición de numerosas propiedades: tipos de átomos y cantidad de cada uno de ellos, tipos y cantidad de enlaces, ángulos y diedros, coordenadas espaciales iniciales del monómero, y carga de cada uno de sus átomos. Además, los enlaces, ángulos y diedros se describen con parámetros propios del campo de fuerzas que se elija. Para modelar el polímero se utilizó el campo de fuerzas *General Amber Force Field* o GAFF [224].

Cuando el procesamiento del polímero finaliza, el archivo resultante posee el formato compatible para LAMMPS, debido a que el propio software *Polymatic* utiliza LAMMPS. La información sobre las propiedades mencionadas es la que se requiere para una descripción de átomos tipo *full = molecular + charges* de acuerdo con LAMMPS, que incluye

aspectos de la molécula (*molecular*) como enlaces, ángulos, diedros e impropios, y cargas de cada átomo (*charges*).

Se definieron 5 tipos de átomos: C_R , C_T , C, H y H_T . Cuando se unan dos o más monómeros, los carbonos reactivos C_R quedarán en el centro del oligómero y se transformarán en átomos de carbono "convencionales" (C), con átomos de hidrógeno H unidos a ellos. Al finalizar el proceso, los átomos de carbono terminales se llamarán C_T , y los hidrógenos unidos a él serán H_T . En el monómero inicial sólo existen C_R y H, pero la definición previa de los restantes tipos de átomos es necesaria para que el software *Polymatic* identifique como diferentes a los carbonos que pueden formar nuevos enlaces (reactivos) de aquellos que ya no pueden hacerlo. La aparición de los hidrógenos terminales H_T se describe en la sección 8.1.4.

Los tipos de átomos definidos tendrán su correspondencia con los tipos de átomos posibles descritos en el campo de fuerzas. En efecto, GAFF ofrece los átomos de tipo C_3 para carbonos con hibridación sp^3 , y los de tipo H_c para hidrógenos unidos a carbonos alifáticos.

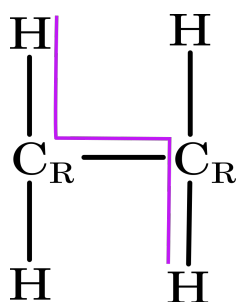


Figura 8.1. Bloque de construcción inicial (monómero) del polietileno. La notación C_R identifica los átomos de carbono reactivos que formarán uniones con los mismos átomos de carbono de otros monómeros. La línea fucsia identifica una de las secuencias de 4 átomos que determinan un ángulo diedro.

Los tipos y cantidad de enlaces, ángulos y diedros se determinan en base a los

tipos de átomos. Con 5 tipos de átomos, se tienen 7 tipos de enlaces, 12 tipos de ángulos y 13 tipos de diedros. Los diedros se definen como los ángulos medidos en el sentido de las agujas del reloj entre semiplanos que atraviesan dos conjuntos de tres átomos, con dos átomos en común. Esquemáticamente, son los ángulos que existen entre 4 átomos consecutivos en una molécula, como indica la línea fucsia en la Figura 8.1.

Las coordenadas espaciales del monómero se determinaron con el editor y visualizador molecular *Avogadro* [225].

Si bien en dinámica molecular clásica no se consideran los electrones en forma explícita, la asignación de cargas atómicas parciales es una forma de representar la densidad de carga que existe alrededor cada núcleo en forma promediada. Típicamente, para determinar cargas atómicas parciales se computan cálculos *ab initio* de la molécula.

Como procedimiento alternativo y de menor complejidad, se tomó como referencia la distribución de cargas propuesta por Marrenik *et. al.* [226] para la molécula de etano, obtenida con cálculos *ab initio* y según un modelo que desarrollan los autores. Además, se procuró conservar la electroneutralidad y distribuir homogéneamente la carga. En balance, en el monómero se asignó una carga de -0,236 (en unidades de carga del electrón) para cada átomo de carbono y de 0,118 para cada hidrógeno. De aquí en adelante, el nombre de las unidades de carga será omitido por simplicidad, y las cargas serán referidas por su magnitud para cada tipo de átomo.

8.1.2. Armado de la caja de simulación

Con el monómero adecuadamente descrito, el siguiente paso consistió en determinar el tamaño de la caja de simulación y la cantidad de monómeros con los que se

iniciaría la polimerización. Por tratarse de una simulación atomística, el tamaño del sistema deberá estar limitado por los tiempos y las capacidades de cálculo disponibles, y la información que pretende obtenerse de las dinámicas de producción.

La cantidad total de átomos en la caja de simulación debe comprender tanto a los aditivos y/o moléculas de agua como a las cadenas poliméricas generadas. En una caja se pueden tener por ejemplo polímero y **A7**. Suponiendo que el aditivo se encuentre totalmente extendido y en forma perpendicular a la superficie del polímero (es decir, como una cadena que se extiende desde la superficie hacia el espacio vacío en la caja), se necesita un tamaño mínimo de caja para que el aditivo extendido no interactúe con la imagen del polímero de la siguiente caja en la misma dirección (que se genera por las condiciones periódicas de contorno de la simulación).

Además se tuvo en cuenta que el algoritmo de *Polymatic* requiere iniciar la polimerización con una densidad muy baja de monómeros. Si la densidad inicial es alta (por ejemplo similar a la densidad real de HDPE), el encuentro entre monómeros está poco favorecido, y la difusión de las moléculas dentro de la caja es muy lenta [220]. Para evitar ello, se consideró una caja de simulación inicial de 50 Å de lado. Posteriormente, el sistema equilibrado tendrá el tamaño final adecuado para que las cadenas de polímero no interactúen con sus imágenes periódicas.

La densidad real del polietileno lineal de alta densidad es de 0,95 g/ml [148], motivo por el que se buscó obtener el polímero final con dicho valor de densidad. Para iniciar la polimerización con baja densidad como requiere el algoritmo, se consideró la mitad de la densidad real: $\sim 0,48$ g/ml. Siendo la masa molar de un monómero de 28 g/mol, a baja densidad se tienen $1,02 \times 10^{-2}$ monómeros por Å³. En una caja de 50 Å de lado se pueden

agregar 1290 monómeros.

8.1.3. Polimerización

La temperatura a la que tiene lugar el proceso es una variable que puede modificarse. Un valor adecuado provee a los monómeros de la energía cinética necesaria para acelerar su difusión y aumentar la frecuencia de sus encuentros.

El algoritmo de polimerización es un procedimiento iterativo que se puede resumir en cuatro etapas:

1) Se define un criterio de enlace entre carbonos C_R , como por ejemplo una distancia mínima x_{min} en el espacio. Si dos átomos C_R de monómeros distintos se encuentran a una distancia menor o igual a x_{min} , entonces se establece una unión. Seguidamente se efectúa una minimización de energía que relaje la configuración del nuevo enlace. Además se establece un número máximo de enlaces, B que puedan formarse según la cantidad de monómeros inicial y el largo de cadena deseado.

2) Cuando no se encuentran dos monómeros que cumplan el requisito espacial, no se forma un enlace y se ejecuta una dinámica molecular a volumen constante (NVT) y se reinicia en 1). Esto se repite como máximo una cantidad M de veces, hasta que se forme al menos un enlace.

3) Se repiten N ciclos de polimerización según 1) y 2). Al final de cada ciclo se efectúa una dinámica molecular (NVT o NPT) para relajar el sistema y permitir un rearrreglo estructural de la configuración. Esto es similar a "agitar" la caja con monómeros, de modo tal que, formados los nuevos enlaces, los monómeros y oligómeros se reubiquen en el espacio y se reinicia la búsqueda según el criterio de enlace. Pueden definirse múltiples

dinámicas de este tipo para que tengan lugar cada cierto número de ciclos.

4) Los ciclos de polimerización se repiten sucesivamente hasta que se alcanza el número total de enlaces (B) o hasta que no se encuentran más pares de átomos que satisfagan el criterio de enlace dentro de las M veces que se repite su búsqueda.

Es claro entonces que el algoritmo produce un polímero que además de lineal, es *polidisperso*: las cadenas formadas tendrán longitudes diferentes. Esto constituye una ventaja respecto del método empleado en el capítulo 3 ya que el carácter polidisperso es propio de un polímero real.

x_{min} , B y la temperatura a la que tiene lugar la polimerización son los parámetros que modifican en mayor medida el resultado. Para encontrar los valores con los que se obtuvieran cadenas de polímero lo más largas posibles, se ejecutaron alrededor de 10 simulaciones de polimerización con combinaciones diferentes de los parámetros: x_{min} entre 10 Å y 15 Å B entre 5 y 14, y la temperatura T en algunos casos fue de 500 K y en otros 1000 K. Los valores óptimos resultaron $x_{min} = 10$ Å a 500 K y $B = 14$. Con ellos se obtuvo una cadena de 48 monómeros de longitud (96 átomos de carbono). Las restantes cadenas presentaron longitudes entre 2 y 38 monómeros, y una fracción de los monómeros incorporados permaneció como tal.

8.1.4. Terminación y selección de las cadenas poliméricas

Al finalizar la polimerización, los carbonos terminales C_T permanecerán insaturados como se muestra en la Figura 8.2 a). En primer lugar se realizó el agregado de los respectivos hidrógenos terminales H_T (Figura 8.2 b). Además, a los hidrógenos H unidos a carbonos terminales fueron re-nombrados como H_T .

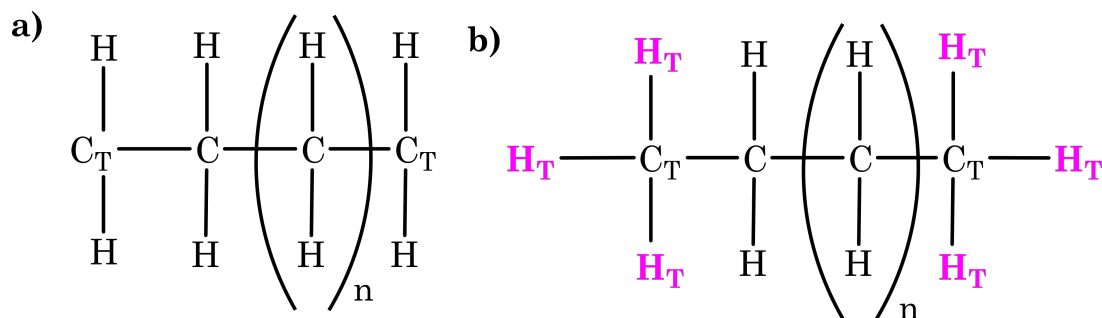


Figura 8.2. a) Fragmento de una cadena elongada al finalizar la polimerización. El subíndice n se incorporó a la ilustración para abreviar la cadena, pero no se corresponde con la cantidad de monómeros unidos. Los carbonos C_R son ahora C o C_T . **b)** Se completa la cadena con los hidrógenos terminales H_T que se muestran en fucsia, y se nombran del mismo modo los hidrógenos que antes eran de tipo H pero permanecen unidos a carbonos terminales.

Luego se seleccionaron las cadenas poliméricas con una longitud mínima de monómeros, y las restantes fueron removidas de la caja de simulación. Este proceso es similar a un "lavado" o filtrado de las cadenas obtenidas, que permite obtener el polímero acabado.

Para ello se contempló el tamaño final de la caja de simulación con aditivos, y la densidad del polímero requerida (0,95 g/ml). La longitud de corte o *cutoff* del potencial de Lennard Jones definido en GAFF es de 12 Å y el tamaño mínimo que puede ocupar el polímero en una dimensión debe ser al menos el doble que el *cutoff* del potencial. Para cumplir este requisito y tener un margen extra, se estimó el tamaño de la caja en 30 Å. Con densidad 0,95 g/ml y una caja de 30 Å³ se pueden tener hasta 557 monómeros.

Consecuentemente, se seleccionaron las cadenas de mayor longitud, de forma que la sumatoria de los productos de cantidad de cadenas por su longitud de monómeros se aproxime a 557 o un número inferior. De este modo, la longitud mínima de las cadenas poliméricas resultó ser de 15 monómeros. Las cadenas de menor longitud y los monómeros remanentes (que no establecieron ningún enlace) fueron removidos de la caja de simulación.

Tanto el agregado de los hidrógenos terminales como la selección de cadenas se llevaron a cabo con herramientas independientes de la metodología de Abbott *et. al.*, que fueron desarrolladas por la Dra. Rocío Semino específicamente para la edición de los resultados de *Polymatic*.

8.1.5. Equilibración y dinámicas de producción

En última instancia, el polímero acabado se equilibró con una secuencia de 21 dinámicas moleculares de diversa duración, temperatura y volumen o presión constantes de acuerdo con el protocolo desarrollado por Abbott *et. al.* [220]. La última dinámica molecular de la secuencia ocurre en condiciones de presión y temperatura constantes (NPT), con una duración de 800000 pasos (equivalente a 800 ps o 0,8 ns de simulación) a 300 K. Se consideró suficiente como dinámica de equilibración, ya que las propiedades del sistema luego de la dinámica permanecieron oscilando alrededor de un valor de equilibrio, como se observa en la Figura 8.3 para la energía y el volumen.

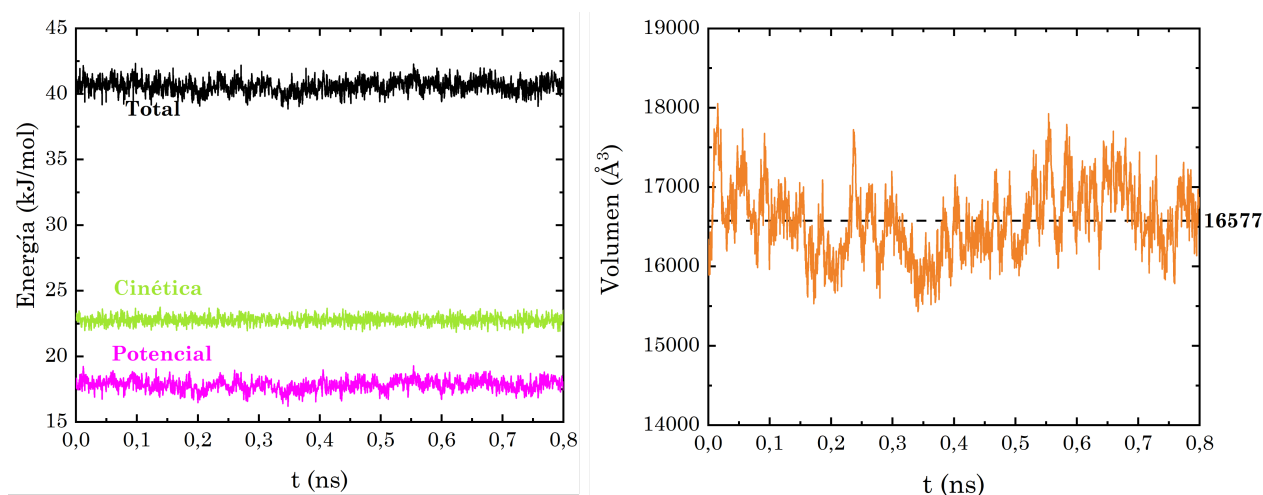


Figura 8.3. Propiedades del sistema durante la dinámica de equilibración. Izquierda: energías total, cinética y potencial. Derecha: volumen; la línea discontinua señala el volumen promedio, de 16577 Å³. En ambos casos las magnitudes no siguen una tendencia definida, sino que oscilan alrededor de un valor constante, lo que indica que el sistema alcanzó el equilibrio.

En la Figura 8.4 se muestran tres fotografías de la caja de polímero equilibrado con distintos modos de representación. En a) se observa la totalidad de las cadenas y en b) una selección de ellas para mayor claridad visual, donde los carbonos C_T y H_T son las esferas verdes, y los demás tipos de átomos son las esferas rosadas.

Finalmente se ejecutó una dinámica de producción de 10 ns, y de allí se extrajo la información del polímero equilibrado que se discute en la siguiente sección.

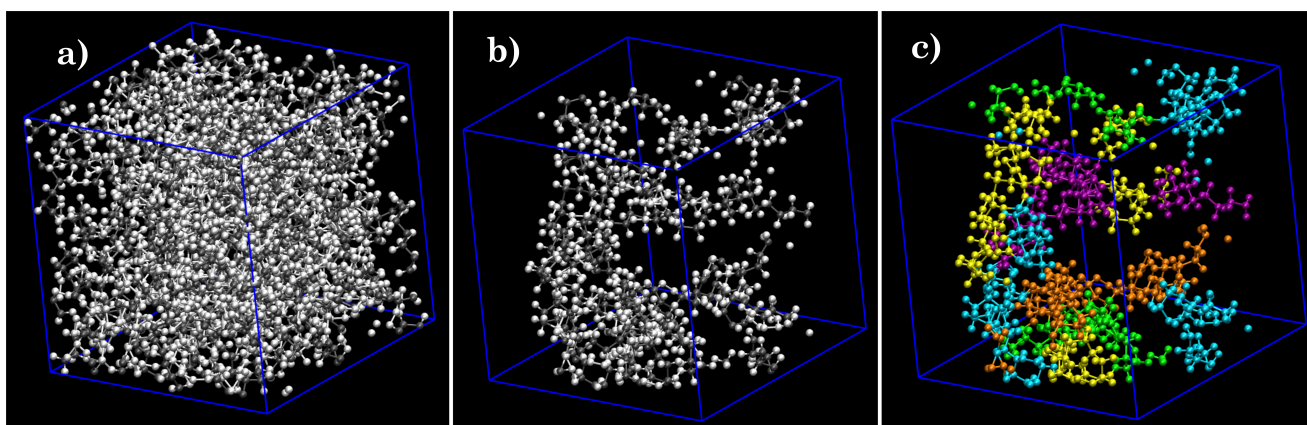


Figura 8.4. **a)** Caja de polímero final y equilibrado. **b)** Selección de 5 de las cadenas poliméricas de **a)**; en verde se ilustran los carbonos e hidrógenos terminales, en rosa los carbonos y en fucsia los hidrógenos. **c)** Mismas 5 cadenas seleccionadas que en **b)**; en cada color se representan todos los átomos que pertenecen a una misma cadena. En algunos casos, las cadenas se observan truncadas debido a las condiciones periódicas de contorno del sistema.

En c) se muestran las mismas cadenas que en b), pero cada color representa los átomos (tanto carbonos como hidrógenos) de una misma cadena.

8.2. Modelado de aditivos y agua

En forma paralela a la construcción del polímero, se efectuó la parametrización de los aditivos con el campo de fuerzas GLYCAM06 [227], que es parte del grupo de campos de fuerzas de Amber [228]. Se eligió modelar **A6** y **A7** debido a su mayor carácter hidrofílico respecto de **A5**, que les permitiría establecer numerosas interacciones de tipo

punto de hidrógeno con moléculas de agua. La caracterización de estas interacciones puede ser relevante en el estudio de la modificación que estos aditivos pueden producir en las propiedades superficiales de una película de PE, como se discutió en el Capítulo 6.

Análogamente al caso del polímero fue necesario determinar la carga de cada uno de los átomos. De acuerdo con el campo de fuerzas GLYCAM06, a los átomos de carbonos en un monosacárido se les asigna carga parcial positiva [227]. Sin embargo, en la porción hidrofóbica (cadena alifática), el entorno químico de los átomos de carbono hace que sobre ellos exista densidad de carga negativa, como sucede en el caso del polímero. Por este motivo fue necesario definir dos tipos de átomos de carbono diferentes para poder asignarles carga parcial negativa a aquellos que forman parte de la cadena alifática, y positiva a los que se encuentran en la región del azúcar. Se optó por una combinación del modelo de cargas del polímero [226] y el provisto por el propio campo de fuerzas GLYCAM06 [227]. De esta forma a los carbonos del fragmento del monosacárido se les asignó carga parcial positiva de 0,301, y a los de la cadena alifática se les asignó la misma carga que en el polímero, -0,236. Ello fue aplicado en los dos aditivos (**A6** y **A7**), y en todos los casos se verificó la electroneutralidad de la molécula.

En la Figura 8.5 se muestran las estructuras de los aditivos parametrizados. Todos los átomos de carbono se muestran en color gris, los de oxígeno en color rojo, y los hidrógenos en blanco.

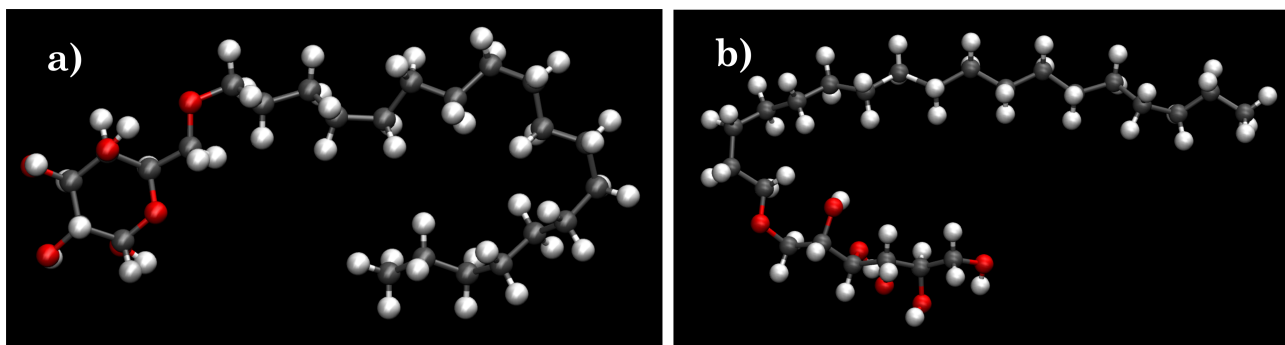


Figura 8.5. Aditivos modelados con el campo de fuerzas GLYCAM06. Gris: átomos de carbono, blanco: hidrógenos de la cadena hidrofóbica, rojo: oxígeno. **a) A6** El azúcar se observa en forma cíclica hexagonal, similar a la típica proyección de Haworth en química orgánica, pero la estructura posee libertad conformacional para disponerse en forma de "silla" durante una dinámica molecular. **b) A7.** Por tratarse de la forma reducida del azúcar, la cadena polihidroxilada se encuentra abierta o extendida.

El agua se modeló con TIP3P [229], un campo de fuerzas sencillo, ampliamente conocido y muy utilizado para la descripción de moléculas de agua [230]. No obstante ello, en simulaciones de dinámica molecular es necesario evaluar el desempeño del campo de fuerzas y determinar si describe correctamente el sistema que se pretende modelar. Los campos de fuerza son desarrollados para un sistema y rango de condiciones termodinámicas y no son necesariamente transferibles, por lo que su validación para el sistema en estudio es necesaria.

8.3. Resultados para polietileno

Las funciones $g(r)$ se computaron entre algunos de los tipos de átomos agrupados de a pares. Entre pares de átomos análogos resultaron similares, es decir: entre C-C y C_T -C se computó prácticamente la misma función, al igual que en los casos C_T -H y $C-H_T$. Por este motivo en la Figura 8.6 se muestran algunas funciones representativas. El tamaño final de la caja fue de alrededor de 25 Å de lado, por lo que las funciones se

obtuvieron en un radio de 12 Å. Sin embargo, en los gráficos de la Figura 8.6 se observa que aproximadamente partir de los 5 Å la función converge a la densidad del *bulk* del sistema, y por tal motivo las gráficas se muestran sólo hasta los 8 Å.

Las dos primeras señales de izquierda a derecha en los gráficos de la Figura 8.6 corresponden, para cada par de átomos, a las distancias de enlace (cuando se trata de un par de átomos que pueden estar enlazados) o distancias con dos o más átomos de por medio (como por ejemplo entre átomos de hidrógeno). A mayor r , las señales se asocian con distancias entre el par de átomos cuando se ubican muy lejos en una misma cadena, o se encuentran en cadenas poliméricas distintas.

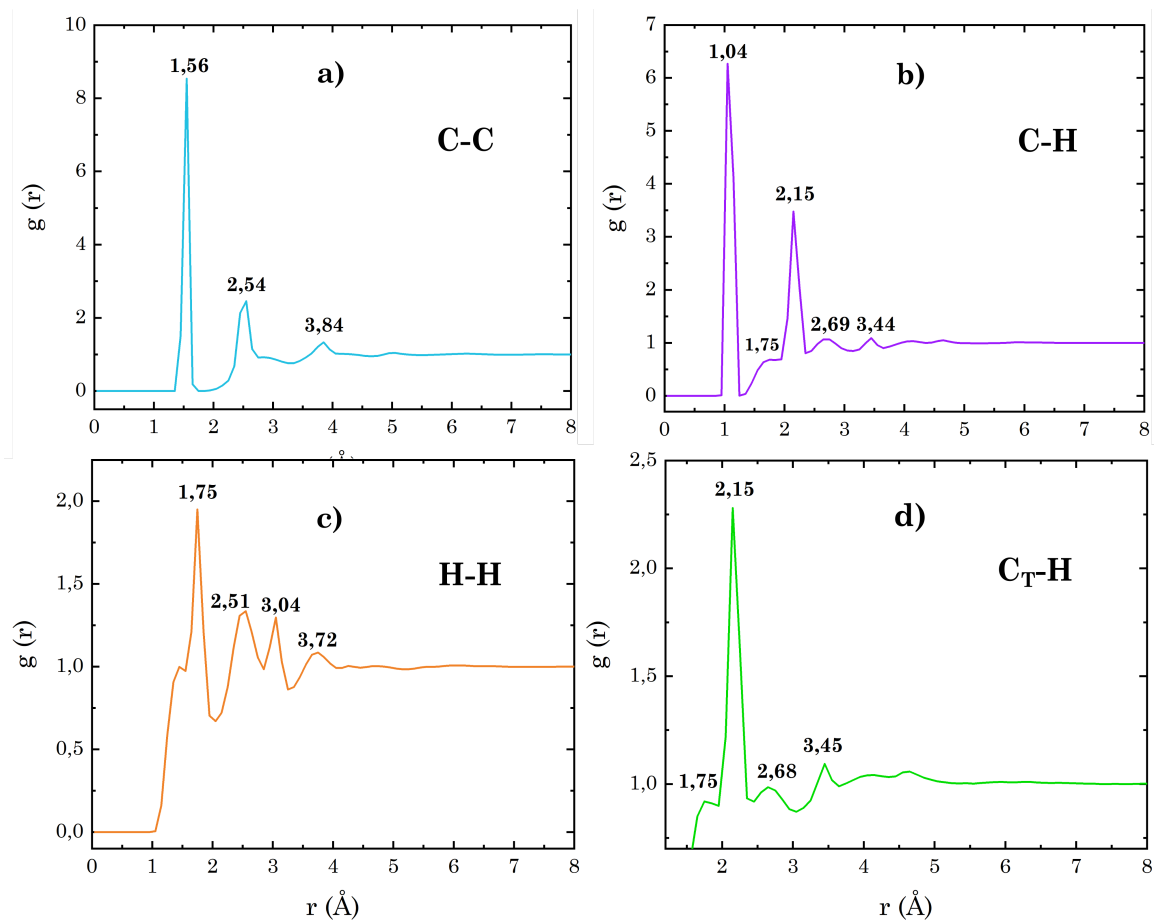


Figura 8.6. Funciones de distribución radial $g(r)$ para algunos de los pares de átomos en el polímero generado. La primera señal de izquierda a derecha corresponde a la distancia de enlace de 1,56 Å [231]. **a)** $g(r)$ para C-C. **b)** $g(r)$ para C-H, con distancia de enlace 1,04 Å. Un átomo H unido a un carbono vecino, se ubica alrededor de 2,15 Å de un átomo de carbono (ver Figura 8.7). **c)** $g(r)$ para H-H, y **d)** $g(r)$ para C_T-H. En todos los casos, las señales a distancias superiores a los 2,5 Å dependen de la disposición espacial de las cadenas.

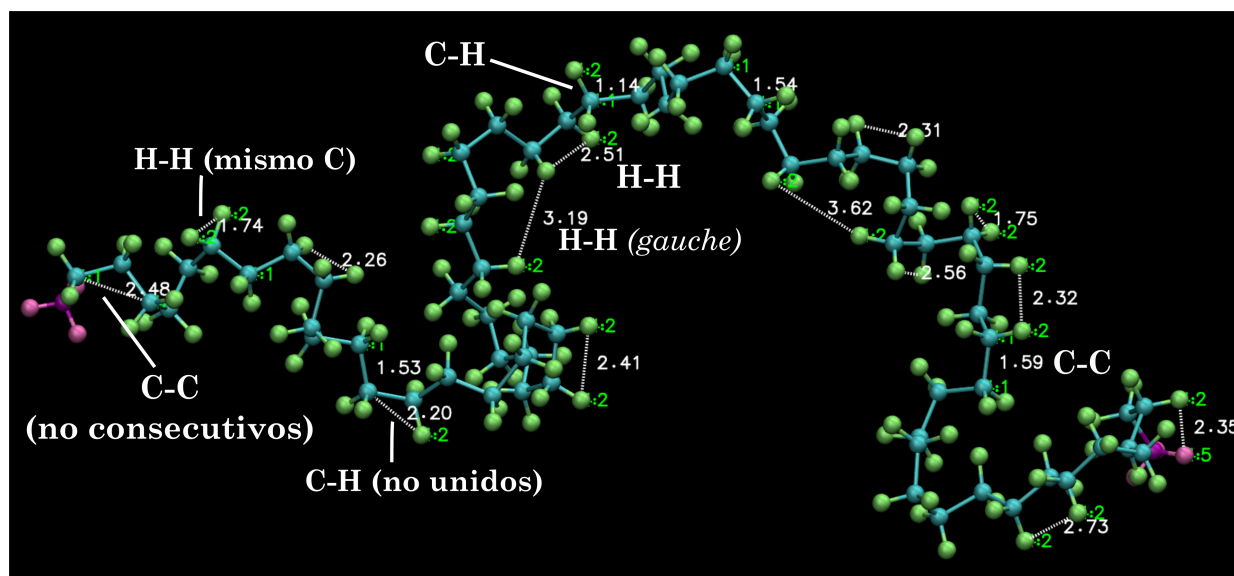


Figura 8.7. Visualización de una cadena del polímero equilibrado. En celeste se representan los átomos de carbono tipo C, y en verde los hidrógenos H. En colores rosados, C_T y H_T . Algunas distancias de enlace representativas fueron medidas (con el mismo software visualizador) y se asocian con las señales observadas en las funciones $g(r)$ en la Figura 8.6.

En la Figura 8.6 a) se observa el $g(r)$ entre dos átomos de carbono no terminales, C-C. La distancia de enlace entre dos de estos átomos es de alrededor de $1,56 \text{ \AA}$ y se halló el mismo valor entre carbonos terminales y sus consecutivos ($C-C_T$). En bibliografía [231], [232] se reporta una distancia de enlace C-C de $1,5 \text{ \AA}$ que coincide con la encontrada para alcanos de cadena corta, de $1,52 \text{ \AA}$ [219]. La señal siguiente a $2,54 \text{ \AA}$ podría ser la distancia promedio entre carbonos con un átomo de por medio, (es decir un par no consecutivo de carbonos de una misma cadena). Para identificar algunas de estas distancias de enlace, en la Figura 8.7 se muestra una cadena de polímero, y con el software de visualización se midieron las distancias entre distintos pares de átomos.

La señal de menor intensidad de la Figura 8.6 a), a $\sim 3,9 \text{ \AA}$ podría tratarse de la distancia entre carbonos del mismo tipo que se ubican a mayor distancia en una misma cadena polimérica, o que pertenecen a dos cadenas distintas.

En la Figura 8.6 b) se observa $g(r)$ para C-H. La distancia de enlace promedio resulta ser de 1 Å mientras que el valor que se informa en bibliografía es de 1,1 Å [231], [232]. La diferencia sugiere que las cadenas en el polímero obtenido se encuentran más compactas que en el polímero experimental o simulado por otros métodos.

En los paneles c) y d) de la misma figura se observan $g(r)$ para H-H y C_T -H, respectivamente. A distancias superiores de las identificadas como de enlace entre átomos directamente unidos, o pertenecientes a una misma cadena, el análisis de las funciones de distribución radial puede aportar información conformacional sobre las cadenas [231]. Por ejemplo, en el caso H-H la distancia de 3 Å se ha identificado como típica entre dos átomos de hidrógeno en una conformación *gauche* del polímero [231], en la que dichos átomos se observan eclipsados en el espacio como se señala en la Figura 8.7.

El volumen promedio del sistema luego de la dinámica de producción fue de 16577 Å³, con una densidad de 1,55 g/ml. Respecto de la densidad de referencia para HDPE de 0,95 g/ml, el resultado indica que el campo de fuerzas propuesto no logra describir correctamente el sistema.

Como se mencionó previamente, el sistema se encontraba en equilibrio al momento de iniciar la dinámica de producción (Figura 8.3). Además, las distancias interatómicas encontradas con las funciones de distribución radial sugieren que los parámetros de enlace en el campo de fuerzas son los apropiados. Respecto de los parámetros de no enlace (potencial de Lennard Jones), los valores empleados por el campo de fuerzas GAFF se encuentran entre los típicamente empleados en simulación a nivel atómico. De modo que probablemente, el factor que afecta en mayor medida a la densidad sea el modelo de cargas atómicas parciales elegido.

Para corroborar la hipótesis se buscó en bibliografía un modelo diferente. Olsson y colaboradores [233] modelaron PE a nivel atómico con el campo de fuerzas OPLS [234-236]. Los autores explican que de acuerdo con este campo de fuerzas, a los hidrógenos unidos a carbonos alifáticos se les asigna una carga relativamente baja de 0,06, y a los carbonos la carga de signo opuesta necesaria para alcanzar electroneutralidad en los grupos $-\text{CH}_2-$.

A partir de ello se reprodujo la metodología para el polietileno generado con *Poly-matic*, partiendo de un valor próximo a 0,06 para los átomos de hidrógeno. Los nuevos valores de carga parcial resultantes fueron de 0,058 para los hidrógenos y -0,1185 para los carbonos. Se repitió la secuencia de dinámicas moleculares de equilibración del sistema, y una dinámica de producción de 10 ns.

El volumen promedio resultó ser de 52309 \AA^3 , y la densidad de 0,49 g/ml. La Figura 8.8 ilustra las cajas de simulación de PE resultantes con ambos campos de fuerzas. Se visualiza claramente que en el primer caso la densidad obtenida fue bastante mayor que con el segundo campo de fuerzas.

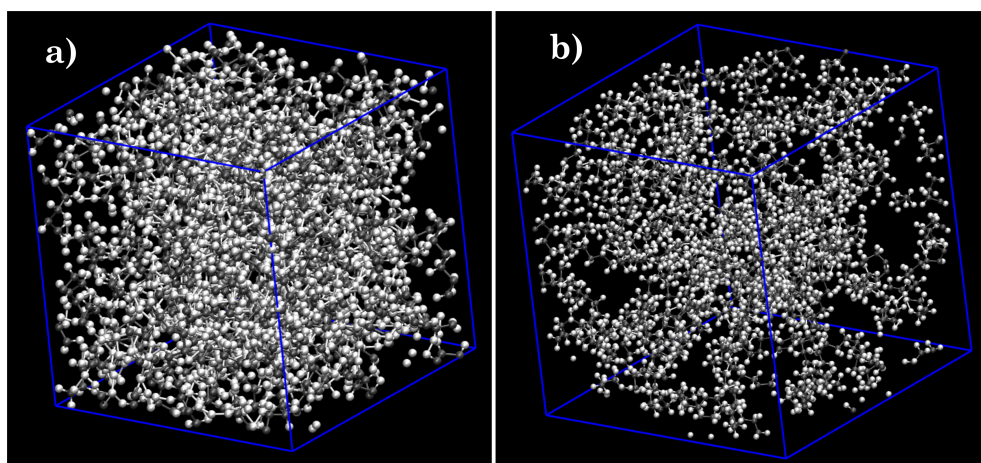


Figura 8.8. Cajas de PE simulado con **a)** Primer campo de fuerzas evaluado, donde las cargas atómicas parciales fueron -0.236 (C) y 0.118 (H), y la densidad resultó $1,55$ g/ml **b)** Segundo campo de fuerzas, con cargas $-0,1185$ (C) y $0,058$ (H), y densidad $0,49$ g/ml. La diferencia en la densidad es visible en cada caja.

El nuevo resultado manifiesta la sensibilidad del modelo ante variaciones en las cargas atómicas parciales, y resalta la necesidad de optimizarlo rigurosamente hasta reproducir un valor de densidad próximo al real.

Dado que los parámetros de enlaces y todo tipo de ángulos no fueron modificados en el nuevo campo de fuerzas, se espera que las funciones de distribución radial con el nuevo modelo de cargas sean muy similares a las determinadas inicialmente. Si la densidad del sistema resulta diferente, las diferencias en $g(r)$ podrían observarse en las señales a distancias superiores a los $2,5$ Å que se relacionan con distancias entre átomos muy lejanos en una misma cadena, o de distintas cadenas.

Las funciones $g(r)$ con los nuevos valores de carga resultaron similares a las originales, aunque con mínimas diferencias. Por ejemplo, la Figura 8.9 muestra comparativamente la función computada entre C-H no terminales y entre hidrógenos H-H con los dos modelos de cargas atómicas parciales propuestos. Las funciones para el primer modelo se muestran en fucsia, y para el segundo modelo en verde. Con flechas azules se señalan

“hombros” de las señales en las funciones del primer modelo, que no se observan en las mismas funciones con el segundo modelo de cargas. Las flechas naranjas indican señales nuevas en $g(r)$ para C-H en el segundo modelo respecto del primero, a partir de los 2,5 Å. En conjunto, estas diferencias dan indicio de que los átomos se encuentran a distancias mayores en el sistema con el segundo modelo de cargas atómicas. Sin embargo, el diagnóstico es más claro si se analizan las integrales de las funciones (Figura 8.9 c) y d) con igual código de colores).

Si bien las curvas verdes exhiben mayor intensidad, el área debajo de cada curva verde es menor con respecto al primer modelo (curva fucsia), tanto para el caso C-H (Figura 8.9 c)), como para H-H (d). Dado que a mayor área, mayor es la probabilidad de encontrar dos átomos del par en cuestión a una cierta distancia, integrales mayores en el primer modelo reflejan mayor densidad en el sistema en comparación con el segundo.

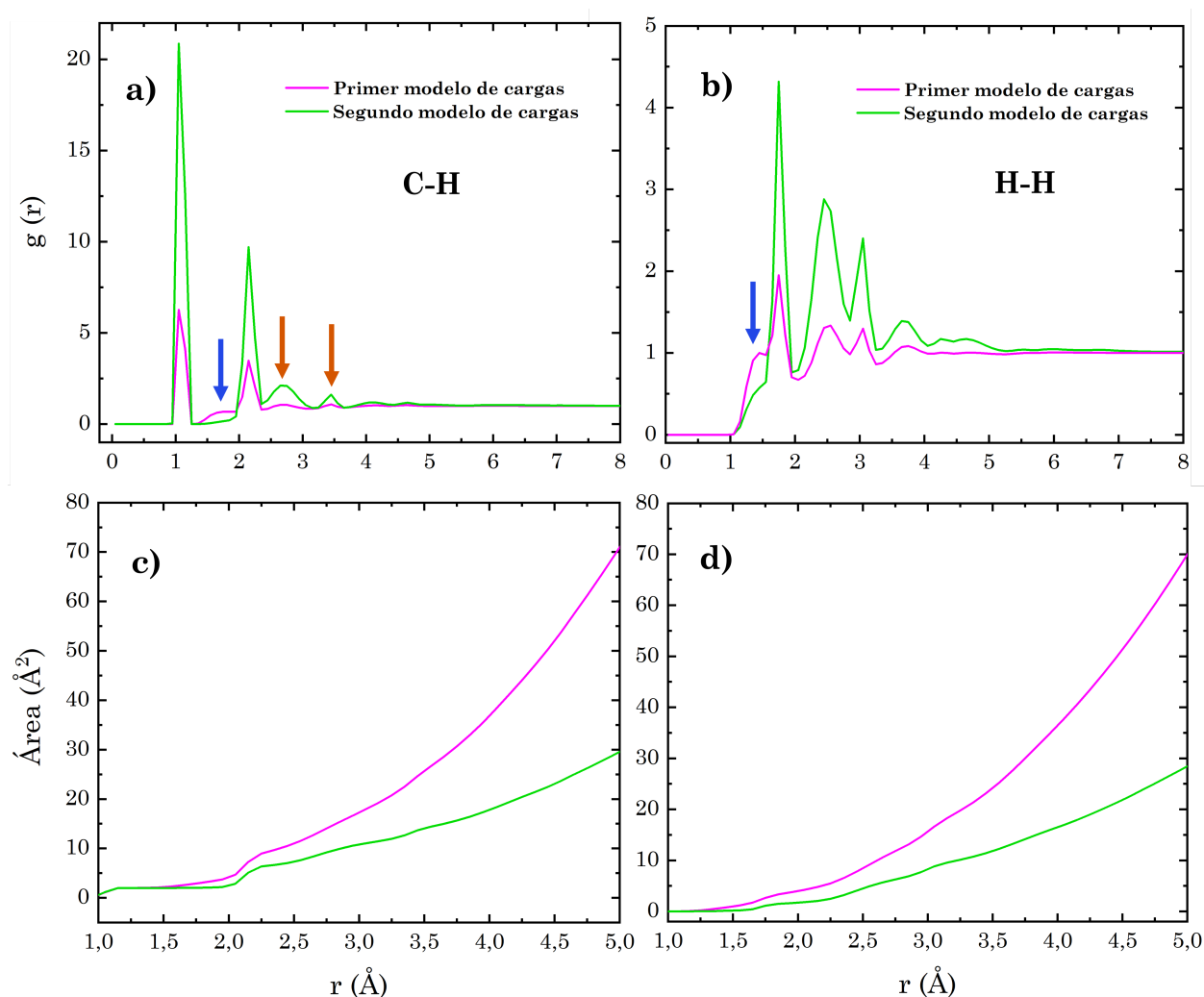


Figura 8.9. Comparación de las funciones $g(r)$ para **a)** C-H y **b)** H-H computadas con los dos modelos de cargas atómicas parciales evaluados. En fucsia se muestran las mismas funciones de la Figura 8.6, correspondientes a la primera prueba del campo de fuerzas con cargas -0.236 para cada átomo de carbono y de 0,118 para cada hidrógeno. En verde, las funciones para el modelo de cargas 0,058 (H) y -0,1185 (C). En **a)** y **b)** las flecha azules y naranjas destacan diferencias en las funciones que darían indicio de la mayor densidad obtenida con el segundo modelo. **c)** Integrales de las funciones $g(r)$ para C-H y **d)** H-H, con igual código de colores. Las integrales en el primero modelo superan notoriamente a las del segundo modelo, con lo que se verifica que las diferencias en las cargas atómicas afectaron en gran medida la densidad del sistema.

Posiblemente el sistema requiera un juego de cargas atómicas parciales de valores intermedios, como el propuesto por Siu *et. al.* en su trabajo de optimización del campo de fuerzas OPLS para hidrocarburos de cadena carbonada larga [237], donde los hidrógenos poseen cargas del orden de 0,074 y los carbonos no superan los -0,222.

Para el sistema aquí modelado, una alternativa consistente con los valores de Siu *et. al.* podría ser en 0,0736 para los hidrógenos, y -0,1504 para los carbonos. Por motivos vinculados a los plazos de trabajo, no se evaluó el modelo con los últimos valores de carga intermedios. Se esperaría que la modificación propuesta permita recuperar una densidad más próxima a 0,95 g/ml, y en tal caso el campo de fuerzas se habrá optimizado para el sistema en estudio.

8.4. Proyección de sistemas mixtos

La incorporación de moléculas de aditivo y agua al polietileno modelado en cajas de simulación mixtas, requiere de la optimización previa del campo de fuerzas del polímero. Asimismo, las descripciones de los aditivos y el agua mencionadas (es decir, los campos de fuerzas propuestos y los parámetros empleados) deberán evaluarse durante la construcción de dichos sistemas mixtos.

El conjunto de tareas es un proceso de "prueba y error", y requiere tiempos que exceden ampliamente los 30 días que abarcó la visita al laboratorio PHENIX, e inclusive los plazos disponibles para el presente trabajo de tesis. Los estudios de interacciones polímero-agua, y polímero-aditivos en ausencia y presencia de agua, se proponen como objetivos a largo plazo que darían continuidad a la línea de investigación.

8.5. Conclusiones parciales

El algoritmo de polimerización ejecutado con *Polymatic* permitió generar polietileno lineal polidisperso a nivel atomístico. El código resulta versátil para la producción

de una gran variedad de polímeros a partir de un monómero adecuado.

Los parámetros de enlace de GAFF resultaron adecuados para la descripción de polietileno lineal, pero se requiere una optimización rigurosa del campo de fuerzas para reproducir satisfactoriamente las propiedades del polímero. En particular, la asignación de cargas atómicas parciales resultó jugar un rol fundamental en la densidad del sistema.

La elección de un campo de fuerzas adecuado que describa correctamente el sistema químico que se desea modelar, es un paso crucial en la simulación del sistema químico de interés.

Los numerosos aportes disponibles en bibliografía sobre sistemas químicos similares o mejoras de los campos de fuerzas preexistentes contribuyeron al descubrimiento de nuevos materiales, y permitieron el acceso a información molecular y mecánica de diversos sistemas cuando no es posible obtenerla experimentalmente.

Las tareas de modelado realizadas constituyeron un aprendizaje sobre el algoritmo *Polymatic*, manejo del software LAMMPS y diseño de sistemas químicos a nivel atómico. Las habilidades adquiridas permitirían avanzar en el estudio del sistema propuesto a largo plazo.

9. Conclusiones generales

La difusión de aditivos en polietileno es un proceso de gran complejidad que se abordó computacionalmente. Para las simulaciones de dinámica molecular resultó esencial la gran colaboración del Dr. Matías Factorovich, quien instruyó a la tesista en los conocimientos básicos de modelado y guió y supervisó el trabajo.

Los principales resultados muestran que la naturaleza del motivo polar de las moléculas anfifílicas simuladas no introdujo diferencias en las magnitudes de las constantes de difusión determinadas. La difusión en tales casos depende en mayor medida del tamaño de las moléculas que difunden, y de los caminos o espacios libres que deja disponibles la matriz de PE a cada temperatura. En tales términos se interpretó también el comportamiento super-Arrhenius observado en las tendencias de D con la inversa de la temperatura.

La caracterización por distintas técnicas de los cuatro compuestos manifestó aspectos de sus estructuras químicas que pudieron vincularse con las propiedades superficiales estudiadas, y permitieron proponer explicaciones sobre la morfología y distribución de los aditivos en superficies de PE. Los análisis térmicos fueron esenciales para evaluar la viabilidad de la incorporación de cada aditivo a PE por métodos extrusivos.

Se destacan ampliamente la metodología de escalado desarrollada por Ampacet para la preparación de películas de PE con **A1** en *bulk* a partir de 550 mg, y la versatilidad que demostró tener el empleo de un aerógrafo para incorporar los aditivos a las superficies. Ambas estrategias permitieron compatibilizar las escalas de trabajo de un laboratorio de investigación y una industria de *masterbatch*. La colaboración estrecha con Ampacet durante toda el período de tesis fue el pilar fundamental para establecer un trabajo de investigación y desarrollo con aristas académica y productiva.

Los casos más interesantes entre los compuestos sintetizados fueron los aditivos **A3** y **A4**. El primero de ellos presentó un fuerte carácter anfifílico, que fue responsable de su reducida solubilidad en solventes orgánicos puros y/o mezclas de ellos, pero también de conferirle carácter hidrofílico e hidrofóbico a las superficies de PE. La marcada reducción de la resistividad superficial de películas de PE en presencia de **A3**, que resultó similar a la que produce el antiestático comercial amina etoxilada, concentran el interés de la industria en este aditivo. El estudio de su estabilidad térmica indicó que su incorporación a PE por extrusión requeriría idealmente del control de la temperatura para no comprometer la identidad química del aditivo.

La evaluación de su desempeño cuando se incorpora al *bulk* del polímero motivó su síntesis a escala de laboratorio, pero en mayor cantidad. En ese contexto, se distinguen los aportes de la Licenciada Cristel Yacovone y el co-director de la presente tesis, Dr. Mario Contin, en el trabajo de síntesis orgánica con el que se logró producir más de 400 mg de **A3**. La investigación del aditivo continuará experimentalmente en Ampacet.

En el caso de **A4**, fue notoria la reducción que su presencia en superficie produjo en la carga de la gota detectada en experimentos de LPCE, y más leve resultó la reducción

de los coeficientes de fricción respecto a PE prístino. Se propone como posible un análisis más avanzado del comportamiento de este aditivo incorporándolo a la superficie de películas de PE en mayor concentración.

Los experimentos de LPCE no habían sido realizados previamente en polietileno, y con ellos fue posible no sólo estudiar las interacciones PE-agua en forma experimental, sino también determinar el punto de carga cero del polímero. Se propuso un modelo fisicoquímico similar al previamente descrito en el grupo de investigación, basado en procesos de adsorción de especies OH^- y H^+ en PE. Con dicho modelo se lograron no sólo reproducir las tendencias experimentales en Q_{gota} , sino también predecir el punto de carga cero del polímero. El resultado obtenido coincide con el reportado por otros autores y, más aún, es consistente con las determinaciones de potencial zeta de la película de PE prístino. En este punto se destaca la colaboración de la Dra. Mariana Sosa, del Instituto Max Planck de Investigación en Polímeros, en Mainz, Alemania.

Además, los experimentos señalaron el comportamiento particular de **A4** en las superficies de PE, que invita a continuar la investigación en este aditivo. En el caso de **A3** también se observó una leve reducción de las cargas, aunque menor que con **A4**. La interpretación de tales resultados se hizo en forma cualitativa que supone una disposición de los aditivos en la superficie de PE capaz de bloquear los sitios de adsorción de OH^- y H^+ .

La dependencia con la fuerza iónica se introdujo al modelo vinculada a efectos de *quenching* y de doble capa en el sistema, combinando un modelo propuesto por Helseth. Las observaciones de dicho autor respecto de la tendencia de Q_{gota} con la fuerza iónica coinciden con lo señalado en este trabajo aunque los dispositivos experimentales emplea-

dos fueron diferentes.

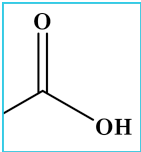
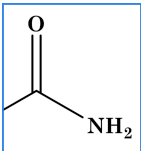
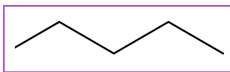
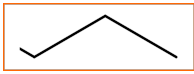
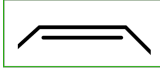
Desde el punto de vista experimental, las principales limitaciones de este trabajo se encontraron en la complejidad de las tareas de síntesis orgánica para moléculas basadas en D-galactosa modificada. Se espera que dicha limitación se vea reducida en la preparación de los aditivos propuestos sin contener monosacáridos (aditivos **A5, A6, A7**). Tanto su preparación como el estudio de sus interacciones con agua y PE por dinámica molecular a nivel atomístico forman parte de las perspectivas del trabajo en continuidad con la línea de investigación. Se destaca la gran colaboración de la Dra. Rocío Semino en las tareas de modelado que no sólo contribuyeron a la formación de la tesista, sino que también permitieron delinear el posible trabajo a futuro.

Los resultados del estudio de difusión de aditivos en PE de este trabajo de tesis condujeron a la publicación del artículo **Diffusion Coefficients of Variable-Size Amphiphilic Additives in a Glass-Forming Polyethylene Matrix** [238], y los resultados experimentales respecto de propiedades superficiales y experimentos de LPCE se publicarán en una revista internacional, en un artículo que se encuentra en redacción.

A. Parametrización de aditivos con MARTINI

En la Tabla A.1 se presenta una lista de las *beads* o partículas disponibles en el campo de fuerzas MARTINI que se utilizaron para describir los aditivos.

Tabla A.1. Partículas o *beads* disponibles en el campo de fuerzas MARTINI que se emplearon en la descripción de los aditivos simulados. La masa de cada partícula se ajustó para describir correctamente cada grupo de átomos y obtener los aditivos con su peso molecular correspondiente.

Tipo	Grupo funcional	Masa (g/mol)
P3		45
P5		44
C1		57
C1 (m2)		42
C3		27

La Tabla A.2 detalla los aditivos parametrizados, con sus respectivos valores de M/M_0 y conectividad de las partículas.

Tabla A.2. Lista de ácidos carboxílicos y amidas parametrizados y simulados.

Ácidos			
Nombre	M/M_0	Secuencia de partículas	Número de partículas
4-pentanoico	1	P3-C1	2
9-decenoico	1,7	P3-C1-C1(m2)-C3	4
(Z)-9-tetradecenoico	2,2	P3-C1-C1(m2)-C3-C1	5
(Z)-9-octadecenoico (ácido oleico)	2,8	P3-C1-C1(m2)-C3-C1-C1	6
(Z)-13-dodecenoico (ácido erúxico)	3,3	P3-C1-C1-C1(m2)-C3-C1-C1	7
(Z)-13-hexadecenoico	3,9	P3-C1-C1-C1(m2)-C3-C1-C1-C1	8
(Z)-13-tridecenoico	4,4	P3-C1-C1-C1(m2)-C3-C1-C1-C1-C1	9
Amidas			
Nombre	M/M_0	Secuencia de partículas	Número de partículas
4-pentanamida	1	P5-C1	2
9-decenamida	1,7	P5-C1-C1(m2)-C3	4
(Z)-9-tetradecenamida	2,2	P5-C1-C1(m2)-C3-C1	5
(Z)-9-octadecenamida (oleamida)	2,8	P5-C1-C1(m2)-C3-C1-C1	6
(Z)-13-dodecenamida (erucamida)	3,3	P5-C1-C1-C1(m2)-C3-C1-C1	7
(Z)-13-hexadecenamida	3,9	P5-C1-C1-C1(m2)-C3-C1-C1-C1	8
(Z)-13-tridecenamida	4,4	P5-C1-C1-C1(m2)-C3-C1-C1-C1-C1	9

Las moléculas de $M/M_0 = 1$ contienen 5 átomos de carbono, y en orden creciente

de M/M_0 contienen 10, 14, 18, 22, 26 y 30 átomos de carbono.

Los parámetros de no enlace se encuentran en el archivo de tipo *itp* del campo de fuerzas [239].

Los enlaces se modelaron con un potencial armónico como en la ecuación A.1, donde k es la constante de fuerza del enlace y r_0 es la distancia donde la energía potencial del enlace es mínima.

$$V = \frac{k}{2}(r - r_0)^2 \quad (\text{A.1})$$

Todos los enlaces fueron descritos con $k = 1250 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$ y $r_0 = 0,47 \text{ nm}$.

Los ángulos fueron modelados con un potencial armónico en base a cosenos de la forma de la ecuación A.2, con θ_0 el ángulo definido por tres partículas o *beads*.

$$V = \frac{k}{2}(\cos(\theta) - \cos(\theta_0))^2 \quad (\text{A.2})$$

Para los ángulos donde la partícula central contiene enlaces simples (de tipo C1 o C1(m2)), los parámetros fueron $\theta_0 = 180$ y $k = 25 \text{ kJ/mol}$.

Para aquellos donde la partícula central contiene un enlace doble (de tipo C3), se consideró $\theta_0 = 120$ y $k = 45 \text{ kJ/mol}$.

B. RMN de aditivos A2, A3 y A4

B.1. RMN de A2

La Figura B.1 muestra el espectro de ^1H -RMN de **A2**. En la región entre 5 y 5,21 ppm se superponen las señales de hidrógenos en el azúcar, y los dobles dobletes que se esperan para tales hidrógenos no se encuentran lo suficientemente resueltos para una asignación individual. La identificación de señales se resume en la Tabla B.1.

En las secciones siguientes se muestran análogamente los espectros de **A3** y **A4**, de los cuales sólo pudo asignarse en forma completa el espectro de **A4**.

Tabla B.1. Asignación de señales del espectro ^1H -RMN de **A2**.

Asignación ^1H -RMN	δ (ppm)	Multiplicidad	Constantes de acoplamiento (Hz)	Integración
11	5,86	d	$J_{11,10} = 3,5$	1H
8	4,41	dd	No resuelto	1H
9,10, 15-18	5,01 - 5,21		No resuelto	6H
13	$\sim 4,75$	ddd	No resuelto	1H
14	4,65	dd	$J_{14,14'} = 10;$ $J_{14,13} = J_{14',13} = 3$	1H
14'	4,71	dd	$J_{14,14'} = 10;$ $J_{14,13} = J_{14',13} = 3$	1H
5	8,24	s		1H
6	4,74	s		2H
19	3,55	t	$J_{19,20} = 6,5$	2H
20	1,61	q	$J_{20,19} = 6,5$ $J_{20,21} = 7$	2H
21 - 35	1,25 - 1,34	s_a		30H
36	0,87	t	$J_{36,35} = 7$	3H

La Figura B.2 muestra el espectro de ^{13}C -RMN de **A2**.

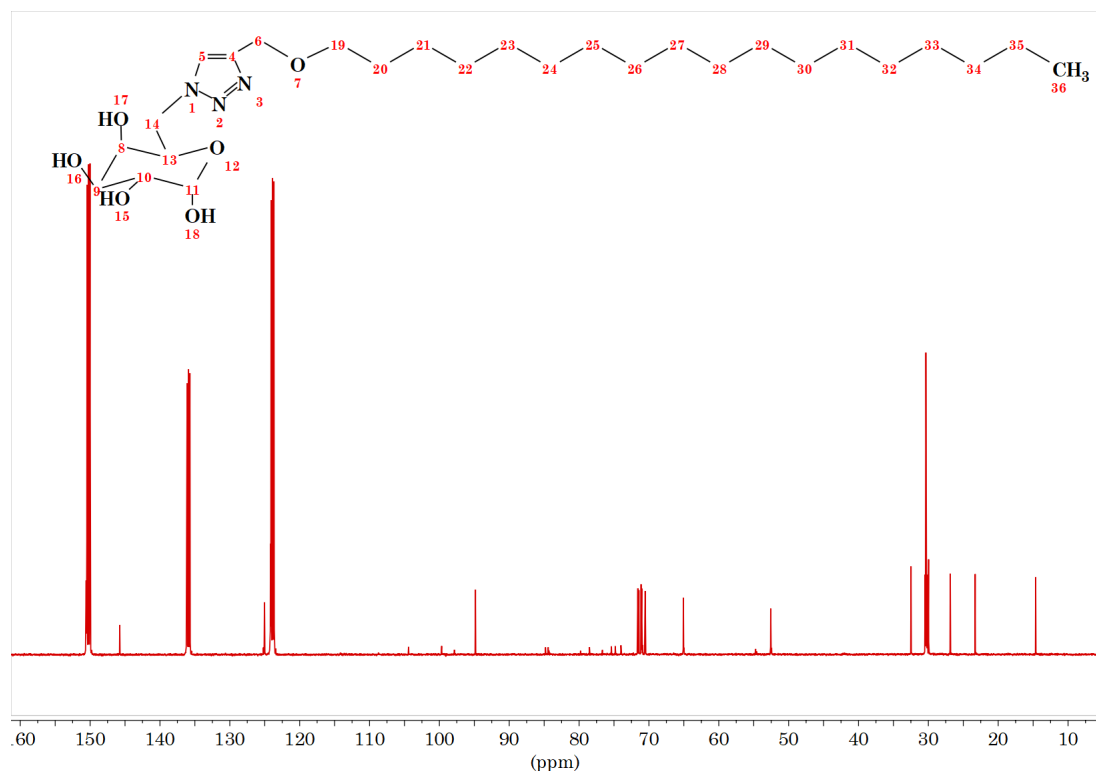


Figura B.2. Espectro de ^{13}C -RMN de A2.

B.2. RMN de A3

Como se mencionó en el Capítulo 5, el espectro de ^1H -RMN de A3 se obtuvo con muy baja resolución como se observa en la Figura B.3, debido a la escasa solubilidad del compuesto. No se realizó asignación completa del espectro, sino que sólo se identifica la señal a 8,20 ppm (singulete), atribuida al hidrógeno del grupo triazol (número 5). El espectro de ^{13}C -RMN se muestra en la Figura B.4.

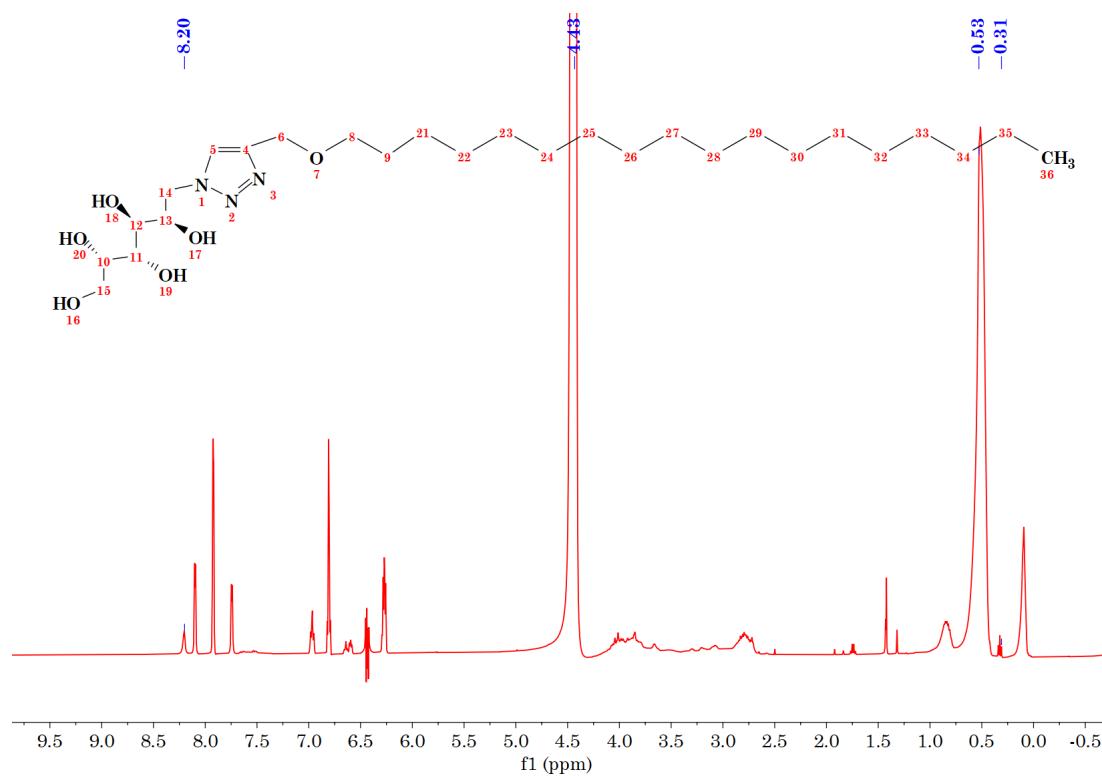


Figura B.3. Espectro de ^1H -RMN de **A3**. Debido a la baja resolución obtenida, sólo se identifica la señal del hidrógeno en el grupo triazol a 8,20 ppm.

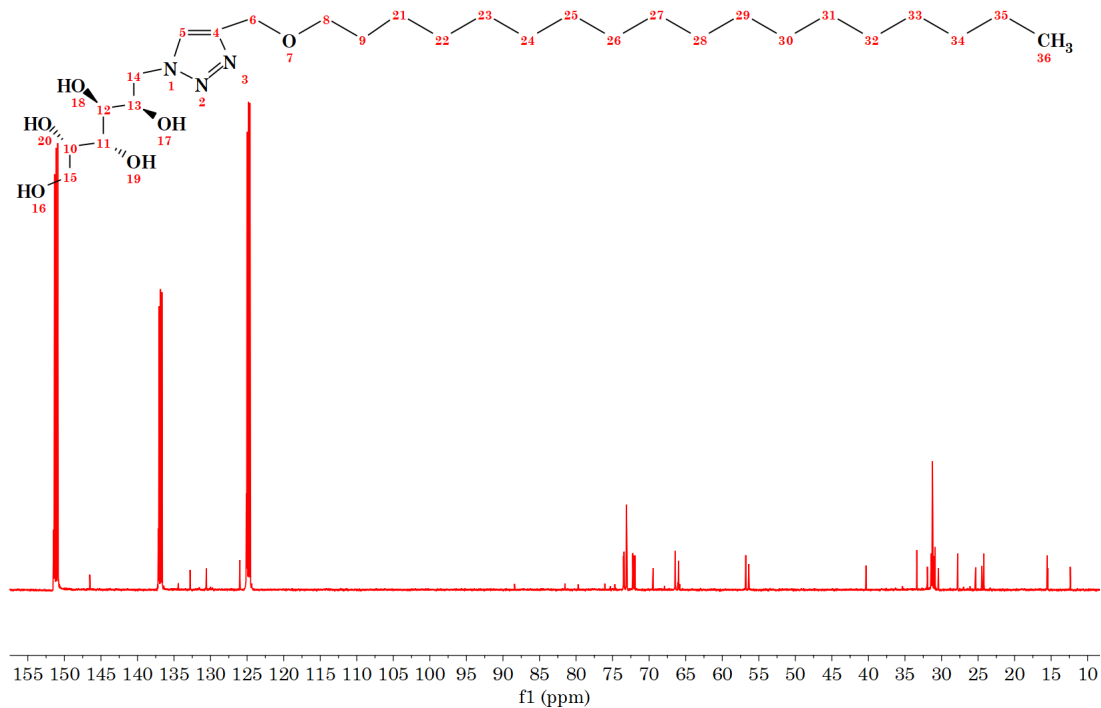


Figura B.4. Espectro de ^{13}C -RMN de **A3**.

B.3. RMN de A4

Análogamente al casos de **A2**, el espectro de ^1H -RMN de **A4** se encuentra asignado en la Tabla B.2 y en la Figura se observa el espectro de ^{13}C -RMN.

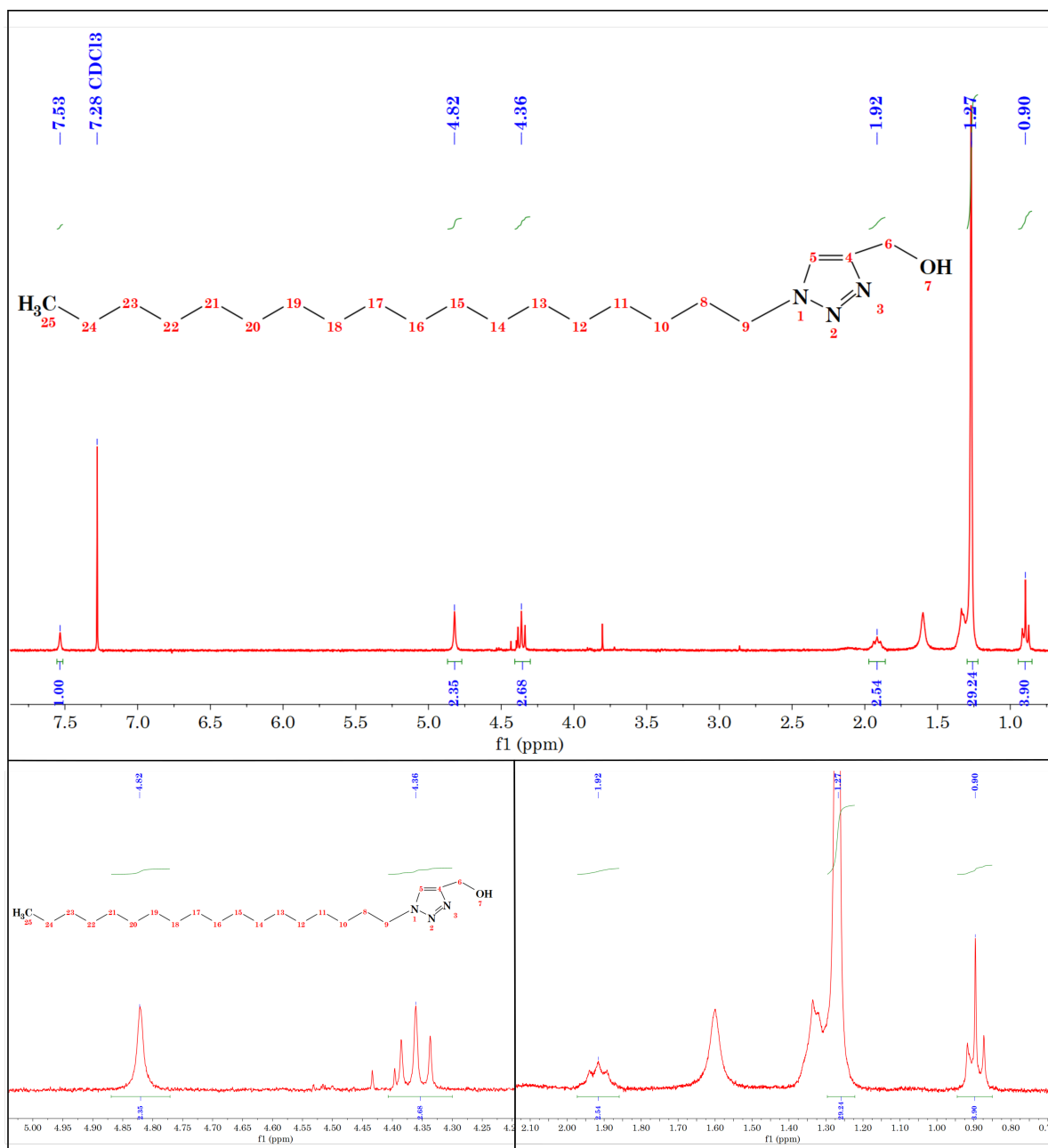


Figura B.5. Espectro de ^1H -RMN de **A4**. La asignación de las señaladas integradas se encuentra en la Tabla B.2.

Tabla B.2. Asignación de señales del espectro ^1H -RMN de A4.

Asignación ^1H -RMN	δ (ppm)	Multiplicidad	Constantes de acoplamiento (Hz)	Integración
6	4,82	s		2H
5	7,53	s		1H
9	4,36	t	$J_{9,8} = 6$	2H
8	1,93	m	No resuelto	2H
10 - 23	1,27	s_a		30H
25	0,89	t	$J_{25,24} = 7$	3H

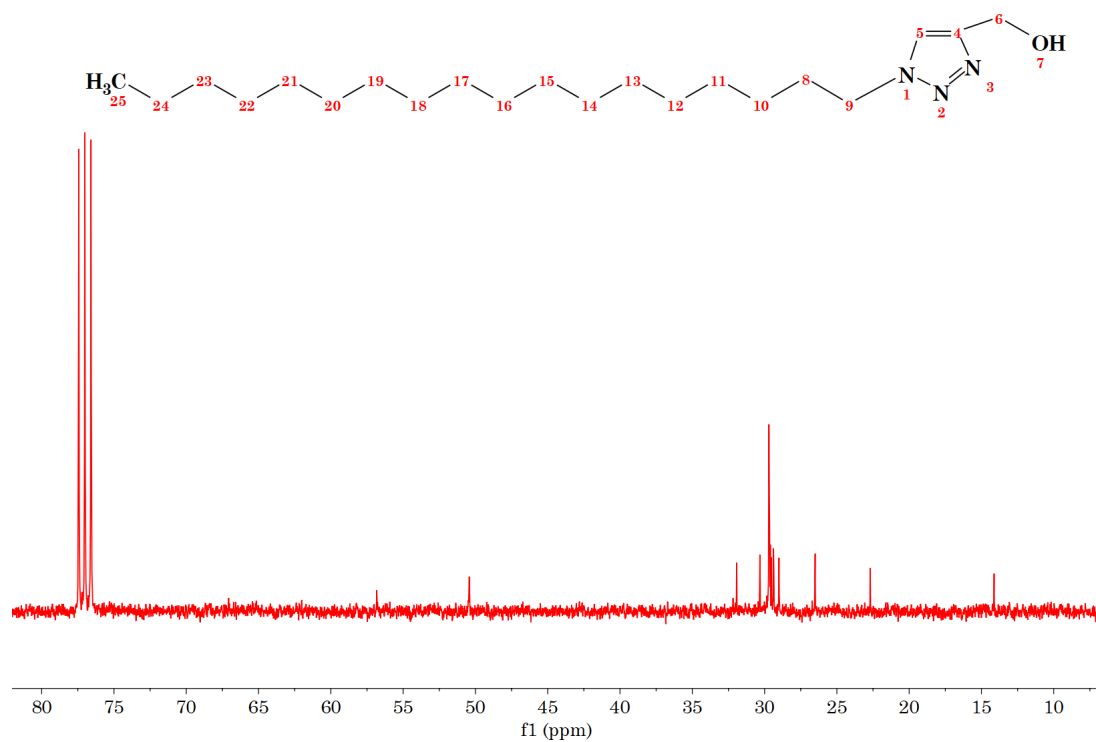


Figura B.6. Espectro de ^{13}C -RMN de A4.

C. Incorporación de A1 en PE por extrusión

Como se explicó en el Capítulo 6, uno de los métodos de incorporación de aditivos a resinas poliméricas termoplásticas es mediante extrusión. Con tal metodología, en Ampacet se preparan películas de PE de espesores variados conteniendo aditivos.

Tras la caracterización de **A1** a escala de laboratorio descrita en el Capítulo 5, se procedió a investigar el potencial desempeño del aditivo como antiestático o deslizante en películas de polietileno industriales.

En primera instancia se buscó incorporar el aditivo mediante extrusión, de modo que en Ampacet se aplicó un protocolo estándar de preparación de *masterbatch* para la producción de una película de PE con **A1**, adaptado para una cantidad de aditivo a escala de laboratorio de 550 mg. La concentración final teórica de aditivo fue de 550 ppm. Se prepararon las películas análogas con erucamida y aditivos antiestáticos. Todas las películas permanecieron en condiciones ambiente (luz, temperatura, humedad relativa) durante el período de estudio.

Para determinar la cantidad de aditivo incorporada en el seno de la resina, se lo

aisló de las películas y se analizó el extracto por cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Para ello se tomó una porción de 12x12 cm² de película (masa total de $5,56 \times 10^{-4}$ Kg), y se la cortó en pequeños trozos que fueron suspendidos en acetonitrilo. La mezcla se calentó a reflujo y con sonicación para favorecer la extracción del aditivo de las películas por solubilidad en el solvente. Para el análisis por HPLC se preparó un patrón de 295 µg/mL de **A1** en acetonitrilo. Se utilizó una columna C18 y fase móvil de acetonitrilo a razón de 1 mL/min a temperatura ambiente. La detección se hizo por absorción UV a 220 nm y se inyectó un volumen de muestra de 10 µL.

Para investigar si **A1** presenta carácter migratorio, se propuso monitorear la eventual presencia del aditivo en superficie a través de espectros de infrarrojo por ATR de las películas a lo largo del tiempo. Se obtuvieron los espectros a "tiempo cero" (películas frescas o preparadas el mismo día), y cada 24 hs por un período total de 21 días.

Durante el mismo período de tiempo, en Ampacet se determinaron los coeficientes de fricción y la resistividad superficial de las películas. Adicionalmente, se obtuvo el espectro Raman de la película con **A1** luego de 14 días de haber sido preparada. Todas las determinaciones se realizaron a temperatura ambiente.

C.1. Análisis por IR-ATR y Raman de las películas

La Figura C.7 muestra los espectros de infrarrojo por ATR de las películas de PE prístino, PE con erucamida y PE con **A1** a tiempo cero y luego de 21 días.

No se observan diferencias significativas que señalen la presencia de ninguno de los dos aditivos en superficie. La erucamida es un aditivo deslizante de tipo migratorio

que suele añadirse a PE en concentraciones entre 500 y 1500 ppm, y se detecta en superficie luego de 24 hs de preparada la muestra. En películas con erucamida entre 1 y 2 %p/p (equivalente a una concentración de 10000 a 20000 ppm), el aditivo se detecta en la superficie de una película de PE por IR-ATR [240], [241]. Para el caso con 10000 ppm, Sankhe *et. al.* detectaron una señal intensa a 1645 cm^{-1} en el espectro de una película obtenido luego de 7 días de haber sido preparada, debida al grupo carbonilo de la erucamida [240].

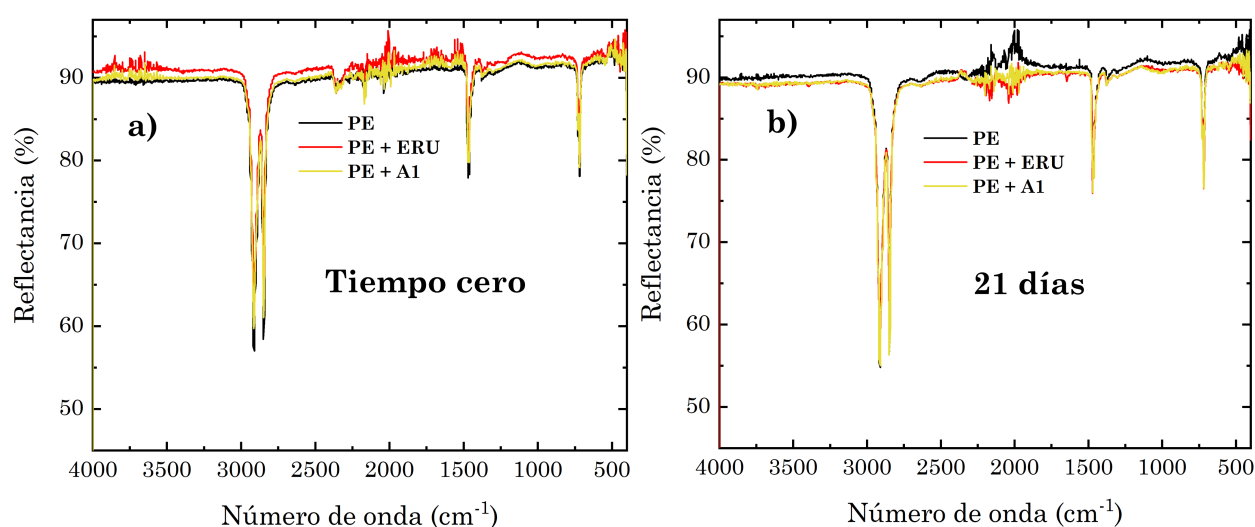


Figura C.7. Espectros de infrarrojo por ATR de PE prístino (negro) y películas con ERU (rojo) y A1 (amarillo) a 550 ppm **a)** Espectros de las películas preparadas el mismo día (a tiempo cero). **b)** Espectros obtenidos luego de 21 días. En ningún caso se detectan señales de ninguno de los dos aditivos en superficie, aunque experimentalmente se sabe que la erucamida alcanza la superficie luego de 24 hs. Para A1, el resultado no permite descartar su eventual carácter migratorio.

Las diferencias en la concentración en cada caso son notables, y probablemente sea la causa por la cual no se observan señales de erucamida en la película preparada con 550 ppm de este aditivo.

Respecto de A1, la ausencia de señales en el espectro de IR-ATR luego de 21 días no permite descartar que el aditivo presente carácter migratorio, ya que podría estar migrando a superficie y no ser detectado con la técnica empleada debido a la baja concentración.

De hecho, en la Figura C.8 se observan los espectros Raman de PE prístino y de la película conteniendo **A1**, obtenidos a 532 nm. En una región de números de onda donde el polímero no presenta señales ($950 - 1050 \text{ cm}^{-1}$), se detectaron dos señales de baja intensidad a 1027 cm^{-1} y 980 cm^{-1} , atribuibles al grupo triazol de **A1** [156], [158]. Ello sugiere que el Aditivo 1 podría haber migrado cerca de la superficie de la película en un lapso de 14 días o quizás menos, pero no es posible detectarlo por espectroscopía de infrarrojo por ATR a la concentración de aditivos empleada.

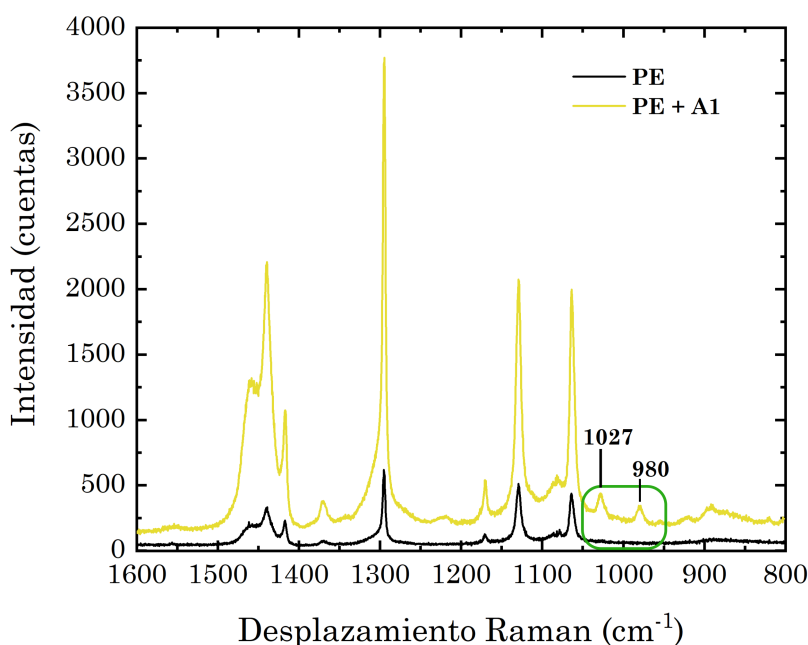


Figura C.8. Espectros Raman de PE prístino (negro) y película con **A1** (amarillo) a 550 ppm luego de 14 días. En el rango $950\text{-}1050 \text{ cm}^{-1}$, el polímero no presenta señales, y en cambio se observan dos señales de baja intensidad a 1027 cm^{-1} y 980 cm^{-1} debidas al grupo triazol de **A1** [156], [158]. Posiblemente el aditivo alcance la superficie al cabo de 14 días o menos.

En el Capítulo 6 se mencionó que no fue posible detectar los aditivos en la superficie de las películas mediante espectroscopías IR-ATR y Raman. Estas técnicas no son estrictamente de análisis de superficies, de modo que es posible que la luz incidente penetre algunos Å en las películas y los espectros obtenidos para el caso en el que los aditivos fueron aplicados directamente en la superficie, contengan información de las porciones

de película inmediatamente debajo de la superficie. En consecuencia, no se detectaron señales de los aditivos.

En cambio, el espectro Raman de la Figura C.8 corresponde a una película en la que **A1** fue incorporado en el seno del polímero. Aunque el compuesto se encuentra en baja concentración, posiblemente hubo migración parcial hasta alcanzar estratos de película próximos a la superficie, y la técnica permitió detectarlo.

C.2. COF y RS en función del tiempo

La Figura C.9 a) muestra los datos de RS en función del tiempo para PE sin aditivos y películas con **A1** y dos aditivos antiestáticos comerciales: amina etoxilada (AE) y monoestearato de glicerilo (GMS). Análogamente, en la misma Figura se muestran los coeficientes de fricción entre películas para PE sin aditivos y películas con erucamida (ERU) y **A1** como función del tiempo.

Se observan reducciones leves en la resistividad superficial de la película con **A1** respecto de PE sin aditivos a partir de las 168 horas (7 días). Los coeficientes de fricción son menores en presencia de **A1** a partir de las 72 horas.

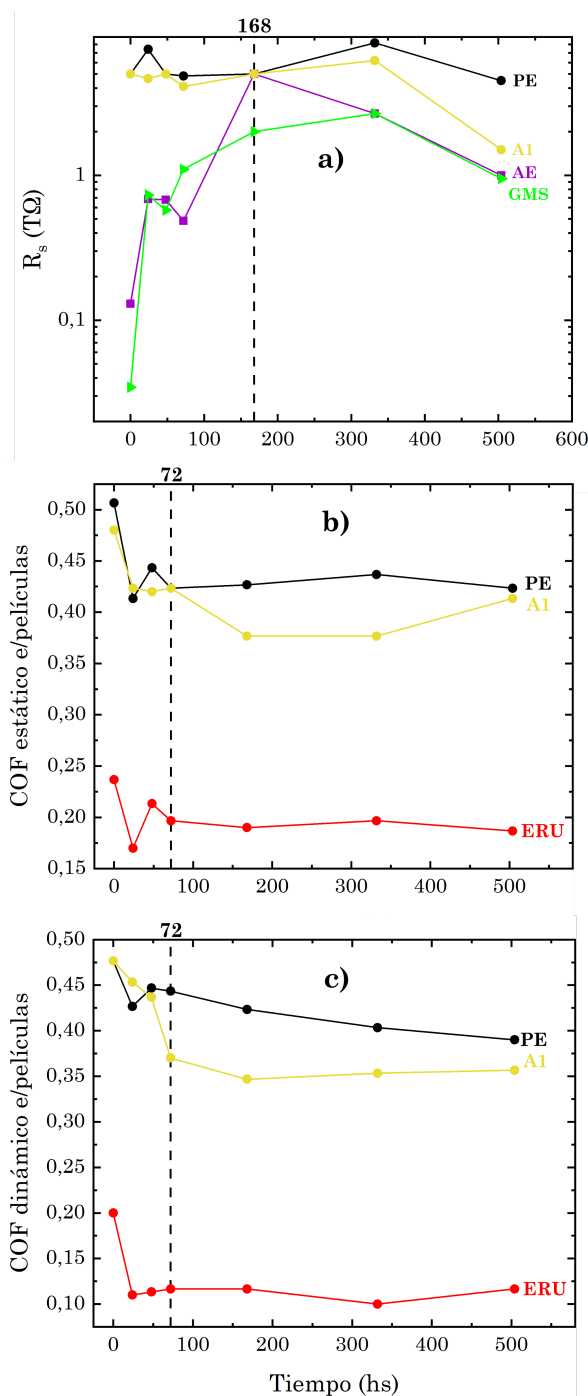


Figura C.9. Propiedades superficiales de PE sin aditivos y películas con aditivos en concentración 550 ppm. **a)** Resistividad superficial para PE (negro), y películas con A1 (amarillo), y los aditivos antiestáticos amina etoxilada AE (violeta) y monoestearato de glicerilo (GMS). En el caso de A1, los valores de R_s disminuyen a partir de los 7 días (168 horas). **b)** Coeficientes de fricción estáticos entre películas de PE sin aditivos (negro), con erucamida (rojo) y con A1 (amarillo). En el último caso se observa un descenso de COF a partir de las 72 horas. **c)** Coeficientes dinámicos para las mismas películas que en **b)**. Se observa el mismo descenso en los valores para la película con A1 que en el caso de COF estático.

Los resultados sugieren que, en la concentración en que fue incorporado, **A1** podría alcanzar la superficie de la película al cabo de 72 horas, y en su presencia se producen cambios en las propiedades superficiales de las películas de PE. Sumado a lo observado por espectroscopía Raman, se cuenta con evidencia suficiente para contemplar la posibilidad de que **A1** se comporte como aditivo migratorio.

Dado que la incorporación de **A1** en concentraciones mayores supone la síntesis del aditivo en el orden de los gramos, el efecto de la concentración en estos casos no fue investigado, sino que para ello se optó por el agregado de los aditivos en superficie, como se describió en los Capítulos 2 y 6.

C.3. Cuantificación por HPLC

La Figura C.10 ilustra el cromatograma por HPLC del extracto de **A1** (en rojo) y del patrón (en negro). Aunque se esperaba observar una única señal, en el cromatograma del patrón se observan dos, con tiempos de retención en minutos de 7,8 y 11,4. Tal observación, sumada a los resultados de espectrometría de masa de **A1** discutidos en el Capítulo 5, es consistente con la existencia del mencionada compuesto análogo de **A1** con 16 átomos de carbono. A este compuesto se le atribuye la señal de menor tiempo de retención y menor área, debido a que su porción hidrofóbica es de menor longitud, (por lo que se espera que abandone la columna más rápidamente que **A1**), y se encuentra en menor proporción en la muestra de aditivo ya que el alcohol cetílico es una impureza del alcohol estearílico. La señal a $t = 11,4$ minutos corresponde entonces a **A1**.

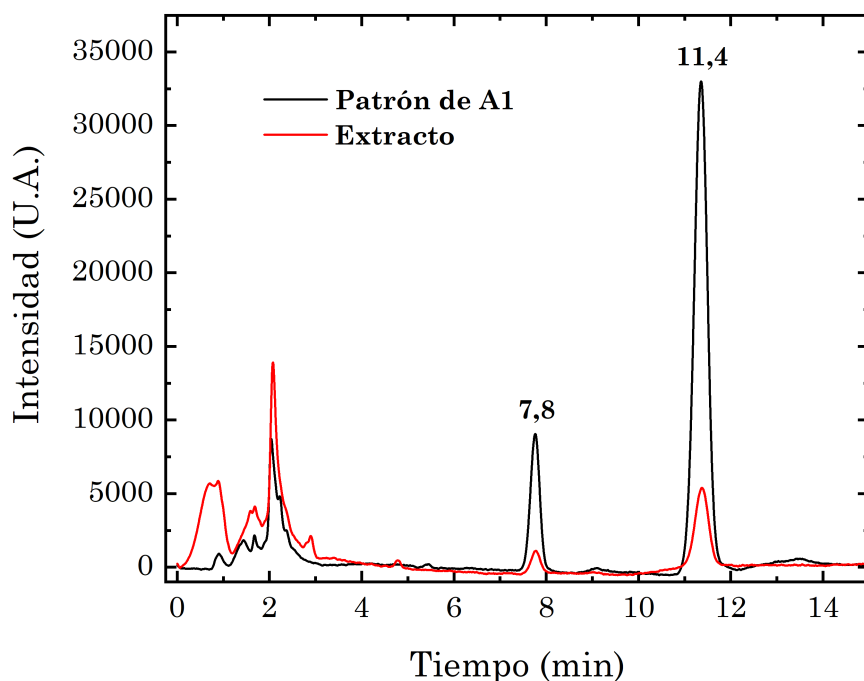


Figura C.10. Cromatogramas de HPLC de un patrón de **A1** (negro) y el extracto del mismo aditivo a partir de una porción de película de concentración teórica 550 ppm (rojo). Las señales en común entre los cromatogramas se indentifican como debidas a **A1** con tiempo de retención 11,4 minutos y mayor intensidad, y a su análogo de 16 átomos de carbono con tiempo de retención 7,8 minutos y menor intensidad.

El cromatograma del extracto exhibe las mismas dos señales mencionadas, además de otras debidas posiblemente a impurezas, por lo que la extracción del aditivo se consideró relativamente satisfactoria. Para cuantificarlo, se decidió contemplar las dos señales y realizar una única curva de calibración para la mezcla de compuestos. En base a ello y con un volumen de muestra total de 5 mL, se determinó que de la porción de 144 cm² se extrajeron 0,24 mg, que corresponden a la suma de **A1** y su análogo de 16 carbonos. Ello corresponde a una concentración de 429 ppm. Frente a la teórica de 550 mg, la extracción tuvo un 78% de rendimiento.

Aunque el procedimiento de incorporación de **A1** por extrusión fue satisfactorio, la cantidad de masa de aditivo necesaria para repetirlo o para reproducirlo con los demás

aditivos demanda un trabajo de síntesis orgánica cuyos plazos no resultarían compatibles con los de tesis, teniendo en cuenta los demás objetivos propuestos. Por este motivo se optó por la aplicación de aditivos en superficie por aerografía.

Bibliografía

- [1] Veronica Ambrogi et al. «Additives in polymers». En: *Modification of polymer properties*. Elsevier, 2017, págs. 87-108.
- [2] Ht Bockhorn et al. «Kinetic study on the thermal degradation of polypropylene and polyethylene». En: *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 48.2 (1999), págs. 93-109.
- [3] Fernanda Coutinho, Ivana L Mello y Luiz C de Santa Maria. «Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações». En: *Polímeros* 13 (2003), págs. 01-13.
- [4] Nicolò Aurisano, Roland Weber y Peter Fantke. «Enabling a circular economy for chemicals in plastics». En: *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 31 (2021), pág. 100513.
- [5] «1 - INTRODUCTION». En: *Handbook of Antiblocking, Release, and Slip Additives (Third Edition)*. Ed. por George Wypych. Third Edition. William Andrew Publishing, 2014, págs. 1-7. ISBN: 978-1-895198-83-6. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-1-895198-83-6.50003-9>. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9781895198836500039>.
- [6] Richard F Grossman. «Antistatic agents». En: *Journal of Vinyl Technology* 15.3 (1993), págs. 164-172.

- [7] Johannes Karl Fink. *A concise introduction to additives for thermoplastic polymers*. John Wiley & Sons, 2010.
- [8] Jae Ho Lee y Hee Cheon Jeong. «Removal of static electricity on polyimide film surface by O₂ or Ar cold plasma etching». En: *Fibers and Polymers* 5 (2004), págs. 151-155.
- [9] Giorgio Speranza et al. «Role of chemical interactions in bacterial adhesion to polymer surfaces». En: *Biomaterials* 25.11 (2004), págs. 2029-2037.
- [10] Tatsuhito Nakamura y Kazukiyo Nomura. *Antistatic agent, antistatic agent composition, antistatic resin composition, and molded article*. US Patent 9,580,545. Feb. de 2017.
- [11] Takuro Watanabe, Tomomi Sano e Hiroshi Ito. «Antistatic properties of transparent plastics using a donor-accepter molecular compound antistatic agent». En: *Journal of Polymer Engineering* 38.6 (2018), págs. 555-561.
- [12] Seong-il Eom. «Using Chitosan as an Antistatic Finish for Polyester Fabric.» En: *AATCC Review* 1.3 (2001).
- [13] ES Abdel-Halim et al. «Chitosan and monochlorotriazinyl- β -cyclodextrin finishes improve antistatic properties of cotton/polyester blend and polyester fabrics». En: *Carbohydrate Polymers* 82.1 (2010), págs. 202-208.
- [14] Min Zhang et al. «Preparation of antistatic polystyrene superfine powder with polystyrene modified carbon nanotubes as antistatic agent». En: *Composites Science and Technology* 138 (2017), págs. 1-7.
- [15] Zuowan Zhou et al. «Studies on the antistatic mechanism of tetrapod-shaped zinc oxide whisker». En: *Journal of electrostatics* 57.3-4 (2003), págs. 347-354.

- [16] Yue Wu, Y-b Chi y J-x Nie. «Preparation and application of novel fabric finishing agent containing nano ATO». En: *Journal of Functional Polymers* 15.1 (2002), págs. 43-47.
- [17] Gina Butuc et al. «Antistatic Additives for Polyethylene». En: *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology: Definitive Guide to Manufacturing, Properties, Processing, Applications and Markets* (2017), págs. 853-864.
- [18] Prakash Patel y Nilesh Savargaonkar. «A review of additives for plastics: slips and antiblocks». En: *Plastics engineering* 63.1 (2007), págs. 48-51.
- [19] Clive Maier y Theresa Calafut. *Polypropylene: the definitive user's guide and databook*. William Andrew, 1998.
- [20] J Murphy. «Modifying Processing Characteristics: Lubricants, Mould Release Agents, Anti-Slip and Anti-Blocking». En: *Additives for Plastics Handbook 2* (2001).
- [21] Nabeen Dulal et al. «Migration and performance of erucamide slip additive in high-density polyethylene bottle caps». En: *Journal of Applied Polymer Science* 135.43 (2018), pág. 46822.
- [22] F Coelho et al. «Synthesis and evaluation of amides as slip additives in polypropylene». En: *International Polymer Processing* 30.5 (2015), págs. 574-584.
- [23] Adriana Adriana, Ramzi Jalal y Yuniati Yuniati. «Antistatic effect of glycerol monostearate on volume resistivity and mechanical properties of nanocomposite polystyrene-nanocrystal cellulose». En: *AIP Conference Proceedings*. Vol. 1977. 1. AIP Publishing. 2018.
- [24] Sachin S Sakhalkar et al. «Surface characterization of LLDPE film containing glycerol monostearate». En: *Journal of Plastic Film & Sheeting* 18.1 (2002), págs. 33-43.

- [25] Valentina Marturano, Pierfrancesco Cerruti y Veronica Ambrogi. «Polymer additives». En: *Physical Sciences Reviews* 2.6 (2017), pág. 20160130.
- [26] Yajie Huang et al. «Single-crystalline 2D erucamide with low friction and enhanced thermal conductivity». En: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 540 (2018), págs. 29-35.
- [27] Dajana Gubała et al. «Heads or tails: Nanostructure and molecular orientations in organised erucamide surface layers». En: *Journal of Colloid and Interface Science* 590 (2021), págs. 506-517.
- [28] AJG Allan. «Surface properties of polyethylene: Effect of an amphipathic additive». En: *Journal of Colloid Science* 14.2 (1959), págs. 206-221.
- [29] Xiaoyi Fang y Olivier Vitrac. «Predicting diffusion coefficients of chemicals in and through packaging materials». En: *Critical reviews in food science and nutrition* 57.2 (2017), págs. 275-312.
- [30] Walter Caseri. «Inorganic nanoparticles as optically effective additives for polymers». En: *Chemical Engineering Communications* 196.5 (2008), págs. 549-572.
- [31] Eldi Liço, Ilirjana Boci y Spiro Drushku. «Effect of inorganic additives in polymeric fiber properties». En: *International Conference of Textile, Tirana, Albania*. 2014.
- [32] NE Schlotter y PY Furlan. «A review of small molecule diffusion in polyolefins». En: *Polymer* 33.16 (1992), págs. 3323-3342.
- [33] Micheal Nouman et al. «Additive blooming in polymer materials: Consequences in the pharmaceutical and medical field». En: *Polymer Degradation and Stability* 143 (2017), págs. 239-252.

- [34] Nabeen Dulal et al. «Slip-additive migration, surface morphology, and performance on injection moulded high-density polyethylene closures». En: *Journal of colloid and interface science* 505 (2017), págs. 537-545.
- [35] I Quijada-Garrido, JM Barrales-Rienda y G Frutos. «Diffusion of erucamide (13-cis-docosenamide) in isotactic polypropylene». En: *Macromolecules* 29.22 (1996), págs. 7164-7176.
- [36] Alain Reynier et al. «Diffusion coefficients of additives in polymers. I. Correlation with geometric parameters». En: *Journal of Applied Polymer Science* 82.10 (2001), págs. 2422-2433.
- [37] Dajana Gubała et al. «Structure, nanomechanical properties, and wettability of organized erucamide layers on a polypropylene surface». En: *Langmuir* 37.21 (2021), págs. 6521-6532.
- [38] Hiromichi Hayashi, Hiroshi Sakai y Shuji Matsuzawa. «Diffusion of methyl esters of higher fatty acid in polypropylene». En: *Journal of applied polymer science* 51.13 (1994), págs. 2165-2173.
- [39] Alain Reynier, Patrice Dole y Alexandre Feigenbaum. «Additive diffusion coefficients in polyolefins. II. Effect of swelling and temperature on the $D = f(M)$ correlation». En: *Journal of applied polymer science* 82.10 (2001), págs. 2434-2443.
- [40] Tamar Schlick y Stephanie Portillo-Ledesma. «Biomolecular modeling thrives in the age of technology». En: *Nature computational science* 1.5 (2021), págs. 321-331.
- [41] PV Krishna Pant y Richard H Boyd. «Molecular-dynamics simulation of diffusion of small penetrants in polymers». En: *Macromolecules* 26.4 (1993), págs. 679-686.

- [42] J Sonnenburg, J Gao y JH Weiner. «Molecular dynamics simulations of gas diffusion through polymer networks». En: *Macromolecules* 23.21 (1990), págs. 4653-4657.
- [43] Igor V Volgin et al. «Molecular dynamics simulations of fullerene diffusion in polymer melts». En: *Macromolecules* 50.5 (2017), págs. 2207-2218.
- [44] Meinong Shi et al. «Interfacial diffusion and bonding in multilayer polymer films: A molecular dynamics simulation». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 120.37 (2016), págs. 10018-10029.
- [45] IV Volgin et al. «Coarse-grained molecular-dynamics simulations of nanoparticle diffusion in polymer nanocomposites». En: *Polymer* 145 (2018), págs. 80-87.
- [46] Johannes Grotendorst et al. «Multiscale simulation methods in molecular sciences». En: *Lecture Notes, NIC Series* 42 (2009), pág. 145.
- [47] Miguel A González. «Force fields and molecular dynamics simulations». En: *École thématique de la Société Française de la Neutronique* 12 (2011), págs. 169-200.
- [48] OpenKIM. *OpenKIM: Knowledgebase of Interatomic Models*. <https://openkim.org/browse/models/by-species>.
- [49] Trappe Research Group. *Trappe Research Group*. <http://trappe.oit.umn.edu/>.
- [50] MolMod Group. *MolMod Group*. <https://molmod.boltzmann-zuse.de/>.
- [51] Chunxia Chen et al. «A comparison of united atom, explicit atom, and coarse-grained simulation models for poly (ethylene oxide)». En: *The Journal of chemical physics* 124.23 (2006).
- [52] Scott J Weiner et al. «An all atom force field for simulations of proteins and nucleic acids». En: *Journal of computational chemistry* 7.2 (1986), págs. 230-252.

- [53] Wolfgang Damm et al. «OPLS all-atom force field for carbohydrates». En: *Journal of computational chemistry* 18.16 (1997), págs. 1955-1970.
- [54] Kenno Vanommeslaeghe et al. «CHARMM general force field: A force field for drug-like molecules compatible with the CHARMM all-atom additive biological force fields». En: *Journal of computational chemistry* 31.4 (2010), págs. 671-690.
- [55] *Towhee Force Fields - OPLS-UA*. <https://towhee.sourceforge.net/forcefields/oplsua.html>.
- [56] *Towhee Force Fields - TRAPPE-UA*. <https://towhee.sourceforge.net/forcefields/trappeua.html>.
- [57] D Dubbeldam et al. «United atom force field for alkanes in nanoporous materials». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 108.33 (2004), págs. 12301-12313.
- [58] Zhiping Liu, Xiaoping Wu y Wenchuan Wang. «A novel united-atom force field for imidazolium-based ionic liquids». En: *Physical Chemistry Chemical Physics* 8.9 (2006), págs. 1096-1104.
- [59] See-Wing Chiu et al. «An improved united atom force field for simulation of mixed lipid bilayers». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 113.9 (2009), págs. 2748-2763.
- [60] Xavier Daura, Alan E Mark y Wilfred F Van Gunsteren. «Parametrization of aliphatic CH_n united atoms of GROMOS96 force field». En: *Journal of computational chemistry* 19.5 (1998), págs. 535-547.
- [61] Xavier Periole y Siewert-Jan Marrink. «The Martini coarse-grained force field». En: *Biomolecular simulations: Methods and protocols* (2013), págs. 533-565.

- [62] Riccardo Alessandri, Fabian Grünewald y Siewert J Marrink. «The martini model in materials science». En: *Advanced Materials* 33.24 (2021), pág. 2008635.
- [63] Nidhi Singh y Wenjin Li. «Recent advances in coarse-grained models for biomolecules and their applications». En: *International Journal of Molecular Sciences* 20.15 (2019), pág. 3774.
- [64] Friederike Schmid. «Understanding and modeling polymers: The challenge of multiple scales». En: *ACS Polymers Au* 3.1 (2022), págs. 28-58.
- [65] Jaan Noolandi, Gary W Slater y Giuseppe Allegra. «Generalized rouse model for polymer melt dynamics». En: *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* 8.1 (1987), págs. 51-58.
- [66] M Rubinstein y RH Colby. «Polymer Physics OUP Oxford». En: (2003).
- [67] Peter F Green y Edward J Kramer. «Matrix effects on the diffusion of long polymer chains». En: *Macromolecules* 19.4 (1986), págs. 1108-1114.
- [68] M Muthukumar y SF Edwards. «Chain statistics and scaling concepts». En: *Pergamon Press plc, Comprehensive Polymer Science: the Synthesis, Characterization, Reactions & Applications of Polymers*. 2 (1989), págs. 1-47.
- [69] H Watanabe et al. «Rheological characterization of polymeric liquids». En: *Polymer Science: A Comprehensive Reference* (2012), págs. 683-722.
- [70] M Durand et al. «Molecular dynamics simulations of the chain dynamics in monodisperse oligomer melts and of the oligomer tracer diffusion in an entangled polymer matrix». En: *The Journal of chemical physics* 132.19 (2010).

-
- [71] Sachin Shanbhag y Zuowei Wang. «Molecular simulation of tracer diffusion and self-diffusion in entangled polymers». En: *Macromolecules* 53.12 (2020), págs. 4649-4658.
- [72] G Fleischer. «A pulsed field gradient NMR study of diffusion in semicrystalline polymers: self-diffusion of alkanes in polyethylenes». En: *Colloid and Polymer Science* 262 (1984), págs. 919-928.
- [73] Gerald Fleischer. «Temperature dependence of self diffusion of polystyrene and polyethylene in the melt an interpretation in terms of the free volume theory». En: *Polymer Bulletin* 11 (1984), págs. 75-80.
- [74] Joseph H Flynn. «A collection of kinetic data for the diffusion of organic compounds in polyolefins». En: *Polymer* 23.9 (1982), págs. 1325-1344.
- [75] Abdul-Fattah A Asfour et al. «Diffusion of saturated hydrocarbons in low density polyethylene (LDPE) films». En: *Journal of applied polymer science* 38.8 (1989), págs. 1503-1514.
- [76] Emanuele Panizon et al. «MARTINI coarse-grained models of polyethylene and polypropylene». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 119.25 (2015), págs. 8209-8216.
- [77] *Polyethylene Force-Field*. <http://cgmartini.nl/index.php/force-field-parameters/polymers2/442-polymers.html?dir=Linear&lipid=PE>.
- [78] DS Pearson et al. «Viscosity and self-diffusion coefficient of linear polyethylene». En: *Macromolecules* 20.5 (1987), págs. 1133-1141.
- [79] David Van Der Spoel et al. «GROMACS: fast, flexible, and free». En: *Journal of computational chemistry* 26.16 (2005), págs. 1701-1718.
-

- [80] Joseph E Basconi y Michael R Shirts. «Effects of temperature control algorithms on transport properties and kinetics in molecular dynamics simulations». En: *Journal of chemical theory and computation* 9.7 (2013), págs. 2887-2899.
- [81] Daan Frenkel y Berend Smit. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. Academic Press San Diego, 2002.
- [82] EM Pestryaev. «Comparison of various correlation times in polymer melts by molecular dynamics simulation». En: *Journal of Physics: Conference Series*. Vol. 324. 1. IOP Publishing. 2011, pág. 012031.
- [83] Qing Yang et al. «The glass transition temperature measurements of polyethylene: determined by using molecular dynamic method». En: *Rsc Advances* 6.15 (2016), págs. 12053-12060.
- [84] Mohammad Atif Faiz Afzal et al. «High-throughput molecular dynamics simulations and validation of thermophysical properties of polymers for various applications». En: *ACS Applied Polymer Materials* 3.2 (2020), págs. 620-630.
- [85] Paul N Patrone et al. «Uncertainty quantification in molecular dynamics studies of the glass transition temperature». En: *Polymer* 87 (2016), págs. 246-259.
- [86] Giulia Rossi et al. «A MARTINI coarse-grained model of a thermoset polyester coating». En: *Macromolecules* 44.15 (2011), págs. 6198-6208.
- [87] Enqiang Lin et al. «Interdiffusion of small molecules into a glassy polymer film via coarse-grained molecular dynamics simulations». En: *Polymer* 115 (2017), págs. 273-284.
- [88] Jacek Dudowicz, Karl F Freed y Jack F Douglas. «Generalized entropy theory of polymer glass formation». En: *Advances in Chemical Physics* 137 (2008), pág. 125.

- [89] SHALABY W Shalaby. «Thermoplastic polymers». En: *Thermal Characterization of Polymeric Materials* 237 (1981).
- [90] AA Miller. «Kinetic interpretation of the glass transition: Glass temperatures of n-alkane liquids and polyethylene». En: *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* 6.1 (1968), págs. 249-257.
- [91] Hasan Zerze. «Nucleation and growth of crystals inside polyethylene nano-droplets». En: *The Journal of Chemical Physics* 157.15 (2022).
- [92] Viktor Klippenstein et al. «Introducing memory in coarse-grained molecular simulations». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 125.19 (2021), págs. 4931-4954.
- [93] Siewert J Marrink, Alex H De Vries y Alan E Mark. «Coarse grained model for semiquantitative lipid simulations». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 108.2 (2004), págs. 750-760.
- [94] Wenjie Xia et al. «Energy-renormalization for achieving temperature transferable coarse-graining of polymer dynamics». En: *Macromolecules* 50.21 (2017), págs. 8787-8796.
- [95] Olivier Vitrac, Ali Mougharbel y Alexandre Feigenbaum. «Interfacial mass transport properties which control the migration of packaging constituents into foodstuffs». En: *Journal of Food Engineering* 79.3 (2007), págs. 1048-1064.
- [96] Kenneth Möller y Thomas Gevert. «An FTIR solid-state analysis of the diffusion of hindered phenols in low-density polyethylene (LDPE): The effect of molecular size on the diffusion coefficient». En: *Journal of applied polymer science* 51.5 (1994), págs. 895-903.

- [97] Xiaoyi Fang et al. «Diffusion of aromatic solutes in aliphatic polymers above glass transition temperature». En: *Macromolecules* 46.3 (2013), págs. 874-888.
- [98] Ernst D von Meerwall, Heng Lin y Wayne L Mattice. «Trace diffusion of alkanes in polyethylene: Spin-echo experiment and Monte Carlo simulation». En: *Macromolecules* 40.6 (2007), págs. 2002-2007.
- [99] E Von Meerwall et al. «Diffusion of liquid n-alkanes: Free-volume and density effects». En: *The Journal of chemical physics* 108.10 (1998), págs. 4299-4304.
- [100] Wen-Sheng Xu, Jack F Douglas y Zhao-Yan Sun. «Polymer glass formation: Role of activation free energy, configurational entropy, and collective motion». En: *Macromolecules* 54.7 (2021), págs. 3001-3033.
- [101] Robert M Elder y David M Saylor. «Relations Between Dynamic Localization and Solute Diffusion in Polymers». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 125.32 (2021), págs. 9372-9383.
- [102] Morrel H Cohen y David Turnbull. «Molecular transport in liquids and glasses». En: *The Journal of Chemical Physics* 31.5 (1959), págs. 1164-1169.
- [103] Vanessa K de Souza y David J Wales. «Correlation effects and super-Arrhenius diffusion in binary Lennard-Jones mixtures». En: *Physical Review B* 74.13 (2006), pág. 134202.
- [104] Robert M Elder y David M Saylor. «Predicting Solute Diffusivity in Polymers Using Time-Temperature Superposition». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 126.20 (2022), págs. 3768-3777.

-
- [105] David M Saylor et al. «Communication: Relationship between solute localization and diffusion in a dynamically constrained polymer system». En: *The Journal of Chemical Physics* 145.3 (2016).
- [106] David R Reichman y Patrick Charbonneau. «Mode-coupling theory». En: *Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment* 2005.05 (2005), P05013.
- [107] Walter Kob. «Course 5: supercooled liquids, the glass transition, and computer simulations». En: *Slow Relaxations and nonequilibrium dynamics in condensed matter: Les Houches Session LXXVII, 1-26 July, 2002*. Springer. 2003, págs. 199-269.
- [108] Renaud AL Vallée, W Paul y K Binder. «Probe molecules in polymer melts near the glass transition: A molecular dynamics study of chain length effects». En: *The Journal of chemical physics* 132.3 (2010).
- [109] SA Egorov. «Anomalous nanoparticle diffusion in polymer solutions and melts: A mode-coupling theory study». En: *The Journal of chemical physics* 134.8 (2011).
- [110] Shankar P Das. «Mode-coupling theory and the glass transition in supercooled liquids». En: *Reviews of modern physics* 76.3 (2004), pág. 785.
- [111] Mark D Ediger. «Spatially heterogeneous dynamics in supercooled liquids». En: *Annual review of physical chemistry* 51.1 (2000), págs. 99-128.
- [112] Simone Napolitano, Emmanouil Glynos y Nicholas B Tito. «Glass transition of polymers in bulk, confined geometries, and near interfaces». En: *Reports on Progress in Physics* 80.3 (2017), pág. 036602.
- [113] LA Utracki y P Sammut. «Molten polystyrene structures above the glass transition, $T > T_g$ ». En: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 49.19 (2011), págs. 1369-1380.
-

- [114] VN Novikov y AP Sokolov. «Universality of the dynamic crossover in glass-forming liquids: A “magic” relaxation time». En: *Physical Review E* 67.3 (2003), pág. 031507.
- [115] Kurt Binder, Jörg Baschnagel y Wolfgang Paul. «Glass transition of polymer melts: test of theoretical concepts by computer simulation». En: *Progress in Polymer Science* 28.1 (2003), págs. 115-172.
- [116] R Bergman et al. «Dynamics around the liquid-glass transition in poly (propylene-glycol) investigated by wide-frequency-range light-scattering techniques». En: *Physical Review B* 56.18 (1997), pág. 11619.
- [117] B Frick, B Farago y D Richter. «Temperature dependence of the nonergodicity parameter in polybutadiene in the neighborhood of the glass transition». En: *Physical review letters* 64.24 (1990), pág. 2921.
- [118] A Kisliuk, Robert Timothy Mathers y AP Sokolov. «Crossover in dynamics of polymeric liquids: Back to Tll?» En: *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 38.21 (2000), págs. 2785-2790.
- [119] Jürgen Horbach y Walter Kob. «Relaxation dynamics of a viscous silica melt: The intermediate scattering functions». En: *Physical Review E* 64.4 (2001), pág. 041503.
- [120] Yasmin Khairy et al. «Applicability of mode-coupling theory to polyisobutylene: A molecular dynamics simulation study». En: *Physical Review E* 88.4 (2013), pág. 042302.
- [121] Donald G Truhlar y Amnon Kohen. «Convex Arrhenius plots and their interpretation». En: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 98.3 (2001), págs. 848-851.

- [122] Pablo G Debenedetti y Frank H Stillinger. «Supercooled liquids and the glass transition». En: *Nature* 410.6825 (2001), págs. 259-267.
- [123] Brandon L Peters et al. «Coarse-grained modeling of polyethylene melts: Effect on dynamics». En: *Journal of Chemical Theory and Computation* 13.6 (2017), págs. 2890-2896.
- [124] Parvez Khan y Gaurav Goel. «Martini Coarse-Grained Model for Clay–Polymer Nanocomposites». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 123.42 (2019), págs. 9011-9023.
- [125] Luca Monticelli et al. «The MARTINI coarse-grained force field: extension to proteins». En: *Journal of chemical theory and computation* 4.5 (2008), págs. 819-834.
- [126] Jan Stipek y Hubert Daoust. *Additives for plastics*. Vol. 5. Springer Science & Business Media, 2012.
- [127] Douglas G Hayes, Daniel K Solaiman y Richard D Ashby. *Biobased surfactants: synthesis, properties, and applications*. Elsevier, 2019.
- [128] Vsevolod V Rostovtsev et al. «A stepwise huisgen cycloaddition process: copper (I)-catalyzed regioselective “ligation” of azides and terminal alkynes». En: *Angewandte Chemie* 114.14 (2002), págs. 2708-2711.
- [129] Christian W Tornøe, Caspar Christensen y Morten Meldal. «Peptidotriazoles on solid phase:[1, 2, 3]-triazoles by regiospecific copper (I)-catalyzed 1, 3-dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides». En: *The Journal of organic chemistry* 67.9 (2002), págs. 3057-3064.
- [130] Cristóbal Lárez Velásquez y Ricardo Rafael Contreras. «Las reacciones clic o de abrochadura». En: *Avances en Química* 18.1 (2023), págs. 7-14.

- [131] E Davis Oldham et al. «Synthesis, surface properties, and biocompatibility of 1, 2, 3-triazole-containing alkyl β -D-xylopyranoside surfactants». En: *Carbohydrate research* 379 (2013), págs. 68-77.
- [132] Ma del Carmen Doria Serrano. «Química verde: un nuevo enfoque para el cuidado del medio ambiente». En: *Educación química* 20.4 (2009), págs. 412-420.
- [133] Paul T Anastas y John C Warner. «Green chemistry». En: *Frontiers* 640.1998 (1998), pág. 850.
- [134] Mario Daniel Contin, M Leticia Bravi Costantino y Norma B D'Accorso. «“Click” synthesis of amphiphilic carbohydrate-alkyl triazole derivatives». En: *Results in Chemistry* 4 (2022), pág. 100558.
- [135] Guilhem Godeau, Cathy Staedel y Philippe Barthélémy. «Lipid-conjugated oligonucleotides via “click chemistry” efficiently inhibit hepatitis C virus translation». En: *Journal of medicinal chemistry* 51.15 (2008), págs. 4374-4376.
- [136] Philippe Barthelemy et al. *Method for Preparing Nanoparticles Based on Functional Amphiphilic Molecules or Macromolecules, and the Use Thereof*. US Patent App. 12/745,670. 33 de 2011.
- [137] Shashwat Malhotra et al. «Novel chemoenzymatic methodology for the regioselective glycine loading on polyhydroxy compounds». En: *Organic & Biomolecular Chemistry* 8.9 (2010), págs. 2228-2237.
- [138] Emmanuelle Garrigues y Francoise Nepveu. «Optimisation of Heying's Protocol of ortho-carboranyl Ethers. Application to The Synthesis of Original Symmetrical Bolacarboranes». En: *Synthetic communications* 29.5 (1999), págs. 773-779.

-
- [139] DAI Mingben. *Synthetic method for the preparation of 1, 2-benzisothiazolin-3-one*. US Patent 9,334,248. 55 de 2016.
- [140] Xiang Li et al. «Catalytic remote hydrohalogenation of internal alkenes». En: *Nature Chemistry* 14.4 (2022), págs. 425-432.
- [141] Gianfranco Cainelli et al. «Polymer-Bonded Lewis Acids in Organic Synthesis: Conversion of Carboxylic Acids into Acyl Chlorides and of Alcohols into Alkyl Chlorides or Bromides by Polymer-Bonded Phosphorus Reagents». En: *Synthesis* 1983.04 (1983), págs. 306-308.
- [142] Frédéric Violleau et al. «A Safe and Efficient Procedure to Prepare Alkyl and Alkoxyalkyl Chlorides and Dichlorides by Catalytic Decomposition of the Corresponding Alkyl and Alkoxyalkyl Chloroformates and Bischloroformates with Hexabutylguanidinium Chloride». En: *Synthetic Communications* 31.3 (2001), págs. 367-373.
- [143] Charles R Harrison et al. «Preparation of alkyl chlorides, acid chlorides, and amides using polymer-supported phosphines and carbon tetrachloride: mechanism of these reactions». En: *The Journal of Organic Chemistry* 48.21 (1983), págs. 3721-3728.
- [144] RI Khusnutdinov et al. «Chlorination of hydrocarbons with CCl₄ catalyzed by complexes of Mn, Mo, V, Fe». En: *Russian Journal of Organic Chemistry* 49 (2013), págs. 1557-1566.
- [145] Meriem Cherif Lahimer et al. «Characterization of plastic packaging additives: food contact, stability and toxicity». En: *Arabian journal of chemistry* 10 (2017), S1938-S1954.
- [146] Johannes W Niemantsverdriet. *Spectroscopy in catalysis: an introduction*. John Wiley & Sons, 2007.
-

- [147] Dow Chemical Company. *DowLEX IP-20 Polietileno de baja densidad*. URL: <https://www.dow.com/es-es/pdp.dowlex-ip-20-polyethylene-resin.371212z.html#overview>.
- [148] Melissa R Jung et al. «Validation of ATR FT-IR to identify polymers of plastic marine debris, including those ingested by marine organisms». En: *Marine pollution bulletin* 127 (2018), págs. 704-716.
- [149] Harumi Sato et al. «Raman spectra of high-density, low-density, and linear low-density polyethylene pellets and prediction of their physical properties by multivariate data analysis». En: *Journal of applied polymer science* 86.2 (2002), págs. 443-448.
- [150] Tai Jin-hua et al. «Mechanical properties and thermal behaviour of LLDPE/MWNTs nanocomposites». En: *Materials Research* 15 (2012), págs. 1050-1056.
- [151] JS Borah y TK Chaki. «Thermogravimetric and dynamic mechanical analysis of LLDPE/EMA blends». En: *Journal of thermal analysis and calorimetry* 105.1 (2011), págs. 365-373.
- [152] EM Troisi et al. «Unusual melting behavior in flow induced crystallization of LLDPE: effect of pressure». En: *Macromolecules* 48.8 (2015), págs. 2551-2560.
- [153] Yuxin Liu, Qi Yang y Guangxian Li. «Nonisothermal crystallization behavior of LLDPE/glass fiber composite». En: *Journal of applied polymer science* 109.2 (2008), págs. 782-788.
- [154] Y Tanaka, SR Velen y SI Miller. «Syntheses and properties of H-1, 2, 3-triazoles». En: *Tetrahedron* 29.21 (1973), págs. 3271-3283.

-
- [155] E Borello, A Zecchina y E Guglielminotti. «A vibrational assignment for 1, 2, 3-triazole». En: *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic* (1969), págs. 307-311.
- [156] Martina Tireli et al. «Solvent-free copper-catalyzed click chemistry for the synthesis of N-heterocyclic hybrids based on quinoline and 1, 2, 3-triazole». En: *Beilstein journal of organic chemistry* 13.1 (2017), págs. 2352-2363.
- [157] El-Sayed M Sherif, RM Erasmus y JD Comins. «Corrosion of copper in aerated synthetic sea water solutions and its inhibition by 3-amino-1, 2, 4-triazole». En: *Journal of colloid and interface science* 309.2 (2007), págs. 470-477.
- [158] F Billes, H Endrédi y G Keresztury. «Vibrational spectroscopy of triazoles and tetrazole». En: *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 530.1-2 (2000), págs. 183-200.
- [159] Maria L Bravi Costantino et al. «Synthesis and supramolecular behaviour study of a novel amphiphilic compound for idebenone encapsulation». En: *Journal of Molecular Structure* (2024), pág. 137936.
- [160] ISO 7246-1:2016 - *Fire detection and alarm systems – Carbon monoxide fire detectors using electro-chemical cells operated in diffusion mode*. <https://www.iso.org/standard/72461.html>. International Organization for Standardization, 2016.
- [161] Peter J Blau. «The significance and use of the friction coefficient». En: *Tribology International* 34.9 (2001), págs. 585-591.
- [162] Maria X Ramirez, Keisha B Walters y Douglas E Hirt. «Relationship between erucamide surface concentration and coefficient of friction of LLDPE film». En: *Journal of Vinyl and Additive Technology* 11.1 (2005), págs. 9-12.
-

- [163] Leonard E Walp. «Antistatic agents». En: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (2000).
- [164] María X Ramírez, Douglas E Hirt y Laura L Wright. «AFM characterization of surface segregated erucamide and behenamide in linear low density polyethylene film». En: *Nano Letters* 2.1 (2002), págs. 9-12.
- [165] Kock-Yee Law. *Definitions for hydrophilicity, hydrophobicity, and superhydrophobicity: getting the basics right*. 2014.
- [166] Kock-Yee Law. «Water–surface interactions and definitions for hydrophilicity, hydrophobicity and superhydrophobicity». En: *Pure and Applied Chemistry* 87.8 (2015), págs. 759-765.
- [167] Jaroslaw Drelich y Emil Chibowski. «Superhydrophilic and superwetting surfaces: definition and mechanisms of control». En: *Langmuir* 26.24 (2010), págs. 18621-18623.
- [168] XJ Feng y Lei Jiang. «Design and creation of superwetting/antiwetting surfaces». En: *Advanced Materials* 18.23 (2006), págs. 3063-3078.
- [169] Tianyi Zhao y Lei Jiang. «Contact angle measurement of natural materials». En: *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 161 (2018), págs. 324-330.
- [170] J Lowell y AC Rose-Innes. «Contact electrification». En: *Advances in Physics* 29.6 (1980), págs. 947-1023.
- [171] Park Benjamin. *A history of electricity:(The intellectual rise in electricity) from antiquity to the days of Benjamin Franklin*. John Wiley & Sons, 1895.
- [172] S Pan y Z Zhang. *Fundamental theories and basic principles of triboelectric effect: A review, Friction*. 7 (2019) 2–17.

- [173] Renyun Zhang y Håkan Olin. «Material choices for triboelectric nanogenerators: A critical review». En: *EcoMat* 2.4 (2020), e12062.
- [174] Linlin Sun et al. «Probing Contact Electrification between Gas and Solid Surface». En: *Nanoenergy Advances* 3.1 (2023), págs. 1-11.
- [175] Dong Wook Kim et al. «Material aspects of triboelectric energy generation and sensors». En: *NPG Asia Materials* 12.1 (2020), pág. 6.
- [176] Zhong Lin Wang y Aurelia Chi Wang. «On the origin of contact-electrification». En: *Materials Today* 30 (2019), págs. 34-51.
- [177] J Lowell. «Contact electrification of metals». En: *Journal of Physics D: Applied Physics* 8.1 (1975), pág. 53.
- [178] Winfried Monch. «On the physics of metal-semiconductor interfaces». En: *Reports on Progress in Physics* 53.3 (1990), pág. 221.
- [179] Yu Sheng Zhou et al. «In situ quantitative study of nanoscale triboelectrification and patterning». En: *Nano letters* 13.6 (2013), págs. 2771-2776.
- [180] Yu Sheng Zhou et al. «Manipulating nanoscale contact electrification by an applied electric field». En: *Nano letters* 14.3 (2014), págs. 1567-1572.
- [181] Adha Sukma Aji et al. «High output voltage generation of over 5 V from liquid motion on single-layer MoS₂». En: *Nano Energy* 68 (2020), pág. 104370.
- [182] Sung Soo Kwak et al. «Triboelectrification-induced large electric power generation from a single moving droplet on graphene/polytetrafluoroethylene». En: *ACS nano* 10.8 (2016), págs. 7297-7302.

- [183] LE Helseth. «Electrical energy harvesting from water droplets passing a hydrophobic polymer with a metal film on its back side». En: *Journal of Electrostatics* 81 (2016), págs. 64-70.
- [184] Wei Tang, Bao Dong Chen y Zhong Lin Wang. «Recent progress in power generation from water/liquid droplet interaction with solid surfaces». En: *Advanced Functional Materials* 29.41 (2019), pág. 1901069.
- [185] Zhong Lin Wang, Tao Jiang y Liang Xu. «Toward the blue energy dream by triboelectric nanogenerator networks». En: *Nano Energy* 39 (2017), págs. 9-23.
- [186] William SY Wong et al. «Tuning the charge of sliding water drops». En: *Langmuir* 38.19 (2022), págs. 6224-6230.
- [187] Lars Egil Helseth. «Ion Concentration Influences the Charge Transfer Due to a Water–Air Contact Line Moving over a Hydrophobic Surface: Charge Measurements and Theoretical Models». En: *Langmuir* 39.5 (2023), págs. 1826-1837.
- [188] Mariana D Sosa et al. «Liquid–polymer triboelectricity: chemical mechanisms in the contact electrification process». En: *Soft Matter* 16.30 (2020), págs. 7040-7051.
- [189] Mariana D Sosa et al. «Liquid–Polymer Contact Electrification: Modeling the Dependence of Surface Charges and ζ -Potential on pH and Added-Salt Concentration». En: *Langmuir* 38.29 (2022), págs. 8817-8828.
- [190] Zhi Zhang et al. «Semiconductor Contact-Electrification-Dominated Tribovoltaic Effect for Ultrahigh Power Generation». En: *Advanced Materials* 34.20 (2022), pág. 2200146.

-
- [191] AF Diaz y RM Felix-Navarro. «A semi-quantitative tribo-electric series for polymeric materials: the influence of chemical structure and properties». En: *Journal of Electrostatics* 62.4 (2004), págs. 277-290.
- [192] Chong-yang Liu y Allen J Bard. «Electrons on dielectrics and contact electrification». En: *Chemical physics letters* 480.4-6 (2009), págs. 145-156.
- [193] Haiyang Zou et al. «Quantifying the triboelectric series». En: *Nature communications* 10.1 (2019), pág. 1427.
- [194] Xuan Zhang et al. «Rationalizing the triboelectric series of polymers». En: *Chemistry of Materials* 31.5 (2019), págs. 1473-1478.
- [195] Simiao Niu y Zhong Lin Wang. «Theoretical systems of triboelectric nanogenerators». En: *Nano Energy* 14 (2015), págs. 161-192.
- [196] Amy Z Stetten et al. «Slide electrification: charging of surfaces by moving water drops». En: *Soft Matter* 15.43 (2019), págs. 8667-8679.
- [197] Lars Egil Helseth. «A water droplet-powered sensor based on charge transfer to a flow-through front surface electrode». En: *Nano Energy* 73 (2020), pág. 104809.
- [198] Konstantin N Kudin y Roberto Car. «Why are water- hydrophobic interfaces charged?» En: *Journal of the American Chemical Society* 130.12 (2008), págs. 3915-3919.
- [199] Baile Xu et al. «The sorption kinetics and isotherms of sulfamethoxazole with polyethylene microplastics». En: *Marine Pollution Bulletin* 131 (2018), págs. 191-196.
- [200] Yiping Zhong et al. «Competition adsorption of malachite green and rhodamine B on polyethylene and polyvinyl chloride microplastics in aqueous environment». En: *Water Science & Technology* 86.5 (2022), págs. 894-908.
-

- [201] Otto Stern y Max Volmer. «Über die abklingzeit der fluoreszenz». En: *phys. Z* 20 (1919), págs. 183-188.
- [202] Robert John Hunter. «Introduction to modern colloid science». En: (*No Title*) (1993).
- [203] Kevin F Mansfield y Doros N Theodorou. «Molecular dynamics simulation of a glassy polymer surface». En: *Macromolecules* 24.23 (1991), págs. 6283-6294.
- [204] Burkhard Dünweg y Kurt Kremer. «Molecular dynamics simulation of a polymer chain in solution». En: *The Journal of chemical physics* 99.9 (1993), págs. 6983-6997.
- [205] Tapan Desai, Pawel Keblinski y Sanat K Kumar. «Molecular dynamics simulations of polymer transport in nanocomposites». En: *The Journal of chemical physics* 122.13 (2005).
- [206] Ahmed Al-Ostaz et al. «Molecular dynamics simulation of SWCNT–polymer nanocomposite and its constituents». En: *Journal of Materials Science* 43 (2008), págs. 164-173.
- [207] Jean-Louis Barrat, Jörg Baschnagel y Alexey Lyulin. «Molecular dynamics simulations of glassy polymers». En: *Soft Matter* 6.15 (2010), págs. 3430-3446.
- [208] Khongvit Prasitnok y Mark R Wilson. «A coarse-grained model for polyethylene glycol in bulk water and at a water/air interface». En: *Physical Chemistry Chemical Physics* 15.40 (2013), págs. 17093-17104.
- [209] Roham Rafiee y Mohammad Mahdavi. «Characterizing nanotube–polymer interaction using molecular dynamics simulation». En: *Computational Materials Science* 112 (2016), págs. 356-363.

- [210] Ali Moyassari et al. «Molecular dynamics simulation of linear polyethylene blends: Effect of molar mass bimodality on topological characteristics and mechanical behavior». En: *Polymer* 161 (2019), págs. 139-150.
- [211] Guanyi Hou et al. «Molecular Dynamics Simulation of Polymer Nanocomposites with Supramolecular Network Constructed via Functionalized Polymer End-Grafted Nanoparticles». En: *Polymers* 15.15 (2023), pág. 3259.
- [212] Cun Feng Fan y Tahir Çağın. «Wetting of crystalline polymer surfaces: A molecular dynamics simulation». En: *The Journal of chemical physics* 103.20 (1995), págs. 9053-9061.
- [213] Janne T Hirvi y Tapani A Pakkanen. «Molecular dynamics simulations of water droplets on polymer surfaces». En: *The Journal of chemical physics* 125.14 (2006).
- [214] Giuseppina Raffaini y Fabio Ganazzoli. «Surface hydration of polymeric (bio) materials: A molecular dynamics simulation study». En: *Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials* 92.4 (2010), págs. 1382-1391.
- [215] Cheng-Da Wu et al. «Effects of temperature, size of water droplets, and surface roughness on nanowetting properties investigated using molecular dynamics simulation». En: *Computational materials science* 53.1 (2012), págs. 25-30.
- [216] Ahmed Jarray et al. «Systematic approach for wettability prediction using molecular dynamics simulations». En: *Soft matter* 16.17 (2020), págs. 4299-4310.

- [217] Ahmad Boudaghi y Masumeh Foroutan. «Investigation of the wettability of chemically heterogeneous smooth and rough surfaces using molecular dynamics simulation». En: *Journal of Molecular Liquids* 348 (2022), pág. 118017.
- [218] Hang Zhang, Sankaran Sundaresan y Michael A Webb. «Molecular Dynamics Investigation of Nanoscale Hydrophobicity of Polymer Surfaces: What Makes Water Wet?» En: *The Journal of Physical Chemistry B* (2023).
- [219] Maxwell W Terban y Simon JL Billinge. «Structural analysis of molecular materials using the pair distribution function». En: *Chemical Reviews* 122.1 (2021), págs. 1208-1272.
- [220] Lauren J Abbott, Kyle E Hart y Coray M Colina. «Polymatic: a generalized simulated polymerization algorithm for amorphous polymers». En: *Theoretical Chemistry Accounts* 132 (2013), págs. 1-19.
- [221] Colina Group. *Colina Group - Research*. <http://www2.matse.psu.edu/colinagroup/research/polymatic.shtml>.
- [222] A. P. Thompson et al. «LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales». En: *Comp. Phys. Comm.* 271 (2022), pág. 108171. DOI: 10.1016/j.cpc.2021.108171.
- [223] Dennis B Malpass. *Introduction to industrial polyethylene: properties, catalysts, and processes*. John Wiley & Sons, 2010.
- [224] Junmei Wang et al. «Development and testing of a general amber force field». En: *Journal of computational chemistry* 25.9 (2004), págs. 1157-1174.

-
- [225] Marcus D Hanwell et al. «Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform». En: *Journal of cheminformatics* 4.1 (2012), págs. 1-17.
- [226] Aleksandr V Marenich et al. «Charge model 5: An extension of Hirshfeld population analysis for the accurate description of molecular interactions in gaseous and condensed phases». En: *Journal of chemical theory and computation* 8.2 (2012), págs. 527-541.
- [227] Karl N Kirschner et al. «GLYCAM06: a generalizable biomolecular force field. Carbohydrates». En: *Journal of computational chemistry* 29.4 (2008), págs. 622-655.
- [228] Amber Molecular Dynamics. *Amber Models*. <https://ambermd.org/AmberModels.php>.
- [229] William L Jorgensen et al. «Comparison of simple potential functions for simulating liquid water». En: *The Journal of chemical physics* 79.2 (1983), págs. 926-935.
- [230] Alexey V Onufriev y Saeed Izadi. «Water models for biomolecular simulations». En: *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* 8.2 (2018), e1347.
- [231] Geoffrey R Mitchell, Richard Lovell y Alan H Windle. «The local structure of molten polyethylene». En: *Polymer* 23.9 (1982), págs. 1273-1285.
- [232] I Voigt- Martin y FC Mijlhoff. «Interatomic distance functions obtained by electron diffraction from the polyethylene melt: Possible errors in the interpretation of radial distribution functions». En: *Journal of Applied Physics* 46.3 (1975), págs. 1165-1170.
- [233] Pär AT Olsson et al. «All-atomic and coarse-grained molecular dynamics investigation of deformation in semi-crystalline lamellar polyethylene». En: *Polymer* 153 (2018), págs. 305-316.
-

- [234] Gourav Shrivastav y Manish Agarwal. «Stress–strain relationships in hydroxyl substituted polyethylene». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 120.30 (2016), págs. 7598-7605.
- [235] William L Jorgensen, David S Maxwell y Julian Tirado-Rives. «Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids». En: *Journal of the American Chemical Society* 118.45 (1996), págs. 11225-11236.
- [236] William L Jorgensen y Julian Tirado-Rives. «The OPLS [optimized potentials for liquid simulations] potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin». En: *Journal of the American Chemical Society* 110.6 (1988), págs. 1657-1666.
- [237] Shirley WI Siu, Kristyna Pluhackova y Rainer A Böckmann. «Optimization of the OPLS-AA force field for long hydrocarbons». En: *Journal of Chemical theory and Computation* 8.4 (2012), págs. 1459-1470.
- [238] María del Mar Cammarata et al. «Diffusion Coefficients of Variable-Size Amphiphilic Additives in a Glass-Forming Polyethylene Matrix». En: *The Journal of Physical Chemistry B* 128.1 (2023), págs. 312-328.
- [239] *Martini Force Field - ITP File*. http://cgmartini.nl/images/parameters/ITP/martini_v2.0.itp. Accessed: Marzo 9, 2024.
- [240] Shilpa Y Sankhe, Amol V Janorkar y Douglas E Hirt. «Characterization of erucamide profiles in LLDPE films: depth-profiling attempts using FTIR photoacoustic

- spectroscopy and Raman microspectroscopy». En: *Journal of Plastic Film & Sheeting* 19.1 (2003), págs. 16-29.
- [241] Nitin B Joshi. *Studying the diffusion of erucamide in linear low density polyethylene films using FTIR microspectroscopy*. Clemson University, 1998.

Agradecimientos

Por haber hecho posible este trabajo de tesis, mis agradecimientos a las siguientes personas e instituciones:

- Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y Ampacet South America S.R.L, por el financiamiento de mi beca doctoral.
- Universidad de Buenos Aires y a la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, por brindarme la formación de grado y el espacio para continuar mi formación profesional.
- INQUIMAE y DQIAQyF por ser mi segundo hogar, donde crecí personal y profesionalmente.
- Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación (MinCyT), por la posibilidad de viajar a Francia en el marco del Proyecto ECOS Sud.
- Dres. Martín Negri y Mario Contin, mis directores de tesis, por confiar en mí, darme la oportunidad de hacer un doctorado y acompañarme en cada paso, por todo lo que me enseñaron y me supieron aconsejar.

- Al equipo de Ampacet: Licenciados Ricardo Kindsvater, Guido Palazzo, Vanesa Torres, Luciano Rey y Mariano Tobares por el excelente trabajo en colaboración y buena predisposición en todo momento.
- Dra. Norma D'Accorso, por co-dirigir mi beca, darme un espacio de trabajo en su laboratorio y aportar nuevas ideas y sugerencias.
- Dra. Mirta Fascio, por ayudarme en todos y cada uno de los pasos de síntesis orgánica durante toda la tesis, porque me enseñó muchísimo, me acompañó en las largas tardes de columna, de reacciones fallidas, de pruebas y fracasos, y me ayudó a resolver problemas de mesada en muchas oportunidades.
- Dr. Matías Factorovich, por todo lo que me enseñó de Linux desde cero, su paciencia y su predisposición.
- Dra. Rocío Semino, por el tiempo dedicado y lo que me enseñó en París sobre dinámica molecular atomística.
- Ingeniero Leonardo Cantoni y Lucas Arauz por toda su ayuda y acompañamiento en la puesta a punto del dispositivo experimental referido en el Capítulo 7.
- Dra. Mariana Sosa, por las medidas de potencial zeta en películas de PE.
- Docentes y colegas del DQIAQyF, que me enseñaron a usar equipos, hacer mediciones e interpretar resultados, pero también a hacer docencia y a desempeñarme en el ámbito académico.

- Lic. Martín Luong por las medidas de TGA y DSC y su amabilidad.
- Lic. Cristel Yacovonne, por su colaboración en el trabajo de síntesis orgánica.
- Dr. Leandro Benavides y el Licenciado Sebastián Zangoni por las medidas de Raman.
- Dra. Antonela Canneva de YPF Tecnología, por las medidas de XPS.
- Institutos UMYMFOR y CIHIDECAR (CONICET-UBA) por el uso de equipamientos.

Y porque lo personal y lo laboral siempre fueron de la mano para mí, y el doctorado no hubiera sido lo mismo sin todos ellos:

- ★ A Martín y Mario porque dirigieron mi tesis con entusiasmo, responsabilidad y dedicación. Confiaron en mis decisiones y en mi forma de trabajar, me permitieron poner a prueba mis ideas, y me motivaron con ideas y experimentos nuevos, me enseñaron muchísimo. No me acompañaron sólo como directores, sino a veces como padres. A Claudia, por su amor, por su apoyo incondicional a Martín y extensivamente con sus tesis. Por sus ricas comidas, y por haber entendido mi sentir en un momento tan difícil.
- ★ A Norma por haberme abierto las puertas de su laboratorio, porque fue también mi directora y siempre estuvo dispuesta a ayudarme.

- ★ A Mirta, Santa Mirta de la Síntesis! Porque me ayudó muchísimo en la mesada orgánica, que es trabajo muy artesanal que requiere paciencia y maña. Me enseñó a resolver muchas situaciones y me salvó en tantas otras cuando metía la pata o creía que el trabajo estaba echado a perder.
- ★ A mis compañeros y amigos de laboratorio Maru, Nico Cabrera, Kari Levy y Lei Saleh Medina, por los hermosos momentos compartidos, por sus enseñanzas, sus consejos, su ayuda y su compañía.
- ★ A los chicos que pasaron por nuestro labo y los que llegaron más sobre el final de mi tesis: Luján, Gastón y Tomi, porque siempre fueron muy amables, buena onda, me dieron ánimos y sumaron a un muy lindo ambiente de trabajo. Lu, gracias por hacerme reír tanto <3
- ★ A mi familia, porque son mi todo, porque estar siempre conmigo, por ayudarme tanto y porque me dieron las oportunidades. Por escucharme, aconsejarme, contenerme en los peores momentos, por hacerme muy feliz. A mi hermana, por estar absoluta e incondicionalmente siempre, por ser mi confidente, mi mejor amiga, mi consejera, mi cómplice y mi bajada a tierra.
- ★ A Lei, por tan lindas charlas en las que nos entendemos muy bien, por presentarme el mundo de Latex y enseñarme un poquito de alemán.
- ★ A Nico Cabrera, por su temple, su carisma, su sentido del humor, porque siempre tenía una palabra justa en momentos de angustia, por su luz. Porque siempre fue

especial para mí, y ahora está donde estoy. Y a la familia de Nico, porque me dieron su amor aun en medio de tanto dolor.

★ Al equipo del L5 Mir, Carlos, Custo, Joy, Gabi, Leti, Nancy porque pasamos muy lindas tardes de risas en el labo mientras se eluían columnas al lado del rotavap, porque siempre me hicieron sentir bienvenida ("una química orgánica más!"), y por ayudarme siempre que lo necesité. "Doctora en química (in)orgánica, analítica y química física" me decían! Y la verdad es que trabajar "en los dos mundos" de la química fue genial.

★ A los chicos de Ampacet: Lucho, Vane y Mariano, porque trabajar con ellos fue una experiencia genial en lo profesional y lo personal. Siempre buena onda, dispuestos a ayudar :)

★ Al Dr. Juan Pellegrino, Juanito, porque fue quien me abrió las puertas de INQUIMA por primera vez cuando era estudiante de grado, confió en mi entusiasmo y mi criterio, dirigió mi beca estímulo y me formó en los primeros pasos en investigación, durante los que aprendí mucho!. Y a su esposa la Dra. Carina Gaviglio, Cari, con quien hice docencia por primera vez como ayudante de segunda y siempre fue muy atenta conmigo.

★ A los chicos del labo de Organometálica con quienes compartí esos primeros pasos por INQUIMA como estudiante de grado, algunos de ellos fueron mis compañeros de cursada, otros mis ayudantes.

- ★ A Mati Factorovich, porque me enseñó muchísimo de lo que sé sobre simulaciones con una paciencia increíble. Me instruyó en Linux desde -10, y hoy puedo instalar y ejecutar cosas sola, un grande :)
- ★ A Rocío Semino, porque también me enseñó muchísimo de simulaciones, me recibió en su laboratorio y le puso mucha garra al proyecto que iniciamos, aun cuando los tiempos nos jugaban en contra.
- ★ A mis amigos, todos ellos! A quienes conocí durante la carrera de grado y también durante el doctorado, por brindarme su amistad, apoyo, por estar ahí siempre.
- ★ A mis compañeros de la P28, porque la oficina de becarios es más que eso, es un espacio cálido de amistades y acompañamiento mutuo. Por tantos cafés, charlas, ayuda, por muchos momentos muy lindos!
- ★ A los chicos de la P8 Lucy, Celes, Ceci, Tomi, Luis, y en algún momento Marquitos y Mati Lanus, que me veían desde sus escritorios en el labo. Por las muchas veces que me invitaron café con algo rico para descansar de las columnas, por las muchas charlas y risas <3.
- ★ A Cris Yacovone, porque colaboró activamente en mi trabajo de tesis con la síntesis del Aditivo 3, pero también se convirtió en una amiga.
- ★ A Simon, por su amistad desde el primer momento en Atenas, por alentarme, darme ánimos durante todo el proceso de escritura y ayudarme a aprender alemán.

- ★ A los gatitos de la familia, especialmente Nilo, por su amor incondicional y su compañía. Despedí con mucha tristeza a Isabel, que nos dio 12 años de amor.
- ★ A los becarios y becarias de INQUIMAE, por tantos viernes de tortas, catársis, risas y ese apoyo emocional que todo tesista necesita de sus pares.
- ★ A las secretarias de INQUIMAE y DQIAQyF: Ale, Nati, Mariana, Cintia y Andrea, por la paciencia y el asesoramiento para cada paso administrativo, pero también por su cordialidad y amabilidad.
- ★ A mis colegas y compañeros del ITBA, que me acompañaron y me dieron ánimos durante los últimos años de tesis, y con quienes aprendí algo más sobre cómo hacer docencia.
- ★ A la educación pública, a la que voy a defender siempre, y a mi país, porque tuve las oportunidades que me trajeron hasta acá.