

UCH-FC
DOC-A
B 858
C. 1



**ADSORCIÓN DE POLIELECTROLITOS
MODIFICADOS HIDROFÓBICAMENTE SOBRE
SUPERFICIES DE SILICON WAFER
MODIFICADAS**

Tesis

Entregada A La

Universidad De Chile

En Cumplimiento Parcial De Los Requisitos

Para Optar Al Grado De

Doctora en Química

Facultad De Ciencias

Por

Ximena Gabriela Briones Olarán

Octubre, 2012



Directores de Tesis Dra. Marcela Urzúa Acevedo

Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE

INFORME DE APROBACIÓN
TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por la candidata:

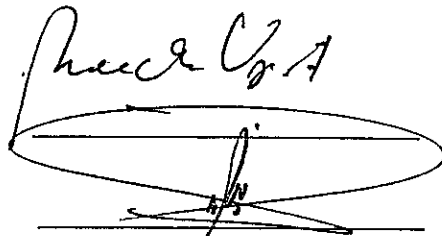
XIMENA GABRIELA BRIONES OLARÁN

Ha sido aprobada por la comisión de Evaluación de la Tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa Privada de tesis rendido el día 6 de septiembre del año 2012.

Directores de Tesis:

Dra. Marcela Urzúa Acevedo

Dr. Mehrdad Yazdani Pedram



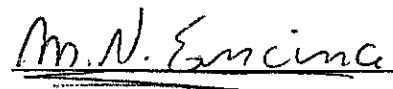
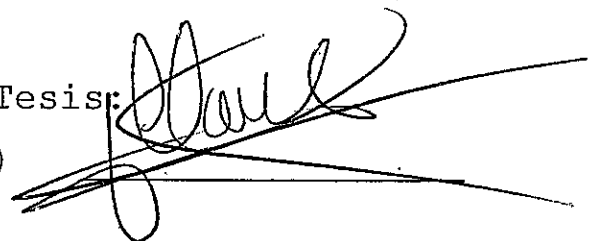
Comisión de evaluación de la Tesis:

Dr. Claudio Olea (presidente)

Dr. Raúl Quijada

Dra. María Victoria Encinas

Dr. Andrónico Neira





Ximena Briones ingresó a la Universidad de Chile para estudiar Licenciatura en Ciencias con mención en Química, carrera impartida por la Facultad de Ciencias. En el año 2006 realizó su Unidad de Investigación y Seminario para optar al grado de Licenciado en Química lo realizó con la Dra. Marcela Urzúa en el área de Polielectrolitos en Interfase y Superficie, en el Laboratorio de Fisicoquímica del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias. En el año 2007 ingresa al Programa de Doctorado en Química. Su trabajo de Tesis lo realizó en el laboratorio de Fisicoquímica de la Facultad de Ciencias, dónde trabajó bajo la dirección de la Dra. Marcela Urzúa y el Dr. Mehrdad Yazdani Pedram. Su trabajo de Tesis se centró en el estudio del comportamiento de adsorción de polielectrolitos modificados hidrofóbicamente sobre superficies de silicon wafers modificadas.

AGRADECIMIENTOS

En esta importante etapa que está llegando a su fin, quisiera agradecer a todas las personas que han contribuido al desarrollo de esta Tesis de Doctorado.

En primer lugar, a mis profesores guía en especial a la Dra. Marcela Urzúa por su apoyo incondicional y contribución a mi formación como investigadora y académica, que me permitieron finalizar esta etapa con éxito, al Dr. Mehrdad Yazdani Pedram por su apoyo y ayuda a mi trabajo de Tesis.

También, quisiera agradecer a los profesores Dra. María Victoria Encinas, Dr. Claudio Olea, Dr. Raúl Quijada y Dr. Andrónico Neira por sus contribuciones, sugerencias e importantes aportes al desarrollo de esta Tesis.

A la Dra. Denise Siqueira Petri del Instituto de Química de la Universidad de Sao Paulo, por su apoyo durante la estadía realizada en el laboratorio.

Al Dr. Francisco Espinoza Beltrán del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional (CINVESTAV) por su apoyo en el desarrollo de mi pasantía de investigación en su laboratorio.

Al Laboratorio de Fisicoquímica del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, en especial al Dr. Hernán Ríos por su apoyo durante el desarrollo de mi trabajo.

Al Dr. Ángel Leiva del Departamento de Química Física de la Facultad de Química de la Pontificia Universidad Católica de Chile y al Dr. Ricardo Cabrera del Laboratorio de Bioquímica y Biología Molecular de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, por su contribución a la realización de esta Tesis.

A mis amigos y compañeros del grupo de trabajo del Laboratorio de Fisicoquímica que estuvieron junto a mí, Arianne, Valeria, Carolina, Nicolás, Matías, Gonzalo, Ítalo, Pato, Lorena, Catherine, Paula, Pancho. En forma especial, a María Luz Peña, Javier González y Miguel Contreras por su dedicación y por toda la ayuda, apoyo y cariño brindados.

A mis compañeros y amigos de Doctorado, Carla, Olimpo, Camilo, Álvaro, Karla, Paulina y Germán.

A mis amigas y amigos Pía, Paulina, Coté, Claudio, Rafa, Seba, Javier C., Loreto, Silvia, Vivi, Nancy, Marcela, Coto, y Javier A. por todos estos años de amistad y entrega.

Especialmente quiero agradecer a mis padres y a mi familia por el cariño y apoyo incondicional en todo este proceso y en mi vida.

A la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile y a las secretarías Sra. Inés Saavedra y Sra. Janet Guzmán

Finalmente quiero agradecer a CONICYT por la Beca de Doctorado, Beca de Apoyo a la Realización de Tesis Doctoral, Becas Chile Pasantía en el Extranjero y Beca de Término de Tesis. A los proyectos FONDECYT N° 1070857 y 1100240.

PUBLICACIONES DURANTE EL PERIODO DE DOCTORADO

Publicaciones:

- Adsorption of anionic amphiphilic polyelectrolytes onto amino-terminated solid surfaces. M.D. Urzúa, X.G. Briones, L.P. Carrasco, M.V. Encinas, D.F.S. Petri. (2010), *Polymer*, 51, 3445-3452.
- Adsorption Behavior of Hydrophobically Modified Polyelectrolytes onto Amino- or Methyl-Terminated Surfaces. Ximena G. Briones, María V. Encinas, Denise F. S. Petri, Jorge E. Pavez, Ricardo A. Tapia, M. Yazdani-Pedram, and Marcela D. Urzúa. (2011), *Langmuir*, 27, 13524-13532.

Otras colaboraciones relacionadas con la temática:

- Spontaneous adsorption of gold nanoparticles by polyelectrolyte thin films. Marcela Urzúa, Angel Leiva, Francisco J. Espinoza-Beltrán, Ximena Briones, Cesar Saldías, and Maximiliano Pino. (2012), *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 12, 1-9.

Publicaciones sometidas:

- Thin films of amphiphilic polyelectrolytes. Soft materials characterized by Kelvin probe force microscopy. X. G. Briones, M. D. Urzúa, F. J. Espinoza-Beltran, R. Dabirian, M. Yazdani-Pedram and H. E. Ríos.

PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS

- Adsorption of hydrophobically modified polyelectrolytes onto solid surfaces. Chemically heterogeneous surface design. **X. Briones**, M. Urzúa, N. Tropa, A. Maine, R. Cabrera. XXI International Materials Research Congress, 12-17 Agosto de 2012, Cancún, México.
- Polyelectrolytes films characterized by KPFM. **X. Briones-Olarán**, F. Espinoza-Beltran, M. Yazdani-Pedram and M. Urzúa-Acevedo. II International Soft Matter Conference, 4-8 Julio de 2010, Granada, España.
- Adsorción in situ de polielectrolitos sobre superficies hidrofílicas. **X. Briones**, D.F.S Perti, A. Leiva, M. Yazdani-Pedram, M. Urzúa. XII Simposio Latinoamericano de Polímeros, 13-16 Julio de 2010, San José, Costa Rica.
- Adsorción de polielectrolitos modificados hidrofóticamente sobre superficies de silicon wafers modificadas. **Ximena Briones**, María Victoria Encinas, Merhdad Yazdani-Pedram, Jorge Pavez, Marcela Urzúa. V Coloquio de Macromoléculas, División de Macromoléculas-Sociedad Chilena de Química, Termas de Catillo, 1-3 Diciembre de 2010, Parral, Chile.

- Películas de polielectrolitos sintéticos nanoestructurados sobre grupos amino-terminales. **X. Briones** O., E. Cisternas, M. Yazdani-Pedram Z., H. E. Ríos P., J. Pavez, M. Urzúa A. IV Coloquio de Macromoléculas, División de Macromoléculas-Sociedad Chilena de Química, Termas de Catillo, 7-9 Enero de 2009, Parral, Chile.
- Thin films of polymers immobilized onto modified SiO₂. **X. Briones**, A. Leiva, F- Espinoza and M. Urzúa. 1° Congreso Nacional de Nanociencia y Nanotecnología, 24-26 Mayo de 2009, Valparaiso, Chile.
- Adsorción de Polielectrolitos modificados hidrofóbicamente sobre superficies de silicon wafers. **X. Briones** O., M. Urzúa A., J. Pavez, M. Yazdani-Pedram, R. Tapia. 1° Congreso Nacional de Nanociencia y Nanotecnología, 24-26 Mayo de 2009, Valparaiso, Chile.
- Adsorption of polyelectrolytes onto solid surfaces. Effect of the polyelectrolyte side group. **X. Briones**, N. Hassan, H.E. Ríos. 3rd International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures.
- Comparative Studies on the Adsorption of Anionic Polyelectrolytes at the air/water. **Briones, X.**, Cañete, P., Ríos, H., Urzúa, M. 2nd International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures,

3 y 4 Mayo 2007 Sao Carlos, Brasil.

- Propiedades de la Sal Sódica de Poli(mono-n-alquilarilmaleato-alt-estireno) en Disolución Acuosa. **X. Briones**, M.V. Encinas, J. Pavez y M.D. Urzúa. IV Simposio Chileno Argentino de Polímeros-ARCHIPOL IV, 2-5 Diciembre 2007, Viña del Mar, Chile.

PASANTÍAS EN EL EXTRANJERO

- Caracterización mediante microscopía de sonda de Kelvin de Películas Delgadas de Polielectrolitos Anfifílicos Nanoestructurados. Profesor guía Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán. Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional. 03 Septiembre -29 Noviembre de 2009 (CINVESTAV), Querétaro, México.
- Adsorción in situ de polielectrolitos anfifílicos sobre superficies sólidas. Profesor guía Dra. Denise Freitas Siqueira Petri. Departamento de Química Fundamental Instituto de Química Universidad de Sao Paulo. 31 Julio-14 Agosto de 2009, Sao Paulo, Brasil.

ÍNDICE DE MATERIAS

Índice de Figuras.....	xiv
Índice DE Tablas.....	xxii
Resumen.....	xxiv
Abstract.....	xxvii
Lista de Abreviaciones.....	xxx

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN..... 1

1.1	Aspectos generales.....	1
1.2	Polielectrolitos.....	4
1.3	Polielectrolitos en disolución acuosa.....	7
1.4	Fundamento teórico.....	12
1.4.1	Adsorción de polielectrolitos en una interfase.....	12
1.5	Cinéticas de adsorción.....	23
1.6	Aspectos generales de los tipos de superficies sólidas utilizadas en la adsorción de polielectrolitos y técnicas de caracterización.....	26
1.7	Polielectrolitos derivados del poli (anhídrido maleico- <i>alt</i> -estireno) P(MA- <i>alt</i> -St).....	29
1.8	HIPÓTESIS.....	33
1.9	OBJETIVO GENERAL.....	34
1.10	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	35

	CAPÍTULO 2: PARTE EXPERIMENTAL.....	36
2.1	Materiales y métodos.....	36
2.1.1	Síntesis y materiales.....	36
2.1.1.1	Síntesis del poli (anhídrido maleico- <i>alt</i> - estireno), P(MA- <i>alt</i> -St).....	36
2.1.1.1.1	Determinación del peso molecular y polidispersidad P(MA- <i>alt</i> -St).....	39
2.1.1.1.2	Síntesis de los polielectrolitos.....	42
2.1.1.1.2.1	Funcionalización del poli (anhídrido maleico- <i>alt</i> -estireno) P(MA- <i>alt</i> -St).....	42
2.1.1.1.2.2	Caracterización molecular de P(MA- <i>alt</i> -St) y de P(MA- <i>alt</i> -St) modificado.....	46
	- Espectroscopía FT-IR.....	46
	- Resonancia magnética nuclear ¹ H-RMN y ¹³ C-RMN.....	48
2.1.1.1.2.3	Obtención de las sales de sodio de los copolímeros funcionalizados.....	52
2.1.1.1.3	Adsorción de los polielectrolitos anfifílicos sobre superficies de silicon wafers modificadas.....	53
	- Isotermas de adsorción.....	53
	- Cinéticas de adsorción.....	54
	- Construcción de multicapas.....	54
2.1.2	Métodos.....	56
2.1.2.1	Elipsometría <i>in situ</i> y <i>ex situ</i>	56
2.1.2.2	Angulo de Contacto.....	59

2.1.2.3	Técnicas Microscópicas.....	61
	Microscopía de Fuerza Atómica.....	61
	Microscopía de Fuerza de Sonda de Kelvin (KPFM).....	63
2.1.2.4	Fluorescencia.....	65
2.1.2.5	Difusión de Luz Dinámica (DLS).....	66
2.1.2.6	Espectrofotometría UV.....	66
	CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	67
3.1	Polielectrolitos en disolución acuosa.....	67
3.1.1	Determinación del pK_a aparente de los polielectrolitos. Titulaciones Potenciométricas.....	68
3.1.2	Titulación por mediciones de fluorescencia.....	71
3.1.3	Determinación de agregados en disolución acuosa.....	77
3.1.4	Estudios viscosimétricos.....	82
3.1.4.1	Cambios conformacionales inducidos por el pH y la fuerza iónica de la solución.....	82
3.1.4.2	Efecto del grupo lateral y del peso molecular del polielectrolito.....	84
3.1.4.3	Efecto de la concentración del polielectrolito en la viscosidad de la solución.....	87
3.2	Adsorción de polielectrolitos anfifílicos modificados hidrofóbicamente sobre superficies de silicon wafers modificadas.....	89

3.2.1	Influencia de la concentración de sal de la disolución.....	89
3.2.2	Efecto del grupo lateral y del peso molecular de los polielectrolitos.....	93
3.3	Caracterización de las capas de los polielectrolitos modificados hidrofóbicamente adsorbidas sobre superficies de silicon wafers modificadas.....	104
3.3.1	Polielectrolitos modificados con grupos arilo, (PF, PN).....	104
3.3.2	Polielectrolitos modificados con grupos aril-alquilo, (PC _n F, PC _n N).....	112
3.4	Experimentos de desorción.....	121
3.5	Modelos propuestos para la adsorción de los polielectrolitos anfifílicos modificados hidrofóbicamente sobre superficies modificadas con grupos amino-terminales.....	122
3.6	Cinéticas de adsorción.....	127
3.7	Caracterización de las películas de los polielectrolitos mediante Microscopía de Fuerza de Sonda de Kelvin (KPFM).....	131
3.8	Potenciales aplicaciones.....	146
	- Construcción de multicapas.....	146
	- Inmovilización de enzimas.....	150
3.9	CONCLUSIONES.....	151
3.10	BIBLIOGRAFÍA.....	155

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	1
Figura 1 Polielectrolitos: Poli (estireno sulfonato), Poli (ácido meta acrílico), Poli(cloruro de dialildimetilamonio) y ADN.....	5
Figura 2 Modelo de polielectrolitos con grado de polimerización N	9
Figura 3 Efecto del pH en la conformación del polielectrolito en disolución acuosa.....	11
Figura 4 Representación de adsorbente y adsorbato.....	13
Figura 5 Representación esquemática de la adsorción de una cadena de polielectrolito sobre una superficie de carga opuesta.....	14
Figura 6 Formación de la doble capa difusiva en el proceso de adsorción de polielectrolitos en una disolución acuosa en presencia de sal.....	16
Figura 7 Representación de las fuerzas de interacción involucradas en el proceso de adsorción de polielectrolitos.....	17

Figura 8	Efecto de la sal adicionada a la disolución y de la densidad de carga del polielectrolito.....	18
Figura 9	Efecto del pH en la adsorción de CMC sobre una superficie amino-terminal.....	20
Figura 10	Etapas del proceso de adsorción de polielectrolitos sobre superficies sólidas.....	24
Figura 11	Esquema de silanización de una superficie de silicon wafers (SiO_2) con 3-aminopropiltrimetoxislano (APS).....	27
	CAPÍTULO 2: PARTE EXPERIMENTAL.....	34
Figura 12	Síntesis del P(MA- <i>alt</i> -St).....	37
Figura 13	Gráfico de Huggins y Kraemer para la determinación de la viscosidad intrínseca del P(MA- <i>alt</i> -St).....	41
Figura 14	Representación esquemática de la síntesis de 4-(naftil)butan-1-ol.....	43
Figura 15	Representación esquemática de la síntesis de los polielectrolitos con aril y aril-alquil sustituyentes.....	45
Figura 16	Espectro FT-IR de P(MA- <i>alt</i> -St) y P(MA- <i>alt</i> -St) funcionalizado.....	47

Figura 17	Espectro RMN- ¹ H de P(MA- <i>alt</i> -St) y de P(MA- <i>alt</i> -St) funcionalizado.....	49
Figura 18	Espectro RMN- ¹³ C de P(MA- <i>alt</i> -St) y P(MA- <i>alt</i> -St) funcionalizado.....	51
Figura 19	Modelo de multicapas utilizado en la adsorción de los polielectrolitos sobre superficies.....	57
Figura 20	Representación esquemática de la determinación del ángulo de contacto de la superficies modificadas.....	60
Figura 21	Curva de fuerza interatómica v/s distancia.....	62
	CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	65
Figura 22	Titulación potenciométrica obtenida para P(MA- <i>alt</i> -St).....	69
Figura 23	Titulaciones potenciométricas obtenidas para los polielectrolitos modificados con grupos aril-alquilo.....	70
Figura 24	Razón de intensidad de las bandas vibracionales, I ₁ /I ₃ de pireno en mezclas etanol/agua.....	72

Figura 25	Razón de intensidad de las bandas vibracionales, I_1/I_3 del pireno-metanol como función del pH de la solución para PC_2N de diferente peso molecular.....	73
Figura 26	Razón de intensidad de las bandas vibracionales, I_1/I_3 de pireno-metanol como función del pH de la disolución para PC_2N en diferente fuerza iónica.....	75
Figura 27	Razón entre la intensidad de las bandas vibracionales, I_1/I_3 de pireno-metanol como función de la concentración de polielectrolito para PC_2N de distinto peso molecular y en diferente fuerza iónica.....	77
Figura 28	Razón de la intensidad de fluorescencia de las bandas vibracionales, I_1/I_3 del pireno como función de la concentración de PN16.....	80
Figura 29	Efecto del grupo arilo en la razón I_1/I_3 de pireno-metanol como función de la concentración de polielectrolito.....	81
Figura 30	Viscosidad específica en función del pH de la solución de PC_4N , ($M_v = 5,0 \times 10^4$ g/mol, $C = 1,0$ g/L) a diferente fuerza iónica.....	82

Figura 31	Viscosidad específica de PC ₂ F, PC ₄ F, PC ₂ N y PC ₄ N en función del pH de la solución, en NaCl 0,001 mol/L y 0,1 mol/L, $M_v = 5,0 \times 10^4$ g/mol, $C = 1,0$ g/L.....	85
Figura 32	Efecto del peso molecular del PC ₄ F en la viscosidad específica de la solución ($C = 1,0$ g/L) en función del pH, en 0,001 mol/L de NaCl.....	86
Figura 33	Efecto de la concentración de PC ₄ F ($M_v = 5,0 \times 10^4$) en la viscosidad de la solución en: agua desionizada y en NaCl: 0,001 mol/L, 0,05 mol/L y 0,1 mol/L.....	87
Figura 34	Efecto del peso molecular del polielectrolito en la adsorción de PF y PN de diferente peso molecular sobre superficie amino-terminal, en 0,1 mol/L y 0,001 mol/L de NaCl a pH 4.....	90
Figura 35	Isotermas de adsorción obtenidas para PC ₂ F, PC ₄ F, PC ₂ N y PC ₄ N ($M_v 1,35 \times 10^5$ g/mol) sobre una superficie amino-terminal desde NaCl 0,1 mol/L y 0,001 mol/L a pH 4.....	91
Figura 36	Dependencia $\Gamma_{plateau}$ con respecto al grupo lateral y peso molecular de los polielectrolitos en 0,001 mol/L y 0,1 mol/L de NaCl.....	94

Figura 37	Valores de Γ_{plateau} obtenidos para los polielectrolitos conteniendo el grupo lateral aril-alkilo (M_v $5,00 \times 10^4$ g/mol) sobre una superficie hidrofóbica (TMCS) en 0,001 mol/L y en 0,1 mol/L de NaCl y una superficie hidrofílica (APS) en 0,1 mol/L de NaCl.....	102
Figura 38	Imágenes de AFM obtenidas para PN en 0,001 mol/L NaCl, PN en 0,1 mol/L NaCl, PF en 0,001 mol/L NaCl, PF en 0,1 mol/L NaCl de peso molecular $1,6 \times 10^3$ g/mol.....	105
Figura 39	Imágenes topográficas de AFM obtenidas para PN de M_v $1,25 \times 10^5$ g/mol en 0,001 mol/L NaCl y 0,1 mol/L NaCl.....	107
Figura 40	Imágenes de AFM de PC ₄ N en 0,1 mol/L de NaCl, PC ₄ N en 0,001 mol/L de NaCl, PC ₄ F en 0,1 mol/L de NaCl y PC ₄ F en 0,001 mol/L de NaCl.....	113
Figura 41	Imágenes topográficas obtenidas por AFM para PC ₄ F ($C = 1,0$ g/L en NaCl 0,1 mol/L, M_v $5,0 \times 10^4$ g/mol) sobre una superficie hidrofílica y sobre una superficie hidrofóbica.....	116
Figura 42	Cinética de adsorción de PC ₄ N (0,1 mol/L de NaCl) ($C = 0,005$ g/L, M_v $1,35 \times 10^5$ g/mol) sobre una superficie amino-terminal a pH 4, $23 \pm 0,5$ °C.....	128

Figura 43	Imágenes topográficas obtenidas por KPFM para la película de PC ₂ F adsorbida sobre una superficie amino-terminal en NaCl 0,001 mol/L y 0,1 mol/L.....	132
Figura 44	Imágenes topográficas y diferencia de potencial de superficie obtenidas mediante KPFM de las películas de PC ₂ F y PC ₄ N desde solución de NaCl 0,001 mol/L.....	134
Figura 45	Imágenes topográficas y diferencia de potencial de superficie obtenidas mediante KPFM de las películas de PC ₂ F y PC ₄ N desde solución de NaCl 0,1 mol/L.....	135
Figura 46	Imagen topográfica obtenida por KPFM de PC ₂ N en 0,1 mol/L de NaCl.....	138
Figura 47	Imagen topográfica y diferencia de potencial de superficie de la película de PC ₂ N en NaCl 0,1 mol/L.....	142
Figura 48	Gráficos de Ln(N(l)) v/s Ln(1/l) obtenidos mediante el análisis fractal de las imágenes de KPFM de las películas de PC ₂ F, PC ₄ F, PC ₂ N y PC ₄ N desde solución acuosa de NaCl 0,001 mol/L y 0,1 mol/L.....	144

Figura 49	Valores promedios de potencial de superficie y dimensiones fractales (D_f) de las películas de PC_2F , PC_4F , PC_2N y PC_4N obtenidas desde $NaCl$ 0,001 mol/L y 0,1 mol/L.....	145
Figura 50	Absorbancia a 278 nm como función del número de capas alternadas de CH y PF depositadas sobre una superficie de cuarzo amino-terminal.....	147
Figura 51	Espesor como función del número de capas depositadas. CH y PF fueron depositadas alternadamente sobre una superficie de silicon wafer amino-termina.....	149
Esquema 1	Polielectrolitos estudiados en la presente Tesis Doctoral (a) PF, (b) PN, (c) PC_2F , (d) PC_4F , (e) PC_2N y (f) PC_4N	32
Esquema 2	Modelo propuesto para la adsorción de los polielectrolitos modificados con grupos arilo sobre una superficie amino-terminal.....	123
Esquema 3	Modelo propuesto para la adsorción de los polielectrolitos modificados con grupos aril-alquilo sobre una superficie amino-terminal.....	125

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Condiciones de polimerización, % de AIBN y M_v del P(MA- <i>alt</i> -St).....	38
Tabla 2	Valores de pK_a <i>app</i> obtenidos para PC ₂ F, PC ₄ F, PC ₂ N y PC ₄ N en agua ($M_v = 1,35 \times 10^5$ g/mol).....	70
Tabla 3	Efecto del peso molecular y de la fuerza iónica en el pK_a del PC ₂ N.....	74
Tabla 4	Cantidad adsorbida en el plateau (Γ_{plateau} mg/m ²) en NaCl 0,001 mol/L y 0,1 mol/L, de los polielectrolitos conteniendo el grupo lateral aril-alquilo.....	98
Tabla 5	Ángulo de contacto de avance (θ_a), ángulo de contacto de retroceso (θ_r), ángulo de contacto de histéresis ($\Delta\theta$) para PF16, PF1250, PN16 y PN1250 adsorbidos sobre superficies amino-terminales en 0,001 mol/L y 0,1 mol/L de NaCl.....	109

Tabla 6	Ángulo de contacto de avance [θ_a], de retroceso [θ_r] y de histéresis [$\Delta\theta$] de PC ₂ F, PC ₄ F, PC ₂ N y PC ₄ N (Mv 1,35 x 10 ⁵ g/mol, C = 0,6 g/L), adsorbidos sobre la superficie hidrofílica (APS) en 0,001 mol/L y 0,1 mol/L de NaCl.....	119
Tabla 7	Coeficientes de difusión D y radios hidrodinámicos R _H calculados para PC ₂ F, PC ₄ F, PC ₂ N y PC ₄ N en 0,001 mol/L y 0,1 mol/L de NaCl (C = 0,005 g/l, Mv 1,35 x 10 ⁵ g/mol).....	130
Tabla 8	Valores promedio de los tamaños de grano para las películas de los polielectrolitos adsorbidas sobre superficies amino-terminales a diferentes valores de fuerza iónica.....	136
Tabla 9	Rugosidad cuadrática media (rms), potencial de superficie electrónico (ΔV), función de trabajo electrónica (Φ) y la histéresis de las películas de los polielectrolitos adsorbidas sobre las superficies amino-terminales.....	140

RESUMEN

La adsorción de polielectrolitos hidrofóbicos desde una disolución acuosa sobre una superficie sólida, es un tema de gran relevancia en numerosas aplicaciones, como por ejemplo, en la adhesión y crecimiento celular, en la inmovilización de enzimas, etc. En este contexto, es de gran interés comprender y estudiar el comportamiento de adsorción de este tipo de polímeros sobre superficies sólidas desde una disolución acuosa. Por lo anterior, en esta Tesis de Doctorado se propuso estudiar el comportamiento de adsorción de sales sódicas de poli (mono-n-aril-alquil maleato-*alt*-estireno), aril-alquil = PC₂F, PC₄F, PC₂N y PC₄N y poli (mono-n-aril maleato-*alt*-estireno), aril = PF y PN, sobre superficies de silicon wafers modificadas con 3-aminopropiltrimetoxisilano y trimetilclorosilano. Para lo anterior, se realizó la síntesis de los polielectrolitos propuestos y se estudió el efecto del grupo espaciador, la naturaleza química del grupo lateral, el peso molecular de los polielectrolitos y la fuerza iónica de la disolución, mediante elipsometría *in situ* y *ex situ*, microscopía de fuerza atómica (AFM),

microscopía de sonda de Kelvin (KPFM) y ángulo de contacto. En el caso de los polielectrolitos que contienen grupos aril-alquilo, el comportamiento de adsorción fue discutido en términos de la flexibilidad de la cadena lateral del polielectrolito. Por otro lado, se encontró que la cantidad adsorbida aumenta con el aumento de la fuerza iónica, lo que está de acuerdo con el "régimen de adsorción aumentado por apantallamiento", indicando que las interacciones hidrofóbicas con la superficie tienen un rol importante en el proceso de adsorción. Mediante AFM, se observó la presencia de agregados y estructuras globulares de los polielectrolitos sobre las superficies metil- o amino-terminales, lo cual está de acuerdo con un mecanismo de crecimiento en 2D y 3D, respectivamente. Los resultados obtenidos por ángulo de contacto mostraron una alta heterogeneidad química y una hidrofobicidad moderada de estas películas. Mediante KPFM se determinaron las dimensiones fractales de las películas de los polielectrolitos, estos valores indicaron que estas películas corresponden a superficies de tipo auto-afines.

En el caso de los polielectrolitos modificados con grupos fenil y naftilo, sin grupo espaciador, sobre superficies amino-terminales, la cantidad máxima adsorbida,

Γ_{plateau} , varía con la fuerza iónica de la disolución, la estructura y el peso molecular del polielectrolito. Los valores de Γ_{plateau} obtenidos a fuerza iónica baja y alta, indican que la adsorción sigue el "régimen de adsorción disminuida por apantallamiento", en el cual predominan las interacciones electrostáticas entre el polielectrolito y la superficie. Las imágenes de AFM indicaron la formación de capas lisas y la ausencia de agregados. Con el objetivo de proponer modelos para describir y comprender mejor el comportamiento de adsorción de los polielectrolitos sobre superficies sólidas, se realizaron estudios en disolución acuosa.

Finalmente, las películas de los polielectrolitos obtenidas, permitieron realizar estudios preliminares de la adsorción capa-por-capas de Quitosano y la inmovilización de la enzima glucosa-6-fosfato deshidrogenasa.

ABSTRACT

The hydrophobic polyelectrolyte adsorption from aqueous solution onto a solid surface, is a matter of great importance in many applications, such as in cell adhesion and growth, in the immobilization of enzymes, and so on. In this context, it is of great interest to study and understand the adsorption behavior of this type of polymers on solid surfaces from an aqueous solution. Therefore, in this PhD thesis the purpose has been to examine the adsorption behavior of sodium salts of poly (mono-n-aryl-alkyl maleate-*alt*-styrene), aryl-alkyl = PC₂F, PC₄F, PC₂N and PC₄N and poly (mono-n-aryl maleate-*alt*-styrene), aryl = PN and PF onto silicon wafer surfaces modified with 3-aminopropyltrimethoxysilane and trimethylchlorosilane. For the above, the synthesis of polyelectrolytes was performed, and the effect of the spacer group, the chemical nature of the side chain, the molecular weight of polyelectrolyte, and the ionic strength of solution was studied by ellipsometry in situ and ex situ, atomic force microscopy (AFM), Kelvin probe microscopy (KPFM), and contact angle.

In the case of polyelectrolytes containing aryl-alkyl groups, the adsorption behavior is discussed in terms of

the side chain flexibility of the polymer. Furthermore, it was found that the adsorbed amount of polyelectrolyte increased with increasing ionic strength, in agreement with the screening-enhanced adsorption regime, indicating that hydrophobic interactions with the surface play an important role in the adsorption process. By AFM, the presence of aggregates and closed globular structure of polyelectrolyte onto the amino- or methyl-terminated surface was observed, which agrees with a 3D and 2D growth mechanism, respectively. The results obtained, using contact angle, showed a high chemical heterogeneity and moderate hydrophobicity of these films. The fractal dimension of the surface topography of the polyelectrolyte films was measured by KPFM. These results indicated that the fractal behavior of the films corresponds to self-affinity surfaces.

In the case of the modified polyelectrolytes with phenyl and naphthyl groups, without spacer group, onto amino-terminal surfaces, the maximum of adsorption, Γ_{plateau} , varies according to the ionic strength, the polyelectrolyte structure, and the molecular weight. The values of Γ_{plateau} obtained at low and high ionic strengths indicate that the adsorption follows the "screening-reduced adsorption"

regime, which predominates in the electrostatic interactions between the polyelectrolyte and the surface. AFM indicated the formation of smooth layers and the absence of aggregates. In order to propose models to describe and understand the adsorption behavior of polyelectrolytes onto solid surfaces studies were performed in aqueous solution.

Finally, the polyelectrolyte films obtained, allowed for preliminary studies of the adsorption layer-by-layer chitosan and immobilization of the enzyme glucose-6-phosphate dehydrogenase.

LISTA DE ABREVIACIONES

P(MA- <i>alt</i> -St)	: Poli (anhídrido maleico- <i>alt</i> -estireno)
MA	: anhídrido maleico
St	: Estireno
AIBN	: α,α - azobisisobutironitrilo
DMAP	: 4-dimetilaminopiridina
ACN	: Acetonitrilo
THF	: Tetrahydrofurano
PF	: Poli(mono-n-fenil maleato- <i>alt</i> -estireno)
PN	: Poli(mono-n-naftil maleato- <i>alt</i> -estireno)
PC ₂ F	: Poli(mono-n-etilfenil maleato- <i>alt</i> -estireno)
PC ₄ F	: Poli(mono-n-butilfenil maleato- <i>alt</i> -estireno)
PC ₂ F	: Poli(mono-n-etilnaftil maleato- <i>alt</i> -estireno)
PC ₄ F	: Poli(mono-n-butilnaftil maleato- <i>alt</i> -estireno)
η_{sp}	: Viscosidad específica
η_r	: Viscosidad relativa
$[\eta]$: Viscosidad intrínseca
M_v	: Peso molecular promedio viscosimétrico
PD	: Polidispersidad

FT-IR	: Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
^1H -RMN	: Resonancia magnética nuclear de protones
(^{13}C -RMN)	: Resonancia magnética nuclear carbono 13
% p/v	: Porcentaje peso/volumen
APS	: 3-aminopropiltrimetoxisilano
TMCS	: Trimetilclorosilano
CH	: Quitosano
d_{poly}	: Espesor capa de polielectrolito
n_{poly}	: índice de refracción capa de polielectrolito
dn/dc	: Incremento del índice de refracción
Γ	: Cantidad adsorbida
$\Gamma_{plateau}$: Cantidad adsorbida en el plateau
λ	: Longitud de onda
Φ	: Ángulo de incidencia
θ_a	: Ángulo de contacto de avance
θ_r	: Ángulo de contacto de retroceso
$\Delta\theta$: Ángulo de histéresis
AFM	: Microscopía de fuerza atómica
KPFM	: Microscopia de sonda de Kelvin o microscopía de potencial de volta

rms	: Rugosidad cuadrática media
ϕ	: Función de trabajo electrónica
ΔV	: Potencial de superficie electrónico
D_f	: Dimensiones fractales
I_1/I_3	: Razón entre las intensidades de las bandas vibracionales 1 y 3 de pireno
DLS	: Difusión de Luz Dinámica
D	: Coeficiente de difusión
R_H	: Radio hidrodinámico
G6PD	: Glucosa-6-fosfato deshidrogenasa

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Aspectos generales.

Un polímero es una gran molécula construida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples, llamados monómeros. Los monómeros son moléculas orgánicas que contienen dobles enlaces o un mínimo de dos grupos funcionales activos. La presencia de enlaces dobles o un mínimo de dos grupos funcionales activos actúa como la fuerza conductora para unir moléculas de monómeros sobre las otras repetitivamente para formar una macromolécula. Este proceso de transformación de monómeros a polímeros se denomina polimerización. Los procesos de formación de polímeros, pueden ser divididos en dos: polimerización de condensación y de adición o más conocidos como, polimerización de reacción por etapas y de reacción en cadena [1].

La polimerización de condensación o de reacción por etapas es análoga a la condensación en los compuestos de bajo peso molecular. En la formación del polímero la condensación tiene lugar entre dos moléculas

polifuncionales para producir una molécula polifuncional mayor, con la posible eliminación de una molécula pequeña como el agua. La reacción continúa hasta que casi la totalidad de uno de los reactivos es utilizada, se establece un equilibrio que puede ser controlado por la temperatura y la cantidad de reactivos y productos.

La polimerización radical en cadena (adición) implica reacciones en cadena en las que el portador de la cadena puede ser un ion o una sustancia con un electrón desapareado llamado radical libre. Un radical libre se forma usualmente por la descomposición de un material relativamente inestable llamado iniciador. El radical libre capaz de reaccionar para abrir el doble enlace de un monómero de vinilo y adicionarse a él, quedando un electrón desapareado. En un tiempo muy breve (comúnmente algunos segundos o menos) muchos más monómeros se suman sucesivamente a la cadena que crece. Finalmente, dos radicales libres reaccionan aniquilando recíprocamente su actividad de crecimiento o formando una o más moléculas de polímero [1]. Un ejemplo de polimerización de reacción en cadena es la utilizada para los derivados de anhídrido maléico, como copolímero de poli(anhídrido maleico-*alt*-estireno) P(MA-*alt*-St). El P(MA-*alt*-St) es un copolímero

alternante, el cual se obtiene por polimerización radicalaria a partir de los monómeros de anhídrido maleico y estireno. Este copolímero posee grupos hidrofílicos e hidrofóbicos alternados.

Por otro lado, la polimerización por reacción en cadena tiene lugar por varios mecanismos distintos de los que implican radicales libres. Entre ellas, las reacciones que en las que los portadores de las cadenas son iones carbonio, se denomina como polimerización catiónica. Por otro lado, si los portadores de cadenas son carbaniones, la polimerización es de tipo aniónica. Además, la polimerización puede tener lugar por mecanismos en los cuales pueden intervenir compuestos de coordinación entre el monómero, la cadena creciente y un catalizador, usualmente sólido, este tipo de polimerización se denomina como polimerización por coordinación. Otro tipo de polimerización es la polimerización por apertura de anillos, las cuales son clasificadas estequiométricamente como adiciones, debido a que en la reacción no se desprende ninguna molécula pequeña [1].

Un tipo de polímero de gran interés son los polielectrolitos.

1.2 Polielectrolitos

Los polielectrolitos son una importante clase de polímeros que contienen en su estructura grupos ionizables. En disolución acuosa, estos grupos pueden disociarse, quedando cargados y liberando contraiones a la disolución [2, 3]. En general, los polielectrolitos se subdividen en dos clases: (i) *Polielectrolitos fuertes*, que se caracterizan por poseer en su estructura grupos ácidos o básicos fuertes, en los cuales la carga permanece constante, a menos que el pH de la disolución sea alterado notablemente y (ii) *Polielectrolitos débiles*, que se caracterizan por tener grupos ácidos o básicos débiles, los que dependen fuertemente del pH de la disolución. Además, estos sistemas se subdividen en *polielectrolitos catiónicos, aniónicos o polianfolitos*, los que poseen grupos funcionales catiónicos, aniónicos o ambos respectivamente [4]. Algunos ejemplos de polielectrolitos son el poli(ácido acrílico), poli(ácido meta acrílico), poli(estireno sulfonato) [1] y poli(cloruro de dialildimetilamonio (Figura 1). El ácido desoxirribonucleico (ADN), el ácido hialurónico, proteínas, también son polielectrolitos [4].

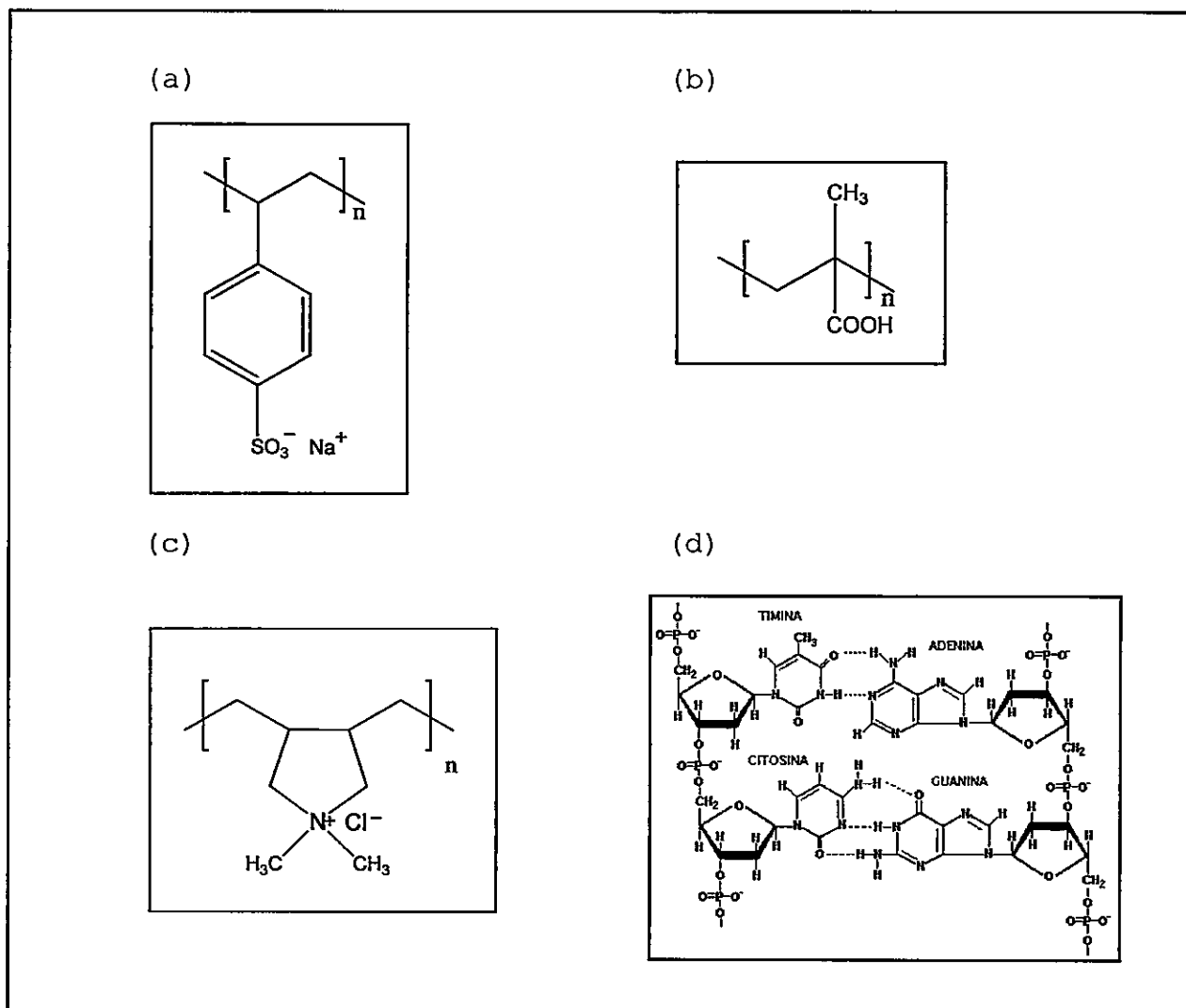


Figura 1: Polielectrolitos: (a) Poli(estireno sulfonato), (b) Poli(ácido meta acrílico), (c) Poli(cloruro de dialildimetilamonio) y (d) ADN.

Un tipo particular de polielectrolitos son aquellos modificados hidrofólicamente, solubles en agua,

polielectrolitos anfifílicos, comúnmente llamados *polijabones* [5]. Este tipo de polielectrolitos son de gran interés tanto en ciencia básica como aplicada [6-12]. Más recientemente, estos sistemas, han adquirido gran importancia en la modificación de superficies sólidas lo que ha permitido la obtención de monocapas y multicapas para el diseño de superficies e interfases antibacteriales, [13-15] y la inmovilización de enzimas [16, 17] y proteínas [18, 22]. La adsorción de este tipo de polielectrolitos sobre superficies sólidas, permite la obtención de superficies cargadas lo que a su vez permite el diseño de películas delgadas nano-estructuradas, las cuales se caracterizan por presentar diferentes grupos funcionales, siendo estos importantes para el control de la naturaleza de la superficie y de sus posibles aplicaciones [23-28]. Uno de los pioneros en estudiar la adsorción de polielectrolitos sobre superficies de carga opuesta mediante la técnica capa-por-capas (LBL) fue G. Decher [24]. Así, las interacciones electrostáticas entre los polielectrolitos y la superficie cargada, juegan un rol importante en el proceso de adsorción de estas macromoléculas. También, interacciones secundarias, como las de tipo hidrofóbica, puentes de hidrógeno, catión π y

Van der Waals podrían estar presentes y contribuir a este proceso [29-30].

Considerando que el proceso de adsorción de polielectrolitos se realiza desde una disolución acuosa a una superficie sólida, se debe tener en cuenta el comportamiento de estos sistemas en disolución acuosa. En la siguiente sección se discute en términos generales, el comportamiento de los polielectrolitos en disolución acuosa.

1.3 Polielectrolitos en disolución acuosa.

Los polielectrolitos en disolución acuosa se pueden clasificar en tres regímenes: (i) régimen diluido, (ii) régimen semi-diluido y (iii) régimen concentrado [1]. Dependiendo de las características del medio en que se encuentren las macromoléculas, éstas pueden adoptar diferentes conformaciones, entre ellas, la de una esfera compacta, un ovillo al azar estadístico y/o una varilla rígida. Si la interacción polímero-disolvente es desfavorable, las cadenas poliméricas se ovillarán adoptando una conformación de esfera compacta, evitando el contacto con el disolvente. Por el contrario, si las

interacciones polímero-disolvente son favorables, el polímero adoptará una conformación de ovillo al azar extendido. El comportamiento de la macromolécula en disolución acuosa, depende de diferentes factores, tales como, el peso molecular, la densidad de carga, la temperatura, la concentración de sal (fuerza iónica), el pH y de la naturaleza química del grupo lateral presente en la estructura del polímero [4]. El comportamiento de polielectrolitos en una solución acuosa diluída está descrito por interacciones electrostáticas presentes en la macromolécula, las cuales son afectadas por la sal adicionada, lo que será explicado en la siguiente sección. Así, en ausencia de sal las repulsiones electrostáticas entre los segmentos cargados de los polielectrolitos, provocan el estiramiento de la cadena y el potencial electrostático está determinado por el potencial de coulomb, como se muestra en el modelo de la Figura 2 para describir el comportamiento de los polielectrolitos. Donde, N es el grado de polimerización, f es la fracción de monómeros cargados y a es la longitud de enlace en un régimen diluido libre de sal. El tamaño de cada segmento de cadena es $D_e = a (uf^2)^{-1/3}$ y el tamaño de la cadena extremo-

extremo $L = aN(uf^2)^{1/3}$, donde u es la razón entre la longitud de Bjerrum y la longitud de enlace [24].

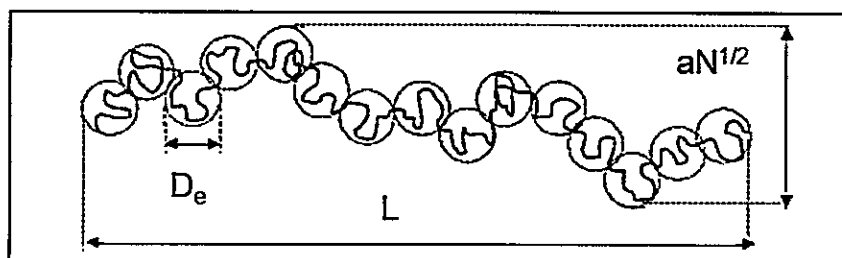


Figura 2: Modelo de polielectrolitos con grado de polimerización N [24].

Por otro lado, la presencia de sal produce un apantallamiento de las cargas lo que provoca la compactación de la cadena polimérica y el potencial electrostático está determinado por el potencial de apantallamiento de Debye Hückel. Muchos modelos descritos en literatura ignoran el efecto de las interacciones repulsivas de corto alcance entre la cadena del polielectrolito. La descripción anteriormente señalada es adecuada para polielectrolitos débilmente cargados, ya que para la descripción de polielectrolitos fuertemente cargados en disolución acuosa un modelo de pares iónicos

sería el más adecuado. En particular, los polielectrolitos anfifílicos, tienen la capacidad de auto-organizarse en disolución acuosa, donde el balance entre las interacciones hidrofóbicas atractivas y las repulsiones electrostáticas, es un parámetro crítico en la determinación del fenómeno de auto-organización [31]. Este tipo de polielectrolitos pueden formar agregados intra- o inter-moleculares, formados mediante fuerzas no-covalentes, tales como, interacciones electrostáticas, puentes de hidrógeno, van der Waals, hidrofóbicas, interacciones de largo y corto alcance. Esta propiedad les permite ser utilizados como modelos en sistemas macromoleculares biológicos. En algunos casos se ha encontrado que estos polielectrolitos pueden sufrir transiciones conformacionales inducidas por cambios en el pH de la disolución [31]. Un ejemplo de esto es el ácido poli (metacrílico) (PMAA) a diferencia del ácido poli (acrílico) (PAA), en disolución acuosa y a valores de pH bajos, adopta una conformación de esfera compacta, debido a las interacciones hidrofóbicas entre los grupos metilos presentes en su estructura. Sin embargo, cuando el pH de la disolución aumenta, las cadenas poliméricas adoptan una conformación más extendida debido a la repulsión

electrostática de los grupos ionizables presentes en su estructura (Figura 3).

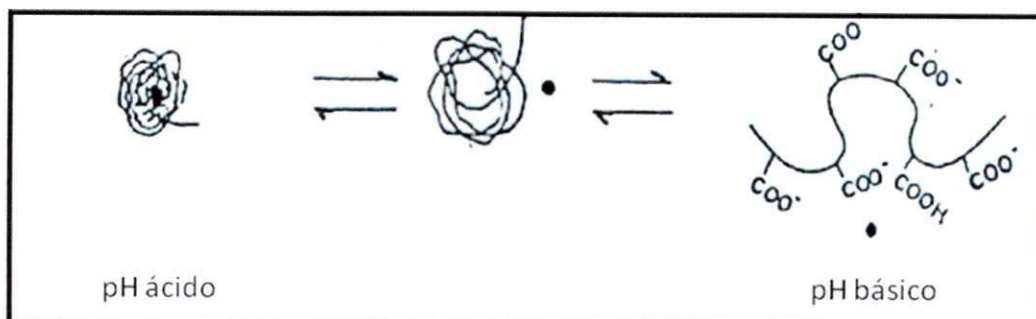


Figura 3: Efecto del pH en la conformación del polielectrolito en disolución acuosa.

Esta transición desde una conformación compacta a una extendida y viceversa, ocurre en un intervalo de pH determinado. Este es un típico proceso cooperativo, como resultado del balance entre las fuerzas de interacción hidrofóbicas y las repulsiones electrostáticas existentes. La conformación compacta del PMAA presenta una estructura tal que los grupos hidrofílicos se encuentran hacia el exterior y los grupos hidrofóbicos hacia el interior. Esta estructura se asemeja a la de una micela [31]. Polímeros derivados de los copolímeros de anhídrido maleico con alquil-vinil éter o estireno son

conocidos por sus cambios conformacionales inducidos por el pH [32]. La temperatura es un factor importante en el comportamiento de polielectrolitos en disolución. Desde un punto de vista termodinámico, si la temperatura de la disolución es baja, predomina la contribución de la entalpía. Al aumentar la temperatura, se desfavorecen las interacciones de puente de hidrógeno entre el polímero y la disolución, lo que contribuye al aumento de la entropía del sistema.

1.4 Fundamento teórico.

1.4.1 Adsorción de polielectrolitos en una interfase.

Para comprender el proceso de adsorción en una interfase, es importante definir algunos conceptos. La adsorción es la acumulación de una sustancia en una interfase o superficie [24]. El material que se adsorbe se le llama *adsorbato*. La sustancia, sobre la cual ocurre la adsorción es el *adsorbente* (Figura 4).

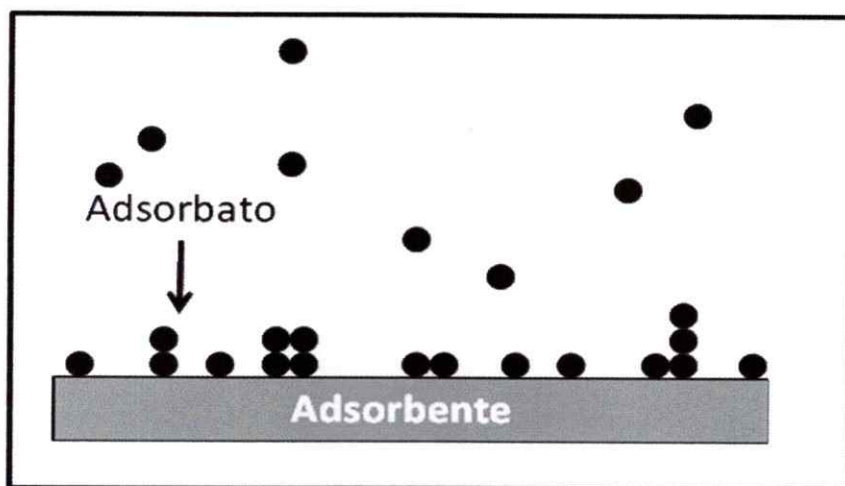


Figura 4: Representación de adsorbente y adsorbato.

La cantidad adsorbida en la interfase sólido-líquido, está descrita por el exceso superficial $\Gamma = f(C, T)$, donde C corresponde a la concentración del adsorbato y T es la temperatura del medio a la cual se realiza la adsorción. Esta función indica el número de moles adsorbidos por unidad de área. En la superficie, disminuye la libertad rotacional y vibracional de las moléculas y/o macromoléculas adsorbidas. Cuando la adsorción es dominada por interacciones físicas de largo o corto alcance, se denomina, *fisisorción*. Si la energía de adsorción es del orden de la energía de un enlace químico, el proceso corresponde a una *quimisorción* [24].

La primera aproximación a la descripción molecular de la adsorción de polímeros fue propuesta por Jenkel y



Rumbach [33]. Estos autores proponen que la molécula adsorbida, puede ser descrita en tres segmentos diferentes: (i) "Trains" en el cual todos los segmentos están en contacto con la superficie; (ii) "Loops" donde la molécula no está en contacto con la superficie y (iii) "Tails" que corresponde a los segmentos terminales de la cadena polimérica, cadena no-adsorbida (Figura 5).

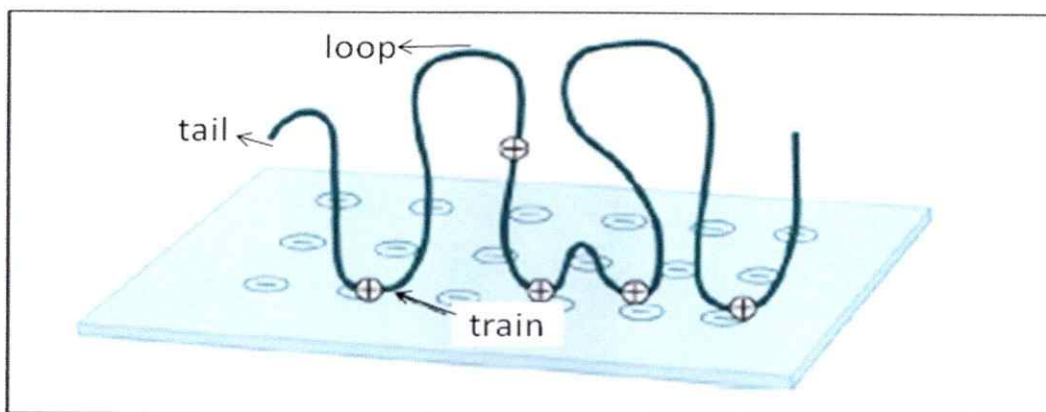


Figura 5: Representación esquemática de la adsorción de una cadena de polielectrolito sobre una superficie de carga opuesta [32].

La adsorción de polielectrolitos sobre una superficie sólida es un proceso complejo, el cual está controlado por: (i) las propiedades del polielectrolito, como su conformación, distribución de carga y la fuerza de sus enlaces intra-moleculares, (ii) las propiedades de la

superficie, como su naturaleza química, carga, rugosidad y energía superficial y (iii) las condiciones de la disolución, el pH y la concentración de sal. Desde un punto de vista termodinámico, para que el proceso de adsorción ocurra, la energía libre de Gibbs del sistema debe disminuir. Uno de los parámetros más importantes que determinan el cambio en la energía libre de Gibbs, es la contribución entálpica del sistema, la que está dada por las interacciones electrostáticas. Éstas pueden ser atractivas o repulsivas dependiendo de la carga del polielectrolito y de la superficie, lo que a su vez depende del pH y la concentración de sal de la disolución. Cuando la superficie se sumerge en una solución de electrolitos, se forma sobre la superficie una doble capa difusiva de contraiones como se muestra en la Figura 6, en que el espesor está definido por la longitud de Debye (λ) [20].

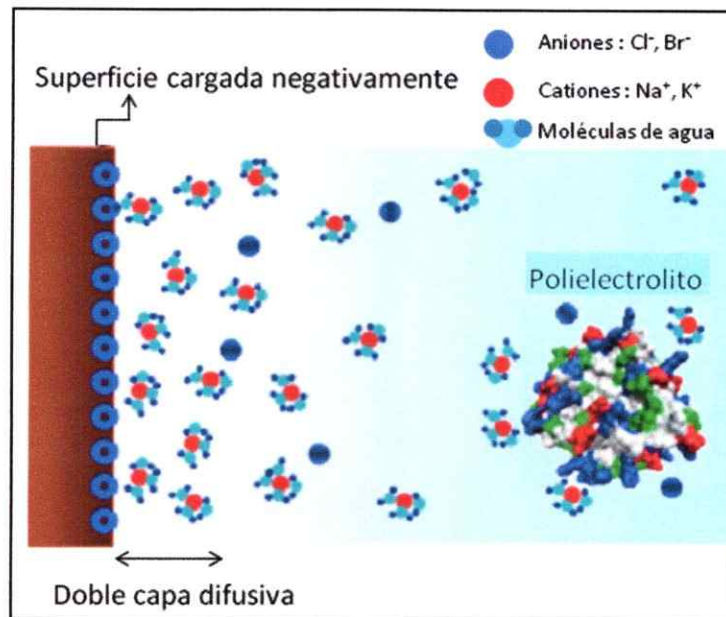


Figura 6: Formación de la doble capa difusiva en el proceso de adsorción de polielectrolitos en una disolución acuosa en presencia de sal [20].

La doble capa difusiva es la responsable de las repulsiones electrostáticas en el proceso de adsorción de polielectrolitos. Otro tipo de interacciones involucradas en el proceso de adsorción, son las fuerzas de atracción de van der Waals y las fuerzas repulsivas de hidratación, estas últimas se deben a la presencia de cationes hidratados como el Na⁺ los cuales se unen a la superficie de carga opuesta (Figura 6). Cuando las fuerzas de atracción de van der Waals se consideran en combinación con

las fuerzas de repulsión electrostáticas, la interacción es descrita por el modelo DLVO como se muestra en la Figura 7.

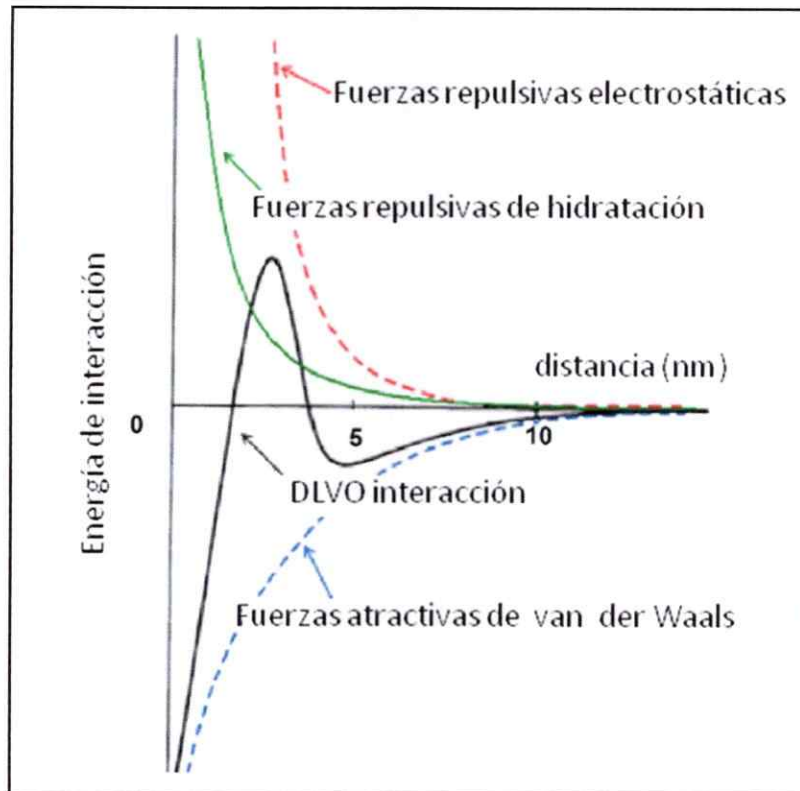


Figura 7: Representación de las fuerzas de interacción involucradas en el proceso de adsorción de polielectrolitos[20].

Las interacciones entre el polielectrolito y la superficie están fuertemente influenciadas por la concentración de sal y el pH de la disolución, la carga de los segmentos y la carga de la superficie [34]. A alta

concentración de sal, las repulsiones electrostáticas presentes en los segmentos cargados de los polielectrolitos son apantalladas, disminuyendo su densidad de carga, por lo que adoptan conformaciones más ovilladas, de tipo "loops" y "tails" para aumentar la cantidad adsorbida (Figura 8a). Sin embargo, a una baja concentración de sal de la disolución, los polielectrolitos están altamente cargados, existiendo una fuerte repulsión entre sus segmentos, por lo que adoptan conformaciones más extendidas y menos flexibles (Figura 8b) [3].

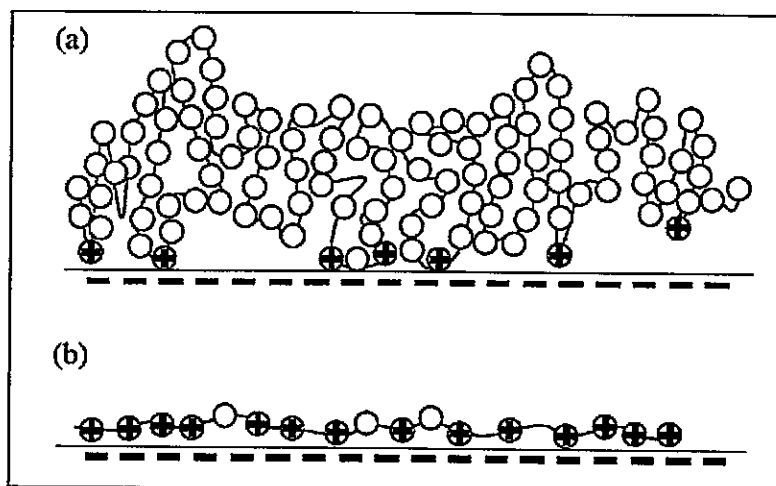


Figura 8: Efecto de la sal adicionada a la disolución y de la densidad de carga del polielectrolito (a) Alta concentración de sal (b) Baja concentración de sal [3].

El pH también tiene una gran influencia en la adsorción de polielectrolitos sobre superficies de carga opuesta. Petri y Col., [8] estudiaron mediante elipsometría el efecto del pH en el comportamiento de adsorción de la carboximetil celulosa (CMC) sobre una superficie amino-terminal. Ellos encontraron que a $\text{pH} < 4$, aumenta la densidad de carga de la superficie y disminuye la densidad de carga del polielectrolito. Así, para un mismo valor de concentración de sal, la mayor cantidad adsorbida se obtiene a $\text{pH} 3$. A $\text{pH} > 4$, disminuye la cantidad de polielectrolito adsorbida. Este comportamiento se debe a que a $\text{pH} 3$ hay grupos amino protonados y grupos carboxilatos libres que interactúan con la superficie amino-terminal (Figura 9a). A $\text{pH} 4$ los segmentos cargados en el polielectrolito son mayores que a $\text{pH} 3$, pero la carga de la superficie es menor, debido a que el pK_a del grupo propil-amino es 3,3. El polielectrolito adopta una conformación plana, formando pequeños "loops" disminuyendo las repulsiones electrostáticas de sus segmentos cargados (Figura 9b). A $\text{pH} 5$ (Figura 9c) la adsorción de CMC es desfavorable, ya que la carga superficial es menor. A $\text{pH} 7$ no ocurre adsorción, debido a que la superficie no se encuentra cargada (Figura 9d).

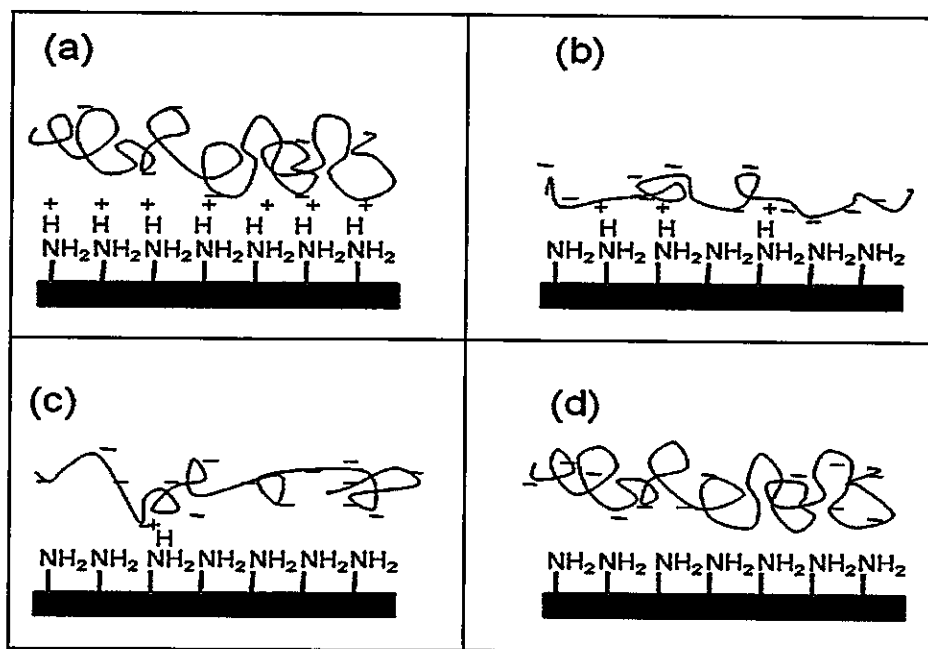


Figura 9: Efecto del pH en la adsorción de CMC sobre una superficie amino-terminal. (a) pH = 3, (b) pH = 4, (c) pH = 5 y (d) pH = 7 [8].

Se han propuesto varios modelos teóricos y simulaciones computacionales para comprender el efecto de la sal adicionada y el pH de la disolución en el comportamiento de adsorción de polielectrolitos sobre una superficie sólida [35-43]. Estos modelos se basan en la extensión de las teorías desarrolladas para polímeros neutros, [44-46]. Uno de los primeros cálculos analíticos referentes a la adsorción de polielectrolitos sobre superficies cargadas, fue realizado por Wiegel, quien estudió la adsorción de una única cadena de polielectrolito, obteniendo el máximo de adsorción y el espesor de las capas como función de la concentración de sal de la disolución [47].

Una teoría muy utilizada para el comportamiento de la adsorción de polielectrolitos, es la descrita por Van de Steeg y col. [29]. Ellos desarrollaron una teoría, basándose en cálculos numéricos, la cual toma en cuenta la concentración de sal adicionada a la disolución, la densidad de carga de los polielectrolito y la carga de la superficie. Esta teoría describe dos regímenes. El primero de ellos se denomina "adsorción reducida por apantallamiento" en la cual la cantidad adsorbida disminuye al aumentar la concentración de sal. Este comportamiento se ha observado en polielectrolitos que poseen tanto alta como

baja densidad de carga y para una densidad de carga superficial lo suficientemente alta. El segundo régimen es "adsorción aumentada por apantallamiento", en el cual la cantidad adsorbida aumenta al aumentar la concentración de la sal. Este régimen, ha sido observado en polielectrolitos altamente cargados.

Otra teoría importante de mencionar es la propuesta por Dobrynin y col. [35]. Ellos desarrollaron una teoría de escala para la adsorción de polielectrolitos sobre una superficie de carga opuesta. En la adsorción de polielectrolitos sobre una superficie con baja densidad de carga, las capas de los polielectrolitos se adsorben en dos dimensiones y el espesor está determinado por el balance entre la atracción electrostática entre los polielectrolitos y la superficie y la cadena entrópica. Para una alta densidad de carga superficial, las capas se adsorben en tres dimensiones, lo que está determinado por el balance entre las atracciones electrostáticas entre el polielectrolito y la superficie y las repulsiones de corto alcance monómero-monómero.

1.5 Cinéticas de Adsorción.

El estudio cinético de la adsorción de polielectrolitos desde una disolución acuosa hacia una superficie sólida, se realiza en un régimen de concentración diluido, para evitar las interacciones entre las cadenas poliméricas y así estudiar la adsorción de una macromolécula aislada. La velocidad de adsorción y desorción está limitada por el transporte de las moléculas de polielectrolito desde el seno de la disolución hacia la interfase. Mediante elipsometría *in situ*, es posible determinar la cantidad de polielectrolito adsorbida (Γ) en el tiempo. Generalmente, la primera parte de la curva de una cinética de adsorción tiene un comportamiento lineal, con una mayor velocidad de adsorción, la cual va disminuyendo hasta alcanzar el estado estacionario [4].

El proceso de adsorción de polielectrolitos sobre una superficie sólida, puede ser dividido en tres etapas: la primera de ellas corresponde a la *difusión* de las cadenas poliméricas desde el seno de la disolución hacia la superficie, la segunda etapa corresponde a la *adhesión* de las cadenas a la superficie y finalmente la tercera etapa corresponde al *reordenamiento* de las cadenas poliméricas

sobre la superficie (Figura 10). Estas etapas ocurren de manera simultánea durante el proceso de adsorción [4].

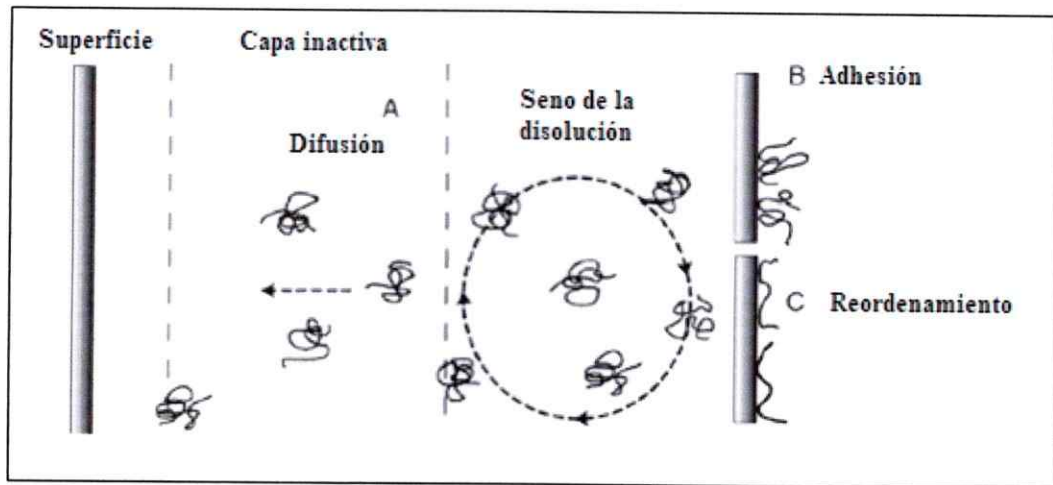


Figura 10: Etapas del proceso de adsorción de polielectrolitos sobre superficies sólidas. (A) Difusión, (B) Adhesión y (C) Reordenamiento [4].

Cuando el proceso adsorción es limitado por el transporte de las moléculas desde el seno de la disolución, todas las moléculas que inicialmente arriban a la superficie son inmediatamente adsorbidas. Esto ha sido observado en la adsorción de polielectrolitos sobre superficies de carga opuesta [48]. La segunda etapa del

proceso es mucho más lenta, debido a las barreras estéricas y electrostáticas que forman las moléculas ya adsorbidas. La etapa de reordenamiento, ocurre en una escala de tiempo mucho mayor que la inicial, donde los polielectrolitos adsorbidos podrían ser considerados como "atrapados" en la interfase. En esta etapa el proceso de adsorción, se podría considerar como un proceso irreversible. Como la conformación que los polielectrolitos adoptan sobre una superficie sólida, depende de las propiedades de la disolución acuosa, en algunos casos donde la tercera etapa del proceso de adsorción es muy lenta, las cadenas de los polielectrolitos podrían retener parcialmente la conformación en disolución acuosa, aún después de ser adsorbidas sobre la superficie [48, 49].

1.6 Aspectos generales de los tipos de superficies sólidas utilizadas en la adsorción de polielectrolitos y técnicas de caracterización.

Entre las superficie hidrofílicas más utilizadas en la adsorción de polielectrolitos, están las superficies de sílice, ya sea como partículas coloidales, silica sols, superficies de vidrio y silicon wafers. Estas superficies se caracterizan por poseer una capa de óxido (SiO_2), por lo que contienen en su estructura grupos silanoles, los cuales se caracterizan por ser anfotéricos y pueden actuar como aceptor o donador de protones [4, 50]. Este tipo de superficies pueden ser modificadas hidrofílica e hidrofóbicamente, por ejemplo, con 3-aminopropiltriétoxissilano (APS) y trimetilclorosilano (TMCS), respectivamente. Tales modificaciones se realizan mediante reacciones de silanización [51]. La morfología de estas capas depende fuertemente de las condiciones de silanización. Parámetros experimentales, tales como, la concentración, tipo de solvente, temperatura y tiempo de reacción, juegan un rol importante en la morfología de las superficies funcionalizadas. La modificación hidrofílica con APS conduce a la formación de monocapas auto-

ensambladas con grupos amino-terminales unido covalentemente a la superficie de silicon wafer. Esta modificación puede ser de dos tipos, el injertado y el de reticulación en el plano como se muestra en la Figura 11 [52].

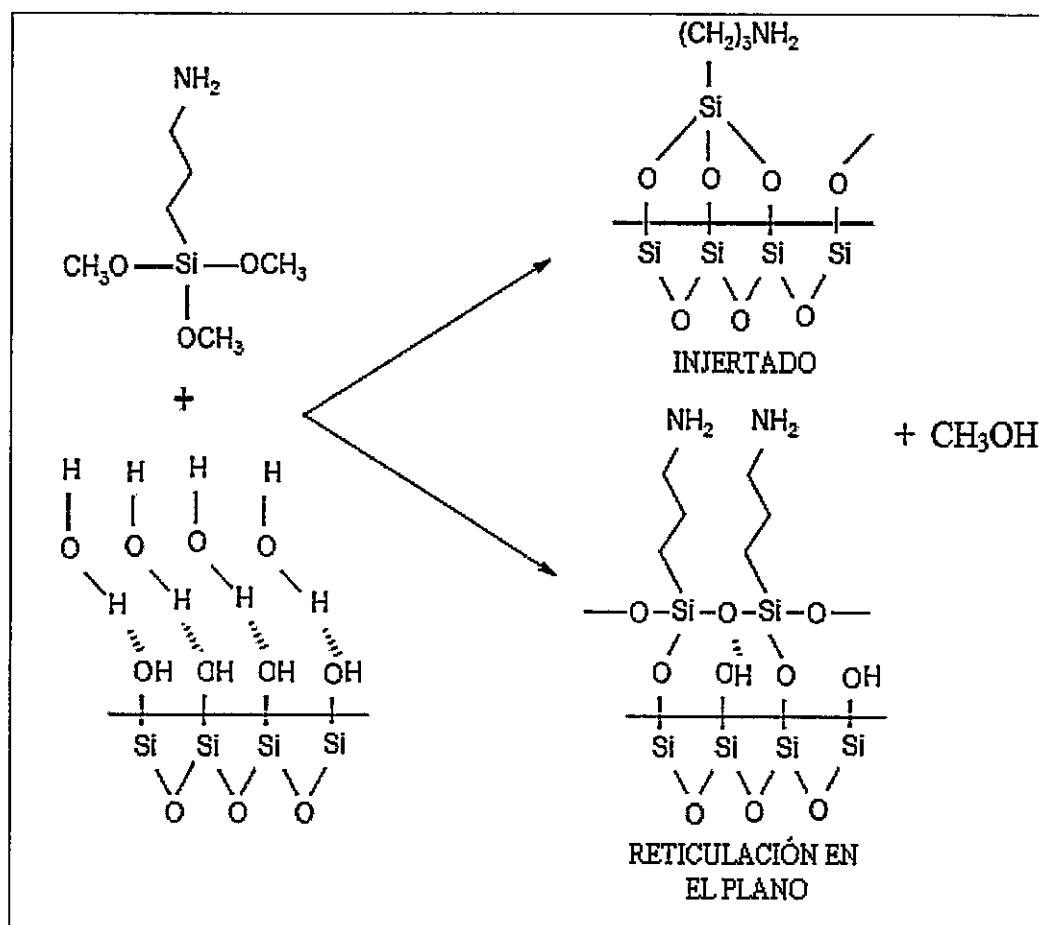


Figura 11: Esquema de silanización de una superficie de silicon wafer (SiO_2) con 3-aminopropiltrimetoxisilano (APS).

Por otra parte, se ha estudiado la adsorción de polielectrolitos catiónicos como la poli(4-vinilpiridina) sobre superficies sólidas de carga negativa. Sin embargo, la adsorción de polielectrolitos anfifílicos aniónicos ha sido relativamente poco estudiada, debido a la carencia de superficies catiónicas. Por esta razón, en esta tesis se propone estudiar la adsorción de nuevos polielectrolitos anfifílicos aniónicos sobre superficies de carga opuesta.

Dentro de las técnicas utilizadas para la caracterización de superficies sólidas modificadas con polielectrolitos, se encuentra la elipsometría, técnica mediante la cual es posible determinar las propiedades ópticas y el espesor de las capas de los polielectrolitos adsorbidos sobre una superficie [53]. Por otro lado, la microscopía de fuerza atómica (AFM) es muy utilizada en la caracterización de la morfología y topografía de estas superficies [54]. Esta técnica se complementa con mediciones de ángulo de contacto, técnica mediante la cual es posible obtener la histéresis de la superficie y así relacionar su heterogeneidad química con las características topográficas de ésta. También, mediante ángulo de contacto es posible determinar el grado de hidrofobicidad o hidrofiliicidad de las superficies

modificadas [55]. Recientemente, la microscopía de fuerza de sonda de Kelvin (KPFM) ha sido utilizada para la caracterización de películas delgadas orgánicas e inorgánicas. Esta técnica permite medir, de manera simultánea, el potencial de superficie electrónico y la morfología de una superficie en una escala nanométrica y determinar la función de trabajo de una muestra con una alta resolución espacial [56]. Esta técnica ha sido poco utilizada en la caracterización de superficies modificadas con polielectrolitos.

1.7 Polielectrolitos derivados del poli (anhídrido maleico-*alt*-estireno) P(MA-*alt*-St).

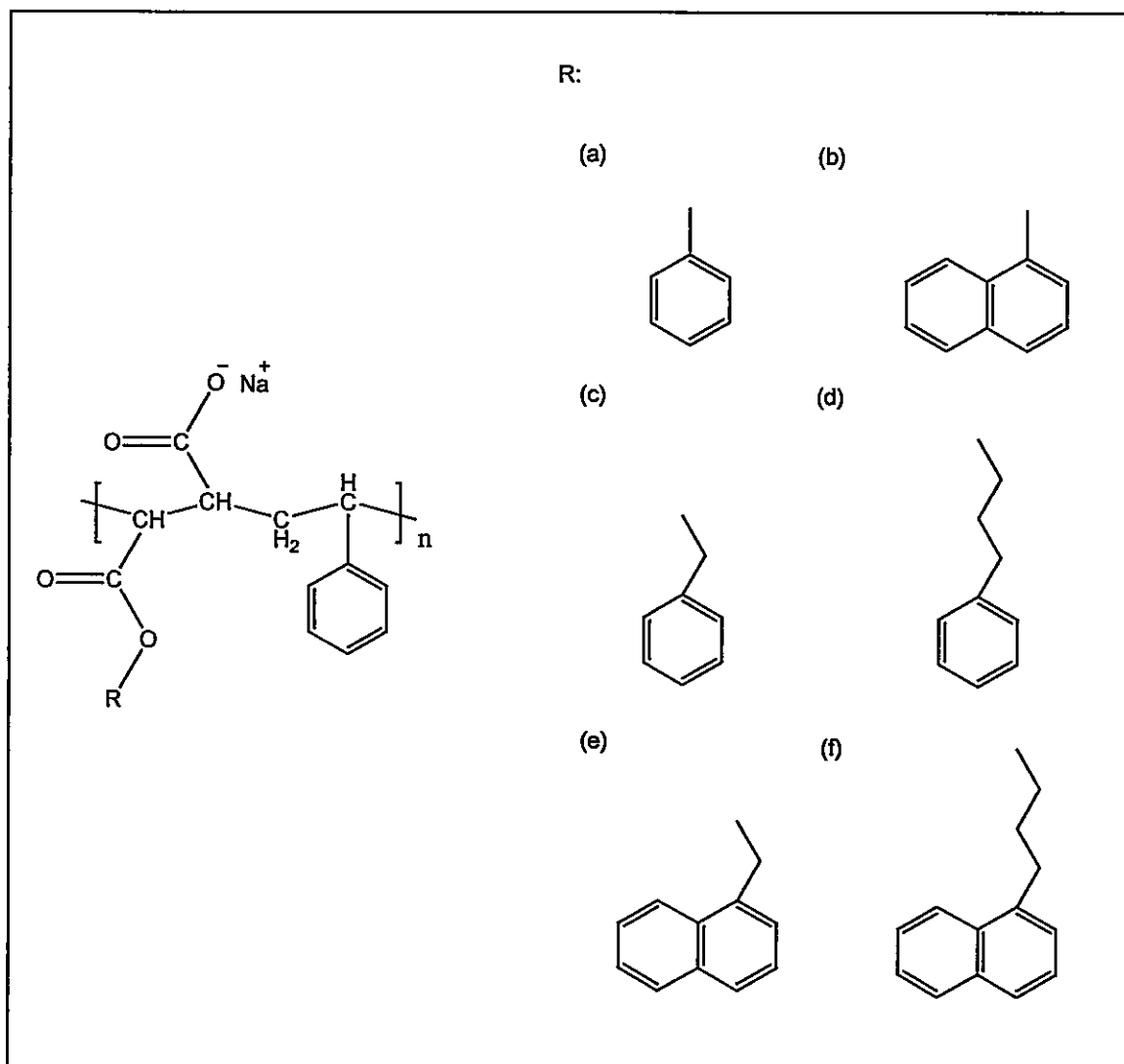
Polielectrolitos aniónicos derivados del P(MA-*alt*-St), han sido muy utilizados como surfactantes y en aplicaciones biomédicas [57, 58]. El interés en estudiar estos sistemas se debe principalmente a las características químicas del P(MA-*alt*-St), el cual permite su funcionalización con diferentes grupos [59]. Además, posee propiedades de solubilidad, miscibilidad, biocompatibilidad y formación de películas [60]. Sin embargo, estos estudios han sido realizados en disolución. Recientemente, Fang y col. [58]

encontraron que derivados aniónicos del P(MA-*alt*-St), preparados por amidación o hidrólisis del grupo anhídrido, resultaron ser de baja toxicidad celular y efectivos inhibidores del VIH-1 en un modelo celular *in vitro*. Por otro lado, M. Schiller y col. [61] reportaron un método para la modificación covalente de superficies con monocapas de P(MA-*alt*-St) con macromoléculas "inertes" conteniendo biomoléculas. En este estudio se utilizó como sustrato polimérico el anhídrido maleico, el cual se hizo reaccionar mediante polimerización de plasma pulsada, obteniéndose capas nanoestructuradas de ese copolímero. Luego, se realizó una modificación con diferentes péptidos de ácidos nucleicos, permitiendo aplicaciones en interfases biocompatibles y biochips.

El interés de estudiar los polielectrolitos anfifílicos derivados del P(MA-*alt*-St) propuestos en la presente Tesis Doctoral, se debe a que este copolímero puede ser modificado por la presencia del grupo anhídrido en su cadena principal. Además, otra característica de estos sistemas es su biocompatibilidad, como también sus características estructurales como potenciales fijadores (mordientes) de moléculas pequeñas o macromoléculas de interés biológico o industrial. Por otro lado, la adsorción

de polielectrolitos anfifílicos ha sido relativamente poco estudiada. Por lo anterior, se propone sintetizar nuevos polielectrolitos anfifílicos, derivados de P(MA-*alt*-St) modificados con grupos arilo y aril-alquilo como se muestra en el Esquema 1. Además, estudiar el efecto de la fuerza iónica, peso molecular y del grupo sustituyente presente en la cadena lateral de los polielectrolitos, en el comportamiento de adsorción de estos sistemas sobre superficies sólidas hidrofílicas y/o hidrofóbicas. Realizar estudios de los polielectrolitos en disolución acuosa que permitan relacionarlos con su comportamiento de adsorción sobre superficies sólidas. Así, contribuir a los estudios realizados en el campo de la modificación de superficies con polielectrolitos y sus aplicaciones.

Esquema 1: Polielectrolitos estudiados en la presente Tesis Doctoral (a)PF, (b)PN, (c)PC₂F, (d)PC₄F, (e)PC₂N y (f)PC₄N.



1.8 HIPÓTESIS

El comportamiento de adsorción de los polielectrolitos modificados hidrofóbicamente sobre superficies de silicon wafers modificadas hidrofílica y/o hidrofóbicamente, estará determinado por la concentración de sal adicionada a la disolución del polielectrolito y la naturaleza de éste. Lo anterior determinará el tipo de interacción que predomina en el proceso de adsorción, la cual se espera sea de naturaleza electrostática o hidrofóbica, dependiendo de la naturaleza y de la densidad de carga de la superficie, la densidad de carga del polielectrolito, el peso molecular, la concentración del polielectrolito, el pH y la concentración de la disolución. Además, la morfología de las capas de los polielectrolitos anfifílicos adsorbidas sobre las diferentes superficies de silicon wafers, estaría determinada por la conformación que estos sistemas presenten en disolución.

1.9 OBJETIVO GENERAL

Estudiar la adsorción y establecer el tipo de interacción que controla el proceso de adsorción de polielectrolitos anfifílicos derivados del poli (anhídrido maléico-*alt*-estireno) P(MA-*alt*-St) modificados hidrofóbicamente sobre superficies hidrofílicas e hidrofóbicas.

1.10 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar el copolímero poli(anhídrido maléico-*alt*-estireno) P(MA-*alt*-St) y funcionalizar con diferentes grupos fenilo, naftilo, fenil-etilo, fenil-butilo, naftil-etilo y naftil-butilo. Caracterizar los polielectrolitos modificados hidrofóbicamente por espectroscopía FT-IR, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN.
- Estudiar la adsorción de los polielectrolitos mediante isotermas de adsorción en distintas condiciones, adición de sal y estructura del grupo lateral.
- Realizar las cinéticas de adsorción a diferentes concentraciones de sal.
- Estudiar la conformación y agregación de los diferentes polielectrolitos propuestos en disolución acuosa.
- Caracterizar la morfología de las capas adsorbidas de los polielectrolitos sobre superficies sólidas modificadas.

CAPÍTULO 2

PARTE EXPERIMENTAL

2.1 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1.1 Síntesis y materiales.

Para obtener los polielectrolitos anfifílicos modificados hidrofóbicamente, se sintetizó poli (anhídrido maléico-*alt*-estireno (P(MA-*alt*-St)) (polímero base) el cual se funcionalizó con diferentes grupos arilo y aril-alquilo.

2.1.1.1 Síntesis del poli (anhídrido maleico-*alt*-estireno), P(MA-*alt*-St).

El P(MA-*alt*-St) fue sintetizado mediante polimerización radicalaria, a partir de los monómeros anhídrido maleico (MA) y estireno (St) utilizando α, α - azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador de la reacción, a $55 \pm 0,2^\circ\text{C}$ bajo atmósfera de nitrógeno (Figura 12).

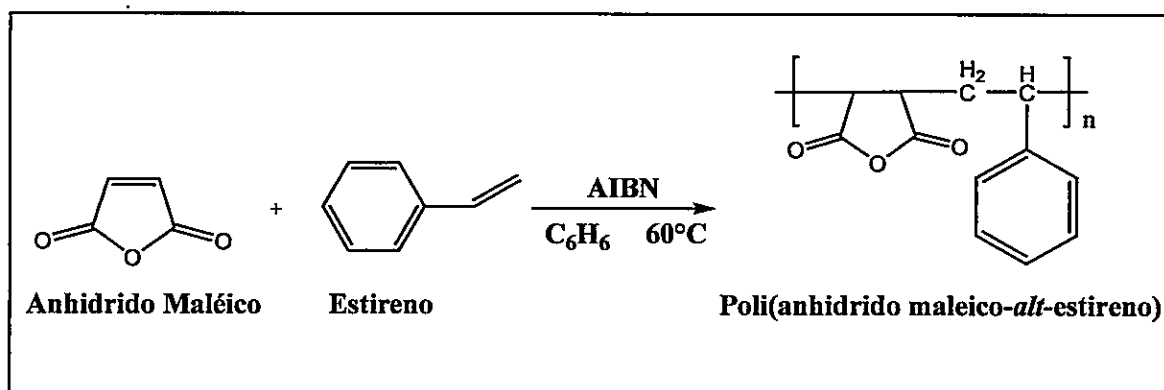


Figura 12: Síntesis del P(MA-*alt*-St).

El anhídrido maleico se recristalizó en benceno anhidro (C_6H_6), para eliminar la presencia de ácido maleico y el estireno se destiló a presión reducida.

Para la obtención de P(MA-*alt*-St) se solubilizaron cantidades equimolares de MA y St en benceno anhidro. Se realizaron varios ensayos de polimerización del P(MA-*alt*-St) variando el porcentaje de AIBN a tiempo de polimerización constante, para así obtener pesos moleculares inferiores a $1,50 \times 10^5$ g/mol. Los porcentajes de AIBN utilizados en las polimerizaciones se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Condiciones de polimerización, % de AIBN y M_v del P(MA-*alt*-St). Tiempo de polimerización 45 min.

P(MA- <i>alt</i> -St)	AIBN (mol%)	$M_v \times 10^5$ (g/mol)
1	1	1,88
2	1	1,35
3	3	1,36
4	3	1,35
5	5	0,88
6	5	0,87
7	8	0,86
8	8	0,86
9	10	0,52
10	10	0,50
11	10	0,44

Como producto de la reacción de polimerización, se obtuvo un sólido blanco el cual se secó a peso constante.

2.1.1.1.1 Determinación del peso molecular y polidispersidad P(MA-alt-St).

Los pesos moleculares promedio se determinaron mediante viscosimetría capilar utilizando un viscosímetro de tipo *Ubbelohde* a $30 \pm 0,2^\circ$.

La polidispersidad se determinó utilizando un Cromatógrafo Shimadzu RID-6A con detector de índice de refracción, conteniendo una bomba Merck Hitachi L-6000° y una columna Waters Styragel HMW6E de 4,6 x 300mm. Se utilizó como eluyente THF con una velocidad de flujo de 0,7 mL/min.

El P(MA-alt-St) de peso molecular $1,6 \times 10^3$ g/mol fue comercial (Aldrich, Miliwaukee, USA).

El peso molecular viscosimétrico (M_v) del P(MA-alt-St), se calculó utilizando la relación empírica de viscosidad intrínseca de Mark-Houwink-Sakurada [62] (Ecuación 1).

$$[\eta] = K M_v^a \quad (1)$$

Donde $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca del polímero en (dL/g). Las constantes K y a en THF a 30°C son $5,07 \times 10^{-5}$ y 0,81 [62]. La viscosidad intrínseca $[\eta]$ se obtuvo del intercepto de la gráfica simultánea de la Ecuación de Huggins (Ecuación 2) y de Kraemer (Ecuación 3).

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K_H [\eta]^2 C \quad (2)$$

$$(\text{Ln}\eta_r)/C = [\eta] - K_K [\eta]^2 C \quad (3)$$

La viscosidad específica η_{sp} y relativa η_r se midieron de los tiempos de escurrimiento de las soluciones de P(MA-alt-St) en el rango de concentración de 0,8 g/dL a 0,2 g/dL.

$$\eta_{sp} = t - t_0/t_0 \quad (4)$$

$$\eta_r = t/t_0 \quad (5)$$

Donde t corresponde al tiempo de escurrimiento de la solución de polímero y t_0 al tiempo del solvente puro, en este caso THF ($t_0 = 96,27\text{s}$).

La Figura 13 muestra la gráfica simultánea de Huggins y Kraemer para la muestra N° 4 de P(MA-alt-St) de la Tabla 1.

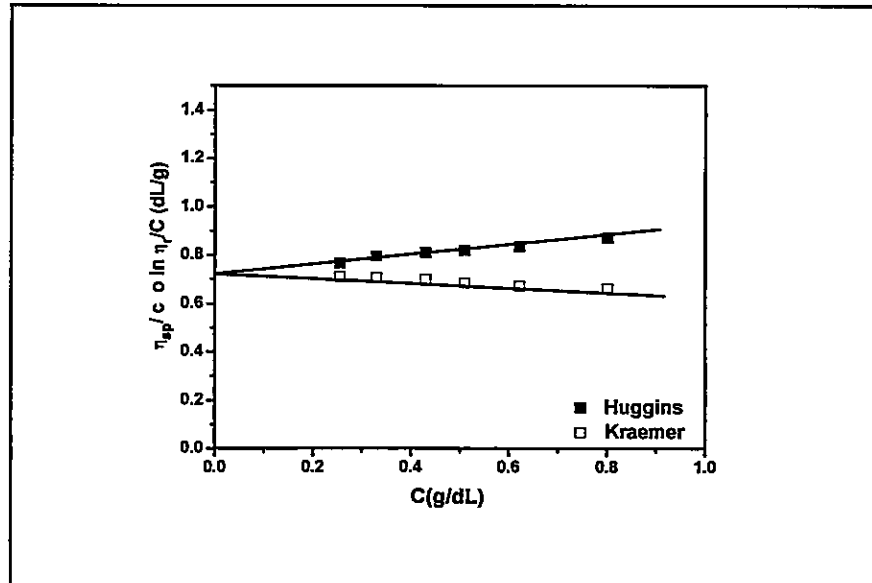


Figura 13: Gráfico de Huggins y Kraemer para la determinación de la viscosidad intrínseca del P(MA-*alt*-St).

La polidispersidad (PD) del P(MA-*alt*-St) se determinó por la relación entre el peso molecular promedio en peso (M_w) y el peso molecular promedio en número (M_n) (Ecuación 6) obtenido por cromatografía de exclusión por tamaño (GPC), a partir de.

$$PD = M_w/M_n \quad (6)$$

Los valores de PD de los copolímeros están en un rango entre 1,6-2,4.

2.1.1.2 Síntesis de los polielectrolitos.

2.1.1.2.1 Funcionalización del poli (anhídrido maleico-*alt*-estireno) P(MA-*alt*-St).

Para la obtención de los polielectrolitos modificados con grupos arilo, fenilo o naftilo, se utilizaron los copolímeros de P(MA-*alt*-St) de peso molecular $1,6 \times 10^3$ g/mol, y $1,25 \times 10^5$ g/mol (polímero base). Para la funcionalización de los polielectrolitos modificados con grupos aril-alquilo, 2-fenil-1-etilo, 4-fenil-1-butilo, 2-naftil-1-etilo y 4-naftil-1-butilo, se utilizaron los copolímeros P(MA-*alt*-St) de peso molecular $1,6 \times 10^3$, $5,0 \times 10^4$ y $1,35 \times 10^5$ g/mol (polímero base). Todos los alcoholes fueron obtenidos desde Sigma-Aldrich excepto el 4-naftil-1-butanol. Este último se preparó a partir de naftaleno como se muestra en el Esquema de la Figura 14. El naftaleno se hace reaccionar con anhídrido succínico de acuerdo al procedimiento de Jackson y col., [63,64] obteniéndose el ácido 4-(1-naftil)-4-oxobutanoico y ácido 4-(2-naftil)-4-oxobutanoico en 31% y 28% de rendimiento respectivamente. Los cetoácidos fueron aislados mediante cromatografía en columna usando una columna de sílica. Se realizó la reducción del cetoácido con el grupo naftil en posición 1

con hidrógeno en presencia de Pd/CT y con hidruro de aluminio litio, obteniéndose 4-(naftil)butan-1-ol (E) en un 80% de rendimiento. El producto obtenido fue caracterizado por ^1H -RMN.

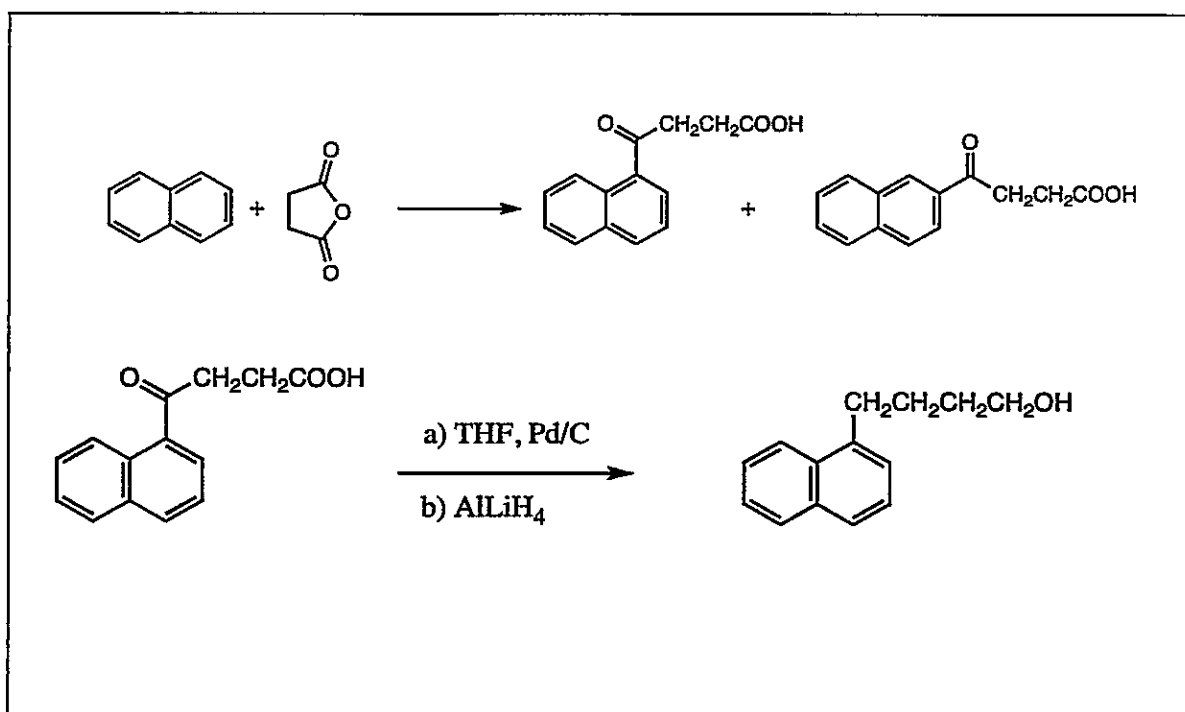


Figura 14: Representación esquemática de la síntesis de 4-(naftil)butan-1-ol.

Para la reacción de funcionalización del P(MA-*alt*-St con los diferentes grupos arilo y aril-alquilo, se adicionaron cantidades equimolares de P(MA-*alt*-St) y de los diferentes alcoholes. Se utilizó 4-dimetilaminopiridina (DMAP) correspondiente al 0,1 % de los moles totales de reacción como catalizador de la reacción. La reacción se realizó a reflujo en ACN/THF 80:20 con agitación constante a $80 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$. La obtención de los polielectrolitos modificados hidrofóbicamente se esquematiza en la Figura 15.

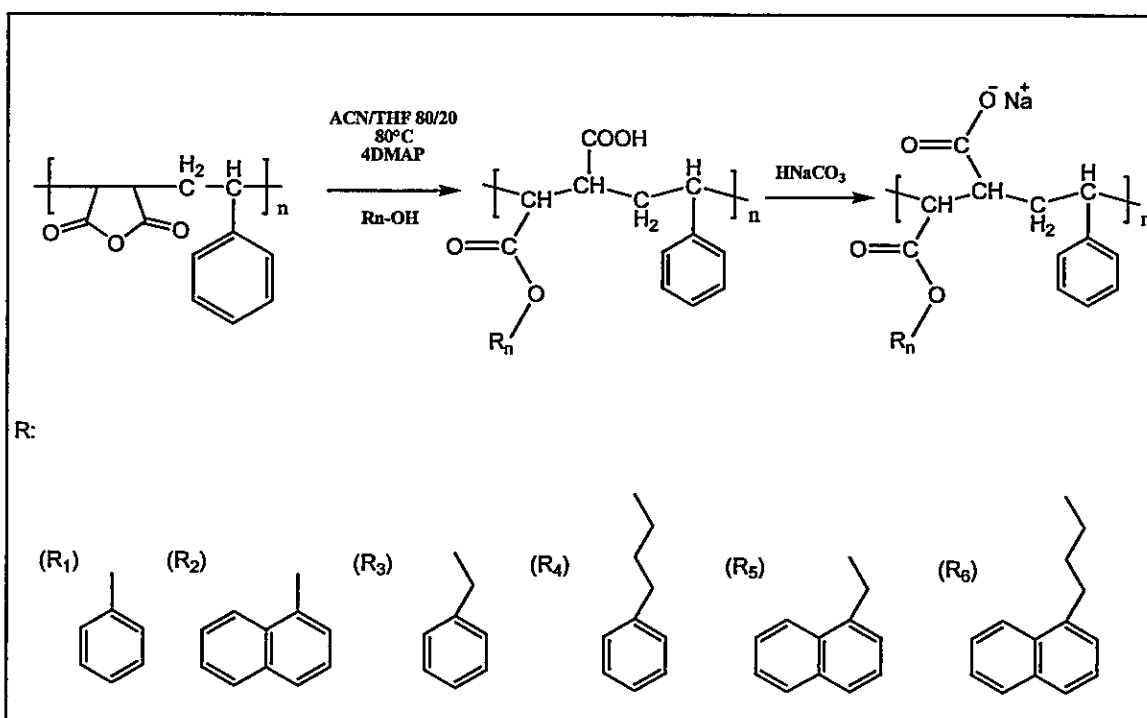


Figura 15: Representación esquemática de la síntesis de los polielectrolitos con aril y aril-alquil sustituyentes (Figura 1).

Las reacciones de funcionalización de los copolímeros de P(MA-*alt*-St) se consideraron terminadas cuando el espectro IR muestra la banda $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente al grupo carbonilo del grupo éster de los copolímeros modificados y desaparecen las bandas ~ 1854 y 1779 cm^{-1} de los grupos carbonilos del grupo anhídrido del P(MA-*alt*-St).

2.1.1.2.2 Caracterización molecular de P(MA-*alt*-St) y de P(MA-*alt*-St) modificado.

Para la caracterización del copolímero base y de los copolímeros modificados con los distintos grupos arilo y aril-alquilo, se utilizó espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y resonancia magnética nuclear de protones ($^1\text{H-RMN}$) y de carbono 13 ($^{13}\text{C-RMN}$).

- Espectroscopía FT-IR.

La caracterización por FT-IR, se realizó a temperatura ambiente usando discos de KBr, los cuales se prepararon a partir de una mezcla de 20 mg de polímero con 100 mg de KBr. En la Figura 16 se muestra el espectro IR del P(MA-*alt*-St) (a) y del P(MA-*alt*-St) funcionalizado con 4-naftil-1-butanol (b). En el espectro IR del P(MA-*alt*-St) se observan las bandas de absorción características de los grupos carbonilos del grupo anhídrido en (s) 1854 cm^{-1} y en (s) 1779 cm^{-1} y las bandas de absorción características del grupo aromático del estireno en (s) 1498 cm^{-1} y (s) 1459 cm^{-1} .

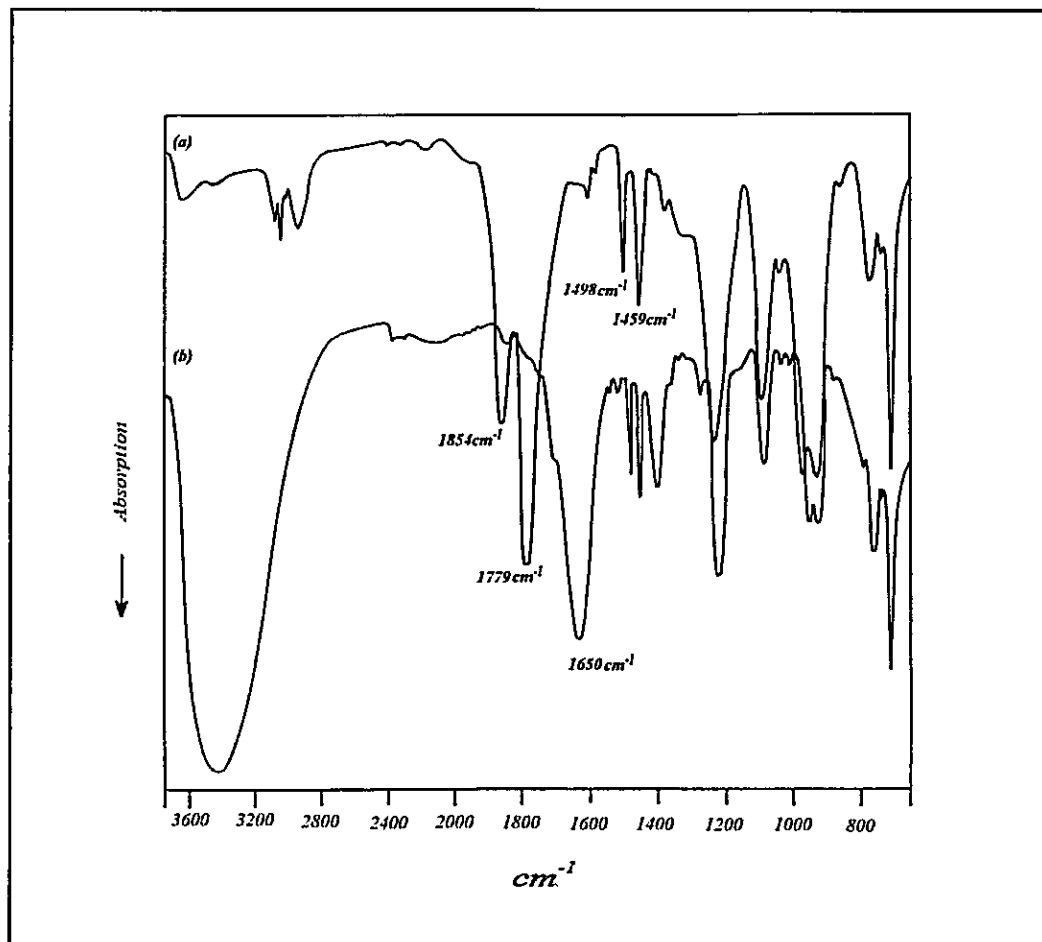


Figura 16: Espectro FT-IR de (a) P(MA-*alt*-St) y (b) P(MA-*alt*-St) funcionalizado.

- Resonancia magnética nuclear ^1H -RMN y ^{13}C -RMN.

La caracterización de los polímeros también se realizó por ^1H -RMN y ^{13}C -RMN (400MHz), las muestras se prepararon mezclando 50 mg de polímero en 500 μL de DMSO- D_6 . En la Figura 17a se muestra el espectro RMN- ^1H correspondiente al P(MA-*alt*-St). Las señales que se encuentran en el intervalo entre 7 y 8 ppm, corresponden a los protones del anillo aromático del estireno (ArH). La señal en el intervalo entre 3 y 4 ppm corresponde a los protones de los grupos metinos (-CH) de la cadena principal. La señal en $\sim 1,7$ ppm indica la presencia de grupos metilenos (-CH₂) de la cadena principal.

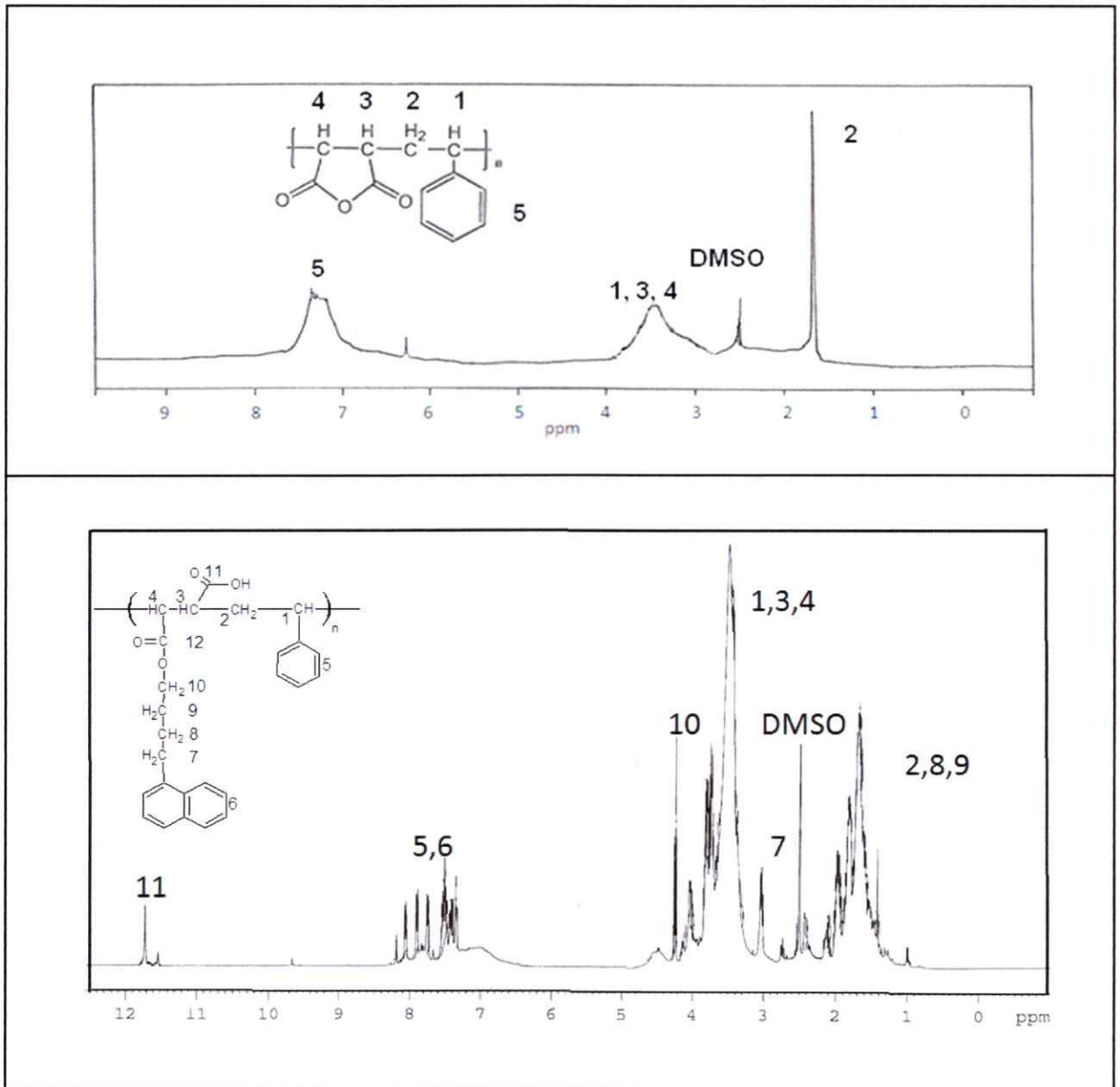


Figura 17: Espectro RMN- ^1H de (a) $\text{P}(\text{MA-}alt\text{-St})$ y (b) $\text{P}(\text{MA-}alt\text{-St})$ funcionalizado.

En la Figura 17b se muestra el espectro RMN-¹H correspondiente a P(MA-*alt*-St) funcionalizado con 4-naftil-1-butanol. Las señales que se encuentran en el intervalo entre 7-8 ppm corresponden a los átomos de hidrógeno del anillo aromático del estireno de la cadena principal y del grupo naftilo de la cadena lateral (ArH). La señal entre 3-4 ppm corresponde a los átomos de hidrógenos de los grupos metinos (-CH) de la cadena principal. La señal en 4,2 ppm corresponde al átomo de hidrógeno del grupo metileno (-CH₂) unido al átomo de oxígeno del grupo éster. La señal en ~ 3,1 ppm corresponde al átomo de hidrógeno del grupo metileno (-CH₂) unido al grupo naftilo. Entre 1 y 2 ppm, se observa la señal correspondiente a los átomos de hidrógeno de los grupos metilenos (-CH₂) de la cadena principal y de la cadena lateral del polielectrolito. La señal que se encuentra en 11,8 ppm corresponde al átomo de hidrógeno del ácido carboxílico.

Mayor evidencia de la completa funcionalización del P(MA-*alt*-St) (~98%), se obtuvo del espectro ¹³C-RMN de los copolímeros funcionalizados, (Figura 18) en que las señales en 172,0-173,1 ppm correspondientes al carbonilo del anhídrido maléico desaparecen y las bandas características

del ácido carboxílico y del éster aparecen entre 170,0 y 180,0 ppm.

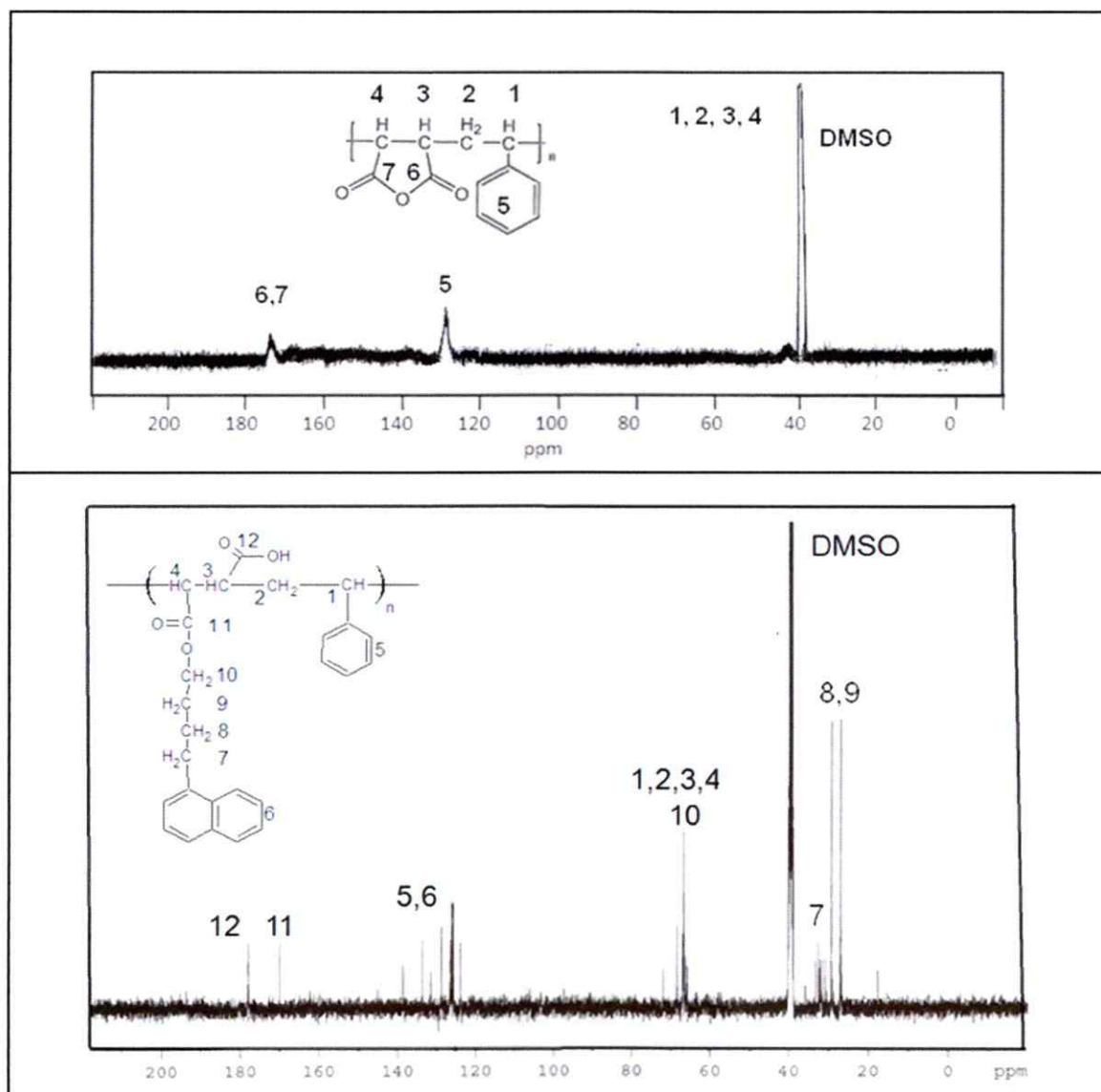


Figura 18: Espectro RMN- ^{13}C de (a) P(MA-*alt*-St) y (b) P(MA-*alt*-St) funcionalizado.

2.1.1.2.3 Obtención de las sales de sodio de los copolímeros funcionalizados.

Para obtener las sales de sodio de los polielectrolitos, los copolímeros modificados se solubilizaron en NaHCO_3 al 10% p/v durante ~ 10 días. El pH final de la disolución fluctuó entre 8,5-9,0. Posteriormente, las sales de sodio de los polielectrolitos, fueron ultrafiltradas y liofilizadas.

Los polielectrolitos anfifílicos modificados hidrofóbicamente, se representan en el Esquema 1 mostrado en el Capítulo 1. Los polielectrolitos modificados con grupos arilos, serán nombrados como PF o PN cuando el grupo arilo corresponda a fenilo o naftilo, respectivamente. Los polielectrolitos modificados con grupos aril-alquilo, será nombrados como PC_2F o PC_4F , en el caso de los polielectrolitos que contengan al grupo etilo o butilo como grupo espaciador alquilo y al grupo fenilo como grupo arilo, respectivamente y PC_2N y PC_4N , los que contienen el grupo etilo o butilo y el grupo naftilo, respectivamente.

2.1.1.3 Adsorción de los polielectrolitos anfifílicos sobre superficies de silicon wafers modificadas.

- Isotermas de adsorción.

Las isotermas de adsorción de los polielectrolitos sobre superficie sólidas se midieron en el rango de concentración entre 0,001 y 1,0 g/L y en la presencia de NaCl 0,001 mol/L y 0,1 mol/L a pH 4. El pH se ajustó con HCl. Los sustratos silicon wafers (Si/SiO₂) ([100], p-dopado R = 0.01 Ω cm) se obtuvieron de Silicon Quest, USA. Estos sustratos presentan un capa de óxido nativo de aproximadamente 2 nm de espesor. Los silicon wafers se lavaron y modificaron siguiendo un procedimiento estándar [51]. Para el lavado, los Si/SiO₂ se sumergieron en una solución oxidativa, conteniendo hidróxido de amonio (25% v/v), peróxido de hidrógeno (30% v/v) y agua desionizada, en una relación 1:1:5 a 70 ± 0,2°C por 20 minutos. Posteriormente, se enjuagaron con agua desionizada y se secaron con N₂. Luego de esto, se funcionalizaron los silicon wafers con 3-aminopropiltrimetoxisilano (APS), para obtener la superficie hidrofílica amino-terminal y para la superficie hidrofóbica metil-terminal, la modificación se

obtuvo con trimetilclorosilano (TMCS). En ambos casos se usó el método descrito por Petri y col. [51].

- Cinéticas de adsorción.

Para realizar las cinéticas de adsorción de los polielectrolitos sobre una superficie sólida amino-terminal, se prepararon soluciones de 0,005 g/L de los polielectrolitos en NaCl 0,001 mol/L y 0,1 mol/L a pH 4. El pH se ajustó con HCl.

- Construcción de multicapas.

Para realizar la construcción de multicapas se utilizó quitosano (CH), el que se obtuvo de Fluka. Este copolímero está compuesto de un 20 % wt de quitina y un 80% wt de quitosano. Para la purificación de CH se disolvió en ácido acético 0,1 mol/L y luego se precipitó en NaOH 0,1 mol/L, tres veces. El peso molecular del CH ($M_v = 218,500$ g/mol) se determinó por viscosimetría capilar en ácido acético 0,1 mol/L y 0,2 mol/L de NaCl, utilizando las constantes de Mark-Houwink-Sakurada $a = 0,93$ y $k = 1,81 \times 10^{-3}$.

Para la construcción de las multicapas se sumergieron las superficies de silicon wafers y/o superficies de cuarzo modificadas con grupos amino-terminales, en soluciones de

PF16 (1,0 g/L) conteniendo NaCl 0,001 mol/L a pH 4, durante 20 min. Luego, los sustratos modificados con PF16 se sumergieron en quitosano (1,0 g/L) en HCl 0,001 mol/L a pH 5, durante 20 min. Los sustratos se sumergieron alternadamente en soluciones de PF16 y CH, este procedimiento se repitió 10 veces. Luego de cada inmersión los sustratos se lavaron con agua desionizada, se secaron con N₂ y se caracterizaron por elipsometría (multicapas sobre silicon wafers) y por espectrofotometría (multicapas sobre superficies de cuarzo).

2.1.2 Métodos.

2.1.2.1 Elipsometría *in situ* y *ex situ*.

La elipsometría es un método óptico no destructivo, con una resolución en la zona de los Angstroms. Se utiliza para la determinación del índice de refracción y del espesor de películas delgadas. Este método se basa en el cambio de polarización de la luz, después de la reflexión en la superficie de un determinado material [65].

El elipsómetro no mide de forma directa el espesor de la película depositada sobre la superficie del sustrato, sino que mide los cambios de fase (Δ) y amplitud (Ψ) del haz de luz incidente y reflejado desde una superficie plana y reflectora. Los ángulos elipsométricos Δ y Ψ sólo describen las propiedades reflectoras de la superficie en cuestión, por lo que por sí solos no entregan ninguna información sobre la estructura o composición de la muestra. Para poder transformar los datos ópticos en propiedades de la muestra es necesario utilizar modelos ópticos, es decir, una representación matemática idealizada de una muestra dada que permita calcular las propiedades de interés. Normalmente, se dispone de información suficiente sobre la descripción de la muestra para así poder

construir un modelo óptico ideal [65]. Con el modelo de multicapas compuestas por silicio, dióxido de silicio, monocapa metil o amino-terminal, capa de polielectrolito y aire sería posible determinar el espesor de las capas adsorbidas de los polielectrolitos (d_{poly}) (Figura 19).

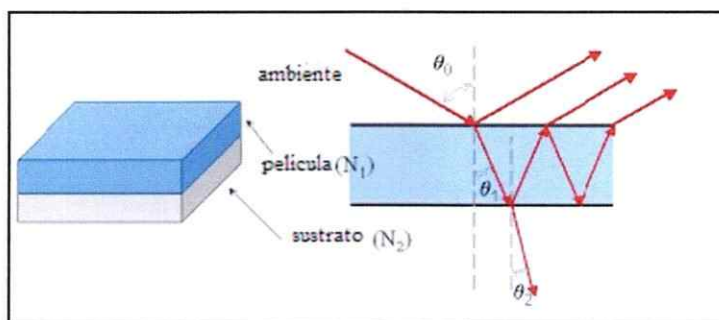


Figura 19: Modelo de multicapas utilizado en la adsorción de los polielectrolitos sobre superficies.

Para obtener d_{poly} , se debe determinar antes el espesor de la capa de SiO₂ en aire, para esto se consideró el índice de refracción del Si como $n = 3,88 - i0,018$ y su espesor como infinito. El índice de refracción del medio (aire) es $n = 1,00$ y este valor es fijo. El índice de refracción del SiO₂ es $n = 1,462$ y así se determinó su espesor. Después de medir 3 o 4 muestras, el espesor promedio del SiO₂ fue $1,5 \pm 0,1$ nm. Posteriormente, se determinó el espesor de las superficies de silicon wafers modificados con APS y/o TMCS. Para esto, se consideró el

índice de refracción del APS y TMCS como 1,424 y 1,388 respectivamente. El espesor de la capa de APS medido en aire fue $0,9 \pm 0,1$ nm y el espesor del TCMS fue $1,0 \pm 0,1$ nm.

La pequeña diferencia entre el índice de refracción del sustrato, del polielectrolito y la solución hacen imposible la determinación de n_{poly} y de d_{poly} de forma independiente. Entonces, se considera n_{poly} como el valor obtenido en solución, 1,50, lo que permite calcular el valor de d_{poly} .

Es importante considerar que este valor asumido para el índice de refracción se encuentra en un rango razonable (entre 1,40 - 1,60) y permite obtener el valor de la cantidad adsorbida (Γ) por la ecuación 7 [65-67], en que n_0 es el índice de refracción del solvente.

$$\Gamma = \frac{d_{poly}(n_{poly} - n_0)}{dn/dc} = d_{poly}c_{poly} \quad (7)$$

De las mediciones de n_{poly} a distintas concentraciones se obtuvo para dn/dc un valor de 0,16 ml/g a 23 ± 2 ° C

Las isotermas de adsorción y las cinéticas de adsorción in situ, se realizaron en un elipsómetro L116S300 STOKES, equipado con un láser de He-Ne de longitud de onda λ de

632,8nm y con un ángulo de incidencia ϕ de 70,0°. Las cinéticas de adsorción se realizaron en un elipsómetro de cero o nulo DRE-ELX02 (Ratzeburg, Alemania), monitoreadas in situ en una celda de poli (tertrafluoroetileno). Esta celda tiene dos ventanas de cuarzo, una para el rayo incidente y otra para el rayo reflejado, con un ángulo de inclinación de 70,0°. Las mediciones fueron realizadas a una temperatura de 23 ± 2 °C.

2.1.2.2 Angulo de Contacto.

Para conocer el carácter hidrofóbico o hidrofílico de las capas de los polielectrolitos adsorbidas sobre las superficies Si/SiO₂ modificadas, se realizaron mediciones de ángulo de contacto por el método de la gota de agua sobre una superficie plana a temperatura ambiente. Para ello, se utilizó un equipo auto-construido (Figura 20), utilizando una cámara digital Nikon coolpix 4300. Las imágenes se analizaron con el software Corel Draw® 8.0. Para determinar la mojabilidad de las superficies sólidas modificadas con los diferentes polielectrolitos, se determinó el ángulo de contacto de avance (θ_a). Para ello, se depositó una gota de agua de 8 μ L sobre cada superficie

modificada. La imagen de la gota se registró con la cámara digital y se midió el valor de θ_a . El ángulo de contacto de retroceso (θ_r) se obtuvo, retirando $4\mu\text{L}$ de la gota original y midiendo el ángulo de la gota que queda. El ángulo de histéresis se calculó de la diferencia entre el valor del ángulo de avance y el de retroceso.

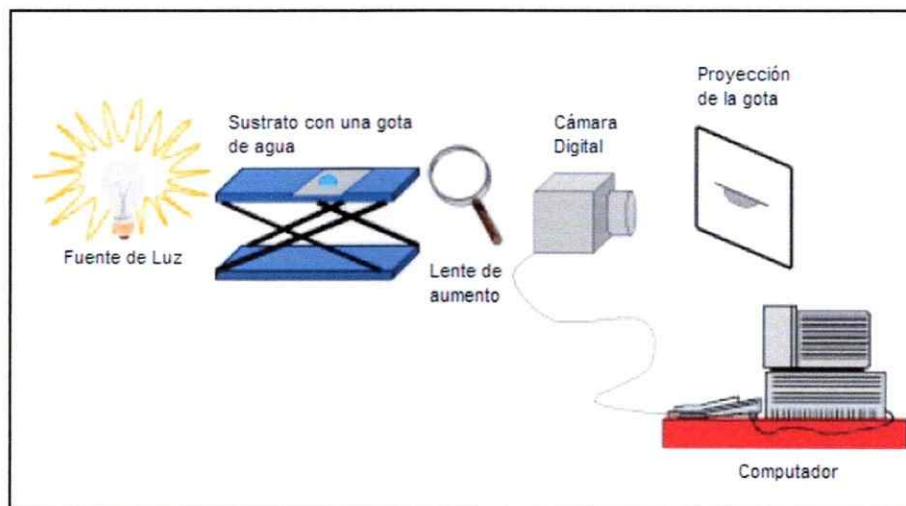


Figura 20: Representación esquemática de la determinación del ángulo de contacto de la superficies modificadas.

2.1.2.3 Técnicas Microscópicas.

- Microscopía de Fuerza Atómica.

La microscopía de fuerza atómica (AFM) se basa en la medición de las fuerzas que existen entre una sonda y la superficie de la muestra estudiada. El principio básico de operación de la AFM consiste en un barrido por medio de una punta aguda o tip que en general está compuesto por nitruro de silicio y es de forma piramidal, ubicado en el extremo libre de un cantiléver reflectivo y la muestra a estudiar. Como el tip es desviado por la muestra el cantiléver también lo es, la magnitud de la deflexión es registrada por el cambio en la dirección del rayo láser que es desviado fuera del cantiléver y es detectado por una serie de fotomultiplicadores, así se genera un mapa topográfico de la superficie estudiada [68-70]. La aproximación entre el tip y la superficie de la muestra se realiza por el scanner. Diferentes tipos de fuerzas contribuyen a la deflexión del cantiléver, las fuerzas que se relacionan con la microscopía de fuerza atómica son las fuerzas de Van der Waals, éstas dependen de la distancia entre el tip y la muestra, de esta forma es posible distinguir tres modos distintos de AFM: *modo de contacto*

en el cual predominan fuerzas repulsivas, *modo de no contacto* en el que predominan las fuerzas atractivas y *modo intermitente (tapping mode)* en donde las fuerzas de interacción pasan desde un régimen atractivo a uno repulsivo como se muestra en la Figura 21 [71].

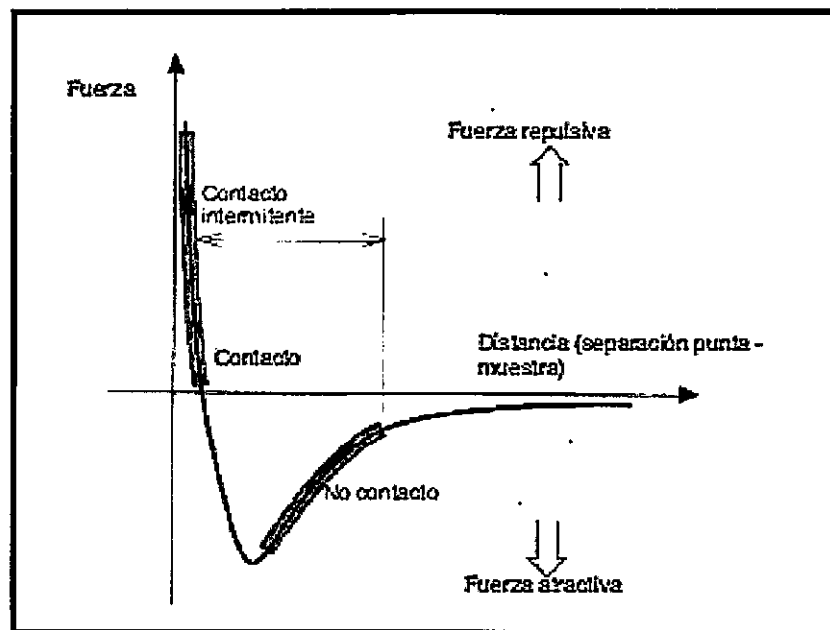


Figura 21: Curva de fuerza interatómica v/s distancia.

La ventaja que presenta la AFM, es que permite elaborar con facilidad mapas topográficos en tres dimensiones. La técnica es muy versátil y permite medir fuerzas de diverso origen dando información sobre

propiedades funcionales tales como la conductividad eléctrica, el magnetismo o la respuesta de un material a un campo eléctrico [54].

La caracterización de las capas de los polielectrolitos adsorbidas sobre las superficies de Si/SiO₂ modificadas, se realizaron en un Nanoscope IIIa Multimodo Extendido AFM, Digital Instruments (Santa Barbara, CA, USA) equipado con un scanner de tipo "E". Las superficies se escanearon en el modo de contacto intermitente (Tapping) con una velocidad de escaner de 0,3 Hz, se utilizaron sondas de silicio de tipo "V" disponibles comercialmente (Digital Instruments). Se registraron las imágenes de AFM correspondientes a la altura y amplitud de las capas adsorbidas.

- Microscopía de Fuerza de Sonda de Kelvin (KPFM) .

La microscopia de fuerza de sonda de Kelvin, es una variante del modo de no contacto de la AFM. Esta técnica permite la realización de mapeos de potencial electrostático a través de la superficie de la muestra a estudiar. La KPFM mide la diferencia de potencial de contacto local entre la sonda y la muestra, por lo tanto

mide el potencial de superficie y la función de trabajo de una muestra con una alta resolución espacial [72]. La sonda experimenta un gradiente de potencial eléctrico debido a la superficie que es diferente al potencial de la sonda. La fuerza es anulada variando el potencial de la sonda, por lo que el potencial de la sonda es el mismo que el de la superficie. Es una técnica muy importante usada para medir simultáneamente el potencial electrónico de superficie (SP) y su morfología a nanoescala. Con la KPFM la función de trabajo de una superficie puede observarse a escala atómica o molecular [73]. La función de trabajo se relaciona con muchos fenómenos de superficie, incluyendo la actividad catalítica [74], reconstrucción de superficies [77], dopado de semiconductores [75], captura de carga en materiales dieléctricos [76] y corrosión [77].

La KPFM también permite obtener información sobre la composición y estado electrónico de las estructuras locales sobre la superficie de un sólido [78]. Esta técnica ha sido empleada exitosamente en la investigación de varios sistemas [79], como en películas orgánicas e inorgánicas y en materiales con propiedades biológicas [80-84].

Las mediciones de KPFM se realizaron en un equipo de Microscopía de Fuerza Atómica, Di Veeco Dimension modelo TM

3100, utilizando tips de silicio recubiertos con una película de Pt/Cr en forma rectangular. Todas las imágenes y los valores de la función de trabajo para cada muestra, se obtuvieron a velocidad de barrido de 1 Hz. La rugosidad cuadrática media (rms) fue calculada utilizando un software Nanoscope (R) III Digital Instruments versión 5.30r3.5r3 (c) Copyright 2005. (CINVESTAV, Querétaro, México).

2.1.2.4 Fluorescencia.

Las mediciones de fluorescencia se realizaron en un espectrofluorómetro Spex Fluorolog. Todos los espectros se registraron a temperatura ambiente. Los espectros de excitación y emisión se obtuvieron con ancho de paso de luz de 0,5 nm. Para detectar la formación de los microagregados poliméricos en disolución acuosa se utilizó como prueba fluorescente pireno metanol. Soluciones de pireno metanol fueron agregadas a viales vacíos. Una vez evaporado el metanol, se agregaron las soluciones de los polielectrolitos a diferentes concentraciones y se agitaron por 10 horas. La concentración final de pireno fue de $1\mu\text{M}$. Se midió la razón entre las intensidades de las bandas vibracionales 1 y 3 (I_1/I_3).

2.1.2.5 Difusión de Luz Dinámica (DLS) .

Las mediciones de DLS se realizaron en un equipo modificado NICOMP modelo 370 Sub-micron Particle Sizer utilizando como fuente de luz un láser de ion Argón modelo 2213-75GLYW, Cyonic-Uniphase. Las mediciones se realizaron a soluciones de los polielectrolitos (0,8 g/L) en NaCl 0,001 mol/L y 0,1 mol/L, a temperatura ambiente con un ángulo de dispersión de 90°.

2.1.2.6 Espectrofotometría UV.

Las mediciones de absorbancia se realizaron en un equipo Beckmann Coulter DU C40 a 278 nm, detectándose la transición electrónica de los grupos C-O.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Polielectrolitos en disolución acuosa.

Las propiedades de los polielectrolitos en la interfase, tales como, su estructura y dinámica son distintas de las que presentan en solución [85,86]. En particular, esto es importante en los polielectrolitos anfifílicos, ya que en solución exhiben propiedades únicas, por ejemplo tienen un bajo coeficiente de difusión y forman agregados que muchas veces tienen estructura micelar siendo su CMC menor a la que presentan los surfactantes convencionales [87, 88]. El comportamiento de estos polímeros con grupos ionizables en solución es diferente al encontrado en interfases sólido-líquido. Así, para la comprensión sistemática de los estados de agregación y propiedades fisicoquímicas de los polielectrolitos en una interfase o superficie, es de gran importancia conocer su comportamiento en solución. Es importante mencionar que la adsorción de los polielectrolitos sobre una superficie sólida también depende de la conformación que presentan en la fase líquida [89]. Considerando que la adsorción de los

polielectrolitos en la interfase sólido-líquido, se realiza desde una solución acuosa hacia una superficie sólida, se debe tener en cuenta el comportamiento de éstos en solución, por lo cual en esta tesis se realizaron previamente algunos estudios de los polielectrolitos en solución acuosa.

3.1.1 Determinación del pK_{ap} de los polielectrolitos.

Titulaciones Potenciométricas.

La curva de titulación potenciométrica en solución acuosa para el poli (anhidrido maleico-*alt*-estireno) hidrolizado se muestra en la Figura 22, en la cual se observan dos valores de pK_{ap} bien definidos de 2,9 y 6,4. Estos valores concuerdan con los reportados en la literatura para este copolímero [90] y se asignan a la titulación de los 2 sustituyentes carboxílicos en la cadena polimérica.

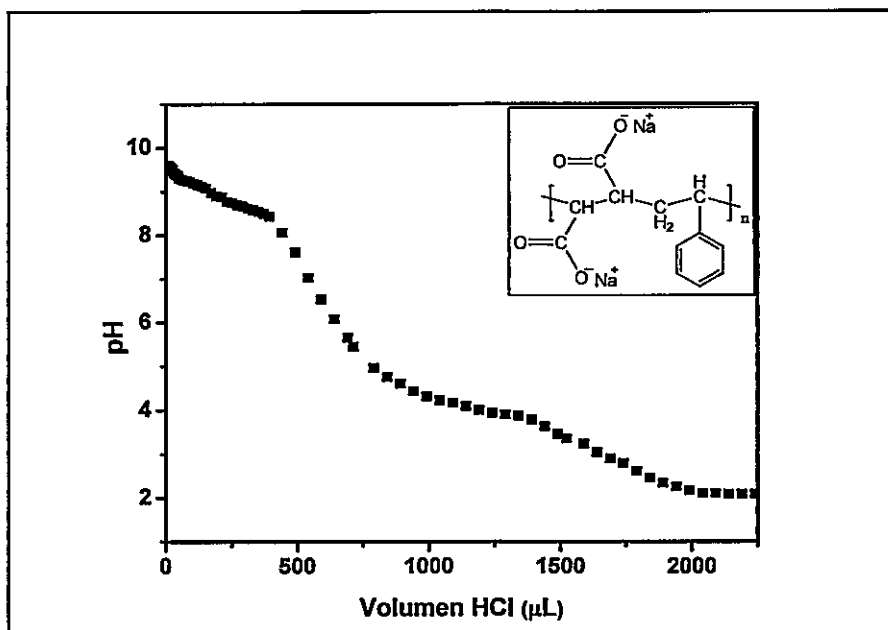


Figura 22: Titulación potenciométrica obtenida para P(MA-*alt*-St).

La Figura 23 muestra la titulación del P(MA-*alt*-St) modificado con los grupos aril-alquilo y los correspondientes pK_a aparentes para el grupo carboxílico no sustituido se resumen en la Tabla 2. Estos valores están en el rango de 4,8 a 5,0 mostrando que el grupo lateral no influye en la protonación del grupo carboxilato sin modificar del P(MA-*alt*-St).

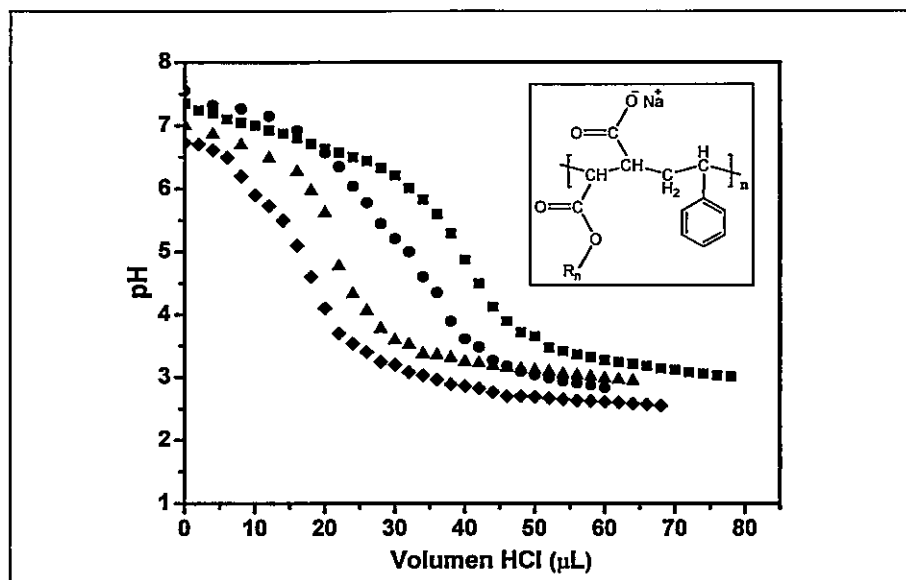


Figura 23: Titulaciones potenciométricas obtenidas para (■) PC₂F, (▲) PC₄F, (●) PC₂N y (◆) PC₄N.

Tabla 2: Valores de pK_{ap} obtenidos para PC₂F, PC₄F, PC₂N y PC₄N en agua ($M_v = 1,35 \times 10^5$ g/mol).

Polielectrolito	pK_{ap}
PC ₂ F	4,8
PC ₄ F	4,8
PC ₂ N	5,2
PC ₄ N	4,8

A pH mayores que 3,5 los grupos carboxílicos de los polielectrolitos comienzan a desprotonarse, provocando una

fuerte repulsión entre los segmentos cargados negativamente de los polielectrolitos, lo que conduce a que las cadenas poliméricas adopten una conformación más extendida. Por esto, el conocer los valores de pK_{ap} de los polielectrolitos es de gran importancia para conocer la conformación de éstos en el pH de la solución desde la cual se debe realizar la adsorción de los polielectrolitos sobre las superficies de silicon wafers modificadas y así controlar las variables experimentales del proceso de adsorción.

3.1.2 Titulación por mediciones de fluorescencia.

Se determinó el pK_{ap} del polielectrolito PC₂N de diferente peso molecular y en diferente fuerza iónica por mediciones de fluorescencia. Este estudio se realizó usando el pireno-metanol como prueba fluorescente. Es conocido que la razón entre las intensidades de las bandas vibracionales I_1/I_3 del pireno muestran importantes variaciones con la polaridad del medio, la intensidad de la banda 1 disminuye en medios no polares en tanto que la banda 3 no presenta variaciones [91, 92]. Estos cambios se pueden observar claramente en la Figura 24 en que se muestra la razón I_1/I_3 para mezclas etanol-agua.

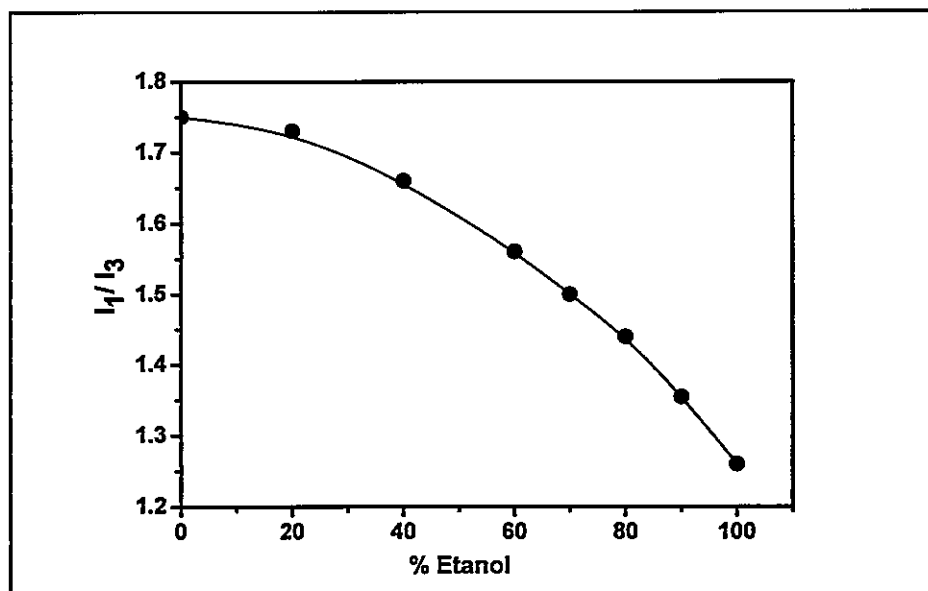


Figura 24: Razón de intensidad de las bandas vibracionales, I_1/I_3 de pireno en mezclas etanol/agua.

Esta propiedad es ampliamente usada para detectar cambios conformacionales en soluciones de macromoléculas ya que al incorporarse el pireno a la cadena polimérica se incorpora a los microdominios hidrofóbicos, disminuyendo la razón I_1/I_3 . Estos cambios en la emisión de fluorescencia del pireno se usaron para detectar la transición conformacional como consecuencia de la protonación del grupo carboxílico. Para esto se registraron los espectros de fluorescencia a diferentes pH y se midieron las intensidades de las bandas I_1 y I_3 , a 373 y 384 nm, respectivamente.

En la Figura 25 se muestra la razón I_1/I_3 del pireno-metanol en función del pH de la solución para el PC₂N de diferentes pesos moleculares. Los valores de pK_{ap} obtenidos de estos gráficos se muestran en la Tabla 3.

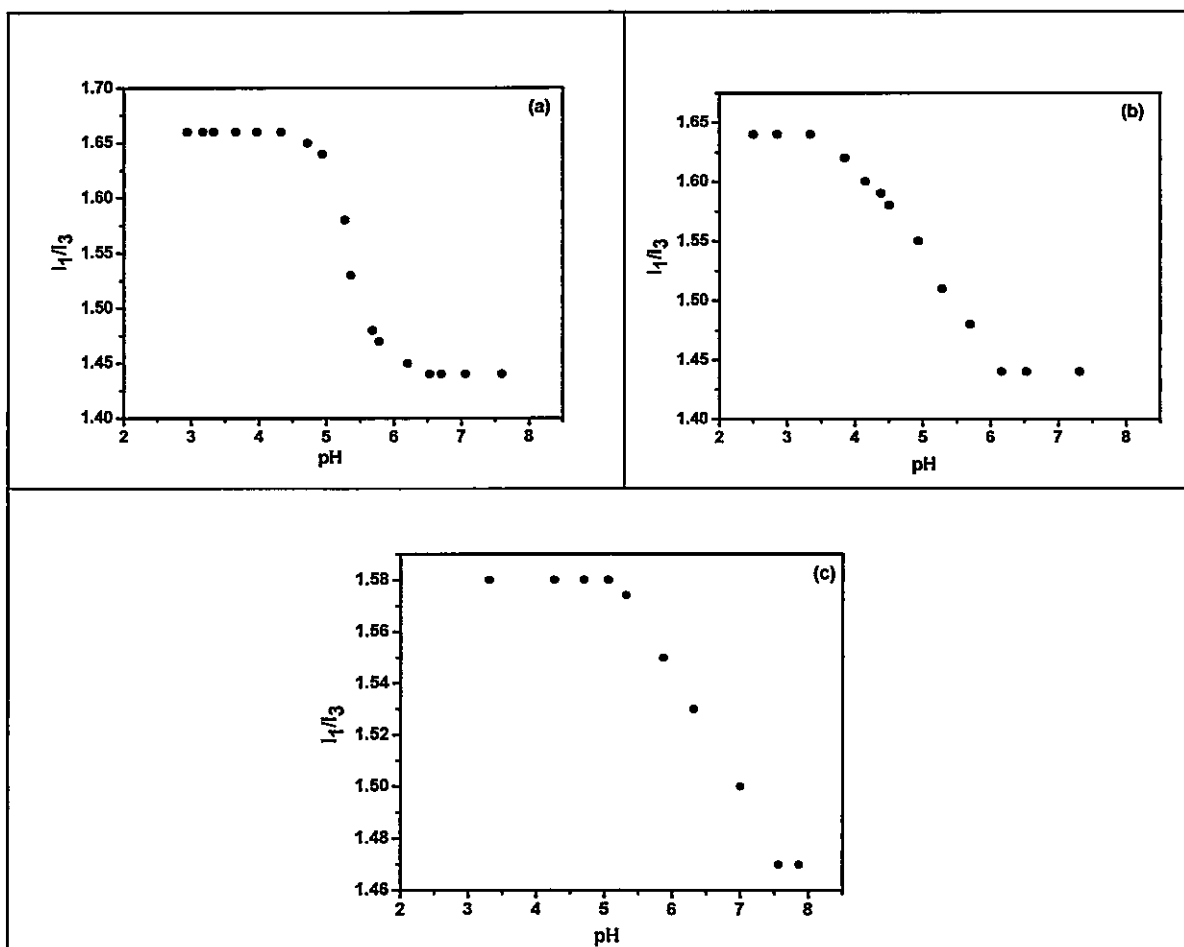


Figura 25: Razón de intensidad de las bandas vibracionales, I_1/I_3 del pireno-metanol como función del pH de la solución para PC₂N ($C = 2,5$ g/L, en NaCl 0,001 mol/L). (a) $M_v = 1,35 \times 10^5$ g/mol, (b) $M_v = 5,00 \times 10^4$ g/mol y (c) $M_v = 1,60 \times 10^3$ g/mol.

Tabla 3. Efecto del peso molecular y de la fuerza iónica en el pK_{ap} del PC₂N.

M_v (g/mol)	NaCl (moles/L)	pK_{ap}
$1,35 \times 10^5$	0,001	5,3
$5,0 \times 10^4$	0,001	4,9
$1,6 \times 10^3$	0,001	6,4
$5,0 \times 10^4$	0,1	4,9

Los datos de la Tabla 3 muestran que los valores de pK_{ap} para los copolímeros de M_v $1,35 \times 10^5$ y $5,0 \times 10^4$ g/mol son similares a igualdad de sal adicionada (0,001mol/L). Sin embargo, el pK_{ap} para el PC₂N de bajo peso molecular, $1,6 \times 10^3$ g/mol es mayor y muy cercano al copolímero base sin modificar. Por otro lado, para tener información sobre la posible influencia de la fuerza iónica en el pK_{ap} de los polielectrolitos modificados, se midió el pK_{ap} del PC₂N de peso molecular $5,0 \times 10^4$ g/mol a distintas fuerzas iónicas obtenidas en la presencia de NaCl, Figura 26. Los valores de los pK_a obtenidos se incluyen en la Tabla 3.

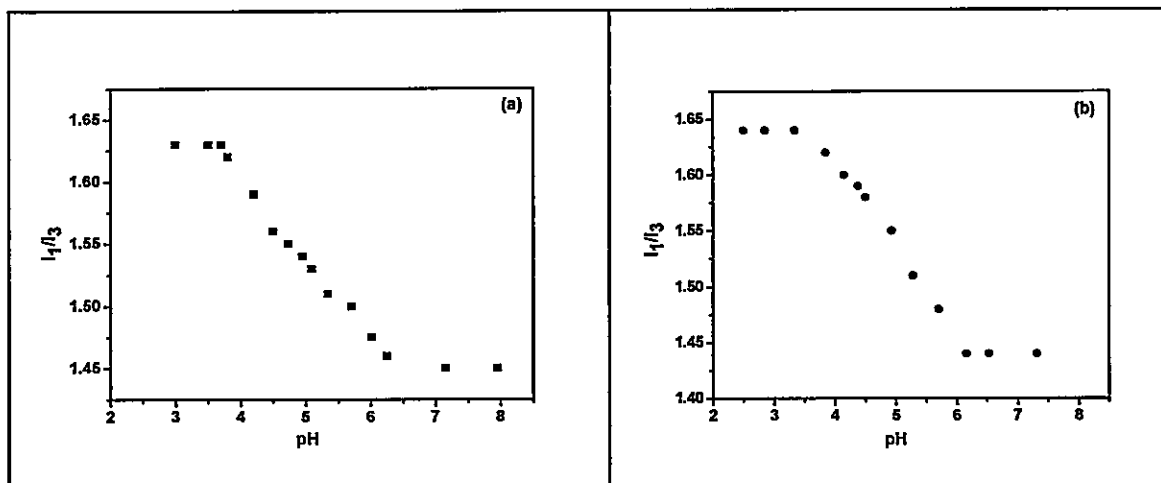


Figura 26: Razón de intensidad de las bandas vibracionales, I_1/I_3 de pireno-metanol como función del pH de la disolución para PC₂N ($C = 2,5$ g/L, $M_v = 5,0 \times 10^4$ g/mol). (a) 0,1 mol/L de NaCl y (b) 0,001 mol/L en NaCl.

La dependencia del pK_{ap} con el peso molecular se puede explicar en términos de las interacciones hidrofóbicas entre las cadenas del polímero debido a la presencia de los grupos naftilos en el polielectrolito. A altos pesos moleculares ($5,00 \times 10^4$ y $1,35 \times 10^5$ g/mol) las interacciones hidrofóbicas entre los grupos naftilo conducen a una estructura de ovillo compacto con el consecuente aumento de la acidez del grupo carboxílico. En

cambio en el polielectrolito de bajo peso molecular ($1,6 \times 10^3$ g/mol), las interacciones culómbicas entre los grupos cargados negativamente de las unidades monoméricas compiten con las interacciones hidrofóbicas entre los grupos aromáticos conduciendo a cadenas más extendidas. Tanto esta conformación como la formación de puentes de hidrógeno con el solvente disminuyen la acidez del grupo carboxílico libre y por lo tanto aumenta el pK_{ap} .

Interesantemente, estos resultados concuerdan con el valor similar de pK_{ap} obtenido para el polielectrolito de peso molecular $5,0 \times 10^4$ g/mol a alta y baja concentración de NaCl. Se esperaría que a alta fuerza iónica disminuya el pK_a debido al apantallamiento de los grupos cargados. Sin embargo, los resultados acá obtenidos muestran que esto no ocurre, apoyando la idea de que predominan las interacciones hidrofóbicas entre los sustituyentes conteniendo el grupo naftilo en el polímero.

3.1.3 Determinación de agregados en disolución acuosa.

Para determinar la presencia de agregados en disolución acuosa se utilizó el pireno metanol como prueba fluorescente. La Figura 27 muestra la razón entre la intensidad de la primera y tercera banda vibracional (I_1/I_3) del espectro de emisión del pireno en función de la concentración de polielectrolito en solución acuosa de NaCl 0,1 mol/L y 0,001 mol/L.

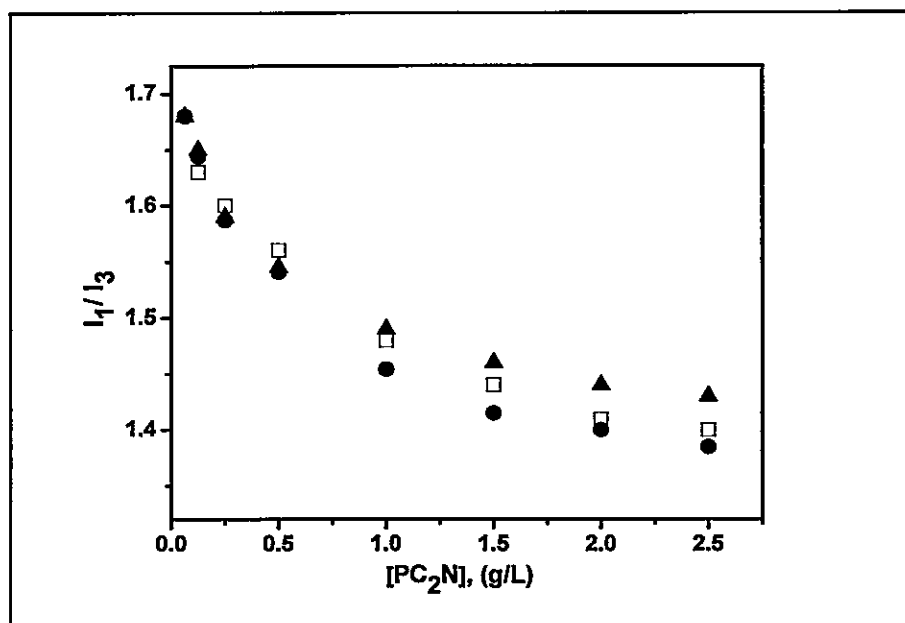


Figura 27: Razón entre la intensidad de las bandas vibracionales, I_1/I_3 de pireno-metanol como función de la concentración de polielectrolito para PC₂N ($M_v = 1,35 \times 10^5$ g/mol) en (●) 0,1 mol/L de NaCl y (▲) 0,001 mol/L de NaCl y para (□) PC₂N ($M_v = 5,00 \times 10^4$ g/mol) en 0,1 mol/L de NaCl.

En la Figura 27 se observa que la razón I_1/I_3 decrece rápidamente con el agregado de pequeñas cantidades de polielectrolito alcanzando un valor constante de 1,4 a 2,5 g/L, valor que corresponde a una mezcla de etanol/agua 85/15, v/v. Esto indica que el pireno se ubica en un microentorno más hidrofóbico al aumentar la concentración del polielectrolito. También, se puede observar que a fuerza iónica constante esta disminución es independiente del peso molecular del polielectrolito y que la disminución de la razón I_1/I_3 es levemente mayor a alta fuerza iónica. Este comportamiento se encontró para todos los polielectrolitos que contienen el grupo naftilo y está de acuerdo con la localización de la prueba en un microentorno más hidrofóbico, indicando la formación de agregados entre las cadenas poliméricas. Probablemente, interacciones hidrofóbicas entre los grupos aromáticos de la cadena lateral juegan un rol importante en la estabilización de los agregados interpoliméricos.

En un rango de concentración muy diluido, la razón I_1/I_3 es similar a la encontrada para pireno en agua, indicando la ausencia de agregados inter-poliméricos en el límite de baja concentración.

Es interesante señalar que la formación de agregados también se observó para el polielectrolito conteniendo el grupo naftilo sin grupo espaciador (Figura 28), pero en este caso el medio que censa el pireno es más hidrofóbico que en los polielectrolitos con grupo espaciador. Así la razón I_1/I_3 alcanza un valor constante a 1,24 que es menor que el valor que se obtiene en etanol puro, pero es similar al que frecuentemente se encuentra en agregados micelares de detergentes de bajo peso molecular [93, 94]. Esto sugiere la formación de agregados de moderada hidrofobicidad, probablemente como consecuencia de la estructura alternante de los copolímeros en estudio. La mayor hidrofobicidad del naftilo directamente unido a la cadena principal con respecto a los polielectrolitos con grupos espaciadores, es lo que se esperaría considerando que la pérdida del grupo espaciador conduce a ovillos con menor flexibilidad, es decir más compactos y por lo tanto a microdominios con menor accesibilidad al solvente.

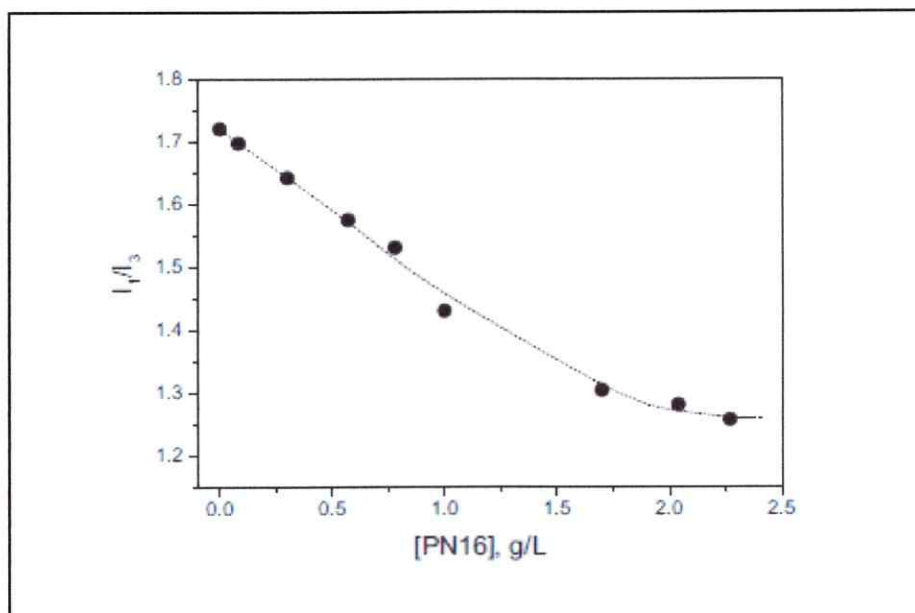


Figura 28: Razón de la intensidad de fluorescencia de las bandas vibracionales (I_1/I_3) del pireno como función de la concentración de PN16.

Para los polielectrolitos con grupos fenilos en la cadena lateral se observó un comportamiento diferente. La razón I_1/I_3 del espectro del pireno a baja concentración de polielectrolito, es cercana a la correspondiente a la disolución acuosa, y no presenta cambios significativos con la concentración del polielectrolito (Figura 29). Estos resultados sugieren que la mayor flexibilidad y menor hidrofobicidad del grupo fenilo no favorece la formación de agregados en disolución acuosa.

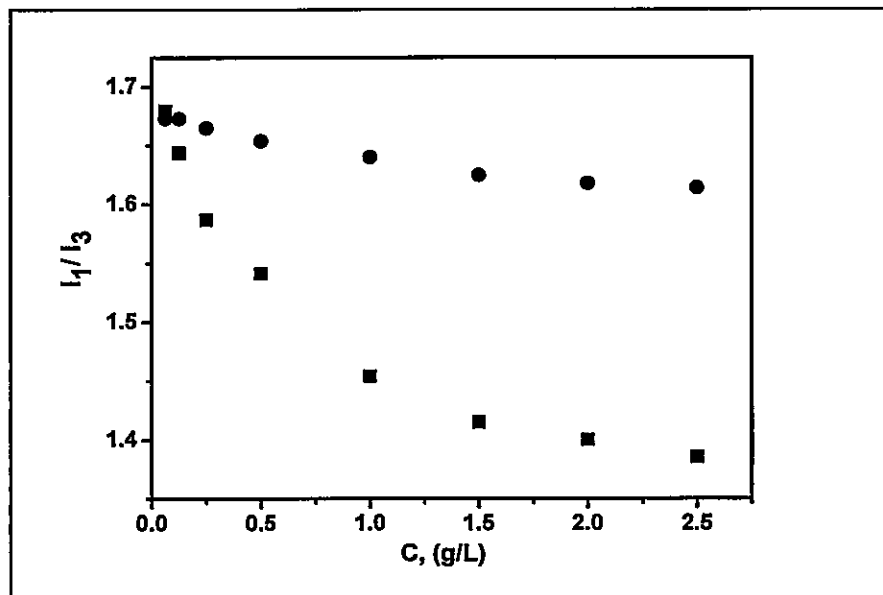


Figura 29: Efecto del grupo arilo en la razón I_1/I_3 de pireno-metanol como función de la concentración de polielectrolito. (●) PC₂F y (■) PC₂N ($M_v = 1,35 \times 10^5$ g/mol) en 0,1 mol/L de NaCl.

Estudios preliminares de DLS mostraron que para los polielectrolitos con grupos naftilos en su cadena lateral, se observan agregados. A fuerza iónica alta los mayores valores corresponden a los diámetros hidrodinámicos, que se encuentran entre 200-500 nm. Sin embargo, para los polielectrolitos con grupo fenilo en la cadena lateral se obtuvieron valores < 50 nm. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos por fluorescencia.

3.1.4 Estudios viscosimétricos.

3.1.4.1 Cambios conformacionales inducidos por el pH y la fuerza iónica de la solución.

En la Figura 30 se muestra la variación de la viscosidad específica con el pH y su dependencia con la fuerza iónica de la solución.

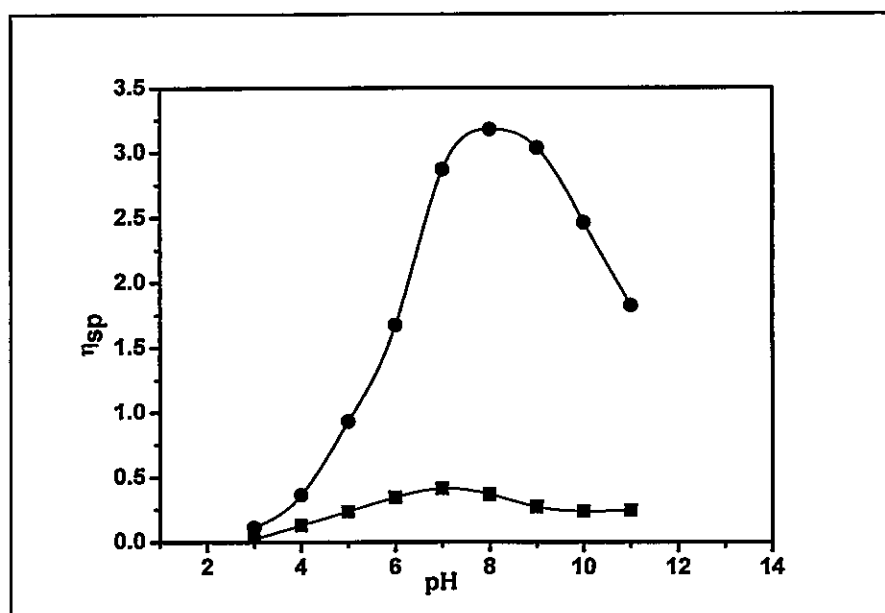


Figura 30: Viscosidad específica en función del pH de la solución de PC_4N , (■) 0,1 mol/L y (●) 0,001 mol/L de NaCl. ($M_v = 5,0 \times 10^4$ g/mol, $C = 1,0$ g/L).

Estos datos muestran que la viscosidad aumenta con el aumento del pH de la solución, alcanzando un valor máximo a pH ~ 7 y a pH ~ 8 , en NaCl 0,1 y 0,001 mol/L, respectivamente. A pH más básicos la viscosidad disminuye. Morishima y col. [95] encontraron un comportamiento similar para el copolímero alternante de 2-vinil-naftaleno y ácido maleico. Esta dependencia puede explicarse en base a los cambios conformacionales que presenta el polielectrolito a los diferentes pH. A bajos valores de pH los grupos carboxílicos se encuentran protonados, favoreciendo las interacciones inter- o intra-moleculares entre las cadenas poliméricas. Sin embargo, al aumentar el pH de la solución, la desprotonación de los grupos carboxílicos favorece las repulsiones electrostáticas, por lo que el polielectrolito adopta una conformación extendida, aumentando el volumen hidrodinámico y por lo tanto la viscosidad de la solución. A pH $> 7,0$ y/o $8,0$ las cargas negativas de los grupos carboxilatos se apantallan, debido a los iones sodio presentes en la solución, es decir, se produce una condensación de iones. De este modo, los polielectrolitos adoptan nuevamente una conformación ovillada por lo que disminuye la viscosidad de la solución. Este comportamiento es el mismo para ambas fuerzas iónicas,

pero el valor de la viscosidad es fuertemente dependiente de la fuerza iónica (Figura 30). A baja fuerza iónica (0,001 mol/L de NaCl) la viscosidad es mucho mayor. Por ejemplo a pH 8, la viscosidad a baja fuerza iónica es mayor a un orden de magnitud que a alta fuerza iónica (0,1 mol/L de NaCl). Este comportamiento se debe a que la sal apantalla la repulsión entre los segmentos cargados del polielectrolito, por lo cual adopta una conformación de ovillo compacto y por lo tanto disminuye la viscosidad de la solución.

3.1.4.2 Efecto del grupo lateral y del peso molecular del polielectrolito.

En la Figura 31 se muestra el efecto de la estructura del sustituyente en la cadena lateral en la dependencia de la viscosidad con el pH de la solución.

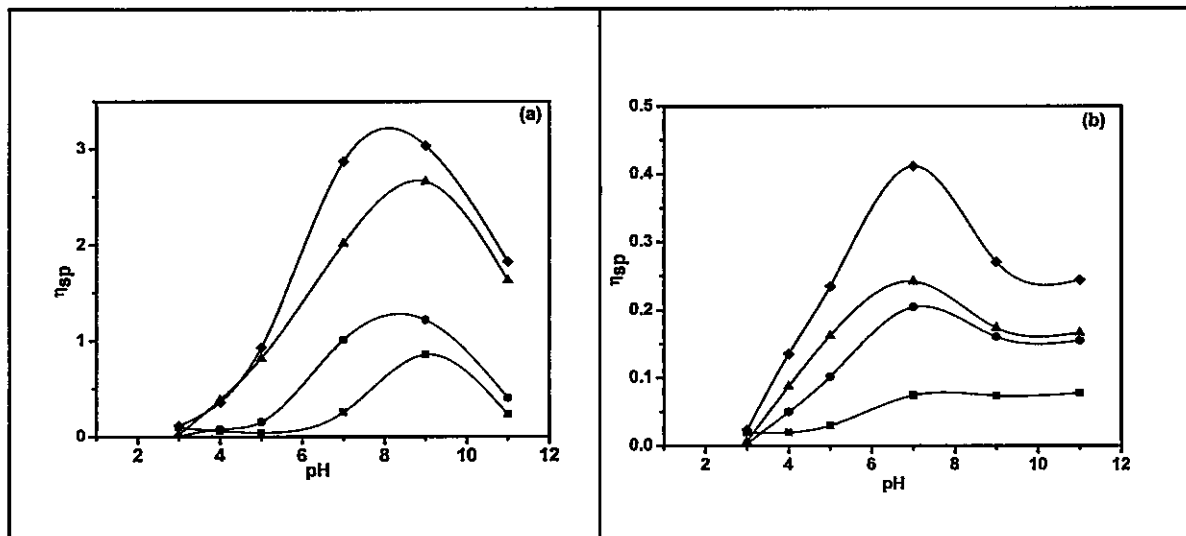


Figura 31: Viscosidad específica de (■) PC₂F, (▲) PC₄F, (●) PC₂N y (◆) PC₄N en función del pH de la solución, en NaCl (a) 0,001 mol/L y (b) 0,1 mol/L, $M_v = 5,0 \times 10^4$ g/mol, $C = 1,0$ g/L.

Estos estudios muestran que la viscosidad es mayor para los polielectrolitos que contienen en la cadena lateral el grupo espaciador más largo (PC₄F y PC₄N) y aquellos con el grupo naftilo. Considerando que un aumento en la viscosidad implica un mayor volumen hidrodinámico, la mayor viscosidad para los polielectrolitos tanto con sustituyentes butilo y/o naftilo concuerda con el mayor tamaño molecular del espaciador C₄ y del naftaleno. En ambos casos, se esperarían ovillos al azar de mayor tamaño.

También se estudio el efecto del peso molecular de la cadena principal del polielectrolito en la variación de la viscosidad con el pH (Figura 32).

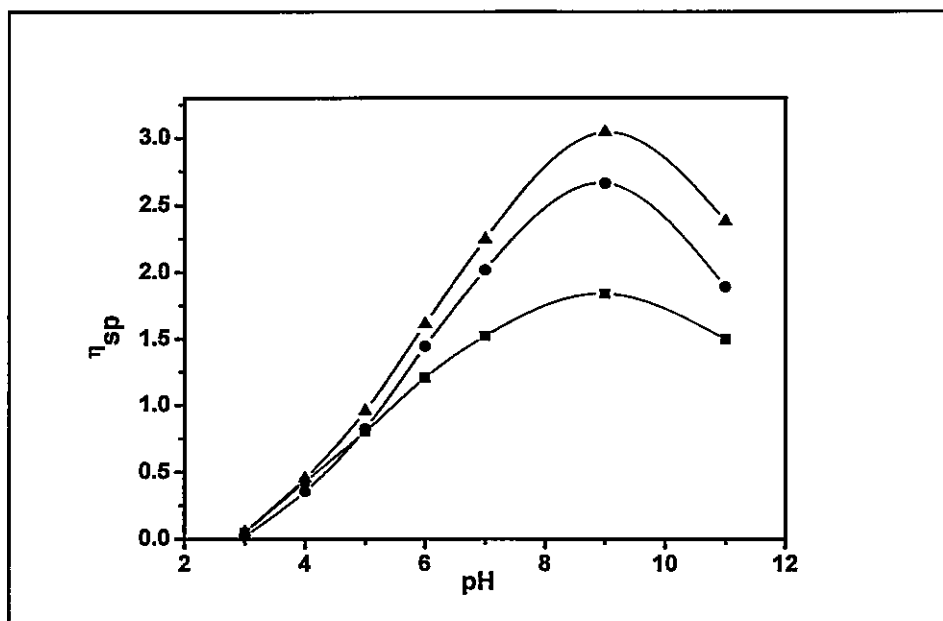


Figura 32: Efecto del peso molecular del PC₄F en la viscosidad específica de la solución ($C = 1,0$ g/L) en función del pH, en 0,001 mol/L de NaCl. (\blacksquare) $1,6 \times 10^3$ g/mol; (\bullet) $5,0 \times 10^4$ g/mol, (\blacktriangle) $1,35 \times 10^5$ g/mol.

Estos resultados muestran que a valores de $\text{pH} > 6$ la viscosidad aumenta al aumentar el peso molecular del polielectrolito como se espera del aumento del volumen hidrodinámico de la macromolécula. Pero a pH ácidos la variación de la viscosidad es muy pequeña independientemente del peso molecular del polímero, debido

a la forma compacta de la macromolécula, esto sugiere un balance entre las interacciones hidrofóbicas y electrostáticas en este rango de pH.

3.1.4.3 Efecto de la concentración del polielectrolito en la viscosidad de la solución.

En la Figura 33 se muestra el efecto de la sal adicionada en la variación de la viscosidad reducida con la concentración del polielectrolito PC₄F.

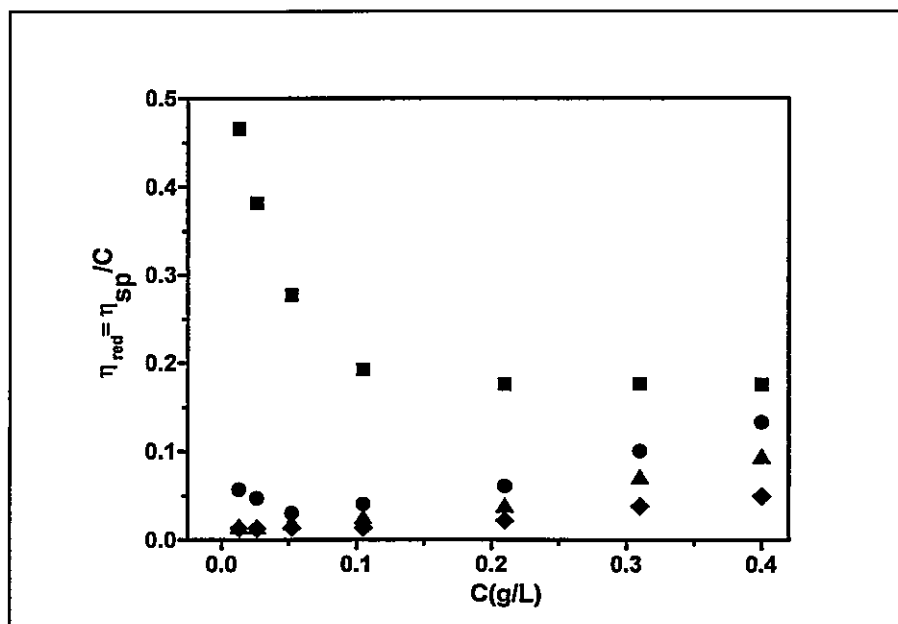


Figura 33: Efecto de la concentración de PC₄F ($M_v = 5,0 \times 10^4$) en la viscosidad de la solución en: (■) agua desionizada y en NaCl: (●) 0,001 mol/L, (▲) 0,05 mol/L y (◆) 0,1 mol/L.

Estos datos muestran que en ausencia de sal, la viscosidad reducida del PC₄F disminuye abruptamente al aumentar la concentración del polielectrolito (régimen diluido), este fenómeno se conoce como "efecto polielectrolito" [9,96]. Este comportamiento se debe a la fuerte repulsión electrostática intra-cadena, así la macromolécula adopta una conformación extendida, aumentando el volumen hidrodinámico y por lo tanto la viscosidad reducida de la solución. Esta descripción corresponde a la observada por Maclay y Fuoss para derivados de poli (2-vinilpiridina) en distintos solventes [97]. Sin embargo, este efecto es mucho menor en la presencia de sal, siendo el comportamiento de los polielectrolitos similar al de los polímeros neutros, es decir la viscosidad aumenta al aumentar la concentración del polímero.

3.2 Adsorción de polielectrolitos anfifílicos modificados hidrofóbicamente sobre superficies de silicon wafers modificadas.

3.2.1 Influencia de la concentración de sal de la disolución.

Las Figuras 34 y 35 muestran las isotermas de adsorción de los polielectrolitos derivados de P(MA-*alt*-St) modificados con grupos arilo, PF y PN y modificados con grupos espaciador aril-alquilo, PC₂F, PC₄F, PC₂N y PC₄N, respectivamente, sobre una superficie de silicon wafer modificada hidrofílicamente con APS, desde solución 0,001 mol/L y 0,1 mol/ L de NaCl a pH 4.

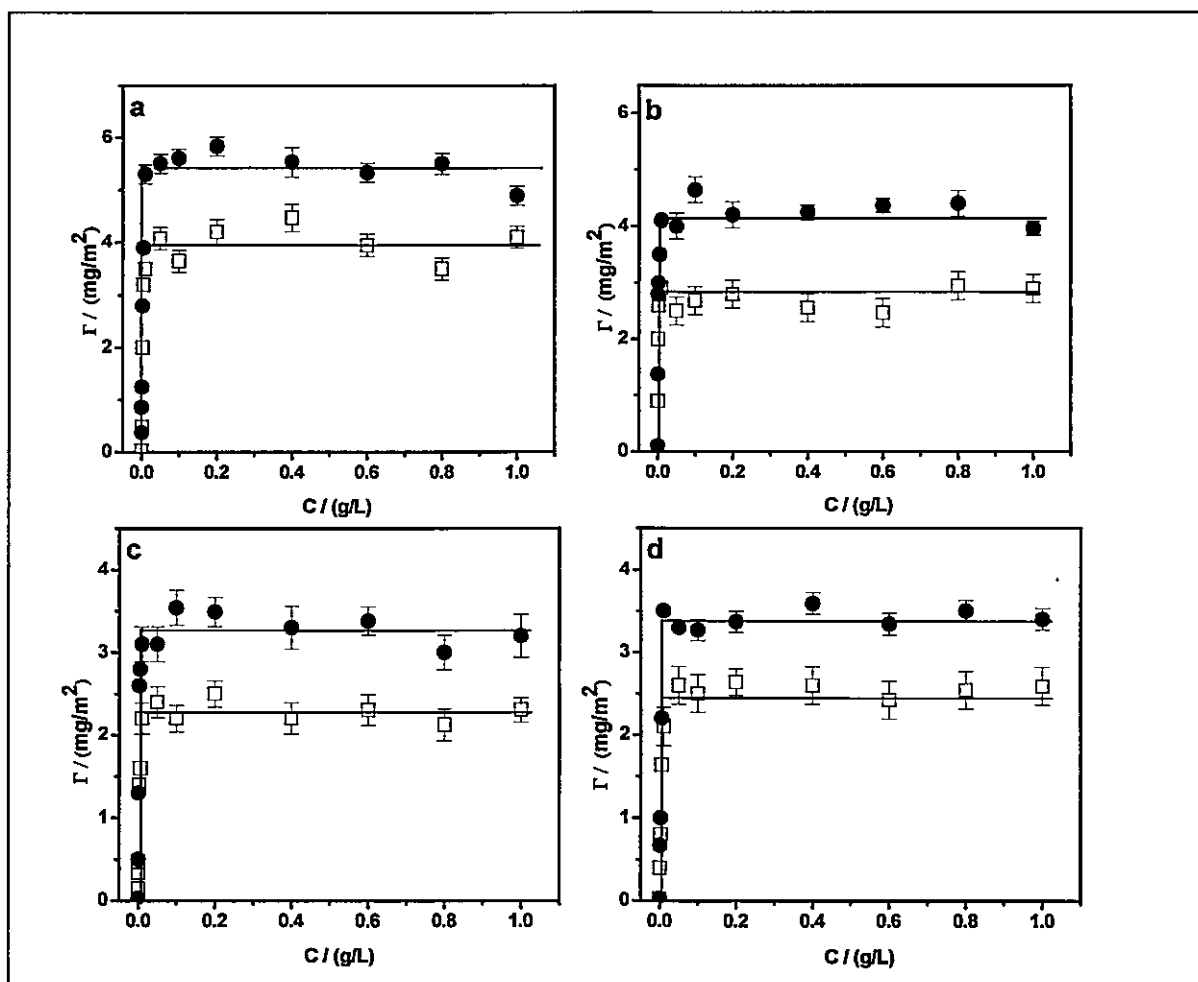


Figura 34: Efecto del peso molecular del polielectrolito en la adsorción de: (a) PF ($1,6 \times 10^3$ g/mol), (b) PF ($1,25 \times 10^5$ g/mol), (c) PN ($1,6 \times 10^3$ g/mol) y (d) PN ($1,25 \times 10^5$ g/mol). Superficie amino-terminal, desde soluciones de polielectrolitos (□) 0,1 mol/L y (●) 0,001 mol/L de NaCl a pH 4.

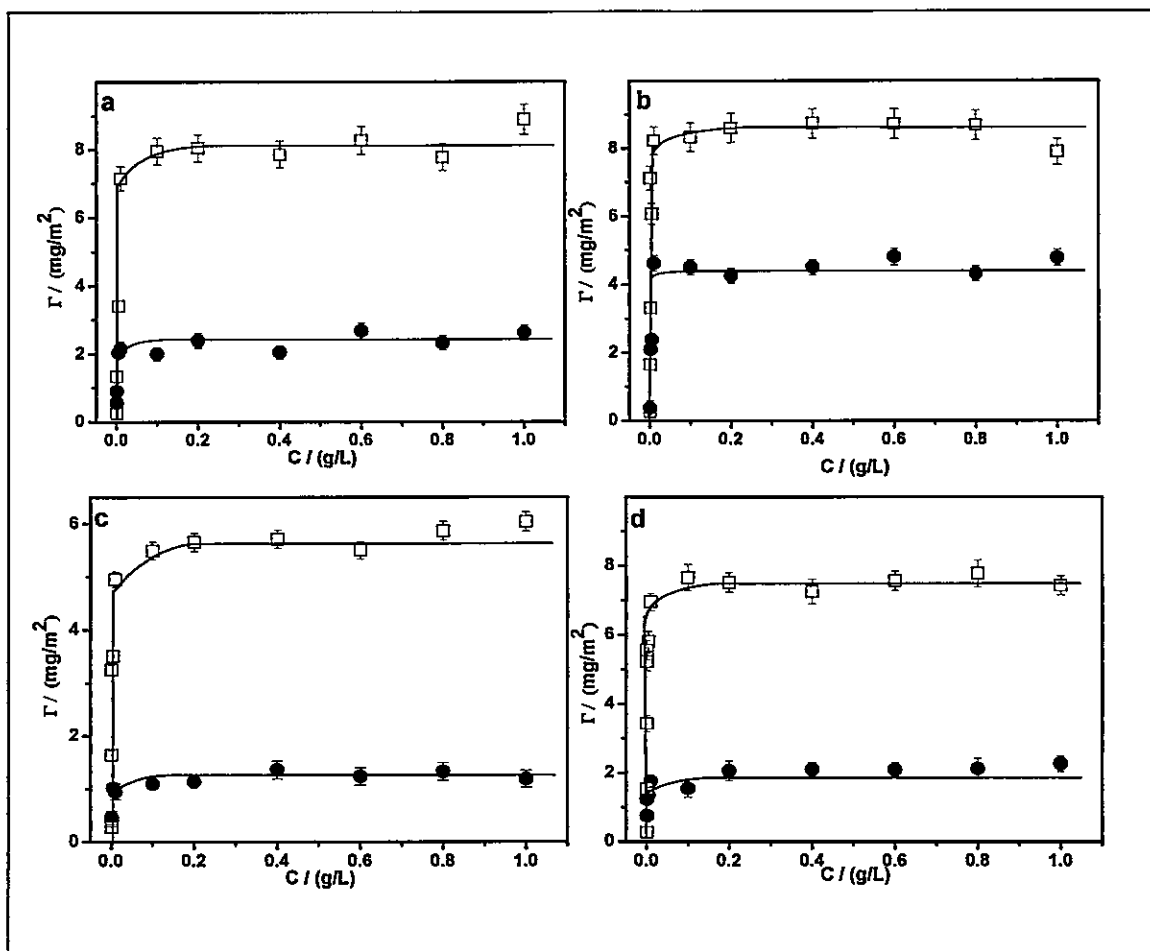


Figura 35: Isothermas de adsorción obtenidas para: (a) PC_2F , (b) PC_4F , (c) PC_2N y (d) PC_4N (M_v $1,35 \times 10^5$ g/mol) sobre una superficie amino-terminal desde (□) 0,1 mol/L y (●) 0,001 mol/L de NaCl a pH 4.

Se observa que la cantidad adsorbida (Γ) aumenta con el aumento de la concentración del polímero, alcanzando un plateau (Γ_{plateau}) entre 0,05 y 0,1 g/L. Sin embargo, este valor varía con la concentración de sal adicionada y con la estructura del grupo lateral presente en los polielectrolitos.

La cantidad adsorbida en el plateau para el PF y PN aumenta al disminuir la concentración de sal (Figura 34). Este comportamiento sigue el *régimen de adsorción disminuida por apantallamiento* descrito por Van de Steeg y col. [29]. A pH 4 la superficie amino terminal esta parcialmente protonada (pK 3,7) y los grupos funcionales presentes en los polielectrolitos están parcialmente desprotonados ($-\text{COO}^-$). Así, la adsorción en estos sistemas ocurre predominantemente por interacciones electrostáticas entre los segmentos cargados de los polielectrolitos y la superficie amino terminal.

Por otro lado, el comportamiento de la adsorción de los polielectrolitos modificados con grupos aril-alquilo, es diferente al observado anteriormente. La cantidad adsorbida (Γ) aumenta al aumentar la concentración de sal de la solución (Figura 35). Este comportamiento sigue el *régimen de adsorción aumentada por apantallamiento* descrito por Van

der Steeg y col. [29], en el cual un aumento de la cantidad adsorbida, es favorable solo si las interacciones entre los polielectrolitos y la superficie, no son predominantemente de naturaleza electrostática. Al aumentar la concentración de sal de la solución, la fuerte repulsión entre los segmentos cargados de los polielectrolitos es apantallada, aumentando la distancia entre sus segmentos, por lo que los polielectrolitos adoptan una conformación más ovillada, lo que favorece la formación de agregados inter- o intramoleculares. Así, los polielectrolitos se comportan como polímeros no cargados, adoptando conformaciones de tipo "loop" o "tail" para aumentar la cantidad adsorbida sobre la superficie.

3.2.2 Efecto del grupo lateral y del peso molecular de los polielectrolitos.

En la Figura 36 se muestra la cantidad de polielectrolito adsorbida en el plateau, a las dos concentraciones de NaCl para polielectrolitos de distinto peso molecular y grupo lateral.

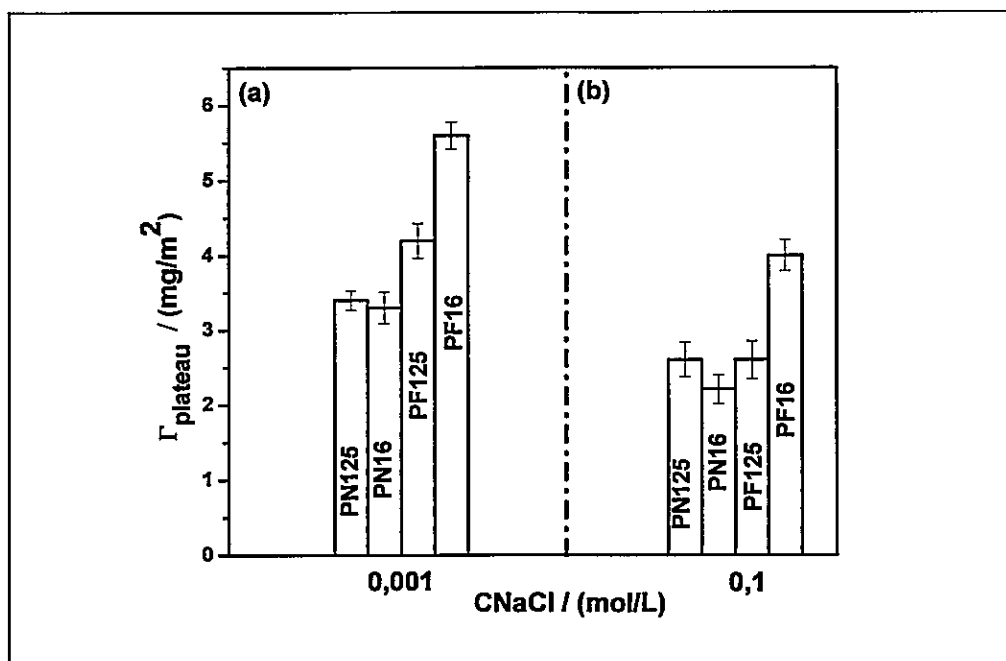


Figura 36: Dependencia Γ_{plateau} con respecto al grupo lateral y peso molecular de los polielectrolitos en (a) 0,001 mol/L y (b) 0,1 mol/L de NaCl. Valores extraídos de las isotermas de adsorción de la Figura 34.

Se observa que la cantidad adsorbida de PN en el plateau es independiente del peso molecular de la cadena principal del polielectrolito, para ambas concentraciones de sal. Mientras que, la cantidad adsorbida de PF en el plateau, es mayor para los copolímeros de menor peso molecular. Esta disminuye en un 25% cuando el peso molecular se varía de $1,6 \times 10^3$ g/mol a $1,25 \times 10^5$ g/mol. Este resultado podría ser explicado en términos de la

estructura del grupo lateral presente en la cadena del polielectrolito. El grupo naftilo al ser más voluminoso que el grupo fenilo, presenta una estructura más rígida y un mayor impedimento estérico. En consecuencia, estos polielectrolitos, presentan una menor habilidad para extender sus cadenas sobre la superficie, lo que disminuye la cantidad adsorbida, independientemente del peso molecular del polímero. El efecto del peso molecular en la cantidad adsorbida en el plateau, en los sistemas modificados con grupos fenilo podría ser explicado, considerando que las cadenas más cortas de PF (M_v $1,6 \times 10^3$ g/mol) tienen una conformación menos flexible que las cadenas más largas de PF (M_v $1,25 \times 10^5$ g/mol), por lo que su habilidad para extender sus cadenas laterales sobre la superficie disminuye en comparación con PF de mayor peso molecular, probablemente hay un mayor impedimento estérico cuando la conformación de los polielectrolitos es más compacta.

En resumen, la cantidad adsorbida de los polielectrolitos de un mismo peso molecular, en solución a baja concentración de sal, es mayor cuando el polielectrolito contiene en la cadena lateral el grupo fenilo, debido a la conformación que éstos adoptan sobre la

superficie. De acuerdo a esto, la adsorción de los polielectrolitos sobre una superficie amino-terminal, es desfavorecida al aumentar la hidrofobicidad del grupo lateral arilo. Por otro lado, como se muestra en la Figura 36, al aumentar la concentración de sal, se observa el efecto del grupo lateral en los polielectrolitos de menor peso molecular. Esto está de acuerdo con el hecho de que un aumento de la concentración de sal, apantalla los grupos carboxilatos presentes en la cadena principal de los polielectrolitos, lo que impide la adsorción de éstos sobre la superficie. Samoshina y col. [34] encontraron un comportamiento similar para la adsorción de poli(acrilamidas) catiónicas modificadas hidrofóbicamente, sobre superficies de silicon wafers. Estos autores sugieren que la presencia de grupos hidrofóbicos en las poli(acrilamidas) influye en la cantidad adsorbida, encontrando que estos grupos presentes en las poli(acrilamidas) con mayor densidad de carga, desfavorecen la adsorción y disminuyen la cantidad adsorbida.

El comportamiento de adsorción de los copolímeros modificados con grupos aril-alquilo, es diferente al de los modificados con grupos arilo. Esta diferencia, podría explicarse considerando que la presencia del grupo alquilo

en la cadena lateral de los polielectrolitos, aumenta la flexibilidad de las cadenas poliméricas, lo que permite que algunos residuos aril-alquilo queden expuestos hacia la disolución favoreciendo las interacciones de tipo Van der Waals, puentes de hidrógeno, catión π e hidrofóbicas con la superficie. Este comportamiento fue observado para PC₂F, PC₄F, PC₂N y PC₄N de diferente peso molecular en solución acuosa de NaCl 0,001 mol/L y 0,1 mol/L (Tabla 4).

Tabla 4. Cantidad adsorbida en el plateau (Γ_{plateau} mg/m²) en NaCl 0,001 mol/L y 0,1 mol/L, de los polielectrolitos conteniendo el grupo lateral aril-alquilo.

C_{NaCl} / (mol/L)	Polielectrolito	Peso molecular / (g/mol)		
		$1,60 \times 10^3$	$5,00 \times 10^4$	$1,35 \times 10^5$
		Γ_{plateau} / (mg/m ²)		
0,001	PC ₂ F	3,11 ± 0,08	2,00 ± 0,05	2,30 ± 0,30
	PC ₄ F	4,20 ± 0,10	2,21 ± 0,06	4,50 ± 0,20
	PC ₂ N	2,52 ± 0,05	1,76 ± 0,03	1,20 ± 0,10
	PC ₄ N	2,71 ± 0,05	1,89 ± 0,06	2,13 ± 0,08
0,1	PC ₂ F	3,80 ± 0,10	2,33 ± 0,04	8,00 ± 0,20
	PC ₄ F	4,80 ± 0,20	2,41 ± 0,07	8,50 ± 0,30
	PC ₂ N	2,95 ± 0,06	2,00 ± 0,08	5,60 ± 0,30
	PC ₄ N	3,69 ± 0,08	2,18 ± 0,07	7,40 ± 0,30

En la Tabla 4 se observa que para los polielectrolitos de un mismo peso molecular que contienen grupos alquilo etilo o butilo (C₂ o C₄), la cantidad adsorbida en el plateau, es mayor para los polielectrolitos que contienen grupos fenilo en su cadena lateral, que para los que contienen grupos naftilo. Esto se debe al mayor impedimento estérico del grupo naftilo, lo que disminuye la cantidad adsorbida. Los polielectrolitos con grupo

espaciador butilo (C_4) tienden a alcanzar un valor mayor de Γ_{plateau} que su contraparte con grupo espaciador etilo (C_2). El grupo espaciador butilo, le confiere una mayor flexibilidad a los grupos laterales, facilitando el reordenamiento molecular una vez adsorbidos sobre la superficie, de tal manera que se reducen las repulsiones estéricas, permitiendo una mayor cantidad adsorbida. Por otro lado, no se observa una dependencia clara en la cantidad adsorbida con respecto al peso molecular de los polielectrolitos. La Tabla 4 muestra que los valores mayores de Γ_{plateau} se obtienen para los polielectrolitos de mayor peso molecular ($1,35 \times 10^5$ g/mol) en una alta concentración de sal de la disolución.

Las isotermas de adsorción fueron ajustadas con el modelo de Langmuir, obteniendo los valores de las constantes de adsorción, k_{ads} , para cada polielectrolitos adsorbidos. Los valores de k_{ads} encontrados para cada polielectrolito fueron $0,48 \times 10^5$ L/mol, $150,0 \times 10^5$ L/mol y $405,0 \times 10^5$ L/mol para los polielectrolitos de $M_v = 1,6 \times 10^3$, $5,0 \times 10^4$ y $1,35 \times 10^5$ g/mol, respectivamente. Estos valores muestran que la afinidad de los polielectrolitos con la superficie aumenta notablemente con el aumento del peso molecular. Este efecto podría ser consecuencia de la

ganancia entrópica asociada a la liberación de los iones sodio durante el proceso de adsorción y/o a un proceso cooperativo, donde la adsorción de una cadena favorece la adsorción de otra, comportamiento similar al encontrado en proteínas. Como se mencionó anteriormente, a pH 4, la superficie amino-terminal está parcialmente protonada ($pK_{3,7}$) y los grupos carboxilatos presentes en los polielectrolitos ($pK_a \sim 4,9$) se encuentran parcialmente desprotonados. Así, hay grupos carboxílicos desprotonados y protonados, los cuales se espera que interactúen con la superficie amino-terminal mediante interacciones electrostáticas y puentes de hidrógeno, respectivamente. Sin embargo, las interacciones hidrofóbicas entre los grupo aril-alquilo de la cadena lateral de los polielectrolitos, tienden a aumentar la estabilidad de las capa adsorbidas. Lo anterior está de acuerdo con lo propuesto por Song y col. [5] quienes estudiaron la adsorción de poli (acrilamida-co-ácido acrílico) con diferentes porcentajes de hidrofobicidad, sobre una superficie amino-terminal. En este estudio se estableció que el proceso de adsorción de este tipo de sistemas está gobernado por el balance entre las interacciones electrostáticas, puentes de hidrógeno e interacciones hidrofóbicas. Similar comportamiento se ha

encontrado recientemente para la adsorción de sales de bromuro de poli (4-vinilpiridina)N-alquil cuaternizada (QPVP), conteniendo cadenas laterales alifáticas sobre superficies de silicon wafers [16].

Con el propósito de corroborar que el proceso de adsorción de los copolímeros modificados con grupos arilalquilo, está gobernado principalmente por interacciones hidrofóbicas, se realizó la adsorción de PC₂F, PC₄F, PC₂N y PC₄N (Mv 5,00 x 10⁴ g/mol) desde soluciones acuosas de NaCl 0,001 mol/L y 0,1 mol/L a pH 4, sobre una superficie de silicon wafer hidrofóbica modificada con trimetilclorosilano (TMCS) y se comparó con lo obtenido para la superficie hidrofílica (APS) (Figura 37).

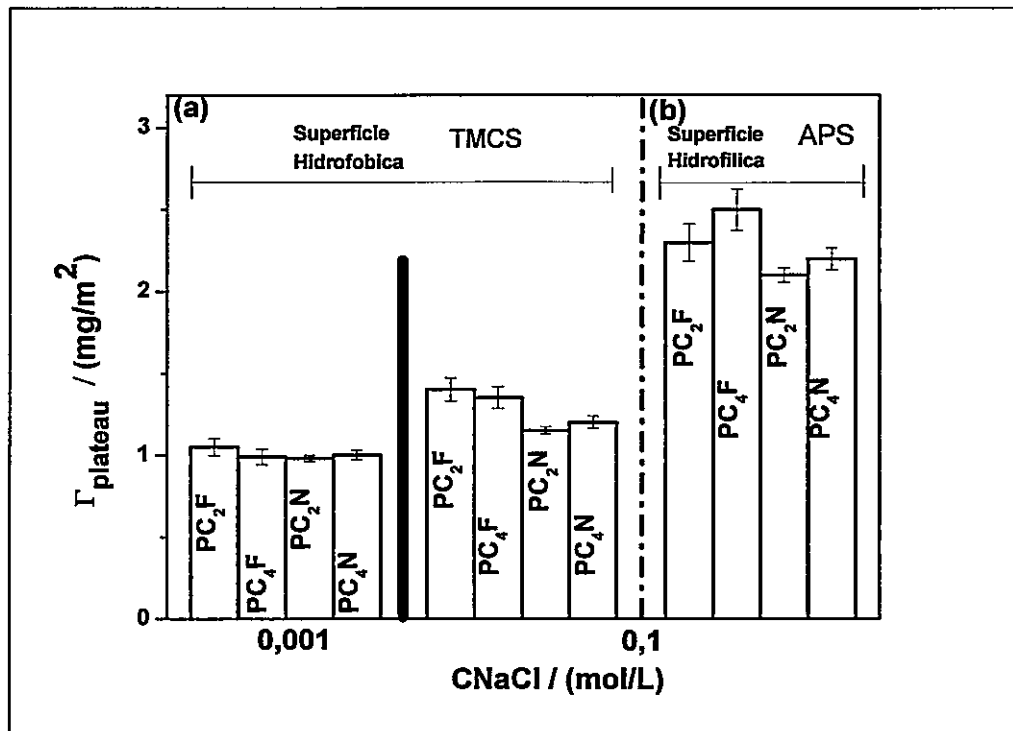


Figura 37: Valores de Γ_{plateau} obtenidos para los polielectrolitos conteniendo el grupo lateral aril-alquilo (M_v $5,00 \times 10^4$ g/mol) sobre (a) superficie hidrofóbica (TMCS) en 0,001 mol/L y en 0,1 mol/L de NaCl y (b) superficie hidrofílica (APS) en 0,1 mol/L de NaCl.

Los datos de la Figura 37 muestran que el Γ_{plateau} en NaCl 0,1 mol/L sobre la superficie metil-terminal (TMCS), disminuye aproximadamente en un 50% con respecto a los valores de Γ_{plateau} obtenidos sobre la superficie amino-terminal (APS). A baja concentración de sal de la solución, los valores de Γ_{plateau} fueron similares, independientemente que la superficie sea hidrofílica o hidrofóbica. Estos resultados evidencian el hecho de que las interacciones hidrofóbicas, contribuyen significativamente a la adsorción de los polielectrolitos modificados hidrofóbicamente con grupos aril-alquilo sobre superficies hidrofóbicas. Un comportamiento similar fue observado por Poncet y col. [10] quienes encontraron que poli(acrilatos) modificados hidrofóbicamente con grupos alquilo de diferente peso molecular, se adsorben sobre superficies de silicon wafers modificadas hidrofóbicamente, a diferencia de los poli(acrilatos) no modificados los cuales no se adsorben sobre tales superficies. Además, es importante hacer notar, que los polielectrolitos derivados del P(MA-*alt*-St) sin grupo espaciador alquilo, no se adsorben sobre superficies de silicon wafers modificadas hidrofóbicamente. Este hecho evidencia que el grupo espaciador alquilo presente en la cadena lateral de los polielectrolitos, favorece las

interacciones hidrofóbicas entre éstos y la superficie amino-terminal.

3.3 Caracterización de las capas de los polielectrolitos modificados hidrofóbicamente adsorbidas sobre superficies de silicon wafers modificadas.

3.3.1 Polielectrolitos modificados con grupos arilo, (PF, PN).

La Figura 38 muestra las imágenes topográficas obtenidas para las capas de PF y PN ($1,6 \times 10^3$ g/mol) adsorbidas desde una solución acuosa ($C = 1,0$ g/L) en NaCl 0,001 y 0,1 mol/L a pH 4, sobre la superficie amino-terminal.

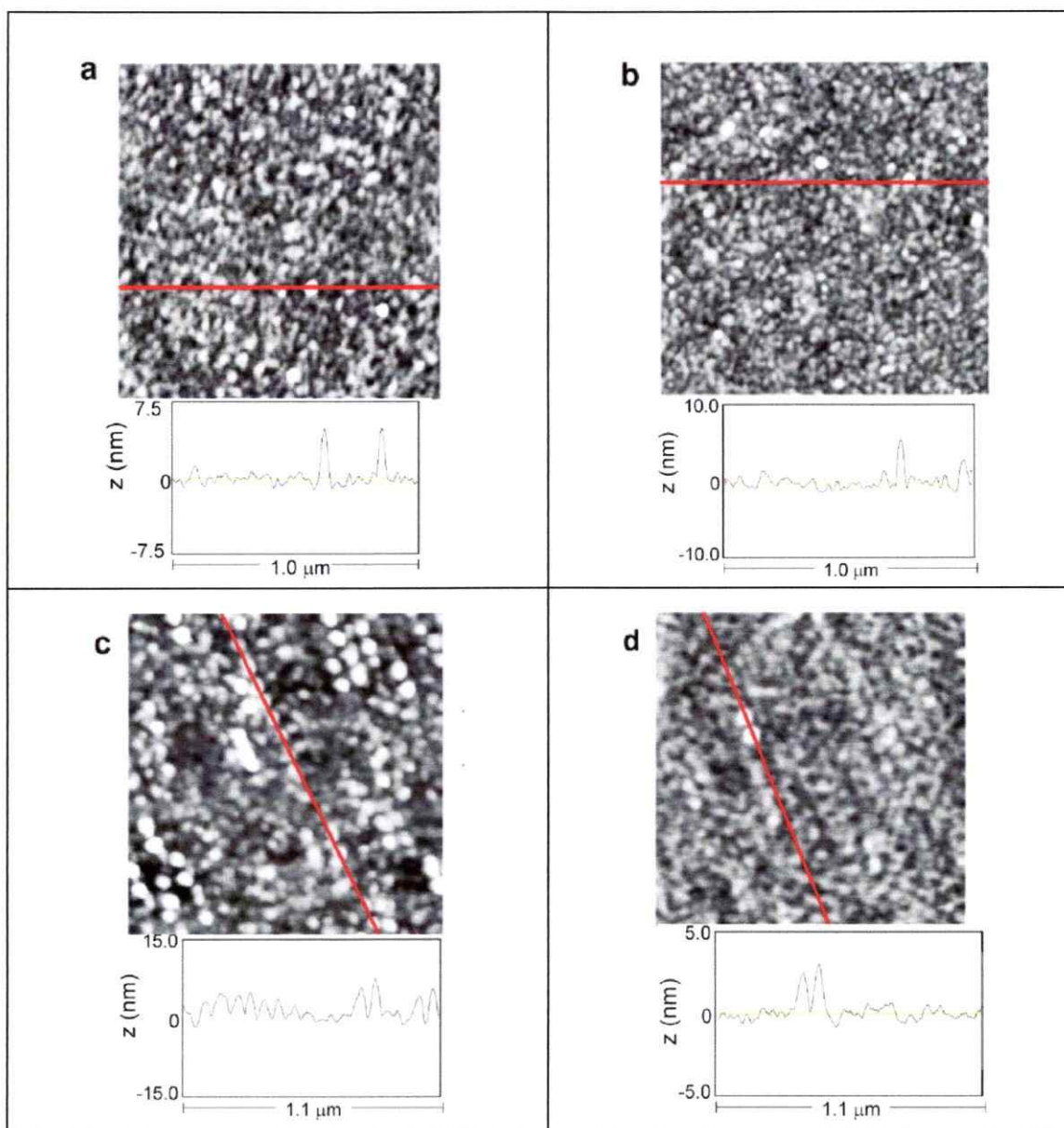


Figura 38: Imágenes de AFM obtenidas para (a) PN en 0,001 mol/L NaCl, $z = 5$ nm, $rms = 0,6 \pm 0,1$ nm; (b) PN en 0,1 mol/L NaCl, $z = 8$ nm, $rms = 0,6 \pm 0,1$ nm; (c) PF en 0,001 mol/L NaCl, $z = 20$ nm, $rms = 2,2 \pm 0,3$ nm; (d) PF en 0,1 mol/L NaCl, $z = 6$ nm, $rms = 0,4 \pm 0,1$ nm. M_v $1,6 \times 10^3$ g/mol. Todas las imágenes corresponden a un área escaneada de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.

En las imágenes de AFM se observa que las cadenas poliméricas de PF y PN, se encuentran densamente empaquetadas. Los valores promedio de rugosidad (rms) calculados para PN no varían con la concentración de sal de la disolución, lo que se relaciona con el comportamiento de adsorción descrito en la Figura 36. Sin embargo, los valores de rms calculados para PF, varían con la concentración de sal de la solución. Se observa que el PF en NaCl 0,1 mol/L, forma una capa lisa y finamente estructurada ($\text{rms} = 0,4 \pm 0,1 \text{ nm}$), mientras que el PF en NaCl 0,001 mol/L, forma una capa más rugosa ($\text{rms} = 2,2 \pm 0,3 \text{ nm}$) (Figura 38 c y d).

La Figura 39 muestra las imágenes de AFM de PN de M_v $1,25 \times 10^5 \text{ g/mol}$, obtenidas desde disolución acuosa de NaCl 0,001 mol/L y 0,1 mol/L.

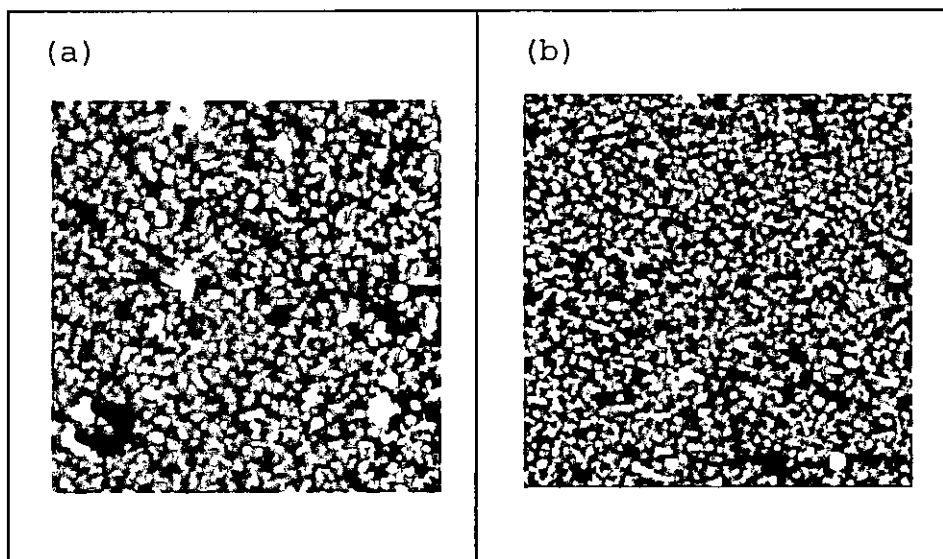


Figura 39: Imágenes topográficas de AFM obtenidas para PN de M_v $1,25 \times 10^5$ g/mol en (a) 0,001 mol/L NaCl, $z = 20$ nm, $rms = 1,5 \pm 0,4$ nm; (b) 0,1 mol/L NaCl, $z = 10$ nm, $rms = 0,9 \pm 0,4$ nm. Las imágenes corresponden a un área escaneada de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$.

Los valores de rms para PN de M_v $1,25 \times 10^5$ g/mol en NaCl 0,001 mol/L y 0,1 mol/L corresponden a $1,5 \pm 0,4$ nm y $0,9 \pm 0,4$ nm, respectivamente, indicando que la rugosidad de la superficie disminuye al aumentar la concentración de sal de la disolución, esta diferencia es pequeña y se corrobora con los valores de ángulo de contacto de histéresis mostrados en la Tabla 5.

Tabla 5: Ángulo de contacto de avance (θ_a), ángulo de contacto de retroceso (θ_r), ángulo de contacto de histéresis ($\Delta\theta$) para PF16, PF1250, PN16 y PN1250 adsorbidos sobre superficies amino-terminales en 0,001 mol/L y 0,1 mol/L de NaCl.

$C_{NaCl}/(\text{mol/L})$	Polielectrolito	$\theta_a/(\text{°})$	$\theta_r/(\text{°})$	$\Delta\theta / (\text{°})$
0,001	PF16	68 ± 2	36 ± 2	32 ± 2
	PF1250	51 ± 3	30 ± 2	21 ± 3
	PN16	46 ± 3	26 ± 3	20 ± 3
	PN1250	74 ± 2	39 ± 2	35 ± 2
0,1	PF16	58 ± 2	37 ± 3	21 ± 2
	PF1250	60 ± 3	36 ± 2	24 ± 3
	PN16	61 ± 3	36 ± 3	25 ± 3
	PN1250	62 ± 2	30 ± 4	32 ± 2

$$\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$$

Los valores de los ángulos de contacto de avance (θ_a), de retroceso (θ_r) y de histéresis ($\Delta\theta$) muestran que para las capas de PF y PN adsorbidas sobre una superficie amino-terminal desde NaCl 0,001 mol/L y 0,1 mol/L a pH 4, son en general, independientes de la concentración de sal, el peso molecular y el grupo lateral de los polielectrolitos modificados con grupos arilo. Los valores de θ_a muestran que la hidrofobicidad de las capas adsorbidas aumenta en comparación con el valor de θ_a encontrado para la monocapa de APS ($\theta_a = 22^\circ$). Por otro lado, se observa que a alta concentración de sal de la disolución, los valores de θ_a no varían significativamente con el grupo arilo presente en la cadena lateral de los polielectrolitos, probablemente después de efectuado el secado de las placas con N_2 , algunos grupos hidrofóbicos (fenilo o naftilo) tienden a quedar expuestos hacia el aire, lo que contribuye a la hidrofobicidad de las superficies. Los valores de θ_a de las capas de PN adsorbidas sobre una superficie amino-terminal, a baja concentración de sal, se encuentran en un rango entre $46 \pm 3^\circ$ y $74 \pm 2^\circ$ para PN ($M_v 1,6 \times 10^3$ g/mol) y PN ($M_v 1,25 \times 10^5$ g/mol), respectivamente. Esta diferencia entre los valores de θ_a puede ser explicada debido a que los polielectrolitos de mayor peso molecular, tienen una

conformación ovillada más flexible que los de menor peso molecular, por lo que exponen sus grupos hidrofóbicos hacia el aire, lo que aumenta la hidrofobicidad de sus capas. Por otra parte, los valores de θ_a para las capas de PF adsorbidas, se encuentran entre 51 ± 3 y 68 ± 2 , para PF (M_v $1,6 \times 10^3$ g/mol) y PF (M_v $1,25 \times 10^5$ g/mol), respectivamente. Esta diferencia entre los valores de θ_a respecto al peso molecular, es menor a la encontrada para PN y podría ser explicada, debido a que algunos grupos carboxílicos quedan expuestos hacia el aire, lo que contribuye a la hidrofiliidad de las superficies. De este modo, las capas de los polielectrolitos adsorbidas presentan regiones hidrofílicas e hidrofóbicas, es decir, presentan una heterogeneidad química en las capas adsorbidas, lo que se refleja en los altos valores de histéresis encontrados (Tabla 5). Por otro lado, independientemente de la concentración de sal de la solución, los valores de histéresis encontrados para las capas de los polielectrolitos adsorbidas sobre superficies amino-terminal, son mayores que el encontrado para la monocapa de APS. Este resultado estaría indicando que las capas de los polielectrolitos adsorbidas son más rugosas que la monocapa de APS.

3.3.2 Polielectrolitos modificados con grupos aril- alquilo, (PC_nF, PC_nN).

La Figura 40 muestra las imágenes de AFM correspondientes a las capas de PC₄N y PC₄F adsorbidas sobre una superficie amino-terminal.

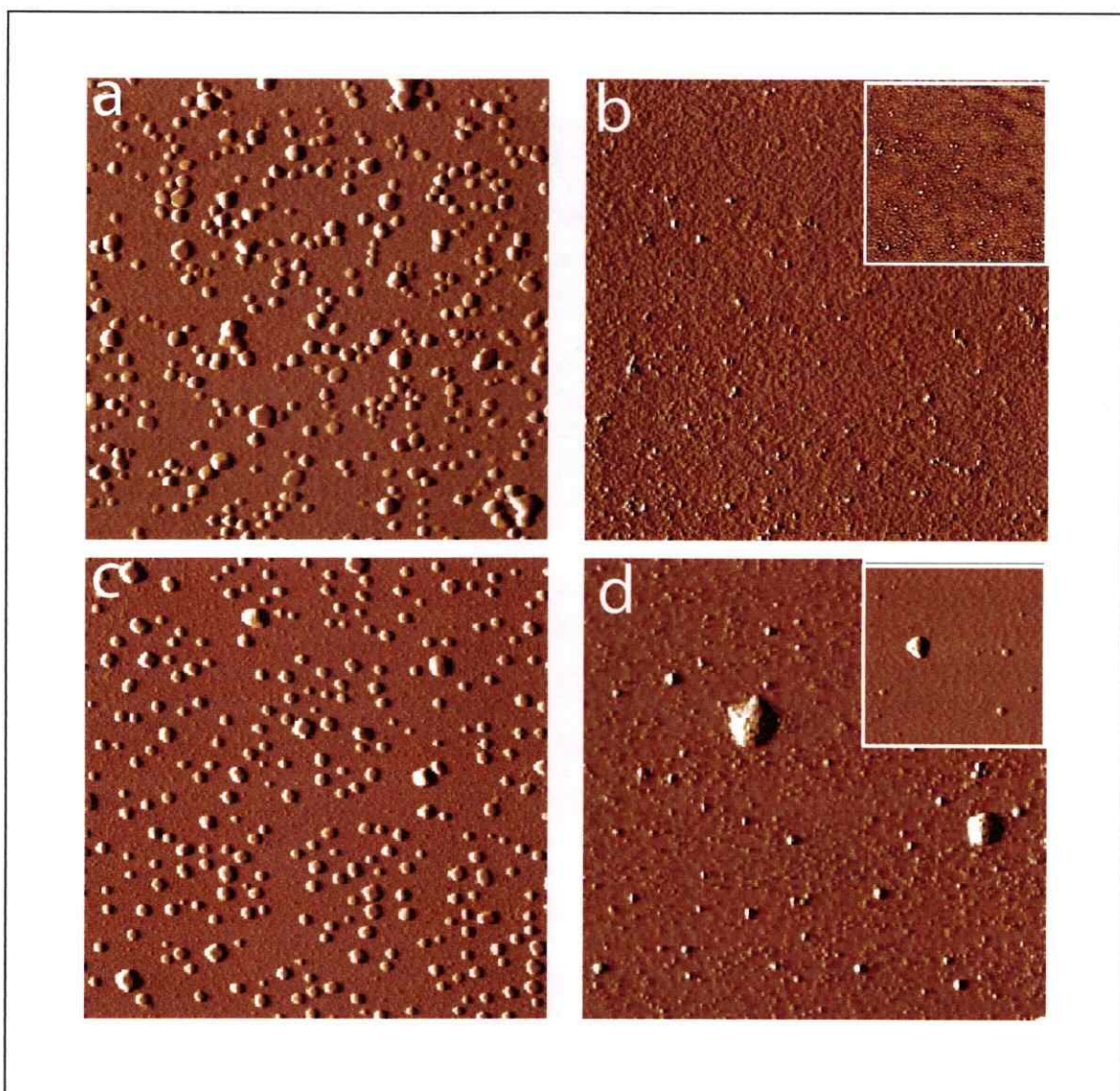


Figura 40: Imágenes de AFM ($3\mu\text{m} \times 3\mu\text{m}$). (a) PC_4N en $0,1$ mol/L de NaCl , $\text{rms} = 12,7\text{nm}$; (b) PC_4N en $0,001$ mol/L de NaCl , $\text{rms} = 0,9\text{nm}$; (c) PC_4F en $0,1$ mol/L de NaCl , $\text{rms} = 11,2$ nm; (d) PC_4F en $0,001$ mol/L de NaCl , $\text{rms} = 1,0$ nm. El área de las imágenes insertadas corresponde $1,5\mu\text{m} \times 1,5\mu\text{m}$. La concentración de polielectrolito en NaCl es $C = 1,0$ g/L.

En general, se observa la formación de agregados poliméricos y regiones libres. El tamaño y la cantidad de estos agregados, dependen de la concentración de sal de la disolución. Al aumentar la concentración de sal de la disolución, PC₄N (Figura 40a) y PC₄F (Figura 40c), forman agregados densamente empaquetados los que están distribuidos heterogéneamente sobre la superficie, lo que aumenta la rugosidad de las superficies, como muestran los valores de rms de la Figura 40. Las imágenes de AFM insertadas en la Figura 40 muestran un buen contraste de fase entre estas estructuras superficiales. Esto está de acuerdo con los datos de la Tabla 4, donde la cantidad de polielectrolito adsorbida aumenta con el aumento de la concentración de sal de la disolución. La dependencia entre los agregados y la concentración de sal de la disolución, se basa principalmente en las interacciones hidrofóbicas presentes entre los polielectrolitos y la superficie amino-terminal (superficie hidrofílica). Samoshina y col. [48] encontraron un comportamiento similar para la adsorción de dos polielectrolitos anfifílicos catiónicos, cloruro de trietil(vinilbencilo) amonio y cloruro de dimetil dodecil(vinilbencilo) amonio, conteniendo diferentes grupos dodecilos de carácter hidrofóbico, sobre una superficie de

sílice. Ellos encontraron que las superficies modificadas con estos polielectrolitos, mostraban la formación de agregados poliméricos distribuidos heterogéneamente sobre la superficie, formando dominios poliméricos de gran tamaño. Por otro lado, se realizó la caracterización de las capas de los polielectrolitos adsorbidas sobre una superficie metil-terminal (hidrofóbica) y se comparó con las capas de los polielectrolitos adsorbidas sobre una superficie amino-terminal (hidrofílica). La Figura 41 a y b muestran las imágenes de AFM de PC₄F ($M_v = 5,00 \times 10^4$ g/mol) adsorbido desde una solución acuosa ($C = 1,0$ g/L, en NaCl 0,1 mol/L) sobre una superficie amino-terminal y sobre una superficie metil-terminal, respectivamente.

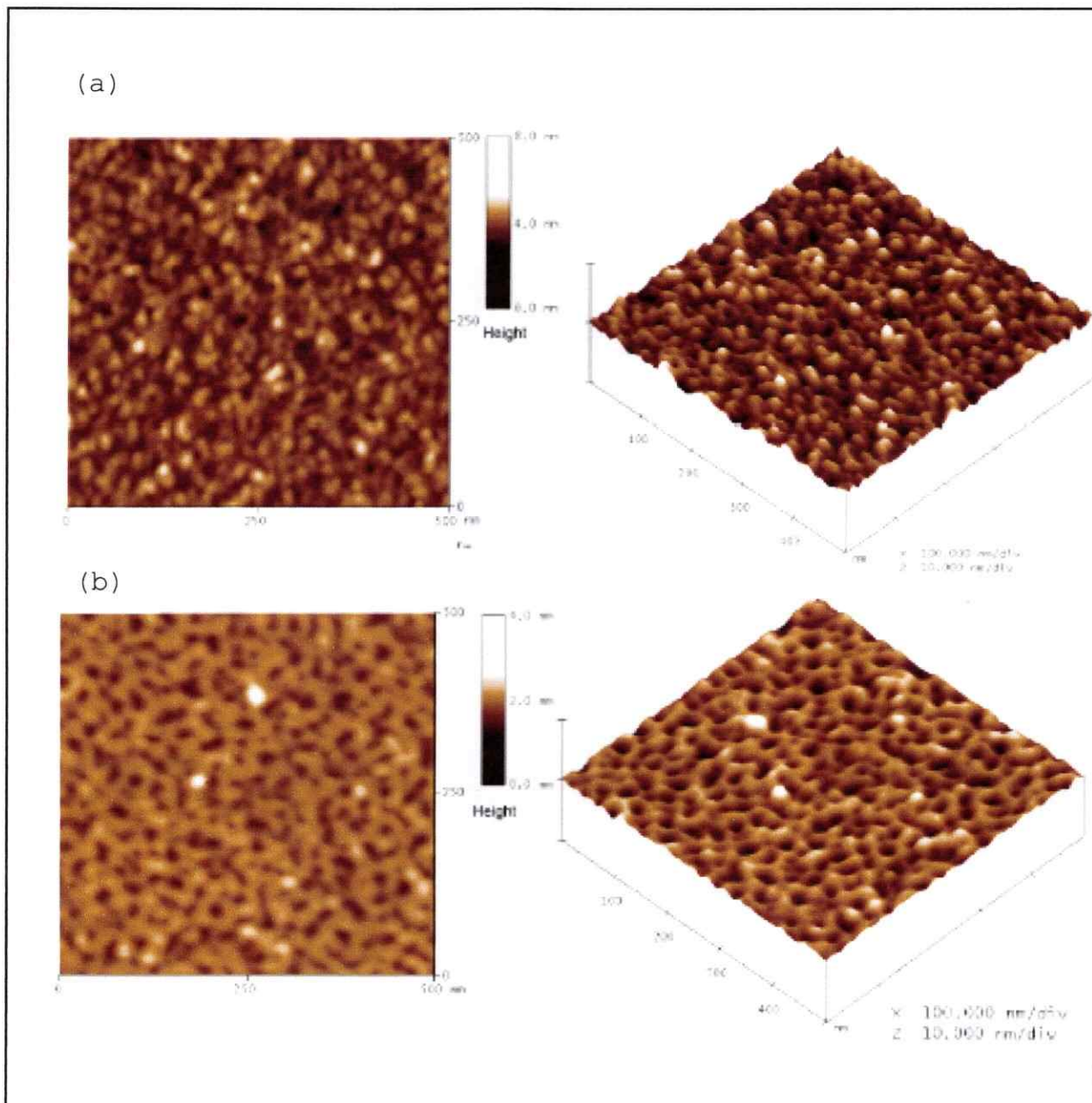


Figura 41: Imágenes topográficas obtenidas por AFM para PC_4F ($C = 1,0$ g/L en $NaCl$ $0,1$ mol/L, M_v $5,0 \times 10^4$ g/mol) sobre (a) superficie hidrofílica, $rms = 0,67$ nm y (b) superficie hidrofóbica, $rms = 0,41$ nm. Todas las imágenes corresponden a una área escaneada de $0,5 \mu m \times 0,5 \mu m$.

En las imágenes de la Figura 41, $0,5 \mu\text{m} \times 0,5 \mu\text{m}$. Las capas sobre las superficies modificadas con APS tienen una estructura empaquetada de tipo globular, probablemente dada por un mecanismo de crecimiento en 3D. Mientras que, las capas de los polielectrolitos adsorbidas sobre las superficies modificadas con TMCS, muestran una estructura más abierta y no globular, probablemente debido a un mecanismo de crecimiento en 2D. Esta diferencia en la morfología de las capas de los polielectrolitos adsorbidas, se puede deber a la naturaleza química de la superficie, la presencia de grupos metilos o amino- terminales conducen a un crecimiento de las capas de polielectrolito adsorbidas en 2D o 3D, respectivamente. Lo anterior está de acuerdo con la Teoría de Escala propuesta por Dobrynin y Rubinstein [2], en la cual las capas de los polielectrolitos se adsorben en dos dimensiones sobre una superficie con una baja densidad de carga. Mientras que, las capas de los polielectrolitos se adsorben en tres dimensiones sobre una superficie con una alta densidad de carga.

Para obtener mayor información sobre las características de las capas de los polielectrolitos adsorbidas, se realizaron mediciones de ángulo de contacto de las capas de PC_2F , PC_4F , PC_2N y PC_4N ($M_v 1,35 \times 10^5 \text{ g/mol}$)

adsorbidas sobre una superficie amino- o metil-terminal. Los valores de θ_a de las capas de los polielectrolitos adsorbidas sobre una superficie amino-terminal se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6: Ángulo de contacto de avance [θ_a], de retroceso [θ_r] y de histéresis [$\Delta\theta$] de PC₂F, PC₄F, PC₂N y PC₄N (M_v 1,35 x 10⁵ g/mol, $C = 0,6$ g/L), adsorbidos sobre la superficie hidrofílica (APS) en 0,001 mol/L y 0,1 mol/L de NaCl.

$C_{NaCl}/(mol/L)$	Polielectrolito	$\theta_a /(^{\circ})$	$\theta_r /(^{\circ})$	$\Delta\theta /(^{\circ})$
0,001	PC ₂ F	73±4	46±2	27±3
	PC ₄ F	72±4	42±4	30±4
	PC ₂ N	71±3	43±3	28±3
	PC ₄ N	69±2	41±3	28±3
0,1	PC ₂ F	70±3	39±3	31±3
	PC ₄ F	67±3	40±2	27±3
	PC ₂ N	65±2	40±3	25±3
	PC ₄ N	63±4	38±4	25±4

$$\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$$

Los valores de θ_a mostrados en la Tabla 6 se encuentran entre $73 \pm 4^{\circ}$ y $69 \pm 2^{\circ}$ a baja concentración de sal de la solución y entre $70 \pm 3^{\circ}$ y $63 \pm 4^{\circ}$ en una alta concentración de sal de la disolución. Estos valores muestran que la hidrofobicidad de las capas de los

polielectrolitos adsorbidas sobre una superficie amino-terminal, aumenta con respecto a la monocapa de APS ($\theta_a = 22^\circ$). Por otra parte, los valores de θ_a para las capas de los polielectrolitos adsorbidas sobre la superficie de silicon wafers modificada hidrofóbicamente con TMCS, muestran una pequeña diferencia con respecto al valor de ángulo de contacto de avance obtenido para la monocapa de TMCS ($\theta_a = 73^\circ$). Los valores varían entre $68 \pm 4^\circ$ y $65 \pm 3^\circ$ a baja concentración de sal y entre $69 \pm 4^\circ$ y $62 \pm 3^\circ$ a alta concentración. Además, estos valores son similares a los obtenidos sobre una superficie hidrofílica. De este modo, las capas de los polielectrolitos adsorbidas sobre las superficies de silicon wafers modificadas, exponen algunos de los grupos hidrofóbicos alquil-arilo y grupos carboxilatos hacia el aire, por lo que estas capas presentan una alta heterogeneidad química, lo que se refleja en los altos valores de histéresis ($\Delta\theta$) mostrados en la Tabla 6. Finalmente, los valores de θ_a de las capas de los copolímeros modificados con grupos aril-alquilo adsorbidas sobre una superficie amino-terminal, son ligeramente mayores que los valores de θ_a obtenidos para las capas de los copolímeros modificados con grupos arilo, debido a que presencia del grupo espaciador alquilo le

confiere mayor hidrofobicidad a las superficies modificadas.

3.4 Experimentos de desorción.

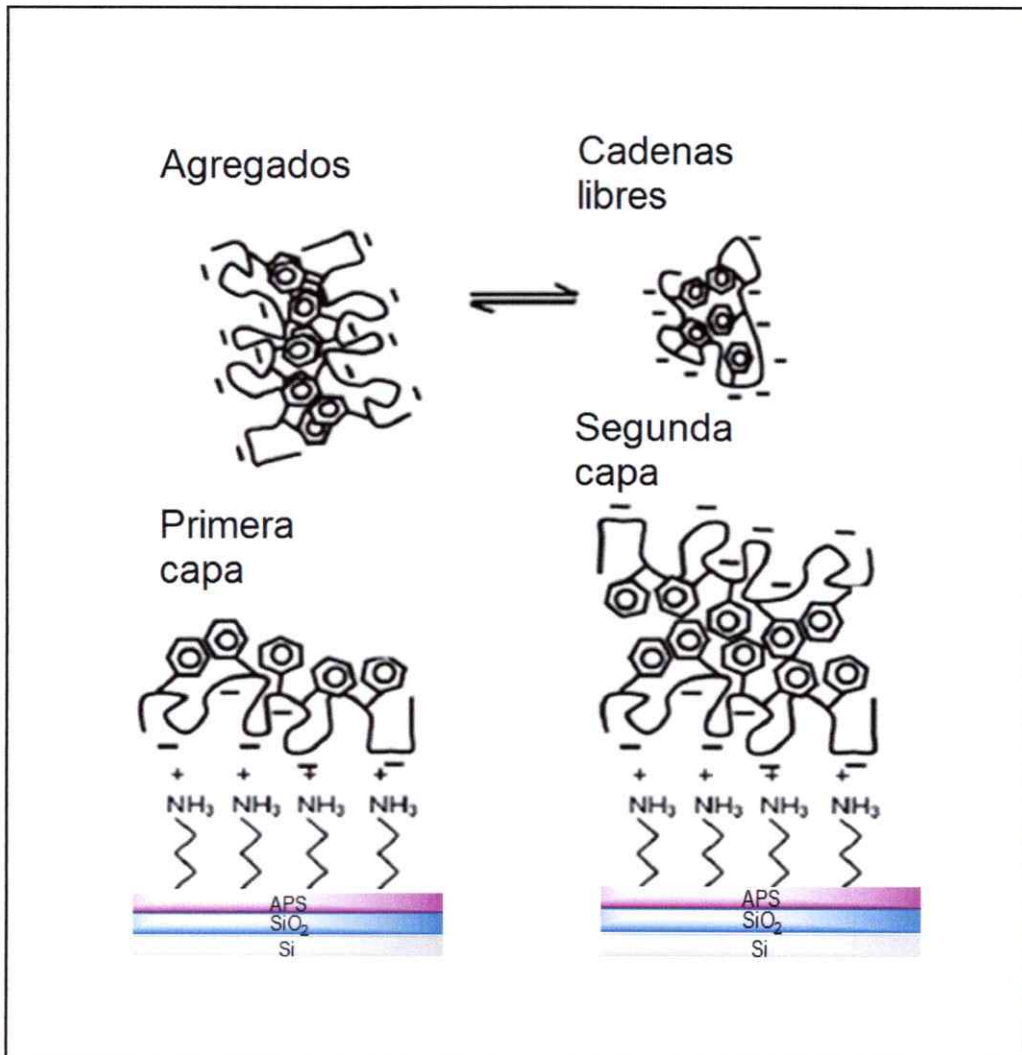
Se realizaron experimentos de desorción para investigar la estabilidad de las cadenas de los polielectrolitos adsorbidas sobre las superficies amino-terminales. Para esto, se adsorbieron los polielectrolitos con la concentración en el plateau de adsorción, ($C = 1,0$ g/L) y desde soluciones con ambos valores de fuerza iónica. Estas placas fueron sumergidas en agua o en una disolución de NaCl y su espesor se monitoreo mediante elipsometría. En el caso de los polielectrolitos modificados con grupos arilo, luego de 72 horas, no se observó ningún cambio en el espesor de las capas adsorbidas. Esto significa que la interacción entre la superficie y las cadenas de los polielectrolitos son estables y la adsorción es cuasi-reversible. En el caso de los polielectrolitos modificados con grupos aril-alquilo, luego de 24 horas, se observó que la cantidad de polielectrolito adsorbida disminuye en $\sim 30 \pm 5$ %. Estos resultados muestran que los polielectrolitos

modificados con grupos aril-alquilo, se adsorben reversiblemente sobre superficies amino-terminales.

3.5 Modelos propuestos para la adsorción de los polielectrolitos anfifílicos modificados hidrofóbicamente sobre superficies modificadas con grupos amino-terminales.

Los resultados discutidos anteriormente permiten proponer un modelo para describir el comportamiento de adsorción de los polielectrolitos estudiados. Así, para la adsorción de polielectrolitos modificados con grupos arilo, los altos valores de Γ_{plateau} mostrados en la Figura 36, no pueden ser atribuidos sólo a la adsorción de una monocapa de polielectrolito. De este modo, dos mecanismos podrían explicar este comportamiento: (i) la formación de agregados poliméricos en disolución acuosa, los cuales son adsorbidos sobre la superficie o (ii) la primera capa de polielectrolito adsorbida permite la adsorción de otras cadenas de polielectrolitos mediante un proceso cooperativo. En el Esquema 2 se propone un modelo para describir el comportamiento de adsorción de los polielectrolitos que contienen grupos arilo en su cadena lateral.

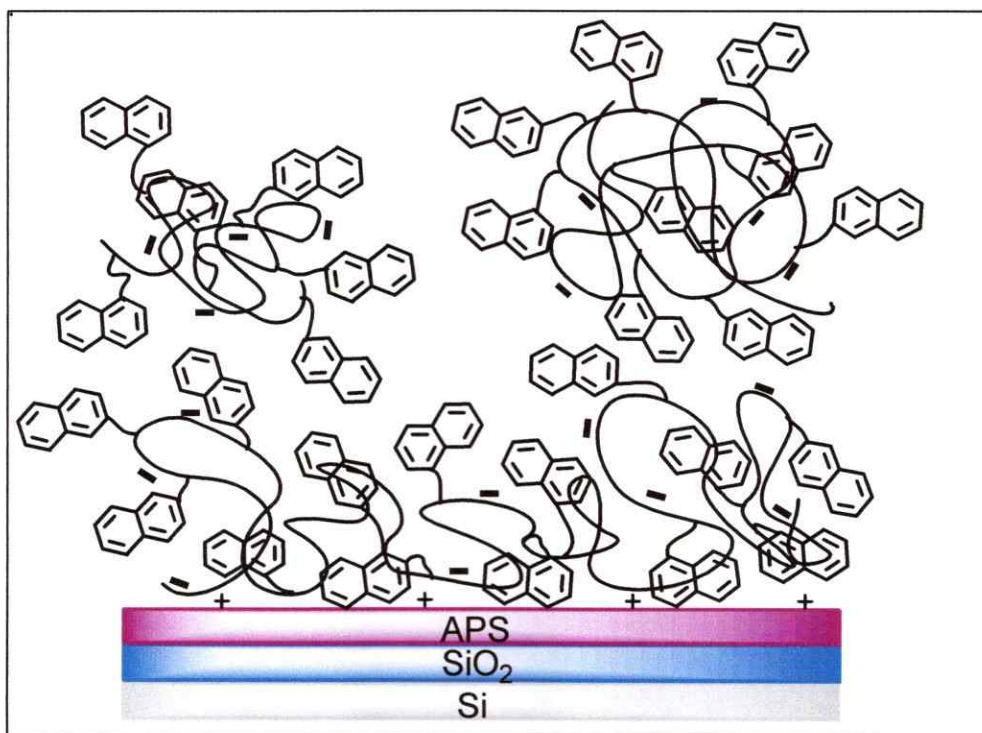
Esquema 2: Modelo propuesto para la adsorción de los polielectrolitos modificados con grupos arilo sobre una superficie amino-terminal.



Como se observa en el Esquema 2, los polielectrolitos forman agregados en disolución acuosa, los cuales están en equilibrio con sus cadenas libres, ambos exponen sus segmentos cargados a la disolución, evitando el contacto de los grupos hidrofóbicos fenilo o naftilo con la fase acuosa. La adsorción de la primera capa de polielectrolito es conducida mediante interacciones electrostáticas entre los grupos carboxilatos de las cadenas libres y las cargas positivas de la superficie amino-terminal. En esta primera capa adsorbida los grupos hidrofóbicos naftilo o fenilo están expuestos hacia la solución. Así, las subsecuentes capas son adsorbidas mediante interacciones hidrofóbicas entre los grupos fenilo o naftilo, ya adsorbidos sobre la superficie y los presentes en las cadenas libres en la disolución. Esta segunda capa adsorbida debería exponer los grupos carboxilatos hacia la disolución, lo que genera repulsiones electrostáticas entre las cadenas poliméricas presentes. Además, es importante señalar, que después del secado de las placas con N_2 , algunos grupos hidrofóbicos podrían quedar expuestos hacia el aire, que también es hidrofóbico. La re-orientación de estos grupos, está de acuerdo con los valores de ángulo de contacto que se muestran en la Tabla 4.

El modelo de adsorción propuesto para los polielectrolitos modificados con grupos aril-alquilo, se muestra en el Esquema 3.

Esquema 3: Modelo propuesto para la adsorción de los polielectrolitos modificados con grupos aril-alquilo sobre una superficie amino-terminal.



Como se señaló anteriormente, los polielectrolitos en disolución acuosa forman agregados que están en equilibrio con sus cadenas libres. No obstante, estos agregados sólo fueron observados en los polielectrolitos que contienen al

grupo naftilo en su cadena lateral. El hecho que las imágenes de AFM, muestren la presencia de agregados tanto para los polielectrolitos que contienen grupos naftilo como para los que contienen grupos fenilo en su cadena lateral, sugiere que la superficie amino-terminal induce el proceso de agregación, lo que se favorece a alta concentración de sal de la solución.

Por otra parte, la flexibilidad que le confiere el grupo espaciador alquilo a las cadenas de los polielectrolitos, permite que tanto las cadenas libres como los agregados, expongan algunos residuos aril-alquilo hacia la disolución. Esto favorece las interacciones no-electrostáticas entre los polielectrolitos y la superficie, permitiendo la adsorción de una primera capa. Esta primera capa de polielectrolito adsorbida, podría atraer otras cadenas libres, siguiendo un proceso cooperativo y generando sitios de nucleación sobre la superficie para el crecimiento de los agregados o para la adsorción de agregados formados en disolución, como se describe en el modelo propuesto en el Esquema 3. Además, a alta concentración de sal de la disolución, se favorece la adsorción de cadenas poliméricas en forma de "loops" y "tail".

3.6 Cinéticas de adsorción.

Para obtener una mayor información del efecto del grupo espaciador en el proceso de adsorción en el tiempo, se realizaron estudios cinéticos de la adsorción de los polielectrolitos modificados con grupos aril-alquilo en disolución acuosa sobre superficies amino terminal. La Figura 42 muestra la dependencia de la cantidad de polielectrolito adsorbida (Γ) con el tiempo ($t^{0,5}$), esta dependencia puede ser descrita en tres etapas.

En la primera etapa, la cantidad adsorbida (Γ) aumenta linealmente con el tiempo como $t^{0,5}$, lo que indica que la adsorción es controlada por la difusión de las cadenas de los polielectrolitos desde el seno de la disolución hacia la superficie. Todas las macromoléculas que arriban a la superficie se adsorben inmediatamente. En la segunda etapa, el aumento de la cantidad adsorbida con $t^{0,5}$ es más lento. Durante esta etapa la superficie se encuentra parcialmente cubierta, así la cantidad adsorbida dependerá de los sitios libres disponibles en la superficie y del reordenamiento de las cadenas poliméricas adsorbidas. La superficie cubierta por las macromoléculas ya adsorbidas, forman una barrera que dificulta la penetración de nuevas cadenas de

polielectrolito a la superficie. Entonces, esta etapa es limitada por la barrera electrostática y estérica formada por los polielectrolitos previamente adsorbidos. Finalmente, la cantidad adsorbida alcanza un plateau, indicando las condiciones de equilibrio, lo cual corresponde a la tercera etapa.

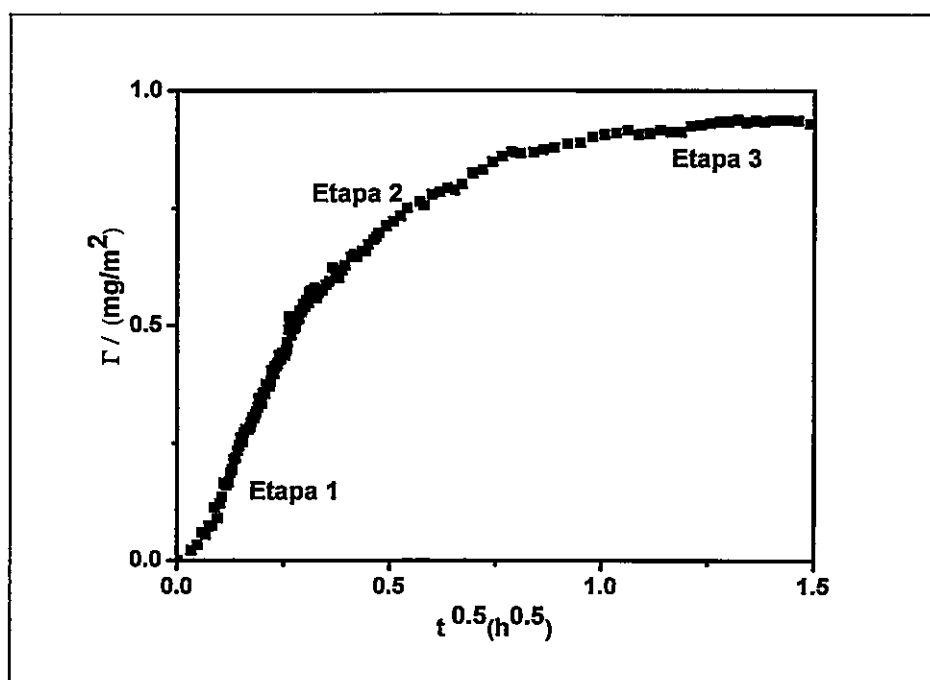


Figura 42. Cinética de adsorción de PC₄N (0,1 mol/L de NaCl) ($C = 0,005$ g/L, $M_v = 1,35 \times 10^5$ g/mol) sobre una superficie amino-terminal a pH 4, $23 \pm 0,5$ °C.

Los valores de los radios hidrodinámicos (R_H) de los polielectrolitos en la disolución, se calcularon asumiendo

que en la etapa inicial del proceso de adsorción, cada macromolécula que llega a la superficie es adsorbida, así el transporte de masa en el tiempo puede ser descrito por la difusión de Fickian, donde el coeficiente de difusión D se calcula aplicando la ecuación 8:

$$\Gamma(t) = (2/\pi^{0,5}) C_{bulk} (Dt)^{0,5} \quad (8)$$

El coeficiente de difusión (D) y el radio hidrodinámico (R_H) se relacionan mediante la ecuación de Stokes-Einstein (Ecuación 9).

$$R_H = kT/6\pi\eta D \quad (9)$$

De la pendiente inicial del gráfico de la Figura 42, se obtuvo para PC₄N ($1,35 \times 10^5$ g/mol) un valor $D \sim 2,9 \times 10^{-7}$ cm²/s. Considerando la viscosidad del solvente como 1,0 mPa·s y el valor de D determinado de la pendiente del gráfico, se obtuvo el valor del radio hidrodinámico, $R_H \sim 7,5$ nm. En la Tabla 7 se muestran los valores de D y R_H determinados para todos los polielectrolitos modificados con grupos aril-alquilo.

Tabla 7: Coeficientes de difusión D y radios hidrodinámicos R_H calculados para PC_2F , PC_4F , PC_2N y PC_4N en 0,001 mol/L y 0,1 mol/L de NaCl ($C = 0,005$ g/l, $M_v = 1,35 \times 10^5$ g/mol).

C_{NaCl} / (mol/L)	Polielectrolito	D / ($cm^2/s \times 10^7$)	R_H / (nm)
0,001	PC_2F	2,4	9,0
	PC_4F	2,8	7,8
	PC_2N	1,5	14,4
	PC_4N	1,7	13,0
0,1	PC_2F	3,9	5,6
	PC_4F	4,0	5,2
	PC_2N	2,5	8,6
	PC_4N	2,9	7,5

Estos valores están de acuerdo con la difusión de una macromolécula individual desde el seno de la disolución hacia la superficie, sin la presencia de agregados poliméricos e indican que las cadenas poliméricas están más compactas al aumentar la concentración de sal de la disolución, debido al efecto de apantallamiento.

3.7 Caracterización de las películas de los polielectrolitos mediante Microscopía de Fuerza de Sonda de Kelvin (KPFM).

Con el fin de comprender mejor las propiedades de las películas delgadas de los polielectrolitos modificados con grupos aril-alquilo, adsorbidas sobre superficies amino-terminales, se determinó simultáneamente el potencial de superficie electrónico y por consiguiente la función de trabajo de estas superficies a escala atómica o molecular y las dimensiones fractales obtenidas de la morfología de la superficie a escala nanométrica. La Figura 43 muestra las imágenes topográficas de las capas de PC₂F adsorbidas sobre la superficie amino-terminal desde solución acuosa de NaCl 0,001 mol/L y 0,1 mol/L.

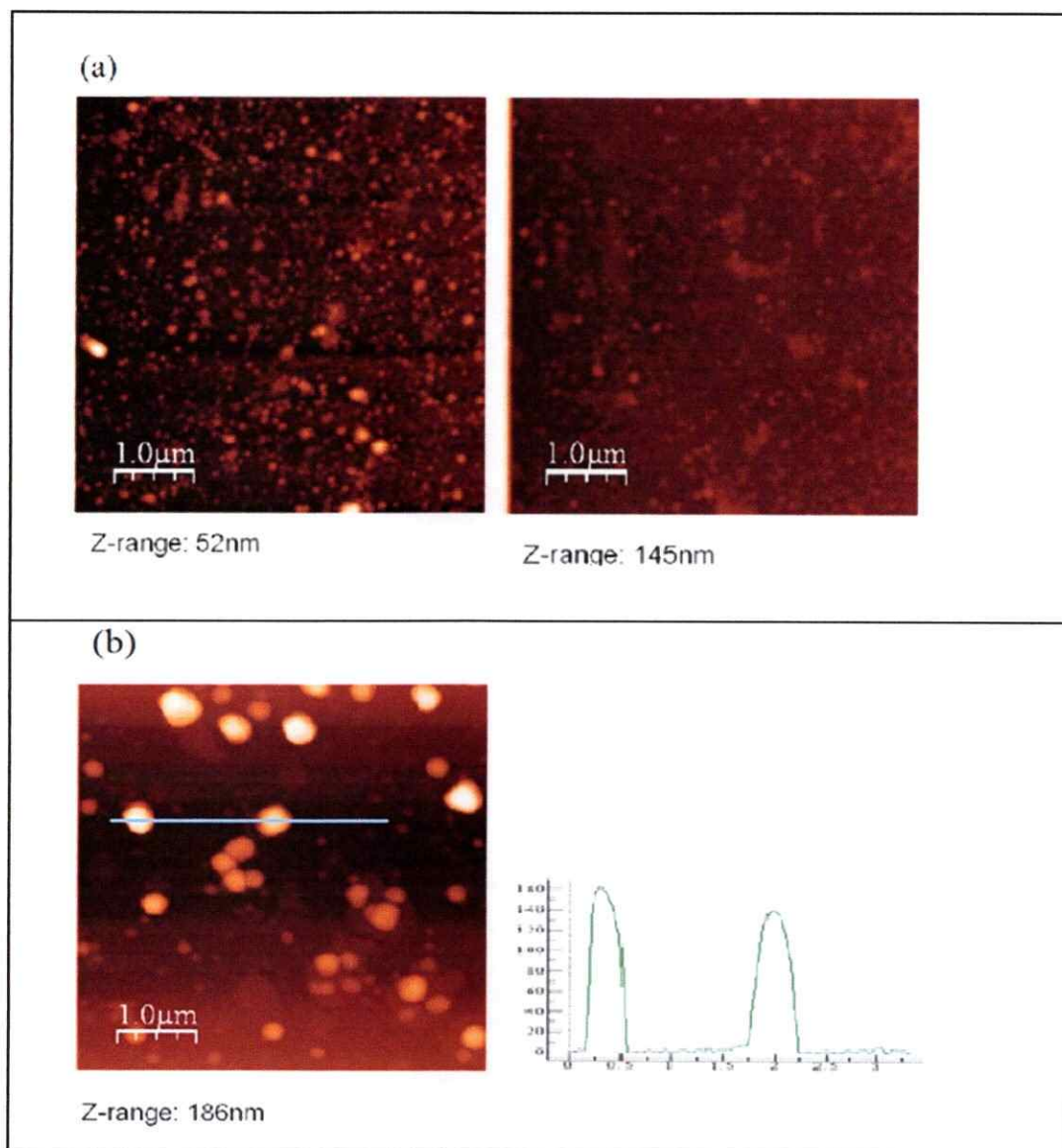


Figura 43. Imágenes topográficas obtenidas por KPFM para la película de PC_2F adsorbida sobre la superficie amino-terminal en NaCl (a) 0,001 mol/L y (b) 0,1 mol/L.

Estos resultados están de acuerdo con los por AFM en el modo de contacto intermitente (*tapping*). Las imágenes muestran agregados poliméricos y regiones libres. Es notoria la influencia de la fuerza iónica en el tamaño y en la cantidad de agregados poliméricos adsorbidos. Estos agregados están densamente empaquetados y distribuidos heterogéneamente sobre la superficie amino-terminal. Se observó un comportamiento similar para las películas de PC₂F, PC₄F, PC₂N y PC₄N.

Por otro lado, la Figura 44 y 45 muestran las imágenes topográficas y la diferencia de potencial de superficie ($\phi_{\text{película}} - \phi_{\text{tip}}$) de las películas de PC₂F y PC₄N, adsorbidas sobre una superficie amino-terminal, desde solución acuosa de NaCl 0,001 mol/L y 0,1 mol/L, respectivamente.

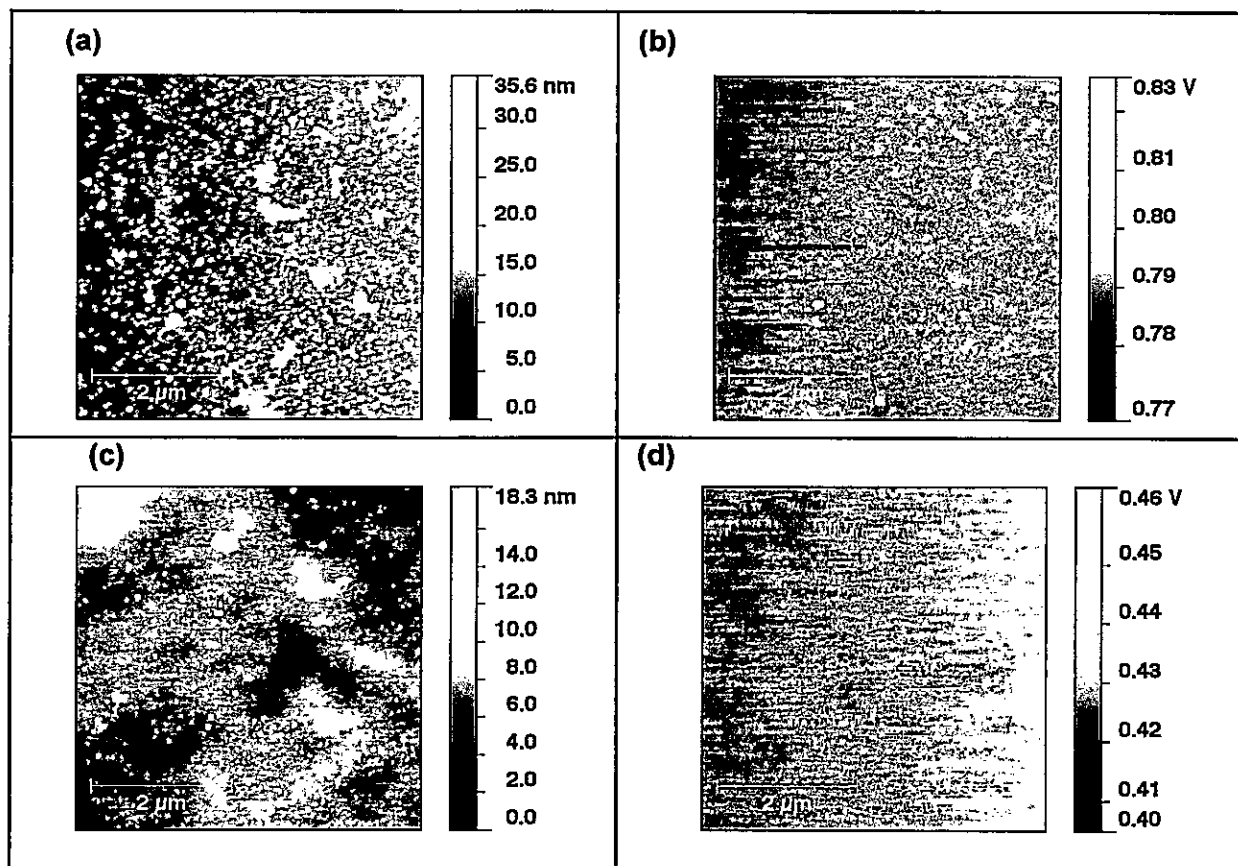


Figura 44: Imágenes topográficas obtenidas mediante KPFM de las películas de (a) PC₂F y (c) PC₄N, la diferencia de potencial de superficie de (b) PC₂F y (d) PC₄N, desde solución de NaCl 0,001 mol/L.

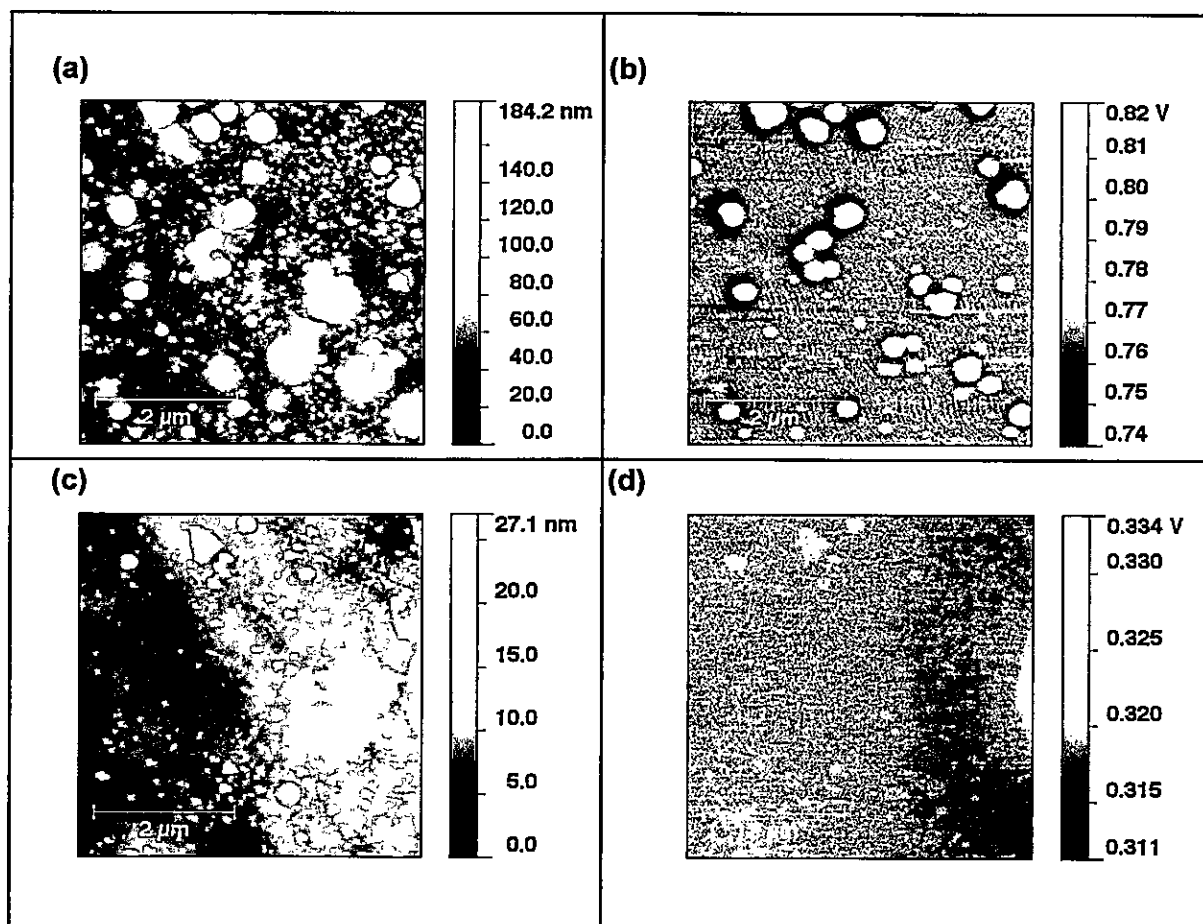


Figura 45: Imágenes topográficas obtenidas mediante KPFM de las películas de (a) PC₂F y (c) PC₄N, la diferencia de potencial de superficie de (b) PC₂F y (d) PC₄N, desde solución de NaCl 0,1 mol/L.

En general, las imágenes muestran que las películas de los polielectrolitos adsorbidas sobre la superficie amino-terminal a diferentes valores de fuerza iónica, presentan una morfología globular (granos). Los valores promedio de tamaño de grano se muestran en la Tabla 8.

Tabla 8: Valores promedio de los tamaños de grano para las películas de los polielectrolitos adsorbidas sobre superficies amino-terminales a diferentes valores de fuerza iónica.

Polielectrolito	Tamaño promedio de grano (nm)	
	0,001 mol/L	0,1 mol/L
	NaCl	NaCl
PC ₂ F	57 ± 6	72 ± 17
PC ₄ F	135 ± 21	112 ± 3
PC ₂ N	113 ± 37	180 ± 102
PC ₄ N	42 ± 3	51 ± 11

Estos valores se determinaron mediante el método incluido en el programa Gwyddion. Este método es un algoritmo para definir el tamaño de las partículas, según el umbral de altura determinado, donde las partículas de altura superior a 15 nm son marcadas. De este modo, se pueden obtener algunos parámetros como el número de granos,

el área promedio de grano y el tamaño promedio de los granos.

Considerando el tamaño de las barras de error de los valores promedio de los tamaños de grano, estos valores son prácticamente constantes al aumentar la concentración de NaCl. Los valores de tamaño de grano de las capas de PC₂F y PC₄N, son < 100 nm, pero las barras de error aumentan ~ 10% a valores mayores que un 20%, respecto del valor promedio. El aumento de la concentración de sal, induce un desorden en la topografía de la superficie debido a la formación de agregados poliméricos de gran tamaño sobre estas superficies. Termodinámicamente, disminuye la entalpía de adsorción $\Delta_{ads}H$ y en este caso, la ganancia entrópica $\Delta_{ads}S$, es la fuerza motriz que conduce el proceso de adsorción de los polielectrolitos sobre las superficies de silicon wafer modificadas. A fuerza iónica alta, la superficie induce el proceso de agregación. Por otro lado, en solución acusa los polielectrolitos forman agregados que están en equilibrio con sus cadenas libres. La sal adicionada apantalla los segmentos cargados del polielectrolito y de la superficie favoreciendo las interacciones hidrofóbicas intra e inter moleculares. De este modo, la adsorción de la primera capa de los polielectrolitos atrae otras cadenas poliméricas

libres, siguiendo un proceso cooperativo que induce el crecimiento de los agregados, o bien los agregados poliméricos formados en solución se adsorben sobre esta superficie.

La Figura 46 muestra las regiones marcadas en la imagen topográfica de la película de PC_2N adsorbida sobre la superficie amino-terminal desde solución de $NaCl$ $0,1$ mol/L.

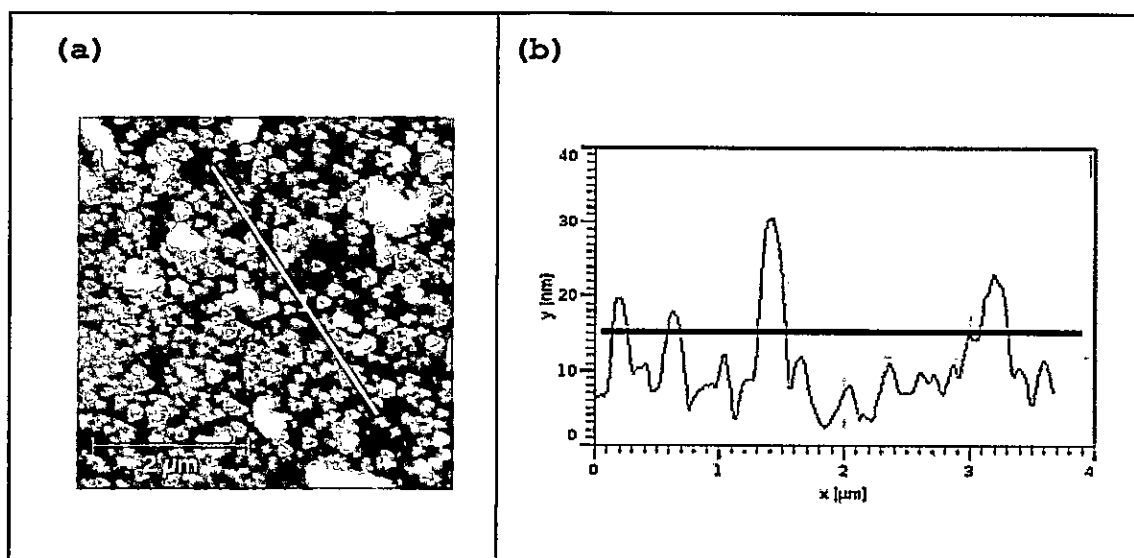


Figure 46: Imagen topográfica obtenida por KPFM para (a) PC_2N en $0,1$ mol/L de $NaCl$, la línea blanca se relaciona con la curva de perfil mostrada en (b), el umbral de la altura se muestra con una línea horizontal(-).

Por otro lado, los valores de rugosidad cuadrática media (rms) obtenidos, se muestran en la Tabla 9. Estos valores indican que la rugosidad de la superficie está determinada principalmente por la fuerza iónica de la solución y no por el grupo lateral del polielectrolito, encontrándose que a mayor fuerza iónica se obtienen valores mayores de rms.

Tabla 9. Rugosidad cuadrática media (rms), potencial de superficie electrónico (ΔV), función de trabajo electrónica (ϕ) y la histéresis de las películas de los polielectrolitos adsorbidas sobre las superficies amino-terminales. La frecuencia de resonancia del tip fue determinado entre 65,69 a 66,15 kHz.

NaCl (mol/L)	Polielectrolito (Mv $1,35 \times 10^5$ g/mol)	rms (nm)	ΔV (volt)	ϕ (eV)	$\Delta\theta$ (°)
0,001	PC ₂ F	3,8 ± 0,5	0,83 ± 0,02	6,37 ± 0,02	27 ± 3
	PC ₄ F	12,7 ± 0,6	0,84 ± 0,01	5,99 ± 0,00	30 ± 4
	PC ₂ N	8,1 ± 5,3	0,57 ± 0,23	5,66 ± 0,35	28 ± 3
	PC ₄ N	3,6 ± 1,4	0,45 ± 0,00	5,40 ± 0,00	28 ± 3
0,1	PC ₂ F	16,3 ± 6,8	0,82 ± 0,03	6,28 ± 0,06	31 ± 3
	PC ₄ F	20,9 ± 5,4	0,20 ± 0,14	5,50 ± 0,01	27 ± 3
	PC ₂ N	18,4 ± 14,6	0,64 ± 0,21	5,80 ± 0,42	25 ± 3
	PC ₄ N	18,8 ± 3,2	0,45 ± 0,00	5,41 ± 0,00	25 ± 4

$$\Delta V_{\text{tip-Au}} = 0,1 \text{ V}, \phi_{\text{tip}} = 5,4 \text{ eV}$$

La Tabla 9 muestra también los valores de la diferencia de potencial de superficie (ΔV) y la función de trabajo (ϕ) de las películas de los polielectrolitos. A fuerza iónica baja, los valores de ϕ se pueden ordenar como $PC_2F > PC_4F > PC_2N > PC_4N$. Sin embargo, a fuerza iónica alta, estos valores, se pueden ordenar como $PC_2F > PC_2N$ y $PC_4F > PC_4N$. La secuencia encontrada para estos valores a fuerza iónica alta, estaría determinada por el carácter hidrofóbico de la cadena lateral, en cambio a fuerza iónica baja este comportamiento estaría determinado por el grupo espaciador contenido en la cadena lateral del polielectrolito. Cada material muestra un comportamiento diferente con respecto a los valores de la función de trabajo y a los valores de rugosidad al aumentar la concentración de sal de la solución. No es clara la correlación entre los valores de la función de trabajo y la topografía de la superficie, lo que estaría determinado por la heterogeneidad química de estas películas, dado los valores de histéresis determinados a partir de los valores ángulo de contacto.

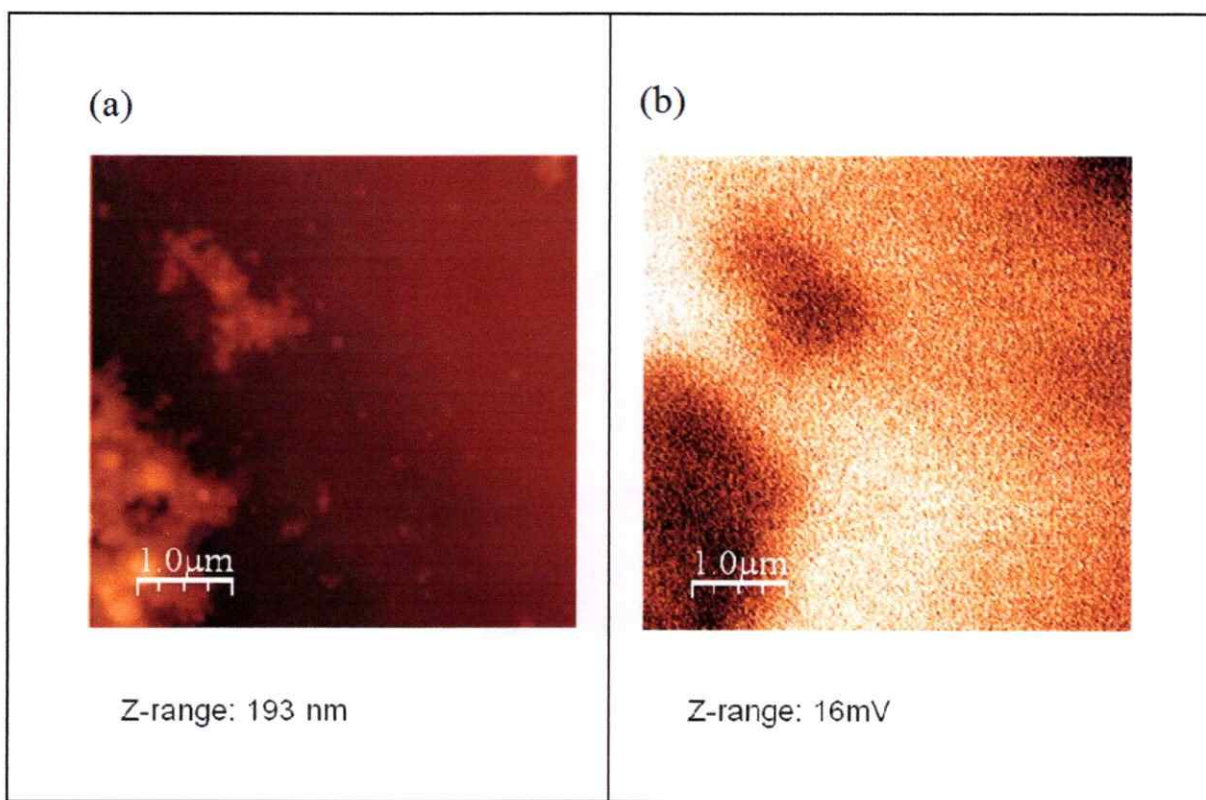


Figura 47. (a) Imagen topográfica y (b) diferencia de potencial de superficie $\phi_{\text{película}} - \phi_{\text{tip}}$ de la película de PC_2N en NaCl 0,1 mol/L.

Considerando el desorden que presentan estas películas poliméricas, (Figura 47), varios estudios han demostrado que la compleja morfología que presentan estas películas delgadas, se debe a su naturaleza fractal. Así, estas películas se pueden caracterizar cuantitativamente mediante sus dimensiones fractales (D_f) [98-101]. Películas delgadas

preparadas a partir de diferentes procedimientos, se pueden analizar de acuerdo a sus dimensiones fractales. Si los valores de las dimensiones fractales se encuentran entre 2 y 3, las películas se caracterizan por ser auto-afines [102, 103]. Varios métodos se utilizan para realizar el análisis de las dimensiones fractales, entre ellos, el método de conteo de cubo "cube counting method" [104], el método de triangulación "triangulation method" [105], el método de varianza "variance method" y el método de espectro de fuerza "power spectrum method" [106]. El análisis de las dimensiones fractales de las películas de los polielectrolitos, se realizó con el método "cube counting method" incluido en el programa Gwyddion utilizado en el análisis de las imágenes de KPFM [107]. Los valores de las dimensiones fractales de las películas de los polielectrolitos adsorbidas sobre las superficies amino-terminales desde NaCl de 0,001 mol/L y 0,1 mol/L, se obtuvieron directamente de la pendiente de los gráficos de $\log(N(l))$ versus $\log(1/l)$ mostrados en la Figura 48, donde $N(l)$ es el número de todos los cubos contenidos al menos en un pixel de la imagen topográfica y l es el tamaño del cubo. Los valores de D_f se encuentran en un rango entre 2 y

3, lo cual indica que el comportamiento fractal de estas películas corresponde a superficies auto-afines.

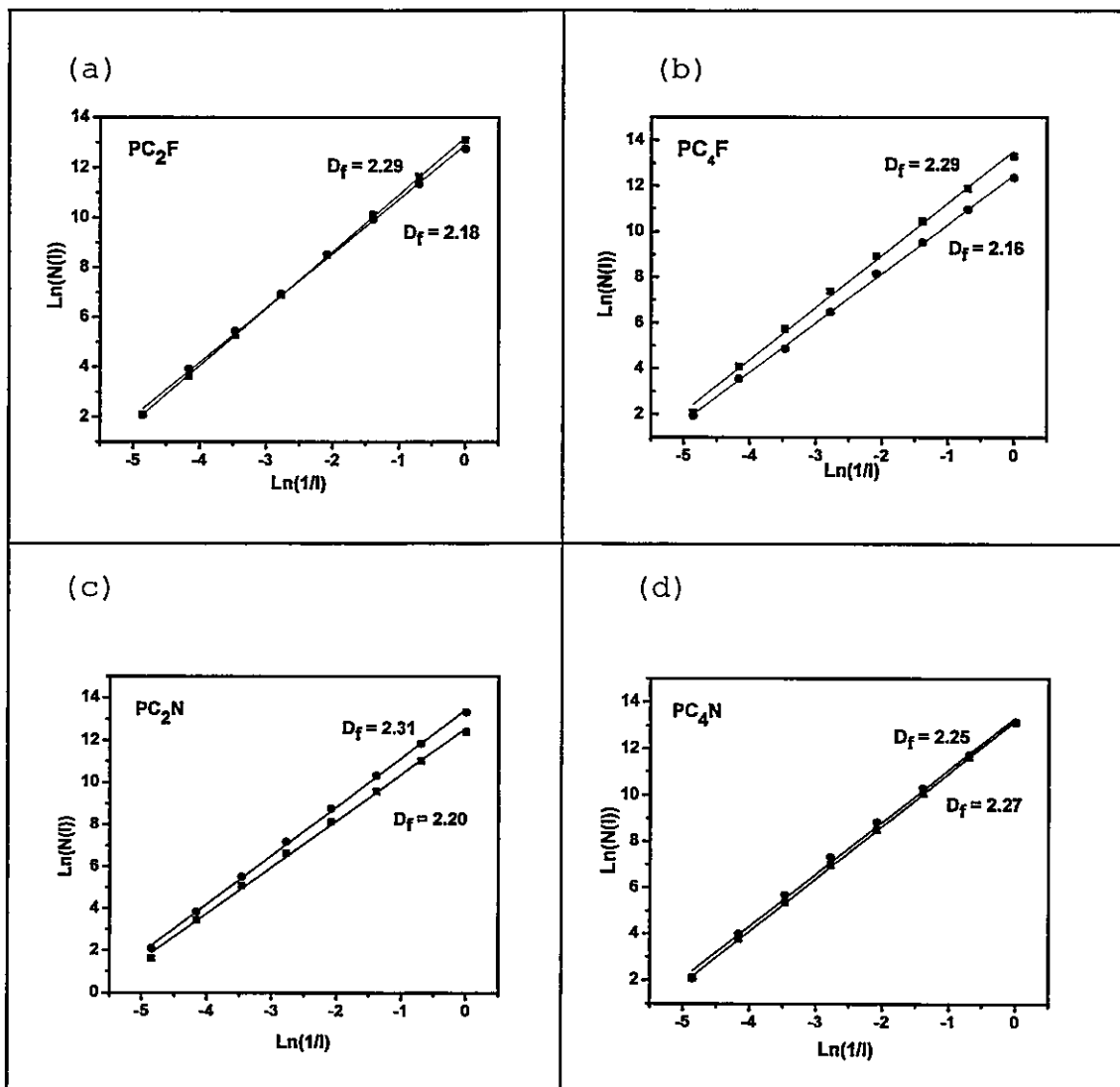


Figure 48. Gráficos de $\text{Ln}(N(l))$ v/s $\text{Ln}(1/l)$ obtenidos mediante el análisis fractal de las imágenes de KPFM de las películas de (a) PC_2F , (b) PC_4F , (c) PC_2N y (d) PC_4N desde solución acuosa de NaCl (■) 0,001 mol/L y (●) 0,1 mol/L.

La figura 49 muestra los valores promedios de potencial de superficie y las dimensiones fractales de las películas de los polielectrolitos adsorbidos sobre superficies amino-terminales a diferente fuerza iónica.

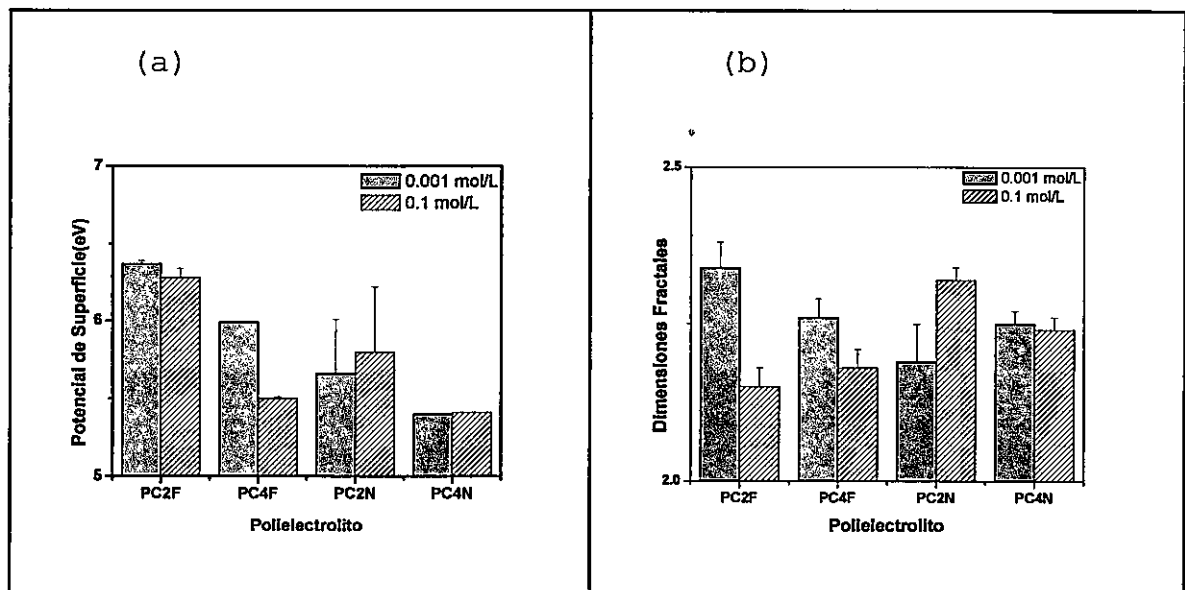


Figura 49. Valores promedios de (a) potencial de superficie y (b) dimensiones fractales (D_f) de las películas de PC₂F, PC₄F, PC₂N y PC₄N obtenidas desde NaCl (▨) 0,001 mol/L y (▩) 0,1 mol/L.

Se observa que el comportamiento fractal de estas películas, muestra una correlación con los valores de la función de trabajo electrónico respectivo. Así, para las películas de PC₂F y PC₄F, tanto los valores de la función de

trabajo como el valor de las dimensiones fractales disminuyen al aumentar la concentración de NaCl de la solución. Mientras que para la película de PC₂N los valores de la función de trabajo y de las dimensiones fractales aumentan y para la película de PC₄N no hay un cambio en estos valores.

3.8 Potenciales aplicaciones.

- Construcción de multicapas.

Las capas de los copolímeros modificados con grupos arilo adsorbidas sobre superficies amino-terminal, presentan una versatilidad funcional, debido a que muestran características hidrofílicas e hidrofóbicas que hacen que sean de gran interés para estudios científicos y tecnológicos. Estas características permiten su uso para la construcción de multicapas. Con este objetivo se utilizó quitosano (CH) (bajo condiciones ácidas) como policación y PF de M_v $1,6 \times 10^3$ g/mol como polianión. Se eligió este copolímero porque es el que presenta mayor cantidad adsorbida sobre la superficie amino-terminal. El CH es un copolímero lineal formado por D-glucosamina y N-acetil-D-glucosamina enlazado en posición β (1-4), usualmente este

copolímero deriva de un polímero natural llamado quitina. La adsorción alternada de CH y PF fue seguida por espectroscopía UV. En la Figura 50 se muestra un gráfico de absorbancia a 278 nm como función del número de capas depositadas. De la pendiente del grafico, se obtiene un valor de 0,0018 unidades de absorbancia por capa.

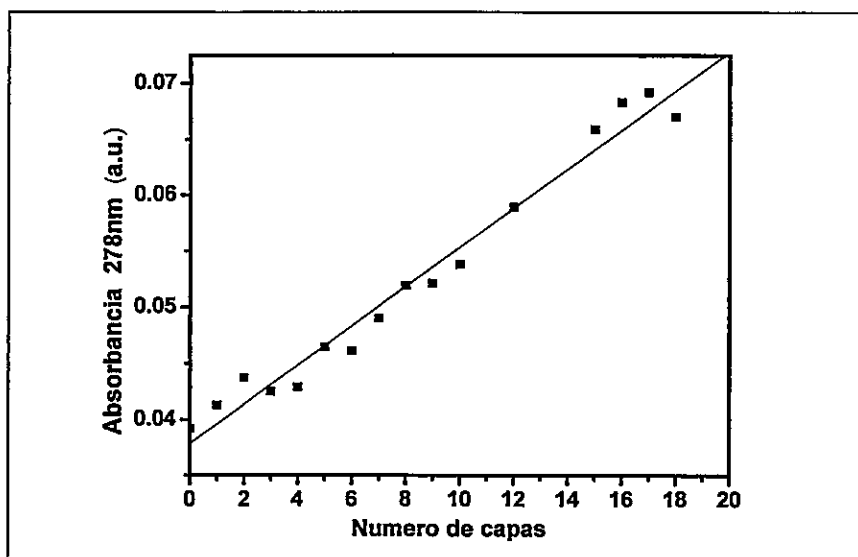


Figura 50: Absorbancia a 278 nm como función del número de capas alternadas de CH y PF ($M_v = 1,6 \times 10^6$ g/mol) depositadas sobre una superficie de cuarzo amino-terminal. El ajuste lineal obtenido es $y = 0,037 + 0,00175x$, $R = 0,986$.

El crecimiento de las capas adsorbidas se determinó mediante elipsometría in situ. En el gráfico de la Figura 51 se presenta el espesor de las capas adsorbidas como función del número de éstas. Este gráfico se ajustó

mediante una regresión lineal, obteniendo para una monocapa un espesor de 0,76 nm. A pesar de que el PF posee grupos hidrofóbicos en su cadena lateral, la adsorción capa-por-capas se obtuvo exitosamente. La formación de multicapas es consecuencia de las interacciones electrostáticas entre los grupos amino protonados del CH y los grupos carboxilatos del PF. También, se deben considerar las interacciones por puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilos del CH y los grupos carbonilos del PF.

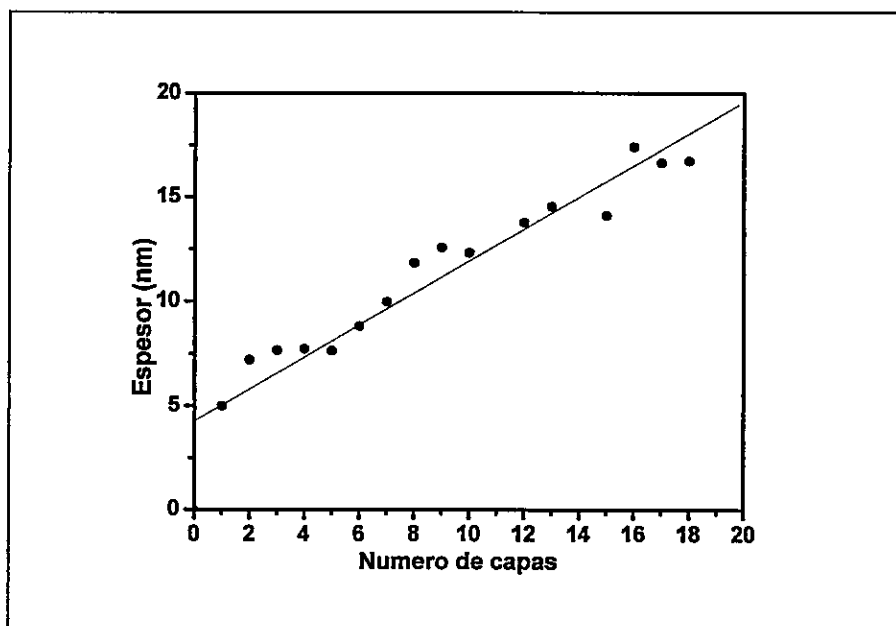
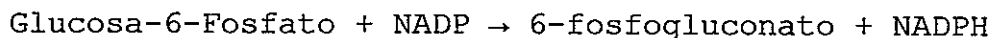


Figura 51: Espesor como función del número de capas depositadas. CH y PF fueron depositadas alternadamente sobre una superficie de Silicon Wafer amino-terminal. El ajuste lineal obtenido es $y = 4,19 + 0,763x$, $R = 0,951$.

- **Inmovilización de enzimas.**

Se realizaron ensayos preliminares de la adsorción de glucosa-6-fosfato deshidrogenasa (G6PD) utilizando como matriz polimérica la película de PC₄F obtenida desde solución acuosa a fuerza iónica alta. La G6PD es una enzima presente en todos los seres vivos y participa en la ruta metabólica que provisiona a la célula de NADPH y de pentosas para la síntesis de ácidos nucleicos (bío-masa). La reacción catalizada por la G6PD es la siguiente:



Los resultados preliminares de la cinética enzimática obtenidos por espectrofotometría, muestran que la enzima mantiene la actividad una vez que es inmovilizada sobre la matriz polimérica y este comportamiento se mantiene en el tiempo significativamente.

Lo anterior podría permitir un eventual uso de estas películas delgadas de polielectrolito, como potencial biosensor que permita el reconocimiento de glucosa.

3.9 CONCLUSIONES

- Se sintetizó el copolímero de poli (anhidrido maleico-*alt*-estireno) de diferente peso molecular, el cual se funcionalizó con grupos naftilo, fenilo, fenil-etilo, fenil-butilo, etil-naftilo y butil-naftilo para la obtención de los polielectrolitos anfifílicos modificados hidrofóbicamente (~98 % de funcionalización).
- Los resultados obtenidos por elipsometría *ex situ*, mostraron que el comportamiento de adsorción de los polielectrolitos modificados con grupos fenilo o naftilo y con grupos etilo y butilo, como grupo espaciador, sobre superficies de silicon wafers modificadas, sigue el régimen de "adsorción aumentada por apantallamiento". Así, interacciones hidrofóbicas conducen principalmente el proceso de adsorción. Un comportamiento diferente se encontró para la adsorción de los polielectrolitos modificados con grupos fenilo o naftilo, sin grupo espaciador, en este caso la adsorción es conducida principalmente por interacciones electrostáticas entre los segmentos

cargados de los polielectrolitos y la superficie. La cantidad adsorbida disminuye con el aumento de la fuerza iónica, lo que está de acuerdo con el régimen de "adsorción disminuido por apantallamiento".

- La flexibilidad que le confiere el grupo espaciador etilo y butilo presente en la cadena lateral del polielectrolito, es un factor determinante en el comportamiento de adsorción, independiente de la fuerza iónica, favoreciendo las interacciones no electrostáticas con la superficie. Por otro lado, la cantidad adsorbida es mayor para los polielectrolitos que contienen grupos fenilo en su cadena lateral, debido a la mayor rigidez estructural y al mayor impedimento estérico del grupo naftilo, lo que disminuye la cantidad adsorbida.
- Las películas de los polielectrolitos modificados con grupos aril-alquilo adsorbidas sobre las superficies amino-terminales obtenidas por AFM, mostraron que estas películas tienen una estructura empaquetada de tipo globular, dada por un mecanismo de crecimiento en 3D. Mientras que, las películas de los polielectrolitos adsorbidas sobre las superficies metil-terminales, mostraron una estructura más abierta

y no globular, debido a un mecanismo de crecimiento en 2D.

- Las imágenes de AFM de las películas de los polielectrolitos modificados con grupos fenilo y naftilo, mostraron que las cadenas poliméricas están densamente empaquetadas. Por otro lado, los valores de rugosidad obtenidos varían con la fuerza iónica y el peso molecular de los polielectrolitos.
- El modelo propuesto para explicar el comportamiento de adsorción de los polielectrolitos modificados con grupos arilo plantea dos mecanismos: (i) la formación de agregados poliméricos en disolución acuosa, los cuales son adsorbidos sobre la superficie o (ii) la primera capa de polielectrolito adsorbida adsorbe otras cadenas poliméricas mediante un proceso cooperativo. En el caso de los polielectrolitos modificados con grupos aril-alquilo, a fuerza iónica alta, las cadenas poliméricas son adsorbidas como "loops" y "tails", la primera capa adsorbida, atrae otras cadenas libres, lo que genera sitios de nucleación sobre la superficie para el crecimiento de los agregados o para la adsorción de los agregados formados en solución.

- Los valores de ángulo de contacto mostraron que las películas de los polielectrolitos presentan una alta heterogeneidad química y que el grupo espaciador le confiere mayor hidrofobicidad a las superficies modificadas.
- La cinéticas de adsorción de los polielectrolitos modificados con grupos aril-alquilo, mostraron que el proceso de adsorción consta de tres etapas, difusión adhesión y reordenamiento.
- Los valores de las dimensiones fractales obtenidos por KPFM indicaron que el comportamiento fractal de estas películas corresponde a superficies auto-afines.
- La heterogeneidad química de las películas de los polielectrolitos permitieron realizar ensayos preliminares de la construcción de multicapas de Quitosano y la inmovilización de glucosa-6-fosfato deshidrogenasa (G6PD).

3.10 BIBLIOGRAFÍA

1. Billmeyer, F. W. Ciencia de los polímeros, 2^o edición. Editorial Reverté. S.A., 1975, pp. 259.
2. Dobrynin, A.; Rubinstein, M. (2005). *Prog. Polym. Sci.*, 30, 1049-1118.
3. Yeh L. H.; Hsu J.-P.; Qian, Sh.; Tseng, S. (2012). *Electrochemistry Communications*, 19, 97-100.
4. Nylander, T.; Samoshina, Y.; Lindman, B. (2006). *Adv. Colloid Interface Sci.*, 123-126, 105-123.
5. Song, X.; Cao, M.; Han, Y.; Wang, Y.; Kwak, J. C. T. (2007). *Langmuir*, 23, 4279-4285.
6. Penfold, J.; Tucker, I.; Thomas, R.K. (2005). *Langmuir*, 21, 11757-11764.
7. Nilsson, L.; Bergenståhl, B. (2007). *J. Colloids Interface Sci.*, 308, 508-513.
8. Fujimoto, J.; Petri, D.F.S. (2001). *Langmuir*, 17, 56-60.
9. Yang, H.; Zheng, Q.; Cheng, R. (2012). *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 407, 1-8.

10. Poncet, C.; Tiberg, F.; Audebert, R. (1998). *Langmuir*, 14, 1697-1704.
11. Guzmán, E.; Ortega, F.; Baghdadli, N.; Luengo, G.S.; Rubio, R.G. (2011). *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 375, 209-218.
12. Toral, M.I.; González-Navarrete, J.; Leiva, A.; Ríos, H.E.; Urzúa, M.D. (2009). *Eur. Polym. J.*, 45, 730-737.
13. Yancheva, E.; Paneva, D.; Maximova, V.; Mespouille, L.; Dubois, P.; Manolova, N.; Rashkov, I. (2007). *Biomacromolecules*, 8, 976-984.
14. Lichter, J.A.; Van Vliet, K.J.; Rubner, M.F. (2009). *Macromolecules*, 42, 8573-8586.
15. Smuleac, V.; Butterfield, D.A.; Bhattacharyya, D. (2006). *Langmuir*, 22, 10118-10124.
16. Silva, R.A.; Urzúa, M.D.; Petri, D.F.S. (2009). *J. Colloids Interface Sci.*, 330, 310-316.
17. Silva, R.A.; Urzúa, M.D.; Petri, D.F.S.; Dubin, P.L. (2010). *Langmuir*, 26, 14032-14038.
18. Becker, A.; Henzler, K.; Welsch, N.; Ballauff, M.; Borisov, O. (2012). *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 17, 90-96.
19. Wang, H.; Ratner, B.D.; Sage, E.H.; Jiang, S. (2007). *J. Phys. Chem. C*, 111, 8504-8508.

20. Tsapikouni, T.H.; Missirlis, Y. (2008). *Materials Sci. Eng. B*, 152, 2-7.
21. Zhang, L.; Webster, T.J. (2009). *Nano Today*, 4, 66-80.
22. Magdy, M.; Elnashar, M. (2010). *J. Biomaterials Nanobiotech.*, 1, 61-76.
23. Hoogendam, C.W.; de Keizer, A.; Cohen Stuart, M.A.; Bijsterbosch, B.H.; Batelaan, J.G.; van der Horst, P.M. (1998). *Langmuir*, 14, 3825-3839.
24. Décher, G.; Schich, K. (2003). *Multilayer. Thin Films* Wiley-VCH Verlag GmbH, Germany pp. 87-99.
25. Castro, L.; Petri, D.F.S. (2005). *Nanoscience Nanotech.* 5, 1-7.
26. Pancera, S.; Salvadori, M.; Petri, D. (2003). *Acta Microscopica* 12, Supplement A.
27. Urzúa, M. D.; Briones, X. G.; Carrasco, L. P.; Encinas, M.V. and Petri, D. F. S. (2010). *Polymer*, 51, 3445-3452.
28. Chang, Y.C.; Frank, C.W. (1996). *Langmuir*, 12, 5824-5829.
29. Van de Steeg, H.G.M.; Cohen Stuart, M. A.; De Keizer, A.; Bijsterbosch, B.H. (1992). *Langmuir*, 8, 2538-2546.
30. Silva, R. A.; Urzúa, M. D.; Petri, D. F. S. (2009). *J. Colloid Interface Sci.*, 330, 310-316.

31. Jayant, K.; Singh, N. H.; MacDiarmid, A. G.; Sukant, T. *Handbook of Polyelectrolytes and Their Applications. Polyelectrolytes, Their Characterization and Polyelectrolyte Solutions. Volume 2.*
32. Olea, A.F.; Barraza, R.G.; Fuentes, I.; Acevedo, B. and Martínez, F. (2002). *Macromolecules*, 35, 1049-1053.
33. Jenkel E, Rumbach B. Z. (1951). *Electrochem.* 55,612-618.
34. Samoshina, Y.; Díaz, A.; Becker, Y.; Nylander, T.; Lindman, B. (2003). *Colloids Surf. A*, 231, 195-205.
35. Dobrynin A.; Deshkovski A.; Rubinstein M. (2001). *Macromolecules*, 34, 3421-3436.
36. Dobrynin, A.; Rubinstein, M. (2002). *Macromolecules*, 35, 2754-2768.
37. Lyklema, J. (1995). *Fundamentals of interface and colloid science: solid-liquid interfaces.* London: Academic Press.
38. Netz, R.R.; Andelman, D. (2003). *Phys. Rep. Rev. Sect. Phys. Lett.*, 380, 1-95.
39. Muthukumar, M. (1987). *J. Chem. Phys.*, 86, 7230-7235.
40. Ellis, M, Kong, C. Y., Muthukumar, M. (2000). *J. ChemPhys.*, 112, 8723-8729.

41. Borisov, O.V.; Zhulina, E.B, Birshtein, T.M. (1994). *J. Phys. II*; 4,913-29.
42. Evers, O, Fleer, G. J.; Scheutjens, J. M. H. Lyklema, J. (1986). *J. Colloids Interface Sci.*, 111, 446-54.
43. Borukhov, I.; Andelman, D.; Orland, H. (1998). *Macromolecules*, 31, 1665-1671.
44. Fleer, G.; Cohen Stuart, M.; Scheutjens, J.; Cosgrave, T.; Vincent, B. (1993). *Polymer at Interfaces*. Chapman & Hall, London.
45. Hovee, C.A. (1970). *J. Polym. Sci. C*, 30,361-367.
46. Hesselink, F. Th. (1977). *J. Colloid Interface Sci.* 60, 448-66.
47. Wiegel, F. W. (1977). *J. Phys. Condens. Matter*, 10, 299.
48. Samoshina, Y.; Nylander, T.; Claesson, P.M., Schillén, K, Iliopoulos I, Lindman B. (2005). *Langmuir*, 21, 2855-2864.
49. Shubin, V. (1997). *J. Colloids Interface Sci.*, 191, 372-377.
50. Iler, R.K. (1979). *The chemistry of silica*. New York: Wiley.
51. Petri D. F. S.; Wenz, G.; Schunk, P.; Schimmel, T. (1999). *Langmuir*, 15, 4520-4523.

52. Haller, I. J. (1978). *Am. Chem. Soc.*, 8050-8054.
53. Shubin, V.; Linse, P. (1995). *J. Phys. Chem.*, 99, 1285-1291.
54. Leite, F.; Borato, C.; da Silva, W.; Herrmann, P.; Oliveira, Jr. O.; Mattoso, L. (2007). *Microsc. Microanal.*, 13, 304-312.
55. Marmur, A. (2008). *Langmuir*, 7573-7579
56. Melitz, W.; Shen, J.; Kummel, A. C.; Lee, S. (2011). *Surface Science Reports*, 66, 1-27.
57. Olea, A.; Acevedo, B.; Martinez, F. (1999). *J. Phys. Chem. B*, 103, 9306-9313.
58. Fang, W.; Cai, Y.; Chen, X.; Su, R.; Chen, T.; Xia, N.; Li, L.; Yang, Q.; Han, J.; Han, S. (2009). *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 19, 1903-1907.
59. Cañete, P.; Ríos, H.; Vargas, V.; Ronco, S.; Isaacs, M.; Urzúa, M. (2008). *J. Colloids Interface Sci.*, 318, 183-187.
60. Wang, K.; Huang, W.; Xia, P.; Gao, C.; Yan, D. (2002). *React. Funct. Polym.*, 52, 143-148.
61. Schiller, S. M.; Kambhampati, D.; Stengel, G.; Dolderer, J.; Nielsen, P. E.; Forch, R.; Knoll, W. (2010). *Macromol. Chem. Phys.*, 211, 222-228.

62. Ohno, N.; Nitta, K.; Makino, S.; Sugai, N. (1973). *J. Polym. Sci. Part A. Polym. Phys.*, 11, 413-425.
63. Jackson, H.; Shannon, P. V. R.; Taylor, P. W. (1981). *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2, 286-297.
64. Lee, T.; Jones, J. B. (1997). *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 10260.
65. Azzam, R. M. A.; Bashara, N. M. (1987). *Ellipsometry and Polarized Light*; North-Holland Publication: Amsterdam.
66. De Feijter, J. A.; Benjamins, J.; Veer, F. A. (1978). *Biopolymers*, 17, 1759-1772.
67. Motschmann, H.; Stamm, M.; Toprakcioglu, C. (1991). *Macromolecules*, 24, 3681-3688.
68. Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. (1982) *Phys. Rev. Lett.*, 49, 57.
69. Butt, H. J.; Cappella, B.; Kappl, M. (2005). *Surface Science Reports*, 59, 1-152.
70. Edwardson, J. M.; Henderson, R. M. (2004). *Atomic force microscopy and drug discovery. DDT Vol. 9, N° 2.*
71. Tsapikouni, Th.; Missirlis, Y. (2008). *Mater. Sci. Eng. B*, 152.
72. Melitz, W.; Shen, J.; Kummel, A. C.; Lee, S. (2011). *Surface Science Reports*, 66, 1-27.

73. Nonnenmacher, M.; Oboyle, M. P.; Wickramasinghe, H. (1991). *Appl. Phys. Lett.* 58, 25
74. Tsiplakides, D.; Nicole, J.; Vayenas, C. G.; Comninellis, C. (1998). *Journal of the Electrochemical Society*, 145, 3, 905-908
75. Defresart, E.; Darville, J.; Gilles, J. M. (1982). *Appl. Surf. Sci.*, 11, 637-651.
76. Novikov, A. (2010). *Solid-State Electronics*, 54, 8-13
77. Novkovski, N.; Skeparovski, A.; Atanassova, E. (2008). *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 41, 105302.
78. Li, W.; Li, D. Y. (2005). *Appl. Surf. Sci.*, 240, 1-4, 388-395.
79. Boyle, M.; Hwang, T.; Wickramasinghe, H. (1999). *Appl. Phys. Lett.* 74, 18.
80. Palermo, V.; Liscio, A.; Palma, M.; Surin, M.; Lazzaroni, R.; Samori, P. (2007). *Chem. Commun.*, 3326-3337.
81. Gil, A.; de Pablo, P. J.; Colchero, J.; Gomez-Herrero, J.; Baró, A. M. (2002). *Nanotechnology*, 13, 309, 43.
82. Liscio, A.; Palermo, V.; Mullen, K.; Samori, P. (2008). *J. Phys. Chem. C.*, 112, 17368-17377.
83. Finot E, Leonenko Y, Moores B, Eng L, Amrein M, Leonenko Z, (2010). *Langmuir*, 26, 1929.

84. Guzmán E, Ritacco H, Rubio JE F, Rubio RG and Ortega F; *Soft Matter*, 2009, 5, 2130-2142.
85. Kajiyama, T., Kojio, K.; Tanaka, K. (2004). *Adv. Colloid Interface Sci.*, 111, 159-179.
86. Sanyal, M.; Agrawal, V.; Bera, K.; Kalyanikutti, K.; Daillant, J.; Blot, C.; Kubowicz, S.; Konovalov, O.; Rao, C. (2008). *J. Phys. Chem.*, 112, 1739.
87. Tang, R.; Ji, W.; Panus, D. R.; Palumbo, N.; Wang, Ch. (2011). *J. Control. Release*, 151, 18-27
88. Muñoz-Bonilla, A.; Imran, S.; del Campo, A.; Fernández-García M.; van Herk, A.; Heuts, J. (2011). *Macromolecules*, 44, 4282-4290.
89. Briones, X. G.; Encinas, M. V.; Petri, D. F. S.; Pavez, J. E.; Tapia, R. A.; Yazdani-Pedram, M.; Urzúa M. (2011). *Langmuir*, 27, 13524-13532.
90. Pirrone, V.; Passic, S.; Wigdahl, B.; Rando, R.F.; Labid, M.; Krebs, F.C. (2000). *J. Biomed. Biotechnol.*, 1-11.
91. Winnik, F. M. (1993). *Chem. Rev.*, 93, 587-614.
92. Winnik F. M.; Regismond, S. T. A. (1996). *Colloids Surf.*, 118, 1-39.
93. Koussathana, M.; Lianos, P.; Staikos, G. (1997). *Macromolecules*, 30, 7798-7802.

94. Capewk, I. (2002). *Adv. Colloid Interface Sci.*, 97, 91-149.
95. Morishima, Y.; Lim, H.S.; Nozakura, S.; Sturtevant, J.L. (1989). *Macromolecules*, 22, 1148-1154.
96. Morawetz, H. (1975). *Macromolecules in Solution*, 2nd ed. Interscience: N.Y., p. 359.
97. Maclay, W. N.; Fuoss, R. M. (1951). *J. Polym. Sci.*, 6, 511-521.
98. Russ, J. (1994). *Fractal Surfaces*, Plenum Press, New York and London, pp. 77.
99. Li, J.M.; Lu, L.; Su, Y.; Lai, M.O. (2000). *Appl. Surf. Sci.*, 161, 187.
100. Bahrami Panah, N.; Mahjani, M.G.; Jafarian, M. (2009). *Prog. Org. Coat.*, 64, 33.
101. Pajkossy, T. J. (1991). *Electroanal. Chem.*, 300, 1.
102. Douketis, C.; Wang, Z.; Haslett, T. L.; Moskovits, M. (1995). *Phys. Rev. B*, 51, 16.
103. Zahn, W.; Zösch, A.; Fresenius, J. (1999). *Anal. Chem.* 365, 168-172.
104. Boming, Y.; Jianhua, L. (2001). *Some fractal characters of porous media*, *Fractals* 9, No.3, 365-372.

105. Yasser, M.; Abd El-Latif, Abousaleh, F. S.; Daoud, S. S. (2008). *World Academy of Science, Engineering and Technology* 44.
106. Almqvist, N. (1996). *Surf. Sci.*, 355, 221-228.
107. Klapetek, P.; Nečas, D.; Anderson, C.; Gwyddion User Guide available at <http://gwyddion.net>.