



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

**PROPIEDADES DIELECTRICAS
Y CONDUCTIVIDAD DE
NUEVOS ELECTROLITOS
POLIMÉRICOS PARA
APLICACIONES ENERGÉTICAS**

TESIS DOCTORAL

**Autor:
Roberto Teruel Juanes**

**Directora:
Dra. Amparo Ribes Greus**

Valencia, julio de 2017



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

**DEPARTAMENTO DE MÁQUINAS Y
MOTORES TÉRMICOS**

**PROPIEDADES DIELECTRICAS Y
CONDUCTIVIDAD DE NUEVOS
ELECTROLITOS POLIMÉRICOS PARA
APLICACIONES ENERGÉTICAS**

TESIS DOCTORAL

AUTOR:

Roberto Teruel Juanes

DIRECTORA:

Dra. Amparo Ribes Greus

Valencia, julio de 2017

A mis padres

Declaración

Esta tesis doctoral ha sido depositada en la Universidad Politécnica de Valencia para poder obtener el título de Doctor en Sistemas Propulsivos en Medios de Transporte, en el Departamento de Máquinas y Motores Térmicos.

Este trabajo es totalmente original y no ha sido presentado previamente para la obtención de ningún grado. La investigación necesaria para realizar este trabajo ha sido llevada a cabo en el Instituto de Tecnología de Materiales de la Universidad Politécnica de Valencia.

Roberto Teruel Juanes

Julio 2017

Agradecimientos

Después de estos años intensos de trabajo y dedicación, quiero agradecer a todas las personas que con su aporte profesional o personal, me han ayudado e incentivado a realizar esta tesis doctoral.

En primer lugar, quisiera expresar mi más sincero agradecimiento a Amparo Ribes Greus, por ser una magnífica directora de tesis, por acoger por primera vez en su grupo de investigación a un “electrónico” y depositar en mí toda su confianza. Durante estos años, me ha guiado por el arduo camino de la investigación, así como por la vida en general, ayudándome de forma dedicada a desarrollar esta tesis doctoral.

A Krzysztof A. Bogdanowicz, Marta Giamberini y José Antonio Reina, de la Universitat Rovira i Virgili, y a Carmen Del Rio del CSIC, por proporcionarme parte de los materiales de estudio de esta tesis doctoral; y por confiar en mí para su caracterización y posterior análisis.

A todos los compañeros del laboratorio, en especial a Jose, Soraya, Oscar, Carlos, Víctor y Vicente; gracias por todos vuestros consejos, ayuda y apoyo siempre que los he necesitado, ha sido un placer compartir estos años con vosotros. Quiero igualmente agradecer el apoyo remoto de Laura, Cristina y Marta que, pese a la distancia, siempre han estado a mi lado. A Alf, por motivarme y acompañarme en los primeros pasos de la investigación, y a todos aquellos compañeros que de forma temporal han pasado por el laboratorio. Gracias a tod@s, por ser una segunda familia con la que he compartido trabajo, retos, alegrías, inquietudes, deadlines y buenas paellas.

A mi familia, y en especial a mis padres, abuelos y hermana, por vuestro cariño y confianza incondicional durante todos estos años y por vuestra paciencia, comprendiendo todas mis ausencias en momentos señalados.

A todos los amig@s que han estado siempre ahí para darme energía y con los que no he podido quedar en numerosas ocasiones.

Gracias Rocío; por todo el amor que compartimos y por toda tu comprensión, paciencia y estímulo para cumplir mis objetivos.

¡¡¡ GRACIAS !!! de todo corazón.

Agradecimientos

Del mismo modo, expresar mis agradecimientos a:

- El programa Santiago Grisolia, de la Conselleria d'Educació, Investigació, Cultura i Esport de la Generalitat Valenciana, referencia GRISOLIAP/2012/056.
- El Ministerio de Ciencia e Innovación, mediante el Proyecto de Investigación referencia ENE2011-28735-C02-01.
- El Ministerio de Economía y Competitividad y el Fondo Social Europeo, por el Proyecto de Investigación referencia ENE2014-53734-C2-1-R

Los cuales han financiado parcialmente esta tesis doctoral.

Resumen

Las pilas de combustible de hidrógeno o bio-alcoholes se consideran una prometedora tecnología para la generación de energía limpia y eficiente. El desarrollo y la optimización de dicha tecnología son, entre otras, líneas estratégicas nacionales y europeas para la implantación de sistemas alternativos y sostenibles de conversión energética. Una pila de combustible permite transformar la energía química contenida en un combustible de forma directa y eficiente, a través de reacciones electroquímicas, en energía eléctrica. En una pila de combustible de baja temperatura, sus características importantes dependen del electrolito, es decir, de la membrana polimérica de intercambio protónico que separa los electrodos.

En este trabajo se ha desarrollado una metodología para analizar diversas membranas poliméricas y estudiar las propiedades dieléctricas y conductividad con el fin de relacionar las diferentes estructuras moleculares con la movilidad molecular y la formación de microestructuras, las cuales favorecen los fenómenos de conductividad y controlan el funcionamiento de la pila.

El conjunto de este estudio se ha sistematizado en diferentes capítulos en los que se recogen los objetivos y los fundamentos teóricos que sustentan el presente estudio. También se describe la preparación de las membranas poliméricas estudiadas, así como la adaptación y optimización de los diferentes equipos de medida que permiten determinar las propiedades dieléctricas y la conductividad. Los materiales analizados son: (I) Nafion como material de referencia; (II) Cristales líquidos de cadena lateral, el copolímero de poli ácido poli [6-(4-metoxi-azobenceno-4'oxi) hexil metacrilato] o poli ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico 2-acrilamido y copolímero poli [10-(4-metoxi-azobenceno-4'oxi) decil metacrilato] copolimerizados con poli ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico 2-acrilamido; (III) Cristales líquidos columnares obtenidos por modificación química de la poliepiclorhidrina y de la poli(1-(2-hidroxiethyl)aziridina) con el grupo 3, 4, 5 -tris[4 - (n - dodecan - 1 -iloxi) benziloxi] benzoato; (IV) copolímero en bloque de estireno-etileno-butileno (SEBS) foto-reticulados y sulfonados en distintas proporciones.

Se ha realizado un estudio del espectro de relajaciones dieléctricas en un amplio rango de frecuencias y temperaturas en términos de la parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la permitividad dieléctrica compleja y la tangente de pérdidas. La función de relajación se ha ajustado al modelo de Havriliak-Negami y las curvas correspondientes a la permitividad dieléctrica compleja ϵ'' se deconvolucionaron aplicando el método Charlesworth. Se ha analizado la relación entre los tiempos de relajación y la temperatura de cada relajación aplicando los modelos de Arrhenius o Vogel-Fulcher-

Tammann-Hesse según su origen intra o inter molecular y se ha determinado el efecto que los cambios estructurales producen sobre cada una de las relajaciones. Asimismo, se ha analizado la conductividad eléctrica, calculando la energía de activación y la conductividad protónica de cada uno de los materiales representando el ángulo de desfase φ y el diagrama de Bode.

En definitiva, se ha establecido un procedimiento robusto y fiable que permite obtener una mejor comprensión de la relación estructura-propiedad y conocer los factores que permiten predecir las propiedades macroscópicas de las membranas a partir del conocimiento de su microestructura. Con ello se ha contribuido a optimizar el diseño de membranas para pilas de combustible de intercambio protónico con el fin de impulsar su implantación a escala comercial.

Resum

Les piles de combustible d'hidrogen o bio-alcohols es consideren una prometedora tecnologia per a la generació d'energia neta i eficient. El desenvolupament i la optimització d'aquesta tecnologia es contextualitza entre altres línies estratègiques nacionals i europees per a la implantació de sistemes alternatius i sostenibles de conversió energètica. Una pila de combustible permet transformar l'energia química continguda en un combustible de forma directa i eficient, a través de reaccions electroquímiques, en energia elèctrica. En una pila de combustible de baixa temperatura, les seues característiques depenen de l'electròlit, és a dir, de la membrana polimèrica d'intercanvi protònic que separa els elèctrodes.

En aquest treball s'ha desenvolupat una metodologia per analitzar diverses membranes polimèriques i estudiar les propietats dielèctriques i conductivitat per tal de relacionar les diferents estructures moleculars amb la mobilitat molecular i la formació de microestructures, les quals afavoreixen els fenòmens de conductivitat i controlen el funcionament de la pila.

El conjunt d'aquest estudi s'ha sistematitzat en diferents capítols en què es recullen els objectius i els fonaments teòrics que sustenten el present estudi. Es descriu la preparació de les membranes polimèriques estudiades, així com l'adaptació i optimització dels diferents equips de mesura que permeten determinar les propietats dielèctriques i la conductivitat. Els materials analitzats són: (I) Nafion®, com a material de referència; (II) Cristalls líquids de cadena lateral, el co-polímer de poli àcid [6- (4-metoxi-azobenceno-4'oxi) hexil metacrilat] o poli àcid (2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfònic 2- acrilamido) i copolímer poli [10- (4-metoxi-azobence-4'oxi) decil metacrilat] copolimeritzats amb poli (àcid 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfònic 2-acrilamido); (III) Cristalls líquids columnars obtinguts per modificació química de la poliepiclorhidrina i de la poli (1- (2-hidroxiètil) aziridina) amb el grup 3, 4, 5 -tris [4 - (n - dodecan - 1 -iloxi) benziloxi] benzoat; (IV) copolímer en bloc d'estirè-etilè-butilè (SEBS) foto-reticulats i sulfonats en diferents proporcions.

S'ha realitzat un estudi de l'espectre de relaxacions dielèctriques en un ampli rang de freqüències i temperatures en termes de la part real (ϵ') i imaginària (ϵ'') de la permitivitat dielèctrica complexa i la tangent de pèrdues. La funció de relaxació s'ha ajustat al model de Havriliak-Negami i les corbes corresponents a la permitivitat dielèctrica complexa ϵ'' es deconvolucionaren aplicant el mètode Charlesworth. S'ha analitzat la relació entre els temps de relaxació i la temperatura de cada relaxació aplicant els models d'Arrhenius o Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse segons el seu origen intra o inter molecular i s'ha determinat l'efecte que els canvis estructurals produeixen sobre cadascuna de les relaxacions. Així mateix s'ha analitzat la conductivitat elèctrica,

calculant l'energia d'activació i la conductivitat protònica de cada ú dels materials representant l'angle de desfasament φ i el diagrama de Bode.

En definitiva, s'ha establert un procediment robust i fiable que permet obtenir una millor comprensió de la relació estructura-propietat i, conèixer els factors que permeten predir les propietats macroscòpiques de les membranes a partir del coneixement de la seua microestructura. Amb això, s'ha contribuït a optimitzar el disseny de membranes per a piles de combustible d'intercanvi protònic per tal d'impulsar la seua implantació a escala comercial.

Summary

Hydrogen or bio-alcohols fuel cells are considered a promising technology for clean and efficient power generation. The development and optimization of this technology are national and European strategic lines for the implementation of alternative and sustainable energy conversion systems. A fuel cell converts the chemical energy contained in a fuel directly and efficiently into electrical energy through electrochemical reactions. The main characteristics low temperature fuel cell depend on the electrolyte, ie., the protonic exchange polymer membrane that separates the electrodes.

In this work, a methodology has been developed to analyze various polymer membranes and to study their dielectric properties and conductivity in order to relate the different molecular structures with themolecular mobility and the formation of microstructures, which favor conductivity phenomena and control the operation of the cell.

The study has been systematized in different chapters in which the objectives and the theoretical foundations that support the present study are gathered. It also describes the preparation of the studied polymeric membranes, as well as the adaptation and optimization of the different measuring equipments that allow the determination of the dielectric properties and the conductivity. The materials analyzed are: (I) Nafion® as reference material; (II) Side-chain liquid crystals, the poly [6- (4-methoxy-azobenzene-4-oxy) hexyl methacrylate] polyacrylic polymer or 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid poly 2- Acrylamide and poly [10- (4-methoxy-azobenzene-4'oxy) decyl methacrylate copolymer] copolymerized with 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid 2-acrylamido acid; (III) Columnar liquid crystals obtained by chemical modification of polypiperchlorhydrin and poly (1- (2-hydroxyethyl) aziridine) with the 3,4,5-tris [4- (n-dodecan-1-yloxy) Benzyloxy] benzoate; (IV) styrene-ethylene-butylene block copolymer (SEBS) photo-crosslinked and sulfonated in different proportions.

A study of the dielectric relaxation spectrum over a wide range of frequencies and temperatures in terms of the real (ϵ') and imaginary (ϵ'') part of the complex dielectric permittivity and the loss tangent has been performed. The relaxation function has been fitted to the Havriliak-Negami model and the curves corresponding to the complex dielectric permittivity ϵ'' were deconvoluted using the Charlesworth method. The relationship between the relaxation times and the temperature of each relaxation has been analyzed by applying the Arrhenius or Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse models according to their intra- or inter-molecular origin. The effect that the structural changes produce on each one of the relaxations has been determined. The electrical

conductivity has also been analyzed, calculating the activation energy and the proton conductivity of each of the materials representing the angle of phase φ and Bode diagram.

In short, a robust and reliable procedure has been established that allows the obtainment of a better understanding of the structure-property relationship and thus knowing the factors that permit the prediction of the macroscopic properties of the membranes from the knowledge of their microstructure. This has helped to optimize the design of membranes for proton exchange fuel cells in order to boost their implementation on a commercial scale.

Glosario

Abreviaturas

| | |
|------------------------------------|--|
| (H ₂ / O ₂) | Pila de Hidrógeno y Oxígeno |
| 10-MeOAzB | Poli [10-(4-metoxi-azobenceno-4'oxi)decil metacrilato] |
| 6-MeOAzB | Poli [6-(4-metoxi-azobenceno-4'oxi) hexil metacrilato] |
| AAO | Oxido de aluminio anodizado (Anodized Aluminum Oxide) |
| AISI 304 | AISI, Norma Europea. 304 Acero Austenítico Inoxidable |
| AMPS | Acido 2-Acrilamida-2-metilpropano sulfónico |
| BNN | Barton -Nakajima-Namikawa |
| CCLP | Cristales líquidos colestéricos (cholesteric liquid-crystal polymer) |
| CTRW | Continuous-Time-Random-Walk |
| DC | Corriente directa o en continua (Direct Current) |
| DCE | Dicloroetano |
| DEFC | Pila de combustible de etanol directo (Direct Etanol Fuel Cell) |
| DETA | Análisis Termo-Dieléctrico (Dielectric Thermal Analysis) |
| DMFC | Pila de combustible de metanol directo (Direct Metanol Fuel Cell) |
| DMTA | Análisis Termo-Mecánico-Dinámico |
| DS | Espectroscopia Dieléctrica (Dielectric Spectroscopy) |
| DSC | Calorimetría Diferencial de Barrido |
| DVB | Divinilbenceno |
| Ea | Energía de activación |
| EIS | Espectroscopia de Impedancia Electroquímica |
| FRA | Analizador de respuesta de frecuencia |
| Hg-Xe | Lámpara de vapor de mercurio - xenón |
| HN | Havriliak-Negami |
| Imax | Intensidad máxima |
| LCP | Polímeros cristal líquido (liquid-crystal polymer) |
| MEA | Ensamble electrodo-membrana (membrane electrode assembly) |
| MWS | Maxwell-Wagner-Sillar |
| OCV | Voltaje de circuito abierto |
| OPEP | Organización de Países Exportadores de Petróleo |
| PAZE | Poli(1-(2-hidroxietil)aziridina) |
| PBI | Poli[2,2'-(mfenilen)-5,5'-bibenzimidazol] |
| PBIs | Polibencimidazoles |

| | |
|------------------------------|--|
| PECH | Poliepiclorhidrina |
| PEK | Poli(eter cetonas) |
| PEM | Membrana de Intercambio protónico (Proton Exchange Membrane) |
| PEMFC | Pila de combustible de intercambio protónico o de membrana polimérica. |
| PESF | Polisulfonas |
| PI | Poliimida |
| PIL | Líquidos iónicos polimerizados (Polymerised Ionic Liquids) |
| PTFE | Politetra-fluoretileno, Teflón® |
| R.H. | Humedad Relativa |
| RMN | Resonancia Magnética Nuclear |
| SEBS | Copolímero de bloque de Estireno-Etileno-Butileno |
| SO ₃ ⁻ | Grupo sulfónico ionizado |
| TGA | Análisis Termo-Gravimétrico |
| THF | Tetrahidrofurano |
| VFTH | Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse |

Símbolos

| | |
|----------------|---|
| C | Capacidad C , Valor absoluto de la Capacidad |
| L | Inductancia L , Valor absoluto de la inductancia |
| M | Módulo , Valor absoluto del módulo de la permitividad |
| Y | Admitancia Y , Valor absoluto de la admitancia |
| Z | Impedancia Z , Valor absoluto de la impedancia |
| A | Área |
| C | Capacidad |
| Cp' | Capacidad Cp', Capacidad real en paralelo |
| Cp'' | Capacidad Cp'', Capacidad imaginaria en paralelo |
| Cs' | Capacidad Cs', Capacidad real en serie |
| Cs'' | Capacidad Cs'', Capacidad imaginaria en serie |
| D | Desplazamiento dieléctrico |
| d | Distancia |
| D ₀ | Fragilidad dinámica |
| E | Campo eléctrico |
| E ₀ | Carga libre |
| f | Frecuencia |
| K _A | Constante de velocidad |
| Lp' | Inductancia Lp', Inductancia real en paralelo |
| Lp'' | Inductancia Lp'', Inductancia imaginaria en paralelo |
| Ls' | Inductancia Ls', Inductancia real en serie |
| Ls'' | Inductancia Ls'', Inductancia imaginaria en serie |
| M' | Módulo', Módulo de la permitividad real |
| M'' | Modulo'', Modulo de la permitividad imaginaria |
| M _w | Peso molecular |
| p | Momento dipolar |
| P | Polarización |
| Q | Carga eléctrica |
| R | Resistencia |
| R ₀ | Resistencia en continua |
| R ² | Coefficiente de regresión lineal |
| S | Superficie |
| T _∞ | Temperatura de volumen libre nulo |
| tan(δ) | Tan(Delta), factor de pérdidas |

| | |
|----------------------------|--|
| $\tan(\varphi)$ | Tan(Phi), factor de fase |
| T_g | Temperatura de transición vítrea |
| T_K | Temperatura de Kauzmann |
| T_M | Temperatura de fusión |
| T_{\max} 1kHz | Temperatura del máximo a la frecuencia de 1kHz |
| T_{SmAI} | Temperatura de isotropización |
| T_V | Temperatura de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse |
| V | Diferencia de potencial |
| Y_p' | Admitancia Y_p' , Admitancia real en paralelo |
| Y_p'' | Admitancia Y_p'' , Admitancia imaginaria en paralelo |
| Y_s' | Admitancia Y_s' , Admitancia real en serie |
| Y_s'' | Admitancia Y_s'' , Admitancia imaginaria en serie |
| W_{\max} | Potencia máxima |
| Z | Impedancia |
| Z_p' | Impedancia Z_p' , Impedancia real en paralelo |
| Z_p'' | Impedancia Z_p'' , Impedancia imaginaria en paralelo |
| Z_s' | Impedancia Z_s' , Impedancia real en serie |
| Z_s'' | Impedancia Z_s'' , Impedancia imaginaria en serie |
| α_f | Coefficiente de expansión |
| δ | Delta, ángulo de pérdidas |
| ΔH_{SmAI} | Entalpía de cambio de fase. |
| $\Delta S_{\text{SmAI/R}}$ | Entropía de cambio de fase. |
| ϵ | Permitividad , Valor absoluto de la permitividad |
| ϵ' | Permitividad', Permitividad real |
| ϵ'' | Permitividad'', Permitividad imaginaria |
| ϵ_0 | Permitividad en el vacío |
| σ | Conductividad , Valor absoluto de la conductividad |
| σ' | Conductividad', Conductividad real |
| σ'' | Conductividad'', Conductividad imaginaria |
| σ_{Prot} | Conductividad protónica |
| τ | Constante de tiempo o constante de relajación |
| τ_0 | Contante de tiempo a temperatura ∞ |
| φ | Phi, ángulo de fase |
| ω | Frecuencia angular |
| Θ | Angulo del vector de polarización con la normal |
| $\Phi_{g/B}$ | Coefficiente de volumen libre |

Índice

| | |
|---|------------|
| CAPÍTULO 1 Antecedentes y Objetivos | 7 |
| CAPÍTULO 2 Fundamentos teóricos | 23 |
| CAPÍTULO 3 Metodología experimental | 75 |
| CAPÍTULO 4 Nafion® | 111 |
| CAPÍTULO 5 Homopolímeros y copolímeros cristal líquido de cadena lateral | 161 |
| CAPÍTULO 6 Polímeros cristal líquido de cadena lateral dendrítica | 241 |
| CAPÍTULO 7 Membranas de SEBS-DVB irradiadas y sulfonadas | 315 |
| CAPÍTULO 8 Conclusiones y trabajo futuro | 377 |
| Índice de Figuras y Tablas | 387 |

| | |
|---|-----|
| CAPÍTULO 1 Antecedentes y Objetivos | 7 |
| 1.1. Antecedentes | 9 |
| 1.2. Objetivos | 17 |
| 1.3. Bibliografía | 18 |
| | |
| CAPÍTULO 2 Fundamentos teóricos | 23 |
| 2.1 Teoría fenomenológica de la relajación dieléctrica | 25 |
| 2.2 Ensayos dinámicos de espectroscopía dieléctrica a varias frecuencias | 37 |
| 2.3 Modelos para el estudio de las propiedades dieléctricas | 45 |
| 2.4 Fundamentos teóricos para el estudio de la conductividad eléctrica | 60 |
| 2.5 Fundamentos teóricos para el estudio de la conductividad protónica en polímeros sulfonados | 63 |
| 2.6 Bibliografía | 69 |
| | |
| CAPÍTULO 3 Metodología experimental | 75 |
| 3.1. Espectroscopía dieléctrica y conductividad | 77 |
| 3.2. Optimización de la metodología de medida | 81 |
| 3.3. Descripción de los materiales y preparación de las muestras | 97 |
| 3.4. Validación de la nueva metodología de medida | 102 |
| 3.5. Bibliografía | 105 |
| | |
| CAPÍTULO 4 Nafion® | 111 |
| 4.1. Introducción al Nafion-117® | 113 |
| 4.2. Respuesta dieléctrica del Nafion-117® | 114 |
| 4.3. Respuesta dieléctrica del Nafion-117® protonado | 129 |
| 4.4. Discusión de resultados | 143 |
| 4.5. Caracterización del Nafion-117® sulfonado en pilas de combustible | 152 |
| 4.6. Bibliografía | 154 |

| | |
|---|-----|
| CAPÍTULO 5 Homopolímeros y copolímeros cristal líquido de cadena lateral | 161 |
| 5.1. Introducción | 163 |
| 5.2. Respuesta dieléctrica del Homopolímero 6-MeOAzB | 165 |
| 5.3. Respuesta dieléctrica del Homopolímero 10-MeOAzB | 176 |
| 5.4. Respuesta dieléctrica del Homopolímero PAMPS | 186 |
| 5.5. Respuesta dieléctrica del Copolímero 6- MeOAzB/AMPS 33/67 | 198 |
| 5.6. Respuesta dieléctrica del Copolímero 10-MeOAzB/AMPS 45/55 | 210 |
| 5.7. Discusión de resultados | 221 |
| 5.8. Caracterización de las membranas de cristal líquido de cadena lateral en pilas de combustible | 234 |
| 5.9. Bibliografía | 236 |
| | |
| CAPÍTULO 6 Polímeros cristal líquido de cadena lateral dendrítica | 241 |
| 6.1. Introducción a los cristales líquidos de cadena lateral dendrítica | 243 |
| 6.2. Respuesta dieléctrica del PECH60 | 244 |
| 6.3. Respuesta dieléctrica del PECH48 | 256 |
| 6.4. Respuesta dieléctrica del PAZE100 | 268 |
| 6.5. Respuesta dieléctrica del PAZE40 | 280 |
| 6.6. Discusión de resultados | 291 |
| 6.7. Caracterización de los cristales líquidos de cadena lateral dendrítica en pilas de combustible | 308 |
| 6.8. Bibliografía | 310 |
| | |
| CAPÍTULO 7 Membranas de SEBS-DVB irradiadas y sulfonadas | 315 |
| 7.1. Introducción | 317 |
| 7.2. Respuesta dieléctrica del SEBS | 318 |
| 7.3. Efecto del tiempo de radiación en el SEBS 25DVB | 327 |
| 7.4. Efecto de la sulfonación en SEBS 25DVB 15I | 335 |
| 7.5. Efecto de la sulfonación en SEBS 25DVB 30I | 347 |
| 7.6. Discusión de resultados | 359 |
| 7.7. Caracterización de Membranas de SEBS-DVB irradiadas y sulfonadas en pilas de combustible | 370 |
| 7.8. Bibliografía | 373 |

| | |
|--|-----|
| CAPÍTULO 8 Conclusiones y trabajo futuro | 377 |
| 8.1. Conclusiones | 379 |
| 8.2. Trabajo futuro | 384 |
| Índice de Figuras y Tablas | 387 |

Capítulo 1

Antecedentes y Objetivos

| | |
|------------------------|----|
| 1.1. Antecedentes..... | 9 |
| 1.2. Objetivos..... | 17 |
| 1.3. Bibliografía..... | 18 |

1.1. Antecedentes

Los objetivos básicos energéticos a nivel mundial consisten en aumentar la seguridad en el abastecimiento energético y hacer las economías más competitivas. Por ello, las políticas energéticas tienden hacia una diversificación de las fuentes energéticas y una mejora en la eficiencia en el uso de las energías y su conservación. Sin embargo, los datos aportados por la Agencia Internacional de la Energía, en su informe de noviembre 2016, indican que actualmente se mantiene una clara hegemonía de los combustibles fósiles frente a otras fuentes de energías. Figura 1.1 [1].

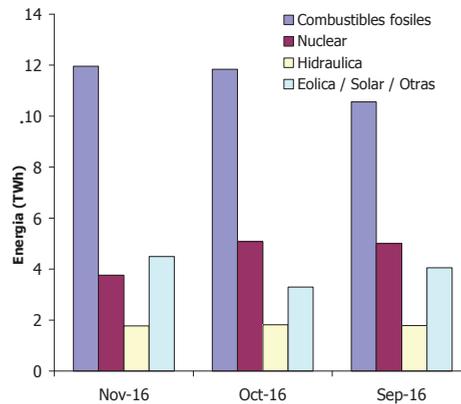


Figura 1.1 Producción mundial de la energía eléctrica a finales de 2016

Igualmente, en los datos históricos de la Agencia Internacional de la Energía, (Figura 1.2), la producción de energía eléctrica en España puede verse un continuo crecimiento de las energías renovables y una lenta disminución en la producción de energía procedente de combustibles fósiles. En los mismos informes se constata que, durante los últimos años, España es deficitaria en energía eléctrica, viéndose obligada a importar energía.

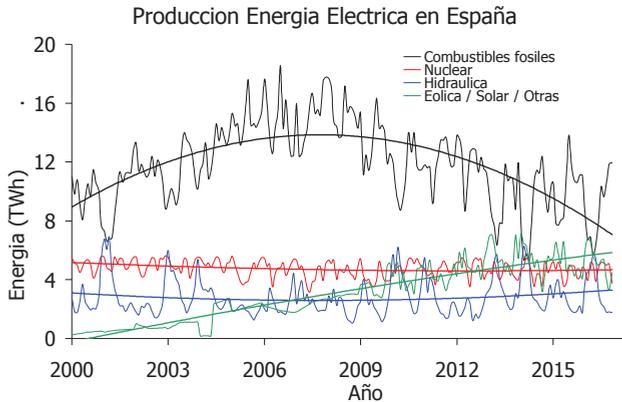


Figura 1.2 Histórico de producción de energía eléctrica en España

Algunos de los inconvenientes más destacables de este tipo de energías son:

- Dificultades de obtención. Los yacimientos se encuentran en el subsuelo y su extracción suele ser costosa desde el punto de vista económico y tecnológico.
- Problemas medioambientales. La combustión de dichos combustibles genera emisiones de impacto ambiental y su transporte suele ser peligroso.
- Problemas de abastecimiento. Por su naturaleza extinta, a pesar de que las previsiones para el siglo XXI son todavía optimistas.
- La producción se concentra en unos pocos países. Esto genera una situación de desequilibrio y dependencia respecto de los países productores (OPEP).

Por motivos de estrategia económica y de sostenibilidad en el crecimiento, resulta necesario desarrollar otras fuentes de energía más competitivas. En esta búsqueda de alternativas, se encuentran las energías renovables, que se definen como energías obtenidas de fuentes naturales (o de ciclos naturales) capaces de regenerarse. Entre los diferentes tipos de energías renovables, los sistemas de conversión energética de base electroquímica, tales como las pilas de combustible o las baterías, presentan numerosas ventajas respecto a otros sistemas de generación energética, entre ellas, su elevada eficiencia y el bajo impacto ambiental. El hidrógeno contiene más energía por unidad de masa que cualquier otro combustible y, por lo tanto, una energía basada en hidrógeno puede ser más eficiente que una planta de energía convencional que utiliza otros combustibles [2], [3].

Las pilas de combustible de intercambio protónico (PEMFC) y las pilas de combustible alimentadas por alcoholes (metanol, DMFC, Direct Methanol Fuel Cells; etanol, DEFC, Direct Ethanol Fuel Cells) son, por tanto, consideradas como una prometedora

tecnología para la generación de energía limpia y eficiente. Este último tipo de pilas permite el uso de combustibles de origen renovable líquidos en condiciones ambientales, por lo que son buenos candidatos para la conversión energética en aplicaciones portátiles [4]–[7]. El desarrollo y la optimización de dichas tecnologías son temas relevantes dentro de las líneas estratégicas nacionales y europeas para la implantación de sistemas alternativos y sostenibles de conversión energética [5], [7].

Una pila de combustible permite convertir la energía química contenida en un combustible (hidrógeno, alcohol u otros hidrocarburos) en energía eléctrica. La conversión es directa (a través de reacciones electroquímicas) y bajo ciertas condiciones no genera subproductos contaminantes (por ejemplo, en la oxidación del hidrógeno según $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l, g}) + \text{calor}$). En general, las pilas de combustible presentan elevados rendimientos de conversión energética ya que no tienen su cuota superior en el rendimiento del ciclo de Carnot.

El funcionamiento de la pila de combustible, tal como se muestra en la Figura 1.3, es el siguiente: una vez que los gases reactivos han atravesado la capa de difusión, se encuentran con el catalizador, que en el caso de las pilas PEM esta formado por aleaciones metálicas basadas en el platino. Esta capa de catalizador está situada entre la capa de difusión de gases y el electrolito, en el caso del ánodo tiene como misión disociar la molécula de hidrógeno en protones y electrones. Cuando se ha dissociado la molécula combustible, los protones atraviesan la membrana polimérica hasta llegar al cátodo, mientras que los electrones recorren un circuito eléctrico externo hasta llegar a la carga que se desea. El catalizador situado entre la membrana polimérica y el cátodo se encarga de combinar los iones H^+ provenientes del electrolito con el oxígeno del aire y los electrones del circuito exterior para dar como resultado agua.

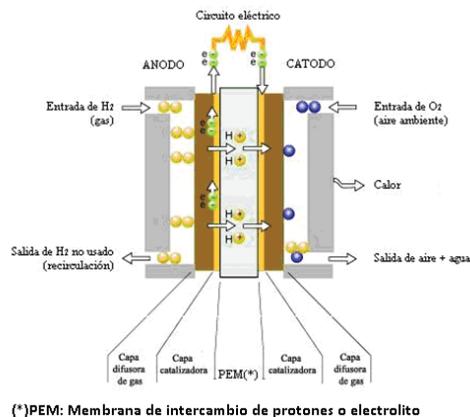


Figura 1.3 Esquema general de una pila de combustible

Muchas de las características importantes de la pila de combustible dependen del electrolito, es decir, de la membrana de intercambio protónico que separa los electrodos. Esta debe evitar el flujo cruzado de reactivos (crossover) y permitir el transporte de los protones de ánodo a cátodo, para cerrar el circuito. Las propiedades importantes son: a) alta conductividad de protones, b) baja conductividad electrónica, c) baja permeabilidad al combustible y al oxidante, d) una estabilidad electroquímica y química adecuada, es decir, resistentes en un ambiente altamente agresivo, e) alta estabilidad térmica e hidrolítica, f) estabilidad morfológica, g) transporte adecuado de protones h) buenas propiedades mecánicas en estado de hidratación, i) bajo coeficiente electro-osmótico de arrastre y j) bajo coste. Dado que el componente clave del sistema son membranas de intercambio protónico, los investigadores dirigen sus esfuerzos para conseguir membranas que se enmarquen dentro del triángulo de: funcionamiento, durabilidad y coste [8], [9].

La funcionalización de polímeros más común es la sulfonación de la cadena polimérica, en la que se introduce grupos sulfónicos (-SO₃H) con el fin de aumentar el intercambio iónico y la retención de agua [10], aunque a su vez disminuyen la estabilidad térmica [11] y oxidativa. Así, las membranas más utilizadas como electrolitos en celdas PEM están elaboradas con polímeros perfluorados, de los cuales, el que tiene mayor relevancia es el Nafion®, fabricado por la empresa Dupont®. La estructura del Nafion® consiste en una fase formada por cadenas de fluorocarbono (C-F) en cada una de las cuales hay un grupo sulfónico (-SO₃H), el cual se encuentra fijo a la cadena polimérica. Sin embargo, para que se produzca el flujo de protones, la membrana deber estar hidratada ya que los grupos de ácido sulfónico son hidrófilos y se agrupan en canales con un tamaño comprendido entre 10 y 50 Å. A través de estos canales pasan los protones y los cationes, así como el agua y otras moléculas de características químicas similares como el metanol. Además, el Nafion® aumenta su volumen debido a la adsorción de agua, lo que empeora sus propiedades mecánicas. Se trata, por lo tanto, de una membrana con poca selectividad porque no solamente permite el paso de protones a través de ella, sino también el paso de otras sustancias no deseadas que pueden dañar los electrodos o provocar reacciones no deseadas. Esas reacciones pueden reducir drásticamente el rendimiento de la celda o producir efectos imprevisibles sobre la misma, tales como corrosión, sobrecalentamiento, explosiones, etc. Pero quizá la mayor ventaja es su precio, ya que el Nafion® está patentado y cuesta entre 500 y 1.000 dólares/ m² [12]–[15].

Por estos motivos, la búsqueda de nuevos materiales que presenten las características necesarias para ser aplicados como electrolitos poliméricos en celdas de combustible ha ido en aumento. La compañía Gore ha desarrollado membranas de un ionómero perfluorosulfonado micro-reforzadas con Teflon® bajo el nombre comercial de Gore-Select®, lo que ha permitido aumentar la densidad de potencia. Además, estas nuevas membranas tienen una mayor durabilidad [16], [17]. También Asahi Chemical y Asahi

Glass Company han desarrollado membranas perfluorosulfonadas con cadenas laterales de gran longitud comercializadas como Aciplex® y Flemion® [18], [19].

Tabla 1.1 Conductividad de las principales membranas comerciales de intercambio protónico

| Membrana | Tipo de membrana | Conductividad (S/cm) a 30°C y 100% R.H. |
|--|-----------------------|---|
| Asahi, Chemical Industry Company Ltd., Chiyoda-ku, Tokyo, Japan | | |
| K 101 | Poliarileno sulfonado | 0.0114 |
| Asahi Glass, Company Ltd., Chiyoda-ku, Tokyo, Japan | | |
| CMV | Poliarileno sulfonado | 0.0051 |
| DMV | Poliarileno sulfonado | 0.0071 |
| Flemion | Perfluorada | --- |
| Ionac Chemical Company, Sybron Corporation, USA | | |
| MC 3470 | --- | 0.0075 |
| MC 3142 | --- | 0.0114 |
| Ionics Inc., Watertown, MA 02172, USA | | |
| 61AZL386 | --- | 0.0081 |
| 61AZL389 | --- | --- |
| 61CZL386 | --- | 0.0067 |
| DuPont Company, Wilmington, DE 19898, USA | | |
| N 117 | Perfluorada | 0.0133 |
| N 901 | Perfluorada | |
| Pall RAI Inc., Hauppauge, NY 11788, USA | | |
| R-1010 | Perfluorada | 0.0333 |

La Tabla 1.1 muestra las principales membranas perfluorosulfonadas del mercado. Todas ellas tienen en común un precio muy elevado y presentan algunos problemas como la deshidratación al aumentar la temperatura por encima de 100° C, lo cual hace que estas membranas sean inapropiadas para temperaturas entre 120 y 200° C. Así, los grandes retos científicos en el desarrollo de nuevos materiales poliméricos es encontrar materiales que sean capaces de conducir los protones en ausencia de agua y que, además, presenten buenas propiedades mecánicas a altas temperaturas.

Otro grupo importante de electrolitos de membranas poliméricas son las no fluoradas. Se trata de una cadena principal de hidrocarburos alifáticos con anillos aromáticos o bien en la cadena principal o bien como grandes grupos en la cadena lateral [19]. Estos polímeros presentan ciertas ventajas sobre los polímeros fluorados ya que son menos caros, presentan una alta resistencia mecánica y una excelente estabilidad química y

térmica, incluso considerando que la sulfonación compromete en cierta medida la estabilidad térmica del polímero. Su estructura permite la introducción de grupos polares en su cadena lateral, lo que favorecen el tránsito de los protones [20], [21]. Dentro de esta familia de polímeros destacan polisulfonas (PS), poliéter cetonas (PEK) con diferente número de funciones éter y cetona (tales como PEEK, PEKK, PEKEKK, etc.). Algunos ejemplos relevantes de polímeros de grupos polares en la cadena principal son: poli (éteres de arileno), poliésteres y poliimidas (PI) Poliaromáticos Poli (óxido de 2,6-dimetil-4fenileno) (PPO) etc. [22]–[25].

Otra alternativa ha sido desarrollar membranas dopadas o mezcladas con ácidos fuertes. Estos ácidos le aportan conductividad protónica al conjunto y el polímero aporta la resistencia mecánica, con lo cual le permite operar a temperaturas más elevadas. El ácido fosfórico (H^3PO^4) es el ácido más empleado para el dopaje de polímeros sulfonados, puesto que es un buen conductor protónico y estable a temperaturas más elevadas. Los polímeros que se han utilizado son los polibenzimidazoles (PBIs). De dichos compuestos, el más estudiado es el Poli[2,2'-(mfenilen)-5,5'-bibenzimidazol] (PBI) y se comercializa bajo el nombre Celazole® de Celanese Corporation. El PBI es un material desarrollado en 1983 con buenas propiedades de estabilidad mecánica, química y térmica. Tiene un punto de fusión elevado. Entre otras aplicaciones, está muy extendido su uso en misiones espaciales y en sistemas antiincendios, aunque, en este caso, necesita ser sulfonado. A diferencia del Nafion®, las membranas desarrolladas con PBI parecen más aptas para su uso en condiciones de altas temperaturas, ya que funcionan bien a temperaturas entre 125 y 200 °C. Además, presentan buenas propiedades mecánicas y garantizan una buena separación entre los electrodos. En el mismo grupo se pueden incluir los polímeros sulfonados (sPPENK, sPPESK y sPBEEK) y los polímeros formados con PVA (poli(vinil alcohol)) y H_3PO_2 (ácido hipofosforoso) como productos químicos primarios [26], [27].

Las propiedades de las membranas también se han conseguido mejorar introduciendo modificaciones como la vulcanización, la cual produce una mejora no sólo en las propiedades mecánicas, sino también en retención de agua e intercambio iónico, producto de la separación entre fases [28]. El copolímero de bloque lineal de estireno y butileno hidrogenado (HSBS) se ha sulfonado con sulfato de acetilo con diferentes grados de sulfonación. Los resultados obtenidos demuestran que el S-HSBS se puede considerar como un material con las características idóneas para su utilización como membrana de intercambio de protones en pilas de combustible poliméricas, ya que presenta: alta capacidad de absorción de agua, buenas propiedades mecánicas a la temperatura de la pila, estabilidad térmica y química, alta conductividad iónica y baja permeabilidad concretamente al metanol [29].

La introducción de sólidos inorgánicos persigue una mejora en la resistencia térmica y química de la membrana [30], sin embargo origina fragilidad asociada al porcentaje de carga [31]. Este es el caso de los copolímeros de Estireno/Etileno-Butileno Estireno (SEBS), cargando con Sílica gel, SBA-15, Sepiolita, PANSIL-2. En todos los casos el

porcentaje de cargas fue del 10% y la conductividad de las membranas de SEBS es similar al Nafion®, sin embargo la resistencia mecánica de estas membranas es inferior a las Nafion®, lo cual es un inconveniente cuando se aplican presiones elevadas [32].

Por todo ello, gran parte del desarrollo actual de las nuevas membranas para pilas de combustible se centra en extender el rango de operación a entornos donde no se requiera humedad para el buen funcionamiento de la pila, es decir, desarrollar electrolitos libres de agua (water-free electrolytes), sin que se produzca un colapso de la estructura y consecuentemente un descenso de la conductividad iónica. Se persigue potenciar así fenómenos de transporte protónico e iónico tipo Grotthuss o ion hopping a través de una separación de fases controlada, utilizando polímeros que contengan en su estructura anillos de triazol y nitrogenados [33]–[35], copolímeros de bloque (BP-Bloc Polymers) [36], [37] líquidos iónicos polimerizados (PIL – Polymerised Ionic Liquids) [38], [39] entre otras estructuras poliméricas avanzadas [40], [41].

En esta línea, se enmarca el desarrollo de membranas que contengan cristales líquidos poliméricos y redes poliméricas de cristales líquidos (LCP), como estrategia para dotar a los electrolitos de anisotropía. De este modo, se pretende controlar los fenómenos de transporte protónico mediante la separación de fases entre regiones hidrofílicas (responsables del transporte iónico) e hidrofóbicas (de las que depende la estabilidad estructural) [42], [43]. Con ello, se reduce la dependencia del agua en la microestructura resultante, abriendo así la posibilidad de obtener canales iónicos que puedan ser externamente regulables y por tanto optimizables, incluso en condiciones de baja hidratación. Algunos de estos materiales combinan las propiedades cristalino líquido con la presencia de grupos polares [44], [45]. Más concretamente, se han considerado homopolímeros y copolímeros tipo aleatorio y blendas de copolímeros con baja transición vítrea, entre otros [42], o cristales líquidos dendríticos que permiten la obtención de microestructuras ordenadas. En esta línea se enmarcan las membranas biomiméticas de intercambio de protones que consiste en un polímero cristal líquido obtenido por modificación química del polímero comercial poli (epiclorhidrina) (PECH), con el grupo de forma cónico-plana (tapered) compuesta por potasio 3,4,5-tris (4-(n-dodecan-1iloxi) benciloxi benzoato. En estas membranas se tiene en cuenta la capacidad de coordinación del oxígeno frente a los cationes para transportar los protones. Mediante el enlace dativo los grupos hidrófilos tapered se autoensamblan formando columnas, las cuales son las responsables de la resistencia mecánica. Por otra parte, debido a su hidrofobia se protege a la membrana de la absorción de agua. De esta forma, el centro de la columna está formado por una cadena continua polar de poliéter, que actúa como un transportador de protones. Con esta combinación debería ser posible llegar a un alto nivel de selectividad de protones respecto a otras sustancias como agua y metanol.

Ante tal variedad de polímeros que cumplen alguna de las condiciones necesarias para su uso como una membrana para constituir un electrolito en una pila de combustible, es necesario desarrollar una metodología de caracterización de las mismas que pueda considerarse esencial para predecir el comportamiento de la membrana como paso

previo a su caracterización en la propia pila. Así, en el presente trabajo de tesis doctoral, se han estudiado los espectros de relajación dieléctrica, así como la conductividad eléctrica y protónica, en un amplio rango de frecuencias y temperaturas, del Nafion®, y otros polímeros y copolímeros como medio para investigar la movilidad molecular y la formación de microestructuras que favorezcan de una forma eficiente los fenómenos de conductividad.

Cualquier polímero tienen la propiedad de adaptarse a una nueva situación de equilibrio cuando se les somete a una perturbación externa, dando lugar a los fenómenos de relajación, los cuales, a nivel molecular están asociados a movimientos moleculares de las cadenas laterales, de una parte, o de toda la cadena molecular. Se trata de manifestaciones de disipación de energía que están relacionadas con la estructura química y la morfología del polímero. Estos movimientos siempre tienden a una posición de equilibrio en la que se maximiza la entropía y se busca una estructura conformacional de las cadenas con un nivel energético mínimo.

En particular, es fundamental comprender cómo contribuye la estructura general del polímero al movimiento molecular, así como discernir cuál es el papel que las interacciones específicas entre los diferentes grupos funcionales y cómo afectan éstas a aquellos movimientos que, de algún modo, pueden favorecer el tránsito de los protones.

De este modo, los resultados obtenidos resultan de gran interés para establecer relaciones estructura/propiedad de nuevos electrolitos poliméricos, definir las composiciones óptimas para mejorar las propiedades de transporte y, por tanto, optimizar el desarrollo de las pilas de combustible y favorecer el uso masivo de estos dispositivos para producir energía de fuentes renovables con la máxima eficiencia.

1.2. Objetivos

Los numerosos materiales que se han diseñado durante los últimos años para sustituir al Nafion® como electrolito en las pilas de combustible de intercambio protónico no han logrado demostrar que con ellos se obtienen mejoras significativas en el funcionamiento de la pila o que son capaces de aumentar la conductividad iónica. Por lo tanto, en la actualidad, no existe una alternativa fiable que permita desarrollar pilas de combustible de baja temperatura con una eficiencia suficiente para su implementación.

En este contexto, la presente Tesis Doctoral tiene como objetivo principal desarrollar una metodología que permita analizar diversas membranas poliméricas, estudiar sus propiedades dieléctricas y conductividad para su uso como electrolitos poliméricos, con el fin de relacionar las diferentes estructuras moleculares con la movilidad molecular y la formación de microestructuras, las cuales favorezcan de forma eficiente los fenómenos de conductividad.

Para alcanzar este objetivo, se han realizado los siguientes objetivos parciales de investigación:

- Diseñar, adaptar y optimizar diferentes equipos de medida para analizar las propiedades dieléctricas y la conductividad de materiales polímeros de distinta naturaleza.
- Preparar probetas adecuadas a partir de materiales poliméricos, para llevar a cabo los ensayos en distintas condiciones experimentales (métodos de deposición, fundido, tratamiento térmico).
- Caracterizar diversas membranas poliméricas: Nafion® como material de referencia, homopolímeros y copolímeros cristal líquido de cadena lateral, polímeros cristal líquido de cadena lateral dendrítica y membranas de copolímeros de estireno-etileno-butileno a partir del análisis del espectro de relajaciones dieléctricas, análisis y modelado de resultados.
- Establecer las relaciones entre la morfología, la movilidad molecular y la conductividad iónica de los nuevos materiales.

Se pretende conseguir un procedimiento robusto y fiable que permita caracterizar y analizar los materiales poliméricos, diseñar las membranas de intercambio protónico y predecir su comportamiento. Con ello se persigue optimizar el funcionamiento de las pilas de combustible de intercambio protónico, como medio para mejorar la eficiencia de sistemas de conversión energética electroquímicos e impulsar su implantación a escala comercial.

1.3. Bibliografía

- [1] “International Energy Agency.” [Online]. Available: <http://www.iea.org/statistics/topics/Electricity/>.
- [2] “B-1049 Bruselas Internet.” [Online]. Available: http://europa.eu.int/comm/research/energy/index_en.html.
- [3] Comisión europea, *La energía del hidrogeno y las pilas de combustible una visión para nuestro futuro*, Dirección General de Energía y Transportes 2003.
- [4] J. Larminie, A. Dicks, and M. S. McDonald, *Fuel cell systems explained*, vol. 2. J. Wiley Chichester, UK, 2003.
- [5] A.-C. Dupuis, “Proton exchange membranes for fuel cells operated at medium temperatures: Materials and experimental techniques,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 56, no. 3, pp. 289–327, 2011.
- [6] F. C. Handbook, “(DE-AM26-99FT40575),” US Dep. energy, 2000.
- [7] European Commission C (2011) 5068, FP7 Cooperation Work Programme 2012, 2012: Ener.
- [8] A. Kraysberg and Y. Ein-Eli, “Review of advanced materials for proton exchange membrane fuel cells,” *Energy & Fuels*, vol. 28, no. 12, pp. 7303–7330, 2014.
- [9] S. J. Peighambardoust, S. Rowshanzamir, and M. Amjadi, “Review of the proton exchange membranes for fuel cell applications,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 17, pp. 9349–9384, 2010.
- [10] Y. Kim et al., “System integration of a portable direct methanol fuel cell and a battery hybrid,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 11, pp. 5621–5637, Jun. 2010.
- [11] F. Barroso-Bujans, R. Verdejo, M. Arroyo, M. del M. Lopez-Gonzalez, E. Riande, and M. A. Lopez-Manchado, “The Development of Proton Conducting Polymer Membranes for Fuel Cells Using Sulfonated Carbon Nanofibres,” *Macromol. Rapid Commun.*, vol. 29, no. 3, pp. 234–238, Feb. 2008.
- [12] T. Schultz, S. Zhou, and K. Sundmacher, “Current status of and recent developments in the direct methanol fuel cell,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 24, no. 12, pp. 1223–1233, 2001.
- [13] K. A. Mauritz and R. B. Moore, “State of understanding of Nafion,” *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4535–4586, 2004.
- [14] L. Francàs, X. Sala, J. Benet Buchholz, L. Escriche, and A. Llobet, “A Ru

- Hbpp Based Water Oxidation Catalyst Anchored on Rutile TiO₂,” *ChemSusChem*, vol. 2, no. 4, pp. 321–329, 2009.
- [15] M. Giamberini, *Membranas para la fotosíntesis artificial seguridad y medio ambiente*
- [16] P. Costamagna and S. Srinivasan, “Quantum jumps in the PEMFC science and technology from the 1960s to the year 2000: Part II. Engineering, technology development and application aspects,” *J. Power Sources*, vol. 102, no. 1, pp. 253–269, 2001.
- [17] M. Hogarth and X. Glipa, *High temperature membranes for solid polymer fuel cells*. Harwell Laboratory, Energy Technology Support Unit, Fuel Cells Programme, 2001.
- [18] N. Yoshida, T. Ishisaki, A. Watakabe, and M. Yoshitake, “Characterization of Flemion® membranes for PEFC,” *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 24, pp. 3749–3754, 1998.
- [19] M. Rikukawa and K. Sanui, “Proton-conducting polymer electrolyte membranes based on hydrocarbon polymers,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 25, no. 10, pp. 1463–1502, 2000.
- [20] B. Smitha, S. Sridhar, and A. A. Khan, “Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications review,” *J. Memb. Sci.*, vol. 259, no. 1, pp. 10–26, 2005.
- [21] T. Higashihara, K. Matsumoto, and M. Ueda, “Sulfonated aromatic hydrocarbon polymers as proton exchange membranes for fuel cells,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 50, no. 23, pp. 5341–5357, 2009.
- [22] J. K. Lee, W. Li, and A. Manthiram, “Poly (arylene ether sulfone) s containing pendant sulfonic acid groups as membrane materials for direct methanol fuel cells,” *J. Memb. Sci.*, vol. 330, no. 1, pp. 73–79, 2009.
- [23] Y. T. Hong et al., “Improvement of electrochemical performances of sulfonated poly (arylene ether sulfone) via incorporation of sulfonated poly (arylene ether benzimidazole),” *J. Power Sources*, vol. 175, no. 2, pp. 724–731, 2008.
- [24] S. Wen, C. Gong, W.-C. Tsen, Y.-C. Shu, and F.-C. Tsai, “Sulfonated poly (ether sulfone)(SPES)/boron phosphate (BPO 4) composite membranes for high-temperature proton-exchange membrane fuel cells,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 21, pp. 8982–8991, 2009.
- [25] V. R. Gowariker, N. V Viswanathan, and J. Sreedhar, “Individual polymer,” *Polym. Sci.*, vol. 1, 1999.
- [26] Y. F. Liang, H. Y. Pan, X. L. Zhu, Y. X. Zhang, and X. G. Jian, “Studies on

- synthesis and property of novel acid–base proton exchange membranes,” *Chinese Chem. Lett.*, vol. 18, no. 5, pp. 609–612, 2007.
- [27] M. A. Vargas, R. A. Vargas, and B. E. Mellander, “New proton conducting membranes based on PVAL/H 3 PO 2/H 2 O,” *Electrochim. Acta*, vol. 44, no. 24, pp. 4227–4232, 1999.
- [28] G. Aad et al., “Improved luminosity determination in pp collisions at $\sqrt{s} = 7$ TeV using the ATLAS detector at the LHC,” *Eur. Phys. J. C*, vol. 73, no. 8, pp. 1–39, 2013.
- [29] A. N. Gilabert, “Membranas electrolíticas de poro relleno para pilas de combustible poliméricas,” 2008.
- [30] J. Mosa, G. Larramona, A. Durán, and M. Aparicio, “Synthesis and characterization of P 2 O 5–ZrO 2–SiO 2 membranes doped with tungstophosphoric acid (PWA) for applications in PEMFC,” *J. Memb. Sci.*, vol. 307, no. 1, pp. 21–27, 2008.
- [31] H. Namazi and H. Ahmadi, “Improving the proton conductivity and water uptake of polybenzimidazole-based proton exchange nanocomposite membranes with TiO 2 and SiO 2 nanoparticles chemically modified surfaces,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 5, pp. 2573–2583, 2011.
- [32] A. S. Pensado, M. J. P. Comunas, and J. Fernandez, “The pressure–viscosity coefficient of several ionic liquids,” *Tribol. Lett.*, vol. 31, no. 2, pp. 107–118, 2008.
- [33] V. K. Thorsmølle et al., “Extraordinarily Efficient Conduction in a Redox-Active Ionic Liquid,” *ChemPhysChem*, vol. 12, no. 1, pp. 145–149, 2011.
- [34] Q. Sun, J. A. Harvey, K. V Greco, and S. M. Auerbach, “Molecular Simulations of Hydrogen Bond Cluster Size and Reorientation Dynamics in Liquid and Glassy Azole Systems,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 120, no. 39, pp. 10411–10419, 2016.
- [35] B. H. Lessard, X. Savelyeva, and M. Marić, “Smart morpholine-functional statistical copolymers synthesized by nitroxide mediated polymerization,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 53, no. 25, pp. 5649–5656, 2012.
- [36] W.-S. Young and T. H. Epps III, “Ionic conductivities of block copolymer electrolytes with various conducting pathways: sample preparation and processing considerations,” *Macromolecules*, vol. 45, no. 11, pp. 4689–4697, 2012.
- [37] D. Chen and M. A. Hickner, “Ion clustering in quaternary ammonium functionalized benzylmethyl containing poly (arylene ether ketone) s,” *Macromolecules*, vol. 46, no. 23, pp. 9270–9278, 2013.

- [38] T. Wu, D. Wang, M. Zhang, J. R. Heflin, R. B. Moore, and T. E. Long, “RAFT synthesis of ABA triblock copolymers as ionic liquid-containing electroactive membranes,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 12, pp. 6552–6559, 2012.
- [39] B. J. Adzima et al., “Modular polymerized ionic liquid block copolymer membranes for CO₂/N₂ separation,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 21, pp. 7967–7972, 2014.
- [40] H. Zhang and P. K. Shen, “Recent development of polymer electrolyte membranes for fuel cells,” *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 5, pp. 2780–2832, 2012.
- [41] F. S. Majedi et al., “Microfluidic synthesis of chitosan-based nanoparticles for fuel cell applications,” *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 62, pp. 7744–7746, 2012.
- [42] A. Martínez-Felipe et al., “Synthesis and characterisation of side chain liquid crystal copolymers containing sulfonic acid groups,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 53, no. 13, pp. 2604–2612, 2012.
- [43] A. Martínez-Felipe, “Liquid crystal polymers and ionomers for membrane applications,” *Liq. Cryst.*, vol. 38, no. 11–12, pp. 1607–1626, 2011.
- [44] A. G. Cook, R. T. Inkster, A. Martínez-Felipe, A. Ribes-Greus, I. W. Hamley, and C. T. Imrie, “Synthesis and phase behaviour of a homologous series of polymethacrylate-based side-chain liquid crystal polymers,” *Eur. Polym. J.*, vol. 48, no. 4, pp. 821–829, 2012.
- [45] D. A. Pebalk, E. B. Barmatov, and V. P. Shibaev, “Liquid-crystalline ionomers as a new class of mesomorphous polymeric systems,” *Russ. Chem. Rev.*, vol. 74, no. 6, p. 555, 2005.

Capítulo 2

Fundamentos teóricos

| | |
|---|-----------|
| 2.1 Teoría fenomenológica de la relajación dieléctrica | 25 |
| 2.2 Ensayos dinámicos de espectroscopía dieléctrica a varias frecuencias..... | 37 |
| 2.3 Modelos para el estudio de las propiedades dieléctricas | 45 |
| 2.4 Fundamentos teóricos para el estudio de la conductividad eléctrica | 60 |
| 2.5 Fundamentos teóricos para el estudio de la conductividad protónica en polímeros sulfonados | 63 |
| 2.6 Bibliografía | 69 |

2.1. Teoría fenomenológica de la relajación dieléctrica

Introducción a las propiedades eléctricas de los polímeros

Los polímeros tienen la propiedad de no adaptarse instantáneamente a una nueva situación de equilibrio físico o químico cuando se les somete a una acción externa mecánica, eléctrica o magnética. Estos procesos reciben el nombre de fenómenos de relajación. La existencia de unos tiempos de adaptación o relajación molecular determina el comportamiento mecánico y eléctrico de los polímeros desde un punto de vista macroscópico y dan como resultado que el comportamiento mecánico y eléctrico de dichos materiales sean viscoelásticos o dieléctricos. Estos procesos de relajación (caracterizados por sus correspondientes tiempos de relajación), se manifiestan en los ensayos viscoelásticos o dieléctricos a través de unos máximos de pérdidas dieléctricas o mecánicas medidas en función de la frecuencia y /o temperatura [1]–[5].

Las dispersiones dieléctricas son fenómenos que tienen lugar en los materiales que contienen moléculas polares y desde 1929 autores como, Debye y col. [6], [7] han estudiado su naturaleza.

En los materiales dieléctricos o aislantes no existen electrones libres que se puedan desplazar por ellos; todos se encuentran ligados a sus átomos. Por eso, cuando se aplica un campo externo a un dieléctrico su comportamiento es muy distinto al de los conductores. Un conductor es una sustancia capaz de transportar carga eléctrica. Esta propiedad se debe a que algunos de los electrones de cada átomo se encuentran débilmente ligados a los núcleos. Entonces, un pequeño campo eléctrico puede ponerlos en movimiento. Cuando se aplica un campo eléctrico E_0 los electrones de conducción tienden a desplazarse en dirección contraria, por ser su carga negativa. Al hacerlo se produce una separación de cargas que crea un campo E_i contrario al que se aplicó. En el momento en que los campos se contrarrestan los electrones dejan de desplazarse.

Por otra parte, las moléculas de los dieléctricos pueden ser de dos tipos: polares o no polares. Una molécula polar es aquella que tiene un momento dipolar permanente. A pesar de ser una molécula eléctricamente neutra, la distribución de cargas positivas $+q$ se encuentra centrada en un punto distinto al centro de la distribución de cargas negativas $-q$, separados dichos puntos por una distancia d . Por tanto, las cargas $+q$ y $-q$ separadas forman lo que se denomina un dipolo eléctrico.

Su propiedad más interesante consiste en la capacidad de orientarse en la dirección de un campo externo E_0 . El campo ejerce dos fuerzas opuestas sobre los centros de carga $+$ y $-$, dando lugar a un momento τ que hace girar la molécula hasta orientarla en dirección al campo. El par de fuerzas es más intenso cuanto mayor es la carga y la distancia entre ellas:

$$\vec{\tau} = \vec{d} \times \vec{F} = \vec{d} \times q\vec{E} \quad (2.1)$$

Se define el momento dipolar p de dos cargas elementales opuestas $+q$ y $-q$ separadas una distancia d como el vector orientado de $-q$ a $+q$ cuyo módulo vale $|q| \cdot d$. La magnitud del momento dipolar depende del tamaño y simetría de la molécula. Las moléculas no polares tienen centro de simetría (para la distribución de carga eléctrica), mientras que las polares no lo tienen.

$$\vec{p} = |q| \vec{d} = q(\vec{r}_+ - \vec{r}_-) \quad (2.2)$$

El par de fuerzas sobre el dipolo se puede expresar entonces en función del momento dipolar:

$$\vec{\tau} = \vec{d} \times q\vec{E} = q\vec{d} \times \vec{E} = \vec{p} \times \vec{E} \quad (2.3)$$

En ausencia de campo, los dipolos moleculares están orientados al azar e interactúan continuamente unos con otros. El momento dipolar resultante es cero. Al aplicar el campo externo, los momentos τ tienden a orientarlos en la dirección del campo, aunque la agitación térmica no cesa y la orientación no es completa, a menos que el campo sea muy intenso y la temperatura muy baja.

En las moléculas no polares los centros geométricos de las cargas eléctricas positivas y negativas coinciden debido a su disposición simétrica. En ausencia de campo no existe separación de cargas y por tanto $p = 0$.

Un campo externo atrae a las cargas negativas y empuja a las positivas produciendo una deformación de la molécula, una pequeña separación de las cargas. Se crea un momento dipolar en la dirección del campo, que desaparece cuando cesa éste.

Así pues, hay dos tipos de dieléctricos (polares y no polares) y dos mecanismos de polarización (orientación de dipolos permanentes y polarización de moléculas no polares).

La respuesta de un material a un campo eléctrico puede ser fácilmente estimada considerando el caso de un condensador plano de caras plano-paralelas. Supongamos en primer lugar que a dicho condensador, cuyas placas de superficie A , se encuentran separadas una distancia d en el vacío, se le aplica una diferencia de potencial V , como se representa en la Figura 2.1.

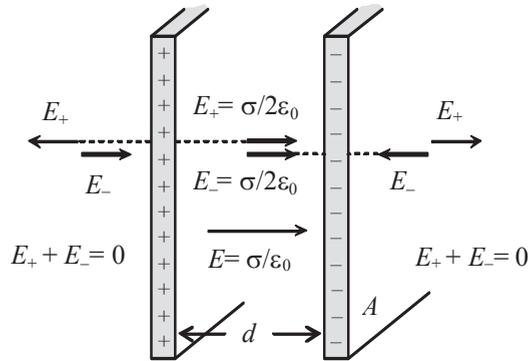


Figura 2.1 Condensador plano

El campo eléctrico fuera de la región entre placas es despreciable y en el interior es uniforme. Esto sería estrictamente cierto si las láminas fuesen infinitas y es muy aproximado cuando d es pequeño comparado con las dimensiones de las placas. El campo eléctrico interior será uniforme y su magnitud será:

$$E = V / d \quad (2.4)$$

En este caso donde el campo es perpendicular a las placas del condensador, y siguiendo la ley de Coulomb, las cargas $+q$ y $-q$ por unidad de superficie almacenada en las placas del condensador son directamente proporcionales a la magnitud del campo:

$$Q = \epsilon_0 E \quad (2.5)$$

La constante de proporcionalidad ϵ_0 se llama permitividad en el vacío y vale $8.85 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$.

Para calcular la capacidad del condensador consideremos primero el campo creado por una lámina plana infinita con densidad de carga σ/cm^2 . Teniendo en cuenta la simetría del problema, el campo debe ser perpendicular a la lámina y tener el mismo valor en los puntos equidistantes de ella.

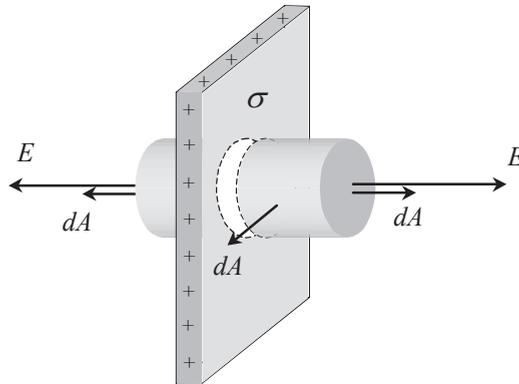


Figura 2.2 Superficie gaussiana

Por tanto, si tomamos una superficie gaussiana cilíndrica como la de la Figura 2.2 donde el flujo del campo la atraviesa solamente por las dos bases de superficie A , entonces:

$$\oiint \vec{E} \cdot d\vec{A} = 2EA = \frac{q_i}{\epsilon_0} = \frac{A\sigma}{\epsilon_0} \rightarrow E = \frac{\sigma}{2\epsilon_0} \quad (2.6)$$

El campo de una lámina con densidad de carga $-\sigma$ es el mismo, pero de sentido contrario (está dirigido hacia la lámina en vez de salir de ella).

El condensador se forma con dos placas de cargas opuestas separadas una distancia d como se representa en la Figura 2.1. Los campos se suman en la región intermedia, pero se cancelan en la zona externa, donde son opuestos. La resultante en el interior del condensador será entonces:

$$E = E_+ + E_- = \frac{\sigma}{\epsilon_0} = cte \quad (2.7)$$

La diferencia de potencial entre las dos placas se obtiene integrando el campo desde la negativa hasta la positiva:

$$\Delta V = -\int_-^+ \vec{E} \cdot d\vec{r} = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \int_-^+ dr = \frac{\sigma}{\epsilon_0} d \quad (2.8)$$

Si los conductores tienen una superficie A , su carga será $Q = \sigma A$ y por tanto la capacidad del condensador es:

$$C = \frac{Q}{\Delta V} = \frac{\sigma A}{\sigma d / \epsilon_0} = \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2.9)$$

Cuando un material se sitúa entre las placas del condensador el material responderá al campo eléctrico aplicado con una redistribución de sus componentes cargados. Este efecto se llama polarización del material.

Sea una muestra homogénea de material dieléctrico con forma de prisma situada en el seno de un campo externo. Los dipolos moleculares del material (permanentes o inducidos) tienden a orientarse en la dirección del campo (ver Figura 2.3).

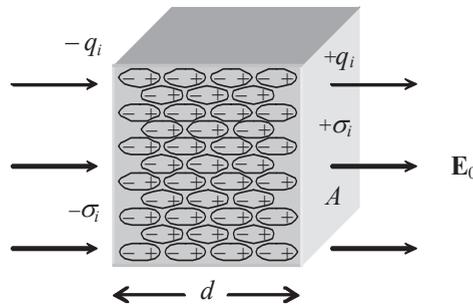


Figura 2.3 Polarización del material

Como consecuencia, el interior del material sigue siendo eléctricamente neutro pero en las caras perpendiculares al campo, de superficie A , aparecen cargas de polarización con densidad superficial $+\sigma_i$ y $-\sigma_i$. El momento dipolar total de la muestra es la suma de los momentos dipolares. Si d es el espesor de la muestra y q_i la carga inducida en las superficies, su valor debe ser:

$$\sum_j \vec{p}_j = q_i \vec{d} \quad (2.10)$$

Es decir, momento dipolar el producido por las cargas superficiales $\pm q_i$, ya que las otras se cancelan mutuamente. Definimos la polarización P de la muestra como el momento dipolar por unidad de volumen. Su módulo, en este caso, vale:

$$P = \frac{\sum p_j}{V} = \frac{q_i d}{Ad} = \sigma_i \quad (2.11)$$

Si una de las caras no es perpendicular al campo la carga inducida q_i se reparte por una superficie $A/\cos\theta$, donde θ es el ángulo que forma la normal a la superficie con el vector polarización, ver Figura 2.4. Por tanto, la densidad superficial será:

$$\sigma_i = \frac{q_i}{A/\cos\theta} = \frac{q_i}{A} \cos\theta = P \cos\theta = \vec{P} \cdot \vec{n} \quad (2.12)$$

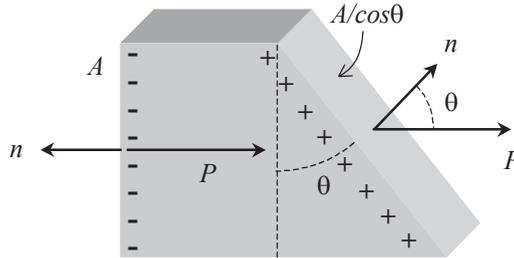


Figura 2.4 Condensador de caras no paralelas

En la otra cara, al formar los dos vectores un ángulo de 180° , el producto escalar $P \cdot n$ vale $-P$. Es decir, la densidad superficial de carga inducida, con su signo, se obtiene de dicho producto escalar. Así pues, en un elemento de superficie d^*A , hay una carga inducida:

$$dq' = \vec{P} \cdot \vec{n} dA = \vec{P} \cdot d\vec{A} \quad (2.13)$$

Y en toda la superficie del dieléctrico, la carga inducida será el flujo del vector \mathbf{P} :

$$q'_S = \oiint \vec{P} \cdot d\vec{A} \quad (2.14)$$

Si \mathbf{P} es constante (polarización homogénea), está claro que su flujo es nulo y por tanto $q'_S = 0$. Esto quiere decir que se inducen cargas opuestas q_i y $-q_i$. Cuando la polarización no es homogénea existe una carga neta q'_S en la superficie del dieléctrico, y por tanto, tendrá que haber otra igual y opuesta distribuida en el volumen:

$$q'_V = -q'_S \Rightarrow \iiint_V \rho_i dV = -\oiint \vec{P} \cdot d\vec{A} \quad (2.15)$$

Normalmente consideraremos dieléctricos homogéneos, por lo que sólo habrá cargas de polarización en superficie.

El efecto de las cargas inducidas sobre el campo en el interior del dieléctrico es distinto que en los conductores, donde el desplazamiento de las cargas libres produce, en el equilibrio, un campo neto nulo. En los dieléctricos, las cargas inducidas no son libres

sino ligadas y están limitadas por las propiedades de las moléculas. Producen un campo E' que se opone al campo externo E_0 , siendo el campo neto en el material:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 + \vec{E}' \quad (2.16)$$

Evidentemente el campo total disminuye por la presencia del dieléctrico; esta reducción es característica de cada material y se cuantifica por una constante dieléctrica.

La polarización P depende del campo neto aplicado. Cuanto más intenso sea, mayor será la separación de cargas y , por tanto, también lo será P . En la mayoría de los casos la relación es de proporcionalidad:

$$\vec{P} = \chi_e \epsilon_0 \vec{E} \quad (2.17)$$

La constante χ_e se denomina susceptibilidad eléctrica e indica la mayor o menor facilidad de la sustancia para ser polarizada. La permitividad ϵ_0 se introduce para que χ_e sea un número adimensional, ya que $\epsilon_0 E$ tiene dimensiones de densidad superficial de carga (C/m^2), igual que la polarización. En los dieléctricos χ_e es positivo y en el vacío $\chi_e = 0$, ya que no hay moléculas que puedan polarizarse.

La relación entre la capacidad con respecto a la del vacío es:

$$\Sigma = C/C_0 = (Q + P)/Q \quad (2.18)$$

Esta relación es característica de cada material y es independiente el campo eléctrico aplicado, sustituyendo en la fórmula que expresa la relación entre las cargas por unidad de superficie con la magnitud del campo.

$$\Sigma = (\Sigma_0 E + P) / \Sigma_0 E \quad (2.19)$$

La cantidad $\epsilon_0 \epsilon E$ se conoce como el desplazamiento eléctrico D .

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \vec{E}_0 + \epsilon_0 \vec{E}' + \vec{P} = \epsilon_0 \epsilon E \quad (2.20)$$

Donde:

ϵ_0 es la permitividad absoluta del material

ϵ es la permitividad relativa o constante dieléctrica del material

$E = E_0 + E'$, el campo total es debido a la suma entre el campo externo debido a la carga libre (E_0) y el campo creado por las cargas inducidas (E').

El fundamento teórico de esta ecuación se basa en el Teorema de Gauss generalizado. La ley de Gauss se dedujo con carácter general, por lo que al considerar un dieléctrico

podremos aplicarla siempre que se consideren todas las cargas en el interior de la superficie gaussiana:

$$\oiint_A \vec{E} \cdot d\vec{S} = \frac{q}{\epsilon_0} = \frac{q_0 + q'}{\epsilon_0} \quad (2.21)$$

Es decir, q debe incluir tanto las cargas libres q_0 como las ligadas o de polarización q' debidas a la presencia del dieléctrico.

En el caso más general la superficie gaussiana A puede cortar al dieléctrico y éste puede estar polarizado no uniformemente. Por tanto, q' constará en principio de cargas superficiales q'_S y cargas distribuidas en volumen, q'_V :

$$q' = q'_S + q'_V = \iint_{A_1} \vec{P} \cdot d\vec{A} + \iiint_V \rho_i dV \quad (2.22)$$

A_1 es la porción de superficie del dieléctrico dentro de la gaussiana y V el volumen encerrado por ella. Como cualquier trozo macroscópico del dieléctrico debe ser neutro:

$$\iiint_V \rho_i dV + \oiint_{A_1+A_2} \vec{P} \cdot d\vec{A} = 0 \quad (2.23)$$

Despejando aquí la carga inducida en volumen y sustituyendo en la ecuación:

$$\begin{aligned} q' &= \iint_{A_1} \vec{P} \cdot d\vec{A} - \oiint_{A_1+A_2} \vec{P} \cdot d\vec{A} = \\ &= -\iint_{A_2} \vec{P} \cdot d\vec{A} = -\oiint_A \vec{P} \cdot d\vec{A} \end{aligned} \quad (2.24)$$

La última igualdad es debida a que la polarización vale cero en toda la superficie A de la gaussiana excepto en la porción A_2 que corta al dieléctrico. Sustituyendo ahora q' en la ley de Gauss:

$$\begin{aligned} \epsilon_0 \oiint_A \vec{E} \cdot d\vec{A} &= q_0 - \oiint_A \vec{P} \cdot d\vec{A} \Rightarrow \\ \oiint_A (\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) \cdot d\vec{A} &= q_0 \end{aligned} \quad (2.25)$$

El integrando, $\epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$, se denomina desplazamiento eléctrico \vec{D} . En función de este vector, la ley de Gauss se escribe:

$$\oiint \vec{D} \cdot d\vec{A} = q_0 \quad ; \quad \vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.26)$$

Es decir, el flujo del vector desplazamiento es igual a la cantidad de carga libre encerrada por la gaussiana. Dicho de otro modo, las líneas del campo \vec{D} empiezan o termi-

nan en las cargas libres, del mismo modo que las líneas del campo P lo hacen en las cargas de polarización y las de E en todo tipo de cargas.

Poniendo P en función de la susceptibilidad eléctrica el desplazamiento queda:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \chi_e \epsilon_0 \vec{E} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E} = \epsilon \vec{E} \quad (2.27)$$

Donde se ha introducido las constantes:

$$\begin{aligned} K &= 1 + \chi_e : \text{constante dieléctrica} \\ \epsilon &= \epsilon_0 K : \text{permitividad del medio} \end{aligned} \quad (2.28)$$

La constante dieléctrica $K = \epsilon/\epsilon_0$ es la permitividad relativa del medio respecto del vacío. Dada la constante K de un material, queda caracterizado su comportamiento electrostático. Valores típicos de K son 1,0006 para el aire (y del mismo orden en otros gases); entre 1 y 10 para líquidos no polares y de 20 a 80 en los líquidos polares. Estos últimos valores son tan grandes debido a que el campo externo sólo tiene que orientar los dipolos moleculares, no crearlos. Naturalmente $K = 1$ y $\chi_e = 0$ en el vacío.

Si se estudia la polarización a nivel molecular el efecto del campo eléctrico es inducir un dipolo eléctrico m sobre cada molécula individual cuya magnitud es proporcional a la intensidad del campo eléctrico local E_L en la molécula.

$$m = \alpha E_L \quad (2.29)$$

La constante de proporcionalidad α se llama polarizabilidad de la molécula. La polarización referida al número total de moléculas por unidad de volumen N_0 .

$$P = N_0 \alpha E_L \quad (2.30)$$

Campo Local. Ecuación de Clausius-Mosotti

El concepto de campo local se usa para relacionar el comportamiento global del material con las propiedades de los átomos y moléculas que lo constituyen. Se define como campo local al campo que actúa sobre una entidad individual polarizable como un átomo o una molécula.

El modelo de Lorentz se propuso para calcular el campo local. Este modelo considera una muestra material esférica contenida entre los electrodos de un condensador de caras plano-paralelas.

El campo local E_L se puede considerar formado por tres componentes:

$$E_L = E_C + E_P + E_M \quad (2.31)$$

- E_C es el campo debido a las cargas reales sobre los electrodos.

$$E_C = (Q+P) / \Sigma_0 = E + P / \Sigma_0 \quad (2.32)$$

- E_P es el campo creado por todas las moléculas fuera de la esfera de radio r . Se puede calcular bajo las leyes de la teoría electrostática clásica suponiendo que el material fuera de la esfera es continuo y con una constante dieléctrica ϵ . El campo E_P esta formado por dos términos:

$$E_P = - P / \Sigma_0 + P/3 \Sigma_0 \quad (2.33)$$

- E_M es el campo creado por las moléculas dentro de la esfera, en este caso el valor del campo es nulo, debido a su simetría.

Si se sustituyen estas consideraciones previas la fórmula del campo local molecular quedará de la siguiente forma:

$$E_L = E + P/3 \Sigma_0 \quad (2.34)$$

A partir de este modelo de Lorentz se observa como el campo local no coincide con el campo total y depende de la polarización. Además, a partir de esta aproximación propuesta por Lorentz, Clausius-Mossati postuló un modelo en el que se relacionaba la polarización molar con la permitividad del material.

$$E_L = E + P/3 \Sigma \quad (2.35)$$

De esta ecuación se sustituye la polarización $(\epsilon-1)\epsilon_0 E = P$ y se obtiene la siguiente ecuación

$$E_L = \frac{\epsilon+2}{3} E \quad (2.36)$$

Conocido el campo local que actúa sobre cada molécula se pueden calcular las contribuciones individuales a la polarización

$$P = N_0 \alpha E_L \quad P = N_0 \alpha E (\Sigma+2)/3 \quad (2.37)$$

Sustituyendo de nuevo P por $(\epsilon-1)\epsilon_0 E = P$ se obtiene la ecuación de Clausius-Mosotti:

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{N_0}{3\epsilon_0} \quad (2.38)$$

Sustituyendo $N_0 = N_A d / M_w$ donde d es la densidad del material, N_A es el número de Avogadro, y M_w es el peso molecular, finalmente se llega a:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M_w}{d} = \frac{N_A}{3\varepsilon_0} = P_M \quad (2.39)$$

Pérdidas dieléctricas

La orientación de los dipolos moleculares cuando se aplica un campo externo es un proceso lento si se compara con las transiciones electrónicas o las vibraciones moleculares, las cuales se producen a frecuencias generalmente superiores a 10^{12} Hz. Además, este fenómeno de orientación de los dipolos no se produce de forma uniforme en todas las moléculas, sino que se trata de un ligero ajuste de las orientaciones promedio en medio de la agitación térmica. La orientación alcanza un valor de equilibrio que corresponde con la máxima polarización y el valor máximo observable para la constante dieléctrica, que recibe el nombre de constante dieléctrica estática ε_0 .

En cambio, si la polarización se mide inmediatamente después de la aplicación del campo externo, los dipolos no llegan a orientarse y el valor observado se denominará constante dieléctrica instantánea ε_∞ . Es lógico pensar que esta nueva constante tendrá un valor mucho menor ya que solamente considera los efectos de polarización por deformación.

Con el objetivo de estudiar la velocidad con que varía el valor de la constante dieléctrica, se considera la aplicación de un campo eléctrico alternativo E , de amplitud E_0 y una frecuencia angular ω , a través de un material dieléctrico. La aplicación de este tipo de campo alternativo se considera para estudiar la velocidad con que varía el valor de la constante dieléctrica y, además, los tipos de ensayos de caracterización que se van a presentar van a considerarse siempre bajo un campo externo no constante.

$$E = E_0 \cos(\omega t) \quad (2.40)$$

Este campo no sólo va a ser responsable de la creación de una polarización alternativa en la misma dirección del campo externo aplicado, sino que, si la frecuencia es la adecuada algunos de los dipolos se orientarán dando lugar a un desfase con el campo aplicado. El desplazamiento eléctrico, que mide la polarización, vendrá expresado por la siguiente ecuación:

$$D = D_0 \cos(\omega t - \delta) \quad (2.41)$$

Desarrollando la ecuación anterior se obtiene:

$$D = D_0 \cos \delta \cos wt + D_0 \text{sen} \delta \text{sen} wt \quad (2.42)$$

Considerando

$$D = \epsilon_0 \epsilon E \quad (2.43)$$

Se obtiene la expresión de la permitividad dieléctrica compleja.

$$\epsilon^* = \epsilon' - i \epsilon'' \quad (2.44)$$

Donde

$$\epsilon' = \frac{D_0 \cos \delta}{\epsilon_0 E} \quad (2.45)$$

$$\epsilon'' = \frac{D_0 \text{sen} \delta}{\epsilon_0 E} \quad (2.46)$$

Y la relación entre ambas es:

$$\text{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.47)$$

El significado físico de estas ecuaciones, de las partes real e imaginaria de la permitividad, se puede entender considerando el dieléctrico entre las placas de un condensador plano-paralelo como se presenta en la Figura 2.5

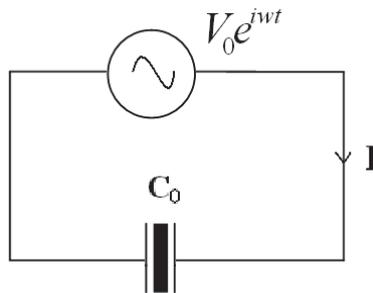


Figura 2.5 Circuito eléctrico con un condensador

Este circuito se caracteriza por tener una capacidad C_0 y una corriente I que circula en el circuito después de la aplicación de un voltaje alternativo.

$$V = V_0 e^{j\omega t} \quad (2.48)$$

$$I = \varepsilon^* C_0 (dV)/(dt) = i\omega \varepsilon^* C_0 V = \omega C_0 (\varepsilon'' + i\varepsilon') V \quad (2.49)$$

El significado físico es:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{\text{energía disipada por ciclo}}{\text{energía almacenada}} \quad (2.50)$$

Donde ε'' es el factor de pérdidas y $\operatorname{tg} \delta$ es el factor de disipación.

2.2. Ensayos dinámicos de espectroscopía dieléctrica a varias frecuencias

Cuando se somete a un material polimérico a la acción del campo eléctrico, la deformación que se produce no es constante, sino que aumenta lentamente conforme al tiempo. Este efecto es debido a la reorientación dipolar debida al campo eléctrico en el ensayo eléctrico. Cuando se elimina el campo eléctrico externo las moléculas tienden lentamente a volver a su posición inicial. Así, la materia condensada tiene una estructura que influye en la velocidad en la que un sistema perturbado abandona su configuración molecular adquirida en el pasado.

Los polímeros pueden comportarse de dos maneras extremas:

- Como líquidos comunes en los cuales la reorganización molecular ocurre muy rápidamente y así el tiempo de relajación es muy pequeño.
- El otro extremo es que se comporte como un sólido caracterizado por tener unos tiempos de relajación muy largos.

Entre estos dos extremos existe todo un abanico de relajaciones que explican diferentes tipos de movilidad. Esto atiende al comportamiento viscoelástico del material que puede modelizarse como una combinación de las dos situaciones extremas. Una forma muy común de modelizar los sistemas (entre otras) es la modelización eléctrica:



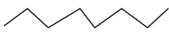
Condensador: tiene el comportamiento de un sólido elástico el cual acumula toda la corriente eléctrica

$$I_c = E_0 \cdot \epsilon_0 \cdot \frac{d\epsilon}{dt}$$

E_0 Campo eléctrico Aplicado

ϵ_0 Permitividad en el Vacío

ρ Resistividad del dieléctrico



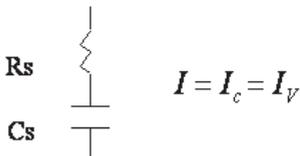
Resistencia, tiene el comportamiento de sólido viscoso que disipa toda la corriente eléctrica.

$$I_R = \frac{V_o}{R} = \frac{V_o}{h/S} = \frac{E_o \cdot S}{\rho}$$

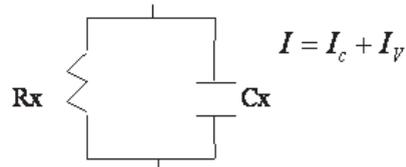
S superficie de los condensadores
 h distancia entre los condensadores

La combinación de estas situaciones extremas puede estudiarse tanto si se combinan en serie o en paralelo.

Modelo en Serie Equivalente:



Modelo en Paralelo:



Clasificación de las relajaciones

Cuándo se aplica una frecuencia de deformación a los materiales polarizados y esta frecuencia coincide con la del tiempo requerido para que los movimientos moleculares tengan lugar observamos un comportamiento macromolecular en el polímero que lleva implícito una energía. Así, las relajaciones moleculares son relativas a la movilidad molecular. Las relajaciones se nombran siguiendo el alfabeto griego y se ordenan de mayor a menor temperatura [8], [9].

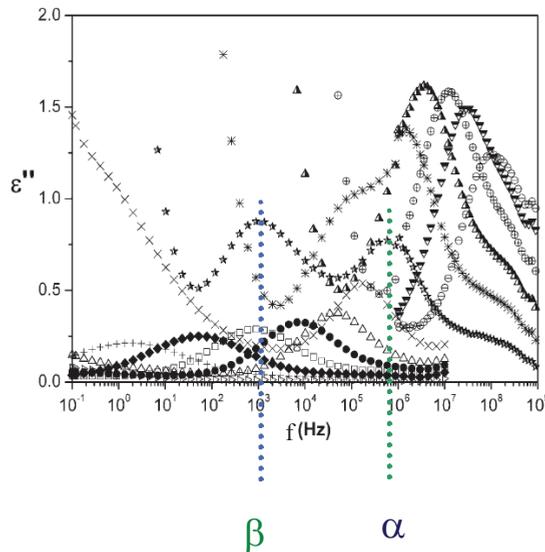


Figura 2.6 Relaciones β y α en el espectro dieléctrico de ε'' para las distintas isothermas

Existen dos relajaciones dipolares frecuentemente observadas en los polímeros: las relajaciones segmentarias locales (β) y las cooperativas (α). Las relajaciones β pueden ser causadas por la rotación de un dipolo alrededor de una cadena lateral, por el movimiento del dipolo dentro de una estructura o por el movimiento de un segmento dipolar dentro de la cadena principal. Los picos que representan procesos β generalmente son anchos, con (a y b) ≈ 0.4 (Parámetros de ajuste del modelo de Havriliak y Negami (HN), [13], [14] punto 2.3 del presente capítulo), y aparecen a temperaturas por debajo de la de transición vítrea. Sus constantes de tiempo se escalan linealmente en un mapa de Arrhenius [10].

La relajación α , por otro lado, surge del movimiento segmentario cooperativo. En general, las cadenas adyacentes se difunden en tándem, y la región de difusión cooperativa aumenta en tamaño hasta que en algún momento el tamaño de la región diverge y las cadenas se congelan en un estado vítreo [11].

Por este motivo, los procesos α se denominan de transición vítrea dinámica, e implican directamente mecanismos de volumen libre que gobiernan dicha transición. Además, como el proceso α se produce a altas frecuencias cerca de la transición vítrea, el material puede requerir una cantidad substancial de tiempo para llegar al equilibrio. En DETA, es una regla común el definir la temperatura de transición vítrea dinámica como la temperatura del máximo de la relajación α a la frecuencia de $0.01 \text{ s} < \tau_{\text{MAX}} < 1 \text{ s}$, relacionada con la temperatura correspondiente al punto medio del cambio de pendiente

obtenido por Calorimetría Diferencial de Barrido a una velocidad típica de 10 K/min [12].

Las medidas del proceso α son sólo válidas 10°C por debajo de la transición vítrea dinámica, ya que el sistema está en un estado vítreo y se reorganiza en tiempos mucho más largos que la frecuencia de medición.

Los picos que representan el proceso α se ensanchan asimétricamente a mayores frecuencias con $b < 0.7$, y de forma ligeramente simétrica con $a \approx 0.9$, (Parámetros de ajuste del modelo de Havriliak y Negami (HN), [13], [14] punto 2.3 del presente capítulo) Sus constantes de tiempo están curvadas en un mapa de Arrhenius, y siguen las pautas empíricas según la relación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH de tres parámetros [15]–[18].

Existen también varias relajaciones anómalas que pueden aparecer dependiendo de la estructura química, la morfología y el nivel de conductividad. Las transiciones desde estados ordenados a estados desordenados pueden ocurrir en polímeros de cristal líquido, polímeros cristalinos y polímeros ferroeléctricos. La existencia de inclusiones con diferentes valores de conductividad y / o constantes dieléctricas respecto a la matriz, pueden crear una carga de espacio de polarización, que se denomina relajación Maxwell-Wagner-Sillars (MWS). Esto es esencialmente equivalente a incrustar pequeños condensadores en una matriz por debajo del umbral de percolación como se muestra en la Figura 2.7. Se han desarrollado varios modelos físicos que describen MWS. Un resultado común, utilizando la fase de matriz 1 y la fase de relleno 2, y basado en la fracción de volumen v y la forma de partícula de relleno A , se representa en la constante dieléctrica compleja como: [19].

$$\varepsilon^* = \varepsilon_1^* \frac{\varepsilon_1^* (1 - v_2)(1 - A) + \varepsilon_2^* [v_2 + A(1 - v_2)]}{\varepsilon_1^* + A(1 - v_2)(\varepsilon_2^* - \varepsilon_1^*)} \quad (2.51)$$

Cuando $0 < A < 1$. El tiempo de relajación que resulta de la ecuación anterior es:

$$\tau_{MWS} = \varepsilon_{vac} \frac{\varepsilon_1 + A(1 - v_2)(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)}{\sigma_1 + A(1 - v_2)(\sigma_2 - \sigma_1)} \quad (2.52)$$

Donde ε y σ representan las constantes dieléctricas de la relajación y la conductividad, respectivamente. Esta descripción es una simplificación del fenómeno MWS [20]–[22].

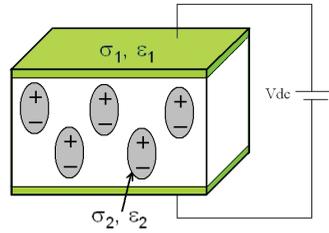


Figura 2.7 Partículas orientadas en la matriz del material

Finalmente, ocurre otro tipo de polarización espacio-carga cuando un ion de un material conductor se desplaza a un campo eléctrico de baja frecuencia entre los electrodos que lo bloquean. Esta polarización macroscópica se denomina polarización del electrodo (EP).

Activación térmica de la relajación mecánica: Principio de superposición temperatura-tiempo

Los parámetros mecánicos eléctricos que describen el comportamiento de un material polimérico sometido a una tensión o deformación están estrechamente ligados al binomio temperatura- tiempo.

Los modelos de Arrhenius [10] y Williams-Lander-Ferry (W-L-F) [23] descritos para establecer la relación entre la temperatura y la relajación dieléctrica responden al mismo sentido físico y son aplicables al estudio de la relajación mecánica y la temperatura.

El rango de frecuencias en el que se pueden realizar medidas experimentales varía generalmente 10 órdenes de magnitud y es mucho más amplio que en medidas mecánicas.

El principio de superposición temperatura-tiempo afirma que el efecto del tiempo y temperatura es el mismo. De este modo las curvas isotermas obtenidas pueden trasladarse a lo largo del eje de tiempos obteniéndose resultados en un amplio margen de frecuencias. Y esto se puede escribir:

$$E(T_1, t) = E(T_2, t/a_T) \quad (2.53)$$

Siendo a_T el factor de desplazamiento de la curva.

Además, todas las isotermas obtenidas en un mismo rango de frecuencias se pueden superponer a lo largo del eje de frecuencias dando lugar a una curva maestra.

En algunas ocasiones, debido a los efectos de la dilatación térmica, es preciso superponer las isothermas también verticalmente para obtener la curva maestra. En este caso el módulo para una determinada temperatura y tiempo dados se puede calcular como:

$$\frac{E(T_1, t)}{d(T_1)T_1} = \frac{E(T_2, t/a_T)}{d(T_2)T_2} \quad (2.54)$$

También se ha estudiado el factor de desplazamiento a_T y su dependencia con la temperatura, en la zona de transición vítrea, este factor sigue la relación W-L-F

$$\log a_T = \frac{-C_1 (T - T_0)}{-C_2 + (T - T_0)} \quad (2.55)$$

Donde C_1 y C_2 son constantes de W-L-F y T_0 es la temperatura de referencia próxima a la T_g .

La dependencia del factor a_T con la temperatura en las relajaciones secundarias sigue generalmente la relación de Arrhenius

$$\log a_T = \frac{Ea}{2.3R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.56)$$

Donde Ea es la energía de activación aparente ligada al proceso molecular.

Normalmente la relajación α implica una Ea mayor que la relajación β

Para muchos polímeros, las relajaciones se solapan a medida que aumenta la temperatura.

Activación térmica de la relajación bipolar

Para interpretar la relajación bipolar se han propuesto muchos modelos moleculares distintos, dos de ellos son particularmente esclarecedores en cuanto al estudio de polímeros.

El primero supone que la dependencia de la relajación molecular con la temperatura se basa, como en casi todos los procesos que dependen de la velocidad de la reacción, en la activación térmica sobre una barrera potencial.

El modelo consiste en dos estados moleculares separados por una barrera potencial de altura Ea (energía de activación).

Los dos estados pueden considerarse como dos orientaciones posibles del grupo dipolar alrededor del enlace de valencia que une el grupo bipolar al resto de la molécula. La coordenada de reacción es por ello el ángulo de rotación alrededor del enlace.

Las moléculas deben adquirir una cantidad extra de energía E_a para superar la barrera de energía para pasar de un estado a otro. La ley de probabilidad de Boltzman dice que las moléculas que poseen energía en exceso a la cantidad E_a es proporcional a $e^{E_a/KT}$ y por tanto la constante de velocidad vendrá dada por:

$$K_A = A \cdot e^{E_a/KT} \quad (2.57)$$

Donde A es una constante o una función que varía muy poco con la temperatura.

El tiempo de relajación τ puede identificarse con la inversa de la constante de velocidad $\tau = 1/K_A$ lo que conduce a la ecuación de Arrhenius:

$$\ln \tau = (E_a/KT) + \text{const} \quad (2.58)$$

Esto significa que representando $\ln \tau$ frente $1/T$ se obtiene una línea recta cuya pendiente esta directamente relacionada con la energía de activación.

El segundo modelo se encuentra asociado al fenómeno de transición vítrea. A bajas temperaturas, generalmente, los polímeros se presentan como materiales duros y quebradizos mientras que a temperaturas más altas estos presentan un aspecto de goma con una gran flexibilidad y resistencia. El cambio de una forma a otra se realiza en un estrecho rango de temperaturas que se conoce con el nombre de transición vítrea (T_g). Termodinámicamente, se considera como una pseudo transición de segundo orden.

Se puede suponer que a partir de la T_g se produce un cambio en la movilidad de la cadena polimérica. Es entonces cuando hay suficientemente movilidad que da lugar a una reorganización de las cadenas moleculares. En cambio, por debajo de la T_g las cadenas estas como congeladas en su posición de pseudo-equilibrio.

Para un determinado experimento, la T_g es aquella temperatura para la cual la constante temporal de los procesos de reorganización molecular son comparables con la escala de tiempos del experimento usado para medirlos. Cabría esperar movilidad por encima de la T_g , los dipolos permanentemente unidos a la cadena polimérica llegan a ser libres para orientarse en la dirección del campo por lo que la transición vítrea va acompañada de una dispersión dieléctrica.

Esta dependencia del tiempo de relajación dieléctrica del movimiento molecular asociado a la T_g no se corresponde con la ley de Arrhenius. En este caso se interpreta en términos de volumen libre. Para que un segmento se mueva tiene que haber volumen disponible. La posibilidad de que existan varios sitios vacantes se expresa con un valor de volumen libre promedio por segmento molecular.

Modelos de Arrhenius y Vogel

Los modelos son una relación entre las temperaturas y las frecuencias con el objetivo de obtener las energías de activación de cada relajación.

- **Arrhenius**

Propuso una fórmula general del tiempo de relajación τ en función de la T° para un dieléctrico que presenta un solo tiempo de relajación en todo el dominio de temperaturas.

Para los casos de las relajaciones por debajo del estado vítreo la representación de $\ln(f_{max})$ frente a la T° o $\ln(f)$ frente a la T_{max} proporciona normalmente una representación lineal.

Además, el tiempo de relajación asociado con el máximo de absorción

$\tau = 1 / f_{max}$ sigue un comportamiento de Arrhenius.

$$t \sim Ea / RT \tag{2.59}$$

Donde Ea es la energía de activación del proceso

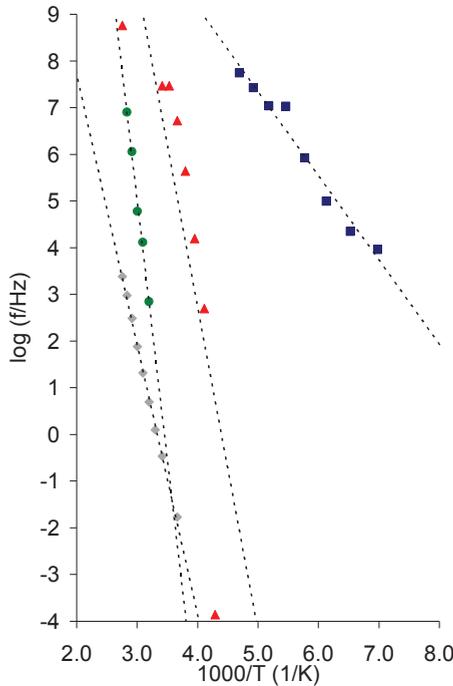


Figura 2.8 Ejemplo de mapa de Arrhenius

- **Vogel**

Las relajaciones del estado vítreo dependen del volumen libre, así el τ del proceso de relajación es relativo a la fracción de volumen libre v_f y está relacionado con la ecuación de Doolittle [24], [25]:

$$\tau = \tau_0 \exp(B/v_f) \quad (2.60)$$

El parámetro tiene la siguiente expresión de Cohen-Turnbull

$$B = \xi \cdot v^* / v_m \quad (2.61)$$

ξ Es una constante que varia entre 0.1 y 1

v^* Es el volumen mínimo requerido para que tenga lugar la relajación

v_m Es el volumen medio del segmento del polímetro relajado

B es un parámetro que depende de la variable relajación y asumiendo que v_f es una función lineal con la temperatura

$$v_f = \alpha(T - T_k) \quad (2.62)$$

α Es el coeficiente de expansión

T_∞ Es la temperatura en la cual el volumen libre debería ser cero

Así, la ecuación del tiempo de relajación anterior se reescribe como:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{(T - T_k)}\right) = \tau_0 \exp\left(\frac{D - T_k}{(T - T_k)}\right) \quad (2.63)$$

2.3. Modelos para el estudio de las propiedades dieléctricas

Tal y como se ha mencionado en apartados anteriores de este trabajo, la técnica de espectroscopía dieléctrica permite evaluar el desplazamiento dieléctrico de un material \vec{D} frente a la aplicación de un campo eléctrico \vec{E} a su través. De forma general se tiene:

$$\vec{D}(t) = \varepsilon \cdot \vec{E}(t) \quad (2.64)$$

Donde ε es la permitividad del material, que para el caso de un material anisótropo es un tensor.

Si se aplica un campo eléctrico con forma de escalón, la respuesta en el tiempo adquiere la siguiente expresión:

$$\vec{D}_1(t) = \varepsilon_\infty \vec{E}_0 \Gamma(t - \theta) + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \vec{E}_0 f(t - \theta) \quad (2.65)$$

$$\vec{D}_2(t) = -\varepsilon_\infty \vec{E}_0 \Gamma(t - \theta - d\theta) + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \vec{E}_0 f(t - \theta - d\theta) \quad (2.66)$$

Donde $\vec{D}_1(t)$ y $\vec{D}_2(t)$ son las funciones respuesta cuando \vec{E} vale \vec{E}_0 y 0 respectivamente, como se puede ver en la Figura 2.9

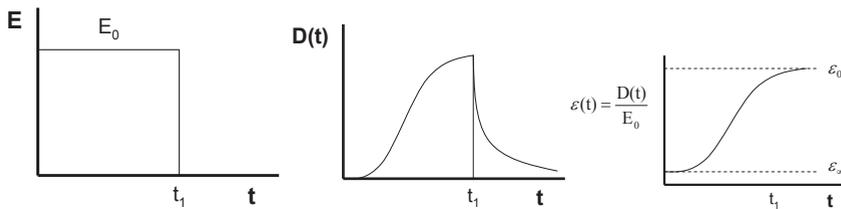


Figura 2.9 Representación del campo aplicado ($E(t)$) y la respuesta obtenida ($D(t)$ y $\varepsilon(t)$)

Tal y como se ha explicado con anterioridad, la respuesta $\vec{D}(t)$ puede dividirse en dos componentes:

$$\text{Una respuesta instantánea } \vec{D}(t) = \varepsilon_\infty \vec{E}_0 \Gamma(t - \theta) \quad (2.67)$$

Una respuesta retardada que depende del tiempo

$$\vec{D}(t) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \vec{E}_0 f(t - \theta) \quad (2.68)$$

Para pulsos eléctricos lo suficientemente rápidos, la respuesta puede expresarse como sigue:

$$\vec{D}(t) = \vec{D}_1(t) + \vec{D}_2(t) = \varepsilon_\infty \vec{E}(t) + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \vec{E}_0 f'(t - \theta) d\theta \quad (2.69)$$

La función $f(t)$ representa la función respuesta y es la que determina el comportamiento dieléctrico del material con el tiempo. $f(t)$ varía entre $0 < f < 1$ para $0 < t < \infty$ y su derivada

$\Phi(t) = \frac{df(t)}{dt}$ relaciona directamente $D(t)$ y $E(t)$ con el tiempo de aplicación de la segunda. El conocimiento de la función $\Phi(t)$ permite por tanto predecir el comportamiento dieléctrico de un material.

La respuesta dieléctrica tiene un carácter lineal y permite por tanto aplicar el principio de superposición. Para un pulso lo suficientemente corto se puede describir como sigue:

$$\vec{D}(t) = \varepsilon_{\infty} \vec{E}(t) + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \vec{E}_0 \Phi(t - \theta) d\theta \quad (2.70)$$

Aplicando el principio de superposición, cualquier respuesta puede modelizarse como la suma de infinitesimos pulsos, lo que expresado de forma continua se convierte en un producto de convolución de las funciones \vec{E}_0 y Φ .

$$\vec{D}(t) = \varepsilon_{\infty} \vec{E}(t) + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \int_{-\infty}^t \Phi(t - \theta) \vec{E}(\theta) d\theta \quad (2.71)$$

$$\vec{D}(t) = \varepsilon_{\infty} \vec{E}(t) + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \int_{-\infty}^t \Phi(u) \vec{E}(t - u) du \quad (2.72)$$

En el caso general de aplicación de un campo variable con una frecuencia angular ω :

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \exp(-i\omega t) \quad (2.73)$$

La expresión anterior queda como sigue:

$$\vec{D}(t) = \left[\varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}) \int_0^{\infty} \Phi(u) \exp(-i\omega u) du \right] \vec{E}(t) \quad (2.74)$$

$$\vec{D}(\omega) = \varepsilon_{\infty} \vec{E}(\omega) + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \vec{E}(\omega) * \Phi(\omega) \quad (2.75)$$

Por tanto, la transformada de Fourier de cada $E(\omega)$ aplicado genera su propia respuesta $D(\omega)$ a través de la función respuesta $\Phi(\omega)$.

De forma más general se puede expresar:

$$\varepsilon^*(w) = D(t) / E(t) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \Phi(u) \exp(-i w u) du \quad (2.76)$$

Donde $\varepsilon^*(\omega)$ es una permitividad compleja $\varepsilon^*(w) = \frac{\bar{D}(t, \omega)}{\bar{E}(t, \omega)}$. (2.77)

En la aplicación de un campo alterno $\bar{E}(t, \omega)$ se distingue un desfase entre éste y la repuesta, lo que puede representarse formalmente como una parte real (en fase) y otra imaginaria (desfasada 90°):

$$\varepsilon^*(w) = \varepsilon'(w) - i\varepsilon''(w) \quad (2.78)$$

$$\varepsilon'(w) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \Phi(u) \cos(wu) du \quad (2.79)$$

$$\varepsilon''(w) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \Phi(u) \sin(wu) du \quad (2.80)$$

La división de ambas funciones proporciona la fracción de material que disipa la energía dieléctrica y es la tangente del ángulo que forman las componentes imaginaria y real en el plano complejo:

$$\tan(\delta) = \frac{\varepsilon''(w)}{\varepsilon'(w)} \quad (2.81)$$

A esta función se le aplica igualmente el principio de superposición y linealidad, de forma que para un material complejo se puede dividir su respuesta como una suma de aportaciones individuales:

$$\varepsilon^*(w) = \varepsilon_\infty + \sum_k \left[\varepsilon'_k(\omega) - i\varepsilon''_k(\omega) \right] \quad (2.82)$$

La permitividad real de un compuesto $\varepsilon'_k(\omega)$ disminuye drásticamente para valores de frecuencia elevados, dado que los mecanismos de polarización iónica, electrónica y orientacional dejan de ser representativos para tiempos de respuesta lo suficientemente cortos. Por otra parte, la permitividad imaginaria $\varepsilon''_k(\omega)$ se anula a frecuencias bajas y altas y solo es representativa en un margen reducido de frecuencias.

Esto conduce a que las funciones complejas de permitividad tengan en general la siguiente forma:

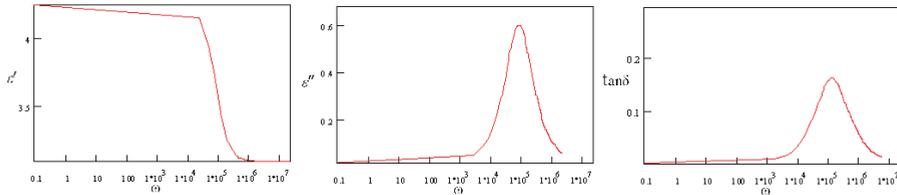


Figura 2.10 Representación de ε' y ε'' y $\tan(\delta)$ en función de la frecuencia

Durante este apartado del trabajo se presentan diferentes modelos que proponen expresiones para $\Phi(t)$ en función de varios parámetros semi-empíricos. Los valores de $\Phi(t)$ y pueden relacionarse de forma que la propuesta de una de las funciones implica asumir un modelo para la otra:

$$\frac{d\phi(t)}{dt} = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_{\infty}}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}} \cos(\omega t) d\omega = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}} \sin(\omega t) d\omega \quad (2.83)$$

$$\phi(t) = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon_{\infty} - \varepsilon'(\omega)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}} \sin(\omega t) d[\ln(\omega)] = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}} \cos(\omega t) d\omega \quad (2.84)$$

Tal y como se ha expuesto en el apartado anterior del presente trabajo, los aparatos de medidas dieléctricas permiten obtener los valores de $\varepsilon'(\omega)$ y $\varepsilon''(\omega)$ a distintas frecuencias y temperaturas. Se expondrán a continuación los modelos más representativos en el campo del estudio de las propiedades dieléctricas aplicadas a materiales poliméricos.

Existen dos estrategias diferentes a la hora de modelizar el comportamiento dieléctrico de un polímero, lo que da lugar a dos tipos de modelos generales. Por una parte, los modelos empíricos permiten el ajuste directo de los datos experimentales para la obtención de parámetros de los modelos que describan al comportamiento de los materiales. Sin embargo, no siempre es posible hacer una interpretación adecuada del sentido físico de los valores obtenidos para los parámetros de los modelos. Por ello, el otro gran grupo de modelos, los modelos teóricos de carácter cualitativo, realizan previamente una suposición cualitativa para llevar a cabo después una comprobación cuantitativa de las hipótesis. La Tabla 2.1 presenta un esquema de los modelos más utilizados de cada tipo:

Tabla 2.1 Resumen de modelos empíricos y teóricos

| MODELOS EMPÍRICOS | |
|---|----------------------------|
| Modelos simétricos | Modelos asimétricos |
| Debye | Cole-Davidson |
| Cole-Cole | William-Watts |
| --- | Navriliak-Negami |
| --- | Biparabólico |
| MODELOS TEÓRICOS DE CARÁCTER CUALITATIVO | |
| Jonscher (de carga apantallante) | |
| Ngai (de divergencia infrarroja) | |

Este trabajo se centra únicamente en los modelos empíricos. Para más información sobre los modelos teóricos de carácter cualitativo se recomienda la lectura de la bibliografía correspondiente [26].

Al margen de las representaciones de los módulos de permitividad dieléctrica $\varepsilon'(\omega)$, $\varepsilon''(\omega)$ y $\tan(\delta)$ frente a la temperatura y la frecuencia, un tipo de representación que resulta muy útil para estudiar los resultados dieléctricos es el denominado diagrama de “Cole-Cole” Figura 2.11 [27], [28], en el que se representa en un eje los valores obtenidos para el plano real en el eje x y en el eje y los valores del plano complejo.

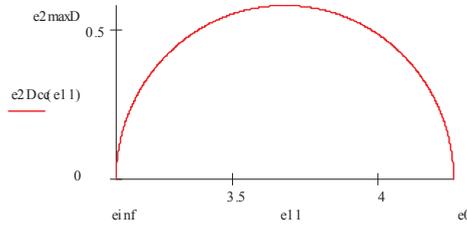


Figura 2.11 Representación en el plano complejo de los resultados dieléctricos (Cole-Cole)

Los valores de $\varepsilon'(\omega)$ y $\varepsilon''(\omega)$ correspondientes a frecuencias altas se sitúan a la derecha en el eje x ($\lim_{\omega \rightarrow \infty} \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty$), mientras que los valores asociados a frecuencias bajas proporcionan valores mayores de

$$\varepsilon'(\omega) \quad \left(\lim_{\omega \rightarrow 0} \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_0 \right) \quad (2.85)$$

Como se verá a continuación, el comportamiento dieléctrico más sencillo se ve representado por un semicírculo perfecto mientras que un comportamiento similar al de los polímeros proporciona deformaciones en el semicírculo, como semicírculos más achatados y más lineales en la región de frecuencias altas.

Modelos empíricos simétricos

Los modelos empíricos simétricos proporcionan una representación simétrica en el plano complejo. Dos son los modelos de este tipo que se utilizan para representar el comportamiento de los polímeros frente a sollicitaciones dinámicas: el modelo de Debye y el modelo de Cole-Cole.

- **Modelo de Debye**

El modelo más sencillo, que fue el primero en postularse y sobre el que se fundamentó el desarrollo de la teoría de la respuesta dieléctrica fue el propuesto por D. Debye [6], tal y como se ha visto en anteriores apartados del trabajo. Según este modelo, la función de respuesta vendría representada por una función exponencial negativa, asociada a un único proceso de relajación con un tiempo de respuesta τ .

$$\phi(t) = \exp(-t/\tau) \quad (2.86)$$

La derivada en frecuencia de $\varepsilon^*(\omega)$ proporciona las siguientes funciones: $\varepsilon'(\omega)$ y $\varepsilon''(\omega)$:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega\tau} \quad (2.87)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.88)$$

La representación en función de la frecuencia ω puede verse en la Figura 2.12:

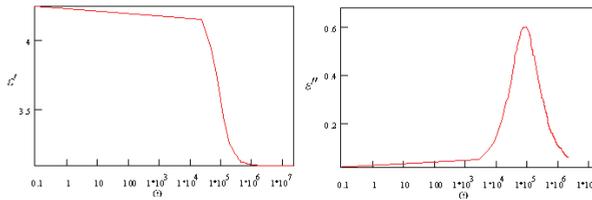


Figura 2.12 Representación gráfica de ε y ε'' para el modelo de Debye

En la Figura 2.13 se puede observar su representación en el plano complejo proporciona un semicírculo perfecto, con el máximo en el módulo de pérdidas para el valor $\omega=1/\tau$:

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty}{2} \right)^2 + (\varepsilon'')^2 = \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{2} \right)^2 \quad (2.89)$$

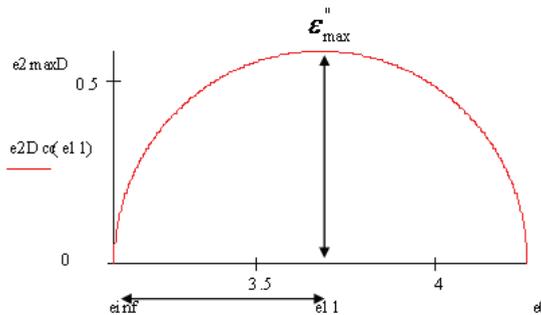


Figura 2.13 Representación en el plano complejo del modelo de Debye

$$\varepsilon'_{\max}(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2} \right) \quad (2.90)$$

$$\varepsilon''_{\max}(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{2} \right) \quad (2.91)$$

Este modelo sin embargo resulta muy limitado para estudiar sistemas reales, dado que no considera la interacción entre las distintas moléculas, la existencia de diferentes tiempos de relajación o el entorno de los dipolos.

- **Modelo de Cole-Cole**

Una modificación del modelo de Debye consiste en la introducción de un parámetro α que modifique el cociente t/τ de la siguiente forma [27]:

$$\phi(t) \left\{ \begin{array}{l} -\frac{d\phi(t)}{dt} = \frac{n}{\pi\Gamma(1+n)} \left(\frac{t}{\tau} \right)^{-(1+n)} \quad \text{para} \quad t/\tau \ll 1 \quad (2.92) \\ -\frac{d\phi(t)}{dt} = \frac{n}{\pi\Gamma(1-n)} \left(\frac{t}{\tau} \right)^{-(1+n)} \quad \text{para} \quad t/\tau \gg 1 \quad (2.93) \end{array} \right.$$

Al realizar las integrales pertinentes, la permitividad compleja queda como sigue:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}]} \quad 0 \leq \alpha < 1 \quad (2.94)$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \left[1 + (\omega\tau)^{(1-\alpha)} \sin \frac{\alpha\pi}{2} \right]}{1 + 2(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \sin \frac{\alpha\pi}{2} + \omega\tau^{2(1-\alpha)}} \quad (2.95)$$

$$\epsilon''(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \cos \frac{\alpha\pi}{2}}{1 + 2(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \sin \frac{\alpha\pi}{2} + \omega\tau^{2(1-\alpha)}} \quad (2.96)$$

Gráficamente se muestra en la Figura 2.14.

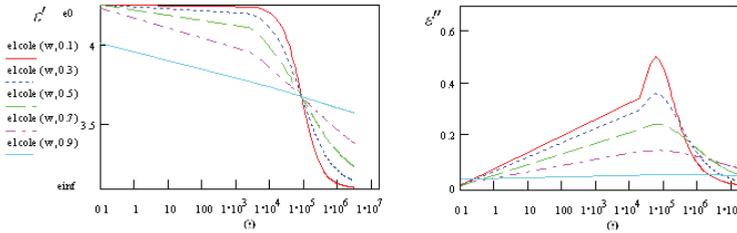


Figura 2.14 Dependencia de ϵ' y ϵ'' con la frecuencia para el modelo de Cole-Cole considerando varios valores de α

La representación en el plano complejo (Figura 2.15) proporciona una deformación simétrica del arco reduciendo su valor máximo de $\epsilon''(\omega)$ y con un comportamiento ideal (modelo de Debye) para $\alpha=0$:

$$\left[\epsilon'(\omega) - \frac{1}{2}(\epsilon_0 + \epsilon_\infty) \right]^2 + \left[\epsilon''(\omega) + \frac{1}{2}(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \operatorname{tg} \frac{\alpha\pi}{2} \right]^2 = \left[\frac{1}{2}(\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \operatorname{sec} \frac{\alpha\pi}{2} \right]^2 \quad (2.97)$$

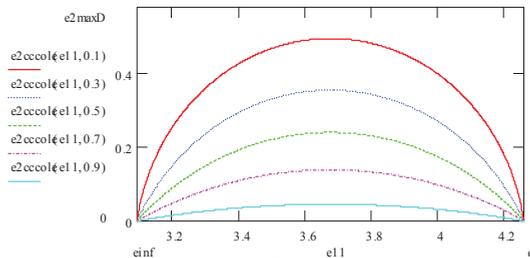


Figura 2.15 Dependencia de α de las representaciones del modelo de Cole-Cole

Modelos empíricos asimétricos

Como ya se ha mencionado anteriormente, la representación en el plano complejo de los resultados dieléctricos de polímeros es lineal para frecuencias altas y un semicírculo

para frecuencias bajas. Por lo tanto, los modelos simétricos presentan serias limitaciones para explicar el comportamiento de polímeros.

Como alternativa, se presentan tres modelos asimétricos que cambian la forma del arco en la representación de Cole-Cole.

- **Modelo de Davidson-Cole**

El modelo de Davidson-Cole [28] es una variación de la expresión de Cole-Cole que proporciona representaciones asimétricas. La función respuesta tiene la siguiente forma matemática:

$$\Phi(t) \rightarrow -\frac{d\phi(t)}{dt} = \frac{1}{\Gamma(\sigma)} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{-(1-\sigma)} \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right) \quad (2.98)$$

$$\left(\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}\right) = \frac{1}{(1 + i\omega\tau_0)^\beta} \quad (2.99)$$

En este caso se produce un ensanchamiento asimétrico del arco. Para valores de $\beta=1$ se obtiene el comportamiento de Debye como se puede ver en la Figura 2.16

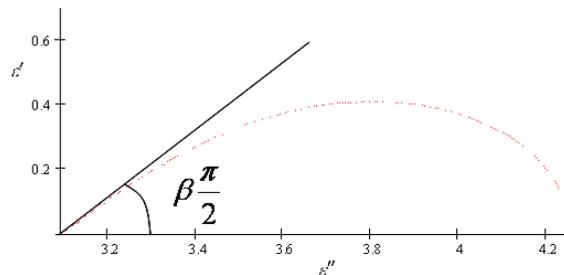


Figura 2.16 Representación en el plano complejo del modelo Davidson-Cole

- **Modelo de Kohlrausch-Williams-Watts**

El modelo de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) [29], [30] ajusta muy bien para valores experimentales cercanos y superiores a la T_g del polímero:

$$-\frac{d\phi(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{-(1-\beta)} \left[\exp\left(\frac{-t}{\tau_0} \right) \right]^\beta \quad 0 < \beta < 1 \quad (2.100)$$

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{\tau_0} \right)^{1/2} \int_0^\infty \left(\frac{\pi}{t} \right)^{-1/2} \exp \left[- \left(\left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{1/2} + i\omega t \right) \right] dt \quad (2.101)$$

La resolución de las integrales es formalmente complicada, aunque para $\beta=0.5$ se puede aproximar el valor de la permitividad compleja a la siguiente serie infinita:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} \approx \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{1}{(\omega\tau_0)n\beta} \frac{\Gamma(n\beta + 1)}{\Gamma(n + 1)} [\cos(n\beta\pi / 2) - i \sin(n\beta\pi / 2)] \quad (2.102)$$

En este caso se produce una caída más pronunciada para frecuencias bajas.

- **Modelo de Havriliak y Negami (NH)**

Este modelo incluye dos parámetros (α y β) o (a y b) en lugar de uno, lo que le hace más flexible desde el punto de vista del ajuste. El valor de $\varepsilon^*(\omega)$ que proporciona el modelo NH [13], [14] es:

$$\left(\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} \right) = \frac{1}{[1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}]^\beta} \quad (2.103)$$

Las ecuaciones que relacionan la permitividad con la frecuencia son las siguientes:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \cos(\beta\varphi)}{\left[1 + 2(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \sin \frac{\alpha\pi}{2} + \omega\tau^{2(1-\alpha)} \right]^{\beta/2}} \quad (2.104)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \sin(\beta\varphi)}{\left[1 + 2(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \sin \frac{\alpha\pi}{2} + \omega\tau^{2(1-\alpha)} \right]^{\beta/2}} \quad (2.105)$$

$$\theta = \arctan \left[\frac{(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \cos(\alpha\pi/2)}{1 + (\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin(\alpha\pi/2)} \right] \quad (2.106)$$

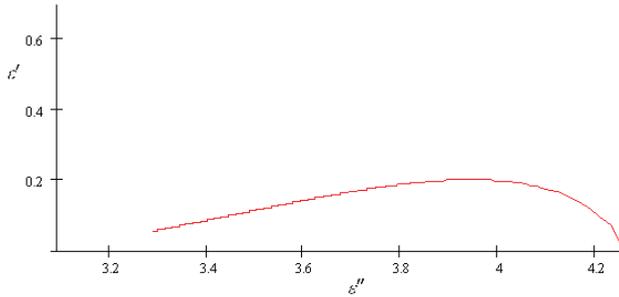


Figura 2.17 Representación en el plano complejo del modelo Havriliak y Negami

Este modelo considera un ensanchamiento simétrico cuando $0 < \alpha < 1$ y un ensanchamiento asimétrico a altas frecuencias cuando $\beta < 1$. Figura 2.17 Por tanto puede considerarse como el modelo más general que recoge al resto para casos particulares de sus valores de α y β , según se muestra en la Figura 2.18:

Comportamiento Debye: $\alpha = 0, \beta = 0$

Comportamiento Cole-Cole: $0 \leq \alpha < 1, \beta = 1$

Comportamiento Davidson-Cole: $\alpha = 0, 0 < \beta \leq 1$

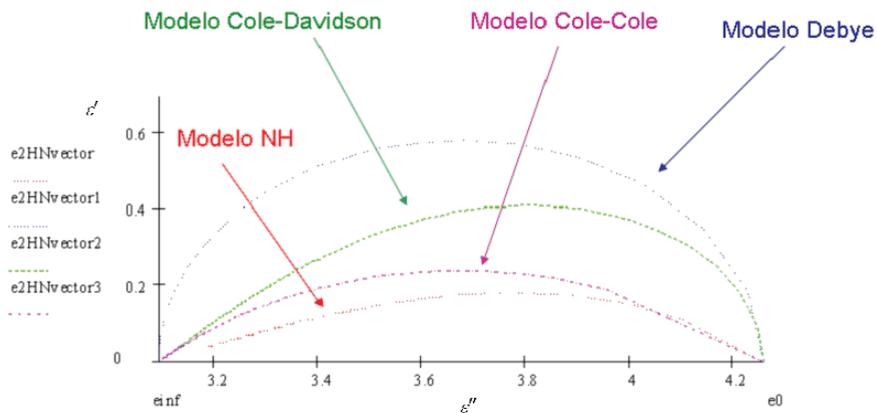


Figura 2.18 Casos límite del modelo NH

• **Modelo biparabólico**

El último de los modelos que se presenta en este trabajo es el conocido como biparabólico [31], [32], en el que aparecen tres parámetros empíricos δ , h y k :

$$\epsilon^* = \epsilon_0 + \frac{\epsilon_\infty - \epsilon_0}{1 + \delta(i\omega\tau_0)^{-k} + (i\omega\tau_0)^{-h}} \quad (2.107)$$

Con t^{-k} , que es la función de fluencia cuya transformada de Laplace es $(i\omega\tau_0)^{k-1}$:

$$\ell(t^{-k})(i\omega) = A(i\omega\tau_0)^{k-1} \quad (2.108)$$

Se puede establecer una relación entre los parámetros de este modelo con los del modelo NH:

$$h = \alpha = m \quad k = \alpha\beta = n \quad h/k = \beta \quad (2.109)$$

La representación del modelo biparabólico en el plano complejo (Figura 2.19) permite la determinación de los parámetros empíricos: (Figura 2.20)

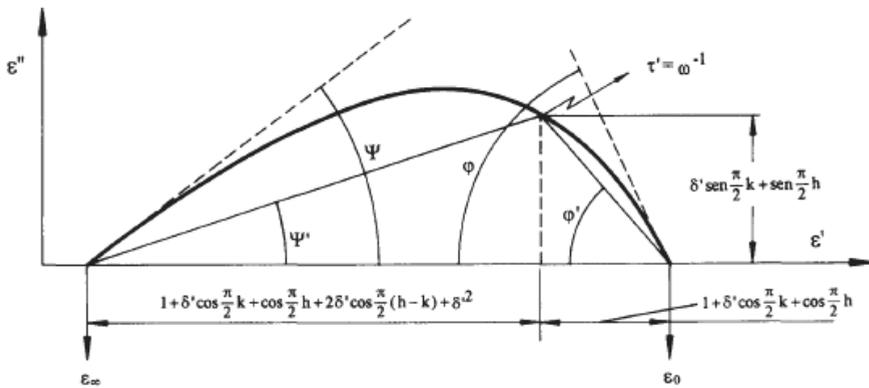


Figura 2.19 Representación geométrica de los parámetros del modelo biparabólico

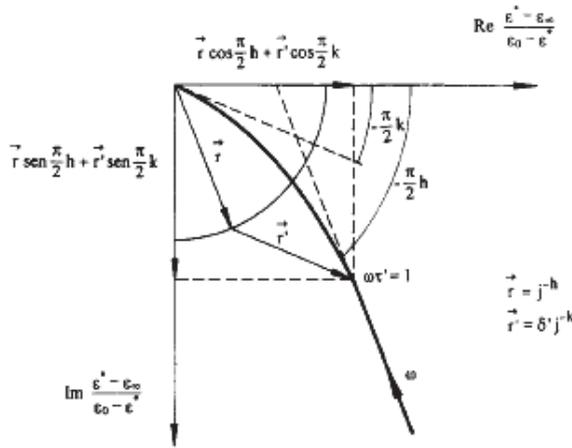


Figura 2.20 Obtención geométrica de los parámetros del modelo biparabólico

Tabla 2.2 Resumen de los diferentes modelos en el dominio de la frecuencia

| | Dielectric function | Real part | Imaginary part | Relaxation Time Distribution |
|------------------|---|---|--|---|
| Model function | $\frac{\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty}{\Delta\epsilon}$ | $\frac{\epsilon'(\omega) - \epsilon_\infty}{\Delta\epsilon}$ | $\frac{\epsilon''(\omega)}{\Delta\epsilon}$ | $L(\tau)$ |
| Debye | $\frac{1}{1 + i\omega\tau_D}$ | $\frac{1}{1 + (\omega\tau_D)^2}$ | $\frac{\omega\tau_D}{1 + (\omega\tau_D)^2}$ | $\delta(\tau_D)$ |
| Cole/Cole | $\frac{1}{1 + (i\omega\tau_{CC})^\beta}$ $0 < \beta \leq 1$ | $(1 + \omega\tau_{CC})^\beta \cos(\beta\pi/2) r^{-1}(\omega)$ $r(\omega) = 1 + 2(\omega\tau_{CC})^\beta \cos(\beta\pi/2) + (\omega\tau_{CC})^{2\beta}$ | $(\omega\tau_{CC})^\beta \sin(\beta\pi/2) r^{-1}(\omega)$ | $\frac{1}{2\pi} \frac{\sin\beta\pi}{\cosh(\ln\tau/\tau_{CC}) + \sin\beta\pi}$ |
| Cole/Davidson | $\frac{1}{(1 + i\omega\tau_{CD})^\gamma}$ $0 < \gamma \leq 1$ | $\cos(\Phi)^\gamma \cos\gamma\Phi$ $\tan\Phi = \omega\tau_{CD}$ | $\cos(\Phi)^\gamma \sin\gamma\Phi$ $\tan\Phi = \omega\tau_{CD}$ | $\frac{\sin\gamma\pi}{\pi} \left[\frac{\tau}{\tau_{CD} - \tau} \right]^\gamma$ for $\tau \leq \tau_{CD}$ 0 for $\tau > \tau_{CD}$ |
| Havriliak/Negami | $\frac{1}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^\beta)^\gamma}$ $0 < \beta \leq 1$ $0 < \beta\gamma \leq 1$ | $r(\omega) \cos[\gamma\psi(\omega)]$ $r(\omega) = \left[1 + 2(\omega\tau_{HN})^\beta \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) + (\omega\tau_{HN})^{2\beta} \right]^{\gamma/2}$ $\psi(\omega) = \arctan \left[\frac{\sin(\beta\pi/2)}{(\omega\tau_{HN})^{-\beta} + \cos(\beta\pi/2)} \right]$ | $r(\omega) \sin[\gamma\psi(\omega)]$ | $\frac{1}{\pi} y^{\beta\gamma} (\sin(\gamma\Theta(y))) \Omega(y)$ $y = \tau/\tau_{HN}$ $\Omega(y) = [1 + 2y^\beta \cos(\pi\beta) + y^{2\beta}]^{-\gamma/2}$ $\Theta(y) = \arctan \left[\frac{\sin(\pi\beta)}{y^\beta + \cos(\pi\beta)} \right]$ |

2.4. Fundamentos teóricos para el estudio de la conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica es la medida de la capacidad de un material o sustancia para dejar pasar la corriente eléctrica a través de él. La conductividad depende de la estructura atómica y molecular del material. Los metales son buenos conductores porque tienen una estructura con muchos electrones con vínculos débiles, y esto permite su movimiento. La conductividad también depende de otros factores físicos del propio material, y de la temperatura [1], [33].

La conductividad es la inversa de la resistividad; por tanto, $\sigma = 1/\rho$ y su unidad es el S/m (siemens por metro) o $\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$. Usualmente, la magnitud de la conductividad (σ) es la proporcionalidad entre el campo eléctrico E y la densidad de corriente de conducción J:

$$J = \sigma E \quad (2.110)$$

Teoría de bandas

En física de estado sólido, se describe la estructura electrónica de un material como una estructura de bandas electrónicas, o simplemente estructura de bandas de energía. La teoría se basa en el hecho de que en una molécula los orbitales de un átomo se solapan produciendo un número discreto de orbitales moleculares.

Cuando se une un gran número de átomos, como en las estructuras sólidas, el número de orbitales de valencia (los niveles de energía más altos) es tan grande y la diferencia de energía entre cada uno de ellos tan pequeña que se puede considerar como si los niveles de energía conjunta formaran bandas continuas más que niveles de energía como ocurre en los átomos aislados. Sin embargo, debido a que algunos intervalos de energía no contienen orbitales, independiente del número de átomos agregados, se crean ciertas brechas energéticas entre las diferentes bandas.

La *banda de valencia* (BV): está ocupada por los electrones de valencia de los átomos, es decir, aquellos electrones que se encuentran en la última capa o nivel energético de los átomos. Los electrones de valencia son los que forman los enlaces entre los átomos, pero no intervienen en la conducción eléctrica.

La *banda de conducción* (BC): está ocupada por los electrones libres, es decir, aquellos que se han desligado de sus átomos y pueden moverse fácilmente. Estos electrones son los responsables de conducir la corriente eléctrica.

En consecuencia, para que un material sea buen conductor de la corriente eléctrica debe haber poca o ninguna separación entre la BC y la BV (pueden llegar a solaparse), de manera que los electrones puedan saltar entre las bandas. Cuando la separación entre bandas sea mayor, el material se comportará como un aislante eléctrico. En ocasiones, la separación entre bandas permite el salto entre las mismas de solo algunos electrones.

En estos casos, el material se comportará como un semiconductor. Para que el salto de electrones entre bandas se produzca deben darse alguna o varias de las siguientes situaciones: que el material se encuentre a altas presiones, a una temperatura elevada o se le añadan impurezas (que aportan más electrones).

Entre la banda de valencia y la de conducción existe una zona denominada banda prohibida o gap, que separa ambas bandas y en la cual no pueden encontrarse los electrones [34]. Ver Figura 2.21.

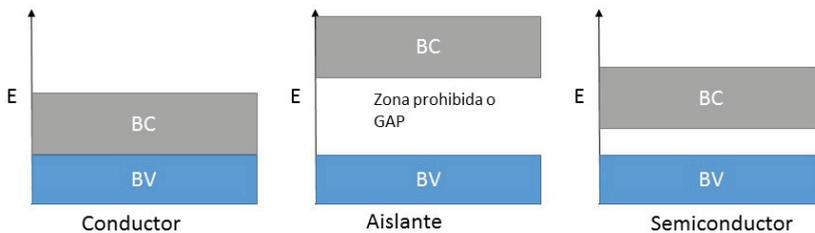


Figura 2.21 Imagen teoría de bandas

Tabla 2.3 Ejemplos de distintos materiales Conductores, semiconductores y aislantes y el valor de su conductividad a 298 K [35]

| Conductores | σ ($S \cdot m^{-1}$) | Semiconductores | σ ($S \cdot m^{-1}$) | Aislantes | σ ($S \cdot m^{-1}$) |
|-------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|-----------|-------------------------------|
| Plata | 6.30×10^7 | Carbono | 2.80×10^4 | Vidrio | 10^{-10} a 10^{-14} |
| Cobre | 5.96×10^7 | Germanio | 2.20×10^{-2} | Teflon® | $< 10^{-13}$ |
| Oro | 4.55×10^7 | Silicio | 1.60×10^{-3} | Cuarzo | 1.33×10^{-18} |

En los espectros de materiales conductores, los procesos α están a menudo escondidos en los espectros de materiales conductores, debido a una fuerte manifestación de la conductividad en $\epsilon''(\omega)$. La conductividad iónica generalmente sigue una ley potencial en el log ϵ'' ($\log \omega$). La conductividad iónica se puede transformar en una pseudo-relajación considerando el modulo de pérdida dieléctrico M'' [36].

Los tiempos de relajación óhmica τ_0 producidos a partir de los ajustes de relajaciones de conducción en M'' son equivalentes a los tiempos de conductividad que gobiernan el salto de los portadores de cargas [36].

Los valores de τ_0 se pueden generar también a partir del ajuste de $\sigma'(\omega)$ con la aproximación de “Continuous-Time-Random-Walk” (CTRW) [37].

Según Wubbenhorst et al [36], $M^*(\omega)$ en presencia de conductividad se puede expresar como:

$$M^*(\omega) = \frac{1}{\varepsilon_{HN}^* - \frac{i\sigma}{\varepsilon_{vac}\omega}} \quad (2.111)$$

Donde la función HN representa una relajación α y ε_{vac} es la permitividad del vacío. A altas temperaturas y bajas frecuencias, la conductividad domina el término de relajación y, usando $\tau_0 = \varepsilon_U \varepsilon_{vac} / \sigma$, la ecuación anterior, se puede simplificar a:

$$M^*(\omega) \simeq \frac{1}{\varepsilon_R - \frac{i\varepsilon_U}{\omega\tau_\sigma}} \quad (2.112)$$

El pico de conductividad se manifiesta en M'' y muestra un ensanchamiento asimétrico a altas frecuencias. Por lo tanto, $M'' = \text{Im}[M^*]$ se construye por imitación de la ecuación de HN con $a = 1$ (sin ensanchamiento simétrico) para obtener:

$$M''(\omega) = \frac{1}{\varepsilon_R} \left(1 + (\omega\tau_M)^2\right)^{-b/2} \sin[b \arctan(\omega\tau_M)] \quad (2.113)$$

Donde $\tau_M \equiv \varepsilon_R \tau_\sigma / \varepsilon_U$. Una vez más, el verdadero valor de $\tau_{M,max}$ se desplaza respecto al valor ajustado τ_M de acuerdo a:

$$\tau_{max} = \tau_{HN} \left[\frac{\sin(\pi ab / (2 + 2b))}{\sin(\pi a / (2 + 2b))} \right]^{1/a} \quad (2.114)$$

La aproximación de (CTRW) se escribe como:[38]

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_0 \left[\frac{i\omega\tau_\sigma}{\ln(1 + i\omega\tau_\sigma)} \right] \quad (2.115)$$

Donde τ_0 es la constante de tiempo de conductividad característica, o el tiempo necesario para superar la mayor barrera energética de la conductividad iónica, y σ_0 es el plato o conductividad "dc". La parte real de la anterior es:

$$\sigma'(\omega) = \frac{\sigma_0 \omega \tau_\sigma \arctan(\omega\tau_\sigma)}{1/4 \ln^2(1 + \omega^2 \tau_\sigma^2) + (\arctan \omega \tau_\sigma)^2} \quad (2.116)$$

La teoría de Crew modela también los exponentes de conductividad s como:

$$s = 1 - 2/\ln(\omega\tau\sigma) \quad (2.117)$$

Que, tras la comparación de σ_0 y s , demuestra el cumplimiento de la relación de Barton-Nakajima-Namikawa (BNN) [39]–[41], que establece que para los sistemas de conductores de iones:

$$\sigma'(\omega \rightarrow 0, T) = \sigma_0(T) \sim \omega_{crit}(T) \quad (2.118)$$

Donde la $\omega_{critica}$ se define como la frecuencia crítica por debajo de la cual se observa un plato constante en σ' , y por encima de la cual se produce una dispersión gradual. La relación BNN es importante porque indica que el mecanismo de conducción es el mismo en ambos regímenes de conducción continua "DC" y alterna "AC".

Para realizar el estudio de la conductividad eléctrica en corriente continua (DC), en función de la temperatura (solamente cuando las medidas se han realizado sin teflón) hay que centrarse en el cambio brusco en la pendiente de los valores de la conductividad a bajas frecuencias y altas temperaturas. A partir de estas curvas, se toma el valor de la conductividad a la frecuencia más baja para cada temperatura (conductividad DC). Si estos valores se representan en función de la temperatura se observa que el proceso de activación responde a un modelo de Arrhenius, Por lo tanto, a partir de la pendiente de la recta se obtiene la energía de activación de la conductividad DC.

2.5. Fundamentos teóricos para el estudio de la conductividad protónica en polímeros sulfonados

La capacidad de intercambio iónico se define como la cantidad de moles de SO_3 fijados por gramo del polímero.

La conductividad protónica depende de la cantidad de adsorción de agua y de la capacidad de intercambio iónico, es decir, implica la disociación de los protones de los grupos $-\text{SO}_3\text{H}$ y su transporte a través del agua, y los grupos fijos $-\text{SO}_3$. La conductividad protónica se obtiene mediante espectroscopía de impedancia [42]–[44].

Para poder determinar la conductividad protónica de los materiales (a través de la membrana) partiendo de los resultados obtenidos en la espectroscopía de impedancia, se ha aprovechado la dependencia de la frecuencia de la impedancia compleja $Z^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$, a partir de la cual, se puede calcular la parte real de la conductividad protónica:

$$\sigma'(\omega) = \frac{Z'(\omega)L}{[(Z'(\omega))^2 + (Z''(\omega))^2]S} = \frac{L}{R_0S} \quad (2.119)$$

Donde L y S son el espesor y el área de la muestra en contacto con los electrodos, respectivamente [45].

Representación de datos a través del diagrama de Bode y de Fase.

Existen varios métodos para la determinación de la resistencia en continua o R_0 , si se representa la impedancia como:

$$Z = \frac{\Delta E \sin(\omega t)}{\Delta i \sin(\omega t + \phi)} = |Z| \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (2.120)$$

Aquí, $|Z|$ Es el valor absoluto de la impedancia. Esto permite separar diferentes procesos electroquímicos utilizando la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica EIS. También indicar que los condensadores tienen una capacidad dependiente de la frecuencia a la que se cargan / descargan, una propiedad llamada reactancia capacitiva. Como consecuencia, existen diferentes capacitancias dentro del sistema que responderán a diferentes frecuencias, lo que nos permitirá separar temporalmente los procesos electroquímicos en experimentos EIS sobre la base de su reactancia capacitiva. De forma similar, las limitaciones de difusión suelen tener también una frecuencia baja característica en la que gobiernan predominantemente la respuesta del sistema y, por tanto, son fácilmente distinguibles.

La información proporcionada por EIS se puede mostrar en diferentes representaciones gráficas.

La Figura 2.22 muestra una representación común de los datos EIS, llamado gráfico de Bode. En un gráfico de Bode, se muestra la magnitud absoluta de la impedancia (Figura 2.22 (a)) y el desplazamiento de fase (Figura 2.22 (b)). Ambos se miden experimentalmente en función de la frecuencia

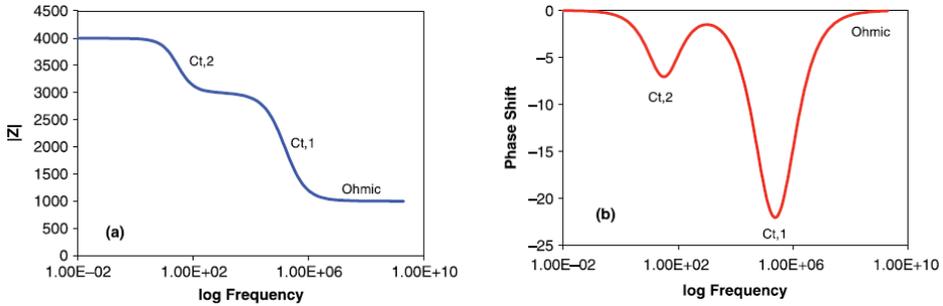


Figura 2.22 Gráfico de Bode representativo, que muestra: impedancia absoluta ($|Z|$) frente a frecuencia y cambio de fase versus frecuencia. Ct, 1, Ct, 2 y Ohmic representan tres procesos secundarios que contribuyen a la impedancia total

En este ejemplo, se pueden identificar dos procesos diferentes, que se atribuyen a diferentes procesos de transferencia de carga. Específicamente, son visibles tres regiones claras (Figura 2.22 (a-b)). En primer lugar, el desplazamiento de fase es cero a frecuencias altas. Las altas frecuencias no permiten que los electrones interactúen con ningún condensador, y por lo tanto solo se mide la resistencia óhmica (R_0). A continuación, dos picos de cambio de fase son evidentes a medida que disminuye la frecuencia, ambos correspondientes a procesos de transferencia de carga individuales (mostrados en la figura como Ct,1 y Ct,2). El desplazamiento de fase φ se produce debido a la existencia de un proceso capacitivo en el mecanismo de transferencia de carga. Así, de la gráfica de Bode, se puede concluir que en este ejemplo existen al menos dos procesos de transferencia de carga en el sistema estudiado. Es importante señalar que la presencia de dos cambios de fase no necesariamente indica siempre la presencia de dos procesos de transferencia de carga, sino que también puede indicar limitaciones de difusión, especialmente si se observa en frecuencias más bajas.

Si bien a veces es difícil obtener información cuantitativa sobre los potenciales de los procesos individuales de las gráficas de Bode, proporcionan una oportunidad muy buena para identificar los procesos importantes que rigen la respuesta electroquímica. Además, la gráfica de Bode ayuda a comprender la respuesta física fundamental del sistema con respecto a la perturbación en amplitud en función de la frecuencia.

Representación de datos a través del diagrama de Nyquist

La impedancia, también puede representarse como una función compleja, derivada de la correlación de una función seno con la teoría de números complejos:

$$\sin x = \frac{e^{jx} - e^{-jx}}{2j} \quad (2.121)$$

$$Z = |Z| \frac{e^{j\omega t} - e^{-j\omega t}}{e^{j(\omega t + \phi)} - e^{-j(\omega t + \phi)}} = |Z| e^{j\phi} \quad (2.122)$$

Aquí j es igual a la raíz cuadrada de -1 . La impedancia puede representarse adicionalmente: usando la fórmula de Euler:

$$\begin{aligned} e^{jx} &= \cos x + j \sin x \\ Z &= |Z|(\cos \phi + j \sin \phi) \end{aligned} \quad (2.123)$$

Esta relación de la impedancia con una función compleja, mostrada en la ecuación anterior es a menudo la razón por la que los investigadores consideran EIS como una técnica complicada. Esto puede ser un factor que contribuya a la escasa e incompleta aplicación de EIS. A medida que se aplica un voltaje sinusoidal, tanto la tensión como la corriente con tiempo tienen que ser representadas como una función seno, y es a través de la fórmula de Euler que éstas, y la impedancia resultante, pueden ser representadas como funciones complejas.

En coordenadas cartesianas, la impedancia también puede ser representada como,

$$Z = Z' - jZ'' \quad (2.124)$$

Aquí, Z' y Z'' (también representadas a menudo como $\text{Re}(Z)$ e $-\text{Im}(Z)$, respectivamente) representan la parte real e imaginaria de la impedancia determinada como sigue:

$$\begin{aligned} Z' &= |Z| \cos \phi \\ Z'' &= -|Z| \sin \phi \end{aligned} \quad (2.125)$$

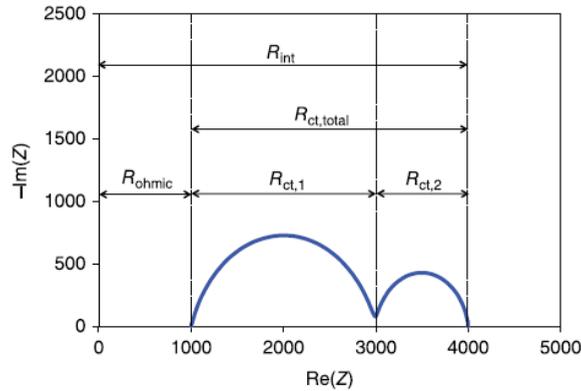


Figura 2.23 Diagrama representativo de Nyquist. R_{int} que representa la resistencia interna total de la célula, mientras que R_{ohmic} representa la resistencia Óhmica o R_0 , y R_{ct} la resistencia de transferencia de carga

La relación de la impedancia como una función compleja es también lo que conduce a la representación de datos más común en el EIS, conocido como el diagrama de Nyquist Figura 2.23. En el gráfico de Nyquist, se representa la impedancia $-Im(Z)$ en función de $Re(Z)$ en todo el rango de frecuencias de la medida EIS. Una de las principales deficiencias del gráfico de Nyquist es que no se muestra la frecuencia. Sólo hay una comprensión implícita de que las frecuencias altas están en los valores $Re(Z)$ inferiores y disminuyen en la dirección X positiva. En el ejemplo proporcionado en la Figura 2.23, que es el mismo que el sistema representado en el diagrama de Bode en la Figura 2.22, se pueden intuir tres resistencias separadas como intercepciones en el eje X. Esta respuesta se observa a menudo en las pilas de combustible alimentadas en exceso, y las únicas resistencias que gobiernan las pérdidas potenciales son la resistencia Óhmica y las pérdidas de activación en el ánodo y el cátodo.

En el ejemplo mencionado anteriormente, la resistencia óhmica es la primera intercepción en el eje X ($Re(Z) = 1000 = R_0$). Normalmente, la resistencia óhmica se mide a una frecuencia alta y da como resultado un cambio de fase cero. Las otras dos resistencias se pueden interpretar como resistencias de transferencia de carga, y muestran una forma semicircular característica en el diagrama de Nyquist. Esto resulta de la naturaleza capacitiva de la interfaz en la que se producen las reacciones electroquímicas y es una indicación de una distribución característica de desplazamiento de fase en un intervalo de frecuencias. Como se mencionó anteriormente, los semicírculos de baja frecuencia pueden a veces estar relacionados con los procesos de difusión. La gráfica de Nyquist se utiliza popularmente porque es fácil obtener un valor cuantitativo de las diferentes resistencias y capacitancias ajustando los datos a un modelo de circuito equivalente. A pesar de sus ventajas en la cuantificación, el diagrama de Nyquist también tiene varias limitaciones. Por ejemplo, a menudo dos procesos de transferencia de

carga tienen frecuencias características tan cerca el uno del otro, en la gráfica de Nyquist, que es casi imposible distinguirlos, y tratar de realizar un ajuste de circuito equivalente y obtener resistencias precisas. A veces, incluso conduce a la selección de circuitos equivalentes incorrectos o incompletos. En este sentido, el diagrama de Bode podría ayudar a identificar estos procesos de manera más efectiva. Pero aún así, si las dos frecuencias características están demasiado cerca entre sí, usualmente menos de una década, los resultados del EIS medirían sólo el efecto combinado de los dos procesos de transferencia de carga. Esta es una de las principales limitaciones del uso de EIS en sistemas complejos. La selección de una configuración experimental adecuada y los parámetros EIS pueden ayudar a minimizar estas limitaciones para los estudios fundamentales de EIS.

En resumen, para la determinación de la conductividad protónica (σ prot) a partir de las medidas de impedancia, lo primero será determinar el valor de R_0 , para lo cual existen 2 métodos:

- Ajustar los arcos de impedancia a circuitos eléctricos simples los cuales incluirán siempre una R_0 en serie con otros elementos, como por ejemplo: $R_1//C_1$ para obtener el punto de corte del semicírculo con el eje real de impedancias, $R_0 (Z')$.

- Tomar el valor de la R' del diagrama de bode en la frecuencia en que el ángulo de desfase φ (a altas frecuencias y altas temperaturas) tiende a 0° y asignar este valor a R_0 .

Una vez determinada la R_0 partiendo de la ecuación: se puede pasar a calcular la conductividad protónica:

$$\sigma = \frac{l}{SR_0} \quad (2.126)$$

Donde l es el espesor de la membrana y S es la superficie de la misma.

2.6. Bibliografía

- [1] P. A. Tipler and G. Mosca, *Physics for Scientists and Engineers: Electricity, Magnetism, Light & Elementary Modern Physics. Recording for the Blind & Dyslexic*, 2004.
- [2] P. A. Tipler, *Física moderna*. Reverté, 1994.
- [3] P. A. Tipler, “Física moderna,” 1976.
- [4] J. M. Albella and J. M. M. Duart, *Física de dieléctricos*. Marcombo, 1984.
- [5] J. M. A. Martín and J. M. M. Duart, *Física de dieléctricos: aplicación a los materiales y dispositivos electrónicos*. Marcombo-Boixareu, 1984.
- [6] P. J. W. Debye, *Polar molecules*. Chemical Catalog Company, Incorporated, 1929.
- [7] P. J. W. Debye, “collected papers of Peter JW Debye,” 1954.
- [8] V. S. D. E. J. ARBONA, “Contribución al estudio de la degradación ambiental de poliolefinas fotoestabilizadas.” 2008. Tesis Doctoral UPV
- [9] A. R. Greus, *Relajaciones dieléctricas y viscoelásticas en polietilenos de alta y baja densidad*. Universitat de València, Facultat de Ciències Químiques, 1986.
- [10] S. Arrhenius, “Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte,” *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 4, no. 1, pp. 96–116, 1889.
- [11] B. M. Erwin, “Temperature Dependence of the Length Scale for Cooperative Motion in Glass-Forming Liquids.” The Pennsylvania State University, 2005.
- [12] S. Zhang, “Broadband Dielectric Study of Miscible Polymer Blends with Intermolecular Hydrogen Bonding.” The Pennsylvania State University, 2003.
- [13] S. Havriliak and S. Negami, “A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers,” *Polymer (Guildf)*, vol. 8, pp. 161–210, 1967.
- [14] S. Havriliak and S. Negami, “A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems,” in *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 1966, vol. 14, no. 1, pp. 99–117.
- [15] H. Vogel, “The temperature dependence law of the viscosity of fluids,” *Phys. Z*, vol. 22, pp. 645–646, 1921.
- [16] G. S. Fulcher, “Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses,” *J.*

- Am. Ceram. Soc., vol. 8, no. 6, pp. 339–355, 1925.
- [17] G. Tammann and W. Hesse, “Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten,” *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 156, no. 1, pp. 245–257, 1926.
- [18] G. Tammann and W. Hesse, “The dependence of viscosity upon the temperature of supercooled liquids,” *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 156, pp. 245–257, 1926.
- [19] B. Lestriez et al., “Is the Maxwell–Sillars–Wagner model reliable for describing the dielectric properties of a core–shell particle–epoxy system?,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 39, no. 26, pp. 6733–6742, 1998.
- [20] J. C. Maxwell, *A treatise on electricity and magnetism*, vol. 1. Clarendon press, 1881.
- [21] K. W. Wagner, “Erklärung der dielektrischen nachwirkungsvorgänge auf grund maxwellscher vorstellungen,” *Electr. Eng. (Archiv für Elektrotechnik)*, vol. 2, no. 9, pp. 371–387, 1914.
- [22] R. W. Sillars, “The properties of a dielectric containing semiconducting particles of various shapes,” *Inst. Electr. Eng. Wirel. Sect. Inst.*, vol. 12, no. 35, pp. 139–155, 1937.
- [23] M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry, “The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 77, no. 14, pp. 3701–3707, 1955.
- [24] A. K. Doolittle, “Studies in Newtonian flow. II. The dependence of the viscosity of liquids on free space,” *J. Appl. Phys.*, vol. 22, no. 12, pp. 1471–1475, 1951.
- [25] A. K. Doolittle, “Studies in Newtonian flow. III. The dependence of the viscosity of liquids on molecular weight and free space (in homologous series),” *J. Appl. Phys.*, vol. 23, no. 2, pp. 236–239, 1952.
- [26] K. L. Ngai and C. T. White, “Frequency dependence of dielectric loss in condensed matter,” *Phys. Rev. B*, vol. 20, no. 6, p. 2475, 1979.
- [27] K. S. Cole and R. H. Cole, “Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics,” *J. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 4, pp. 341–351, 1941.
- [28] D. W. Davidson and R. H. Cole, “Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol,” *J. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 12, pp. 1484–1490, 1951.
- [29] F. Kohlrausch, “Kohlrausch,” *Pogg Ann Phys*, vol. 119, p. 352, 1863.

- [30] G. Williams and D. C. Watts, "Non-symmetrical dielectric relaxation behaviour arising from a simple empirical decay function," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 66, pp. 80–85, 1970.
- [31] E. Riande and R. Díaz-Calleja, *Electrical properties of polymers*. CRC Press, 2004.
- [32] E. Riande, R. Diaz-Calleja, M. Prolongo, R. Masegosa, and C. Salom, *Polymer viscoelasticity: stress and strain in practice*. CRC Press, 1999.
- [33] W. H. Hayt, J. A. Buck, and C. R. C. Pedraza, *Teoría electromagnética*, vol. 5. McGraw-Hill, 2006.
- [34] N. F. Sheppard and S. D. Senturia, "Dielectric analysis of the cure of thermosetting epoxy/amine systems," in *Electrical Insulation & Dielectric Phenomena*, 1986. Annual Report 1986. Conference on, 1986, pp. 473–480.
- [35] "[https://es.wikipedia.org/wiki/Teor%C3%ADa_de_bandas.](https://es.wikipedia.org/wiki/Teor%C3%ADa_de_bandas)" [Online]. Available: https://es.wikipedia.org/wiki/Teoría_de_bandas.
- [36] M. Wübbenhorst and J. van Turnhout, "Analysis of complex dielectric spectra. I. One-dimensional derivative techniques and three-dimensional modelling," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 305, no. 1, pp. 40–49, 2002.
- [37] J. Klafter and R. Silbey, "Derivation of the continuous-time random-walk equation," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 44, no. 2, p. 55, 1980.
- [38] F. Kremer and S. A. Różański, "The dielectric properties of semiconducting disordered materials," in *Broadband Dielectric Spectroscopy*, Springer, 2003, pp. 475–494.
- [39] J. L. Barton, "Dielectric relaxation of some ternary alkali-alkaline earth-silicate glasses, □," *Verres Refract*, vol. 20, no. 5, pp. 328–335, 1966.
- [40] T. Nakajima, "1971 Annual Report, Conference on Electric Insulation and Dielectric Phenomena," 1972.
- [41] H. Namikawa, "Characterization of the diffusion process in oxide glasses based on the correlation between electric conduction and dielectric relaxation," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 18, no. 2, pp. 173–195, 1975.
- [42] R. A. Yoho, S. C. Popat, F. Fabregat-Santiago, S. Giménez, A. ter Heijne, and C. I. Torres, "Electrochemical Impedance Spectroscopy as a Powerful Analytical Tool for the Study of Microbial Electrochemical Cells," *Biofilms Bioelectrochemical Syst. From Lab. Pract. to Data Interpret.*, p. 249, 2015.
- [43] J. Kim, B. Kim, and B. Jung, "Proton conductivities and methanol permeabilities of membranes made from partially sulfonated polystyrene-block-poly (ethylene-ran-butylene)-block-polystyrene copolymers," *J. Memb. Sci.*,

vol. 207, no. 1, pp. 129–137, 2002.

- [44] J. L. V. Gutiérrez, “Empleo de la técnica de espectroscopía de impedancias electroquímicas para la caracterización de biomateriales. Aplicación a una aleación biomédica de Co-Cr-Mo,” 2011.
- [45] J. L. Reyes-Rodríguez, O. Solorza-Feria, A. García-Bernabé, E. Giménez, O. Sahuquillo, and V. Compañ, “Conductivity of composite membrane-based poly (ether-ether-ketone) sulfonated (SPEEK) nanofiber mats of varying thickness,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 62, pp. 56986–56999, 2016.

Capítulo 3

Metodología experimental

| | |
|--|------------|
| 3.1. Espectroscopía dieléctrica y conductividad..... | 77 |
| 3.2. Optimización de la metodología de medida..... | 81 |
| 3.3. Descripción de los materiales y preparación de las muestras..... | 97 |
| 3.4. Validación de la nueva metodología de medida | 102 |
| 3.5. Bibliografía | 105 |

3.1. Espectroscopía dieléctrica y conductividad

Equipo de espectroscopía dieléctrica, DS – Dielectric Spectroscopy

Los polímeros se caracterizan por los fenómenos de relajación definidos por las funciones de relajación y los tiempos de adaptación o relajación. Cuando estos fenómenos se analizan en función de la temperatura y la frecuencia dan lugar a los espectros de relajación, caracterizados por unas funciones de relajación molecular y unos tiempos de adaptación característicos de cada polímero. Estos fenómenos dan como resultado que el comportamiento, desde un punto de vista macroscópico de dichos materiales, sean dieléctricos y se manifiesta a través de unos máximos de pérdidas dieléctricas, medidas en función de la frecuencia y/o temperatura.

El equipo que se ha utilizado para determinar el espectro de relajaciones dieléctricas es: Concept 40, Novocontrol Technologies BmgH & Co. Kc Model, Concept 40 Turnkey:

($f = 3 \mu\text{Hz} - 20 \text{ MHz}$; $T = -160 - 400 \text{ }^\circ\text{C} (\pm 0.01^\circ\text{C})$)

- Analizador multi-frecuencia
- Celda activa para medidas dieléctricas
- PC y software
- Control de temperatura QUATRO

Este equipo puede medir las siguientes magnitudes:



Figura 3.1 Equipo dieléctrico Novocontrol

Tabla 3.1 Datos obtenidos del equipo Novocontrol

| Símbolo | Nombre | Comentarios |
|--------------|-----------------|--|
| ϵ' | Permitividad' | Permitividad real |
| ϵ'' | Permitividad'' | Permitividad imaginaria |
| ϵ | Permitividad | Valor absoluto de la permitividad |
| M' | Módulo' | Módulo de la permitividad real |
| M'' | Módulo'' | Módulo de la permitividad imaginaria |
| $ M $ | Módulo | Valor absoluto del módulo de la permitividad |
| σ' | Conductividad' | Conductividad real |
| σ'' | Conductividad'' | Conductividad imaginaria |

| Símbolo | Nombre | Comentarios |
|-----------------|---------------------|------------------------------------|
| σ | Conductividad | Valor absoluto de la conductividad |
| $\tan(\delta)$ | Tan(Delta) | factor de pérdidas |
| δ | Delta | Angulo de pérdidas |
| $\tan(\varphi)$ | $\tan(\Phi)$ | Factor de fase |
| φ | Phi | Angulo de fase |
| C_p' | Capacidad C_p' | Capacidad real en paralelo |
| C_p'' | Capacidad C_p'' | Capacidad imaginaria en paralelo |
| C_s' | Capacidad C_s' | Capacidad real en serie |
| C_s'' | Capacidad C_s'' | Capacidad imaginaria en serie |
| C | Capacidad C | Valor absoluto de la Capacidad |
| Z_p' | Impedancia Z_p' | Impedancia real en paralelo |
| Z_p'' | Impedancia Z_p'' | Impedancia imaginaria en paralelo |
| Z_s' | Impedancia Z_s' | Impedancia real en serie |
| Z_s'' | Impedancia Z_s'' | Impedancia imaginaria en serie |
| Z | Impedancia Z | Valor absoluto de la impedancia |
| Y_p' | Admitancia Y_p' | Admitancia real en paralelo |
| Y_p'' | Admitancia Y_p'' | Admitancia imaginaria en paralelo |
| Y_s' | Admitancia Y_s' | Admitancia real en serie |
| Y_s'' | Admitancia Y_s'' | Admitancia imaginaria en serie |
| Y | Admitancia Y | Valor absoluto de la admitancia |
| L_p' | Inductancia L_p' | Inductancia real en paralelo |
| L_p'' | Inductancia L_p'' | Inductancia imaginaria en paralelo |
| L_s' | Inductancia L_s' | Inductancia real en serie |
| L_s'' | Inductancia L_s'' | Inductancia imaginaria en serie |
| L | Inductancia L | Valor absoluto de la inductancia |

Preparación de las muestras

En el proceso de preparación de las muestras es muy importante tener en cuenta la geometría de la muestra, es decir, la relación entre el espesor y el diámetro puesto que esta magnitud influye directamente en la capacidad del condensador, tal y como muestra la Figura 3.2 y las ecuaciones (3.1 y 3.2). Según la relación entre estas magnitudes da lugar a los efectos de borde y polarización, que se deben minimizar.

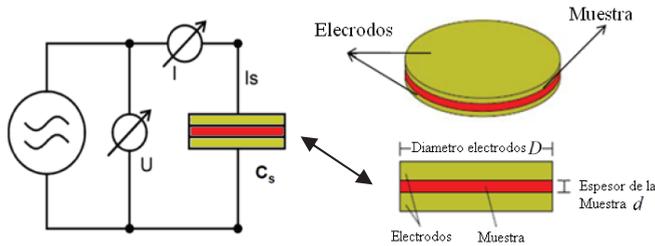


Figura 3.2 Circuito equivalente de medida

$$C = \epsilon_0 \frac{A}{d} = \epsilon_0 \epsilon \frac{\pi D^2}{4d} \tag{3.1}$$

$$C^* = -i \frac{I^*}{\omega U^*} \qquad C^* = \epsilon^* \epsilon_0 \frac{A}{d} \tag{3.2}$$

Donde D es el diámetro de los electrodos del condensador y d es el espesor de la muestra.

Para minimizar el efecto de borde hay que tener en cuenta la relación entre el diámetro y el espesor de la muestra, de modo que esta relación sea la menor posible, tal como muestran la Figura 3.3

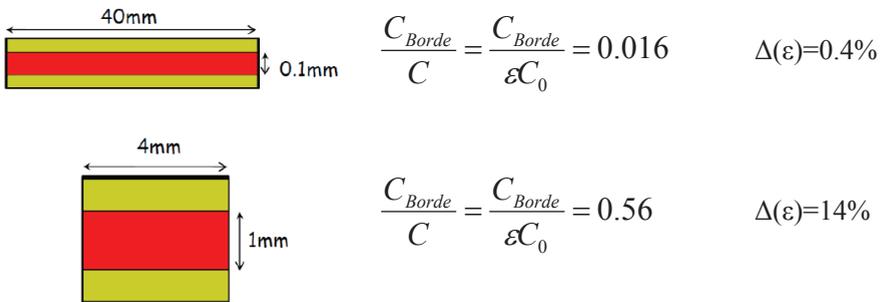


Figura 3.3 Resumen grafico para minimizar el efecto borde

Sin embargo, para minimizar los efectos de la polarización de los electrodos, se recomienda utilizar muestras con el espesor adecuado, de modo que la parte polarizada no sea mayor que la parte que se orienta en la muestra, como se puede ver en la Figura 3.4

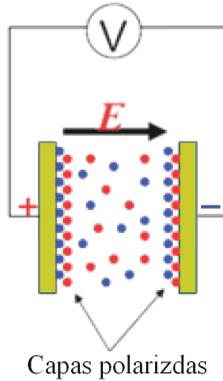


Figura 3.4 Efectos de polarización de electrodos

Para obtener resultados óptimos de medida, la relación diámetro/espesor de la muestra debe elegirse para los sistemas de baja frecuencia (<10 MHz) según las siguientes reglas:

Para alcanzar un buen rendimiento se recomienda utilizar capacidades de muestra alrededor de 100 pF en la frecuencia rango de 100 kHz a 10 MHz. A frecuencias más bajas, se recomienda usar capacidades más altas de hasta 2 nF

Si la constante dieléctrica ϵ' de la muestra es conocida, se puede calcular la capacidad de la muestra a partir de:

$$C = \epsilon' \epsilon_0 \frac{\pi D^2}{4d} \text{ o } \frac{C}{pF} \approx 6.95 \epsilon' \frac{(D/mm)^2}{(d/\mu m)} \quad (3.3)$$

Otro aspecto importante a tener en cuenta es que tanto, la superficie como el espesor de la muestra sean homogéneos. En la Figura 3.5 puede verse este efecto

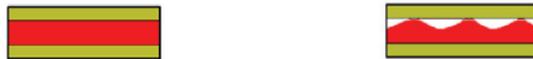


Figura 3.5 Ejemplo de muestra bien y mal preparada

Para solucionar este problema se recomienda obtener las muestras lo más homogéneas posible o se utiliza un recubrimiento conductor (pintura de plata) para mejorar el contacto. Del mismo modo, hay que mantener los electrodos en buen estado, o utilizar electrodos desechables.

3.2. Optimización de la metodología de medida

Medidas con capas aislantes

Como se ha visto anteriormente, existen diferentes respuestas obtenidas al realizar medidas dieléctricas, entre las que se encuentra la conductividad eléctrica, característica de los materiales conductores, e inexistente o despreciable en los materiales aislantes.

En este trabajo, los materiales analizados pertenecen al conjunto de materiales dieléctricos, muchos de los cuales muestran una importante conductividad eléctrica. Tanto es así que llega a enmascarar el espectro de relajaciones dieléctricas del propio material.

En la mayoría de publicaciones consultadas la conductividad eléctrica se suprime mediante cálculos matemáticos después del análisis, en el tratamiento y estudio de los datos experimentales. Sin embargo, como se describe en la referencia [1] la conductividad eléctrica puede eliminarse experimentalmente formando sándwich que recubre a la muestra con material aislante.

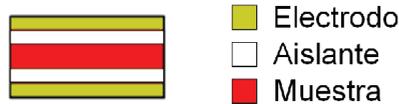


Figura 3.6 Configuración de electrodos con capas aislantes

Esta configuración forma un circuito equivalente con distintos condensadores en serie, Figura 3.7.

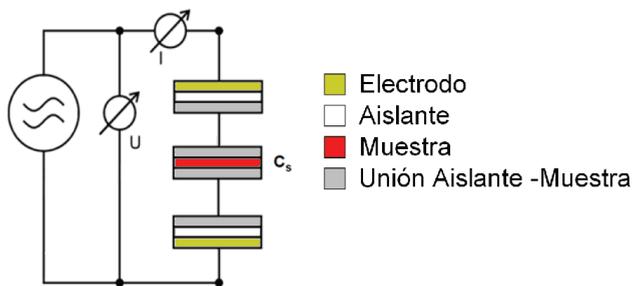


Figura 3.7 Circuito equivalente de la muestra con aislantes

Como se muestra en la Figura 3.7, aparecen 2 condensadores idénticos formados por el electrodo, la capa aislante y la unión entre la muestra y el aislante, que tendrán un comportamiento idéntico en todo el rango de medidas.

A bajas temperaturas, si el espesor de la muestra es menor que el espesor del aislante puede ocurrir que no aparezca la respuesta dieléctrica esperada, y quede enmascarada por el aislante.

Al aumentar la temperatura aumenta la conductividad, a altas frecuencias aparece el fenómeno de transporte de cargas o conductividad protónica y a bajas frecuencias aparece la conductividad eléctrica o desplazamiento de electrones, junto a estos procesos aparecen las relajaciones dieléctricas y el efecto de la polarización de los electrodos o efecto Maxwell-Wagner-Sillar [2]–[4]. Por todo ello, la metodología propuesta en este trabajo para eliminar la conductividad es utilizar una capa aislante con el fin de determinar experimentalmente el espectro de relajaciones dieléctricas sin que las medidas se vean influidas por los procesos conductivos anteriormente descritos.

Es muy importante seleccionar el modo de colocar la capa del aislante, de forma que la muestra a analizar y esta capa aislante formen una superficie de contacto lisas, uniformes en espesor y con el mejor contacto, tanto entre sí como con las superficies del electrodo, con el fin de reducir los ruidos a altas frecuencias y bajas temperaturas.

Siguiendo las premisas indicadas, se plantean 3 soluciones distintas a la hora de realizar las medidas que se aplicarán según la topología de la muestra o los resultados esperados del ensayo.

Montaje del electrodo de medida

Para realizar las medidas en el equipo dieléctrico, se ha seleccionado un tamaño de electrodo de 20 mm de diámetro, apropiado para la topología de las distintas muestras que se estudiarán en este trabajo, utilizando en todos los casos electrodos desechables de acero inoxidable AISI 304 con las caras pulidas a espejo para maximizar el contacto eléctrico.

Se procede en todos los casos a realizar una minuciosa medida del espesor de la muestra utilizando un micrómetro analógico. Una vez medido el espesor, se procede a montar el “sándwich”.

Cuando se quiere medir la conductividad eléctrica o protónica se coloca la muestra directamente entre los electrodos desechables tal como muestra la Figura 3.8 a).

Cuando se quiere determinar el espectro de relajaciones dieléctricas hay que considerar la naturaleza de la muestra que se quiere analizar. Se han estudiado dos configuraciones: la Figura 3.8 b) muestra como se coloca la capa de aislante encima de la muestra y después el electrodo superior. La Figura 3.8 c) indica como se coloca la capa aislante

entre el electrodo superior y el electrodo del equipo, quedando la muestra entre los electrodos desechables.

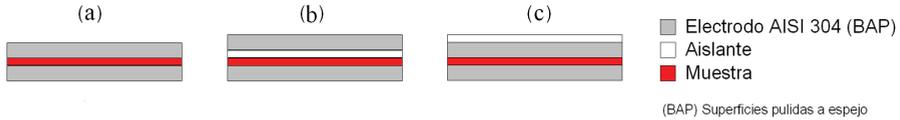


Figura 3.8 Configuraciones de los electrodos utilizadas

Todo el conjunto “sándwich” se coloca en la celda de medida para su ensayo, teniendo especial cuidado en que no se muevan de su posición los electrodos ni la muestra, para que el área efectiva de medida sea la del electrodo de 20 mm de diámetro (3.14 cm^2).

En los casos en que se utiliza la capa aislante, una vez colocadas las muestras en el equipo quedaran según la Figura 3.9.

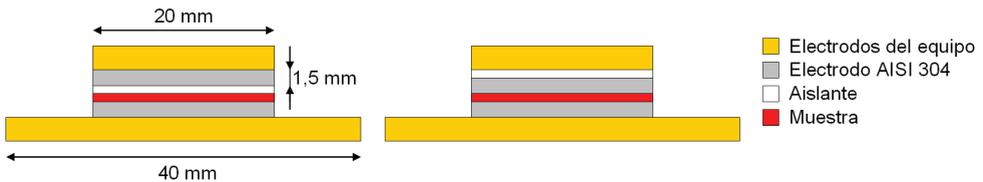


Figura 3.9 Electrodo con aislante colocados en el equipo

El material que se ha elegido como material aislante es el Teflon®. Para comprobar qué efecto puede tener este polímero sobre el espectro de relajaciones dieléctricas, se ha estudiado dicho espectro de relajaciones dieléctricas aplicando la misma metodología con la que posteriormente se analizarán todos los materiales que constituyen esta tesis doctoral.

Respuesta dieléctrica del Teflon®

Es un fluoropolímero sintético de tetrafluoroetileno (PTFE) que tiene numerosas aplicaciones. La marca más conocida de fórmulas basadas en PTFE es Teflon® de una spin-off denominada Chemours de DuPont Co, empresa que descubrió el compuesto en 1938 [5] [6]. El PTFE es un sólido fluorocarbonado, ya que es un compuesto de alto peso molecular constituido totalmente de carbono y flúor como muestra la Figura 3.10.

El Teflon® es un polímero termoplástico, es un sólido blanco a temperatura ambiente, con una densidad de aproximadamente 2200 kg/m³. Según DuPont, su punto de fusión es de 600 K. Mantiene una alta resistencia, dureza y auto-lubricación a bajas temperaturas hasta 5 K, y buena flexibilidad a temperaturas por encima de 194 K [7].

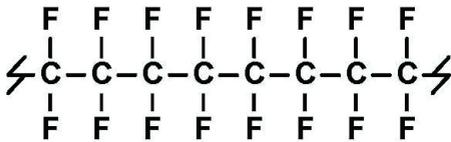


Figura 3.10 Estructura química del Teflon®

El PTFE es hidrófobo, tiene uno de los coeficientes de fricción más bajos que cualquier sólido. El coeficiente de fricción de los plásticos suele medirse con acero pulido [7]. El coeficiente de fricción del PTFE es de 0.05 a 0.10, que es el tercero más bajo de cualquier material sólido conocido. No es reactivo, en parte debido a la fuerza de los enlaces carbono-flúor, por lo que se utiliza a menudo en contenedores y tuberías para productos químicos reactivos y corrosivos. Cuando se usa como lubricante, el PTFE reduce la fricción, el desgaste y el consumo de energía de la maquinaria. Se utiliza comúnmente como material de injerto en intervenciones quirúrgicas. Además, se emplea frecuentemente como revestimiento sobre catéteres por sus propiedades antiadherentes a las bacterias y otros agentes infecciosos [5], [8]–[11]. La Tabla 3.2 resume sus propiedades más reseñables.

Tabla 3.2 Propiedades del Teflon®

| Propiedad | Valor |
|---------------------------------|--|
| Densidad | 2200 kg/m ³ |
| Transición vítrea | 388 K |
| Punto de fusión | 600 K |
| Expansión térmica | 112–125 • 10 ⁻⁶ K ⁻¹ |
| Difusividad térmica | 0.124 mm ² /s |
| Módulo de Young | 0.5 GPa |
| Resistencia a la fluencia | 23 MPa |
| Resistividad volumétrica | 1016 Ω•m |
| Coefficiente de fricción | 0.05–0.10 |
| Constante dieléctrica | ε = 2.1, tan(δ) < 5(-4) |
| Constante dieléctrica (60 Hz) | ε = 2.1, tan(δ) < 2(-4) |
| Resistencia dieléctrica (1 MHz) | 60 MV/m |

El Teflon® utilizado en todas las medias realizadas en la presente tesis doctoral, proviene de: Truseals, Spokane, WA, USA. empresa que proporcionó varias laminas de Teflon® virgen de 30.5 x 30.5 x 0.0127 cm

El análisis de la respuesta dieléctrica del Teflon® se ha llevado a cabo en el equipo Novocontrol, en un rango de frecuencias de $f = 10^{-2} - 10^7$ Hz y un rango de temperaturas entre $T = 123$ y 423 K, en escalones isotermos de 10 K, en orden creciente de temperaturas. La Figura 3.11 muestra el espectro dieléctrico en términos $\tan\delta$ del Teflon®, en el rango completo de medida. Se observaron diferentes zonas de relajación a bajas y altas temperaturas. Las relajaciones observadas se denominan β y α en un orden creciente de temperatura.

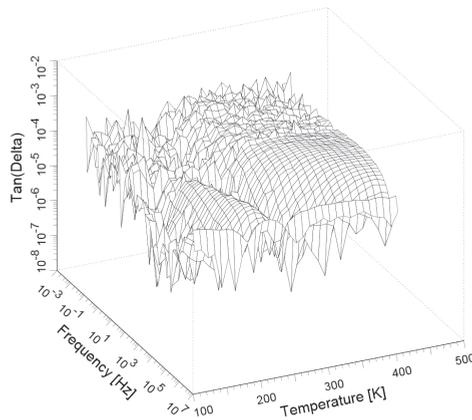


Figura 3.11 Imagen 3D del espectro de relajaciones dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ del Teflon®

Las Figuras 3.12 y 3.13 muestran, en función de la frecuencia, la respuesta del Teflon® a bajas y altas temperaturas en términos de la parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la permitividad dieléctrica compleja, así como la parte imaginaria del módulo (M'').

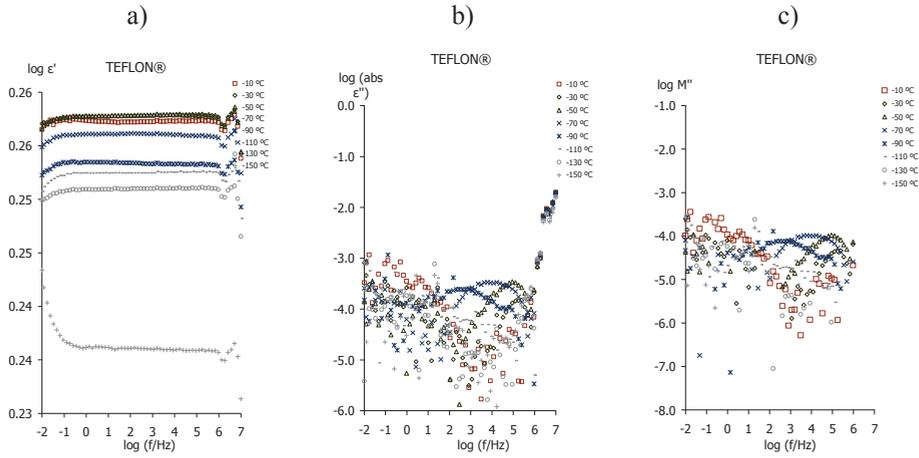


Figura 3.12 Dependencia de la frecuencia a bajas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del Teflon®

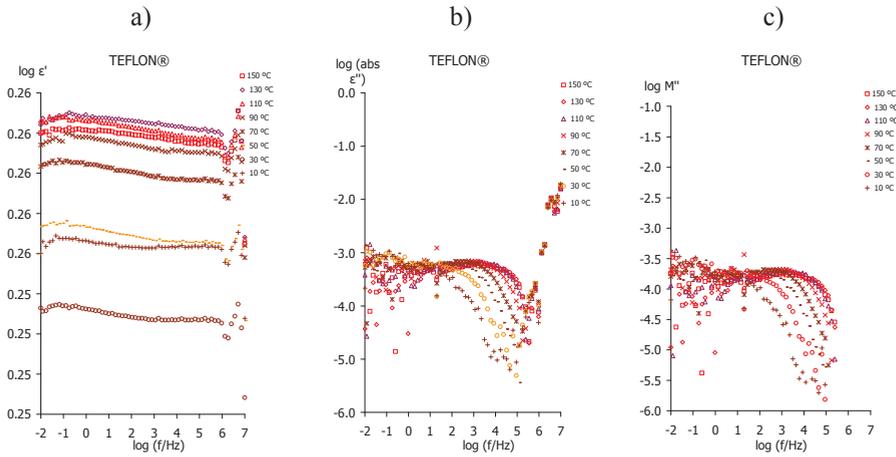


Figura 3.13 Dependencia de la frecuencia a altas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del Teflon®

En la Figura 3.14 se representa el espectro de relajaciones dieléctricas en términos de la tangente de pérdidas $\tan\delta$, el factor de pérdidas dieléctricas (ϵ'') y la parte imaginaria del Módulo (M'') en función de la frecuencia. En dicho espectro se observan las relajaciones (α y β) las cuales se activan sucesivamente a medida que aumenta la temperatura.

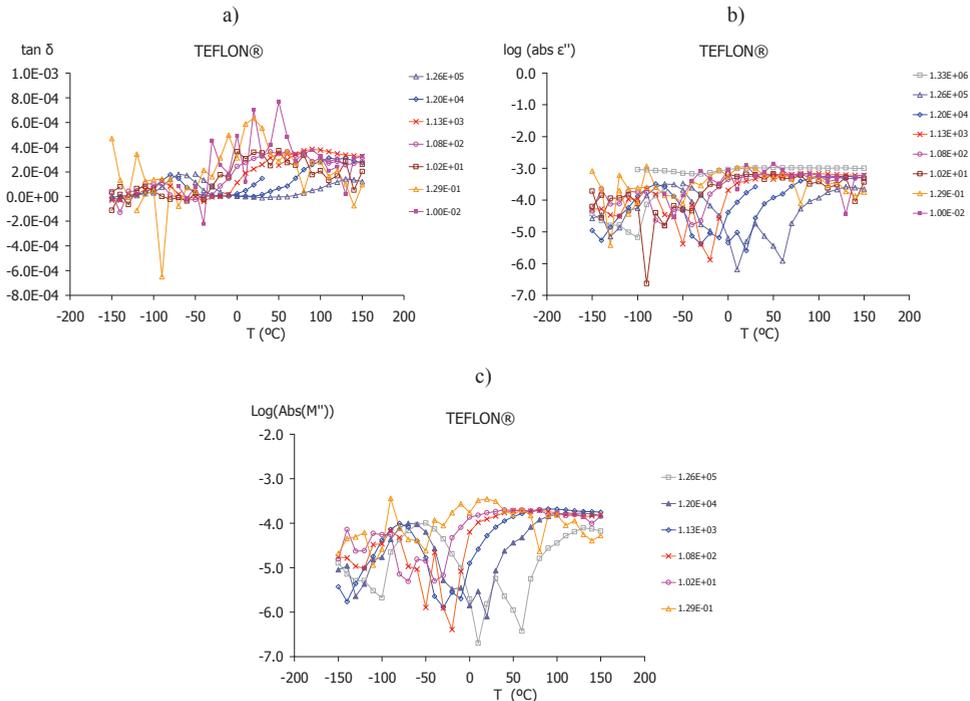


Figura 3.14 Curvas isócronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'')

Las curvas correspondientes a la permitividad dieléctrica compleja ϵ'' se deconvolucionaron aplicando el método Charlesworth [12], sumando tantas funciones de relajación de Havriliak-Negami (HN) [13], [14] como relajaciones se consideren para ajustar correctamente la función de relajación total, como se puede observar en la Figura 3.15. La línea negra continua representa la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica compleja recalculada a partir de las funciones de relajación obtenidas aplicando el modelo Havriliak-Negami. Los parámetros obtenidos para las ecuaciones de Havriliak-Negami para cada relajación se muestran en las Tablas 3.3, 3.4 y 3.5. Asimismo, estos parámetros se han representado en función de la temperatura, tal como muestra la Figura 3.16. El parámetro α muestra la deformación del semicírculo Cole-Cole [15], [16] cuando se representa el factor de pérdidas dieléctricas ϵ'' frente al factor de almacenamiento dieléctrico ϵ' . Los valores del parámetro Alpha_{HN} son más altos para las

relajaciones que se activan a altas temperaturas. El parámetro Beta_{HN} está relacionado con la asimetría de la curva a altas frecuencias.

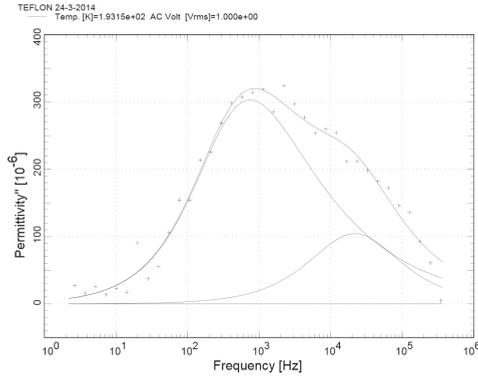


Figura 3.15 Muestra la deconvolución de ϵ'' para el para Teflon® a la temperatura de 193 K

Tabla 3.3 Parámetros de HN del 1° proceso que aparece en el Teflon®

| T (K) | Tau-Max (s) | D_Eps | Tau (s) | Alpha _{H-N} | Beta _{H-N} |
|--------|-------------|----------|----------|----------------------|---------------------|
| 143.15 | 1.71E+00 | 1.92E-04 | 1.71E+00 | 9.92E-01 | 1.00E+00 |
| 153.15 | 2.49E+00 | 1.50E-04 | 2.49E+00 | 4.34E-01 | 1.00E+00 |
| 163.15 | 3.04E+00 | 2.88E-04 | 3.04E+00 | 6.54E-01 | 9.94E-01 |
| 173.15 | 3.46E+00 | 5.48E-04 | 3.45E+00 | 6.54E-01 | 9.94E-01 |
| 183.15 | 3.36E+00 | 1.21E-03 | 3.36E+00 | 5.18E-01 | 1.00E+00 |
| 193.15 | 3.67E+00 | 1.10E-03 | 3.36E+00 | 8.22E-01 | 5.04E-01 |
| 203.15 | 3.82E+00 | 5.81E-04 | 3.53E+00 | 1.00E+00 | 4.28E-01 |
| 213.15 | 4.40E+00 | 4.97E-04 | 4.12E+00 | 1.00E+00 | 4.52E-01 |
| 223.15 | 5.07E+00 | 4.33E-04 | 4.93E+00 | 8.24E-01 | 7.28E-01 |
| 233.15 | 5.38E+00 | 2.39E-04 | 5.21E+00 | 9.97E-01 | 6.23E-01 |
| 243.15 | 5.08E+00 | 3.39E-05 | 5.08E+00 | 6.86E-01 | 1.00E+00 |

Tabla 3.4 Parámetros de HN del 2° proceso que aparece en el Teflon®

| T (K) | Tau-Max (s) | D_Eps | Tau (s) | Alpha _{H-N} | Beta _{H-N} |
|--------|-------------|----------|----------|----------------------|---------------------|
| 283.15 | 1.68E+00 | 2.06E-03 | 1.55E+00 | 6.46E-01 | 8.02E-01 |
| 293.15 | 1.70E+00 | 2.88E-03 | 1.57E+00 | 5.40E-01 | 8.39E-01 |
| 303.15 | 2.03E+00 | 2.99E-03 | 2.03E+00 | 4.35E-01 | 1.00E+00 |
| 313.15 | 2.49E+00 | 3.05E-03 | 2.49E+00 | 4.46E-01 | 1.00E+00 |
| 323.15 | 3.02E+00 | 2.00E-03 | 2.97E+00 | 5.93E-01 | 9.30E-01 |
| 333.15 | 3.09E+00 | 1.92E-03 | 3.06E+00 | 5.96E-01 | 9.61E-01 |
| 343.15 | 3.51E+00 | 1.73E-03 | 3.48E+00 | 6.72E-01 | 9.61E-01 |
| 353.15 | 3.73E+00 | 2.44E-03 | 3.73E+00 | 5.74E-01 | 1.00E+00 |
| 363.15 | 3.97E+00 | 1.56E-03 | 3.97E+00 | 6.45E-01 | 1.00E+00 |
| 373.15 | 4.06E+00 | 1.84E-03 | 4.06E+00 | 6.00E-01 | 1.00E+00 |
| 383.15 | 4.18E+00 | 2.07E-03 | 4.18E+00 | 5.44E-01 | 1.00E+00 |
| 393.15 | 4.17E+00 | 1.92E-03 | 4.17E+00 | 5.05E-01 | 1.00E+00 |
| 403.15 | 4.37E+00 | 2.64E-03 | 4.37E+00 | 4.32E-01 | 1.00E+00 |
| 413.15 | 4.39E+00 | 2.43E-03 | 4.39E+00 | 4.77E-01 | 1.00E+00 |
| 423.15 | 4.33E+00 | 1.81E-03 | 4.33E+00 | 5.43E-01 | 1.00E+00 |

Tabla 3.5 Parámetros de HN del 3° proceso que aparece en el Teflon®

| T (K) | Tau-Max (s) | D_Eps | Tau (s) | Alpha _{H-N} | Beta _{H-N} |
|--------|-------------|----------|----------|----------------------|---------------------|
| 153.15 | 4.82E+00 | 1.41E-05 | 4.82E+00 | 1.00E+00 | 1.00E+00 |
| 163.15 | 5.37E+00 | 3.44E-05 | 5.37E+00 | 1.00E+00 | 1.00E+00 |
| 173.15 | 5.50E+00 | 3.44E-05 | 5.50E+00 | 1.00E+00 | 1.00E+00 |
| 183.15 | 5.51E+00 | 7.41E-05 | 5.51E+00 | 1.00E+00 | 1.00E+00 |
| 193.15 | 5.13E+00 | 2.75E-04 | 5.13E+00 | 8.26E-01 | 1.00E+00 |
| 203.15 | 5.14E+00 | 8.26E-04 | 5.14E+00 | 7.19E-01 | 1.00E+00 |
| 213.15 | 5.53E+00 | 7.12E-04 | 5.53E+00 | 8.63E-01 | 1.00E+00 |
| 223.15 | 5.87E+00 | 5.10E-04 | 5.87E+00 | 1.00E+00 | 1.00E+00 |
| 233.15 | 6.05E+00 | 3.76E-04 | 6.05E+00 | 1.00E+00 | 1.00E+00 |
| 243.15 | 5.98E+00 | 2.86E-04 | 5.98E+00 | 1.00E+00 | 1.00E+00 |
| 253.15 | 5.86E+00 | 1.17E-04 | 5.86E+00 | 1.00E+00 | 1.00E+00 |

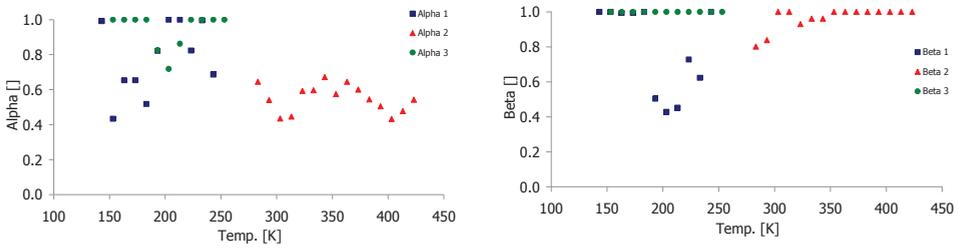


Figura 3.16 Dependencia de la temperatura de los parámetros α_{HN} y β_{HN} de la ecuación de Havriliak-Negami para cada relajación del Teflon®

La Figura 3.17 muestra los mapas de Arrhenius [17] en el que se han representado todas las relajaciones a baja y altas temperaturas del Teflon®. El mapa de Arrhenius [17] representa la relación de los tiempos de relajación de cada una de las relajaciones en función de la temperatura. A temperaturas más bajas se observan las relajaciones dieléctricas β_I y β_{II} y a altas temperaturas se observa la relajación α . El origen molecular de cada una de estas relajaciones puede estar relacionado con los movimientos moleculares del polímero.

Con el fin de averiguar el origen molecular de estas relajaciones se estudiaron y caracterizaron cada una de ellas.

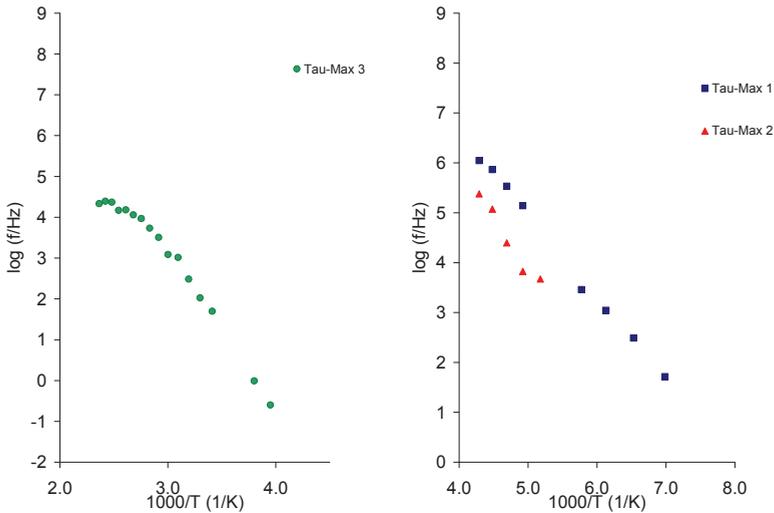


Figura 3.17 Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas del Teflon®

En la Tabla 3.6 se muestran los parámetros de los ajustes realizados para cada una de las relajaciones, las energías de activación correspondientes y la temperatura del máximo de cada relajación a la frecuencia de 1kHz.

Tabla 3.6 Energía de activación del Teflon®

| Teflon® | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R2 |
|--------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|-------|
| β_I | -1.2 | 10.0 | 22.6 | 167.3 | 0.946 |
| β_{II} | -2.6 | 10.9 | 49.9 | 331.0 | 0.956 |
| α | -0.4 | 7.4 | 7.0 | 83.5 | 0.625 |

Para discernir entre el origen intra o intermolecular de las relajaciones (β y α) se ha aplicado la ecuación de Eyring [18], a las regiones lineales en los mapas de Arrhenius [17]. Los cambios más notables se producen para las zonas de relajación β y α cuando se aplica el principio de cero entropía. Para una relajación intramolecular con movimientos no cooperativos, la entropía de activación, ΔS , debe estar cerca de 0, debido al movimiento independiente de las unidades cinéticas, que lo conduce a:

$$E_a = RT' [1 + \ln(k/2ph) + \ln T'] = RT' [22.92 + \ln T'] \quad (3.4)$$

Donde T' es la temperatura del máximo de la relajación correspondiente a $f = 1\text{Hz}$. Si se representa una línea universal en los ejes de coordenadas E_a vs T' , las relajaciones con cero entropía deben situarse sobre esta línea.

Los valores calculados para la energía de activación aparente E_a frente a la temperatura para cada una de las relajaciones (β y α) se representan en la Figura 3.18 a). Como era de esperar, los valores correspondientes a las β y α caen cerca de la línea de $\Delta S = 0$, debido a su origen intramolecular.

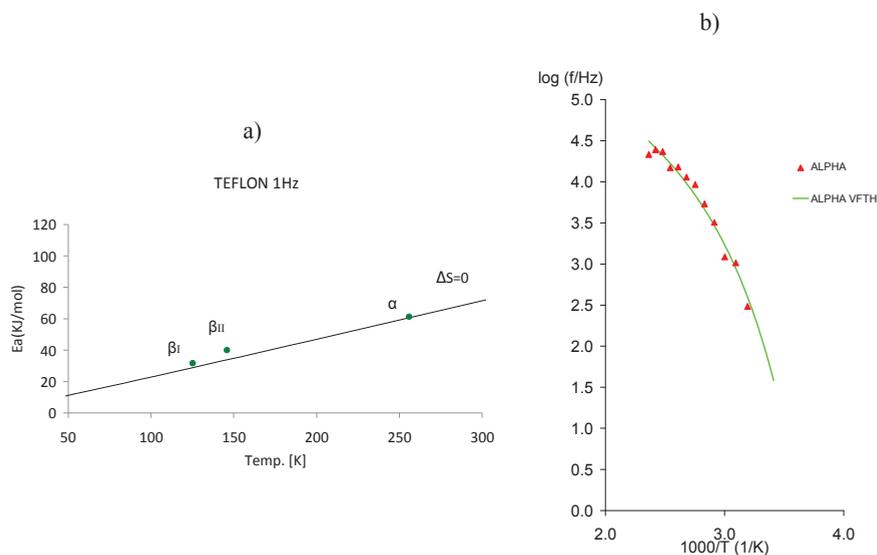


Figura 3.18 a) Representación del modelo de Eyring b) Ajuste de la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del Teflon®

En la Figura 3.18 b) se muestran las relajaciones ajustadas a procesos intermoleculares mediante la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse [19]–[22], y en la Tabla 3.7, se muestran los resultados de estos ajustes.

Tabla 3.7 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH Teflon®

| Tg(K) | Relajación | $\log(\tau_0/\text{Hz})$ | D0 | Tv(K) | Φ_g/B | $\alpha_f \times 10^4 (\text{K}^{-1})$ | R ² |
|-------|------------|--------------------------|-------------|--------------|------------|--|----------------|
| 275.7 | α | 6.005 | 3.041 | 225.744 | 0.073 | 14.569 | 0.985 |
| | | ± 0.308 | ± 0.864 | ± 11.735 | | | |

La zona de relajación dieléctrica β_I y β_{II} se observa claramente a la temperatura de 161 K y 331 K a la frecuencia de 1kHz, respectivamente. La energía de activación aparente para esta relajación es 22 y 50 kJ/mol respectivamente. Esta relajación podría asociarse a un movimiento de la cadena principal como un todo que a su vez fuera precursora de un proceso de fusión de un cierto orden cristalino en la cadena.

Asimismo, se ha estudiado la conductividad del Teflon® en función de la temperatura. En la Figura 3.19 se puede observar la conductividad a distintas temperaturas para el Teflon®. Se observa que los valores de la conductividad siguen un comportamiento completamente lineal en todo el rango de temperaturas y frecuencias. Para poder hacer una estimación de la conductividad eléctrica, se consideran los valores de la conductividad a la frecuencia más baja analizada y, si estos se representan en función de la temperatura, se observa que el proceso de activación responde a un modelo de Arrhenius [17], (Figura 3.19 a). Por lo tanto, a partir de la pendiente de la recta se obtiene la energía de activación. Los valores de este ajuste se muestran en la

Tabla 3.8

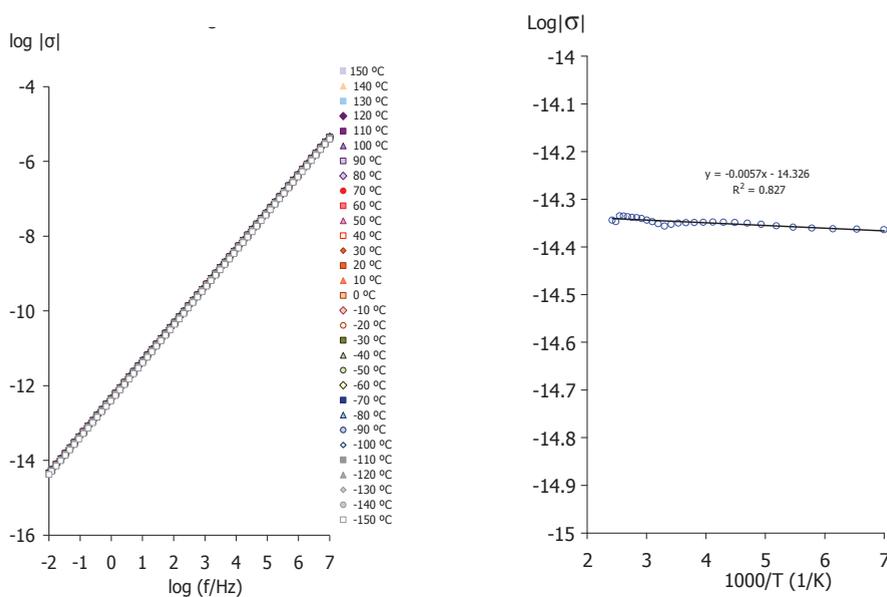


Figura 3.19 conductividad y ajuste de la conductividad eléctrica del Teflon®

Tabla 3.8 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad del Teflon®

| | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | R ² |
|---|-----------|-----------------------|-------------|----------------|
| σ | -0.006 | -14.326 | 0.1 | 0.828 |

En el Teflon® se aprecia claramente el comportamiento de aislante, su energía de activación es prácticamente 0 y los valores de conductividad dc o en continua están alrededor de 10^{-14} mS.

En la Figura 3.20 a) se muestran los arcos de impedancia o Cole-Cole [15], [16] obtenidos para el Teflon®, se puede observar que son líneas rectas en todas las temperaturas, por lo que no se han podido ajustar a ningún circuito eléctrico mediante el software WinFit para el cálculo de la R_0 . Visto esto, se ha representado el ángulo de desfase φ y diagrama de Bode en la Figura 3.20 b)-c).

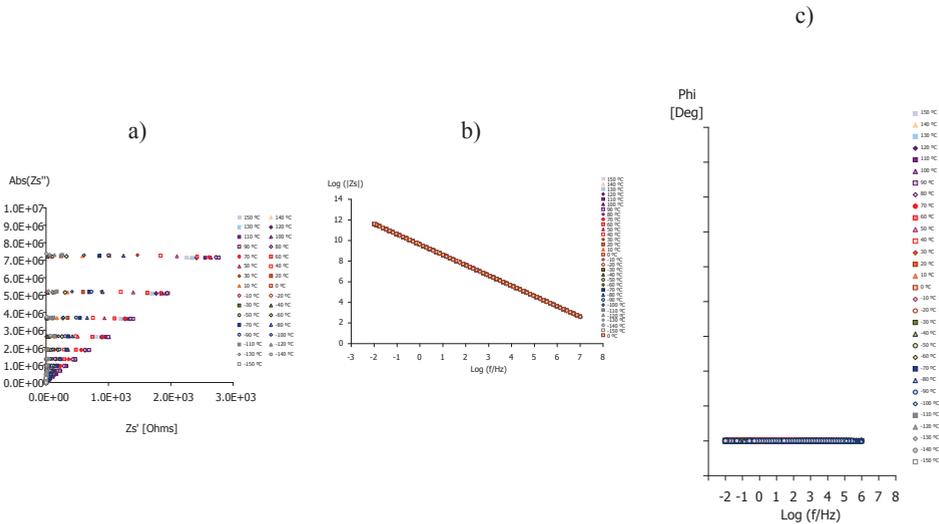


Figura 3.20 a) Arcos de impedancia (Nyquist) b) diagrama de BODE y c) Angulo de desfase Phi

Como se puede ver en la Figura 3.20 c), el ángulo de desfase φ en todo el rango de frecuencias es 183 K. Esto es así porque el Teflon® tiene un comportamiento constante en todo el rango de medida. Por el mismo motivo, en el diagrama de Bode, Figura 3.20 b) aparece una línea de pendiente negativa constante en todo el rango de medida. Viendo este comportamiento, se puede afirmar que el Teflon® no tiene conductividad protónica.

Justificación del Teflon® como material para eliminar la conductividad

Como se ha visto anteriormente, la respuesta de permitividad dieléctrica (ϵ'') en los materiales con comportamiento dieléctrico, en ciertos rangos de temperatura y frecuencia (normalmente altas temperaturas y bajas frecuencias) se ven enmascaradas por la conductividad eléctrica, lo que obliga en el momento de ajustar la función de relajación al modelo de Havriliak-Negami [13], [14] (HN) a añadir el término exponencial de conductividad, para ajustar correctamente la función de relajación total.

En los materiales muy conductores, como por ejemplo el Nafion®, es tanta la conductividad que aparece en la medida, que enmascara completamente la respuesta de las relajaciones dieléctricas, llegando incluso a imposibilitar el ajuste y su posterior estudio.

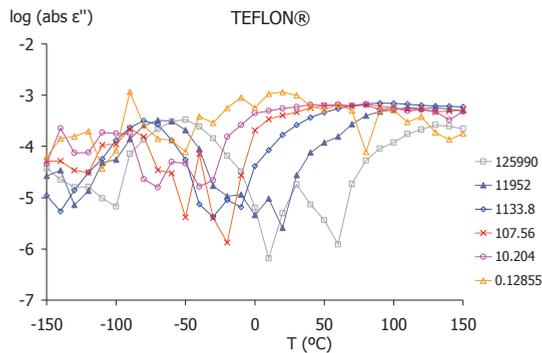


Figura 3.21 Isócronas de ϵ'' del Teflon® en función de la temperatura

El Teflon® puede actuar como material aislante, así en la Figura 3.21 (que representa el logaritmo del valor absoluto de la permitividad dieléctrica compleja ϵ''), se puede observar que hay dispersión en un orden de magnitud de 10^{-3} a 10^{-4} , lo que indica que se mide una señal muy débil, cercana del límite de la fiabilidad del equipo de medida.

En la Figura 3.22 a) se aprecia la tangente de delta, al igual que en el caso de la permitividad aparece con mucha dispersión en un orden de magnitud de 10^{-3} a 10^{-5} .

En la Figura 3.22 b) se puede observar la conductividad del Teflon®, observando claramente que es la misma en todo el rango de temperaturas, y que disminuye drásticamente al disminuir la frecuencia de medida.

El Teflon® tiene un espectro de relajaciones muy débil como muestra la Figura 3.22 c)

Además de aislante, este polímero presenta otras propiedades, es antiadherente, es prácticamente inerte y no reacciona con otras sustancias químicas, excepto en situaciones muy especiales. Asimismo, es sumamente flexible, no se altera por la acción de la

luz y es capaz de soportar temperaturas desde 5 K hasta 543 K. Su cualidad más conocida es la antiadherencia.

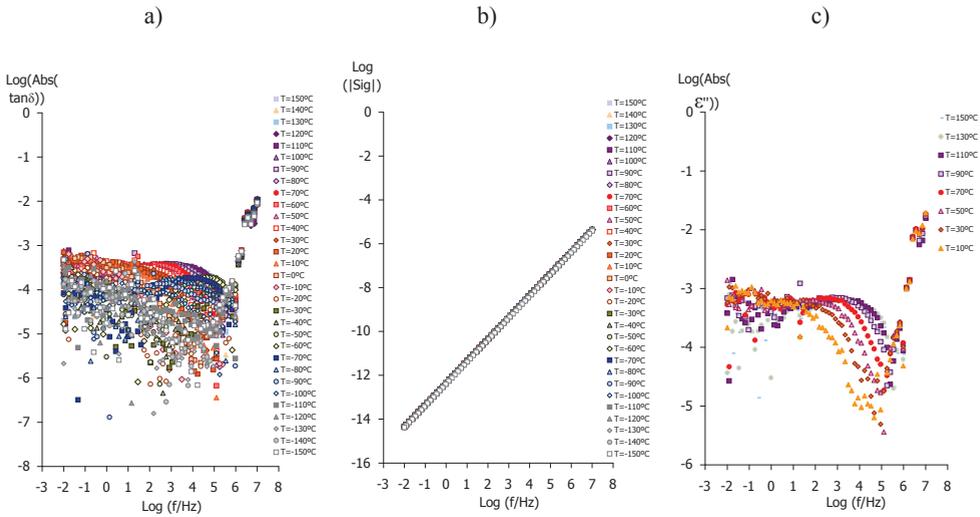


Figura 3.22 Respuesta del Teflon® en términos de a) $\tan\delta$ b) Conductividad σ y c) ϵ''

Con estos resultados, se pueden corroborar que el Teflon® es buen aislante eléctrico y que tiene buena estabilidad térmica en todo el rango de medida 123 a 423 K.

3.3. Descripción de los materiales y preparación de las muestras

El estudio teórico del comportamiento dieléctrico y conductivo de nuevos electrolitos poliméricos para aplicaciones energéticas, se ha llevado a cabo con distintos materiales poliméricos, tanto, comerciales “Nafion®” utilizado como referencia, como nuevos materiales poliméricos de bloque, de cadena lateral y de cadena lateral dendrítica, cuya composición y proceso de preparación se describen en el presente capítulo.

Nafion®

Como material de referencia en el ámbito de los electrolitos para aplicaciones energéticas de baja temperatura, es ampliamente conocido el Nafion®-117. Esta membrana fue desarrollada y comercializada por DuPont en 1966, y consiste en un politetrafluoroetileno (PTFE) modificado con cadenas laterales terminadas con un grupo sulfónico. Este material se comercializa desde hace años en láminas o rollos normalmente en estado desactivado. Para estudiar el espectro de relajaciones dieléctricas, así como la conductividad eléctrica y protónica, se adquieren 3 láminas de 10x10 cm de Nafion® N117 de la casa estadounidense FuelCellsEtc, Colleague Satation, TX 77842. Para desbloquear o sulfonar la membrana, se sigue el procedimiento descrito en la literatura [23].

En los materiales que están en forma de film, como son el Nafion® y el Teflon®, puesto que son de espesor homogéneo y con buenas propiedades físicas (flexibles, resistentes,...), se simplifica la preparación de las muestras para colocarlas en el equipo, pues solo se ha de troquelar el film en forma de círculo de 22 mm de diámetro y posteriormente medir cuidadosamente su espesor en varios puntos de la superficie.

Homopolímeros y copolímeros de cristal líquido de cadena lateral

Los homopolímeros elegidos para este estudio tienen diferente longitud en la cadena espaciadora para analizar las diferencias de movilidad debido al espaciador, son:

Poli [6-(4-metoxi-azobenceno-4'oxi) hexil metacrilato] 6-MeOAzB

Poli [10-(4-metoxi-azobenceno-4'oxi)decil metacrilato] 10-MeOAzB

Asimismo, estos materiales se han copolimerizado por vía radical con el comonomero de naturaleza iónica, poli ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico 2-acrilamido, AMPS comercializado por la casa Sigma-Aldrich. La introducción de los grupos sulfónicos dotará al material de conductividad protónica.

Los nuevos materiales son copolímeros al azar constituidos por una unidad mesogénica 6-MeOAzB o 10-MeOAzB y como la unidad ionógena AMPS:

- Copolímero 6-MeOAzB/AMPS

- Copolímero 10-MeOAzB/AMPS.

Seguidamente se muestran varios esquemas de la ruta de síntesis llevada a cabo para obtener el 6-MeOAzB y del Copolímero 6-MeOAzB/AMPS como ya se ha descrito en la bibliografía [24]–[28].

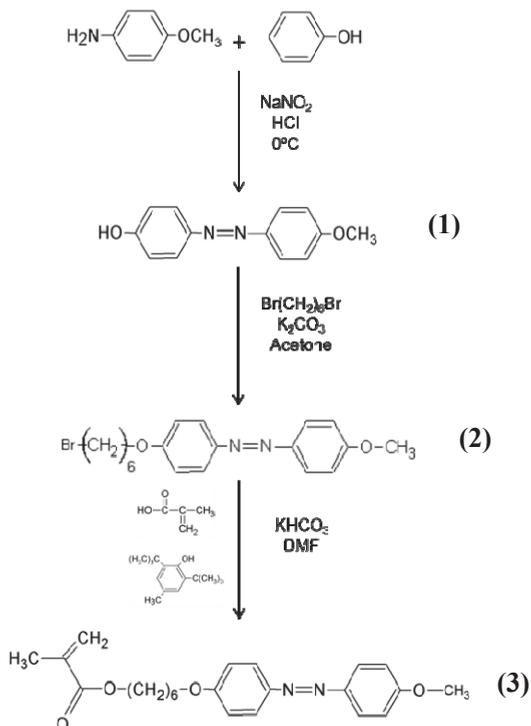


Figura 3.23 Ruta sintética del monómero 6-MeOAzB

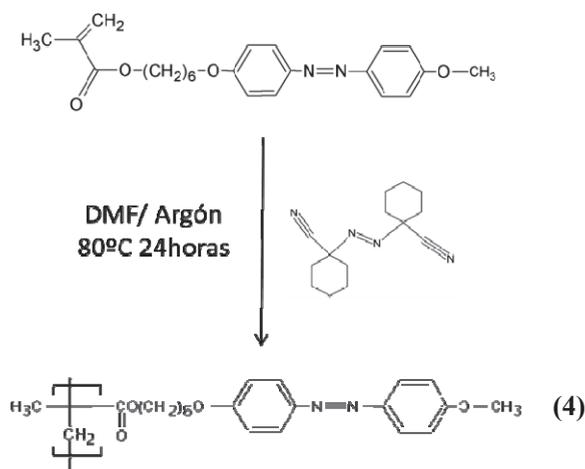


Figura 3.24 Ruta sintética para la obtención del homopolímero 6-MeOAzB

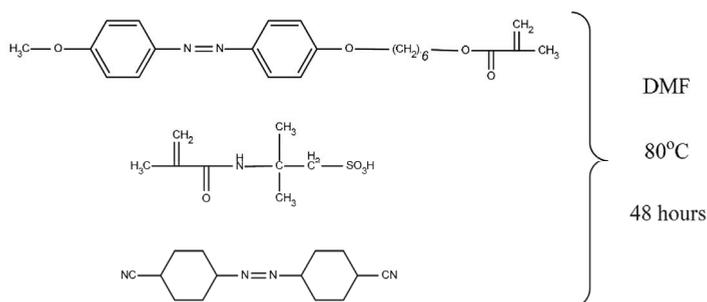


Figura 3.25 Síntesis para la obtención del copolímero 6-MeOAzB/AMPS

Para los materiales con espaciador de 10 unidades (familia 10-MeOAzB), se realiza de manera similar.

En este caso, los homopolímeros seleccionados se presentan en forma de polvo o escamas, el cual se funde a temperatura controlada sobre los electrodos para depositar una capa de polímero homogénea sobre el electrodo, y midiendo posteriormente el espesor del material fundido, consiguiendo así muestras aptas para su análisis en dieléctrico.

Las muestras de los copolímeros aparecen en forma de material sólido gomoso, el cual es posible termo-conformar para fabricar un film apto para troquelar y poder realizar las medidas necesarias.

Polímeros cristal líquido de cadena lateral dendrítica

Los copolímeros obtenidos por modificación química de la poliepiclorhidrina (PECH) y de la poli(1-(2-hidroxietil)aziridina) (PAZE) [29]–[32] son cristales líquidos columnares, que ofrecen un nuevo enfoque en el desarrollo de materiales que permitan evitar el uso de los grupos sulfónicos en las membranas poliméricas de intercambio protónico utilizadas en la conversión energética de base electroquímica. La estructura de este tipo de membranas está inspirada en el autoensamblaje del virus del mosaico del tabaco [33], [34].

Los compuestos inorgánicos y orgánicos fueron proporcionados por SigmaAldrich y Fisher Scientifics y se usaron tal como se recibieron. Para todos los experimentos que necesitaron agua o soluciones acuosas, se utilizó agua Mili-Q. Se sintetizó 3,4,5-tris [4-(n-dodecan-1-iloxi) benzoato de potasio de acuerdo con el procedimiento descrito en [35]. Los polímeros se obtuvieron mediante la modificación de poli (epiclorhidrina) (PECH) y poli (epiclorhidrina-co-etileno óxido) (P (ECH-co-EO)) (50:50) por el dendron potasio 3,4,5- Tris [4- (n-dodecan-1-iloxi) benciloxi] benzoato, con el fin de obtener mesofases columnares. Se utiliza tetrahidrofurano (THF) como disolvente estequiométrico, esta reacción se mantiene durante 8 días a 65°C en todos los casos [36]. La microestructura y la composición real de los copolímeros se caracterizó por espectroscopia de Resonancia magnética nuclear (RMN).

El resto de materiales (PECH48, PAZE100 y PAZE40) siguen una ruta de síntesis similar a la del PECH60.

Las membranas se preparan siguiendo el procedimiento descrito en [36]. Se lava con acetona y se seca con aire caliente, un soporte de Teflon®, con un grosor de 0.2 mm, las placas de vidrio se sumergieron en una solución piraña durante 5 minutos. A continuación, el vidrio se lavó, con agua, acetona y metanol (en este orden) y se secó.

Se preparó una solución al 30% de polímero en THF y se extendió con un aplicador de pintura RK Paintcoat Instruments, sobre la superficie de vidrio tratada o la lámina de Teflon® (según el caso). Más tarde, el soporte con una película de polímero disuelto en la parte superior se sumergió en un baño de agua Milli-Q. Así, se formó una membrana polimérica densa que posteriormente se despegó del soporte.

El tratamiento térmico o proceso de orientación, se realizó en las membranas preparadas con soporte de Teflon®, precipitación e inmersión como se ha descrito anteriormente. A continuación, se colocó sobre una celda caliente Linkam TP92 para microscopía óptica y se calentó por encima de la temperatura de Tg del polímero, después de lo cual se enfrió lentamente a 0.5 K/min, hasta temperatura ambiente. Posteriormente, la membrana se mantuvo a temperatura ambiente durante 1 h y luego se separó de la lámina de Teflon®, obteniendo membranas del polímero orientado. La existencia de la orientación se verificó por medio de microscopía electrónica.

Membranas de SEBS-DVB irradiadas y sulfonadas

El copolímero de bloque de estireno-etileno-butileno (SEBS) que contiene un 32% en peso de unidades de estireno fue proporcionado por Repsol bajo el nombre comercial de Calprene CH-6120. Otros productos químicos utilizados fueron divinilbenceno (DVB, Sigma-Aldrich), Irgacure 651 (IRG 651 - 2,2 - dimetoxi-1,2 - difeniletan - 1 - ona) (Ciba) como fotoiniciador, clorosulfonato de trimetilsililo (99%, Sigma - Aldrich) como reactivo de sulfonación, Cloroformo (CHCl_3 }, Scharlau), 1,2 - dicloroetano (DCE, Scharlau), ftalato de hidrógeno potásico (Sigma - Aldrich), cloruro sódico (NaCl, Panreac) e hidróxido sódico (NaOH, Panreac). Todos se usaron tal como se recibieron sin ninguna purificación adicional.

Seguidamente se explica el proceso de preparación de la membrana, fotorreticulación y post-sulfonación [37].

Las membranas se prepararon a partir de mezclas SEBS-DVB (75-25% en peso) con 2% en peso de fotoiniciador basado en el peso de DVB en soluciones de cloroformo. Las membranas se prepararon mediante colada utilizando la técnica “Dr Blade” (instrumentos BYK) y se dejaron secar al aire durante 2 horas en la oscuridad.

Después del secado se irradiaron a temperatura ambiente con luz UV en el equipo Hamamatsu modelo lightningcure L8868 dotado de una lámpara Hg-Xe no filtrada con 200 W de potencia. La intensidad luminosa incidente se focaliza a las muestras con una fibra óptica a una distancia constante de 8 cm con el 50% de la intensidad total de la lámpara durante diferentes períodos de tiempo (15 y 30 minutos). Después del proceso de irradiación, las membranas se sacan del molde y se enjuagaron con DCE para eliminar el DVB no reticulado. La reacción de post-sulfonación heterogénea se realizó sumergiendo las membranas fotorreticuladas en una solución 0.3 M de clorosulfonato de trimetilsililo en DCE durante 2 horas, y otras en solución 0.5 M de clorosulfonato de trimetilsililo en DCE durante 3 horas. Después se lavaron repetidamente en agua desionizada hasta que el baño permaneció neutro y finalmente se secaron a 323 K durante 24 horas.

Obteniendo membranas muy homogéneas con espesores entre 36 a 54 μm .

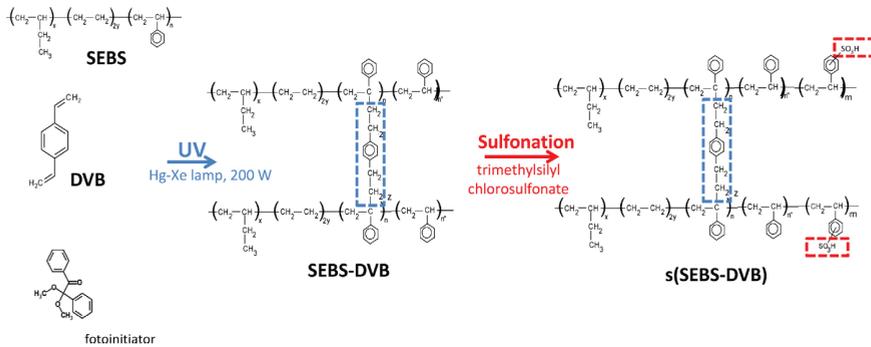


Figura 3.26 Ruta de preparación de las membranas SEBS-DVB y s(SEBS-DVB) [37]

Estos materiales están en forma de film, y se procede de la misma forma que con el Teflon®, puesto que son de espesor homogéneo y con buenas propiedades físicas (flexibles, resistentes,...), se troquea el film en forma de círculo de 22 mm de diámetro y posteriormente se mide cuidadosamente su espesor.

3.4. Validación de la nueva metodología de medida

Comparativa del Teflon® con otros materiales

Para verificar el buen comportamiento del Teflon®, a la hora de realizar las medidas de los materiales estudiados en esta tesis doctoral, y su despreciable efecto o interferencia en las medidas, se muestran unas gráficas en las que se puede ver los resultados a distintas temperaturas (123 a 423 K con incrementos de 50 K) del Nafion® protonado, de uno de los cristales líquidos estudiados 6MeOAzB y del Teflon®.

En la nomenclatura o acrónimo de los distintos materiales analizados con Teflon® en este trabajo, se distinguirá este hecho, añadiendo “T-” delante del nombre del material.

Por ejemplo: “T-Nafion®” indica que el Nafion® se ha analizado con Teflon®.

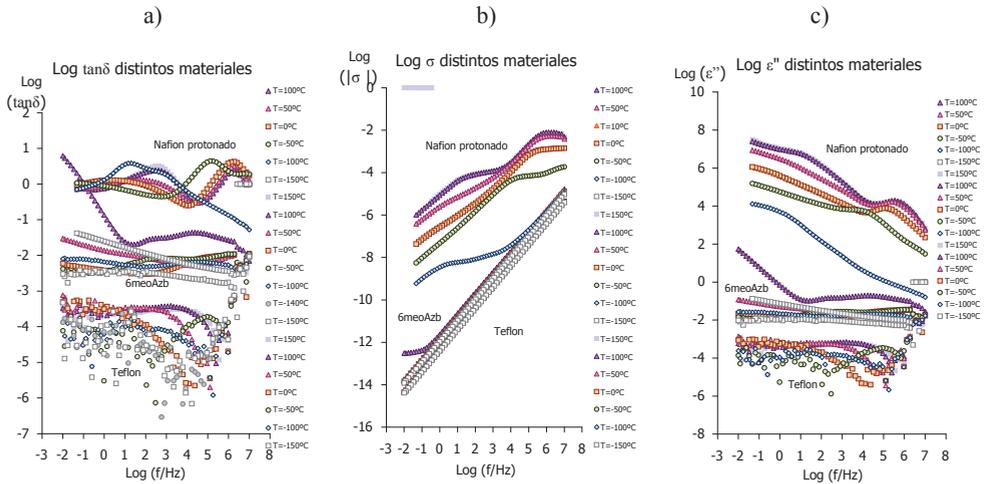


Figura 3.27 comparativa del Nafion® protonado, 6MeOAzB y Teflon®. En términos de a) tanδ b) Conductividad σ y c) ϵ''

Como se puede observar en las tres comparativas de ϵ'' , tanδ y conductividad σ , Figura 3.27, la respuesta del Teflon® está siempre un par de ordenes de magnitud por debajo de las respuestas que ofrecen los otros materiales.

Se puede concluir que el Teflon® es un material adecuado para eliminar la conductividad eléctrica de las muestras sin enmascarar la permitividad dieléctrica de éstas.

Comparativa de medidas con Teflon® y sin Teflon®

Para corroborar que el Teflon® no enmascara las relajaciones del material al que protege de la conductividad, se realizan distintos ensayos de materiales con y sin Teflon®. En la Figura 3.28 se pueden ver los resultados del Nafion® analizado sin Teflon®, del T-Nafion® (analizado con Teflon®) y del propio Teflon®.

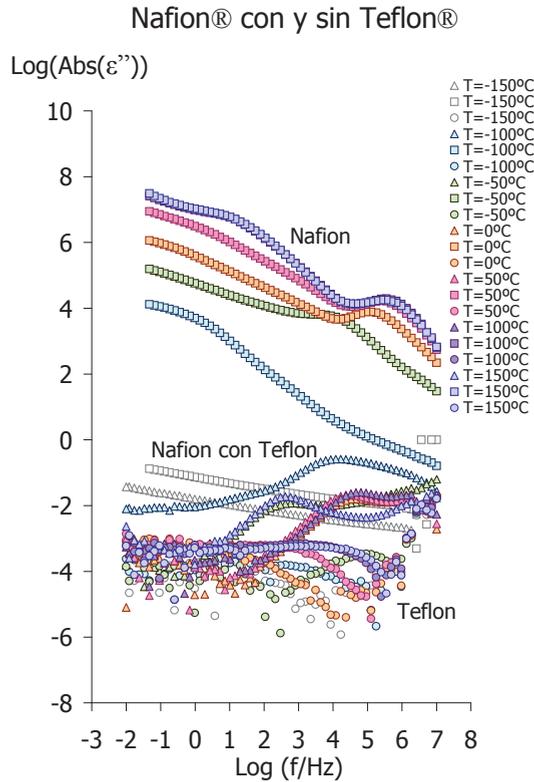


Figura 3.28 ϵ'' del Nafion®, del T-Nafion® y del Teflon®

Como se puede apreciar en la Figura 3.28, existen 3 zonas claramente diferenciadas separadas por varias décadas de ϵ'' , de la misma forma se aprecia que al analizar con Teflon® se muestran las mismas relajaciones a baja temperatura que al analizarlo sin él, pero la gran diferencia aparece cuando se aumenta la temperatura ya que en el T-Nafion® muestra claramente los procesos de relajación que aparecían ocultos por la conductividad.

Este comportamiento se ha verificado en el resto de materiales estudiados en la presente tesis doctoral.

3.5. Bibliografía

- [1] Z. Lu, E. Manias, and D. D. Macdonald, “Dielectric Relaxation Spectroscopy Studies on Water-Saturated Nafion®-117® Membrane,” in In Proceedings of the Electrochemical Society 204th National Meeting, 2003.
- [2] J. C. Maxwell, “Electricity and Magnetism, vol. 1, Clarendon.” Oxford, 1892.
- [3] K. W. Wagner, “Erklärung der dielektrischen nachwirkungsvorgänge auf grund maxwellscher vorstellungen,” *Electr. Eng. (Archiv für Elektrotechnik)*, vol. 2, no. 9, pp. 371–387, 1914.
- [4] R. W. Sillars, “The properties of a dielectric containing semiconducting particles of various shapes,” *Inst. Electr. Eng. Wirel. Sect. Inst.*, vol. 12, no. 35, pp. 139–155, 1937.
- [5] “Teflon™ | Chemours Teflon™ Nonstick Coatings and Additives.” [Online]. Available: https://www.chemours.com/Teflon/en_US/%0A.
- [6] P. Teflon, “Properties handbook,” DuPont Fluoroproducts, Washingt., 1996.
- [7] M. C. Wapler, J. Leupold, I. Dragonu, D. von Elverfeld, M. Zaitsev, and U. Wallrabe, “Magnetic properties of materials for MR engineering, micro-MR and beyond,” *J. Magn. Reson.*, vol. 242, pp. 233–242, 2014.
- [8] C. T. Frantzides, A. K. Madan, M. A. Carlson, and G. P. Stavropoulos, “A prospective, randomized trial of laparoscopic polytetrafluoroethylene (PTFE) patch repair vs simple cruroplasty for large hiatal hernia,” *Arch. Surg.*, vol. 137, no. 6, pp. 649–652, 2002.
- [9] “<https://www.uv.es/~jaguilar/curioso/teflon.html>.” [Online]. Available: <https://www.uv.es/~jaguilar/curioso/teflon.html>.
- [10] “<https://en.wikipedia.org/wiki/Polytetrafluoroethylene>.” [Online]. Available: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polytetrafluoroethylene>.
- [11] “<http://www.eis.uva.es/~macromol/curso04-05/teflon/inicio.html>.” [Online]. Available: <http://www.eis.uva.es/~macromol/curso04-05/teflon/inicio.html>.
- [12] J. M. Charlesworth, “Deconvolution of overlapping relaxations in dynamic mechanical spectra,” *J. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 2, pp. 399–404, 1993.

- [13] S. Havriliak and S. Negami, "A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems," in *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 1966, vol. 14, no. 1, pp. 99–117.
- [14] S. Havriliak and S. Negami, "A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers," *Polymer (Guildf.)*, vol. 8, pp. 161–210, 1967.
- [15] K. S. Cole and R. H. Cole, "Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics," *J. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 4, pp. 341–351, 1941.
- [16] D. W. Davidson and R. H. Cole, "Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol," *J. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 12, pp. 1484–1490, 1951.
- [17] S. Arrhenius, "Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 4, no. 1, pp. 96–116, 1889.
- [18] H. Eyring, "The activated complex in chemical reactions," *J. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 2, pp. 107–115, 1935.
- [19] H. Vogel, "The temperature dependence law of the viscosity of fluids," *Phys. Z.*, vol. 22, pp. 645–646, 1921.
- [20] G. S. Fulcher, "Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 8, no. 6, pp. 339–355, 1925.
- [21] G. Tammann and W. Hesse, "The dependence of viscosity upon the temperature of supercooled liquids," *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 156, pp. 245–257, 1926.
- [22] G. Tammann and W. Hesse, "Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 156, no. 1, pp. 245–257, 1926.
- [23] T. A. Zawodzinski et al., "A comparative study of water uptake by and transport through ionomeric fuel cell membranes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 7, pp. 1981–1985, 1993.
- [24] A. M. Felipe, "Preparation and characterisation of new materials for electrolytes used in Direct Methanol Fuel Cells." 2010, Tesis doctoral, UPV.

- [25] A. Martínez-Felipe, "Liquid crystal polymers and ionomers for membrane applications," *Liq. Cryst.*, vol. 38, no. 11–12, pp. 1607–1626, 2011.
- [26] A. Martinez-Felipe et al., "Synthesis and characterisation of side chain liquid crystal copolymers containing sulfonic acid groups," *Polymer (Guildf.)*, vol. 53, no. 13, pp. 2604–2612, 2012.
- [27] A. G. Cook, R. T. Inkster, A. Martinez-Felipe, A. Ribes-Greus, I. W. Hamley, and C. T. Imrie, "Synthesis and phase behaviour of a homologous series of polymethacrylate-based side-chain liquid crystal polymers," *Eur. Polym. J.*, vol. 48, no. 4, pp. 821–829, 2012.
- [28] S. c. S. Ballester, "Síntesis y caracterización de membranas polimericas para pilas de combustible," 2012, Trabajo final de Master, UPV.
- [29] J. C. Ronda, J. A. Reina, and M. Giamberini, "Self-organized liquid-crystalline polyethers obtained by grafting tapered mesogenic groups onto poly (epichlorohydrin): Toward biomimetic ion channels 2," *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 42, no. 2, pp. 326–340, 2004.
- [30] A. Šakalytė, J. A. Reina, and M. Giamberini, "Liquid crystalline polyamines containing side dendrons: Toward the building of ion channels based on polyamines," *Polymer (Guildf.)*, vol. 54, no. 19, pp. 5133–5140, 2013.
- [31] K. A. Bogdanowicz, "Liquid Crystalline Polymers for Smart Applications," 2015, Tesis doctoral, URV.
- [32] K. A. Bogdanowicz et al., "Mimicking nature: Biomimetic ionic channels," *J. Memb. Sci.*, vol. 509, pp. 10–18, Jul. 2016.
- [33] V. Percec, J. Heck, M. Lee, G. Ungar, and A. Alvarez-Castillo, "Poly {2-vinyloxyethyl 3, 4, 5-tris [4-(n-dodecanyloxy) benzyloxy] benzoate}: a self-assembled supramolecular polymer similar to tobacco mosaic virus," *J. Mater. Chem.*, vol. 2, no. 10, pp. 1033–1039, 1992.
- [34] K. A. Bogdanowicz, G. A. Rapsilber, J. A. Reina, and M. Giamberini, "Liquid crystalline polymeric wires for selective proton transport, part 1: Wires preparation," *Polymer (Guildf.)*, vol. 92, pp. 50–57, 2016.
- [35] A. Zennaro et al., "Polar Groups and Arylsulfonamides: A Good Combination with which to Obtain Supramolecular Columnar Liquid Crystals," *European J. Org. Chem.*, vol. 2013, no. 24, pp. 5331–5340, 2013.

- [36] S. Bhosale, “Proton-exchange Biomimetic Membranes Based on Columnar Side-chain Liquid-crystalline Polyethers.” Universitat Rovira i Virgili, 2013.
- [37] C. del Río, O. García, E. Morales, and P. G. Escibano, “Single cell performance and electrochemical characterization of photocrosslinked and post-sulfonated SEBS-DVB membranes,” *Electrochim. Acta*, vol. 176, pp. 378–387, 2015.

Capítulo 4

Nafion®

Resultados y discusión

| | |
|--|------------|
| 4.1. Introducción al Nafion-117®..... | 113 |
| 4.2. Respuesta dieléctrica del Nafion-117®..... | 114 |
| 4.3. Respuesta dieléctrica del Nafion-117® protonado..... | 129 |
| 4.4. Discusión de resultados..... | 143 |
| 4.5. Caracterización del Nafion-117® sulfonado en pilas de combustible..... | 152 |
| 4.6. Bibliografía..... | 154 |

4.1. Introducción al Nafion-117®

La membrana Nafion-117® fue desarrollada y comercializada por DuPont en 1966, consiste en un politetrafluoretileno (PTFE) con cadenas laterales terminadas con un grupo sulfónico. Su estructura química se representa en la Figura 4.1, donde $n = 5$ o 6 y X^+ representa un catión intercambiable [1]–[5].

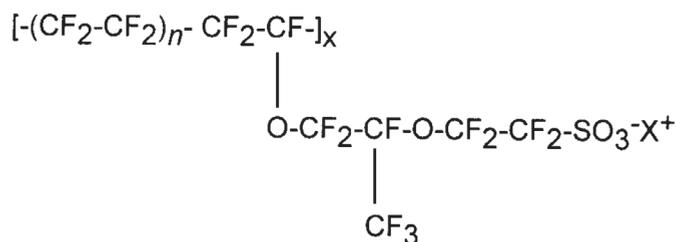


Figura 4.1 Estructura molecular del Nafion-117®

En el Nafion-117®, como en otros ionómeros, se observa que las especies iónicas se agregan y forman dominios iónicos que se distribuyen a través de una matriz polimérica. Las interacciones entre los iones actúan como una reticulación física. Como consecuencia de las interacciones entre los iones, cada agregado iónico está rodeado por una capa de segmentos de cadena de movilidad restringida. En la membrana de Nafion, estos agregados iónicos pueden adoptar una estructura esférica de micelas. El tamaño o la estabilidad del agregado puede cambiar con el contenido de concentración o el grado de hidratación [6]–[8].

Las membranas de Nafion-117® son hidrófilas y el agua absorbida se incorpora en los agregados. El contenido de agua en membranas Nafion-117® hidratado puede variar hasta 22 moléculas de H_2O por grupo sulfónico [9], [10]. En una reciente revisión exhaustiva sobre las propiedades de Nafion, Mauritz y Moore [11] concluyeron que la morfología del ionómero se reorganiza a medida que la membrana seca se hincha con agua. El estado seco corresponde a grupos iónicos esféricos aislados con diámetros de alrededor de 1,5 nm dispersados en una matriz perfluorada. Con la absorción de agua los grupos empiezan a hidratarse y sus diámetros aumentan hasta 4 nm formando "nano-piscinas" de agua rodeadas por grupos iónicos SO_3 , conectadas entre sí por canales de diámetro más pequeño que los conglomerados [12].

Estas membranas se han utilizado principalmente para aplicaciones electroquímicas [13]–[27]. El ácido sulfónico, que forma parte de la estructura del Nafion, le dota de los protones necesarios para producir, mediante el mecanismo descrito por *Grotthuss* o *ión hopping*, del flujo de protones [28]. Este mecanismo de transporte del Nafion® se debe

fundamentalmente a tres factores: el transporte activo de protones, también llamado resistencia electro-osmótica; la difusión a través de los poros, y la difusión convencional [29]–[31].

4.2. Respuesta dieléctrica del Nafion-117®

El análisis de la respuesta dieléctrica del Nafion-117®, cuya estructura molecular se representa en la Figura 4.1, se ha llevado a cabo en el equipo Novocontrol, en un rango de frecuencias de $f = 10^{-2} - 10^7$ Hz y un rango de temperaturas entre $T = 123$ y 423 K, en escalones isotermos de 10 K, en orden creciente de temperaturas, utilizando diferentes metodologías de medida (con y sin Teflon®). La Figura 4.2 muestra el espectro dieléctrico en términos $\tan\delta$ del Nafion-117® para ambos métodos de medida. Se observaron diferentes zonas de relajación a bajas y altas temperaturas. Las relajaciones observadas se denominan β , α y ρ en un orden creciente de temperatura.

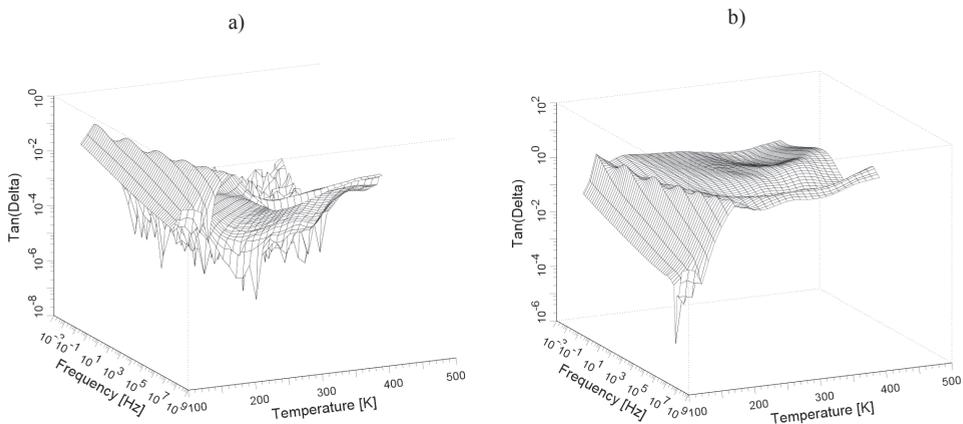


Figura 4.2 Imagen 3D del espectro de relajaciones dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para el Nafion-117®; a) con Teflon® b) sin Teflon®

Las Figuras 4.3 y 4.4 muestran, en función de la frecuencia, la respuesta del Nafion-117® a bajas y altas temperaturas, en términos de la parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la permitividad dieléctrica compleja, así como de la parte imaginaria del módulo (M'').

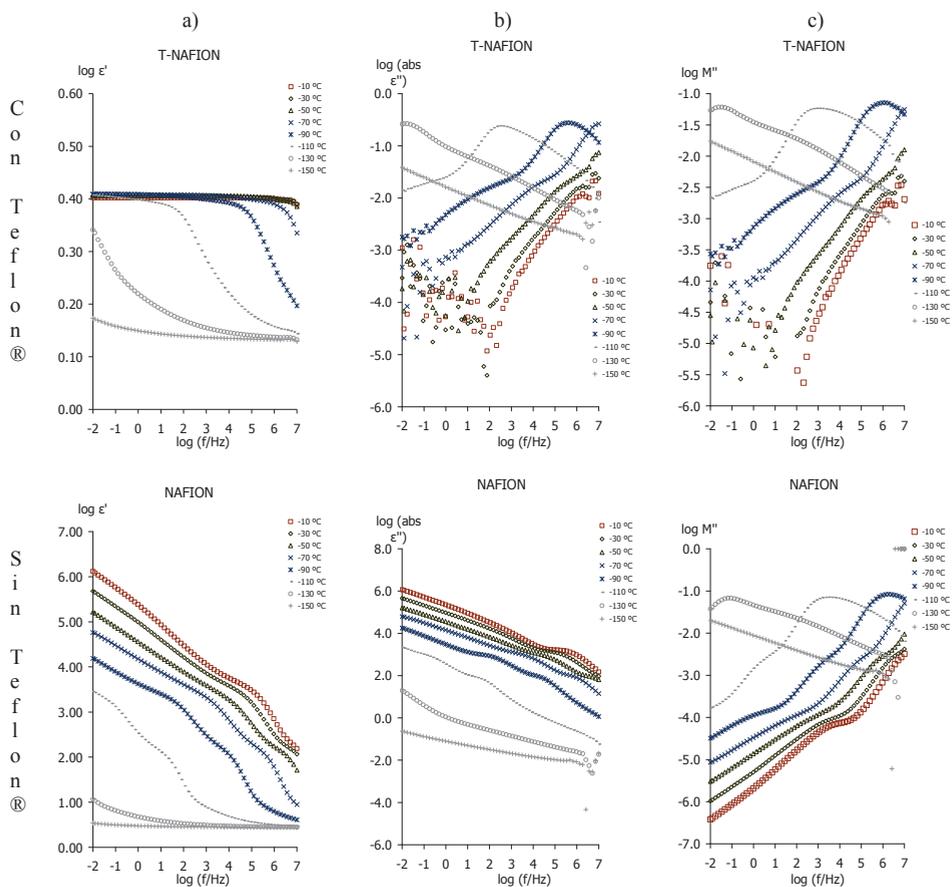


Figura 4.3 Dependencia de la frecuencia a bajas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del Nafion-117®

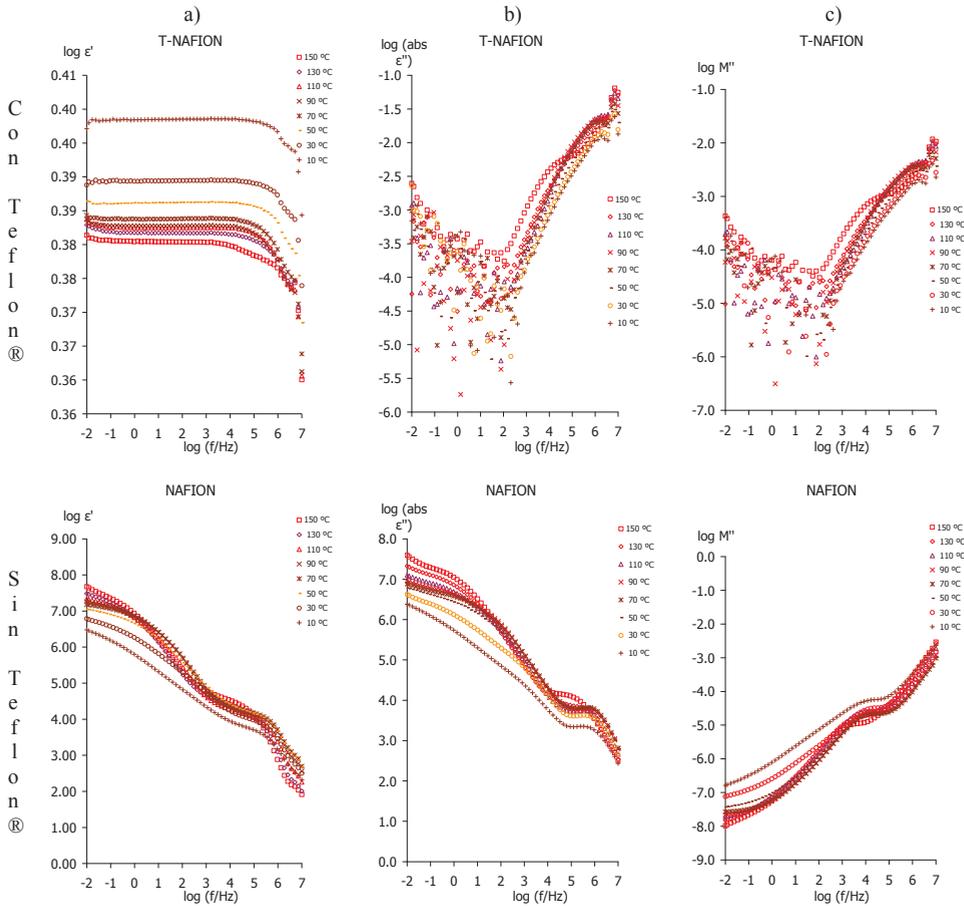


Figura 4.4 Dependencia de la frecuencia a altas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del Nafion-117®

En la Figura 4.5 se representa el espectro de relajaciones dieléctricas en términos de la tangente de pérdidas $\tan\delta$, el factor de pérdidas dieléctricas (ϵ'') y la parte imaginaria del Módulo (M'') en función de la frecuencia. En dicho espectro se observan las relajaciones β_I , β_{II} y α , las cuales se activan sucesivamente a medida que aumenta la temperatura.

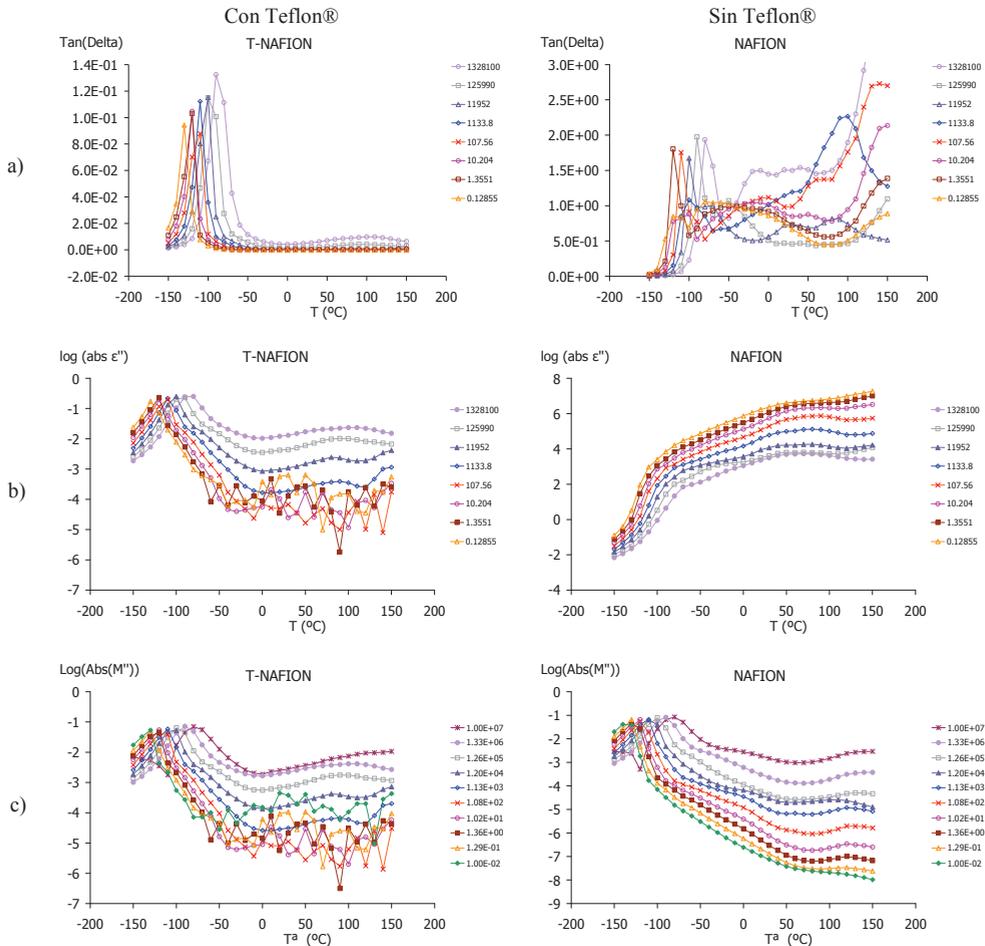


Figura 4.5 Curvas isocronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del Nafion-117®

Las curvas correspondientes a la permitividad dieléctrica compleja ϵ'' se deconvolucionaron aplicando el método Charlesworth [32], sumando tantas funciones de relajación de Havriliak-Negami (HN) [33], [34] como relajaciones se consideren para ajustar correctamente la función de relajación total, tal como se observa en la Figura 4.6. La línea negra representa la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica compleja recalculada a partir de las funciones de relajación obtenidas aplicando el modelo Havriliak-Negami [33], [34]. En el caso del Nafion-117® analizado sin Teflon®, el término de conductividad eléctrica es tan grande que no permite sustraer el término correspondiente de conductividad y realizar los ajustes siguiendo el modelo de Havriliak-Negami

[33], [34]. Para el resto de medidas los parámetros obtenidos para las ecuaciones de Havriliak-Negami [33], [34] para cada relajación se muestran en las Tablas 4.1, 4.2 y 4.3. Asimismo, estos parámetros se han representado en función de la temperatura, tal como muestra la Figura 4.7. El parámetro $\text{Alpha}_{\text{H-N}}$ muestra la deformación del semi-círculo de Cole-Cole [35], [36] cuando se representa el factor de pérdidas dieléctricas ϵ'' frente al factor de almacenamiento dieléctrico ϵ' . Los valores del parámetro $\text{Alpha}_{\text{H-N}}$ son más altos para las relajaciones que se activan a altas temperaturas. El parámetro $\text{Beta}_{\text{H-N}}$ está relacionado con la asimetría de la curva a altas frecuencias.

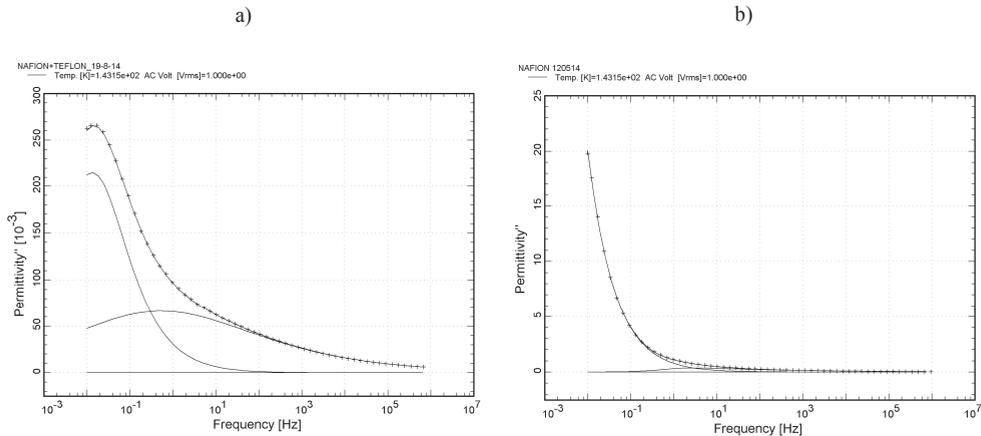


Figura 4.6 Deconvolución de la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica compleja para el Nafion-117® en todo el rango de frecuencias y a la temperatura de 143 K. a) Medidas realizadas con Teflon®. b) Medidas realizadas sin Teflon®

Tabla 4.1 Parámetros de HN del 1º proceso que aparece en el T-Nafion-117®

| T (K) | Tau-Max (s) | D_Eps () | Tau (s) | Alpha _{H-N} | Beta _{H-N} |
|--------|-------------|----------|----------|----------------------|---------------------|
| 143.15 | 5.19E-01 | 5.92E-01 | 1.80E-01 | 3.05E-01 | 7.85E-01 |
| 153.15 | 2.37E+00 | 6.73E-01 | 2.37E+00 | 3.15E-01 | 1.00E+00 |
| 163.15 | 4.30E+00 | 4.63E-01 | 4.23E+00 | 4.69E-01 | 9.32E-01 |
| 173.15 | 5.10E+00 | 8.11E-01 | 4.82E+00 | 8.03E-01 | 5.47E-01 |
| 183.15 | 6.33E+00 | 8.48E-01 | 5.96E+00 | 8.87E-01 | 4.04E-01 |
| 193.15 | 7.19E+00 | 8.48E-01 | 6.79E+00 | 9.46E-01 | 3.48E-01 |
| 203.15 | 8.32E+00 | 2.16E+00 | 8.03E+00 | 9.64E-01 | 4.46E-01 |
| 213.15 | 8.82E+00 | 1.80E+00 | 8.72E+00 | 1.00E+00 | 7.60E-01 |
| 223.15 | 9.56E+00 | 3.13E+00 | 6.34E+00 | 5.52E-01 | 1.48E-02 |

Tabla 4.2 Parámetros de HN del 2º proceso que aparece en el T-Nafion-117®

| T (K) | Tau-Max (s) | D_Eps | Tau (s) | Alpha _{H-N} | Beta _{H-N} |
|--------|-------------|----------|-----------|----------------------|---------------------|
| 143.15 | -1.08E+00 | 7.20E-01 | -1.08E+00 | 6.87E-01 | 1.00E+00 |
| 153.15 | 1.14E+00 | 5.09E-01 | 9.43E-01 | 9.22E-01 | 5.98E-01 |
| 163.15 | 3.20E+00 | 5.14E-01 | 2.96E+00 | 9.02E-01 | 5.47E-01 |
| 183.15 | 5.83E+00 | 1.85E+00 | 1.72E+00 | 4.77E-01 | 1.00E-02 |
| 193.15 | 6.41E+00 | 1.40E+00 | 3.25E+00 | 6.11E-01 | 1.01E-02 |
| 203.15 | 7.38E+00 | 1.55E+00 | 4.36E+00 | 6.11E-01 | 1.22E-02 |
| 213.15 | 8.24E+00 | 1.61E+00 | 5.34E+00 | 5.77E-01 | 1.87E-02 |

Tabla 4.3 Parámetros de HN del 3º proceso que aparece en el T-Nafion-117®

| T (K) | Tau-Max (s) | D_Eps | Tau (s) | Alpha _{H-N} | Beta _{H-N} |
|--------|-------------|----------|----------|----------------------|---------------------|
| 383.15 | 7.21E+00 | 2.64E-01 | 5.40E+00 | 9.73E-01 | 1.15E-02 |
| 393.15 | 8.19E+00 | 5.47E-01 | 6.61E+00 | 7.69E-01 | 4.85E-02 |
| 403.15 | 8.67E+00 | 5.59E-01 | 6.61E+00 | 6.78E-01 | 5.87E-02 |
| 413.15 | 9.33E+00 | 8.65E-01 | 5.94E+00 | 4.80E-01 | 2.15E-02 |
| 423.15 | 9.51E+00 | 1.57E+00 | 5.98E+00 | 5.50E-01 | 1.00E-02 |

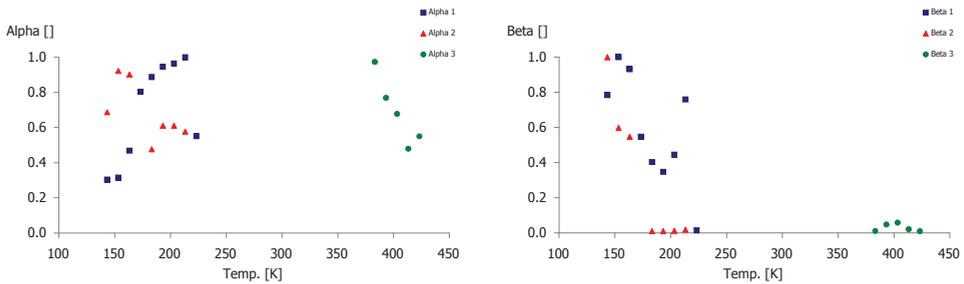


Figura 4.7 Dependencia de la temperatura de los parámetros $\text{Alpha}_{\text{H-N}}$ y $\text{Beta}_{\text{H-N}}$ de la ecuación de Havriliak-Negami para cada relajación en el Nafion-117®

La Figura 4.8 muestra los mapas de Arrhenius [37] en el que se han dibujado todas las relajaciones a baja y alta temperatura del Nafion. El mapa de Arrhenius [37] representa

la relación de los tiempos de relajación de cada una de las relajaciones en función de la temperatura. A temperaturas más bajas se observan las relajaciones dieléctricas β_I y β_{II} y a altas temperaturas se observa la relajación α . El origen molecular de cada una de estas relajaciones puede estar relacionado con los movimientos moleculares de las cadenas laterales, o las transiciones observadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) o análisis dinámico mecánico (DMTA) [4], [12], [38].

Con el fin de averiguar el origen molecular de estas relajaciones se estudiaron y caracterizaron cada una de ellas.

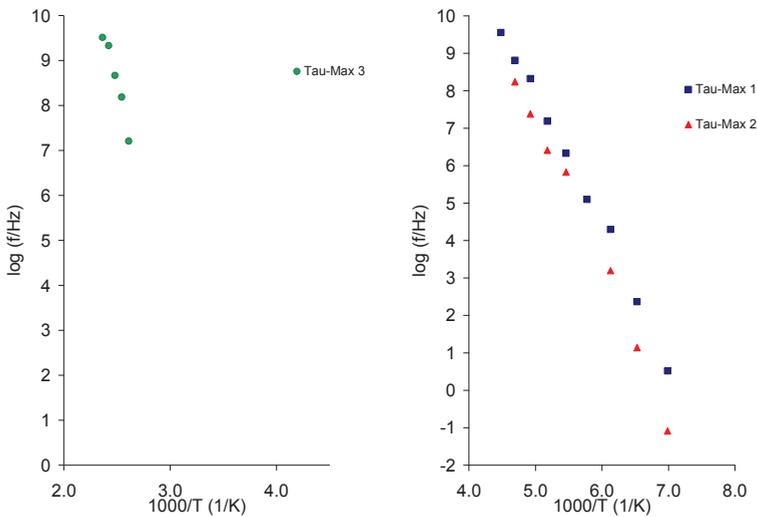


Figura 4.8 Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas para el T-Nafion-117®

En la Tabla 4.4 se muestran los parámetros de los ajustes realizados para cada una de las relajaciones, las energías de activación correspondientes y la temperatura del máximo de cada relajación a la frecuencia de 1kHz.

Tabla 4.4 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del Nafion-117®

| T-NAFION | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|--------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| β_I | -3.6 | 25.9 | 69.0 | 157.1 | 0.994 |
| β_{II} | -4.0 | 27.2 | 76.3 | 165.0 | 0.991 |
| α | -9.4 | 31.9 | 179.7 | 324.8 | 0.963 |

Con el fin de analizar el origen intra o intermolecular de las relajaciones (β_I , β_{II} y α), se ha aplicado la ecuación de Eyring [39]. Se trata de una ecuación lineal cuando la relajación responde a movimientos intramoleculares no cooperativos, donde la entropía de activación, ΔS , debe estar cerca de 0, debido a que el movimiento es independiente de las unidades cinéticas, que lo conduce a:

$$E_a = RT' [1 + \ln(k/2ph) + \ln T'] = RT' [22.92 + \ln T'] \quad (4.1)$$

Donde T 'es la temperatura a la que la frecuencia de la relajación correspondiente es $f = 1\text{Hz}$. Si se representa una línea universal en los ejes de coordenadas E_a vs T ', las relajaciones con cero entropía deben situarse sobre esta línea.

Los valores calculados para la energía de activación aparente E_a frente a la temperatura para cada una de las relajaciones β_I , β_{II} y α se representan en la Figura 4.9 a). Como era de esperar, los puntos correspondientes a las relajaciones β_I , β_{II} y α se desvían en gran medida de la línea recta, indicando el papel de las interacciones intermoleculares en el movimiento molecular que da origen a estas relajaciones.

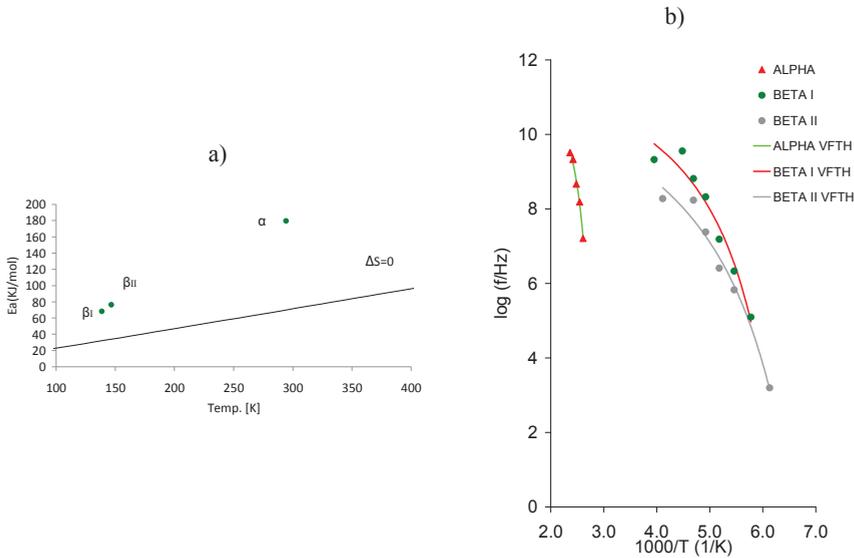


Figura 4.9 a) Representación del modelo de Eyring b) Ajuste de la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-Nafion-117®

En la Figura 4.9 b) se muestran las relajaciones ajustadas a procesos intermoleculares mediante la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse [40]–[42], y en la Tabla 4.5, se muestran los resultados de estos ajustes.

Tabla 4.5 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH T-Nafion-117®

| Tg(K) | Relajación | $\log(\tau_0/\text{Hz})$ | D0 | Tv(K) | Φ_g/B | $\alpha_r \times 10^4 \text{ (K}^{-1}\text{)}$ | R ² |
|-------|--------------|--------------------------|-------------|--------------|------------|--|----------------|
| | β_I | 11.734 | 3.702 | 139.888 | 0.097 | 19.308 | 0.940 |
| | | ± 1.237 | ± 2.648 | ± 14.950 | | | |
| | β_{II} | 11.073 | 5.354 | 126.110 | 0.074 | 14.811 | 0.957 |
| | | ± 1.461 | ± 3.878 | ± 15.873 | | | |
| 392.6 | α | 11.931 | 1.284 | 342.630 | 0.114 | 22.728 | 0.985 |
| | | ± 1.072 | ± 0.855 | ± 15.685 | | | |

La zona de relajación dieléctrica β es una relajación compleja que se ha ajustando suponiendo la presencia de dos subrelajaciones β_I y β_{II} que aparecen muy próximas en el eje de temperaturas: 157 K y 165 K respectivamente a la frecuencia de 1kHz. Esta

primera relajación β_I ha sido asignada por Crum, Read y Williams [43] a los movimientos moleculares de las cadenas que constituyen la fase amorfa, y su intensidad debe estar relacionada con el contenido de fase amorfa de la membrana. Hodge y Eisenberg [44] han asignado la relajación β_I al movimiento de la cadena lateral que contiene el grupo éter. Puesto que este grupo contiene el grupo funcional SO_3^- , que es un grupo eminentemente polar, es de esperar que su contribución al espectro de relajaciones dieléctricas sea muy significativa. Estos mismos autores suponen que la relajación β_I emerge de la relajación γ , que no se ha detectado en estos ensayos, esta última estaría asociada al movimiento del grupo polar SO_3^- mientras que la relajación β_I se debe a los movimientos de la cadena lateral que incluye también el grupo SO_3^- .

Prácticamente solapada a la relajación β_I y a temperaturas ligeramente superiores aparece la relajación β_{II} que se ha asociado a la cadena lateral en la que se incluyen los grupos éter y los fluorocarbonos. La intensidad de esta relajación es más pequeña si se compara con la relajación β_I .

En la Figura 4.9 b) se observa que la activación térmica tanto de la relajación β_I como de la relajación β_{II} , no sigue exactamente un comportamiento lineal. Este resultado indica las interacciones entre las diferentes cadenas que forman el polímero, lo cual es bastante lógico si se tienen en cuenta la naturaleza del grupo polar de la cadena lateral. Así las relajaciones β_I y β_{II} se han ajustado al modelo de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse [40]–[42] (VFTH).

La zona de relajación dieléctrica α se presenta a 325 K para la frecuencia de 1kHz. Como muestra la Figura 4.9 b) la dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura no presenta un comportamiento lineal, por lo que también se ha ajustado al modelo de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse. Estos resultados revelan el origen intermolecular de esta relajación que estaría asociada a los movimientos cooperativos de grandes segmentos de la cadena principal, los cuales reflejan la transición desde el estado vítreo al estado gomoso.

Asimismo, se ha estudiado la conductividad del Nafion-117® en función de la temperatura. En la Figura 4.10 se puede observar la conductividad a distintas temperaturas para el Nafion-117®. Cuando las medidas se han realizado sin Teflon® se observa que los valores de la conductividad a altas temperaturas sufren un cambio brusco en la pendiente. Si se consideran los valores de la conductividad a la frecuencia más baja analizada y estos se representan en función de la temperatura se observa que el proceso de activación responde a un modelo de Arrhenius [37] como muestra la Figura 4.11 a). Por lo tanto, a partir de la pendiente de la recta se obtiene la energía de activación. Los valores de este ajuste se muestran en la Tabla 4.6

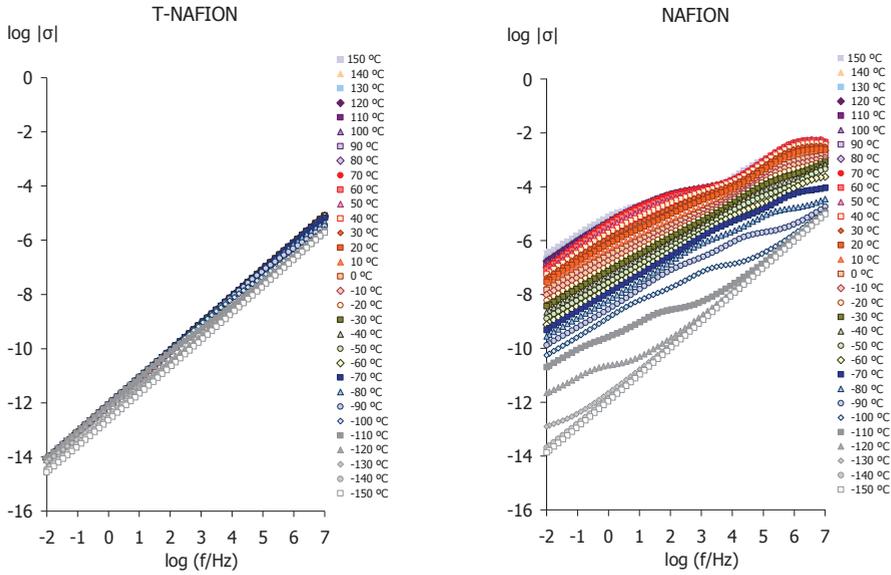


Figura 4.10 conductividad eléctrica del Nafion-117®

En la Figura 4.11 b) se representan los arcos de impedancia o Cole-Cole [35], [36] obtenidos para el Nafion-117®, los cuales no se han podido ajustar a distintos circuitos eléctricos mediante el software WinFit para el cálculo de la R_0 . Visto esto se ha representado el ángulo de desfase φ y diagrama de Bode Figura 4.12.

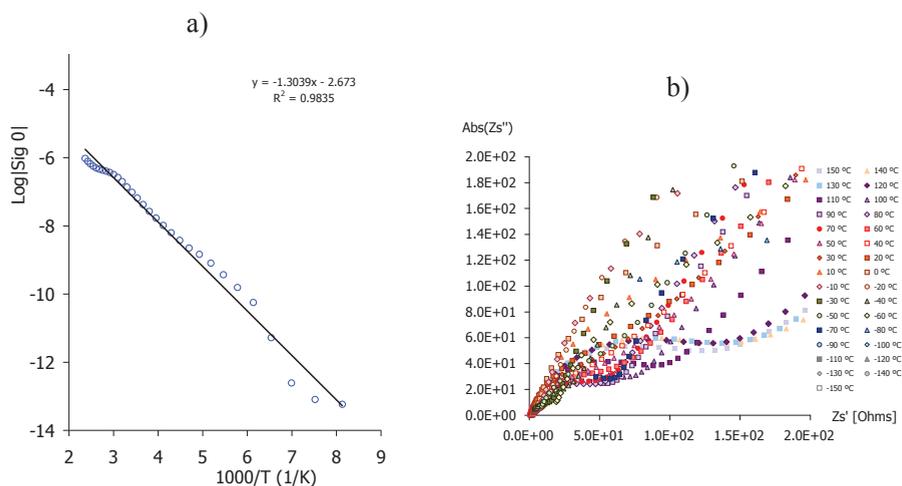


Figura 4.11 a) Ajuste de la conductividad eléctrica y b) Arcos de impedancia (Nyquist) del Nafion-117®

Tabla 4.6 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad del Nafion-117®

| | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | R ² |
|----------|-----------|-----------------------|-------------|----------------|
| σ | -1.304 | -2.673 | 25.0 | 0.984 |

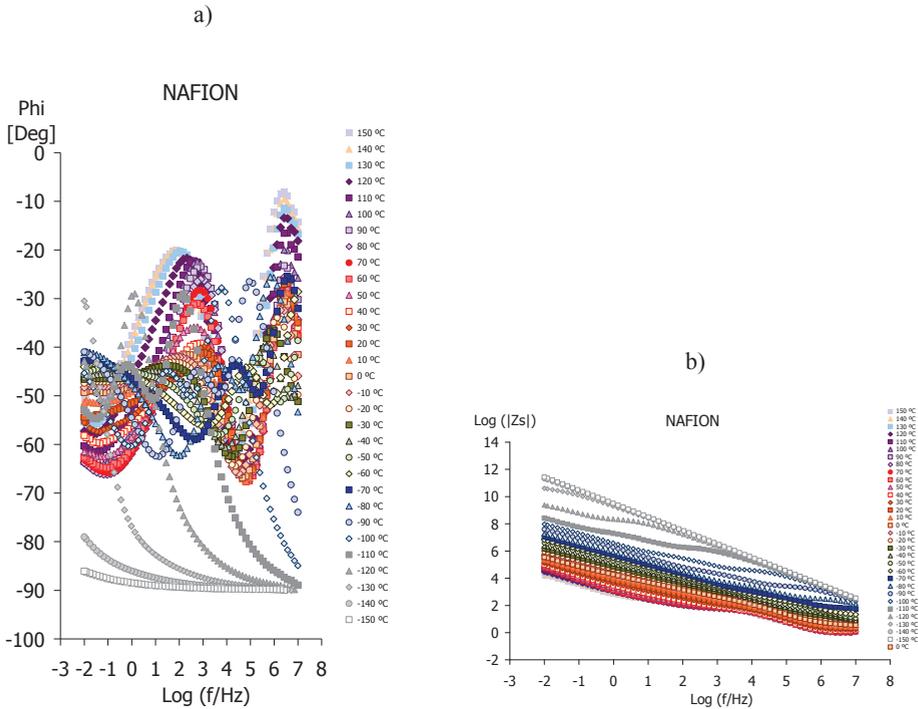


Figura 4.12 a) Ángulo de desfase ϕ y b) diagrama de Bode del Nafion-117®

Como se puede ver en la Figura 4.12 a), el ángulo de desfase ϕ a altas frecuencias y altas temperaturas tiende a 0° , esto es así porque el Nafion-117® posee agua retenida en su interior debido a la humedad ambiental relativa, (aproximadamente 60%) [45]. Por el mismo motivo, en el diagrama de Bode, Figura 4.12 b), a altas frecuencias y altas temperaturas se observa un cambio en la pendiente formando un plato horizontal. Así, es posible caracterizar la conductividad protónica del Nafion-117®.

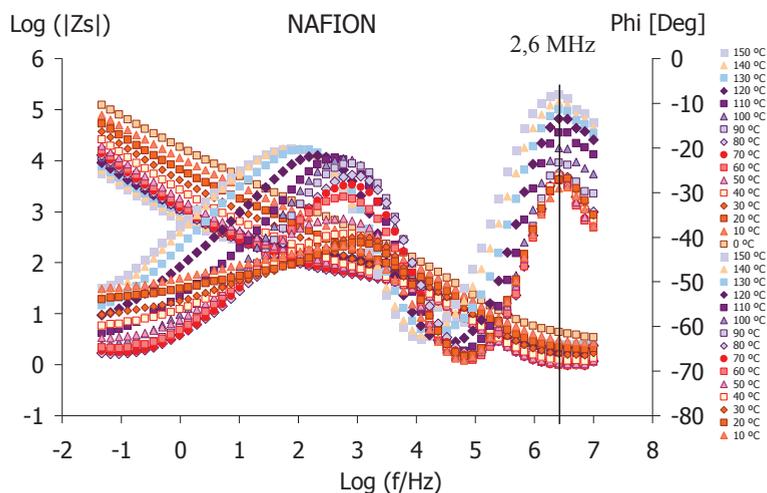


Figura 4.13 diagrama de Bode y ángulo de fase del Nafion-117®

En la Figura 4.13 se muestran el ángulo de fase y el diagrama de Bode para temperaturas positivas en la misma gráfica, donde se ha marcado la frecuencia a la cual el ángulo de fase se acerca más a 0° (línea vertical a $2,6 \text{ MHz}$ o $6,42 \text{ Log Hz}$). Esta línea marca los valores de impedancia $|Z_s|$ en el del diagrama de Bode, que se toman como valor de R_0 para las respectivas temperaturas. De este modo con el espesor de la muestra, (en este caso 0.163 mm) se calcula la conductividad protónica para cada temperatura.

Tabla 4.7 se muestran los datos de R_0 y conductividad protónica calculados para las distintas temperaturas.

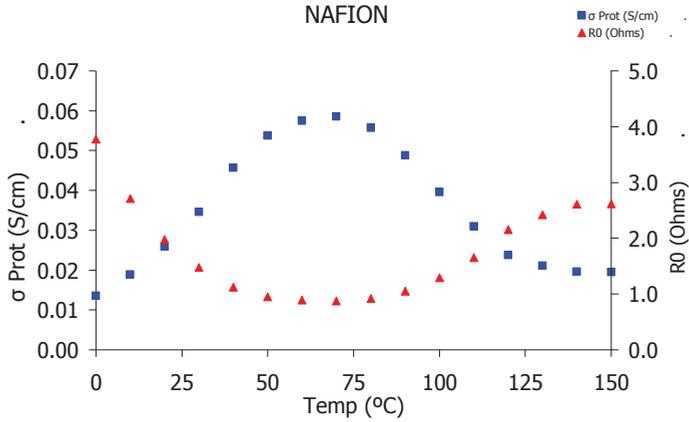


Figura 4.14 Evolución de la conductividad protónica y R_0 con la temperatura del Nafion-117®

Tabla 4.7 Parámetros de cálculo y resultados de la conductividad protónica del Nafion-117®

| | | |
|-----------------------------|-------------------|----------------------|
| Espesor de la muestra: (mm) | | 0.163 |
| Diámetro: (mm) | | 20 |
| NAFION | Frecuencia: (log) | 6.42 |
| T (K) | R_0 (Ohms) | σ Prot (S/cm) |
| 273 | 3.77 | 0.014 |
| 283 | 2.71 | 0.019 |
| 293 | 1.98 | 0.026 |
| 303 | 1.48 | 0.035 |
| 313 | 1.12 | 0.046 |
| 323 | 0.95 | 0.054 |
| 333 | 0.89 | 0.058 |
| 343 | 0.87 | 0.059 |
| 353 | 0.92 | 0.056 |
| 363 | 1.05 | 0.049 |
| 373 | 1.29 | 0.040 |
| 383 | 1.66 | 0.031 |
| 393 | 2.15 | 0.024 |
| 403 | 2.42 | 0.021 |
| 413 | 2.61 | 0.020 |
| 423 | 2.62 | 0.020 |

4.3. Respuesta dieléctrica del Nafion-117® protonado

El Nafion-117® protonado se ha obtenido siguiendo el protocolo descrito en [9], que consiste en: 1º) purificar la membrana en H₂O₂ al 3% a 363 K durante 60 minutos. 2º) Eliminar el excedente de H₂O₂ en un baño de agua destilada a 363 K durante 15 minutos. 3º) La protonación de las membranas se realiza por inmersión del Nafion-117® en 0,5 M H₂SO₄ a 363 K durante 1 hora. 4º) Finalmente, se retira el exceso de H₂SO₄ en un baño de agua destilada a 363 K durante 20 minutos. Se cambia el agua y se repite este paso 3 veces.

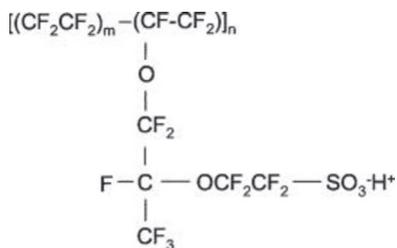


Figura 4.15 Estructura molecular del Nafion-117® protonado

Con este proceso se consigue sustituir el ión de los grupos sulfónicos por un H⁺. La estructura molecular resultante se representa en el Figura 4.15. El análisis de la respuesta dieléctrica del Nafion-117® protonado se ha llevado a cabo en el equipo Novocontrol, en un rango de frecuencias de $f = 10^{-2} - 10^7$ Hz y un rango de temperaturas entre $T = 123$ y 423 K, en escalones isotermos de 10 K, en orden creciente desde la temperatura inferior,

utilizando diferentes metodologías de medida (sin Teflon®, con Teflon® y con Teflon® fuera)

En la Figura 4.16 se muestra el espectro dieléctrico en términos $\tan\delta$ del Nafion-117® protonado para los distintos métodos de medida respectivamente, donde se observaron diferentes zonas de relajación a baja y alta temperatura. Las relajaciones observadas se denominan, β_I , β_{II} , α y ρ en un orden creciente de temperatura.

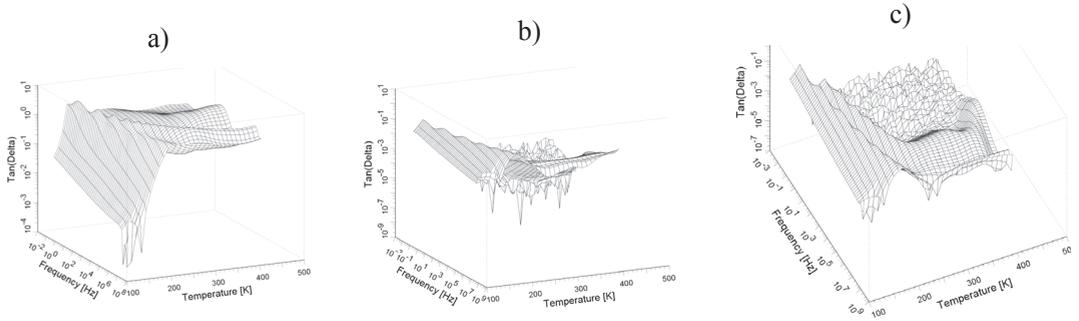


Figura 4.16 Imagen 3D del espectro de relajación es dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para el Nafion-117® protonado; a) sin Teflon® b) con Teflon® y c) con el Teflon® fuera

Las Figuras 4.17 y 4.18 muestran, en función de la frecuencia, la respuesta del Nafion-117® protonado a bajas y altas temperaturas, en términos de la parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la permitividad dieléctrica compleja así como la parte imaginaria del módulo (M'').

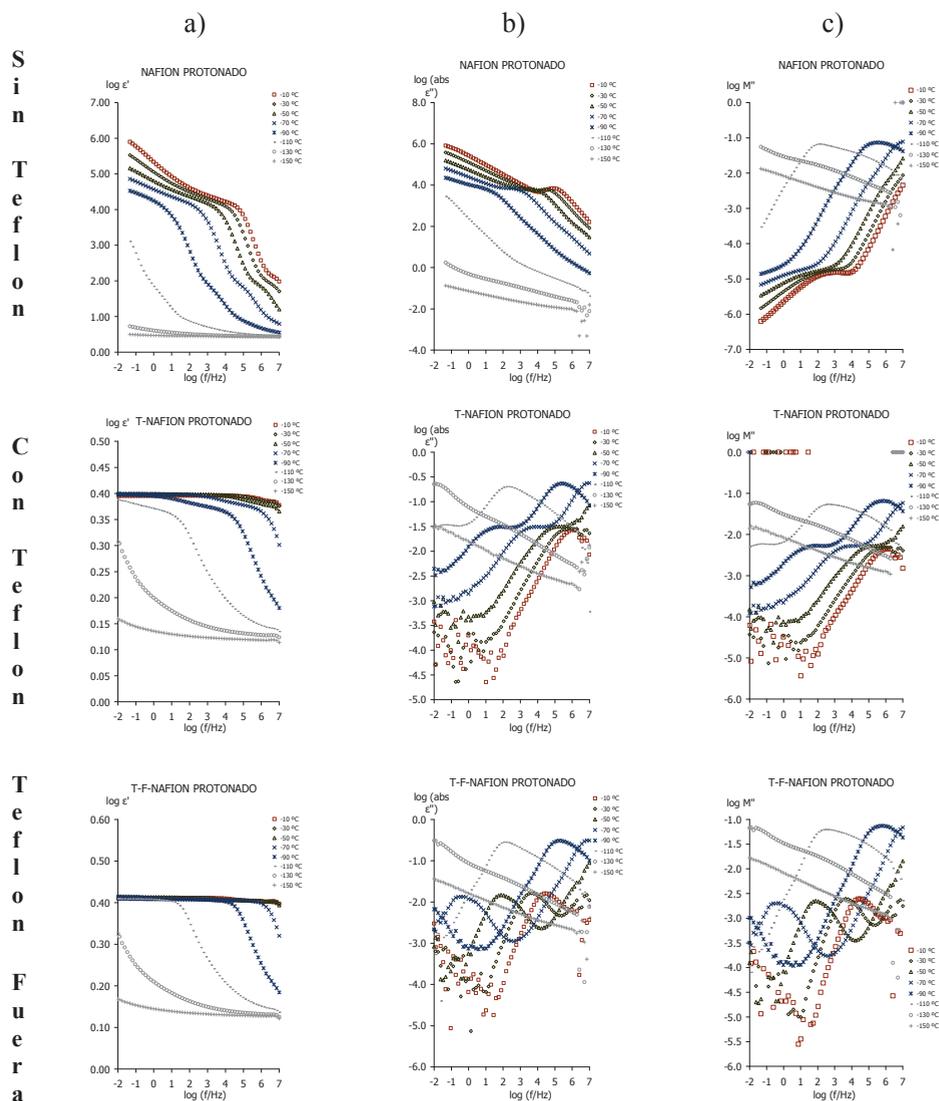


Figura 4.17 Dependencia de la frecuencia a bajas Temp. en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del Nafion-117® protonado

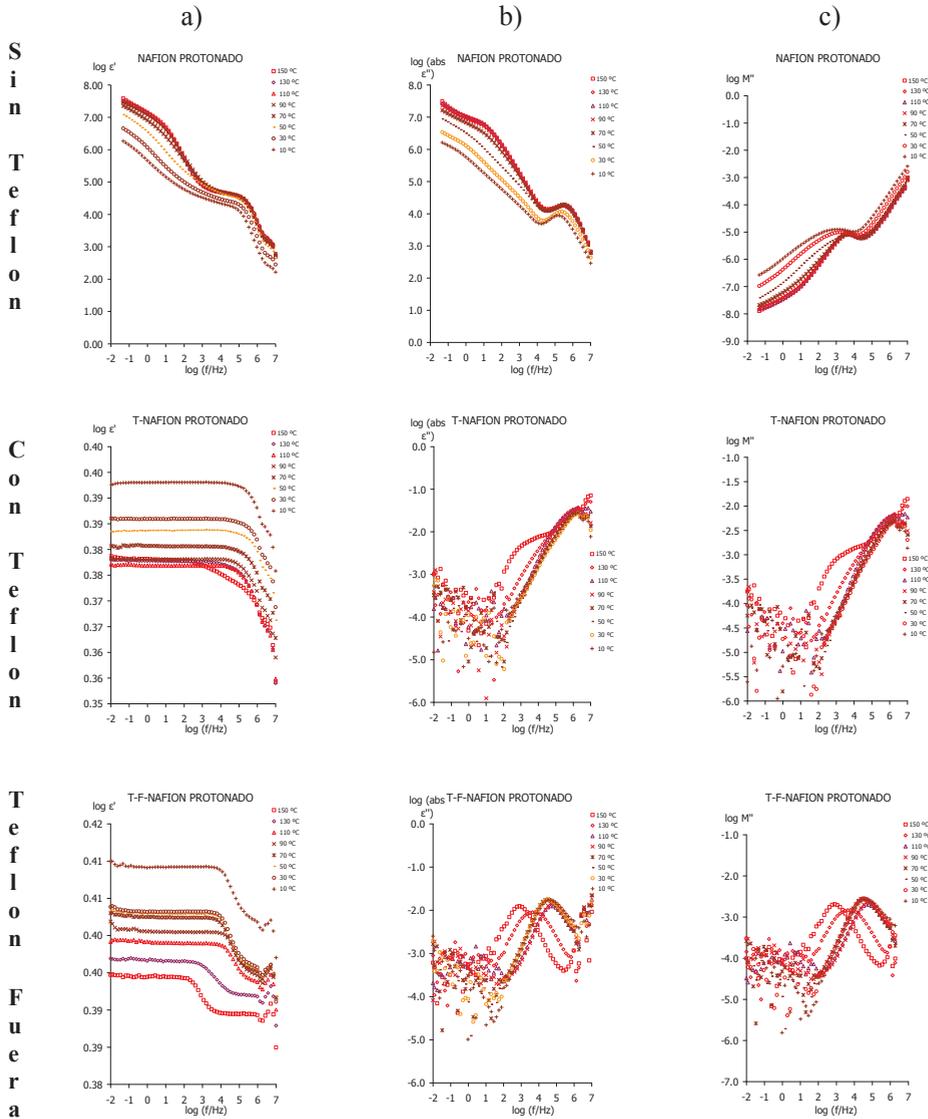


Figura 4.18 Dependencia de la frecuencia a altas Temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del Nafion-117® protonado

En la Figura 4.19 se representa el espectro de relajaciones dieléctricas en términos de la tangente de pérdidas $\tan\delta$, el factor de pérdidas dieléctricas (ϵ'') y la parte imaginaria del Módulo (M'') en función de la frecuencia. En dicho espectro se observan las relajaciones β_I , β_{II} , α y ρ las cuales se activan sucesivamente a medida que aumenta la temperatura.

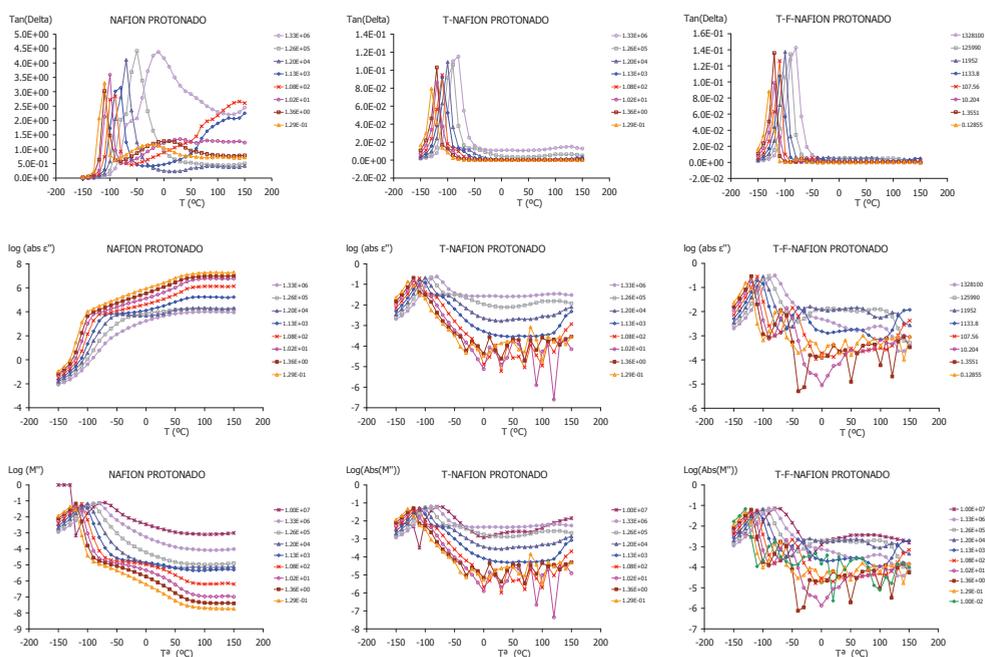


Figura 4.19 Curvas isócronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del Nafion-117® protonado

La Figura 4.20 muestra los mapas de Arrhenius [37] en el que se han representado todas las relajaciones a baja y altas temperaturas. A temperaturas más bajas se observan las relajaciones dieléctricas β_I y β_{II} , y a altas temperaturas se observan las relajaciones α y ρ . El origen molecular de cada una de estas relajaciones puede estar relacionado con los movimientos moleculares o transiciones descritas en la bibliografía [9], [46], [47]. Con el fin de averiguar el origen molecular de estas relajaciones se estudiaron y caracterizaron cada una de ellas.

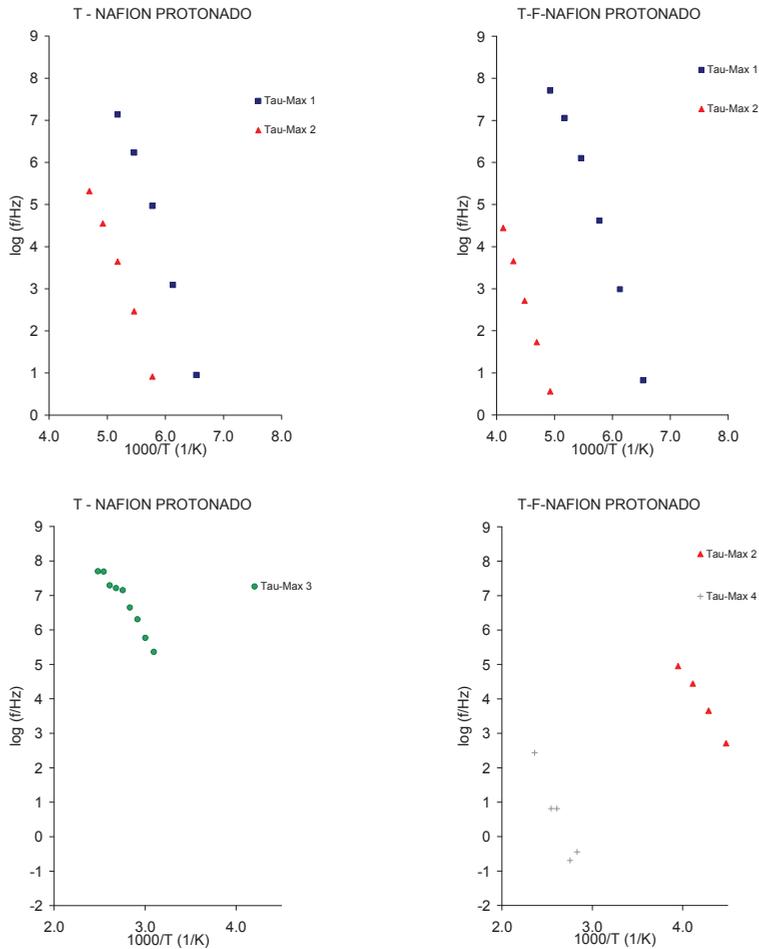


Figura 4.20 Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas del Nafion-117® protonado

En las Tablas 4.8 y 4.9 se muestran los parámetros de los ajustes realizados para cada una de las relajaciones, las energías de activación correspondientes y la temperatura del máximo de cada relajación a la frecuencia de 1kHz.

Tabla 4.8 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del T-Nafion-117® protonado

| T-Nafion-117® protonado | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|-------------------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| β_I | -4.7 | 31.9 | 90.3 | 163.3 | 0.995 |
| β_{II} | -4.2 | 25.2 | 80.5 | 189.0 | 0.995 |
| α | -3.9 | 17.5 | 74.4 | 267.1 | 0.962 |

Tabla 4.9 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del TF-Nafion-117® protonado

| T-F- Nafion-117® protonado | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|----------------------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| β_I | -4.3 | 29.5 | 83.2 | 164.1 | 0.995 |
| β_{II} | -5.2 | 25.7 | 98.8 | 227.3 | 0.989 |
| ρ | -6.6 | 17.8 | 125.7 | 443.9 | 0.933 |

Con el fin de analizar el origen intra o intermolecular de las relajaciones (β_I , β_{II} , α y ρ), se ha aplicado la ecuación de Eyring [39]. Los valores calculados para la energía de activación aparente E_a frente a la temperatura para cada una de las relajaciones (β_I , β_{II} , α y ρ) se representan en la Figura 4.21. Como era de esperar, los puntos correspondientes a las relajaciones β_I , β_{II} , α y ρ se desvían en gran medida de la línea recta, indicando el papel de las interacciones intermoleculares entre las cadenas moleculares cuyos movimientos dan origen a estas relajaciones.

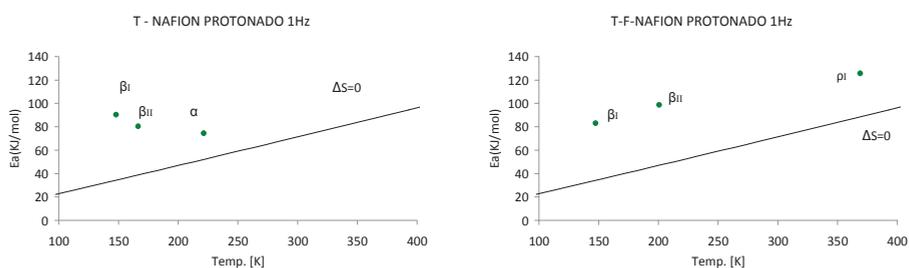


Figura 4.21 Representación de la ecuación de Eyring, T- Nafion-117® protonado, T-F-Nafion-117® protonado

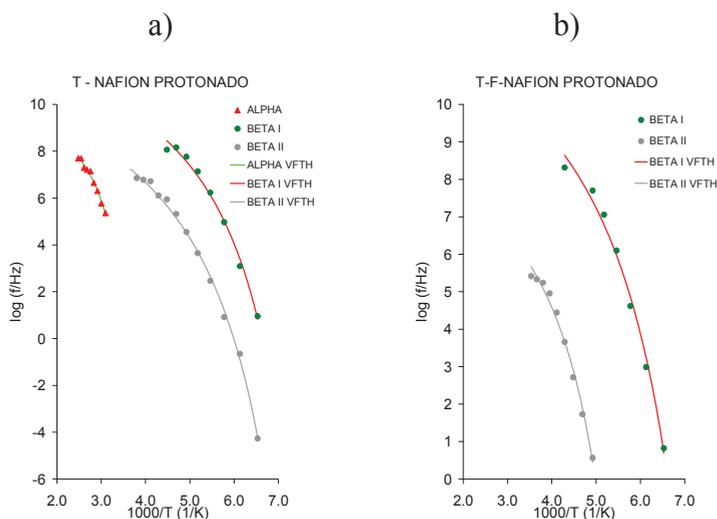


Figura 4.22 Ajuste de la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del Nafion-117® protonado

En la Figura 4.22 se observan las relajaciones ajustadas a procesos intermoleculares mediante la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse [40]–[42], y en las Tablas 4.10 y 4.11 se muestran los resultados de estos ajustes.

Tabla 4.10 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-Nafion-117® protonado

| Tg(K) | Relajación | log(τ_0 /Hz) | D0 | Tv(K) | Φ_g/B | $\alpha_f \times 10^4$ (K ⁻¹) | R ² |
|-------|--------------|--------------------|---------|----------|------------|---|----------------|
| | β_I | 12.169 | 7.511 | 118.933 | 0.056 | 11.195 | 0.990 |
| | | ± 0.868 | ± 2.338 | ± 6.496 | | | |
| | β_{II} | 10.495 | 9.714 | 119.077 | 0.043 | 8.645 | 0.996 |
| | | ± 0.344 | ± 1.134 | ± 2.674 | | | |
| 301.9 | α | 9.932 | 3.011 | 251.919 | 0.066 | 13.183 | 0.982 |
| | | ± 0.739 | ± 1.631 | ± 21.673 | | | |

Tabla 4.11 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-F-Nafion-117® protonado

| Tg(K) | Relajación | log (τ_0 /Hz) | D0 | Tv(K) | Φ_g/B | $\alpha_f \times 10^4$ (K ⁻¹) | R ² |
|-------|--------------|---------------------|-------------|--------------|------------|---|----------------|
| | β_I | 12.104 | 7.741 | 118.305 | 0.055 | 10.920 | 0.986 |
| | | ± 1.022 | ± 2.776 | ± 7.568 | | | |
| | β_{II} | 8.770 | 5.849 | 155.651 | 0.055 | 10.984 | 0.986 |
| | | ± 0.821 | ± 2.235 | ± 10.711 | | | |

Al igual que el Nafion-117® sin protonar, la zona de relajación dieléctrica β es una relajación compleja que se considera constituida por dos subrelajaciones β_I y β_{II} que aparecen muy próximas en el eje de temperaturas: 164 K y 227 K respectivamente a la frecuencia de 1kHz. El origen molecular de estas relajaciones debe ser el mismo que las observadas para el Nafion-117® sin protonar, pero la presencia del protón hace que la diferencia entre ellas sea mayor.

La zona de relajación dieléctrica α se presenta a 267 K para la frecuencia de 1kHz. Como muestra la Figura 4.22 la dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura no presenta un comportamiento lineal, por lo que también se ha ajustado al modelo de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse [40]–[42] VFTH. Estos resultados revelan el origen intermolecular de esta relajación que estaría asociada a los movimientos cooperativos de grandes segmentos de la cadena principal, los cuales están relacionados con la transición vítrea.

Asimismo, se ha estudiado la conductividad del Nafion-117® protonado en función de la temperatura. En la Figura 4.23 se puede observar la conductividad eléctrica a distintas temperaturas para el Nafion-117® protonado. Cuando las medidas se han realizado sin Teflon® se observa que los valores de la conductividad a altas temperaturas sufren un cambio brusco en la pendiente. Si se consideran los valores de la conductividad a la frecuencia más baja analizada y estos se representan en función de la temperatura, se observa que el proceso de activación responde a un modelo de Arrhenius [37], Figura 4.24 a). Por lo tanto, a partir de la pendiente de la recta se obtiene la energía de activación. Los valores de este ajuste se muestran en la Tabla 4.12

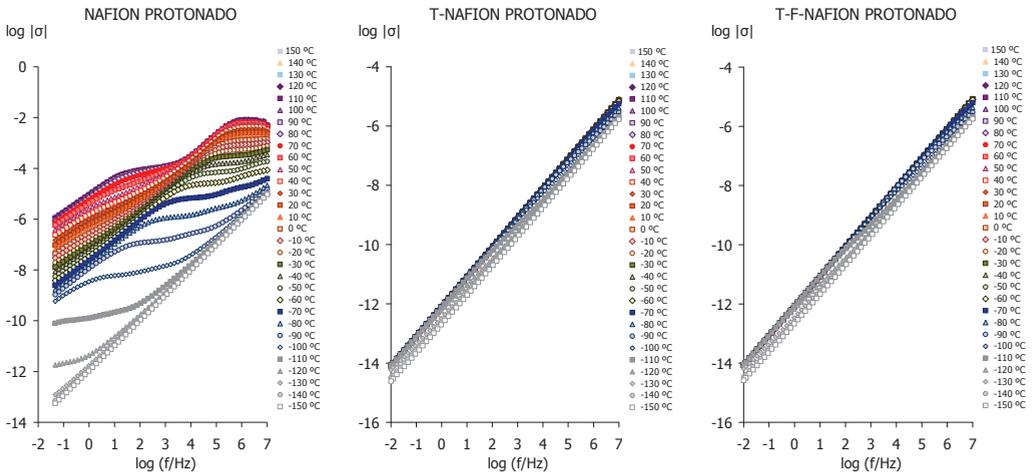


Figura 4.23 Conductividad del Nafion-117® protonado

En la Figura 4.24 b) se representan los arcos de impedancia o Cole-Cole [35], [36] obtenidos para el Nafion-117® protonado, los cuales no se han podido ajustar a distintos circuitos eléctricos mediante el software WinFit para el cálculo de la R_0 . Como método alternativo, se ha representado el ángulo de desfase φ y diagrama de Bode Figura 4.25

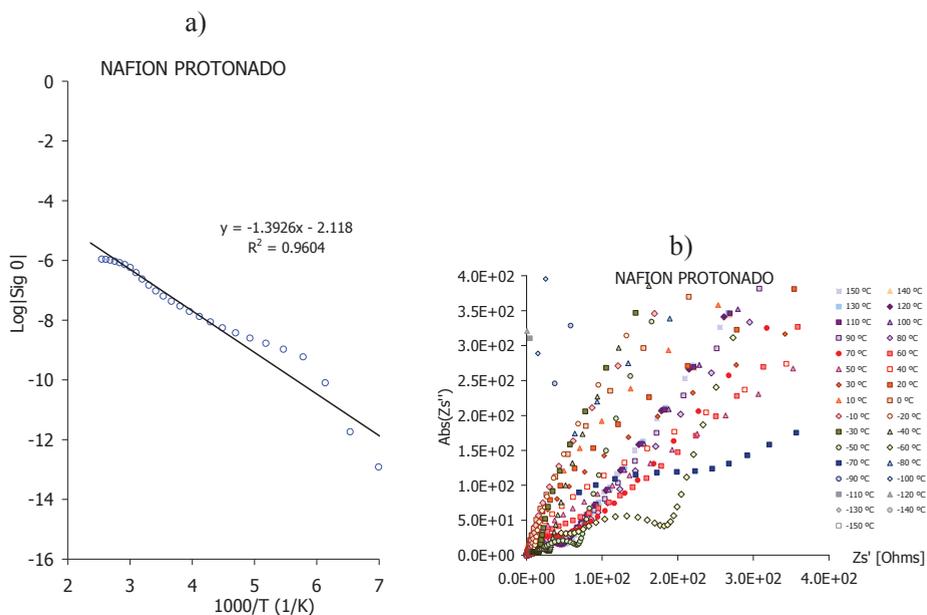


Figura 4.24 a) Ajuste de la conductividad y b) Arcos de impedancia del Nafion-117® protonado

Tabla 4.12 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad del Nafion-117® protonado

| | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | R ² |
|----------|-----------|-----------------------|-------------|----------------|
| σ | -1.393 | -2.118 | 26.7 | 0.960 |

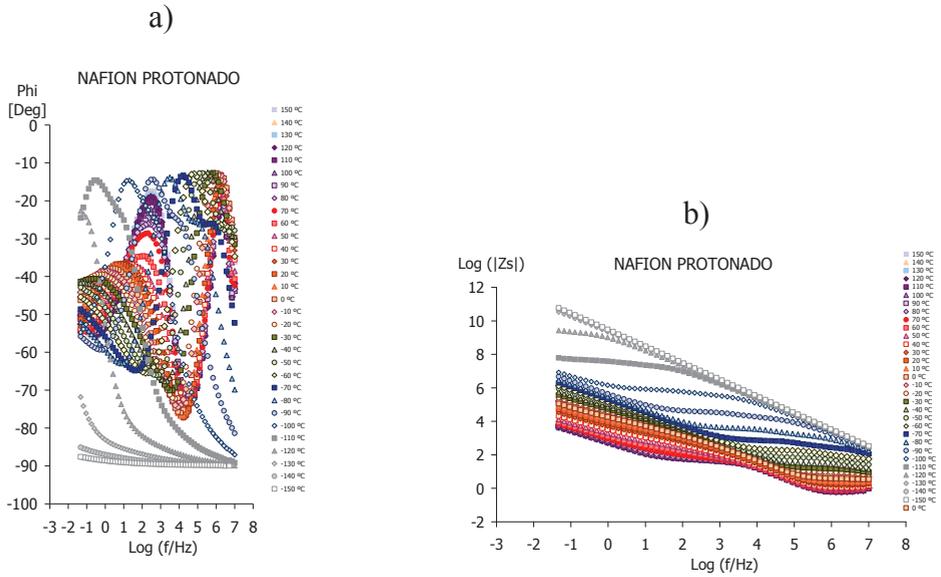


Figura 4.25 a) ángulo de desfase ϕ y b) diagrama de Bode del Nafion-117® protonado

Como se puede observar en la Figura 4.25 a), el ángulo de desfase ϕ a altas frecuencias y altas temperaturas tiende a 0° . Esto es así porque el Nafion-117® protonado posee agua retenida en su interior debido a la humedad ambiental relativa (aproximadamente 55%) [45]. Por el mismo motivo, en el diagrama de Bode, Figura 4.25 b) a altas frecuencias y altas temperaturas aparece un cambio en la pendiente formando un plato horizontal, por lo que es posible caracterizar la conductividad protónica del Nafion-117®.

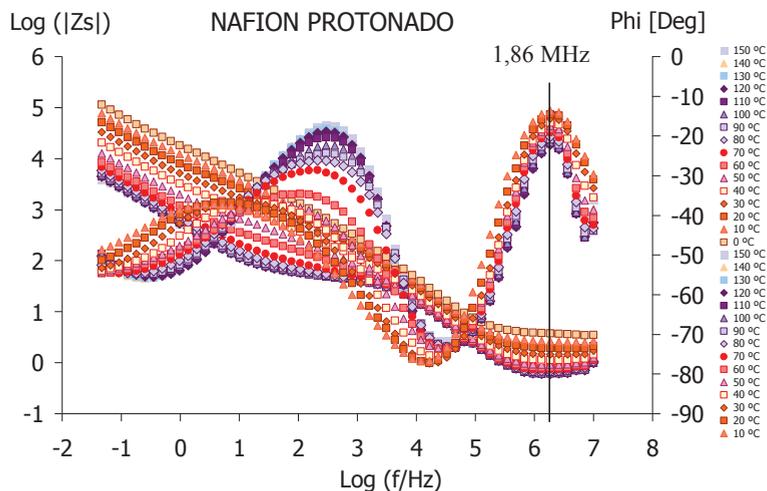


Figura 4.26 ángulo de desfase ϕ y diagrama de Bode del Nafion-117® protonado

En la Figura 4.26 se muestran el ángulo de fase y el diagrama de Bode para temperaturas positivas en la misma gráfica, donde se ha marcado la frecuencia para la cual el ángulo de fase se acerca más a 0° (línea vertical a 1,86 MHz (6,27 Log Hz)). Esta línea nos marca los valores de impedancia $|Z_s|$ en el diagrama de Bode, el cual se toma como valor de R_0 para las respectivas temperaturas. Teniendo en cuenta el espesor de la muestra, (en este caso es 0.156 mm), se calcula la conductividad protónica a cada temperatura. Asimismo, en la Tabla 4.13 se muestran los datos de R_0 y conductividad protónica calculados para las distintas temperaturas. En la Figura 4.27 se puede ver la evolución del valor de R_0 y de la conductividad protónica en función de la temperatura.

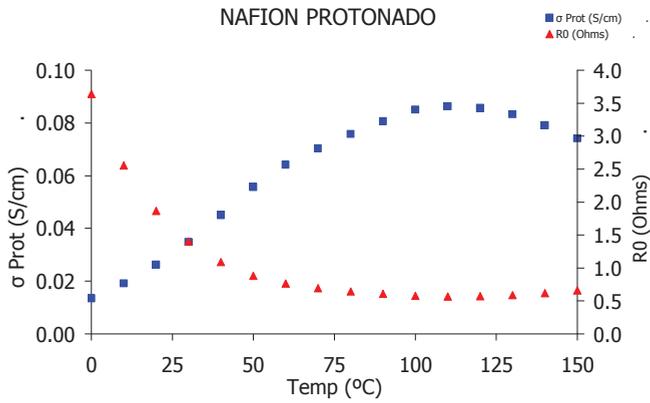


Figura 4.27 Evolución de la conductividad protónica y R0 con la temperatura del Nafion-117® protonado

Tabla 4.13 Parámetros de cálculo y resultados de la conductividad protónica del Nafion-117® protonado

| | | |
|------------------------------|-----------------------------|----------------------|
| Espesor de la muestra : (mm) | | 0.156 |
| Diámetro: (mm) | | 20 |
| NAFION-117® PROTONADO | Frecuencia: (log) | 6.27 |
| T (K) | R₀ (Ohms) | σ Prot (S/cm) |
| 273 | 3.64 | 0.013 |
| 283 | 2.55 | 0.019 |
| 293 | 1.87 | 0.026 |
| 303 | 1.40 | 0.035 |
| 313 | 1.09 | 0.045 |
| 323 | 0.88 | 0.056 |
| 333 | 0.76 | 0.064 |
| 343 | 0.70 | 0.070 |
| 353 | 0.65 | 0.076 |
| 363 | 0.61 | 0.081 |
| 373 | 0.58 | 0.085 |
| 383 | 0.57 | 0.086 |
| 393 | 0.57 | 0.086 |
| 403 | 0.59 | 0.083 |
| 413 | 0.62 | 0.079 |
| 423 | 0.66 | 0.074 |

4.4. Discusión de resultados

Las membranas de Nafion-117® sin protonar y protonadas presentan un espectro de relajaciones dieléctricas complejo, en el que se han observado las relajaciones: β_I , β_{II} , α y ρ en un orden creciente de temperatura. En la Figura 4.28 b) y c) se muestran las curvas isócronas, en función de $\tan\delta$ y ϵ'' a la frecuencia de 1kHz para el Nafion-117® sin protonar, protonado, con y sin Teflon®. En ambas gráficas se pueden apreciar dos zonas claramente diferenciadas, las curvas representadas en la parte superior son los resultados de los análisis realizados sin Teflon®. Estos aparecen varios órdenes de magnitud por encima del resto debido a la conductividad eléctrica.

En la Figura 4.28 a) se ha representado el mapa de Arrhenius [37] con las todas las relajaciones dieléctricas observadas en el Nafion-117®, tanto, protonado como sin protonar. En ella se aprecian claramente las diferentes zonas de relajación β_I , β_{II} , α y ρ que se estudiarán por separado en los siguientes apartados. Una característica común a todas ellas es la desviación de la linealidad que muestran, debido probablemente a las formas cooperativas de movilidad molecular involucradas, es decir, se puede constatar la presencia de una componente intermolecular en el movimiento molecular que da origen a cada una de ellas [43], [48], [49]. Se trataría de movimientos micro-Brownianos de la estructura polimérica pero muy restringidos por las relajaciones β_I , β_{II} dado a las temperaturas a las que se producen. Esta componente intermolecular en el movimiento molecular que da origen a la relajación β ya ha sido observada en otros polímeros como los metacrilatos [50]–[53].

El origen de este comportamiento puede deberse a que el Nafion-117®, como en otros ionómeros, contiene especies iónicas que pueden agregarse y forman dominios iónicos que se distribuyen a través de toda la matriz [54]. Estos agregados actúan como una reticulación física, de modo que el tamaño y la estabilidad de dichos agregados puede verse modificada por el grado de hidratación [6]–[8]. En estado seco, los agregados son pequeños y quedarían dispersos en la matriz perfluorada. Con la absorción de agua, que puede ocurrir después de la protonación, los agregados aumentan su diámetro y pueden llegar a interconectarse entre si [12]. En la figura 4.28 a) se puede observar el mapa de Arrhenius [37] y cómo la protonación afecta fundamentalmente a la zona de relajación β .

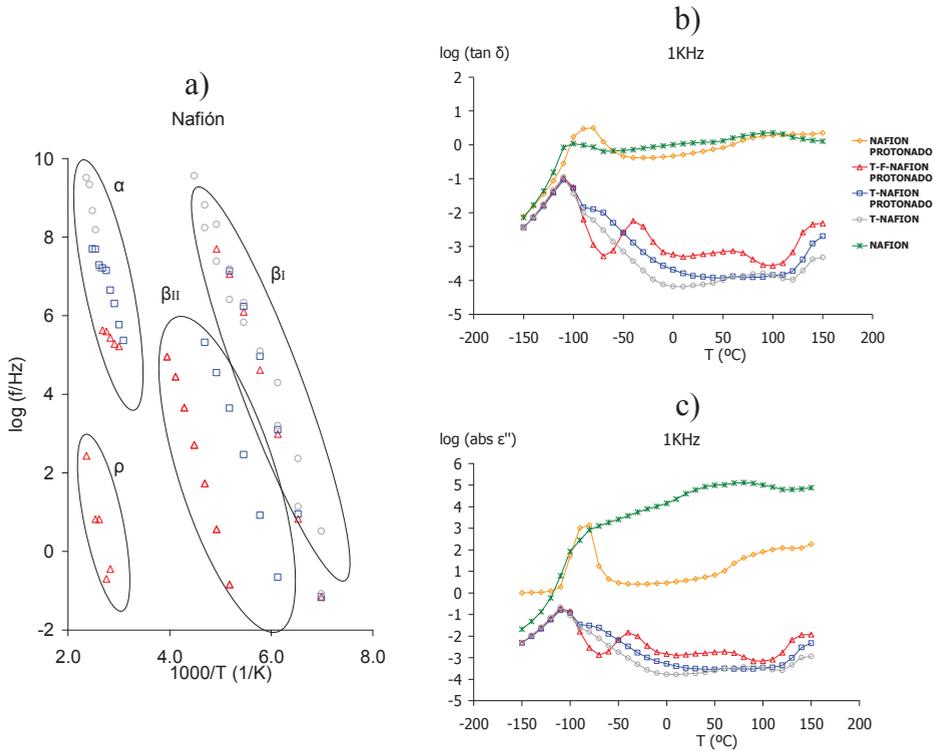


Figura 4.28 a) Mapa de Arrhenius de todos los materiales analizados con Teflon®, b) isócronas de $\tan \delta$ de todos los materiales a 1kHz, c) isócronas de ϵ'' de todos los materiales a 1kHz

Se han analizado cada una de las relajaciones por separado para estudiar el efecto de la protonación y el agua en cada una de ellas. Para ello se han considerado sólo las medidas realizadas con Teflon®.

Relajación β_I

En la Figura 4.29 se ha representado el mapa de Arrhenius para la relajación β_I . Suponiendo que la desviación de la linealidad es relativamente pequeña la relación entre los tiempos de relajación y la temperatura se ha ajustado al modelo lineal de Arrhenius [37]. En la Tabla 4.14 se muestran los valores obtenidos para dicho ajuste. Como era de esperar las energías de activación aparente obtenidas para las muestras protonadas son mayores que los valores obtenidos para las muestras sin protonar lo que demostraría que las interacciones entre los agregados son más fuertes en las muestras protonadas.

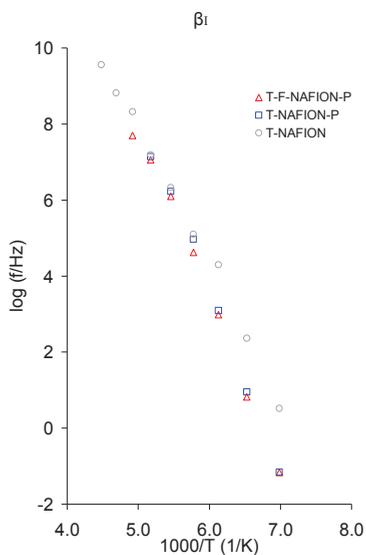


Figura 4.29 Relajación β_1 del T-Nafion-117®, T-Nafion-117® protonado y del T-F-Nafion-117® protonado

Tabla 4.14 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius de la relajación β_1

| β_1 | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|----------------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| T-NAFION | -3.6 | 25.9 | 69.0 | 157.1 | 0.994 |
| T - NAFION PROTONADO | -4.7 | 31.9 | 90.3 | 163.3 | 0.995 |
| T-F-NAFION PROTONADO | -4.3 | 29.5 | 83.2 | 164.1 | 0.995 |

Sin embargo, tal como indica la desviación de la linealidad de la ecuación de Eyring [39] y la relación entre los tiempos de relajación y la temperatura representada en el mapa de Arrhenius [37], esta relajación se ha ajustado también al modelo de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse [40]–[42]. Tabla 4.15 muestra los parámetros obtenidos para dicho ajuste.

Tabla 4.15 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH de la relajación β_I

| β_I | $\log(\tau_0/\text{Hz})$ | D0 | Tv(K) | Φ_g/B | $\alpha_f \times 10^4 (\text{K}^{-1})$ | R ² |
|--------------|--------------------------|---------|----------|------------|--|----------------|
| T-NAFION | 11.734 | 3.702 | 139.888 | 0.097 | 19.308 | 0.940 |
| | ± 1.237 | ± 2.648 | ± 14.950 | | | |
| T-NAFION-P | 12.169 | 7.511 | 118.933 | 0.056 | 11.195 | 0.990 |
| | ± 0.868 | ± 2.338 | ± 6.496 | | | |
| T-F-NAFION-P | 12.104 | 7.741 | 118.305 | 0.055 | 10.920 | 0.986 |
| | ± 1.022 | ± 2.776 | ± 7.568 | | | |

Los valores obtenidos se corresponden con los resultados obtenidos aplicando el modelo de Arrhenius [37]. En este caso son los parámetros del volumen libre los que confirman que al protonar las muestras el volumen libre disminuye significativamente. Este hecho refuerza la idea de que las interacciones entre los agregados son más fuertes en las muestras protonadas.

Asimismo, en la Figura 4.28 a) y b) se observa que la intensidad de la relajación β_I es la misma, tanto para Nafion-117® protonado como sin protonar. Este hecho revela que la protonación sólo afecta a la dificultad de las moléculas para moverse, pero no al número de moléculas que se pueden mover, que sería el mismo. Este resultado parece confirmar que el movimiento que da origen a esta relajación se produce en las cadenas que constituyen la fase amorfa [43]. Sin embargo, dado que la intensidad de esta relajación dieléctrica es mayor respecto a las otras relajaciones parece indicar, como señalan I.M. Hodge y A. Eisenberg [44], que la relajación β_I debe asociarse al movimiento de la cadena lateral que contiene el grupo éter. Puesto que este grupo contiene el grupo funcional SO_3^- , que es un grupo eminentemente polar, su contribución al espectro de relajaciones dieléctricas debe ser muy significativa. Además, este efecto es mayor en el Nafion-117® protonado.

Relajación β_{II}

Prácticamente solapada a la relajación β_I y a temperaturas ligeramente superiores aparece la relajación β_{II} , que se ha asociado a movimientos de la cadena lateral [44]. La intensidad de esta relajación es más pequeña si se compara con la relajación β_I .

En la Figura 4.30 se ha representado el mapa de Arrhenius [37] para el Nafion-117® sin protonar y protonado.

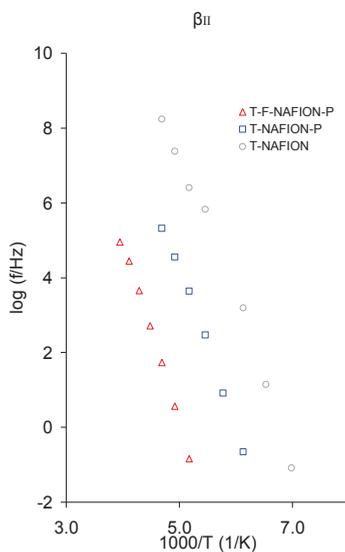


Figura 4.30 Relajación β_{II} del T-Nafion-117®, T-Nafion-117® protonado y del T-F-Nafion-117® protonado

En la Tabla 4.16 se muestran los parámetros obtenidos al ajustar la relación entre los tiempos de relajación y la temperatura al modelo de Arrhenius [37]. En la Tabla 4.17 se representan los parámetros del modelo de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse [40]–[42].

Tabla 4.16 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius de la relajación β_{II}

| β_{II} | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|----------------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| T-NAFION | -4.0 | 27.2 | 76.3 | 165.0 | 0.991 |
| T - NAFION PROTONADO | -4.2 | 25.2 | 80.5 | 189.0 | 0.995 |
| T-F-NAFION PROTONADO | -5.2 | 25.7 | 98.8 | 227.3 | 0.989 |

Las energías de activación aparente asociadas a la relajación β_{II} para el Nafion-117® sin protonar apenas varía con respecto al Nafion-117® protonado. Este resultado indicaría que esta relajación β_{II} estaría asociada a movimientos de la cadena lateral en la que se incluyen los grupos los fluorcarbonos [44] en los que la protonación no afectaría directamente a dicha relajación.

Tabla 4.17 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH de la relajación β_{II}

| β_{II} | $\log(\tau_0/\text{Hz})$ | D0 | Tv(K) | Φ_g/B | $\alpha_f \times 10^4 (\text{K}^{-1})$ | R ² |
|--------------|--------------------------|---------|----------|------------|--|----------------|
| T-NAFION | 11.073 | 5.354 | 126.110 | 0.074 | 14.811 | 0.957 |
| | ± 1.461 | ± 3.878 | ± 15.873 | | | |
| T-NAFION-P | 10.495 | 9.714 | 119.077 | 0.043 | 8.645 | 0.996 |
| | ± 0.344 | ± 1.134 | ± 2.674 | | | |
| T-F-NAFION-P | 8.770 | 5.849 | 155.651 | 0.055 | 10.984 | 0.986 |
| | ± 0.821 | ± 2.235 | ± 10.711 | | | |

Sin embargo, la temperatura a la que se presenta el pico (valor máximo de la parte imaginaria ϵ'' de la permitividad dieléctrica compleja) de esta relajación a la frecuencia de 1kHz, aumenta en 22 K, si se comparan el Nafion-117® sin protonar con el Nafion-117® protonado. Además, el volumen libre sigue siendo menor en las muestras protonadas que sin protonar. Todos estos resultados confirmarían que el efecto de la protonación es reforzar la interacción entre los agregados dispersos en la matriz polimérica.

Relajación α

La zona de relajación dieléctrica α estaría asociada a los movimientos cooperativos de grandes segmentos de la cadena principal, los cuales reflejan la transición desde el estado vítreo al estado gomoso. En la Figura 4.30 se ha representado el mapa de Arrhenius [37] para el Nafion-117® sin protonar y protonado. Como puede observarse en la Figura 4.30, la línea que representa la relación entre los tiempos de relajación y la temperatura es muy similar para el Nafion-117® sin protonar y protonado.

En la Tabla 4.18 se exponen los parámetros obtenidos al ajustar la relación entre los tiempos de relajación y la temperatura al modelo de Arrhenius [37] y en la Tabla 4.19 se representan los parámetros del modelo de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse [40]–[42]. Los parámetros de la Tabla 4.18 indican la temperatura a la que se presenta el pico (valor máximo de la parte imaginaria ϵ'' de la permitividad dieléctrica compleja) de la relajación a la frecuencia de 1kHz, cuyos valores son 325 K y 267 K para el Nafion-117® sin protonar y protonado, respectivamente. Estos resultados demostrarían que la hidratación de la membrana que se produce durante la protonación podría actuar como efecto plastificante, de modo que la temperatura de la transición vítrea sería menor. Sin embargo, el efecto de la protonación, en el que se refuerza la interacción de los agregados dispersos en la matriz polimérica seguiría actuando, puesto que el volumen libre determinado para las muestras protonadas sigue siendo mucho más pequeño que para las muestras sin protonar.

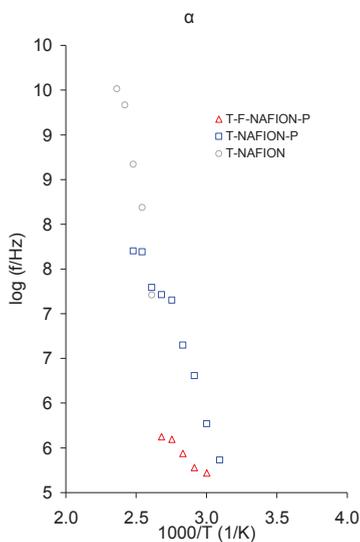


Figura 4.31 Relajación α del T-Nafion-117®, T-Nafion-117® protonado y del T-F-Nafion-117® protonado

Tabla 4.18 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius de la relajación α

| α | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|----------------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| T-NAFION | -9.4 | 31.9 | 179.7 | 324.8 | 0.963 |
| T - NAFION PROTONADO | -3.9 | 17.5 | 74.4 | 267.1 | 0.962 |
| T-F-NAFION PROTONADO | -1.4 | 9.4 | 26.8 | 218.8 | 0.961 |

Tabla 4.19 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH de la relajación α

| Tg(K) | α | log (τ_0 /Hz) | D0 | Tv(K) | Φ_g/B | $\alpha_f \times 10^4$ (K ⁻¹) | R ² |
|-------|--------------|---------------------|---------|----------|------------|---|----------------|
| 392.6 | T-NAFION | 11.931 | 1.284 | 342.630 | 0.114 | 22.728 | 0.985 |
| | | ± 1.072 | ± 0.855 | ± 15.685 | | | |
| 301.9 | T-NAFION-P | 9.932 | 3.011 | 251.919 | 0.066 | 13.183 | 0.982 |
| | | ± 0.739 | ± 1.631 | ± 21.673 | | | |
| --- | T-F-NAFION-P | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| | | ± --- | ± --- | ± --- | | | |

Relajación ρ

En el Nafion-117® protonado, junto a la zona de relajación dieléctrica α , se observa un nuevo fenómeno disipativo que puede estar relacionado con el aumento del momento dipolar paralelo a los ejes longitudinales debido a un desplazamiento de las cargas hacia el exterior del electrodo. Se trata de un fenómeno de relajación interfacial tipo Maxwell-Wagner-Sillar (MWS) [55]–[57] que podría indicar la presencia de una relajación dieléctrica a elevadas temperaturas, solapada por la contribución de conductividad que se asigna como la relajación ρ [58].

En la Figura 4.32 se ha representado la relación de los tiempos de relajación con la temperatura para esta relajación. La cual también se ha caracterizado mediante un modelo lineal de Arrhenius [37]. Los valores de los parámetros determinados se muestran en la Tabla 4.20. La temperatura a la que se presenta el pico (valor máximo de la parte imaginaria ϵ'' de la permitividad dieléctrica compleja) de la relajación a la frecuencia de 1kHz es 444 K y la Energía de activación aparente 125.7 kJ/mol.

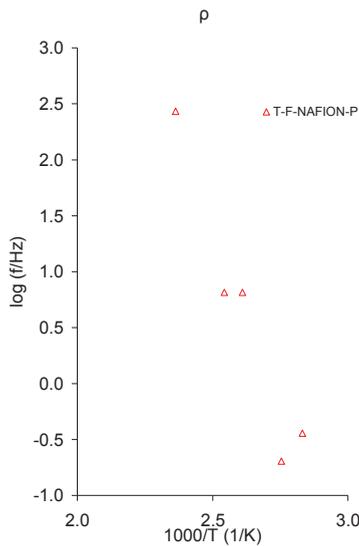


Figura 4.32 Relajación ρ del T-F-Nafion-117® protonado

Tabla 4.20 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius de la relajación ρ

| ρ | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|----------------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| T-F-NAFION PROTONADO | -6.6 | 17.8 | 125.7 | 443.9 | 0.933 |

Conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica es una propiedad que interesa disminuir cuando se utilizan las membranas de Nafion-117® como electrolitos en las pilas de combustible de intercambio protónico, rodeada por tanto, de un circuito eléctrico. En estas condiciones la conductividad eléctrica se convierte en un problema ya que se transforma directamente en pérdidas de rendimiento, calor y demás efectos no deseables en esta aplicación.

La conductividad eléctrica sólo se ha estudiado en los materiales que se analizaron sin Teflon®, y en la Tabla 4.21 se muestran los resultados del Nafion-117®, protonado y sin protonar. En dicha tabla se puede observar que la energía de activación de la conductividad sufre un leve aumento al protonar el Nafion-117®, lo que indica que protonar las membranas mejoraría levemente su funcionamiento en una pila de combustible.

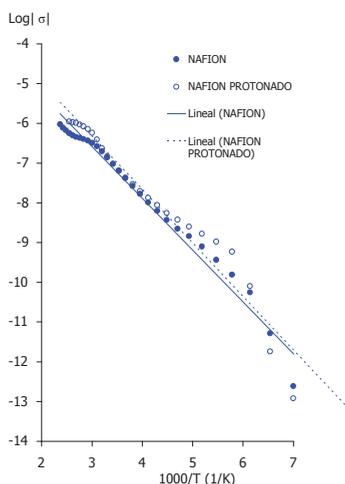


Figura 4.33 Mapa de Arrhenius conductividad del Nafion-117® y Nafion-117® protonado

Tabla 4.21 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad del Nafion®

| σ | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | R ² |
|-----------------------|-----------|-----------------------|-------------|----------------|
| Nafion® | -1.304 | -2.673 | 25.0 | 0.984 |
| Nafion-117® protonado | -1.393 | -2.118 | 26.7 | 0.960 |

4.5. Caracterización del Nafion-117® sulfonado en pilas de combustible

Las pruebas de rendimiento (H₂ / O₂) de las membranas de Nafion se han llevado a cabo utilizando un banco de ensayos de pilas de combustible Scribner 850e. La conductividad protónica de las membranas se analizó por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) utilizando un potenciostato Autolab PGStat30 equipado con un módulo FRA. Todos los ensayos se realizaron a presión atmosférica, temperatura de las celdas de 333 y 343 K y 100% de humedad relativa.

Se han realizado medidas a 333 y 343 K, en la Figura 4.34 se pueden ver las curvas de polarización y de potencia resultantes de los ensayos a 333 y 343 K.

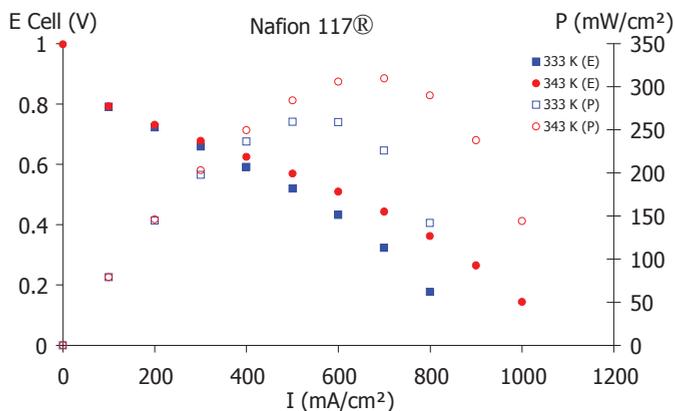


Figura 4.34 Curvas de polarización y potencia del Nafion-117® a 333 y 343 K

En la Figura 4.34 se puede apreciar un aumento en la tensión y la potencia de la pila al aumentar la temperatura. Esto es debido al aumento de la movilidad molecular con la temperatura.

Asimismo, los parámetros característicos obtenidos a partir de las curvas de polarización y potencia se muestran en la Tabla 4.22

Tabla 4.22 Parámetros característicos del Nafion-117®

| N117 | Espesor | OCV | I_{max} | W_{max} | σ |
|--------------------|----------------|------------|------------------------|------------------------|-----------------------|
| | (μm) | (V) | (mA·cm ⁻²) | (mW·cm ⁻²) | (S·cm ⁻¹) |
| Tcell 333 K | 178 | 1.016 | 800 | 259 | 5.53·10 ⁻² |
| Tcell 343 K | 178 | 0.998 | 1000 | 310 | 5.73·10 ⁻² |

Si se comparan los valores obtenidos directamente en la pila de combustible descritos en la Tabla 4.22 con los valores determinados para la conductividad protónica a partir del estudio de las propiedades dieléctricas mostrados en la Tabla 4.23 se pone de manifiesto que dichos valores prácticamente coinciden, lo que demuestra la potencialidad que el estudio del espectro de relajaciones dieléctricas y los cálculos de la conductividad protónica representan para el diseño y caracterización de las membranas destinadas a constituir los electrolitos en las pilas de combustible de baja temperatura.

Tabla 4.23 Resumen conductividad protónica del Nafion-117®

| | T (K) | σ Prot (S/cm) |
|-----------------------|--------------|----------------------|
| NAFION-117® | 333 | 0.058 |
| | 343 | 0.059 |
| NAFION-117® PROTONADO | 333 | 0.064 |
| | 343 | 0.070 |

4.6. Bibliografía

- [1] W. Grot, *Chem. Ing. Techn.*, vol. 50, 299, 1978.
- [2] H. P. Dhar, "On solid polymer fuel cells," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 357, no. 1–2, pp. 237–250, 1993.
- [3] A. Parthasarathy, C. R. Martin, and S. Srinivasan, "Investigations of the O₂ Reduction Reaction at the Platinum/Nafion® Interface Using a Solid-State Electrochemical Cell," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 138, no. 4, pp. 916–921, 1991.
- [4] S. H. De Almeida and Y. Kawano, "Thermal behavior of Nafion membranes," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 58, no. 3, pp. 569–577, 1999.
- [5] R. G.-V. Marta Giamberini, Guillem Gilibert Oriol, *Membranas para la fotosíntesis artificial Seguridad y medio Ambiente.* .
- [6] A. Eisenberg, *Macromolecules*, vol. 3, 147, 1970.
- [7] A. Eisenberg, B. Hird, and R. B. Moore, "A new multiplet-cluster model for the morphology of random ionomers," *Macromolecules*, vol. 23, no. 18, pp. 4098–4107, 1990.
- [8] T. D. Gierke, G. E. Munn, and Fc. Wilson, "The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide-and small-angle x-ray studies," *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, vol. 19, no. 11, pp. 1687–1704, 1981.
- [9] T. A. Zawodzinski et al., "Water uptake by and transport through Nafion® 117 membranes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 4, pp. 1041–1047, 1993.
- [10] F. Pilati, P. Manaresi, M. G. Ruperto, V. Bonora, A. Munari, and M. Fiorini, "Ion-containing polymers: 1. Synthesis and properties of poly (1, 4-butylene isophthalate) containing sodium sulfonate groups," *Polymer (Guildf.)*, vol. 34, no. 11, pp. 2413–2421, 1993.
- [11] K. A. Mauritz and R. B. Moore, "State of understanding of Nafion," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 10, pp. 4535–4586, 2004.
- [12] H. R. Corti, F. Nores-Pondal, and M. P. Buera, "Low temperature thermal properties of Nafion-117® membranes in water and methanol-water mixtures," *J. Power Sources*, vol. 161, no. 2, pp. 799–805, 2006.
- [13] W. F. D.J. Connolly, 3282875, 1966.
- [14] W. Vielstich, H. Yokokawa, and H. A. Gasteiger, *Handbook of fuel cells: fundamentals technology and applications*. John Wiley & Sons, 2009.

- [15] S. G. T.A. Zawodzinski Jr., C. Derouin, S. Radzinski, R.J. Sherman, V.T. Smith, T.E. Springer, "No Title," *J. Electro-chem. Soc.*, vol. 140–1041, 1993.
- [16] J. J.T. Hinatsu, M. Mizuhata, H. Talc, kenaka, *Electrochem. Soc.*, vol. 141–1493, 1994.
- [17] X. Ren, T. E. Springer, and S. Gottesfeld, "Water and methanol uptakes in Nafion membranes and membrane effects on direct methanol cell performance," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 1, pp. 92–98, 2000.
- [18] D. Rivin, C. E. Kendrick, P. W. Gibson, and N. S. Schneider, "Solubility and transport behavior of water and alcohols in Nafion™," *Polymer (Guildf.)*, vol. 42, no. 2, pp. 623–635, 2001.
- [19] H. L. Yeager and A. Steck, "Cation and water diffusion in Nafion ion exchange membranes: influence of polymer structure," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 128, no. 9, pp. 1880–1884, 1981.
- [20] T. Okada, G. Xie, O. Gorseth, S. kJelstrup, N. Nakamura, and T. Arimura, "Ion and water transport characteristics of Nafion membranes as electrolytes," *Electrochim. Acta*, vol. 43, no. 24, pp. 3741–3747, 1998.
- [21] V. Tricoli, "Proton and methanol transport in poly (perfluorosulfonate) membranes containing Cs⁺ and H⁺ cations," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 11, pp. 3798–3801, 1998.
- [22] S. G. T.A. Zawodzinski Jr., M. Neeman, L.O. Sillerud, *J. Phys. Chem.*, vol. 95–6040., 1991.
- [23] P. Dimitrova, K. A. Friedrich, B. Vogt, and U. Stimming, "Transport properties of ionomer composite membranes for direct methanol fuel cells," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 532, no. 1, pp. 75–83, 2002.
- [24] X. Ren, W. Henderson, and S. Gottesfeld, "Electro-osmotic Drag of Water in Ionomeric Membranes New Measurements Employing a Direct Methanol Fuel Cell," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 9, pp. L267–L270, 1997.
- [25] C. M. Gates and J. Newman, "Equilibrium and diffusion of methanol and water in a Nafion-117® membrane," *AIChE J.*, vol. 46, no. 10, pp. 2076–2085, 2000.
- [26] P. S. Kauranen and E. Skou, "Methanol permeability in perfluorosulfonate proton exchange membranes at elevated temperatures," *J. Appl. Electrochem.*, vol. 26, no. 9, pp. 909–917, 1996.
- [27] X. Ren, T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, "Methanol Transport Through Nation Membranes. Electro-osmotic Drag Effects on Potential Step Measurements," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 2, pp. 466–474, 2000.

- [28] C. J. T. De Grotthuss, "Memoir on the decomposition of water and of the bodies that it holds in solution by means of galvanic electricity," *Biochim. Biophys. Acta (BBA)-Bioenergetics*, vol. 1757, no. 8, pp. 871–875, 2006.
- [29] T. Schultz, S. Zhou, and K. Sundmacher, "Current status of and recent developments in the direct methanol fuel cell," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 24, no. 12, pp. 1223–1233, 2001.
- [30] V. Percec, J. Heck, M. Lee, G. Ungar, and A. Alvarez-Castillo, "Poly {2-vinyloxyethyl 3, 4, 5-tris [4-(n-dodecanyloxy) benzyloxy] benzoate}: a self-assembled supramolecular polymer similar to tobacco mosaic virus," *J. Mater. Chem.*, vol. 2, no. 10, pp. 1033–1039, 1992.
- [31] L. Francàs, X. Sala, J. Benet-Buchholz, L. Escriche, and A. Llobet, "A Ru-Hbpp-Based Water-Oxidation Catalyst Anchored on Rutile TiO₂," *ChemSusChem*, vol. 2, no. 4, pp. 321–329, 2009.
- [32] J. M. Charlesworth, "Deconvolution of overlapping relaxations in dynamic mechanical spectra," *J. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 2, pp. 399–404, 1993.
- [33] S. Havriliak and S. Negami, "A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems," in *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 1966, vol. 14, no. 1, pp. 99–117.
- [34] S. Havriliak and S. Negami, "A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers," *Polymer (Guildf.)*, vol. 8, pp. 161–210, 1967.
- [35] K. S. Cole and R. H. Cole, "Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics," *J. Chem. Phys.*, vol. 9, no. 4, pp. 341–351, 1941.
- [36] D. W. Davidson and R. H. Cole, "Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol," *J. Chem. Phys.*, vol. 19, no. 12, pp. 1484–1490, 1951.
- [37] S. Arrhenius, "Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 4, no. 1, pp. 96–116, 1889.
- [38] M. Cappadonia, J. W. Erning, S. M. S. Niaki, and U. Stimming, "Conductance of Nafion-117® membranes as a function of temperature and water content," *Solid State Ionics*, vol. 77, pp. 65–69, 1995.
- [39] H. Eyring, "The activated complex in chemical reactions," *J. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 2, pp. 107–115, 1935.
- [40] H. Vogel, "The temperature dependence law of the viscosity of fluids," *Phys. Z.*, vol. 22, pp. 645–646, 1921.

- [41] G. S. Fulcher, "Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 8, no. 6, pp. 339–355, 1925.
- [42] G. Tammann and W. Hesse, "The dependence of viscosity upon the temperature of supercooled liquids," *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 156, pp. 245–257, 1926.
- [43] N. G. McCrum, B. E. Read, and G. Williams, "Anelastic and dielectric effects in polymeric solids," 1967.
- [44] I. M. Hodge and A. Eisenberg, "Dielectric and mechanical relaxations in a Nafion precursor," *Macromolecules*, vol. 11, no. 2, pp. 289–293, 1978.
- [45] "Historicos de Climatologia." [Online]. Available: <http://www.woespana.es/weather/maps/city>.
- [46] L. Alamos, "Electronics Materials and Device Research," New Mex. 8754S, 1999.
- [47] H.-C. Chien, L.-D. Tsai, C.-P. Huang, C. Kang, J.-N. Lin, and F.-C. Chang, "Sulfonated graphene oxide/Nafion composite membranes for high-performance direct methanol fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 31, pp. 13792–13801, 2013.
- [48] E. Riande and E. Saiz, *Dipole moments and birefringence of polymers*. Prentice Hall, 1992.
- [49] K. L. Ngai, A. Schönhals, and E. Schlosser, "An explanation of anomalous dielectric relaxation properties of poly (propylene glycol)," *Macromolecules*, vol. 25, no. 19, pp. 4915–4919, 1992.
- [50] A. Ribes-Greus, V. Soria, J. B. Figueruelo, and R. Diaz-Calleja, "Dielectric and dynamic-mechanical relaxations in methyl methacrylate and methyl isopropenyl ketone copolymers," *Polymer (Guildf.)*, vol. 29, no. 6, pp. 981–986, 1988.
- [51] A. Ribes-Greus, V. Soria, J. E. Figueruelo, and R. Díaz-Calleja, "Study of the molecular origin of the mechanical and dielectric β relaxation of methyl methacrylate/isopropenyl methyl ketone copolymers," in *Macromolecular Symposia*, 1988, vol. 20, no. 1, pp. 409–416.
- [52] N. A. Nikonorova, N. N. Smirnov, R. Diaz-Calleja, and A. V Yakimansky, "Local forms of molecular mobility in copolymethacrylates containing side-chain nonlinear optical chromophores," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 46, no. 14, pp. 1488–1496, 2008.
- [53] N. A. Nikonorova, N. N. Smirnov, V. V Kudryavtsev, and A. V Yakimanskii, "Local forms of molecular mobility in comb-shaped chromophore-containing

- copoly (methacrylates),” *Polym. Sci. Ser. A*, vol. 50, no. 8, pp. 911–919, 2008.
- [54] A. Martinez-Felipe, C. T. Imrie, and A. Ribes-Greus, “Spectroscopic and thermal characterization of the swelling behavior of nafion membranes in mixtures of water and methanol,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 127, no. 1, pp. 246–256, 2013.
- [55] J. C. Maxwell, *A treatise on electricity and magnetism*, vol. 1. Clarendon press, 1881.
- [56] K. W. Wagner, “Erklärung der dielektrischen nachwirkungsvorgänge auf grund maxwellscher vorstellungen,” *Electr. Eng. (Archiv fur Elektrotechnik)*, vol. 2, no. 9, pp. 371–387, 1914.
- [57] R. W. Sillars, “The properties of a dielectric containing semiconducting particles of various shapes,” *Inst. Electr. Eng. Wirel. Sect. Inst.*, vol. 12, no. 35, pp. 139–155, 1937.
- [58] J. C. Maxwell, “*Electricity and Magnetism*, vol. 1, Clarendon.” Oxford, 1892.

Capítulo 5

Homopolímeros y copolímeros cristal líquido de cadena lateral

Resultados y discusión

| | |
|---|-----|
| 5.1. Introducción..... | 163 |
| 5.2. Respuesta dieléctrica del Homopolímero 6-MeOAzB..... | 165 |
| 5.3. Respuesta dieléctrica del Homopolímero 10-MeOAzB..... | 176 |
| 5.4. Respuesta dieléctrica del Homopolímero PAMPS | 186 |
| 5.5. Respuesta dieléctrica del Copolímero 6- MeOAzB/AMPS 33/67 | 198 |
| 5.6. Respuesta dieléctrica del Copolímero 10-MeOAzB/AMPS 45/55 | 210 |
| 5.7. Discusión de resultados..... | 221 |
| 5.8. Caracterización de las membranas de cristal líquido de cadena lateral en pilas de combustible | 234 |
| 5.9. Bibliografía | 236 |

5.1. Introducción

El núcleo fundamental de este estudio se ha centrado en la caracterización dieléctrica de nuevos materiales auto-estructurados. Para ello se ha partido de homopolímeros cuya cadena principal polimérica es metacrilato a la que se le incorpora, como cadena lateral, el grupo azobenceno. Entre las propiedades físicas de estos azobencenos destacan su anisotropía y rigidez, por lo que son susceptibles de formar mesofases tipo cristal líquido (LC). La estabilidad de la fase LC dependerá de la movilidad que tenga el grupo mesógeno. Si el espaciador entre el grupo azo y la cadena principal tiene una longitud inferior a seis alquilos, el polímero en su conjunto se comporta como un polímero amorfo y forma una fase sólida isotrópica. Sin embargo, si el espaciador tiene una longitud igual o superior a seis alquilos, se forma las típicas fases LC. Por este motivo, los homopolímeros elegidos tienen diferente longitud de la cadena espaciadora para analizar las diferencias de movilidad debido al espaciador. Los polímeros elegidos son:

Poli [6-(4-metoxi-azobenceno-4'oxi) hexil metacrilato] **6-MeOAzB**

Poli [10-(4-metoxi-azobenceno-4'oxi)decil metacrilato] **10-MeOAzB**

Asimismo, estos materiales se pueden copolimerizar por vía radical con otros comonomeros de naturaleza iónica. Se trata de obtener nuevos materiales inteligentes (smart materials) que posean las propiedades características del ionómero y del cristal líquido propias de cada comonomero. En este estudio se ha elegido como material iónico:

Poli(ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico 2-acrilamido), **AMPS**

Éste es un monómero aniónico portador de un grupo sulfónico (ácido fuerte) ionizado en prácticamente todo el rango de pH. Su carácter iónico le permite formar polielectrolitos, para su uso como conductor iónico.

Los nuevos materiales son copolímeros al azar constituidos por una unidad mesogénica 6-MeOAzB o 10-MeOAzB y una unidad ionógena AMPS. La introducción de los grupos sulfónicos dota al material de la conductividad protónica necesaria y permite obtener electrolitos anisótropos donde coexisten regiones cristalino-líquidas y agregados ácidos en el mismo copolímero.

En trabajos anteriores [1], [2], siguiendo la metodología desarrollada para determinar los parámetros cinéticos relacionados con la cristalización [3], [4] se han observado, a partir de los valores de máximo de pico y entalpía de cristalización, dos procesos claramente diferenciados. Estos procesos se relacionan habitualmente con etapas de nucleación y crecimiento de regiones cristalinas y, en este caso se han asociado a diferentes etapas en la generación de los dominios cristalino líquidos (CL)[5].

La adición de grupos sulfónicos del AMPS en los copolímeros también tiene un efecto sobre las cinéticas de formación de fase CL, ya que se observa un descenso considerable en la velocidad de los procesos de formación de las fases CL, en paralelo con un

aumento exponencial de las energías de activación (E_a, T_c) calculadas por los métodos de Kissinger y Flynn-Wall-Ozawa Flynn, J. H.; Wall, L.A [3], [4], [6], [7]. Estos resultados concuerdan con un aumento en la separación de fases a mayores contenidos de AMPS, seguido de una inhibición del comportamiento CL debido a la formación de elevadas interacciones iónicas de largo alcance [1], [8].

Todos estos resultados llevaron a la conclusión que la mejor composición para preparar los copolímeros era aproximadamente del 50/50 molar, exactamente las composiciones que se han analizado en este trabajo, las cuales son: 6-MeOAzB/AMPS 33/67 y 10-MeOAzB/AMPS 45/55.

La Tabla 5.1 muestra la caracterización térmica de estos materiales realizada en otros trabajos mediante DSC [1], [9]–[11].

Tabla 5.1 Datos calorimétricos de los polímeros estudiados

| | T_g(K) | T_{S_mAI} (K) | Δ H_{S_mAI} (kJ /-mol) | Δ S_{S_mAI}/R |
|----------------|-------------------------|--|---|--|
| 10-MeOAzB | 344 | 408 | 5.03 | 1.48 |
| 10-MeOAzB-AMPS | 345 | 400 | 1.55 | 0.47 |
| 6-MeOAzB | 351 | 368 | 0.38 | 0.47 |
| 6-MeOAzB-AMPS | 339 | 386 | 0.3 | 0.09 |
| AMPS | 397 | --- | --- | --- |

5.2. Respuesta dieléctrica del Homopolímero 6-MeOAzB

Para estudiar el espectro de relajaciones dieléctricas del homopolímero poli [6-(4-metoxi-azobenceno-4'oxi) hexil metacrilato] 6-MeOAzB, cuya estructura molecular se representa en la Figura 5.1, se ha obtenido

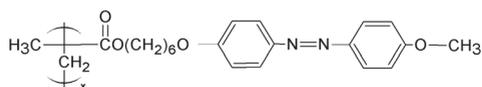


Figura 5.1 Estructura química del 6MeOAzB

y analizado el espectro de relajaciones dieléctricas a diferentes temperaturas, y en diferentes condiciones de medida, es decir: 6-MeOAzB medido sin Teflon® entre 123 a 383 K y T-6-MeOAzB medido con Teflon® entre 123 a 413 K, ambos en escalones isotermos de 10 K. La Figura

5.2 muestra el espectro dieléctrico en términos $\tan\delta$ en el rango de frecuencia de 10^{-2} a 10^7 Hz, para las distintas isotermas. En dicha representación se pueden observar las relajaciones γ , β_I , β_{II} , α y ρ en un orden creciente de temperatura, asociadas a los movimientos de la cadena principal o las cadenas laterales típicas de los metacrilatos en forma de peine (*comb-shaped poly(methacrylates)*) [12]–[14].

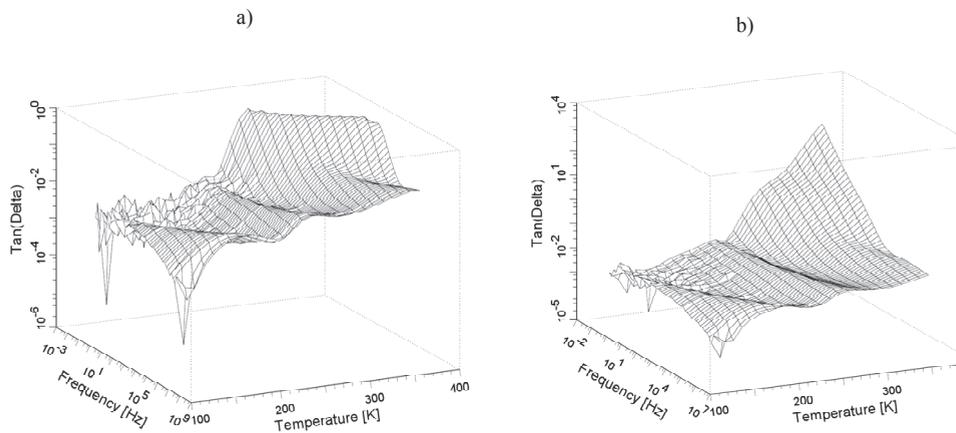


Figura 5.2 Imagen 3D del espectro de relajación es dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para el 6-MeOAzB; a) con Teflon® b) sin Teflon®

Las Figuras 5.3 y 5.4 muestran, en función de la frecuencia, la respuesta del 6-MeOAzB, con y sin Teflon®, a bajas y altas temperaturas, en términos de la parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la permitividad dieléctrica compleja, así como la parte imaginaria del módulo (M'').

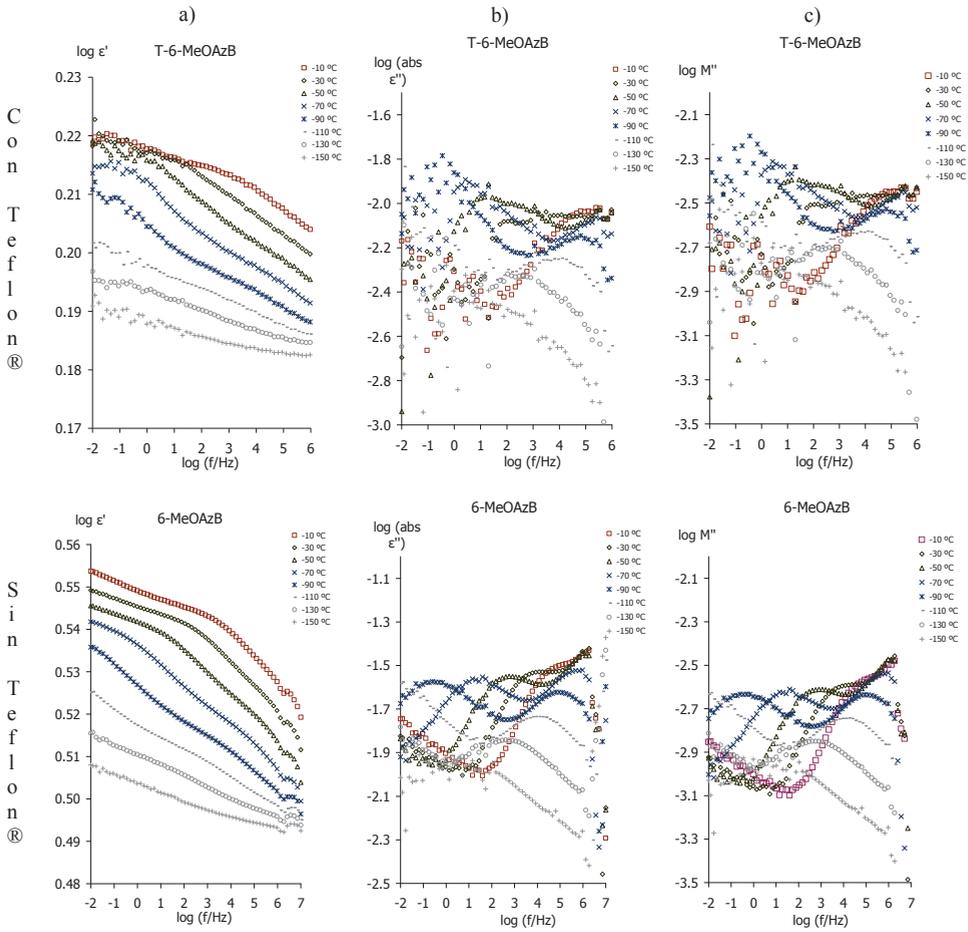


Figura 5.3 Dependencia de la frecuencia a bajas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del 6-MeOAzB

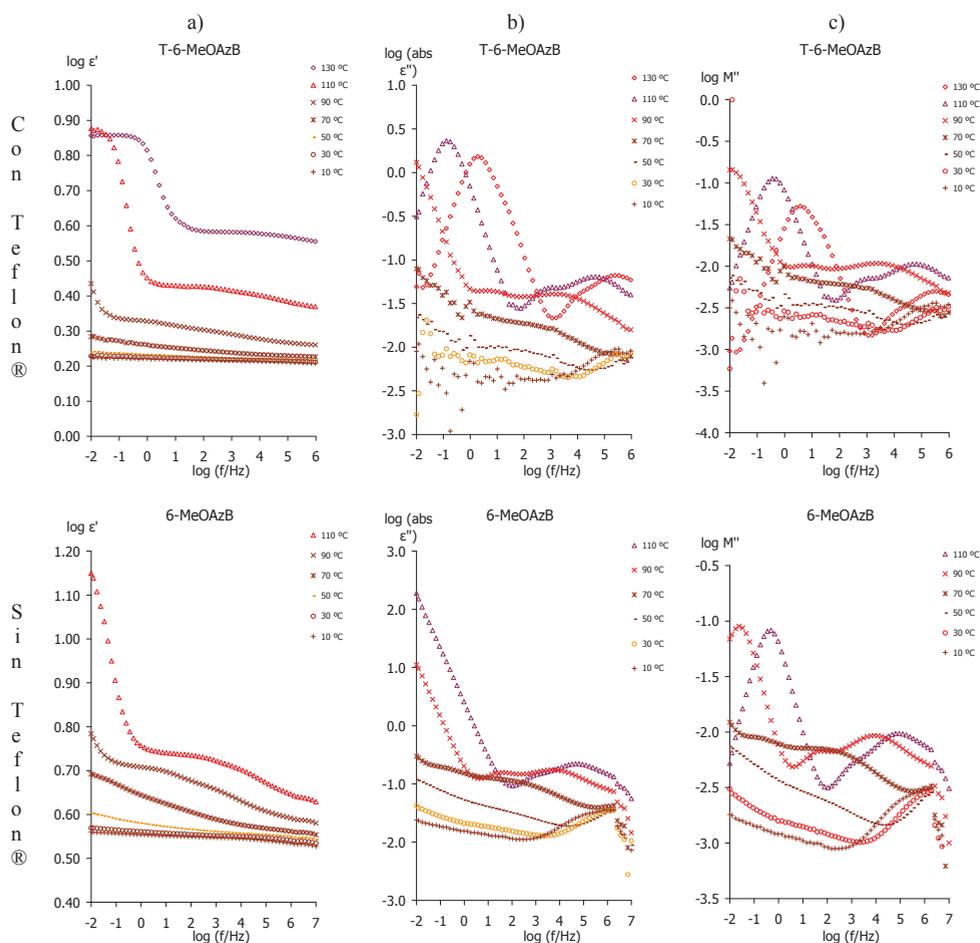


Figura 5.4 Dependencia de la frecuencia a altas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del 6-MeOAzB

En la Figura 5.5 se representa el espectro de relajaciones dieléctricas en términos de la tangente de pérdidas $\tan \delta$, el factor de pérdidas dieléctricas (ϵ'') y la parte imaginaria del Módulo (M'') en función de la temperatura. En dicho espectro se observan las relajaciones γ , β_I , β_{II} , α y ρ , las cuales se activan sucesivamente a medida que aumenta la temperatura.

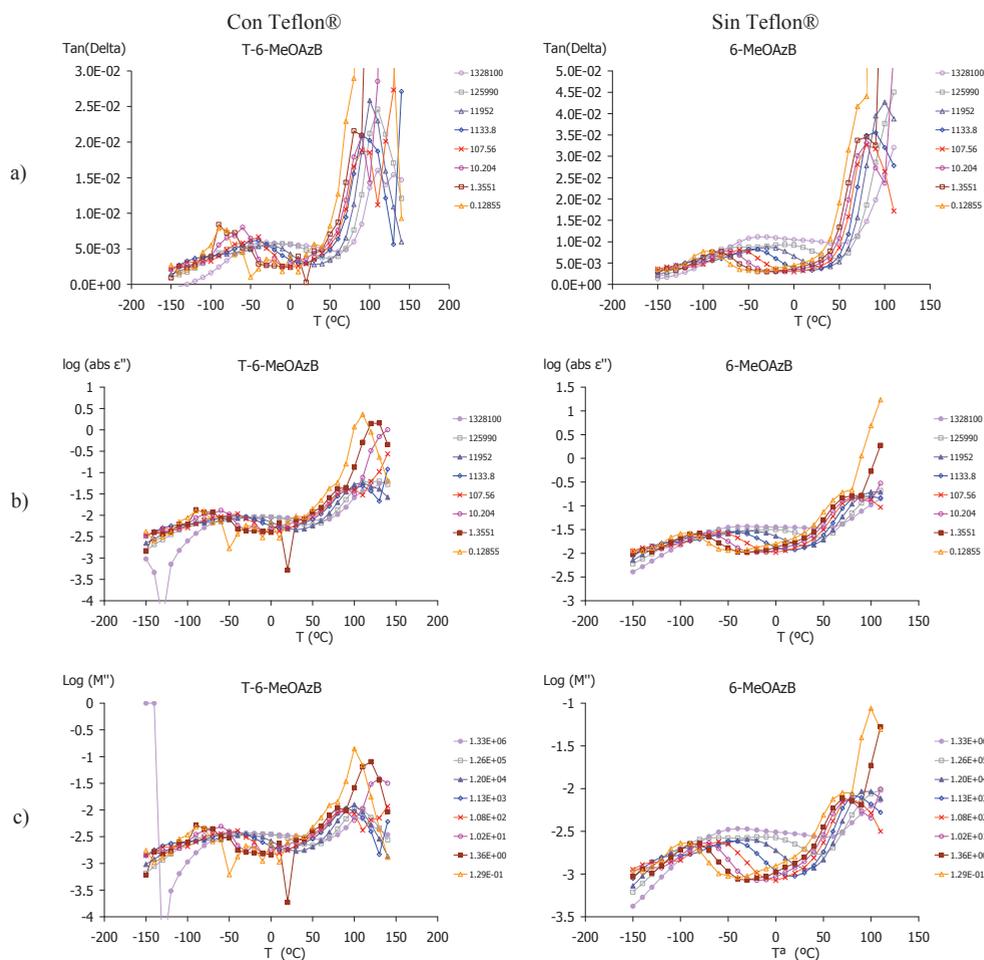


Figura 5.5 Curvas isócronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del 6-MeOAzB

Para caracterizar las relajaciones dieléctricas, se ha considerado la curva correspondiente a los valores de la permitividad dieléctrica compleja ϵ'' y se ha deconvolucionado ajustando estos valores a un modelo en el que se incluyen tantos términos como sea necesario para adaptar los mismos a la ecuación de Havriliak–Negami [15], [16]. Una vez calculados los parámetros característicos para cada relajación, se ha dibujado el mapa de Arrhenius [17], como muestra la Figura 5.6, que representa la relación de los tiempos de relajación de cada una de las relajaciones en función de la temperatura. A temperaturas más bajas se observa la relajación dieléctrica γ . Asimismo, a temperaturas más altas se observan las relajaciones β_I , β_{II} , α y ρ cuando las medidas se realizan con

lamina de Teflon®, ó β_I , β_{II} y α cuando las medidas se realizan sin la lamina de Teflon®.

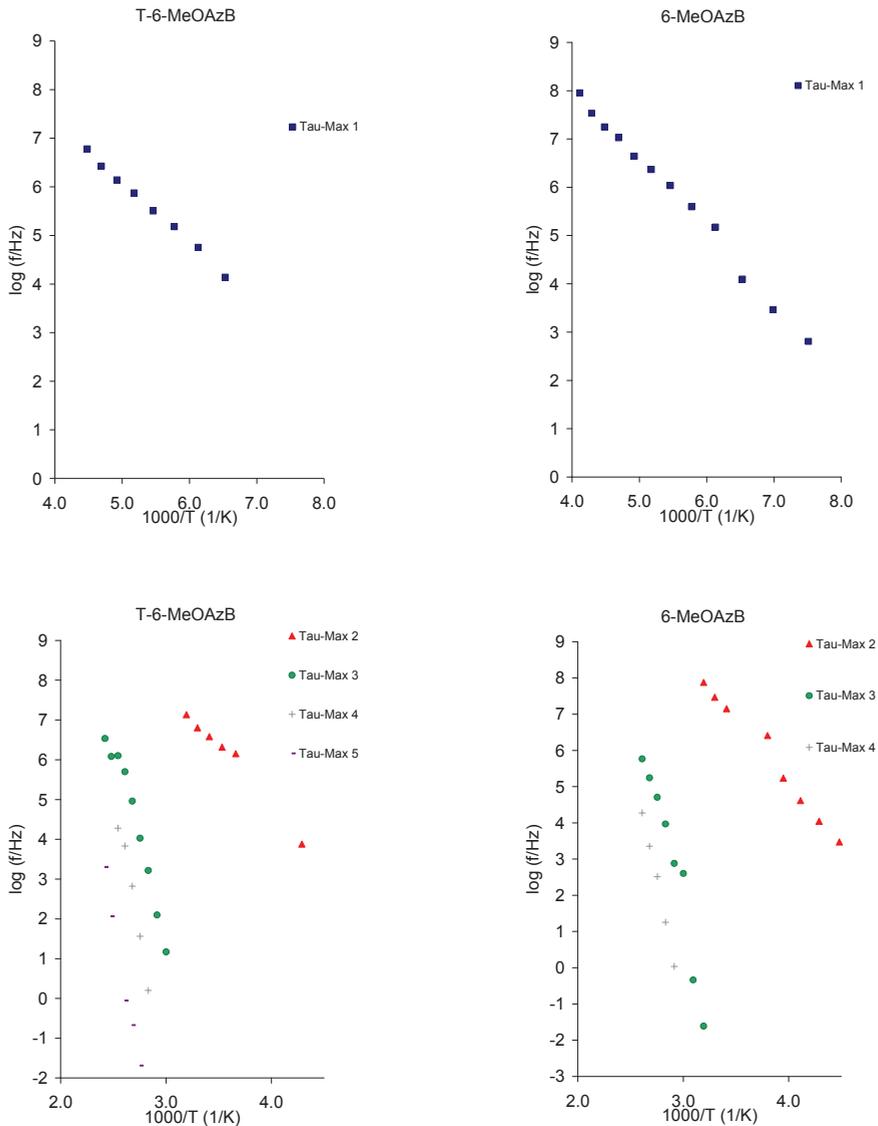


Figura 5.6 Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas para el 6-MeOAzB

Los valores calculados para la energía de activación aparente (E_a) frente a la temperatura para cada una de las relajaciones γ , β_I , β_{II} , α y ρ se muestran en las Tablas 5.2 y 5.3.

Tabla 5.2 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el polímero T-6-MeOAzB

| T-6-MeOAzB | PENDIENTE | Ordenada en el origen | E_a (kJ/mol) | T_{max} 1kHz (K) | R^2 |
|--------------|-----------|-----------------------|----------------|--------------------|-------|
| γ | -1.2 | 12.3 | 23.6 | 133.3 | 0.997 |
| β_I | -3.5 | 18.4 | 66.1 | 223.7 | 0.995 |
| β_{II} | -12.6 | 38.2 | 241.9 | 358.9 | 0.932 |
| α | -14.6 | 41.6 | 278.7 | 377.1 | 0.980 |
| ρ | -12.4 | 32.8 | 237.5 | 416.3 | 0.981 |

Tabla 5.3 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el polímero 6-MeOAzB

| 6-MeOAzB | PENDIENTE | Ordenada en el origen | E_a (kJ/mol) | T_{max} 1kHz (K) | R^2 |
|--------------|-----------|-----------------------|----------------|--------------------|-------|
| γ | -1.5 | 14.1 | 28.7 | 135.3 | 0.993 |
| β_I | -3.4 | 18.6 | 64.4 | 215.2 | 0.995 |
| β_{II} | -12.6 | 39.2 | 241.1 | 347.6 | 0.942 |
| α | -13.9 | 40.7 | 266.7 | 369.4 | 0.996 |

Con el fin de analizar el origen intra o intermolecular de cada una de las relajaciones (γ , β_I , β_{II} , α y ρ), se ha aplicado la ecuación de Eyring [18]. Esta ecuación la deben seguir todas las regiones lineales del mapa de Arrhenius [17] que se corresponden con movimientos intramoleculares. Los cambios más notables, cuando se aplica el principio de entropía cero, se producen para aquellas zonas de relajación que están asociadas a movimientos intermoleculares. Según Eyring [18], se puede afirmar que para una relajación intramolecular con movimientos no cooperativos, la entropía de activación, ΔS , debe estar cerca de 0, debido al movimiento independiente de las unidades cinéticas, lo que conduce a la ecuación 5.1:

$$E_a = RT' [1 + \ln(k/2ph) + \ln T'] = RT' [22.92 + \ln T'] \quad (5.1)$$

Donde T' es la temperatura a la frecuencia de 1Hz para una determinada relajación. Si se representa una línea universal en los ejes de coordenadas E_a vs T' , las relajaciones con cero entropía deben situarse sobre esta línea.

En la Figura 5.7, como era de esperar, los valores correspondientes a las relajaciones γ y β_I , se sitúan cerca de la línea de $\Delta S = 0$, debido a su origen intramolecular. Por el contrario, la mayoría de los puntos correspondientes a las relajaciones β_{II} , α y ρ se des-

vían en gran medida de la línea recta, indicando el papel de las interacciones intermoleculares en los movimientos moleculares que dan origen a estas relajaciones.

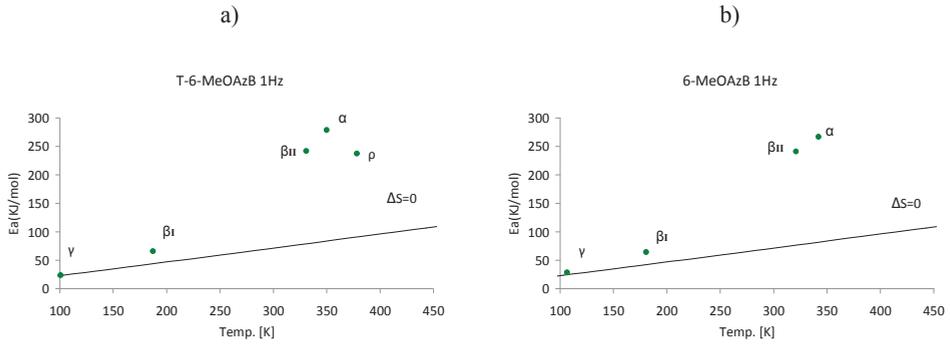


Figura 5.7 Representación del modelo de Eyring del 6MeOAzB

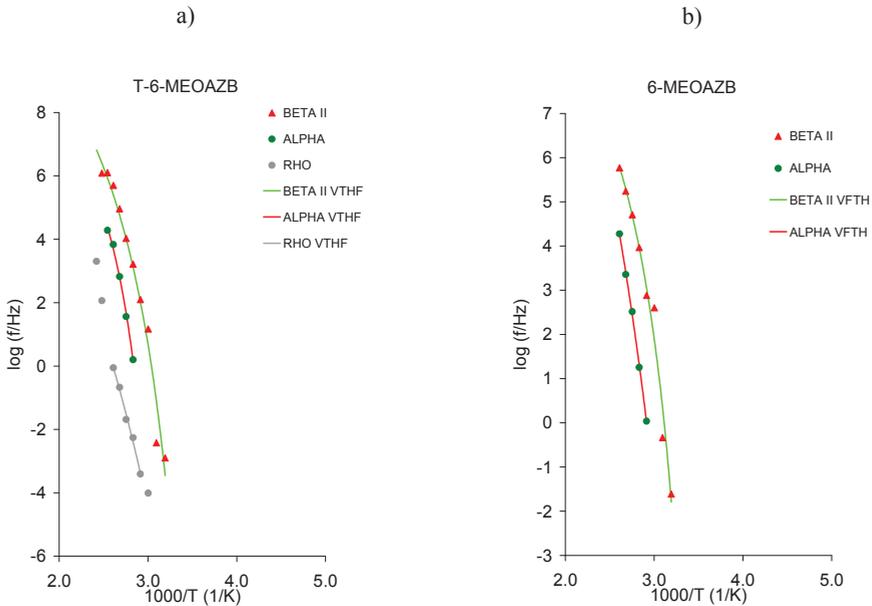


Figura 5.8 Ajuste de la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del 6MeOAzB

En la Figura 5.8 se muestran la relación entre los tiempos de relajación y la temperatura ajustada a la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse [19]–[22], y en las Tablas 5.4 y 5.5 se muestran los resultados de estos ajustes.

Tabla 5.4 Parámetros de VFTH para el T-6MeOAzB

| Tg(K) | Relajación | τ_0 | D0 | Tv(K) | Φ_g/ B | $\alpha_f \times 10^4 (K^{-1})$ | R ² |
|-------|--------------|----------|---------|----------|-------------|---------------------------------|----------------|
| 303.4 | β_{II} | 12.950 | 8.909 | 253.388 | 0.022 | 4.430 | 0.970 |
| | | ± 2.097 | ± 4.230 | ± 17.469 | | | |
| 343.8 | α | 10.638 | 4.868 | 293.850 | 0.035 | 6.991 | 0.992 |
| | | ± 2.507 | ± 3.314 | ± 21.650 | | | |

Tabla 5.5 Parámetros de VFTH para el 6MeOAzB

| Tg(K) | Relajación | τ_0 | D0 | Tv(K) | Φ_g/ B | $\alpha_f \times 10^4 (K^{-1})$ | R ² |
|-------|--------------|----------|----------|----------|-------------|---------------------------------|----------------|
| 311.9 | β_{II} | 11.341 | 5.921 | 261.891 | 0.032 | 6.449 | 0.970 |
| | | ± 2.385 | ± 3.636 | ± 18.965 | | | |
| 265.2 | α | 17.832 | 24.373 | 215.226 | 0.010 | 1.906 | 0.998 |
| | | ± 4.748 | ± 19.691 | ± 43.300 | | | |

En la Figura 5.9, se ha representado la estructura química del 6MeOAzB con los diferentes movimientos moleculares que se han propuesto para este tipo de relajaciones

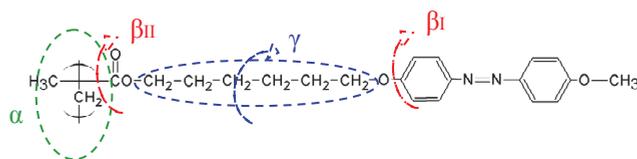


Figura 5.9 Diferentes movimientos moleculares que dan origen a las relajaciones γ , β_I , β_{II} , α y ρ del 6MeOAzB

La zona de relajación dieléctrica γ aparece en el rango de temperaturas de 133-135 K a la frecuencia de 1kHz. En la Figura 5.8 se observa que la activación térmica de esta relajación sigue un comportamiento lineal, por lo que la dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura se ajusta a un modelo de Arrhenius [17]. Este resultado indica la naturaleza no cooperativa de los movimientos locales implicados en dicha relajación. Los valores de la energía de activación aparente E_a están alrededor de 23-28 kJ/mol. Estos valores de energía de activación aparente están de acuerdo con los resul-

tados de la bibliografía para polimetacrilatos en forma de peine [23]–[26] que asocian esta relajación al movimiento de los grupos metileno del espaciador.

La zona de relajación dieléctrica β_1 se observa claramente entre las temperaturas de 215–223 K a la frecuencia de 1kHz. La energía de activación aparente para ésta relajación está entre 64–66 kJ/mol. Esta relajación podría asociarse a un movimiento local del grupo mesógeno de la cadena lateral.

Asimismo, se ha estudiado la conductividad de estos copolímeros en función de la temperatura. En la Figura 5.10 se puede observar la conductividad a distintas temperaturas para cada uno de los copolímeros estudiados. Solamente cuando las medidas se han realizado sin Teflon® se observa que los valores de la conductividad a altas temperaturas sufren un cambio brusco en la pendiente. Si se consideran los valores de la conductividad a la frecuencia más baja analizada y se representan en función de la temperatura, se observa que el proceso de activación responde a un modelo de Arrhenius [17]. Por tanto, a partir de la pendiente de la recta se obtiene la energía de activación, Figura 5.11. Los valores de este ajuste se muestran en la Tabla 5.6.

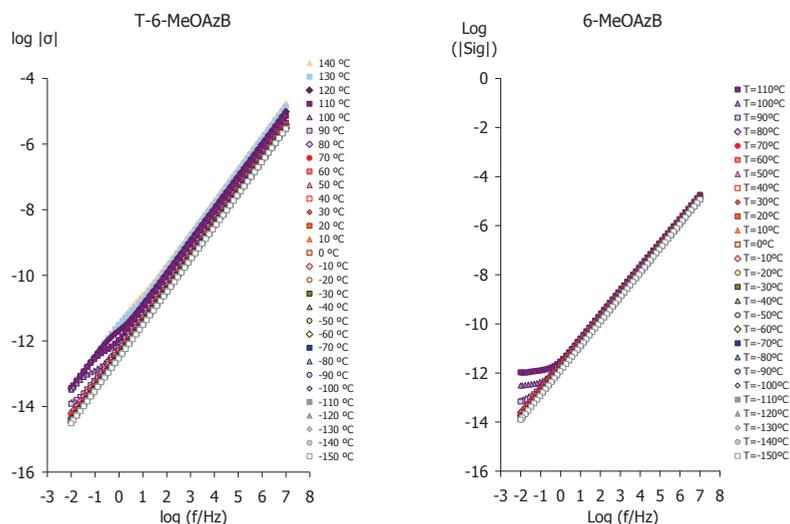


Figura 5.10 Conductividad eléctrica del 6MeOAzB

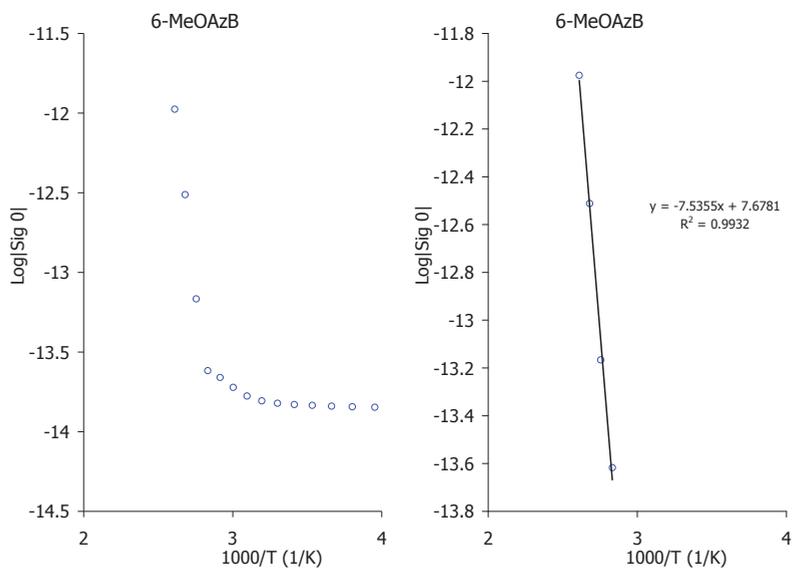


Figura 5.11 Ajuste de la conductividad eléctrica del 6MeOAzB

Tabla 5.6 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad, calculada a la frecuencia más baja del 6-MeOAzB

| 6MeOAzB | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | R ² |
|----------|-----------|-----------------------|-------------|----------------|
| σ | -7.5 | 7.7 | 144.3 | 0.993 |

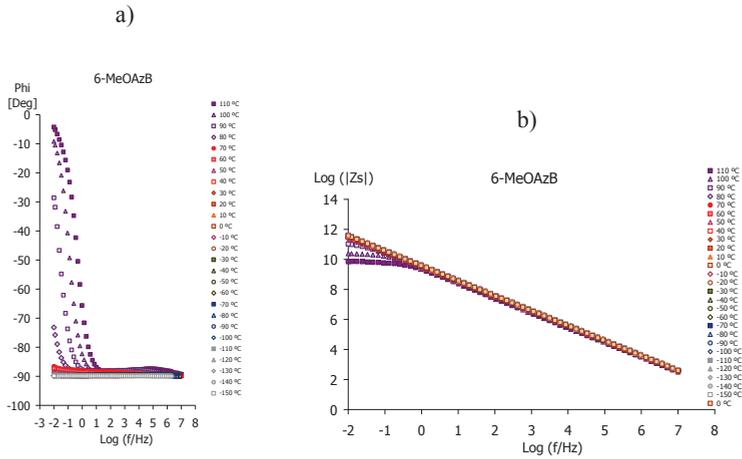


Figura 5.12 a) ángulo de desfase ϕ y b) diagrama de Bode del 6MeOAzB

Como se puede ver en la Figura 5.12 el ángulo de desfase (ϕ) no tiende a 0 a altas frecuencias y en el diagrama de Bode no aparece ningún plato o zona constante a altas frecuencias, por lo que en este homopolímero no se puede determinar la conductividad protónica.

5.3. Respuesta dieléctrica del Homopolímero 10-MeOAzB

Para estudiar el espectro de relajaciones dieléctricas del homopolímero poli [10-(4-metoxi-azobenceno-4'oxi)decil metacrilato] 10-MeOAzB, cuya estructura molecular se representa en la Figura 5.13 se ha obtenido y analizado el espectro de relajaciones dieléctricas a diferentes temperaturas, y en diferentes condiciones de medida, es decir:

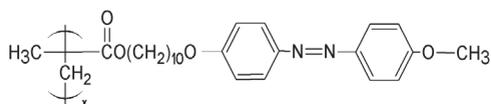


Figura 5.13 Estructura química del 10-MeOAzB

10-MeOAzB medido sin Teflon® entre 123 a 383 K y T-10-MeOAzB medido con Teflon® entre 123 a 413 K ambos en escalones isotermos de 10 K. La Figura 5.14 muestra el espectro dieléctrico en términos $\tan\delta$ en el rango de frecuencia de 10^{-2} a 10^7 Hz, para las distintas isotermas. En dicha representación se pueden observar las relajaciones

γ , β_I , β_{II} , α y ρ en un orden creciente de temperatura, asociadas a los movimientos de la cadena principal o las cadenas laterales típicas de los metacrilatos en forma de peine (*comb-shaped poly(methacrylates)*) [23]–[26].

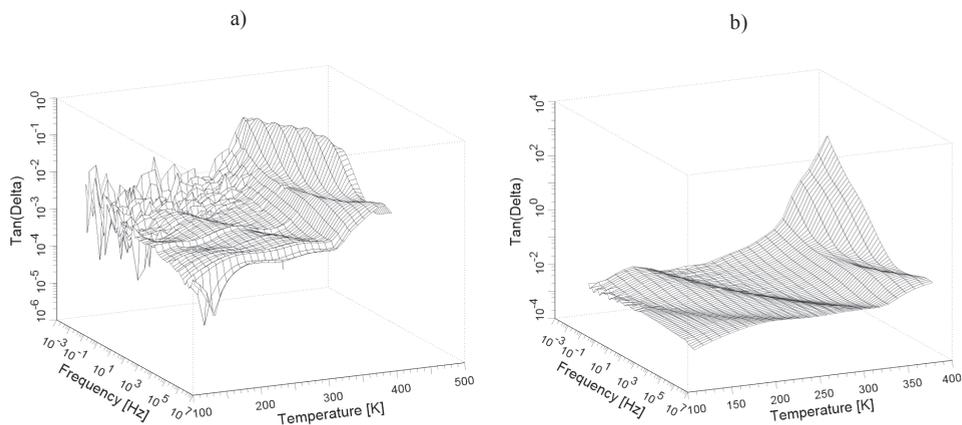


Figura 5.14 Imagen 3D del espectro de relajación es dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para el 10-MeOAzB; a) con Teflon® b) sin Teflon®

Las Figuras 5.15 y 5.16 muestran, en función de la frecuencia, la respuesta del 10-MeOAzB a bajas y altas temperaturas, en términos de la parte real (ϵ') e imaginaria

(ϵ'') de la permitividad dieléctrica compleja así como la parte imaginaria del módulo (M'').

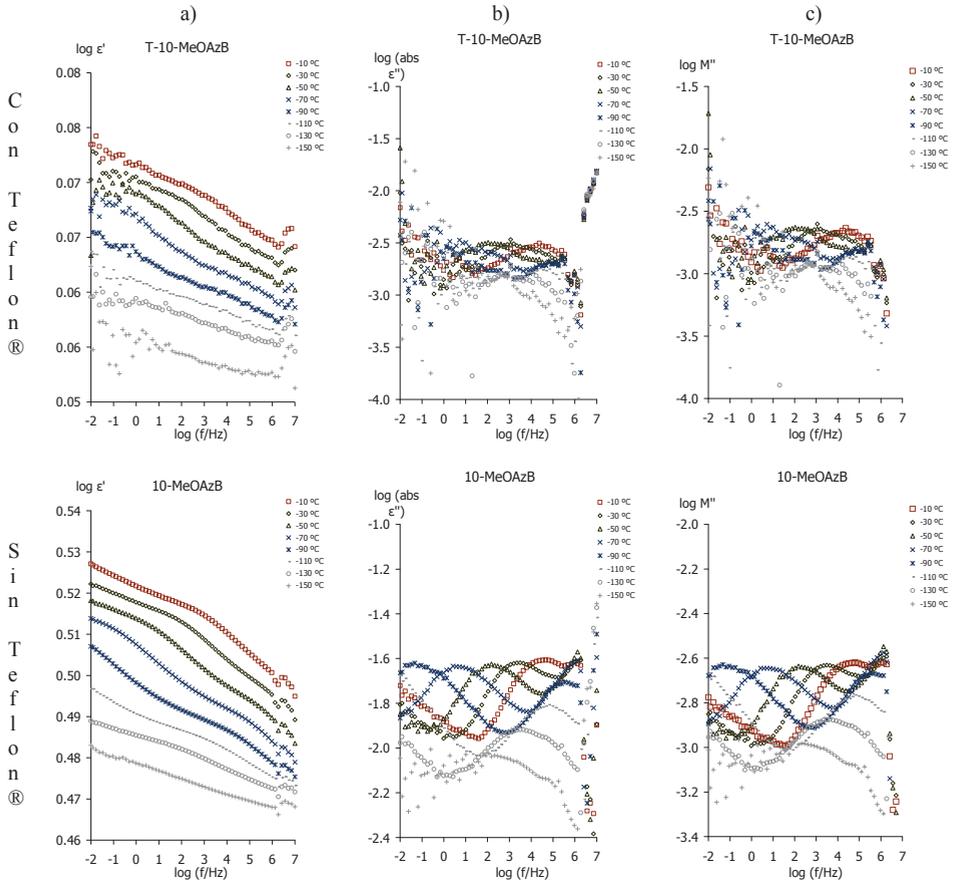


Figura 5.15 Dependencia de la frecuencia a bajas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del 10-MeOAzB

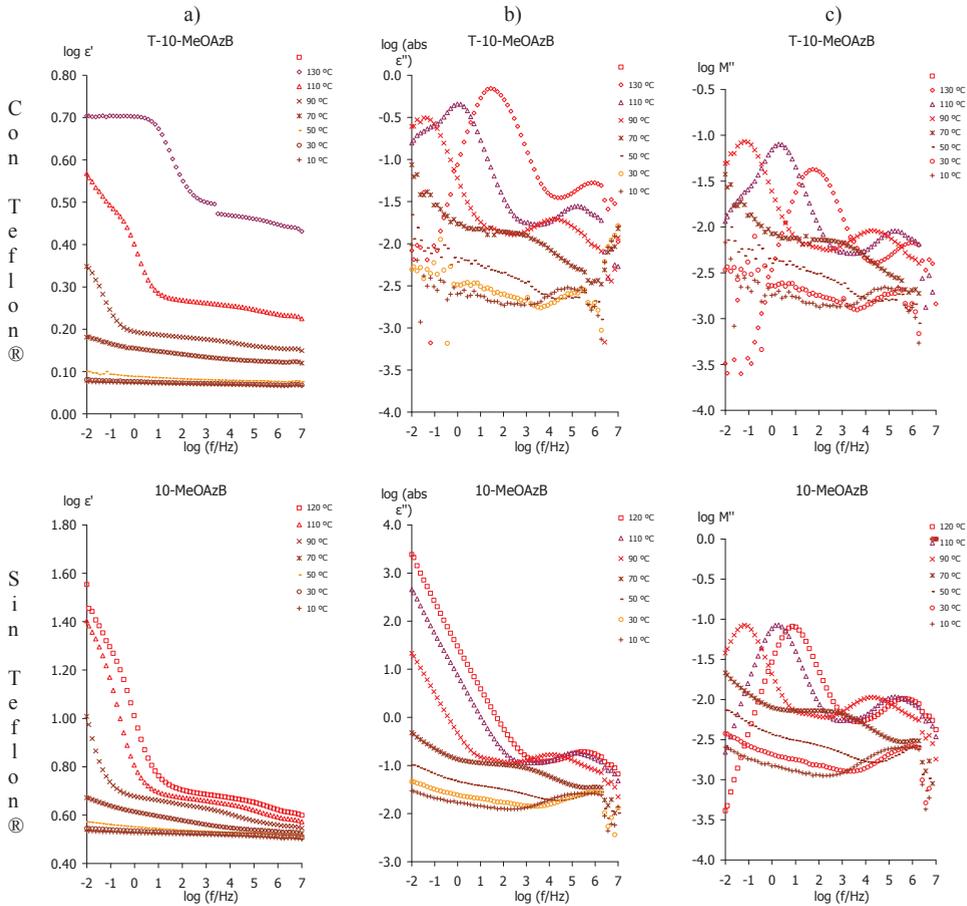


Figura 5.16 Dependencia de la frecuencia a altas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del 10-MeOAzB

En la Figura 5.17 se representa el espectro de relajaciones dieléctricas en términos de la tangente de pérdidas $\tan\delta$, el factor de pérdidas dieléctricas (ϵ'') y la parte imaginaria del Módulo (M'') en función de la frecuencia. En dicho espectro se observan las relajaciones γ , β_I , β_{II} , α y ρ , las cuales se activan sucesivamente a medida que aumenta la temperatura.

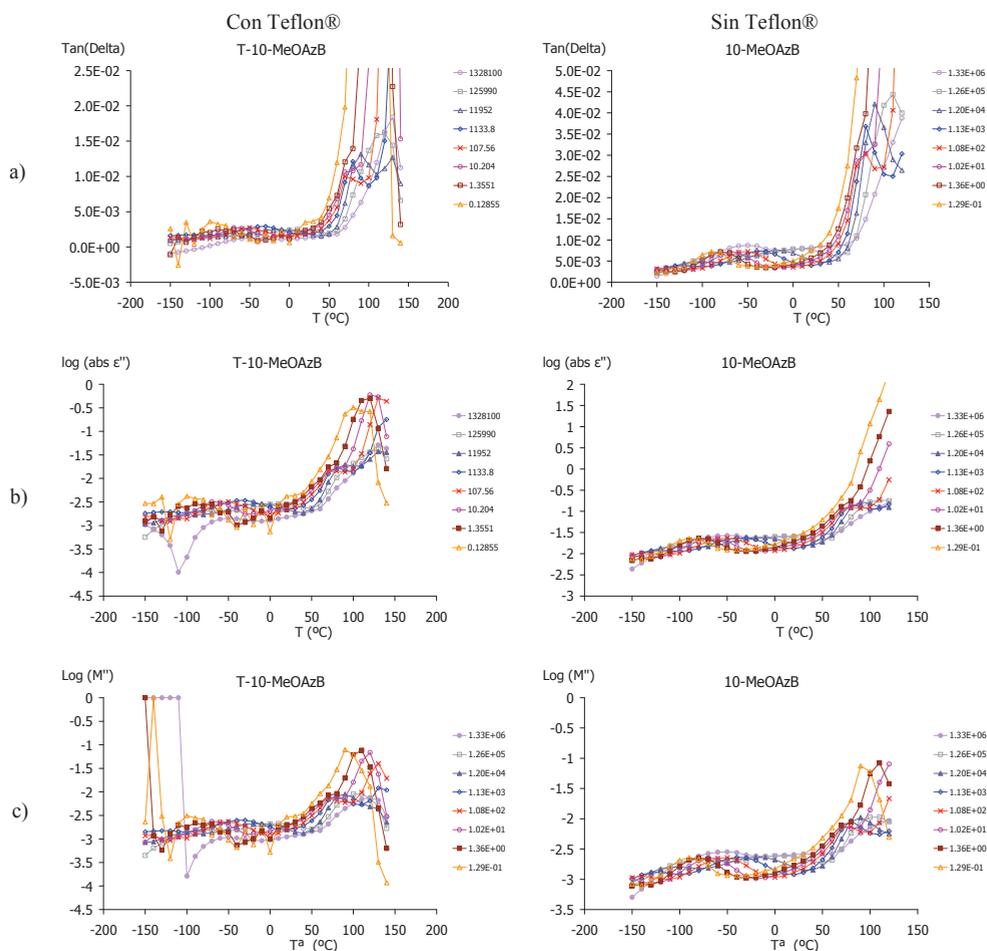


Figura 5.17 Curvas isócronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del 10-MeOAzB

La Figura 5.18 muestra los mapas de Arrhenius [17] en el que se han representado todas las relajaciones a baja o altas temperaturas. El mapa de Arrhenius [17] representa la relación de los tiempos de relajación de cada una de las relajaciones en función de la temperatura. A temperaturas más bajas se observa la relajación dieléctrica γ . Asimismo, a temperaturas más altas se observan tres relajaciones β_I , β_{II} , α y ρ .

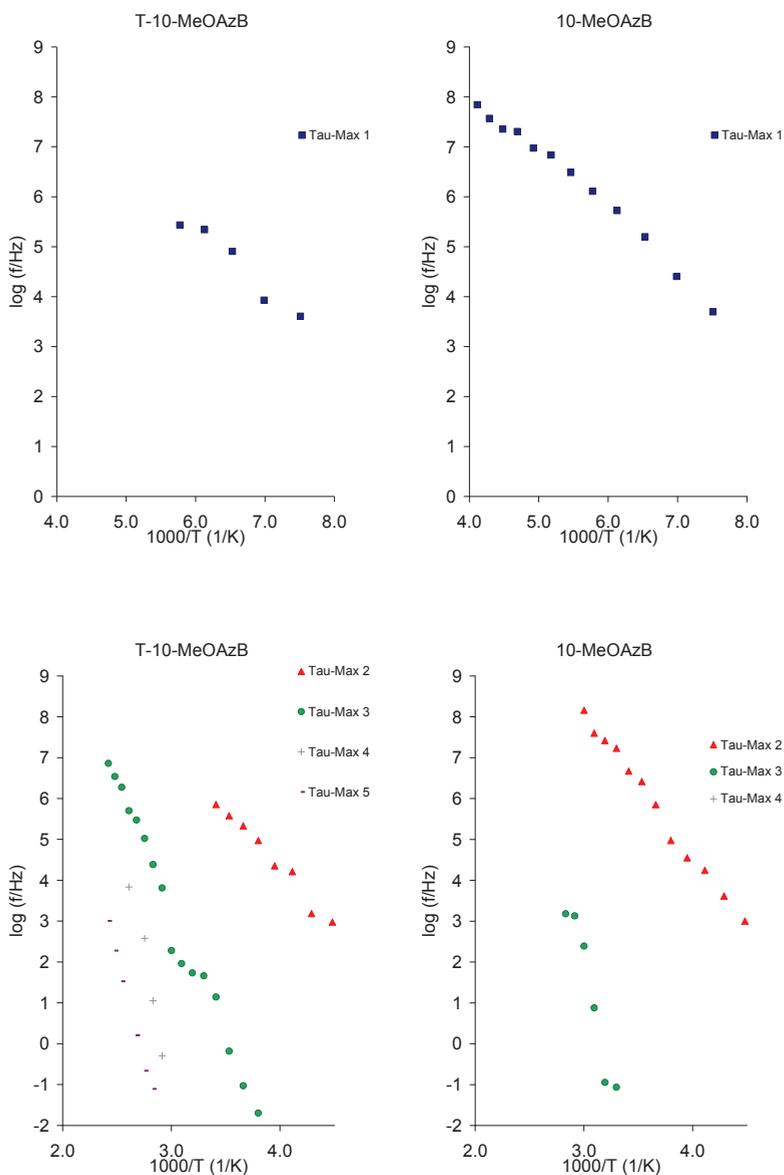


Figura 5.18 Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas para el 10-MeOAzB

Los valores calculados para la energía de activación aparente E_a frente a la temperatura para cada una de las relajaciones γ , β_I , β_{II} , α y ρ se muestran en las Tablas 5.7 y 5.8.

Tabla 5.7 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el polímero T-10-MeOAzB

| T-10-MeOAzB | PENDIENTE | Ordenada en el origen | E_a (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R^2 |
|--------------|-----------|-----------------------|----------------|---------------|-------|
| γ | -1.2 | 12.4 | 22.6 | 125.3 | 0.945 |
| β_I | -2.8 | 15.6 | 54.2 | 224.4 | 0.993 |
| β_{II} | -6.3 | 22.2 | 121.0 | 329.7 | 0.983 |
| α | -17.9 | 51.1 | 341.8 | 370.8 | 0.926 |
| ρ | -10.8 | 29.0 | 206.2 | 413.8 | 0.991 |

Tabla 5.8 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el polímero 10-MeOAzB

| 10-MeOAzB | PENDIENTE | Ordenada en el origen | E_a (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R^2 |
|-----------|-----------|-----------------------|----------------|---------------|-------|
| γ | -1.2 | 13.2 | 23.8 | 122.3 | 0.984 |
| β_I | -3.5 | 18.6 | 67.1 | 224.4 | 0.998 |
| α | -10.2 | 32.4 | 194.9 | 346.3 | 0.964 |

Con el fin de analizar el origen intra o intermolecular de las relajaciones γ , β_I , β_{II} , α y ρ , se ha aplicado la ecuación de Eyring [18].

Los valores de calculados para la energía de activación aparente E_a frente a la temperatura para cada una de las relajaciones γ , β_I , β_{II} , α y ρ se representan en la Figura 5.19 donde, como era de esperar, los valores correspondientes a las γ y β_I , se sitúan cerca de la línea de $\Delta S = 0$, debido a su origen intramolecular. Por el contrario, la mayoría de los puntos correspondientes a las relajaciones β_{II} , α y ρ se desvían en gran medida de la línea recta, indicando el papel de las interacciones intermoleculares del movimiento molecular que da origen a estas relajaciones.

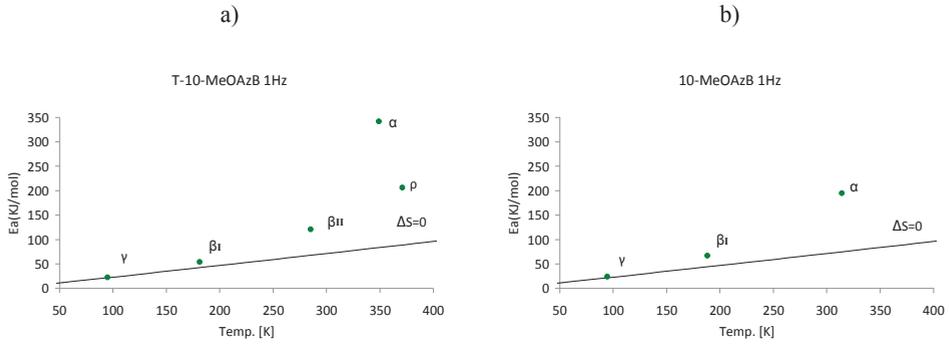


Figura 5.19 Representación del modelo de Eyring del 10MeOAzB

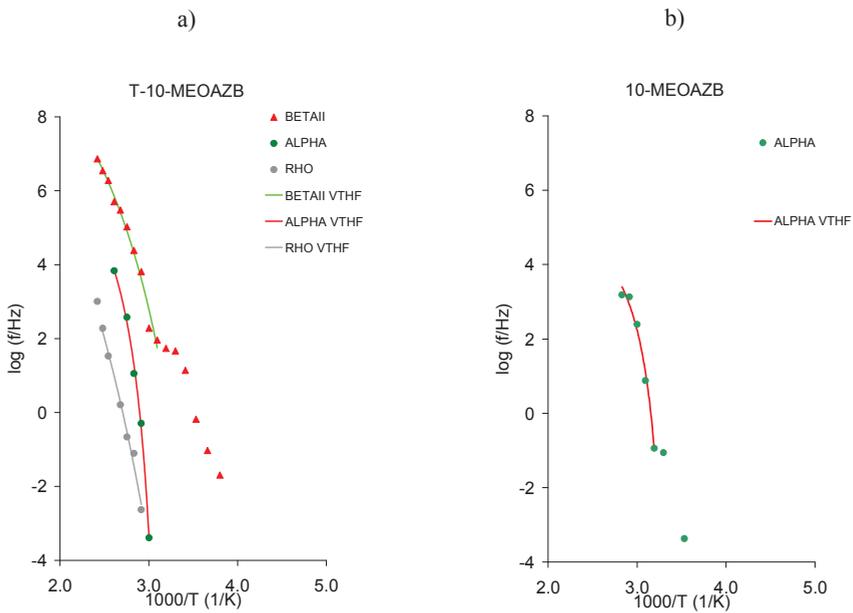


Figura 5.20 Ajuste de la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del 10MeOAzB

En la Figura 5.20 se muestran las relajaciones ajustadas a la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse [19]–[22], en las Tablas 5.9 y 5.10 se muestran los resultados de estos ajustes.

Tabla 5.9 Parámetros de VFTH para el T-10MeOAzB

| Tg(K) | Relajación | τ_0 | D0 | Tv(K) | Φ_g/B | $\alpha_f \times 10^4 (K^{-1})$ | R ² |
|-------|--------------|----------|----------|----------|------------|---------------------------------|----------------|
| | β_{II} | 11.930 | 8.909 | 234.131 | 0.024 | 4.794 | 0.982 |
| | | ± 1.700 | ± 5.192 | ± 27.386 | | | |
| 354.5 | α | 7.984 | 2.462 | 304.465 | 0.067 | 13.339 | 0.994 |
| | | ± 1.001 | ± 0.709 | ± 5.224 | | | |
| | ρ | 12.602 | 22.249 | 209.188 | 0.011 | 2.149 | 0.982 |
| | | ± 7.018 | ± 34.107 | ± 87.391 | | | |

Tabla 5.10 Parámetros de VFTH para el 10MeOAzB

| Tg(K) | Relajación | τ_0 | D0 | Tv(K) | Φ_g/B | $\alpha_f \times 10^4 (K^{-1})$ | R ² |
|-------|------------|----------|---------|---------|------------|---------------------------------|----------------|
| 339.9 | α | 5.942 | 1.279 | 289.921 | 0.135 | 26.973 | 0.973 |
| | | ± 1.353 | ± 0.823 | ± 9.457 | | | |

Asimismo, se ha estudiado la conductividad de estos copolímeros en función de la temperatura. En la Figura 5.21 se puede observar la conductividad a distintas temperaturas para cada uno de los copolímeros estudiados. Solamente cuando las medidas se han realizado sin Teflon® se observa que los valores de la conductividad a altas temperaturas sufren un cambio brusco en la pendiente. Si se consideran los valores de la conductividad a la frecuencia más baja analizada y estos se representan en función de la temperatura, se observa que el proceso de activación responde a un modelo de Arrhenius [17], Figura 5.22. Por lo tanto, a partir de la pendiente de la recta se obtiene la energía de activación. Los valores de este ajuste se muestran en la Tabla 5.11

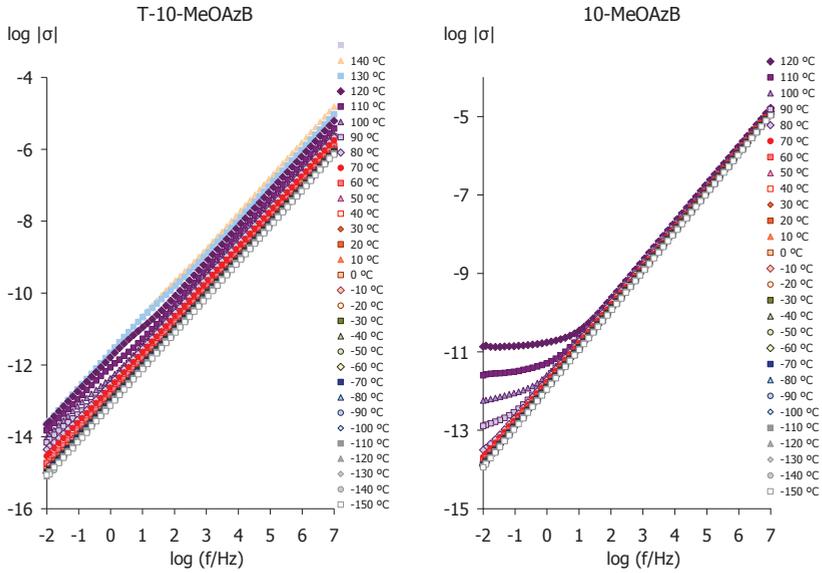


Figura 5.21 Conductividad eléctrica del 10MeOAzB

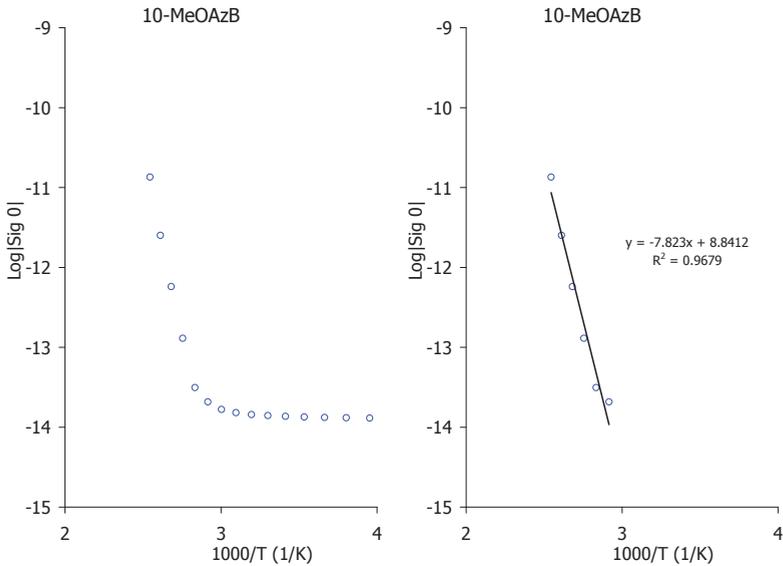


Figura 5.22 Ajuste de la conductividad del 10MeOAzB

Tabla 5.11 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad, calculada a la frecuencia más baja

| 10-MeOAzB | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | R ² |
|-----------|-----------|-----------------------|-------------|----------------|
| σ | -7.8 | 8.8 | 149.8 | 0.968 |

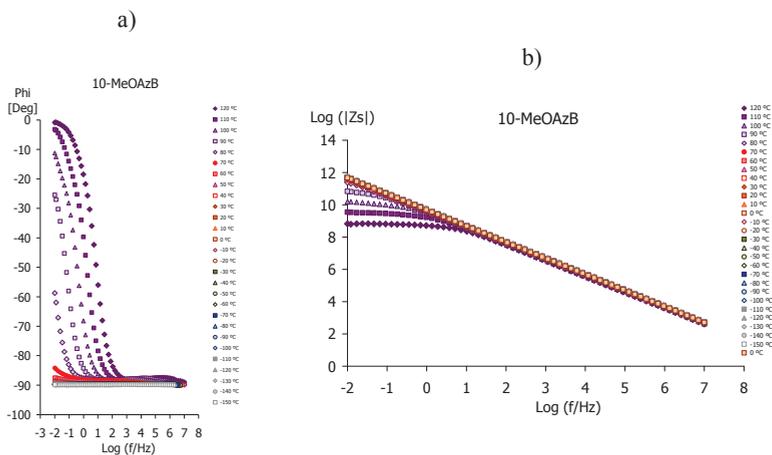


Figura 5.23 a) ángulo de desfase ϕ y b) diagrama de Bode del 10MeOAzB

Como se puede ver en la Figura 5.23, el ángulo de desfase (ϕ) no tiende a 0 a altas frecuencias y en el diagrama de Bode no aparece ningún plato o zona constante a altas frecuencias, por lo que en este homopolímero no se puede determinar la conductividad protónica.

5.4. Respuesta dieléctrica del Homopolímero PAMPS

Para estudiar el espectro de relajaciones dieléctricas del homopolímero poli ácido 2-acrilamido- 2-metil-1- propanosulfónico 2-acrilamido, PAMPS, cuya estructura molecular se representa en la Figura 5.24 se ha obtenido y analizado el espectro de relajaciones dieléctricas a diferentes temperaturas, y en diferentes condiciones de medida, es

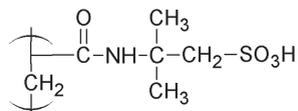


Figura 5.24 Estructura química del PAMPS

decir: PAMPS medido sin Teflon® y T-PAMPS medido con Teflon®, ambos analizados entre 123 a 423 K en escalones isoterms de 10 K, en el rango de frecuencia de $5 \cdot 10^{-1}$ a 10^7 Hz. La Figura 5.25 muestra el espectro dieléctrico 3D en términos $\tan\delta$, para las distintas isoterms. En dicha representación se pueden observar las relajaciones γ , β_I , β_{II} , α y ρ en un orden creciente de temperatura, asociadas a los movimientos de la cadena principal o las cadenas laterales.

En dicha representación se pueden observar las relajaciones γ , β_I , β_{II} , α y ρ en un orden creciente de temperatura, asociadas a los movimientos de la cadena principal o las cadenas laterales.

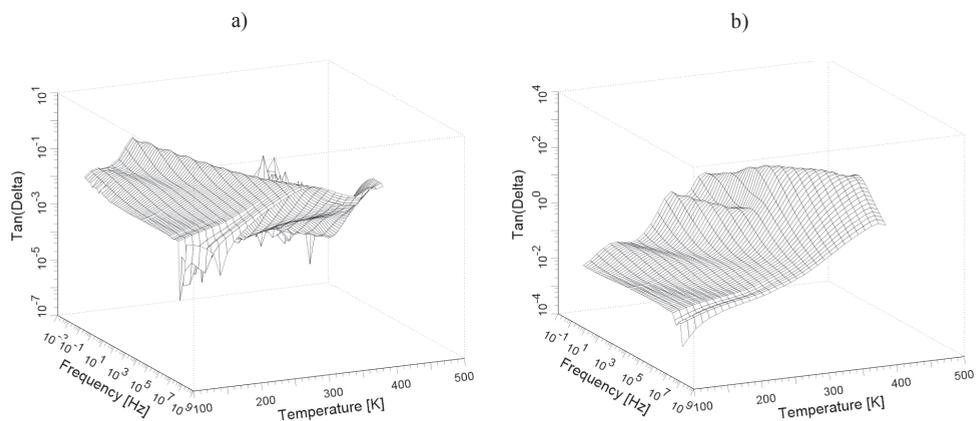


Figura 5.25 Imagen 3D del espectro de relajación es dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para el PAMPS; a) con Teflon® b) sin Teflon®

Las Figuras 5.26 y 5.27 muestran, en función de la frecuencia, la respuesta del AMPS con y sin Teflon®, a bajas y altas temperaturas, en términos de la parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la permitividad dieléctrica compleja así como la parte imaginaria del módulo (M'').

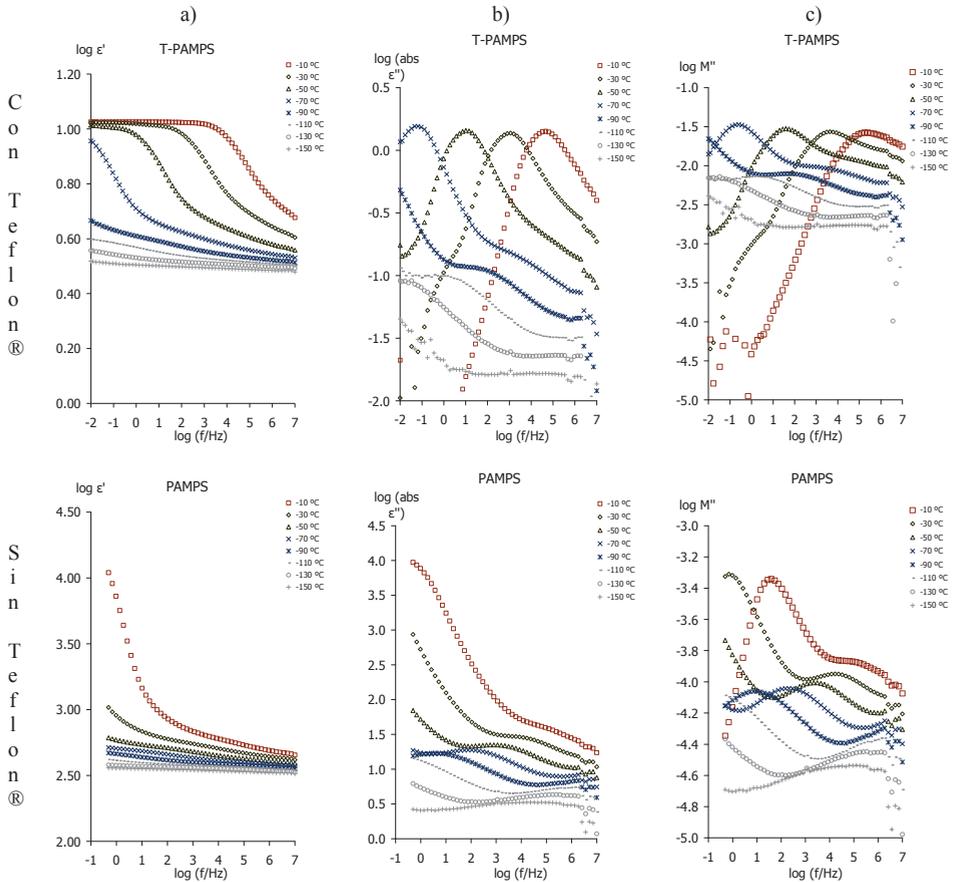


Figura 5.26 Dependencia de la frecuencia a bajas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PAMPS

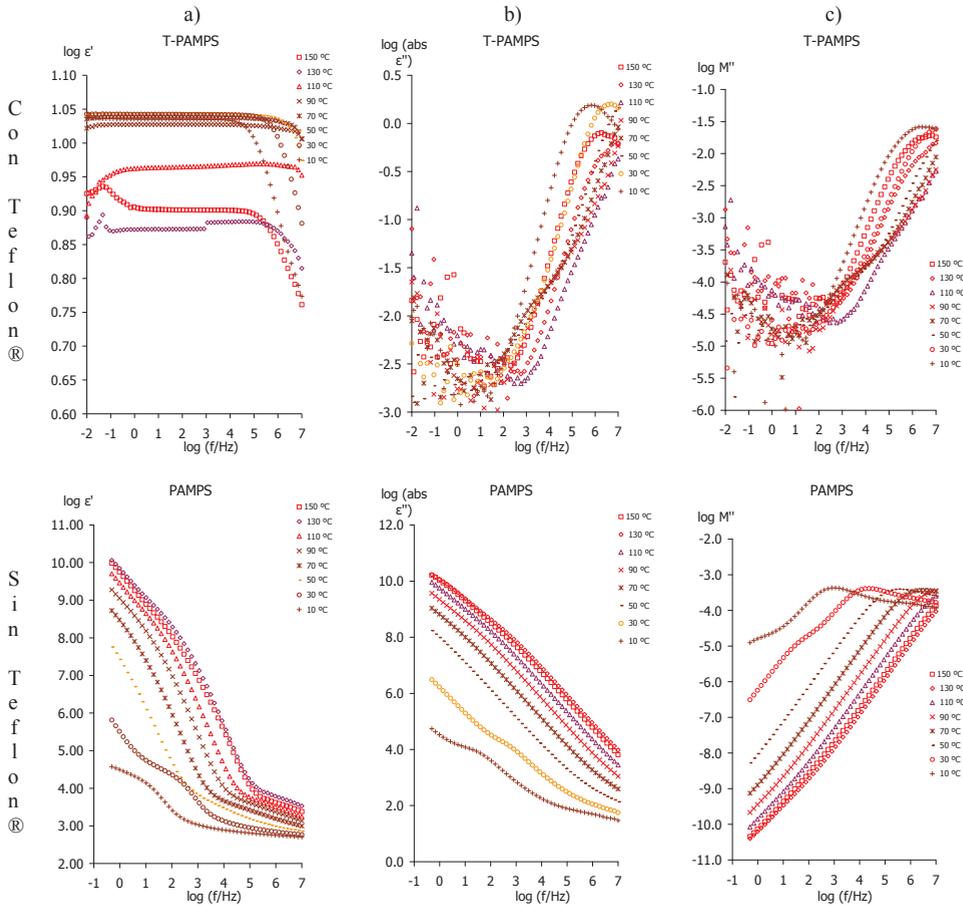


Figura 5.27 Dependencia de la frecuencia a altas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PAMPS

En la Figura 5.28 se representa el espectro de relajaciones dieléctricas en términos de la tangente de pérdidas $\tan\delta$, el factor de pérdidas dieléctricas (ϵ'') y la parte imaginaria del Módulo (M'') en función de la frecuencia. En dicho espectro se observan las relajaciones γ , β , α y ρ , las cuales se activan sucesivamente a medida que aumenta la temperatura.

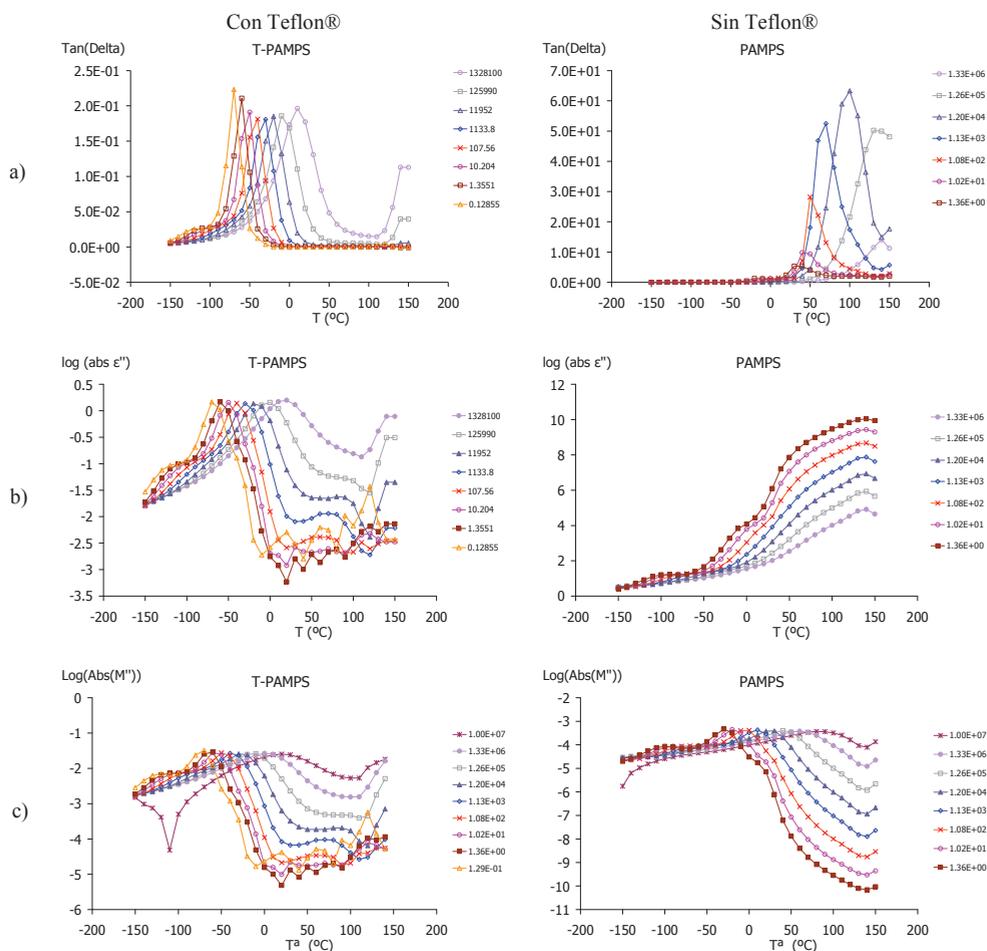


Figura 5.28 Curvas isócronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PAMPS

La Figura 5.29 muestra los mapas de Arrhenius [17] en el que se han representado todas las relajaciones a baja o altas temperaturas. El mapa de Arrhenius [17] representa la relación de los tiempos de relajación de cada una de las relajaciones en función de la temperatura. A temperaturas más bajas se observa la relajación dieléctrica γ . Asimismo, a temperaturas más altas se observan las relajaciones β_I , β_{II} , α y ρ .

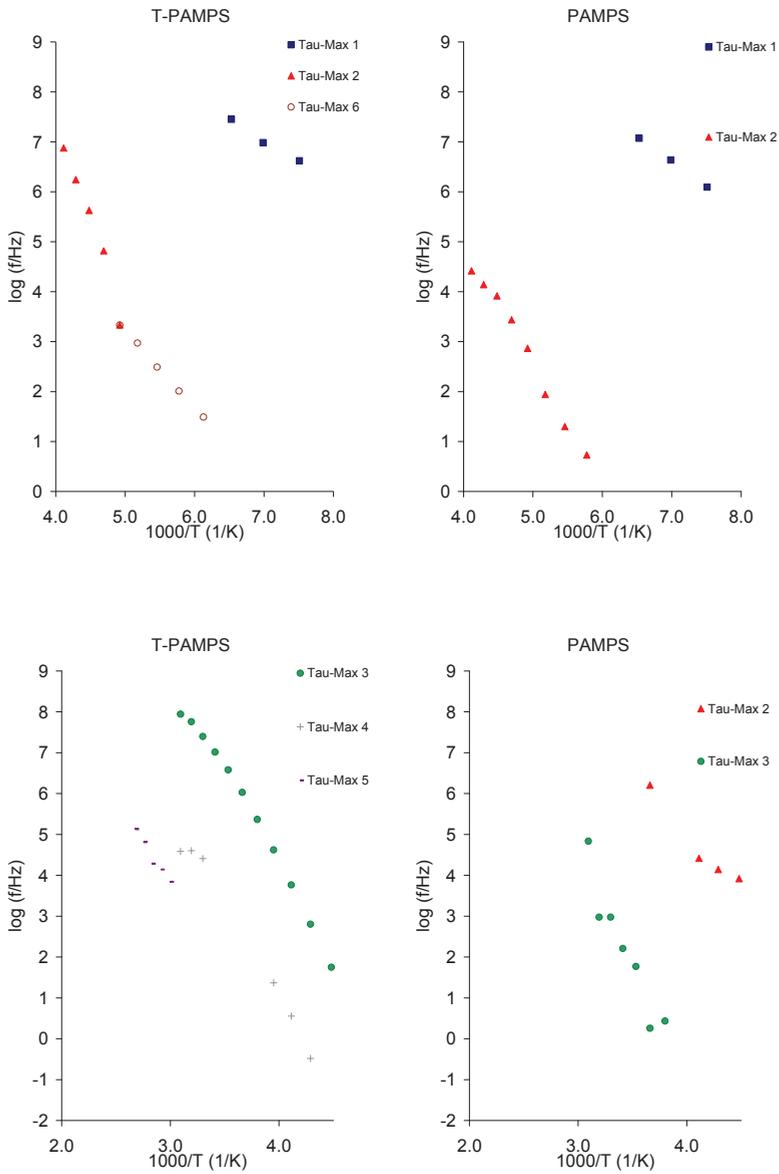


Figura 5.29 Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas para el PAMPS

Los valores calculados para la energía de activación aparente E_a frente a la temperatura para cada una de las relajaciones γ , β_I , β_{II} , α y ρ se muestran en las Tablas 5.12 y 5.13.

Tabla 5.12 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el polímero T- PAMPS

| T-PAMPS | PENDIENTE | Ordenada en el origen | E_a (kJ/mol) | T_{max} 1kHz (K) | R^2 |
|--------------|-----------|-----------------------|----------------|--------------------|-------|
| γ | -1.1 | 14.6 | 20.9 | 93.9 | 0.971 |
| β_I | -4.0 | 23.4 | 76.9 | 196.7 | 0.979 |
| β_{II} | -4.9 | 23.6 | 93.4 | 236.7 | 0.995 |
| α | -4.7 | 19.5 | 89.3 | 282.7 | 0.988 |
| ρ | -4.0 | 15.8 | 77.0 | 313.0 | 0.963 |

Tabla 5.13 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el polímero PAMPS

| PAMPS | PENDIENTE | Ordenada en el origen | E_a (kJ/mol) | T_{max} 1kHz (K) | R^2 |
|-----------|-----------|-----------------------|----------------|--------------------|-------|
| γ | -1.2 | 15.2 | 23.5 | 100.8 | 0.982 |
| β_I | -2.5 | 15.1 | 48.1 | 207.6 | 0.986 |
| α | -6.0 | 22.7 | 114.6 | 303.5 | 0.910 |

Con el fin de analizar el origen intra o intermolecular de las relajaciones γ , β_I , β_{II} , α y ρ , se ha aplicado la ecuación de Eyring [18].

Los valores de calculados para la energía de activación aparente E_a frente a la temperatura para cada una de las relajaciones γ , β_I , β_{II} , α y ρ se representan en la Figura 5.30 donde, como era de esperar, los valores correspondientes a las γ y β_I , se sitúan cerca de la línea de $\Delta S = 0$, debido a su origen intramolecular. Por el contrario, la mayoría de los puntos correspondientes a las relajaciones β_{II} , α y ρ se desvían en gran medida de la línea recta, indicando el papel de las interacciones intermoleculares del movimiento molecular que da origen a estas relajaciones.

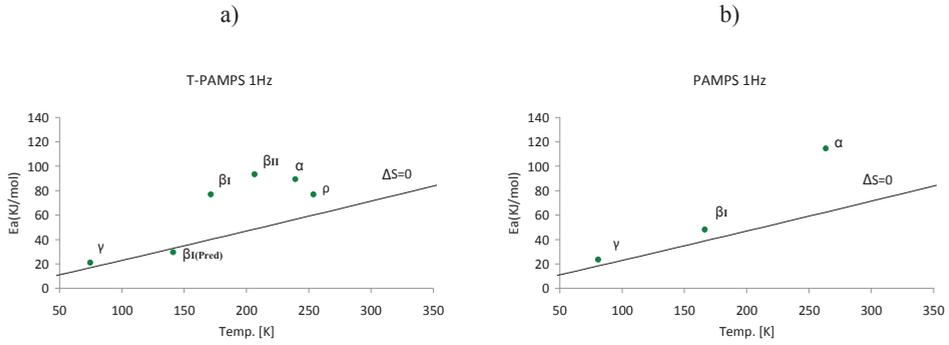


Figura 5.30 Representación del modelo de Eyring del PAMPS

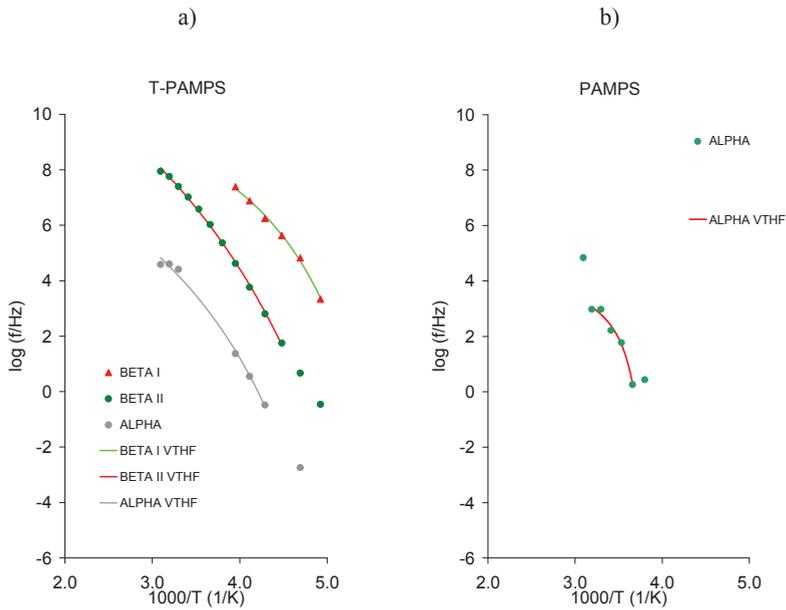


Figura 5.31 Ajuste de la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del PAMPS

En la Figura 5.31 se muestran las relajaciones ajustadas a la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse [19]–[22], en las Tablas 5.14 y 5.15 se muestran los resultados de estos ajustes.

Tabla 5.14 Parámetros de VFTH para el T-PAMPS

| Tg(K) | Relajación | τ_0 | D0 | Tv(K) | Φ_g/B | $\alpha_f \times 10^4 (K^{-1})$ | R ² |
|-------|--------------|----------|---------|----------|------------|---------------------------------|----------------|
| 204.9 | β_I | 11.131 | 5.560 | 154.927 | 0.058 | 11.609 | 0.995 |
| | | ± 0.828 | ± 1.991 | ± 9.371 | | | |
| 178.0 | β_{II} | 14.150 | 21.339 | 128.029 | 0.018 | 3.660 | 0.999 |
| | | ± 0.511 | ± 3.696 | ± 7.383 | | | |
| 201.2 | α | 9.701 | 12.777 | 151.199 | 0.026 | 5.176 | 0.992 |
| | | ± 1.806 | ± 9.129 | ± 29.062 | | | |

Tabla 5.15 Parámetros de VFTH para el PAMPS

| Tg(K) | Relajación | τ_0 | D0 | Tv(K) | Φ_g/B | $\alpha_f \times 10^4 (K^{-1})$ | R ² |
|-------|------------|----------|---------|---------|------------|---------------------------------|----------------|
| 305.2 | α | 4.295 | 0.654 | 255.168 | 0.300 | 59.916 | 0.969 |
| | | ± 0.699 | ± 0.402 | ± 7.223 | | | |

Asimismo, se ha estudiado la conductividad de estos copolímeros en función de la temperatura. En la Figura 5.32 se puede observar la conductividad a distintas temperaturas para cada uno de los copolímeros estudiados. Solamente cuando las medidas se han realizado sin Teflon® se observa que los valores de la conductividad a altas temperaturas sufren un cambio brusco en la pendiente. Si se consideran los valores de la conductividad a la frecuencia más baja analizada y estos se representan en función de la temperatura se observa que el proceso de activación responde a un modelo de Arrhenius [17]. Figura 5.33. Por tanto, a partir de la pendiente de la recta se obtiene la energía de activación. Los valores de este ajuste se muestran en la Tabla 5.16

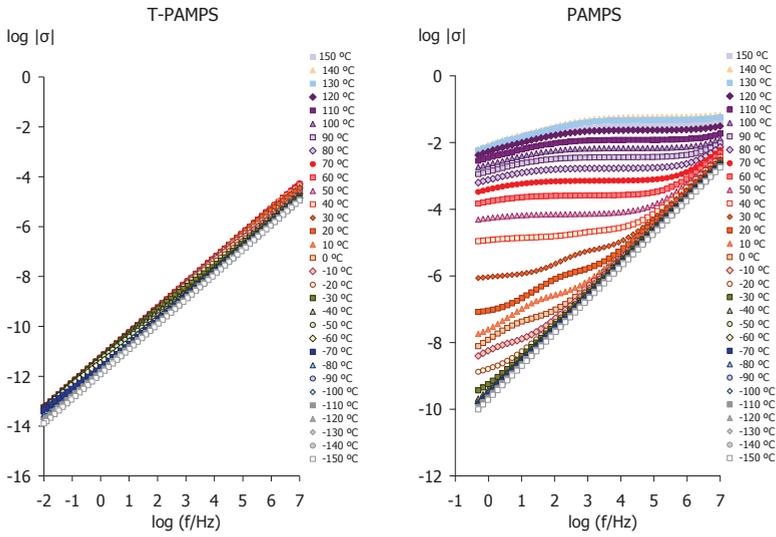


Figura 5.32 Conductividad eléctrica del PAMPS

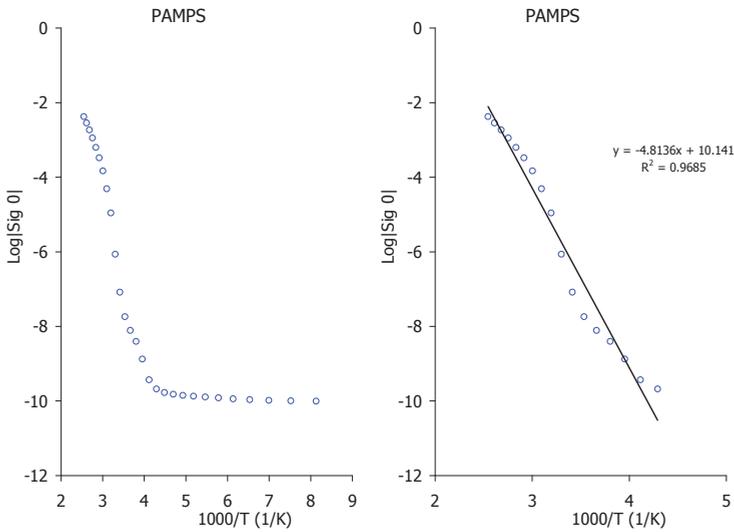


Figura 5.33 Ajuste de la conductividad eléctrica del PAMPS

Tabla 5.16 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad, calculada a la frecuencia más baja del PAMPS

| PAMPS | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | R ² |
|----------|-----------|-----------------------|-------------|----------------|
| σ | -4.8 | 10.1 | 92.2 | 0.968 |

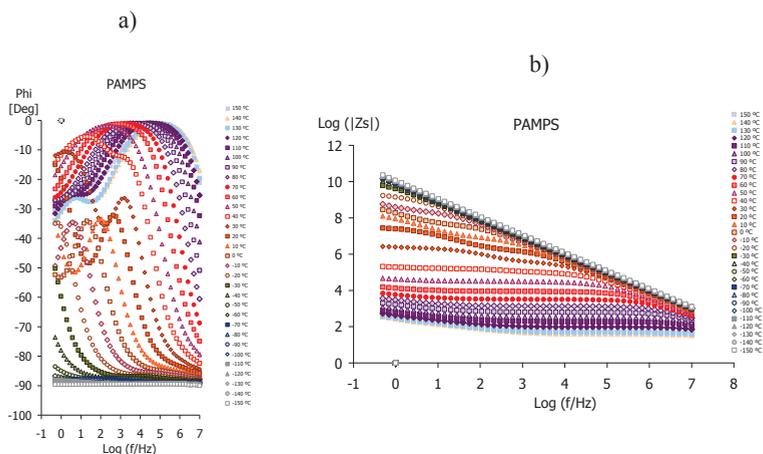


Figura 5.34 a) ángulo de desfase ϕ y b) diagrama de Bode del PAMPS

En la Figura 5.34 se puede observar que en este copolímero es posible determinar la conductividad protónica, porque el ángulo de desfase (ϕ) tiende a 0 a altas frecuencias y en el diagrama de Bode, aparece un plato o zona constante a altas frecuencias. En este caso, el PAMPS posee agua retenida en su interior debido a la humedad ambiental relativa, (aproximadamente 35%) [27].

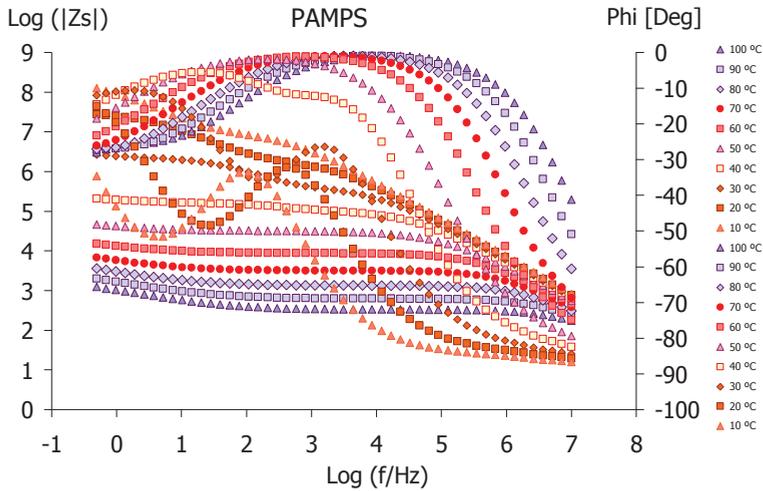


Figura 5.35 Diagrama de Bode y ángulo de fase del PAMPS

En la Figura 5.35 se muestran el ángulo de fase y el diagrama de Bode para temperaturas positivas en la misma gráfica, donde se puede ver que a temperaturas más altas, el ángulo de fase se acerca más a 0° . En el diagrama de Bode se ve claramente un plato a media/altas frecuencias que coincide con el menor ángulo de fase. Estos valores de impedancia $|Z_s|$ se toman como valor de R_0 para las respectivas temperaturas, así pues, con el espesor de la muestra que es 0.716 mm se calcula la conductividad protónica para cada temperatura.

En la Figura 5.36 se puede ver la evolución del valor de R_0 y de la conductividad protónica del PAMPS y del mismo modo, en la Tabla 5.17 se muestran los datos de R_0 y conductividad protónica calculados para las distintas temperaturas.

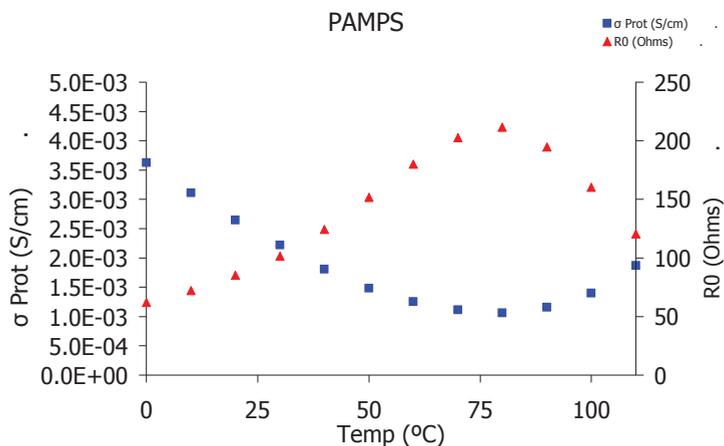


Figura 5.36 Evolución de la conductividad protónica y R_0 con la temperatura del PAMPS

Tabla 5.17 Parámetros de cálculo y resultados de la conductividad protónica

| | | |
|-----------------------------|-------------------|----------------------|
| Espesor de la muestra: (mm) | | 0.7163 |
| Diámetro: (mm) | | 20 |
| PAMPS | Frecuencia: (log) | 6.85 |
| T (K) | R_0 (Ohms) | σ Prot (S/cm) |
| 283 | 72.31 | 0.0031 |
| 293 | 85.12 | 0.0026 |
| 303 | 101.42 | 0.0022 |
| 313 | 124.42 | 0.0018 |
| 323 | 151.82 | 0.0015 |
| 333 | 179.94 | 0.0013 |
| 343 | 202.70 | 0.0011 |
| 353 | 211.36 | 0.0011 |
| 363 | 194.62 | 0.0012 |
| 373 | 160.46 | 0.0014 |

5.5. Respuesta dieléctrica del Copolímero 6- MeOAzB/AMPS 33/67

Para estudiar el espectro de relajaciones dieléctricas del copolímero poli ácido poli [6-(4-metoxi-azobenceno-4'oxi) hexil metacrilato] y poli ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico 2-acrilamido,

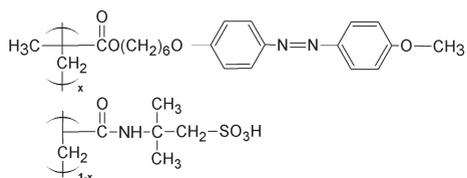


Figura 5.37 Estructura química del T-6MeOAzB/AMPS 33/67

cuya estructura molecular se representa en la Figura 5.37 se ha obtenido y analizado el espectro de relajaciones dieléctricas a diferentes temperaturas, y en diferentes condiciones de medida, es decir: **6-MeOAzB/AMPS** medido sin Teflon® entre 273 a 393 K en incrementos de 5 K, y **T-6-MeOAzB/AMPS** medido con Teflon®, entre 123 a 423 K en escalones isoterms

de 10 K, ambos analizados en el rango de frecuencia de $5 \cdot 10^{-1}$ a 10^7 Hz. La Figura 5.38 muestra el espectro dieléctrico 3D en términos $\tan\delta$, para las distintas isoterms. En dicha representación se pueden observar las relajaciones γ , β_I , β_{II} , α y ρ en un orden creciente de temperatura, asociadas a los movimientos de la cadena principal o las cadenas laterales.

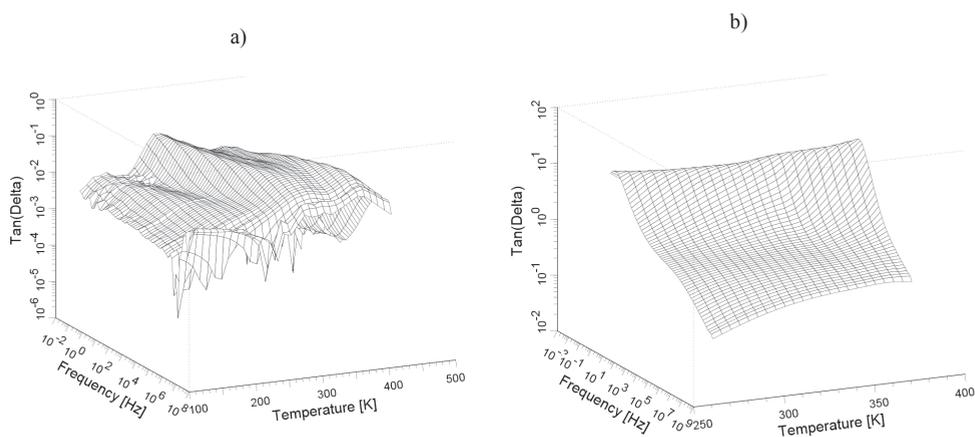


Figura 5.38 Imagen 3D del espectro de relajación es dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para el T-6MeOAzB/AMPS 33/67; 0 a) con Teflon® b) sin Teflon®

Las Figuras 5.39 y 5.40 muestran, en función de la frecuencia, la respuesta del 6MeOAZB/AMPS 33/67 con y sin Teflon® a bajas y altas temperaturas, en términos de la parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la permitividad dieléctrica compleja así como la parte imaginaria del módulo (M'').

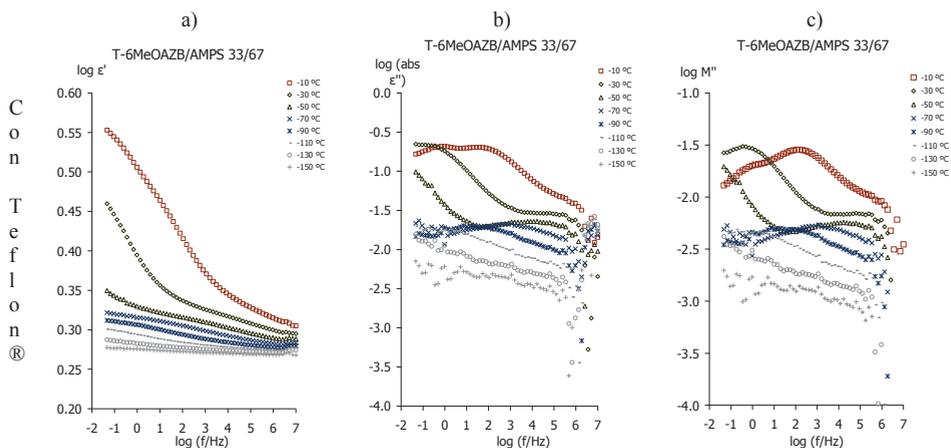


Figura 5.39 Dependencia de la frecuencia a bajas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del T-6MeOAZB/AMPS 33/67

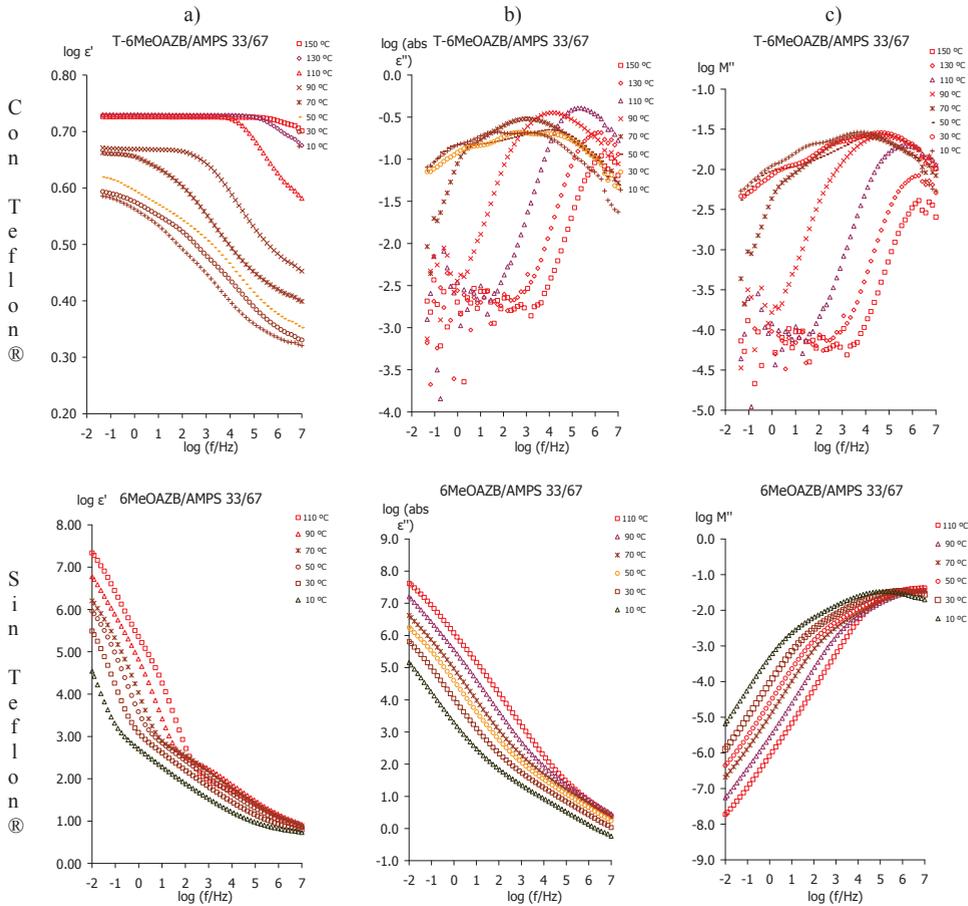


Figura 5.40 Dependencia de la frecuencia a altas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del T-6MeOAZB/AMPS 33/67

En la Figura 5.41 se representa el espectro de relajaciones dieléctricas en términos de la tangente de pérdidas $\tan\delta$, el factor de pérdidas dieléctricas (ϵ'') y la parte imaginaria del Módulo (M'') en función de la frecuencia. En dicho espectro se observan las relajaciones γ , β , α y ρ las cuales se activan sucesivamente a medida que aumenta la temperatura.

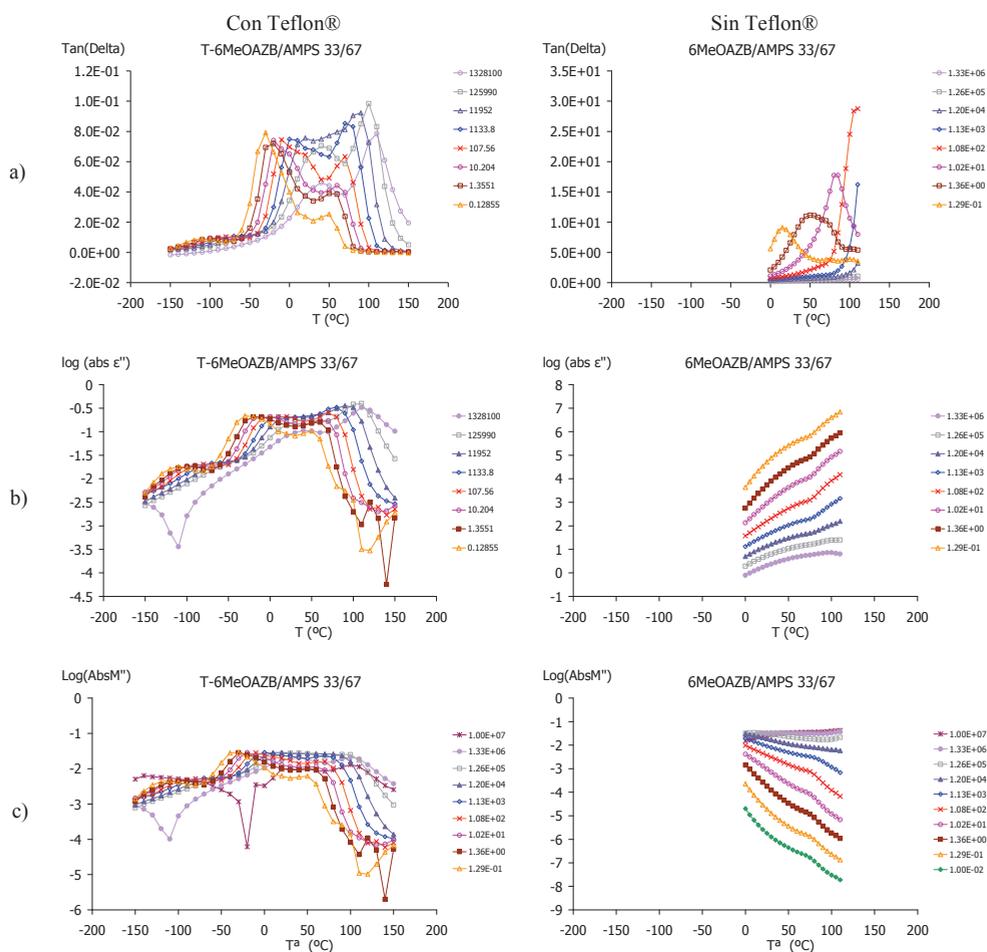


Figura 5.41 Curvas isócronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del 6MeOAZB/AMPS 33/67

La Figura 5.42 muestra los mapas de Arrhenius [17] en el que se han representado todas las relajaciones a baja o altas temperaturas. El mapa de Arrhenius [17] representa la relación de los tiempos de relajación de cada una de las relajaciones en función de la temperatura. A temperaturas más bajas se observa la relajación dieléctrica γ . Asimismo, a temperaturas más altas se observan tres relajaciones β_I , β_{II} y α .

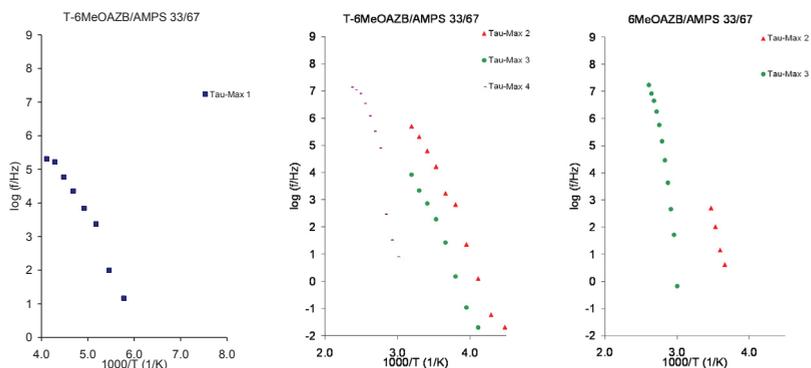


Figura 5.42 Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas para el T-6MeOAzB/AMPS 33/67.

Los valores calculados para la energía de activación aparente E_a frente a la temperatura para cada una de las relaciones γ , β_I , β_{II} , y α se muestran en las Tablas 5.18 y 5.19.

Tabla 5.18 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el polímero T-6MeOAzB/AMPS 33/67

| T-6MeOAzB/AMPS 33/67 | PENDIENTE | Ordenada en el origen | E_a (kJ/mol) | T_{max} 1kHz (K) | R^2 |
|----------------------|-----------|-----------------------|----------------|--------------------|-------|
| γ | -2.6 | 16.5 | 50.5 | 195.8 | 0.976 |
| β_I | -5.0 | 21.8 | 95.9 | 266.5 | 0.987 |
| β_{II} | -6.4 | 24.5 | 122.1 | 296.6 | 0.989 |
| α | -10.7 | 33.3 | 204.6 | 352.4 | 0.917 |

Tabla 5.19 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el polímero 6MeOAzB/AMPS 33/67

| 6MeOAzB/AMPS 33/67 | PENDIENTE | Ordenada en el origen | E_a (kJ/mol) | T_{max} 1kHz (K) | R^2 |
|--------------------|-----------|-----------------------|----------------|--------------------|-------|
| β_I | -11.2 | 41.4 | 213.6 | 290.4 | 0.991 |
| α | -17.9 | 54.6 | 342.6 | 346.4 | 0.952 |

Con el fin de analizar el origen intra o intermolecular de las relajaciones γ , β_I , β_{II} , y α , se ha aplicado la ecuación de Eyring [18].

Los valores calculados para la energía de activación aparente E_a frente a la temperatura para cada una de las relajaciones γ , β_I , β_{II} , α y ρ se representan en la Figura 5.43 donde, como era de esperar, los valores correspondientes a las γ y β_I , se sitúan cerca de la línea de $\Delta S = 0$, debido a su origen intramolecular. Por el contrario, la mayoría de los puntos correspondientes a las relajaciones β_{II} , y α se desvían en gran medida de la línea recta, indicando el papel de las interacciones intermoleculares del movimiento molecular que da origen a estas relajaciones.

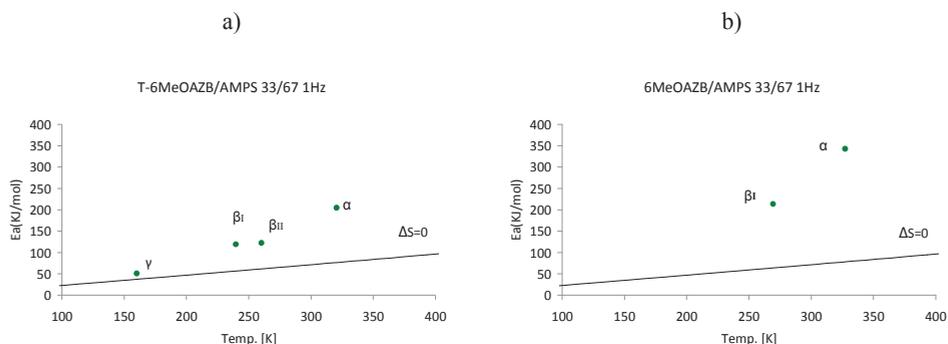


Figura 5.43 Representación del modelo de Eyring del 6MeOAzB/AMPS 33/67

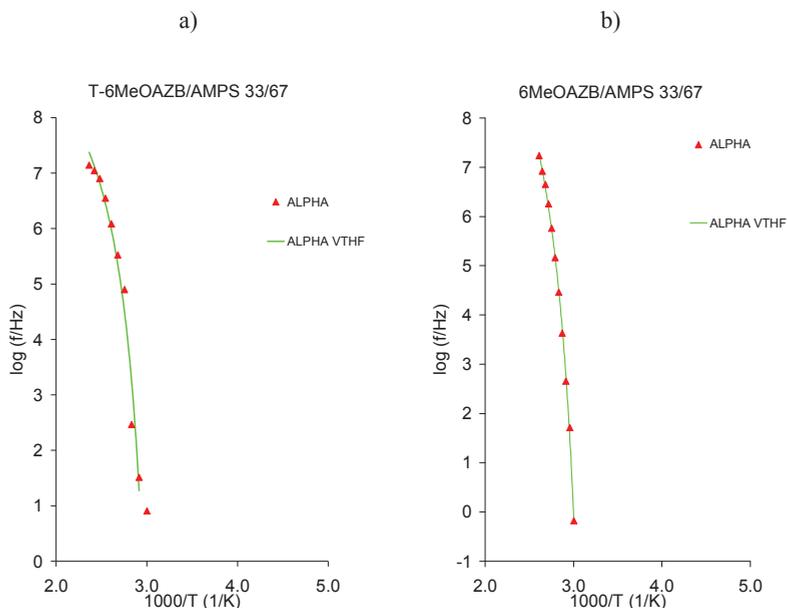


Figura 5.44 Ajuste de la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del 6MeOAzB/AMPS 33/67

En la Figura 5.44 se muestran las relaciones ajustadas a la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse [19]–[22], en las Tablas 5.20 y 5.21 se muestran los resultados de estos ajustes.

Tabla 5.20 Parámetros de VFTH para el T-6MeOAzB/AMPS 33/67

| Tg(K) | Relajación | τ_0 | D0 | Tv(K) | Φ_g/B | $\alpha_f \times 10^4 (\text{K}^{-1})$ | R ² |
|-------|------------|-------------|-------------|--------------|------------|--|----------------|
| 359.2 | α | 9.965 | 2.197 | 309.201 | 0.074 | 14.718 | 0.962 |
| | | ± 1.045 | ± 0.994 | ± 10.486 | | | |

Tabla 5.21 Parámetros de VFTH para el 6MeOAzB/AMPS 33/67

| Tg(K) | Relajación | τ_0 | D0 | Tv(K) | Φ_g/B | $\alpha_f \times 10^4 (\text{K}^{-1})$ | R ² |
|-------|------------|-------------|-------------|-------------|------------|--|----------------|
| 349.9 | α | 12.149 | 3.115 | 299.883 | 0.054 | 10.704 | 0.998 |
| | | ± 0.396 | ± 0.332 | ± 2.251 | | | |

Asimismo, se ha estudiado la conductividad de estos copolímeros en función de la temperatura. En la Figura 5.45 se puede observar la conductividad a distintas temperaturas para cada uno de los copolímeros estudiados. Solamente cuando las medidas se han realizado sin Teflon® se observa que los valores de la conductividad a altas temperaturas sufren un cambio brusco en la pendiente. Si se consideran los valores de la conductividad a la frecuencia más baja analizada y estos se representan en función de la temperatura se observa que el proceso de activación responde a un modelo de Arrhenius [17], Figura 5.46. Por tanto, a partir de la pendiente de la recta se obtiene la energía de activación. Los valores de este ajuste se muestran en la Tabla 5.22

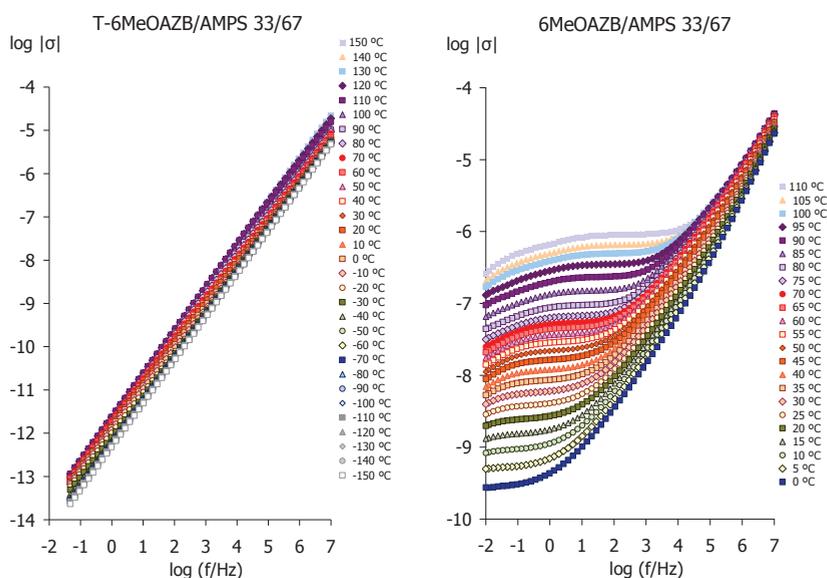


Figura 5.45 Conductividad eléctrica del 6MeOAzB/AMPS 33/67

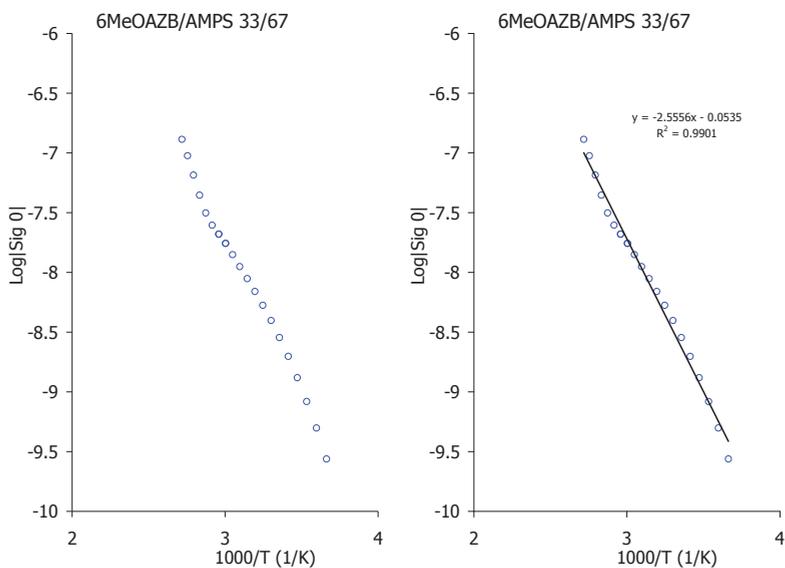


Figura 5.46 Ajuste de la conductividad eléctrica del 6MeOAzB/AMPS 33/67

Tabla 5.22 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad, calculada a la frecuencia más baja del 6MeOAzB/AMPS 33/67

| 6MeOAzB/ AMPS 33/67 | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | R ² |
|------------------------|-----------|--------------------------|-------------|----------------|
| σ | -2.6 | -0.1 | 48.9 | 0.990 |

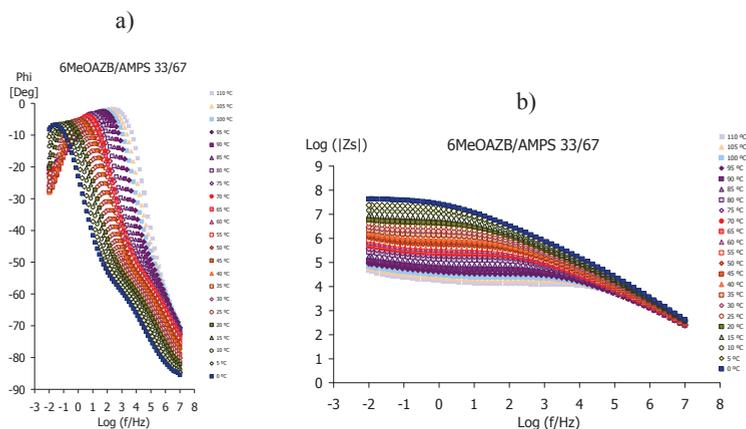


Figura 5.47 a) ángulo de desfase ϕ y b) diagrama de Bode del 6MeOAZB/AMPS 33/67

En la Figura 5.47 se puede observar que en este copolímero es posible determinar la conductividad protónica, porque el ángulo de desfase (ϕ) tiende a 0 a altas frecuencias y en el diagrama de Bode, aparece un plato o zona constante a altas frecuencias. En este caso, el 6MeOAZB/AMPS 33/67 posee agua retenida en su interior debido a la humedad ambiental relativa, (aproximadamente 65%) [27].

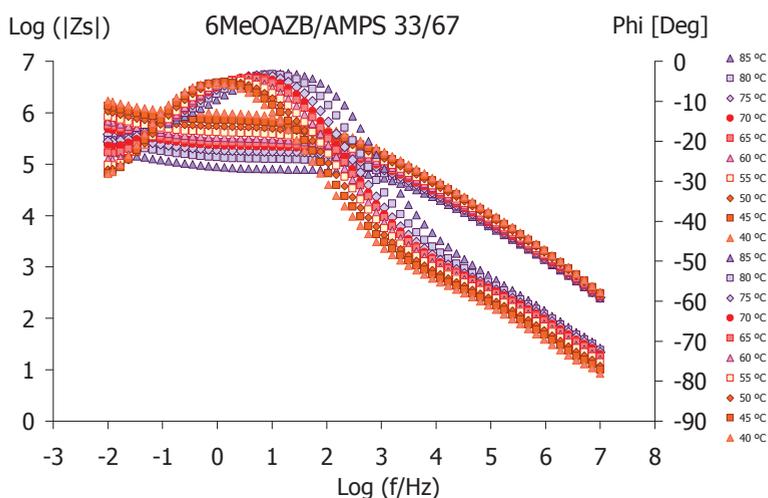


Figura 5.48 Diagrama de Bode y ángulo de fase del 6MeOAZB/AMPS 33/67

En la Figura 5.48 se muestran el ángulo de fase y el diagrama de Bode para temperaturas positivas en la misma gráfica, donde se puede ver que a temperaturas más altas, el ángulo de fase se acerca más a 0° pero en este caso, con la adición del cristal líquido, a frecuencias más bajas, por lo que la conductividad protónica será mínima a 100Hz. En el diagrama de Bode se ve claramente que no existe el plato a altas frecuencias. Aun así, se toman los valores de impedancia a 100Hz $|Z_s|$ como valor de R_0 para las respectivas temperaturas, así pues, con el espesor de la muestra que es 0.375 mm se calcula la conductividad protónica para cada temperatura.

En la Figura 5.49 se puede ver la evolución del valor de R_0 y de la conductividad protónica del 6MeOAzB/AMPS 33/67 y del mismo modo, en la Tabla 5.23 se muestran los datos de R_0 y conductividad protónica calculados para las distintas temperaturas. Donde claramente se aprecia que la conductividad protónica en este material en las presentes condiciones de media es despreciable o inexistente.

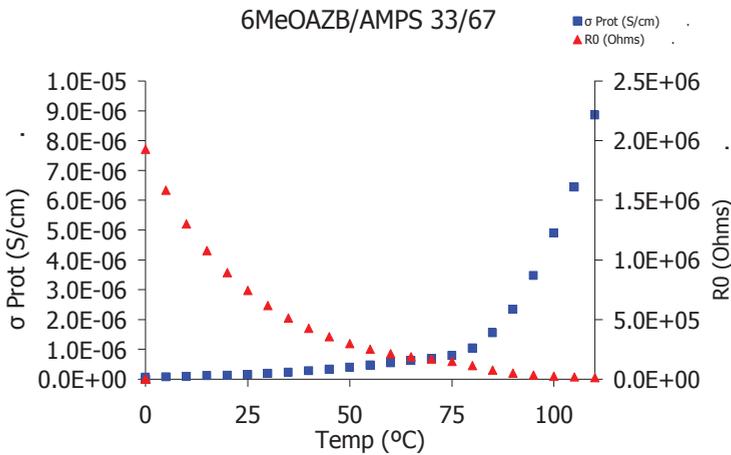


Figura 5.49 Evolución de la conductividad protónica y R_0 con la temperatura del 6MeOAzB/AMPS 33/67

Tabla 5.23 Parámetros de cálculo y resultados de la conductividad protónica

| | | |
|-----------------------------|-----------------------|---------------|
| Espesor de la muestra: (mm) | | 0.375 |
| Diámetro: (mm) | | 20 |
| 6MeOAzB/AMPS 33/67 | Frecuencia: (log) | 2.03 |
| T (K) | R ₀ (Ohms) | σ Prot (S/cm) |
| 283 | 1.30E+06 | 9.06E-08 |
| 293 | 8.95E+05 | 1.32E-07 |
| 303 | 6.18E+05 | 1.91E-07 |
| 313 | 4.27E+05 | 2.76E-07 |
| 323 | 2.98E+05 | 3.95E-07 |
| 333 | 2.14E+05 | 5.51E-07 |
| 343 | 1.70E+05 | 6.93E-07 |
| 353 | 1.13E+05 | 1.04E-06 |
| 363 | 5.02E+04 | 2.35E-06 |
| 373 | 2.40E+04 | 4.90E-06 |

5.6. Respuesta dieléctrica del Copolímero 10-MeOAzB/AMPS 45/55

Para estudiar el espectro de relajaciones dieléctricas del copolímero poli [10-(4-metoxi-azobenceno-4'oxi) decil metacrilato] y poli ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico 2-acrilamido, 10-MeOAzB/AMPS 45/55, cuya estructura molecular se representa en la Figura 5.50 se ha obtenido y analizado el espectro de relajaciones dieléctricas a diferentes temperaturas, y en diferentes condiciones de medida, es decir: 10-MeOAzB/AMPS medido sin Teflon® entre 123 a 393 K, en escalones isotermos de 10 K, y T-10-MeOAzB/AMPS

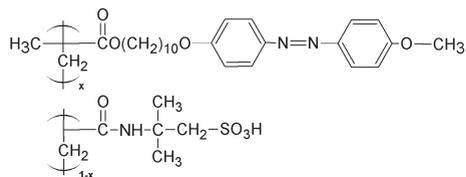


Figura 5.50 Estructura química del T-10MeOAzB/AMPS 45/55

medido con Teflon®, entre 123 a 423 K, en escalones isotermos de 10 K, ambos analizados en el rango de frecuencia de 10^{-2} a 10^7 Hz. La Figura 5.51 muestra el espectro dieléctrico 3D en términos $\tan\delta$, para las distintas isotermas. En dicha representación se pueden observar las relajaciones γ , β_I , β_{II} , y α , en un orden creciente de temperatura, asociadas a los movimientos de la cadena principal o las cadenas laterales.

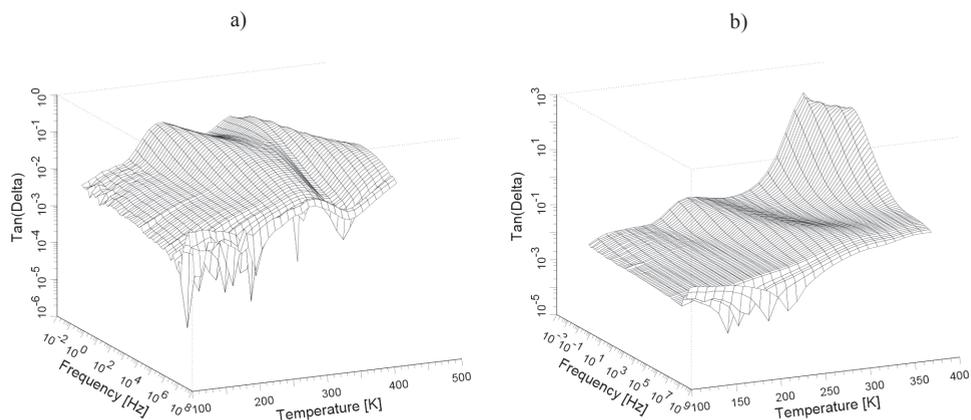


Figura 5.51 Imagen 3D del espectro de relajación es dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para el T-10MeOAzB/AMPS 45/55; 0 a) con Teflon® b) sin Teflon®

Las Figuras 5.52 y 5.53 muestran, en función de la frecuencia, la respuesta del T-10MeOAzB/AMPS 45/55 a bajas y altas temperaturas, en términos de la parte real (ϵ')

e imaginaria (ϵ'') de la permitividad dieléctrica compleja así como la parte imaginaria del módulo (M'').

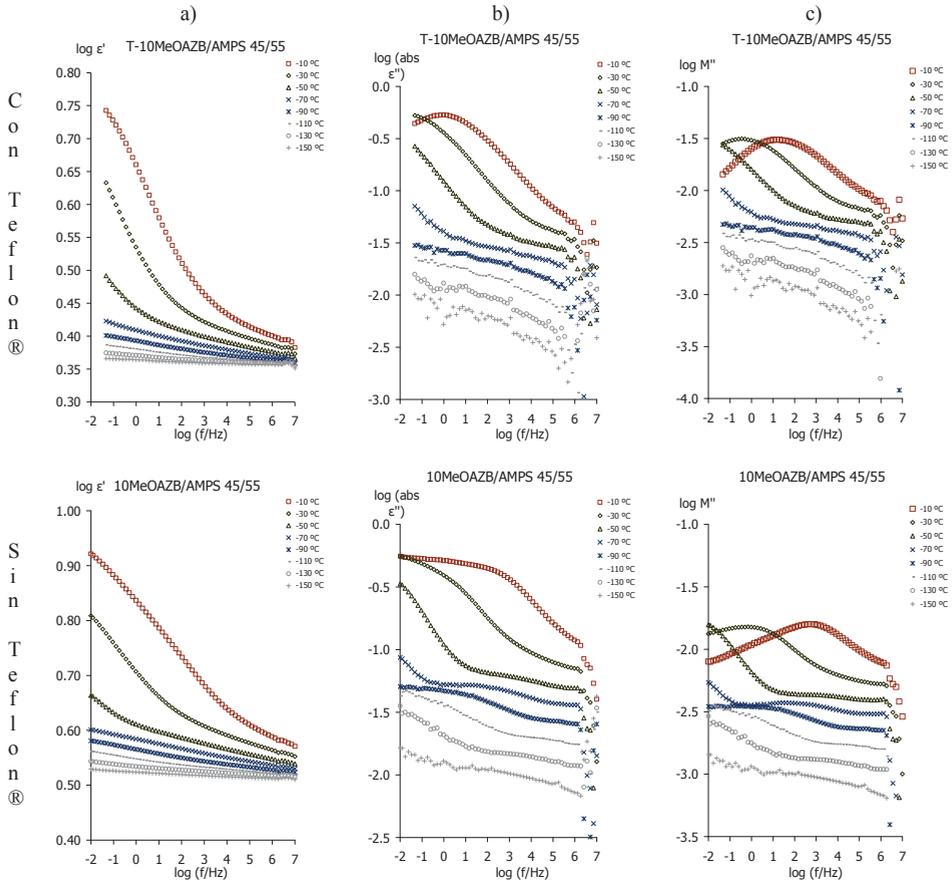


Figura 5.52 Dependencia de la frecuencia a bajas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del T-10MeOAZB/AMPS 45/55

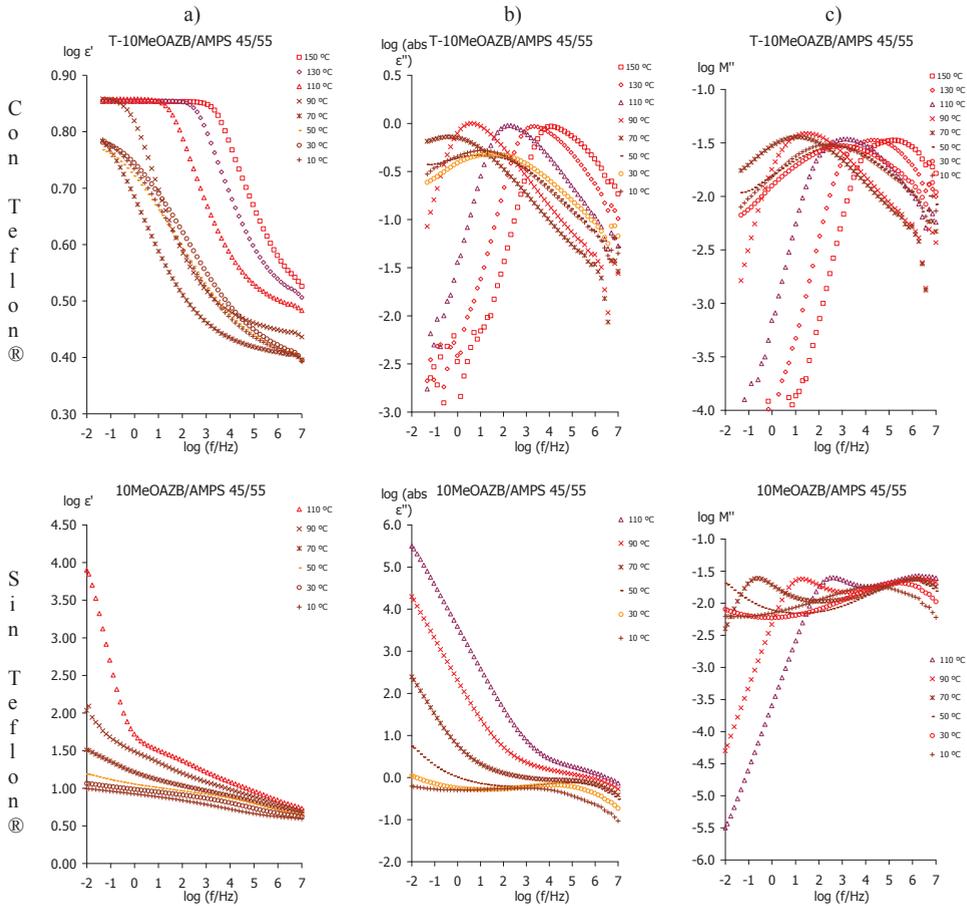


Figura 5.53 Dependencia de la frecuencia a altas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del T-10MeOAzB/AMPS 45/55 con y sin Teflon®

En la Figura 5.54 se representa el espectro de relajaciones dieléctricas en términos de la tangente de pérdidas $\tan\delta$, el factor de pérdidas dieléctricas (ϵ'') y la parte imaginaria del Módulo (M'') en función de la frecuencia. En dicho espectro se observan las relajaciones γ , β_I , β_{II} , y α , las cuales se activan sucesivamente a medida que aumenta la temperatura.

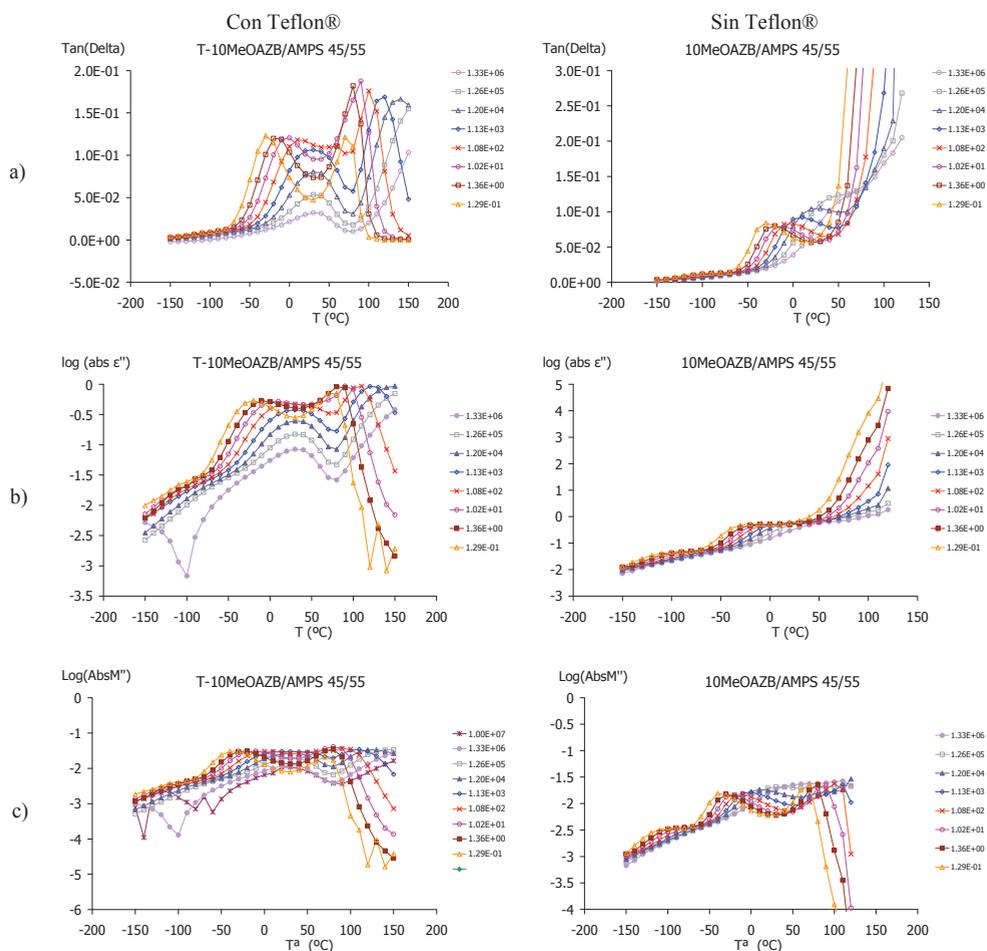


Figura 5.54 Curvas isócronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del 10MeOAzB/AMPS 45/55 con y sin Teflon®

La Figura 5.55 muestra los mapas de Arrhenius [17] en el que se han representado todas las relajaciones a baja o altas temperaturas. El mapa de Arrhenius [17] representa la relación de los tiempos de relajación de cada una de las relajaciones en función de la temperatura. A temperaturas más bajas se observa la relajación dieléctrica γ . Asimismo, a temperaturas más altas se observan tres relajaciones β_I , β_{II} , y α .

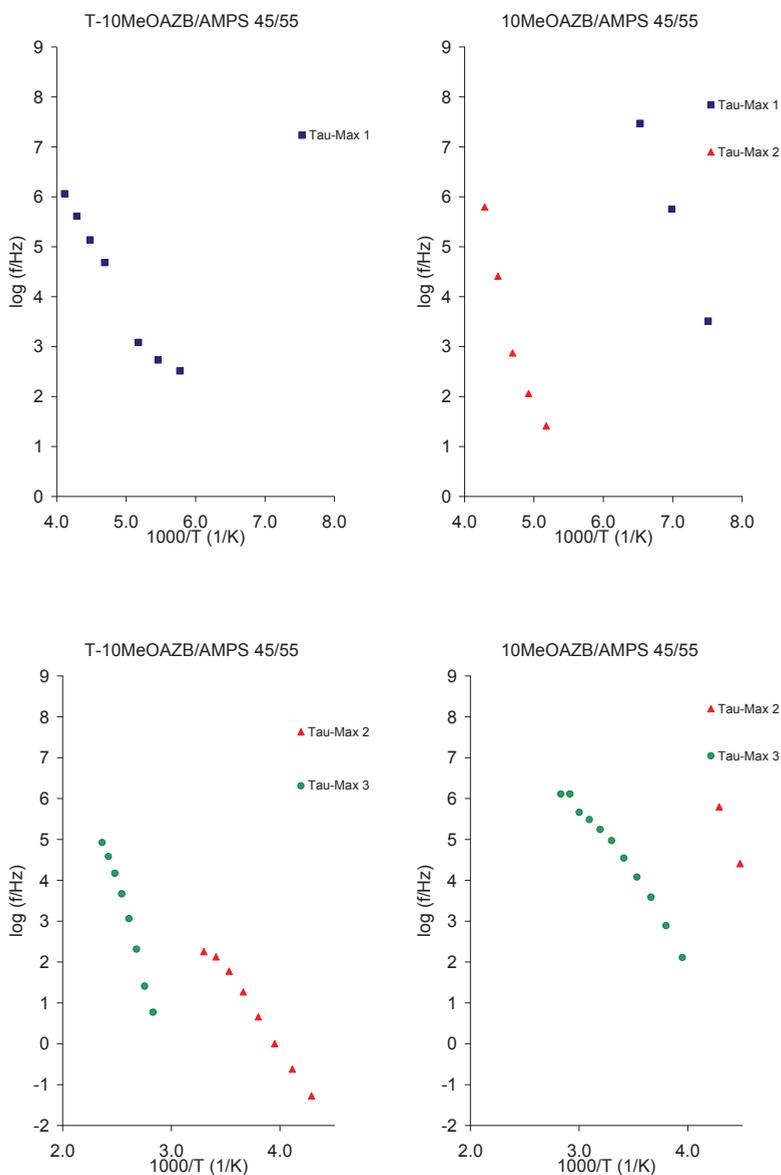


Figura 5.55 Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas para el T-10MeOAzB/AMPS 45/55

Los valores calculados para la energía de activación aparente E_a frente a la temperatura para cada una de las relajaciones γ , β_I , β_{II} , y α se muestran en las Tablas 5.25 y 5.25.

Tabla 5.24 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el polímero T-10MeOAzB/AMPS 45/55

| T-10MeOAzB/ AMPS 45/55 | PENDIENTE | Ordenada en el origen | E_a (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R^2 |
|---------------------------|-----------|--------------------------|----------------|---------------|-------|
| γ | -2.3 | 15.4 | 44.0 | 185.0 | 0.972 |
| β_I | -3.8 | 14.9 | 72.2 | 315.8 | 0.991 |
| α | -9.2 | 26.8 | 175.2 | 384.9 | 0.990 |

Tabla 5.25 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el polímero 10MeOAzB/AMPS 45/55

| 10MeOAzB/ AMPS 45/55 | PENDIENTE | Ordenada en el origen | E_a (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R^2 |
|-------------------------|-----------|--------------------------|----------------|---------------|-------|
| γ | -3.2 | 28.4 | 62.0 | 127.6 | 0.968 |
| β_I | -4.7 | 25.2 | 89.1 | 209.3 | 0.969 |
| β_{II} | -3.5 | 16.4 | 67.7 | 263.6 | 0.979 |

Con el fin de analizar el origen intra o intermolecular de las relajaciones γ , β_I , β_{II} , y α , se ha aplicado la ecuación de Eyring [18].

Los valores de calculados para la energía de activación aparente E_a frente a la temperatura para cada una de las relajaciones γ , β_I , β_{II} , y α , se representan en la Figura 5.56 donde, los valores correspondientes a las γ y β_I , se sitúan cerca de la línea de $\Delta S = 0$, debido a su origen intramolecular. Por el contrario, la mayoría de los puntos correspondientes a las relajaciones β_{II} , y α , se desvía de la línea recta, indicando el papel de las interacciones intermoleculares del movimiento molecular que da origen a estas relajaciones.

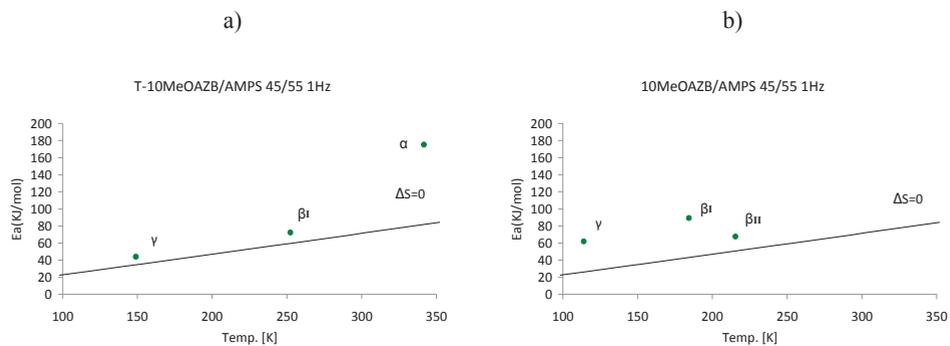


Figura 5.56 Representación del modelo de Eyring del T-10MeOAzB/AMPS 45/55

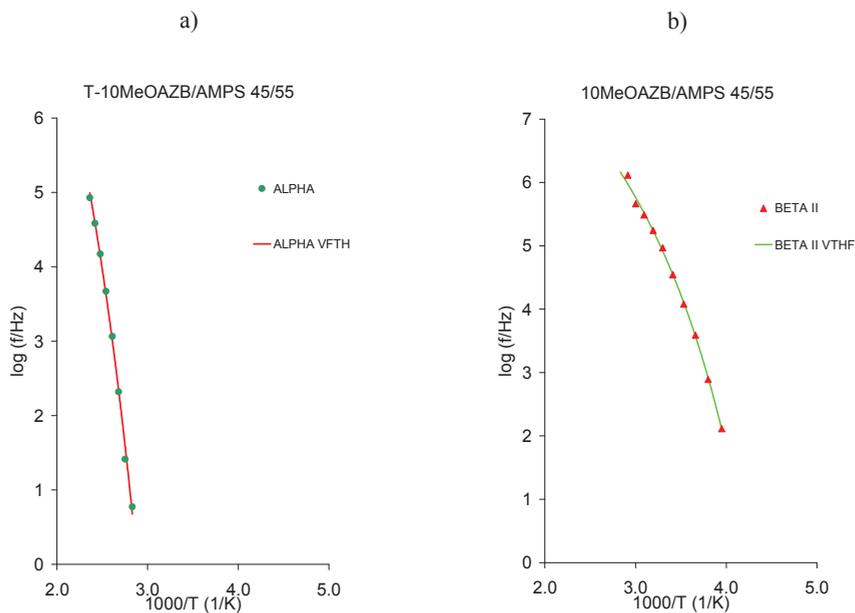


Figura 5.57 Ajuste de la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-10MeOAzB/AMPS 45/55

En la Figura 5.57 se muestran las relajaciones ajustadas a la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse [19]–[22], en las Tablas 5.26 y 5.27 se muestran los resultados de estos ajustes.

Tabla 5.26 Parámetros de VFTH para el T-10MeOAzB/AMPS 45/55

| Tg(K) | Relajación | τ_0 | D0 | Tv(K) | Φ_g/B | $\alpha_f \times 10^4 (K^{-1})$ | R ² |
|-------|------------|-------------|-------------|--------------|------------|---------------------------------|----------------|
| 282.4 | α | 12.438 | 14.063 | 232.447 | 0.015 | 3.059 | 0.996 |
| | | ± 1.832 | ± 7.158 | ± 28.231 | | | |

Tabla 5.27 Parámetros de VFTH para el 10MeOAzB/AMPS 45/55

| Tg(K) | Relajación | τ_0 | D0 | Tv(K) | Φ_g/B | $\alpha_f \times 10^4 (K^{-1})$ | R ² |
|-------|--------------|-------------|-------------|-------------|------------|---------------------------------|----------------|
| --- | β_{II} | 9.381 | 7.625 | 174.000 | 0.038 | 7.537 | 0.997 |
| | | ± 0.354 | ± 1.439 | ± 7.855 | | | |

Asimismo, se ha estudiado la conductividad de estos copolímeros en función de la temperatura. En la Figura 5.58 se puede observar la conductividad a distintas temperaturas para cada uno de los copolímeros estudiados. Únicamente cuando las medidas se han realizado sin Teflon® se observa que los valores de la conductividad a altas temperaturas sufren un cambio brusco en la pendiente. Si se consideran los valores de la conductividad a la frecuencia más baja analizada y estos se representan en función de la temperatura se observa que el proceso de activación responde a un modelo de Arrhenius [17], Figura 5.59. Por tanto, a partir de la pendiente de la recta se obtiene la energía de activación. Los valores de este ajuste se muestran en la Tabla 5.28.

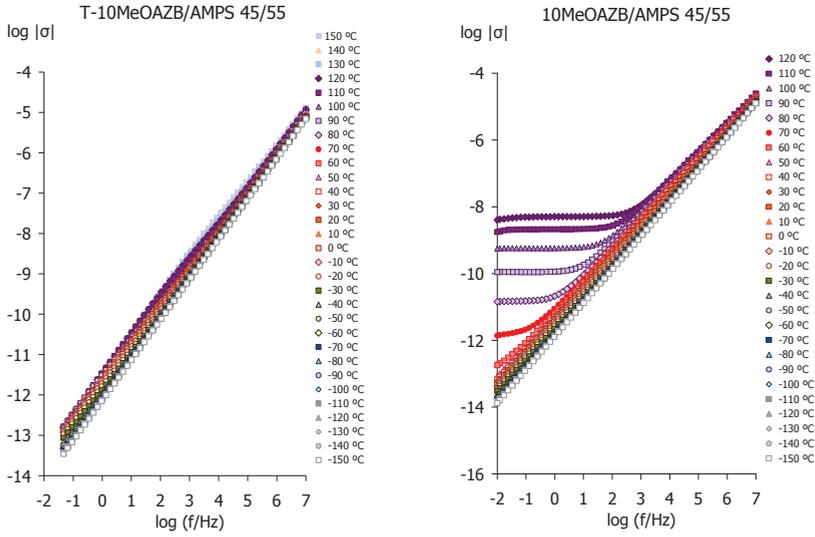


Figura 5.58 Conductividad eléctrica del 10MeOAZB/AMPS 45/55

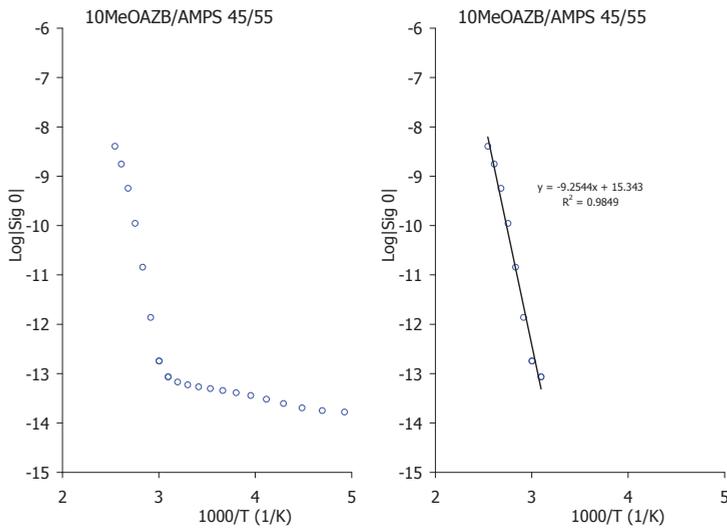


Figura 5.59 Ajuste de la conductividad eléctrica del 10MeOAZB/AMPS 45/55

Tabla 5.28 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad, calculada a la frecuencia más baja para el 10MeOAzB/AMPS 45/55

| 10MeOAzB/ AMPS 45/55 | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | R ² |
|-------------------------|-----------|--------------------------|-------------|----------------|
| σ | -9.3 | 15.3 | 177.2 | 0.985 |

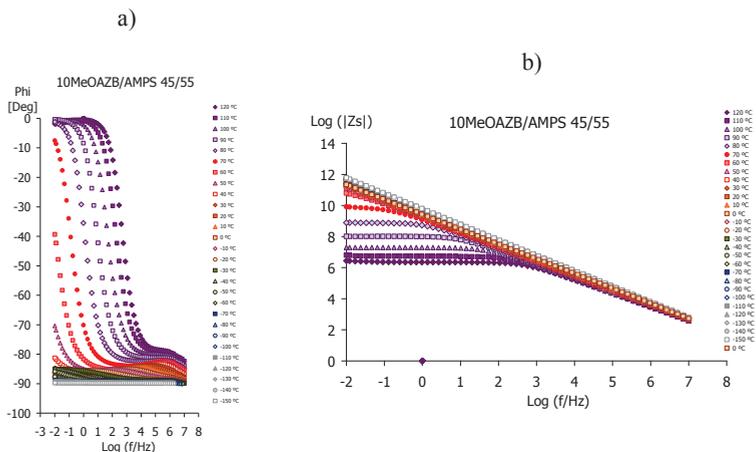


Figura 5.60 a) ángulo de desfase ϕ y b) diagrama de Bode del 10MeOAzB/AMPS 45/55

Como se puede ver en la Figura 5.60 en este copolímero no se puede determinar la conductividad protónica, o será despreciable, porque el ángulo de desfase (ϕ) no tiende a 0 a altas frecuencias y en el diagrama de Bode, no aparece ningún plato o zona constante a altas frecuencias.

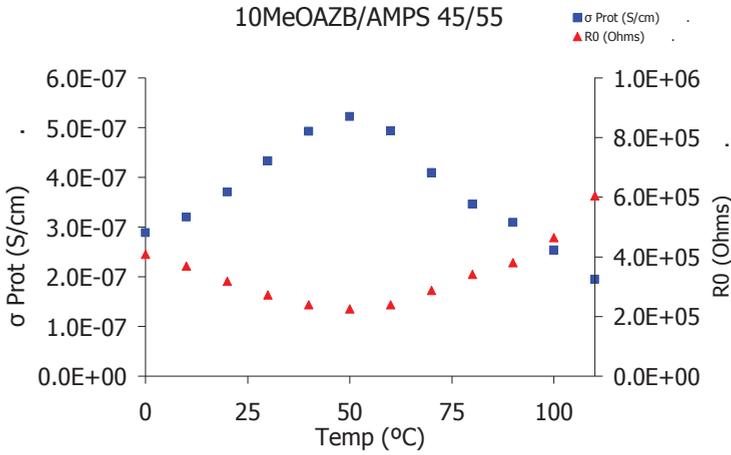


Figura 5.61 Evolución de la conductividad protónica y R_0 con la temperatura del 10MeOAzB/AMPS 45/55

A sabiendas de que el resultado va a ser despreciable, se ha realizado el cálculo para poder verificar y comparar con el resto de materiales Figura 5.61. El espesor de la muestra es 0,360mm y la humedad relativa del día de la media 55% con estos datos y a una frecuencia de 100Hz se realiza el cálculo de R_0 y la conductividad protónica.

5.7. Discusión de resultados

En la Figura 5.62 se muestra el espectro de relajaciones dieléctricas de los homopolímeros y copolímeros MeOaZB-AMPS, en el que se pueden apreciar claramente las 5 zonas de relajación que se han denominado γ , β_I , β_{II} , α y ρ en orden creciente de temperatura. Estas zonas de relajación podrían estar relacionadas con los diferentes procesos observados por calorimetría diferencial de barrido DSC. Los resultados obtenidos están en concordancia con los publicados por otros autores para polímeros o copolímeros similares [28]–[31].

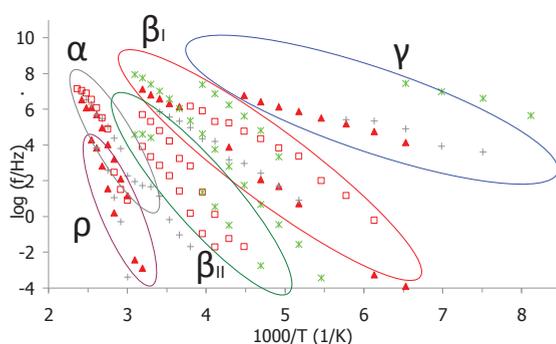


Figura 5.62 Mapa de Arrhenius completo de todos los materiales analizados con Teflon

La Tabla 5.29 muestra las temperaturas a las que se producen los distintos fenómenos: la transición vítrea, la fusión, fenómenos de isotropización etc. Todos los polímeros y copolímeros con estructura de cristales líquidos estudiados presentan fases esmécticas entre la transición vítrea (T_g) y el punto de isotropización, tal como indica la bibliografía [1], [9]–[11], [32]–[35]. En estos polímeros o copolímeros, el grupo mesógeno está unido al esqueleto polimérico a través de la cadena lateral, es decir, de un espaciador flexible. La formación de fases cristalino-líquidas depende de la capacidad del espaciador flexible para bloquear, en cierta medida, la tendencia relativa de los grupos mesogénicos para auto ensamblarse y adoptar configuraciones de ovillo aleatorias.

Tabla 5.29 Resumen resultados de calorimetría DSC de los homopolímeros y copolímeros cristal líquido de cadena lateral

| | T _g (K) | T _{S_{mAl}} (K) | Δ H _{S_{mAl}} (kJ/mol) | Δ S _{S_{mAl}} /R |
|----------------|--------------------|----------------------------------|---|-----------------------------------|
| 10-MeOAzB | 344 | 408 | 5.03 | 1.48 |
| 10-MeOAzB-AMPS | 345 | 400 | 1.55 | 0.47 |
| 6-MeOAzB | 351 | 368 | 0.38 | 0.47 |
| 6-MeOAzB-AMPS | 339 | 386 | 0.3 | 0.09 |
| AMPS | 397 | --- | --- | --- |

En este capítulo se ha analizado el efecto que la introducción de grupos ionogénicos o la longitud del espaciador flexible puede tener sobre el espectro de relajaciones dieléctricas. Para ello se han analizado cada una de las zonas de relajación por separado.

Zona de relajación dieléctrica γ

La Figura 5.63 muestra la zona de relajación dieléctrica γ comprendida en el rango de temperaturas de 94 a 196 K a la frecuencia de 1kHz, para todos los homopolímeros y copolímeros. Para los homopolímeros MeOAzB y copolímeros MeOAzB- AMPS, otros autores han atribuido esta relajación a los movimientos del espaciador flexible convirtiéndose en dieléctricamente activo debido al acoplamiento a los momentos dipolares adyacentes [36], [37].

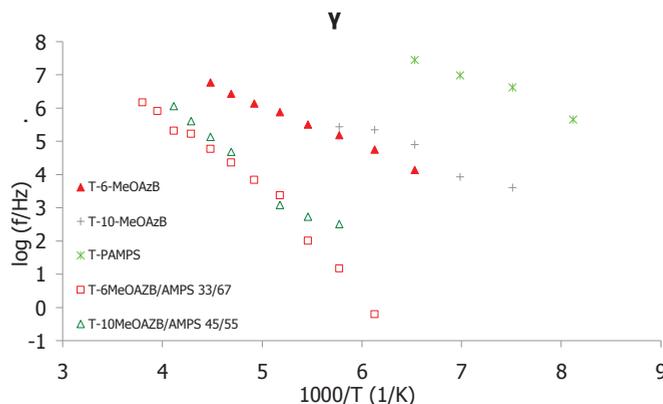


Figura 5.63 Mapa de Arrhenius relajación γ

En la Figura 5.63 se observa claramente que la activación térmica de la zona de relajación dieléctrica γ sigue un comportamiento lineal, por lo que la dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura se ajusta a un modelo de Arrhenius [17]. Este resultado indica la naturaleza no cooperativa de los movimientos locales implicados en dicha relajación. En la Figura 5.64 se ha esquematizado dicho movimiento tomando como ejemplo la estructura química de los homopolímeros 6MeOAzB, y el AMPS, y del copolímero 6MeOAzB/AMPS.

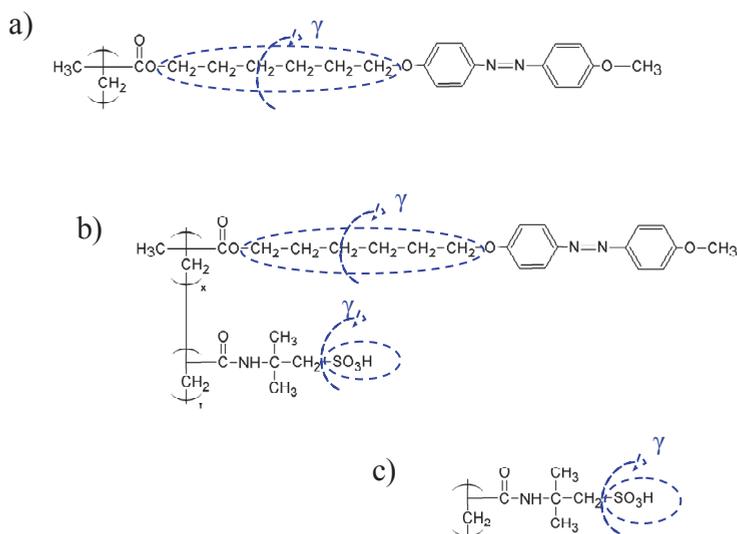


Figura 5.64 Representación de los movimientos moleculares que dan origen a la relajación γ en el a) 6MeOAzB b) 6MeOAzB/AMPS c) AMPS

La Tabla 5.30 muestra los valores obtenidos para todos los homopolímeros y copolímeros.

Tabla 5.30 Energías de activación calculas para la relajación γ

| γ | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|-----------------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| T-6-MeOAzB | -1.2 | 12.3 | 23.6 | 133.3 | 0.999 |
| T-10-MeOAzB | -1.2 | 12.4 | 22.6 | 125.3 | 0.972 |
| T-PAMPS | -1.1 | 14.6 | 20.9 | 93.9 | 0.985 |
| T-6MeOAzB/AMPS 33/67 | -2.6 | 16.5 | 50.5 | 195.8 | 0.988 |
| T-10MeOAzB/AMPS 45/55 | -2.3 | 15.4 | 44.0 | 185.0 | 0.986 |

En la literatura se referencia que los valores de la energía de activación aparente E_a están alrededor de 22,8 kJ y el origen de esta relajación se asocia al movimiento de los grupos metileno del espaciador para los homopolímeros MeOAzB [12], [14], [29], [36]–[38].

Los resultados de la Tabla 5.30 indican que la energía de activación aparente de los homopolímeros MeOAzB presentan un valor similar alrededor de 23 kJ/mol obtenido para los homopolímeros MeOAzB. Lo que significa que no se observan diferencias significativas cuando aumenta el número de átomos de carbono que formen la cadena del grupo espaciador.

Para el homopolímero AMPS el movimiento que da lugar a la relajación dieléctrica γ tiene un origen molecular distinto. En este caso también se debe a movimientos localizados en la cadena lateral en el que participa el grupo sulfónico. La energía asociada a este movimiento es de 20 kJ/mol. Estos valores están en concordancia con los valores de la bibliografía.

Al incorporar el grupo AMPS aumenta significativamente este valor de la energía de activación aparente, siendo mayor en el copolímero 6MeOAzB-AMPS 50,5kJ/mol que en el copolímero 10MeOAzB-AMPS 44kJ/mol. El valor obtenido para la energía de activación aparente no sigue una ley de composición entre ambos homopolímeros, lo que permite constatar que se produce una fuerte interacción entre los grupos ácido del ionómero AMPS que dificultaría la reorientación de pequeños ángulos en relación con el eje longitudinal del copolímero. Ahora bien, la mayor longitud del grupo espaciador bloquearía esta interacción y facilitaría el movimiento molecular.

Zona de relajación dieléctrica β

A continuación de la relajación dieléctrica γ , al aumentar la temperatura en el espectro de relajaciones dieléctricas aparece una segunda zona de relajación, que abarca un amplio rango de temperaturas, y se ha designado como zona de la relajación β . El método de deconvolución Charlesworth [39] pone de manifiesto que esta compleja zona de relajación está formada por dos relajaciones.

Las Figuras 5.65 y 5.66 muestran los mapas de Arrhenius [17] de las relajaciones β_I y β_{II} respectivamente. En estas figuras se puede advertir que el origen molecular de cada una de estas relajaciones es distinto. Así, en la Figura 5.65 se observa claramente que la activación térmica de la zona de relajación dieléctrica β_I sigue un comportamiento lineal, por lo que la dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura se ajusta a un modelo de Arrhenius [17]. Sin embargo, la Figura 5.66 pone de manifiesto que la relación entre los tiempos de relajación y la temperatura para la relajación β_{II} no es lineal y por lo tanto se produce una interacción intermolecular en el movimiento

molecular que da origen a esta relajación, consecuentemente tanto la viscosidad como el volumen libre serán parámetros que regularán este movimiento.

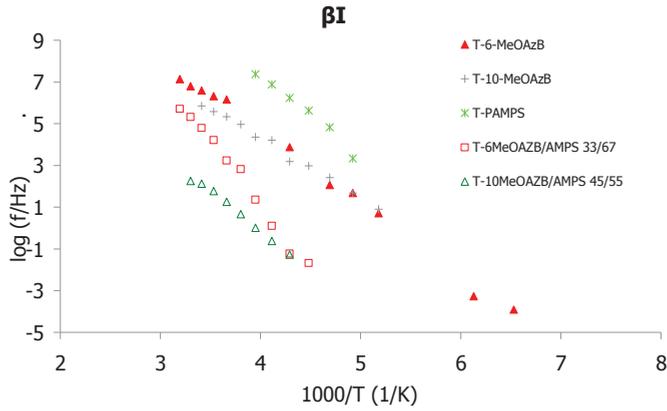


Figura 5.65 Mapa de Arrhenius relajación β_I

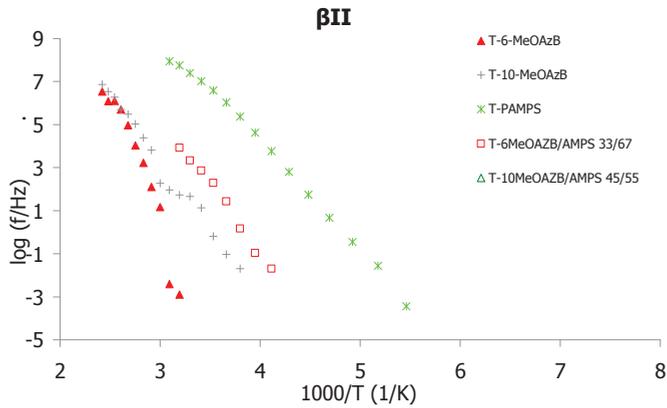


Figura 5.66 Mapa de Arrhenius relajación β_{II}

En las Tablas 5.31 y 5.32 se muestran los datos de la energía de activación aparente y las temperaturas del máximo valor de la permitividad dieléctrica de las relajaciones dieléctricas β_I y β_{II} para todos los homopolímeros y copolímeros estudiados.

Tabla 5.31 Energías de activación calculas para la relajación β_I de todos los materiales

| β_I | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|-----------------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| T-6-MeOAzB | -3.5 | 18.4 | 66.1 | 223.7 | 0.998 |
| T-10-MeOAzB | -2.8 | 15.6 | 54.2 | 224.4 | 0.996 |
| T-PAMPS | -4.0 | 23.4 | 76.9 | 196.7 | 0.989 |
| T-6MeOAzB/AMPS 33/67 | -5.0 | 21.8 | 95.9 | 266.5 | 0.987 |
| T-10MeOAzB/AMPS 45/55 | -3.8 | 14.9 | 72.2 | 315.8 | 0.995 |

Tabla 5.32 Energías de activación calculas para la relajación β_{II} de todos los materiales

| β_{II} | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|-----------------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| T-6-MeOAzB | -12.6 | 38.2 | 241.9 | 358.9 | 0.965 |
| T-10-MeOAzB | -6.3 | 22.2 | 121.0 | 329.7 | 0.992 |
| T-PAMPS | -4.9 | 23.6 | 93.4 | 236.7 | 0.997 |
| T-6MeOAzB/AMPS 33/67 | -6.4 | 24.5 | 122.1 | 296.6 | 0.995 |
| T-10MeOAzB/AMPS 45/55 | -9.2 | 26.8 | 175.2 | 384.9 | 0.995 |

La zona de relajación dieléctrica β_I se presenta en el rango de temperaturas alrededor de 223 K a la frecuencia de 1kHz para los homopolímeros MeOAzB. La energía de activación aparente está entre 66 kJ/mol y 54 kJ/mol para los homopolímeros 6MeOAzB y 10MeOAzB respectivamente. Este resultado indica que la longitud del espaciador facilitaría ligeramente el movimiento de las cadenas moleculares implicadas en esta relajación. Sin embargo, para copolímeros 6MeOAzB-AMPS y 10MeOAzB-AMPS los valores para la temperatura del pico están comprendidos entre 271 K y 315 K respectivamente. Las diferencias en las energías de activación también son muy significativas. La introducción del ionómero dificulta el movimiento local de la cadena lateral en ambos copolímeros, pero en menor medida cuando la cadena lateral es más larga. Este resultado estaría en concordancia con los valores obtenidos en la literatura en los que comprueba que la longitud del grupo espaciador facilita el movimiento molecular que da origen a esa relajación [12]–[14], [29], [36], [37].

Tabla 5.33 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH de β_{II} *

| β_{II} | τ_0 | D0 | $T_V(K)$ | Φ_g/B | $\alpha_f \times 10^4 (K^{-1})$ | R^2 |
|------------------------------|----------|---------|----------|------------|---------------------------------|-------|
| T-6-MeOAzB | 12.95 | 8.909 | 253.388 | 0.022 | 4.43 | 0.97 |
| | ± 2.097 | ± 4.23 | ± 17.469 | | | |
| T-10-MeOAzB | 11.930 | 8.909 | 234.131 | 0.024 | 4.794 | 0.982 |
| | ± 1.700 | ± 5.192 | ± 27.386 | | | |
| T-PAMPS | 14.150 | 21.339 | 128.029 | 0.018 | 3.660 | 0.999 |
| | ± 0.511 | ± 3.696 | ± 7.383 | | | |
| T-10MeOAzB/AMPS 45/55 | 12.438 | 14.063 | 232.447 | 0.015 | 3.059 | 0.996 |
| | ± 1.832 | ± 7.158 | ± 28.231 | | | |
| T-6MeOAzB/AMPS 33/67 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| | ± --- | ± --- | ± --- | | | |

(*) Exceptuando el T-6MeOAzB/AMPS 33/67 en el cual no se pudo realizar un ajuste adecuado.

En la Tabla 5.33 se exponen los parámetros de dichos ajustes donde Φ_g/B y $T_V (K)$ son los parámetros característicos de cada material. T_V se identifica con la temperatura de Kauzmann que representa la temperatura del estado conformacional elemental para el cual la viscosidad varía bruscamente y la entropía configuracional de exceso desaparece [19]–[21], [40]–[45]. Los valores del volumen libre representados a partir de los valores de Φ_g/B son mayores en los homopolímeros que en los copolímeros, como era de esperar y confirma que la interacción que produce la introducción del grupo AMPS cuando la cadena del espaciador es más larga y por tanto el volumen libre disminuye.

Zona de relajación dieléctrica α

En Figura 5.68 se muestra la zona de relajación dieléctrica α . La dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura no presenta un comportamiento lineal, por lo que se ha ajustado al modelo de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH [19]–[21]. Estos resultados revelan el origen intermolecular de esta relajación que estaría asociada a los movimientos Brownianos de carácter cooperativo en el que intervienen grandes segmentos de la cadena principal, los cuales reflejan la transición desde el estado vítreo al estado gomoso es decir, movimientos asociados a la transición vítrea. En la Figura 5.69 se han esquematizado los movimientos moleculares que darían origen a estas relajaciones. En la Tabla 5.33 se muestra los parámetros de dichos ajustes de VFTH [19]–[22].

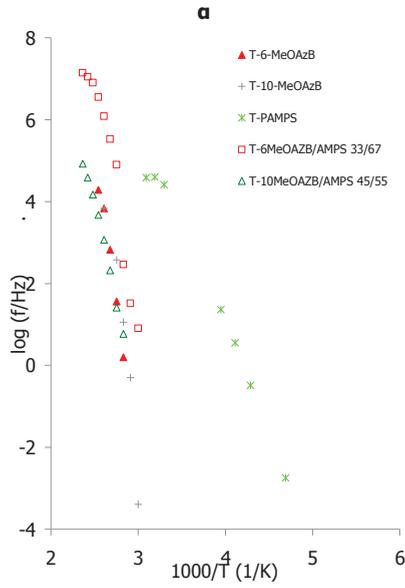


Figura 5.68 Mapa de Arrhenius relajación α

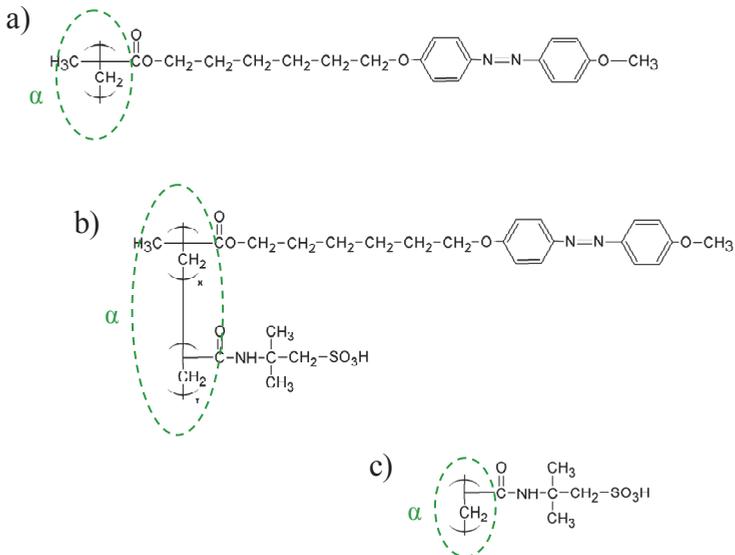


Figura 5.69 Representación de los movimientos moleculares que dan origen a la relajación α en a) 6MeOAzB b) 6MeOAzB/AMPS c) AMPS

Tabla 5.34 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH de α

| Tg(K) | α | τ_0 | D0 | Tv(K) | Φ_g/B | $\alpha_f \times 10^4 (K^{-1})$ | R ² |
|-------|-----------------------|----------|---------|----------|------------|---------------------------------|-----------------|
| 343.8 | T-6-MeOAzB | 10.638 | 4.868 | 293.85 | 0.035 | 6.991 | 0.992 ± |
| | | ± 2.507 | ± 3.314 | ± 21.65 | | | |
| 354.5 | T-10-MeOAzB | 7.984 | 2.462 | 304.465 | 0.067 | 13.339 | 0.994 ± |
| | | ± 1.001 | ± 0.709 | ± 5.224 | | | |
| 201.2 | T-PAMPS | 9.701 | 12.777 | 151.199 | 0.026 | 5.176 | 0.992 ± |
| | | ± 1.806 | ± 9.129 | ± 29.062 | | | |
| 359.2 | T-6MeOAzB/AMPS 33/67 | 9.965 | 2.197 | 309.201 | 0.074 | 14.718 | 0.962 ± |
| | | ± 1.045 | ± 0.994 | ± 10.486 | | | |
| 282.4 | T-10MeOAzB/AMPS 45/55 | 12.438 | 14.063 | 232.447 | 0.015 | 3.059 | 0.996 ± ± |
| | | ± 1.832 | ± 7.158 | ± 28.231 | | | |

Los parámetros obtenidos al realizar el ajuste de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH [19]–[21] indican que el valor obtenido para el coeficiente de dilatación y por tanto para el volumen libre es mucho menor para el homopolímero 6MeOAzB que para el homopolímeros 10MeOAzB. La introducción del grupo AMPS sin embargo produce una interacción por puentes de hidrógeno entre dicho grupo y la cadena principal lo que rigidiza la cadena e impide en cierto modo los movimientos cooperativos precursores de la transición vítrea [36], [37].

Zona de relajación dieléctrica ρ

A temperaturas más altas se observa otro fenómeno disipativo que indica la presencia de una relajación dieléctrica a elevadas temperaturas, solapada por la contribución de conductividad que se podría asignarse a una relajación ρ , correspondiente al movimiento de toda la cadena lateral sobre el eje de la cadena polimérica, descrita en la literatura para poli(metacrilatos) cristalino líquidos de cadena secundaria, y activada por encima de la transición vítrea [29], [37], [46], [47].

En la Figura 5.70, se muestra el mapa de Arrhenius [17] de esta relajación tanto para los homopolímeros como para los copolímeros En las Tablas 5.35 y 5.36 se muestran los valores de las energías de activación calculadas siguiendo el modelo de Arrhenius [17]

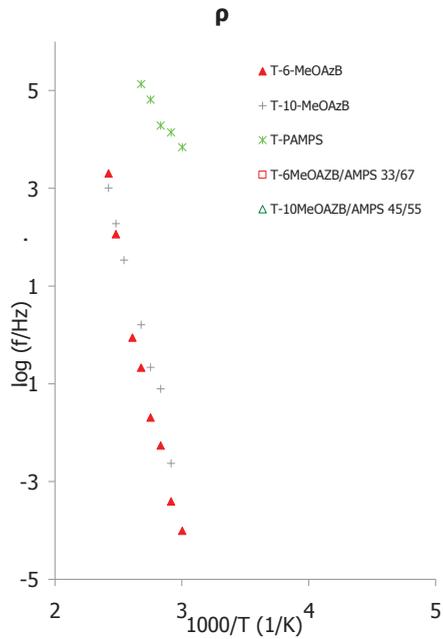


Figura 5.70 Mapa de Arrhenius relajación ρ

Tabla 5.35 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad, calculada a la frecuencia más baja

| ρ | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|-------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| T-6-MeOAzB | -12.4 | 32.8 | 237.5 | 416.3 | 0.991 |
| T-10-MeOAzB | -10.8 | 29.0 | 206.2 | 413.8 | 0.995 |
| T-PAMPS | -4.0 | 15.8 | 77.0 | 313.0 | 0.982 |

Tabla 5.36 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH de ρ

| Tg(K) | ρ | τ_0 | D0 | Tv(K) | Φ_g/B | $\alpha_f \times 10^4 (K^{-1})$ | R ² |
|-------|-------------|----------|----------|-----------|------------|---------------------------------|----------------|
| 232 | T-6-MeOAzB | 13.339 | 34.072 | 181.979 | 0.008 | 1.613 | 0.985 |
| | | ± 13.993 | ± 94.259 | ± 164.467 | | | |
| 259.2 | T-10-MeOAzB | 12.602 | 22.249 | 209.188 | 0.011 | 2.149 | 0.982 |
| | | ± 7.018 | ± 34.107 | ± 87.391 | | | |

Conductividad eléctrica

En el siguiente apartado se muestran los resultados de la conductividad eléctrica de los homopolímeros y copolímeros cristal líquido de cadena lateral analizados. En este apartado se discutirán los resultados de los materiales analizados sin Teflon®.

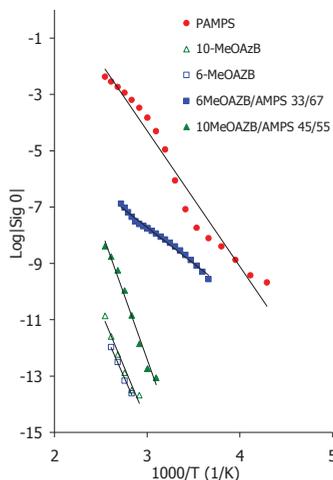


Figura 5.71 Mapa de Arrhenius de la conductividad eléctrica

Como se puede apreciar en la Figura 5.71, el PAMP es el polímero con más conductividad, seguido por los copolímeros 6 y 10 MeOAzB/ AMPS, y los homopolímeros 6 y 10 MeOAzB que son los menos conductores. En la Tabla 5.37, la energía de activación

de la conductividad está en el rango de 150 kJ/mol para los homopolímeros 6 y 10 MeOAzB. Para el AMPS es mucho menor, pues está alrededor de 49 kJ/mol. Los valores encontrados para los copolímeros no responden a una ley de composición lineal lo que demuestra la fuerte interacción que el AMPS produce en la estructura final del copolímero.

Tabla 5.37 Energías de activación de la conductividad eléctrica

| σ | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | R ² |
|----------------------|-----------|-----------------------|-------------|----------------|
| 6MeOAzB | -7.5 | 7.7 | 144.3 | 0.993 |
| 10-MeOAzB | -7.8 | 8.8 | 149.8 | 0.968 |
| PAMPS | -4.8 | 10.1 | 92.2 | 0.968 |
| 6MeOAzB/ AMPS 33/67 | -2.6 | -0.1 | 48.9 | 0.990 |
| 10MeOAzB/ AMPS 45/55 | -9.3 | 15.3 | 177.2 | 0.985 |

Conductividad protónica

En la Figura 5.72 se muestra la conductividad protónica de los homopolímeros AMPS y los copolímeros 6 MeOAzB-AMPS y 10 MeOAzB-AMPS, donde se ve claramente que al formar parte del copolímero el AMPS pierde su capacidad de conducción protónica

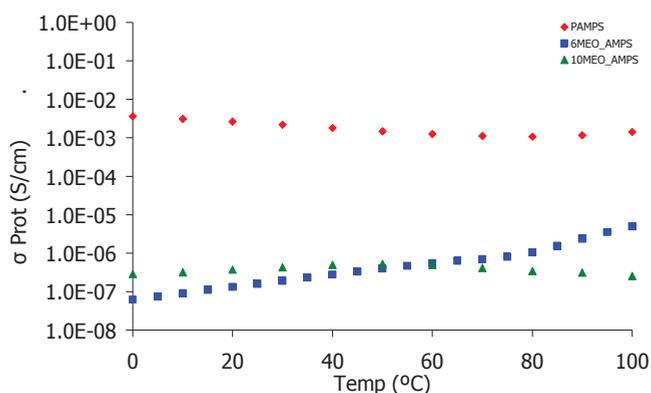


Figura 5.72 Conductividad protónica

Vistos los resultados de la conductividad eléctrica y protónica, se podría decir que estos materiales no son idóneos para funcionar como electrolitos en pilas de combustible, ya que, aunque su conductividad eléctrica es pequeña, la conductividad protónica también lo es.

5.8. Caracterización de las membranas de cristal líquido de cadena lateral en pilas de combustible

Para poder utilizar los homopolímeros como electrolitos en pilas de combustible se trataron de utilizar dos métodos distintos de preparación de membranas:

- *Deposición y evaporación*

Se disolvieron los homopolímeros 6 MeOAzB o 10 MeOAzB con AMPS en Tetrahidrofurano (THF) a 333 K con reflujo. Pasadas 6 horas se depositó la mezcla en un molde de Teflon® colocado horizontalmente, y se dejó evaporar el disolvente. Figura 5.73.

En todos los casos, al evaporar el disolvente no se consiguió obtener una membrana.



Figura 5.73 Membrana depositada

- *Termoprensado*

Se coloca la mezcla del copolímero 6 MeOAzB-AMPS o 10 MeOAzB-AMPS en polvo en un molde de Teflon® de 60 μm de espesor en la termo-prensa a 393 K y se le aplica una presión de 50kg/cm² durante 15 minutos. Después de dejar enfriar hasta temperatu-

ra ambiente y se extrae del molde, consiguiendo de esta forma membranas, a priori aptas para su uso en pilas de combustible.

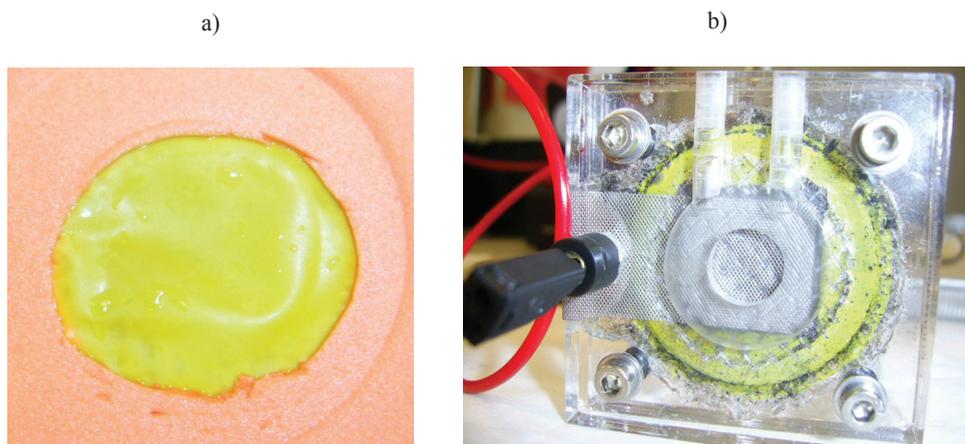


Figura 5.74 a) Membrana termoconformada y b) Pila DMFC con membrana de 6-MeOAzB/AMPS

Una vez conseguidas las membranas estas se utilizan como electrolitos en una pila de combustible de metanol (DMFC). Figura 5.74.

Esta pila se alimenta con metanol disuelto en agua destilada al 4% y se deja durante una hora para hidratar la membrana. Pasado este tiempo se mide la tensión en circuito abierto obteniendo unos 5mV de pico; después se pasa a medir la intensidad de cortocircuito, siendo los resultados obtenidos muy pequeños, del orden de μA por lo que se dedujo que estos materiales a temperatura ambiente no son adecuados para su funcionamiento como electrolitos en pilas de combustible. Dado que la temperatura de isotropización es superior a 373 K, tal vez estas membranas serian útiles para pilas de combustible de H_2 donde la temperatura de funcionamiento puede ser superior, fundamentalmente porque no necesitarían agua como vehiculo de transporte.

5.9. Bibliografía

- [1] A. Martínez-Felipe et al., “Synthesis and characterisation of side chain liquid crystal copolymers containing sulfonic acid groups,” *Polymer (Guildf)*., vol. 53, no. 13, pp. 2604–2612, 2012.
- [2] T. Wu, D. Wang, M. Zhang, J. R. Heflin, R. B. Moore, and T. E. Long, “RAFT synthesis of ABA triblock copolymers as ionic liquid-containing electroactive membranes,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, no. 12, pp. 6552–6559, 2012.
- [3] M. Avrami, “Kinetics of phase change. I General theory,” *J. Chem. Phys.*, vol. 7, no. 12, pp. 1103–1112, 1939.
- [4] T. Ozawa, “Kinetics of non-isothermal crystallization,” *Polymer (Guildf)*., vol. 12, no. 3, pp. 150–158, 1971.
- [5] L. Mandelkern, *Crystallization of Polymers: Volume 2, Kinetics and Mechanisms*. Cambridge University Press, 2004.
- [6] H. E. Kissinger, “Reaction kinetics in differential thermal analysis,” *Anal. Chem.*, vol. 29, no. 11, pp. 1702–1706, 1957.
- [7] H. E. Kissinger, “Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis,” *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934)*., vol. 57, no. 4, pp. 217–221, 1956.
- [8] A. Molnár and A. Eisenberg, “Miscibility of polyamide-6 and polystyrene functionalized with sulfonic acid groups,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 32, no. 22, pp. 1665–1677, 1992.
- [9] A. G. Cook, R. T. Inkster, A. Martínez-Felipe, A. Ribes-Greus, I. W. Hamley, and C. T. Imrie, “Synthesis and phase behaviour of a homologous series of polymethacrylate-based side-chain liquid crystal polymers,” *Eur. Polym. J.*, vol. 48, no. 4, pp. 821–829, 2012.
- [10] H. Erdemi, A. Bozkurt, and W. H. Meyer, “PAMPSA–IM based proton conducting polymer electrolytes,” *Synth. Met.*, vol. 143, no. 1, pp. 133–138, 2004.
- [11] J. Qiao, T. Hamaya, and T. Okada, “Chemically modified poly (vinyl alcohol)–poly (2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid) as a novel proton-conducting fuel cell membrane,” *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 9, pp. 2413–2421, 2005.
- [12] E. Riande and E. Saiz, *Dipole moments and birefringence of polymers*. Prentice Hall, 1992.

- [13] N. A. Nikonorova, N. N. Smirnov, R. Diaz-Calleja, and A. V Yakimansky, "Local forms of molecular mobility in copolymethacrylates containing side-chain nonlinear optical chromophores," *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 46, no. 14, pp. 1488–1496, 2008.
- [14] N. A. Nikonorova, E. B. Barmatov, M. V Barmatova, D. A. Pebalk, and R. Diaz-Calleja, "Local modes of molecular mobility in comb-shaped liquid crystalline ionomers containing alkaline metal ions," *Eur. Polym. J.*, vol. 44, no. 11, pp. 3806–3816, 2008.
- [15] S. Havriliak and S. Negami, "A complex plane analysis of α -dispersions in some polymer systems," in *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 1966, vol. 14, no. 1, pp. 99–117.
- [16] S. Havriliak and S. Negami, "A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers," *Polymer (Guildf.)*, vol. 8, pp. 161–210, 1967.
- [17] S. Arrhenius, "Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 4, no. 1, pp. 96–116, 1889.
- [18] H. Eyring, "The activated complex in chemical reactions," *J. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 2, pp. 107–115, 1935.
- [19] H. Vogel, "The temperature dependence law of the viscosity of fluids," *Phys. Z.*, vol. 22, pp. 645–646, 1921.
- [20] G. S. Fulcher, "Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 8, no. 6, pp. 339–355, 1925.
- [21] G. Tammann and W. Hesse, "The dependence of viscosity upon the temperature of supercooled liquids," *Z. Anorg. Allg. Chem*, vol. 156, pp. 245–257, 1926.
- [22] G. Tammann and W. Hesse, "Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 156, no. 1, pp. 245–257, 1926.
- [23] V. P. Shibaev, "Liquid-crystalline polymers: Past, present, and future," *Polym. Sci. Ser. A*, vol. 51, no. 11–12, p. 1131, 2009.
- [24] A. Martínez-Felipe, "Liquid crystal polymers and ionomers for membrane applications," *Liq. Cryst.*, vol. 38, no. 11–12, pp. 1607–1626, 2011.
- [25] A. Martínez-Felipe, E. Ballester-Sarrias, C. T. Imrie, and A. Ribes-Greus, "Preparation and thermal characterization of films containing liquid crystals in a cellulose acetate substrate for externally regulated applications," *J. Appl.*

- Polym. Sci., vol. 115, no. 6, pp. 3282–3294, 2010.
- [26] S. Chandrasekhar, D. Demus, J. Goodby, G. W. Gray, H. Spiess, and V. Vill, “Columnar, discotic nematic and lamellar liquid crystals: their structures and physical properties,” *Handb. Liq. Cryst. Set*, pp. 749–780, 1998.
- [27] “Historicos de Climatología.” [Online]. Available: <http://www.woespana.es/weather/maps/city>.
- [28] J. C. Dyre, “Some remarks on ac conduction in disordered solids,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 135, no. 2, pp. 219–226, 1991.
- [29] F. Romero-Colomer, J. M. Meseguer-Duenas, J. L. Gomez-Ribelles, J. M. Barrales-Rienda, and J. M. Bautista de Ojeda, “Side-chain liquid crystalline poly (N-maleimides). 5. Dielectric relaxation behavior of liquid crystalline side-chain and amorphous poly (N-maleimides). A comparative structural study,” *Macromolecules*, vol. 26, no. 1, pp. 155–166, 1993.
- [30] A. Molnar and A. Eisenberg, “Compatibilization of nylon 6 and polystyrene through the functionalization of polystyrene,” *Polym. Commun.*, vol. 32, no. 12, pp. 370–373, 1991.
- [31] J. S. Kim and A. Eisenberg, “Introduction to Ionomers.” John Wiley & Sons, New York, 1998.
- [32] C. T. Imrie, M. D. Ingram, and G. S. McHattie, “Ion Transport in Glassy Side-Group Liquid Crystalline Polymer Electrolytes,” *Adv. Mater.*, vol. 11, no. 10, pp. 832–834, 1999.
- [33] H. A. Every, G. J. M. Janssen, E. F. Sitters, E. Mendes, and S. J. Picken, “Performance analysis of sulfonated PPTA polymers as potential fuel cell membranes,” *J. Power Sources*, vol. 162, no. 1, pp. 380–387, 2006.
- [34] A. Martínez-Felipe, J. D. Badia, L. Santonja-Blasco, C. T. Imrie, and A. Ribes-Greus, “A kinetic study of the formation of smectic phases in novel liquid crystal ionogens,” *Eur. Polym. J.*, vol. 49, no. 6, pp. 1553–1563, 2013.
- [35] A. A. Craig and C. T. Imrie, “Effect of spacer length on the thermal properties of side-chain liquid-crystal poly (methacrylate) s,” *J. Mater. Chem.*, vol. 4, no. 11, pp. 1705–1714, 1994.
- [36] B.-Y. Zhang, F.-B. Meng, Q.-Y. Li, and M. Tian, “Effect of Sulfonic Acid Containing Mesogens on Liquid– Crystalline Behavior of Polysiloxane-Based Polymers,” *Langmuir*, vol. 23, no. 11, pp. 6385–6390, 2007.
- [37] R. Zentel, G. R. Strobl, and H. Ringsdorf, “Dielectric relaxation of liquid crystalline polyacrylates and polymethacrylates,” *Macromolecules*, vol. 18, no. 5, pp. 960–965, 1985.

- [38] N. A. Nikonorova, N. N. Smirnov, V. V Kudryavtsev, and A. V Yakimanskii, "Local forms of molecular mobility in comb-shaped chromophore-containing copoly (methacrylates)," *Polym. Sci. Ser. A*, vol. 50, no. 8, pp. 911–919, 2008.
- [39] J. M. Charlesworth, "Deconvolution of overlapping relaxations in dynamic mechanical spectra," *J. Mater. Sci.*, vol. 28, no. 2, pp. 399–404, 1993.
- [40] G. S. Fulcher, "Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 75, no. 5, pp. 1043–1055, 1992.
- [41] R. Richert and A. Blumen, *Disorder effects on relaxational processes: glasses, polymers, proteins*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [42] G. W. Scherer, "Theories of relaxation," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 123, no. 1–3, pp. 75–89, 1990.
- [43] M. Baboo, M. Dixit, K. Sharma, and N. S. Saxena, "Activation energy and thermo-mechanical properties of trans-polyisoprene and liquid cis-polyisoprene blends," *Thermochim. Acta*, vol. 502, no. 1, pp. 47–50, 2010.
- [44] W. Kauzmann, "Dielectric relaxation as a chemical rate process," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 14, no. 1, p. 12, 1942.
- [45] W. Kauzmann, "The nature of the glassy state and the behavior of liquids at low temperatures.," *Chem. Rev.*, vol. 43, no. 2, pp. 219–256, 1948.
- [46] J. F. Mano and J. L. Gomez-Ribelles, "Mechanical spectroscopy studies on a side-chain liquid crystalline polysiloxane. Comparison with dielectric and DSC data," *Macromolecules*, vol. 36, no. 8, pp. 2816–2824, 2003.
- [47] N. Nikonorova, T. Borisova, E. Barmatov, P. Pissis, and R. Diaz-Calleja, "Dielectric relaxation and thermally stimulated discharge currents in liquid-crystalline side-chain polymethacrylates with phenylbenzoate mesogens having tail groups of different length," *Macromolecules*, vol. 36, no. 15, pp. 5784–5791, 2003.

Capítulo 6

Polímeros cristal líquido de cadena lateral dendrítica

Resultados y discusión

| | |
|--|-----|
| 6.1. Introducción a los cristales líquidos de cadena lateral dendrítica..... | 243 |
| 6.2. Respuesta dieléctrica del PECH60 | 244 |
| 6.3. Respuesta dieléctrica del PECH48 | 256 |
| 6.4. Respuesta dieléctrica del PAZE100 | 268 |
| 6.5. Respuesta dieléctrica del PAZE40 | 280 |
| 6.6. Discusión de resultados | 291 |
| 6.7. Caracterización de los cristales líquidos de cadena lateral dendrítica en pilas de combustible | 308 |
| 6.8. Bibliografía | 310 |

6.1. Introducción a los cristales líquidos de cadena lateral dendrítica

Los copolímeros obtenidos por modificación química de la poliepiclorhidrina (PECH) y de la poli(1-(2-hidroxietil)aziridina) (PAZE) [1], [2] son cristales líquidos columnares [1], [2] que ofrecen un nuevo enfoque en el desarrollo de materiales que permitan evitar el uso de los grupos sulfónicos en las membranas poliméricas de intercambio protónico utilizadas en la conversión energética de base electroquímica. La estructura de este tipo de membranas está inspirada en el autoensamblaje del virus del mosaico del tabaco, tal como muestra la Figura 6.1 [3].

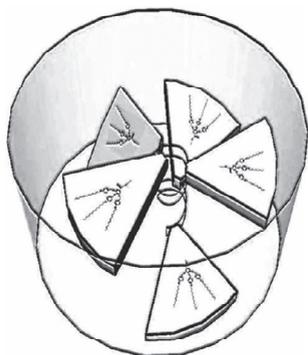


Figura 6.1 Estructura columnar

Estos polímeros modificados contienen grupos con una estructura cónico-plana que se ensamblan formando una columna de canal iónico, cuyo centro está formado por una cadena continua hidrofílica de poliéter o poliamina, que actúa como transportador de protones. En este sentido, estos polímeros suponen un importante avance, puesto que se utiliza la capacidad coordinativa del oxígeno o del nitrógeno frente los cationes para transportar los protones mediante un enlace dativo a lo largo de la cadena de poliéster. Para que esta estructura sea efectiva, los canales deben orientarse perpendicularmente a la superficie de la membrana para ser suficientemente permeables y, además, la membrana debe ser lo suficientemente fina para

reducir el número de canales iónicos comprimidos que no están orientados. Con esta combinación, debería ser posible llegar a un alto nivel de selectividad de protones respecto a otras sustancias como el agua, pero fundamentalmente a los alcoholes de bajo peso molecular como el metanol o etanol.

Para su caracterización, se ha estudiado su respuesta dieléctrica en un amplio rango de frecuencias y temperaturas, como medio para analizar la movilidad molecular. Asimismo, se ha determinado la conductividad y la impedancia en función de la temperatura. Los resultados obtenidos permiten establecer las relaciones estructura/propiedades que fundamentan las nuevas estrategias de diseño de electrolitos anisótropos aplicables a pilas de combustible alimentadas por bioalcoholes.

6.2. Respuesta dieléctrica del PECH60

La Figura 6.3 muestra el espectro dieléctrico en términos $\tan\delta$ en el rango de frecuencia de $5 \cdot 10^{-2}$ a 10^7 Hz, para las isotermas en el intervalo de temperatura de $123 \leq T \leq 403$ K (empezando por la temperatura más baja en incrementos de 10 K) del copolímero de poliepiclorhidrina modificada en un 60% con el grupo 3, 4, 5-tris[4-(n-dodecan-1-iloxi)benziloxi]benzoato (PECH / 60-co-EO / 40) (PECH60) cuya estructura molecular se representa en la Figura 6.2. Se observaron diferentes zonas de relajación a baja y alta temperatura. Las relajaciones observadas se denominan: γ , α y ρ en un orden creciente de temperatura.

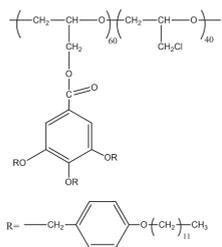


Figura 6.2 Estructura molecular del PECH60

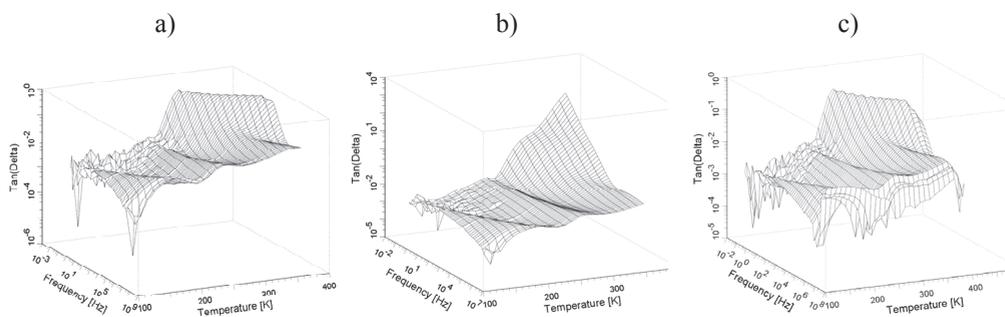


Figura 6.3 Imagen 3D del espectro de relajaciones dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para el PECH6; a) con Teflon® b) sin Teflon® y c) con Teflon® orientado

Las Figuras 6.4 y 6.5 muestran, en función de la frecuencia, la respuesta del PECH60 a bajas y altas temperaturas, en términos de la parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la permitividad dieléctrica compleja así como la parte imaginaria del módulo (M'') (Columnas a), b) y c) respectivamente).

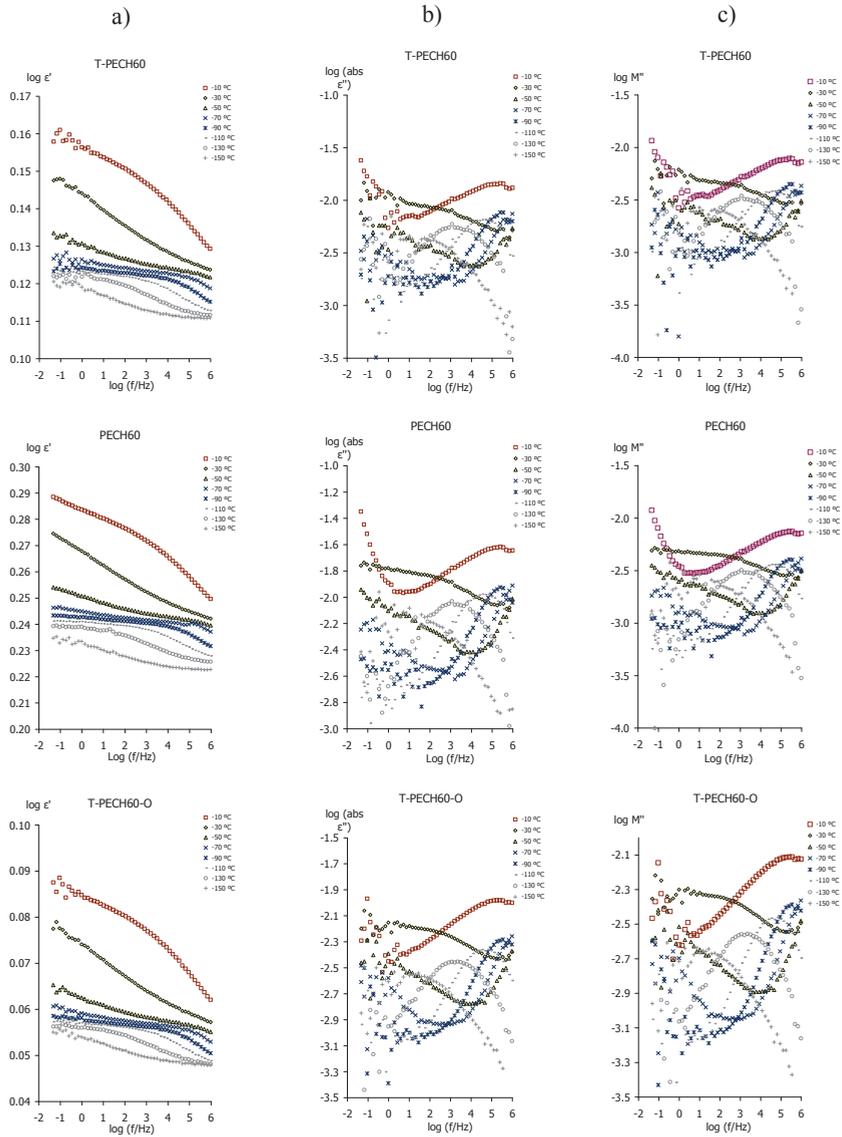


Figura 6.4 Dependencia de la frecuencia a bajas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PECH60 con Teflon® (T-PECH60), sin Teflon® (PECH60) y con Teflon® orientado (T-PECH60-O)

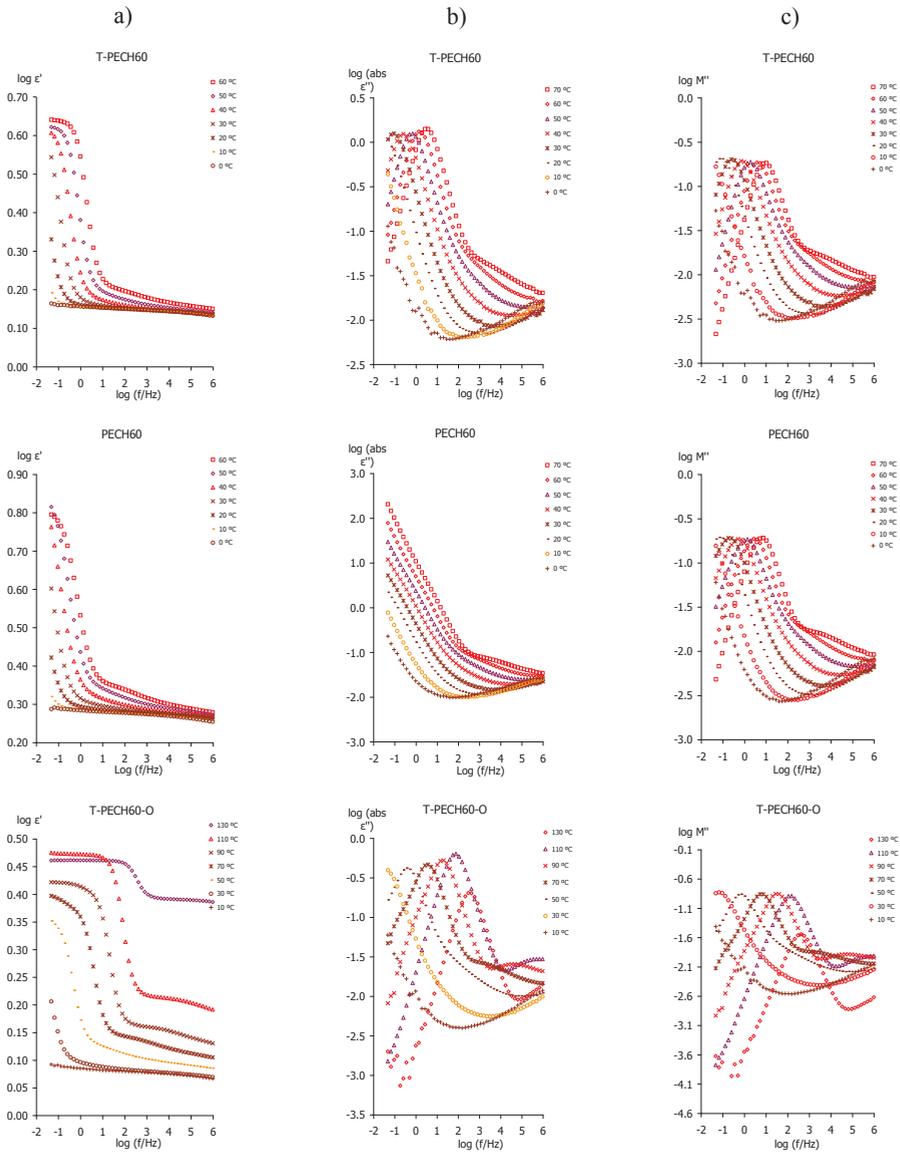


Figura 6.5 Dependencia de la frecuencia a altas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PECH60 con Teflon® (T-PECH60), sin Teflon® (PECH60) y con Teflon® orientado (T-PECH60-O)

En la Figura 6.6 se representa el espectro de relajaciones dieléctricas en términos de la tangente de pérdidas $\tan\delta$, el factor de pérdidas dieléctricas (ϵ'') y la parte imaginaria del Módulo (M'') a distintas frecuencias. En dicho espectro se observan las relajaciones γ , α y ρ las cuales se activan sucesivamente a medida que aumenta la temperatura.

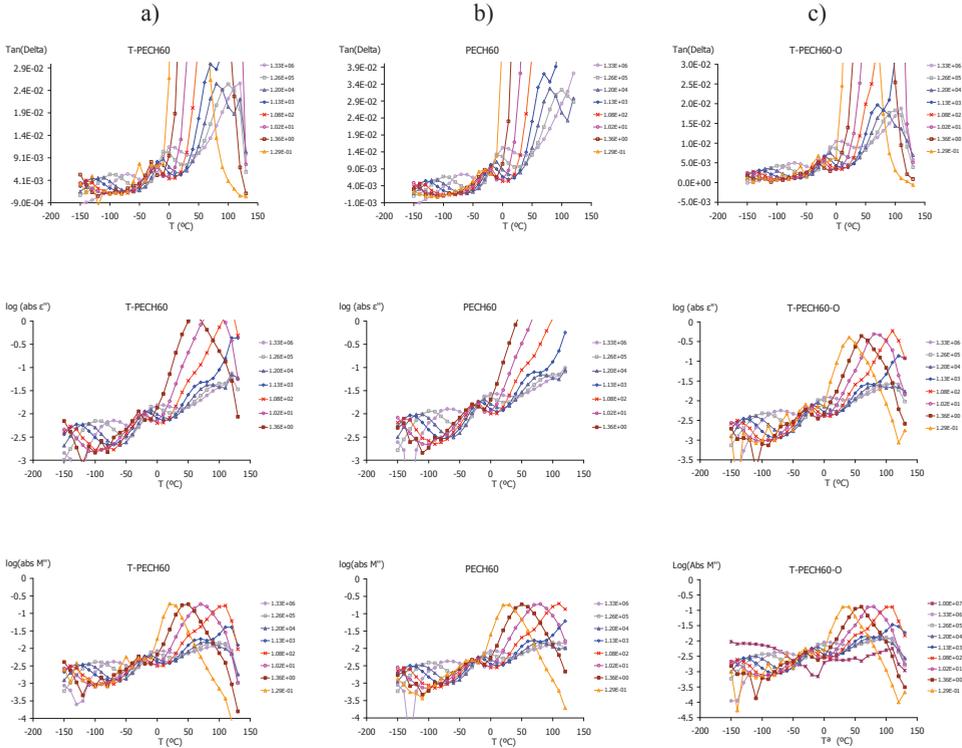


Figura 6.6 Curvas isócronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PECH60

La Figura 6.7 muestra los mapas de Arrhenius [4] en los que se han representado todas las relajaciones a bajas y altas temperaturas. Del análisis del mapa de Arrhenius [4] se puede observar que la zona de altas temperaturas es una zona compleja. Las relajaciones que aparecen en esta zona deben estar asociadas a la transición vítrea o a la isotropización del cristal líquido por lo que se han denominado α_{Tg} y α_{Iso} respectivamente. La relajación de más baja temperatura se asocia a movimientos intra-moleculares, y se ha

denominado relajación γ . Finalmente, la relajación que aparece a más altas temperaturas será denominada relajación ρ .

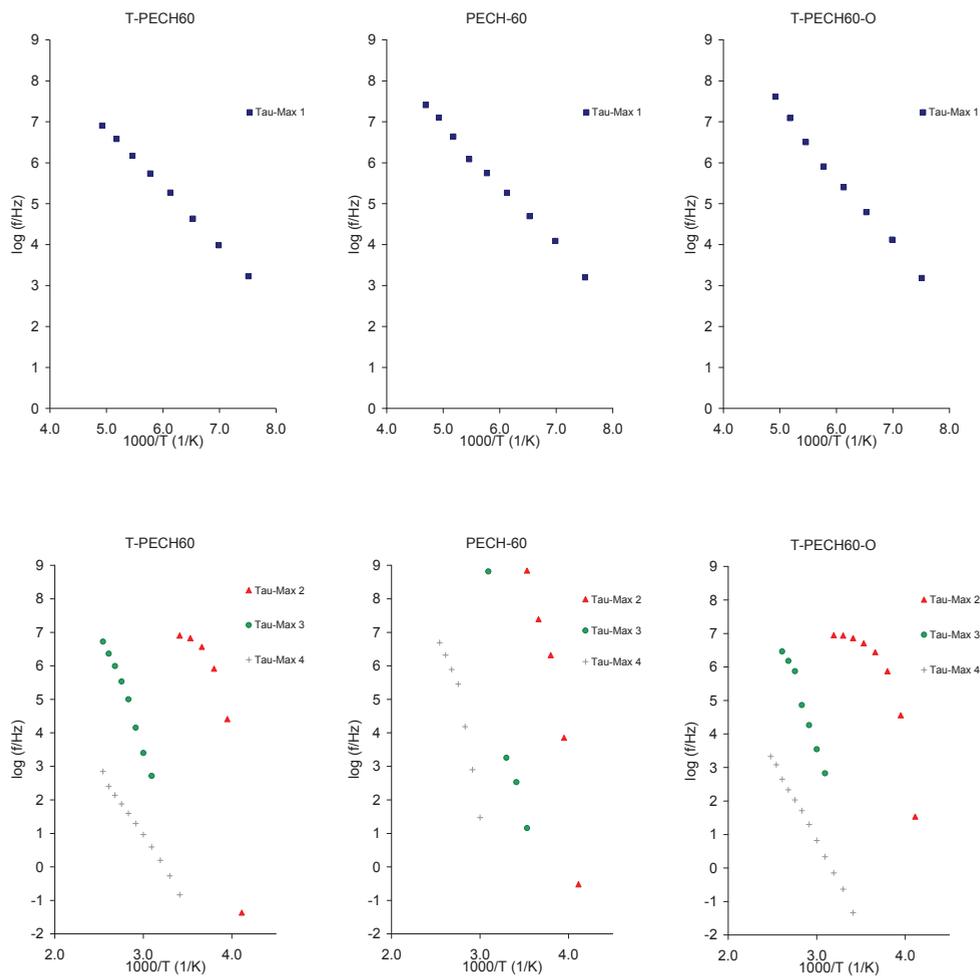


Figura 6.7 Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas para el PECH60

Con el fin de analizar el origen intra o intermolecular de las relajaciones γ , α_{Tg} , α_{Iso} y ρ , se ha aplicado la ecuación de Eyring [5]. Ver Figura 6.8

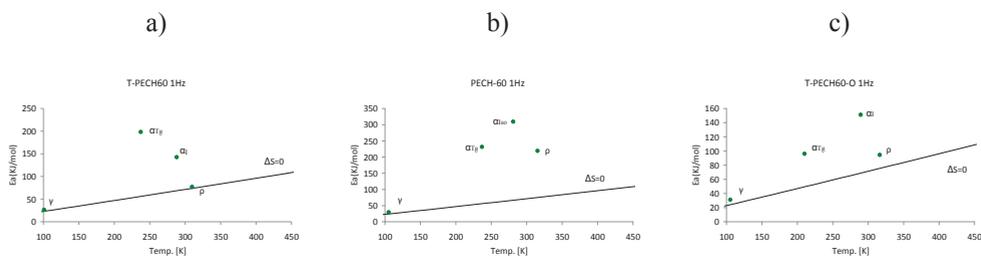


Figura 6.8 Representación del modelo de Eyring del PECH60

En las siguientes Tablas 6.1, 6.2 y 6.3 se muestran los parámetros de los ajustes realizados para cada una de las relajaciones, las energías de activación correspondientes y la temperatura del máximo de cada relajación a la frecuencia de 1kHz.

Tabla 6.1 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el copolímero T-PECH60

| T-PECH60 | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|----------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| γ | -1.4 | 13.7 | 26.5 | 129.1 | 0.999 |
| α_{Tg} | -10.4 | 43.7 | 198.4 | 254.7 | 0.851 |
| α_{Iso} | -7.5 | 25.9 | 142.7 | 325.7 | 0.995 |
| ρ | -4.0 | 13.0 | 77.0 | 402.7 | 0.998 |

Tabla 6.2 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el copolímero PECH60

| PECH60 | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|----------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| γ | -1.5 | 14.7 | 29.5 | 132.1 | 0.995 |
| α_{Tg} | -12.1 | 51.1 | 231.5 | 251.6 | 0.928 |
| α_{Iso} | -16.2 | 57.5 | 309.4 | 296.4 | 0.967 |
| ρ | -11.5 | 36.4 | 219.4 | 343.6 | 0.952 |

Tabla 6.3 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el copolímero T-PECH60-O

| T-PECH60-O | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|----------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| γ | -1.6 | 15.4 | 31.1 | 130.6 | 0.997 |
| α_{Tg} | -5.0 | 23.9 | 96.2 | 240.2 | 0.738 |
| α_{Iso} | -7.9 | 27.3 | 151.2 | 325.1 | 0.986 |
| ρ | -4.9 | 15.6 | 94.6 | 391.4 | 0.999 |
| ρ_{II} | -5.2 | 15.5 | 100.0 | 419.5 | 0.999 |

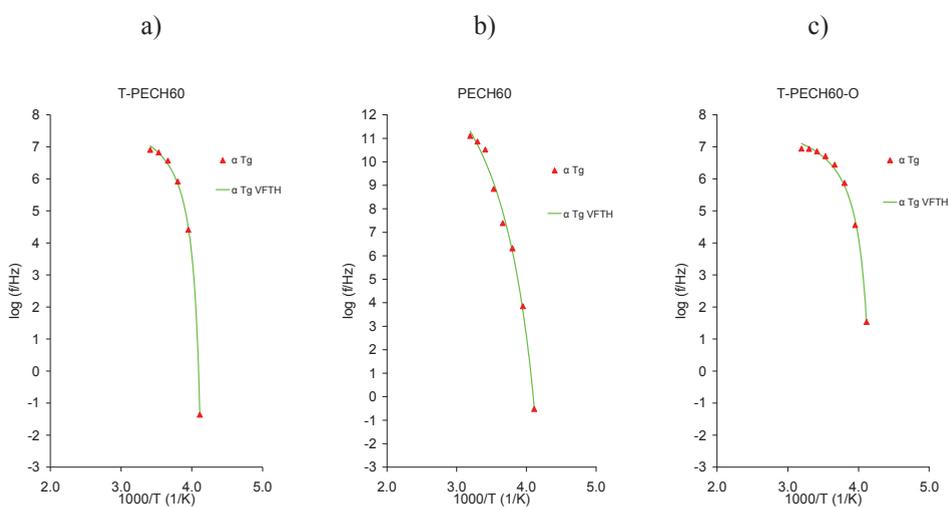


Figura 6.9 Ajuste de la ecuación de VFTH en la relajación α_{Tg} del PECH60

En la Figura 6.9 se muestra la relación entre los tiempos de relajación con la temperatura para la relajación α_{Tg} . La forma de la curva predice un origen intermolecular para la misma, por lo que se ha ajustado a la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse [6]–[9]. En la Tabla 6.4 se muestran los parámetros de estos ajustes.

Tabla 6.4 Parámetros de VFTH del PECH60 para la relajación α_{Tg}

| α_{Tg} | Tg(K) | log (τ_0 /Hz) | D0 | Tv(K) | Φ_g / B | $\alpha_f \times 10^4$ (K ⁻¹) | R ² |
|---------------|-------|------------------------|---------|---------|--------------|---|----------------|
| T-PECH60 | 287.0 | 8.057 | 0.560 | 237.038 | 0.377 | 75.396 | 0.999 |
| | | ± 0.141 | ± 0.048 | ± 0.358 | | | |
| PECH60 | 287.0 | 10.655 | 0.729 | 237.000 | 0.290 | 57.902 | 0.851 |
| | | ± 0.761 | ± 0.114 | ± 0.000 | | | |
| T-PECH60-O | 283.3 | 7.889 | 0.623 | 233.255 | 0.344 | 68.864 | 0.995 |
| | | ± 0.150 | ± 0.078 | ± 0.919 | | | |

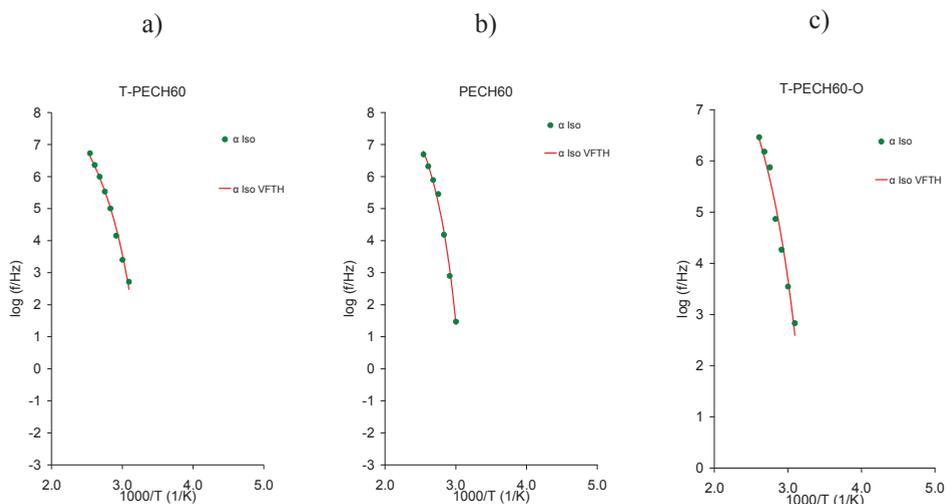


Figura 6.10 Ajuste de la ecuación de VFTH en la relajación α_{iso} del PECH60

En la Figura 6.10 se muestra la relación entre los tiempos de relajación con la temperatura para la relajación α_{iso} que se ha ajustado a la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse [6]–[9]. En la Tabla 6.5 se muestran los parámetros de estos ajustes.

Tabla 6.5 Parámetros de VFTH del PECH60 en la relajación α_{Iso}

| α_{Iso} | $\log(\tau_0/\text{Hz})$ | D0 | $T_v(\text{K})$ | Φ_g/B | $\alpha_f \times 10^4 (\text{K}^{-1})$ | R^2 |
|-----------------------|--------------------------|-------------|-----------------|------------|--|-------|
| T-PECH60 | 10.372 | 4.414 | 260.000 | 0.044 | 8.713 | 0.989 |
| | ± 0.225 | ± 0.179 | ± 0.000 | | | |
| PECH60 | 10.914 | 3.491 | 287.407 | 0.050 | 9.967 | 0.990 |
| | ± 1.138 | ± 1.358 | ± 10.782 | | | |
| T-PECH60-O | 10.462 | 4.400 | 260.000 | 0.044 | 8.741 | 0.974 |
| | ± 0.385 | ± 0.295 | ± 0.000 | | | |

Asimismo, se ha estudiado la conductividad de estos copolímeros en función de la temperatura. En la Figura 6.11 se puede observar la conductividad eléctrica en corriente continua (DC). Solamente cuando las medidas se han realizado sin Teflon® se observa que los valores de la conductividad a altas frecuencias y altas temperaturas sufren un cambio brusco en la pendiente. A partir de estas curvas, a la frecuencia más baja para cada temperatura se obtiene el valor de la conductividad DC. Si estos valores se representan en función de la temperatura, se observa que el proceso de activación responde a un modelo de Arrhenius [4], como muestra la Figura 6.12 a). Por tanto, a partir de la pendiente de la recta se obtiene la energía de activación de la conductividad DC. Los valores de este ajuste se muestran en la Tabla 6.6

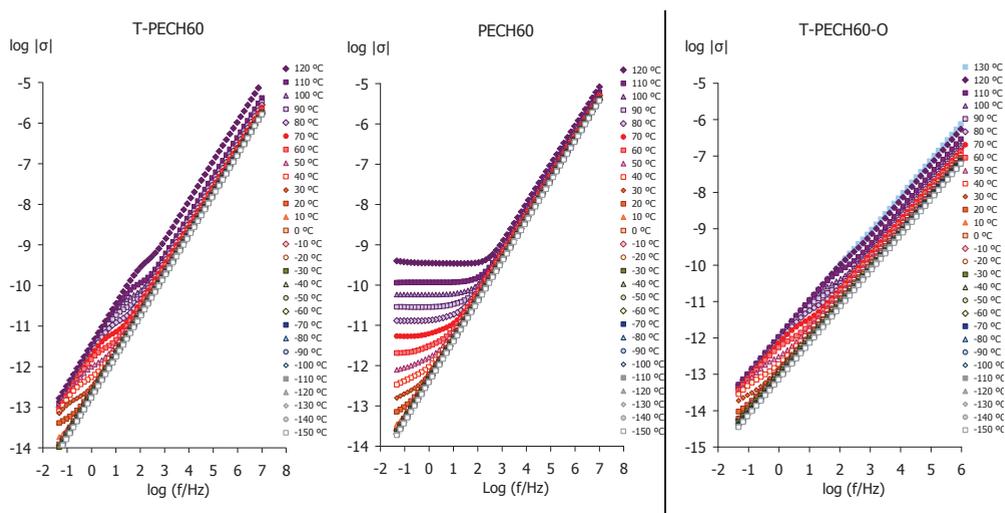


Figura 6.11 Conductividad eléctrica del PECH60

Tabla 6.6 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad del PECH60

| | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | R ² |
|----------|-----------|-----------------------|-------------|----------------|
| σ | -9.661 | 18.754 | 185.0 | 0.912 |

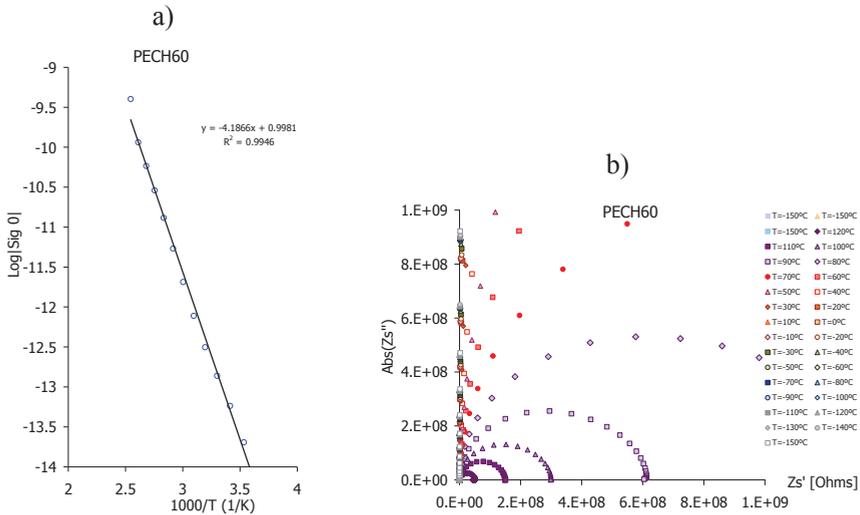


Figura 6.12 a) Ajuste de la conductividad eléctrica y b) Arcos de impedancia (Nyquist) del PECH60

Además, se ha calculado la conductividad protónica (σ prot) a partir de las medidas de impedancia mostradas en la Figura 6.12 b). La Figura 6.13 muestra los ajustes a las temperaturas de 293, 313 y 333 K a partir de los cuales se obtienen los parámetros R_0 , R_1 y C_1 , que permiten calcular la conductividad protónica, los cuales se muestran en la Tabla 6.7.

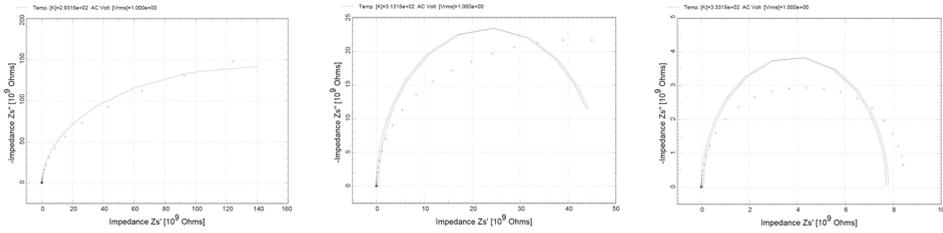


Figura 6.13 Ajustes de los arcos de Nyquist a 293, 313 y 333 K del PECH60

Tabla 6.7 Valores obtenidos en los ajustes para el PECH60

| T (K) | R0.r | R1.r | C1.c |
|--------|----------|----------|----------|
| 293.15 | 4.12E+08 | 2.84E+11 | 1.21E-11 |
| | +4.9E+08 | +5.7E+09 | +1.7E-13 |
| 313.15 | 4.55E+08 | 4.69E+10 | 1.90E-11 |
| | +3.6E+08 | +1.5E+09 | +9.4E-13 |
| 333.15 | 9.03E+07 | 7.71E+09 | 1.81E-11 |
| | +6.5E+07 | +1.6E+08 | +9.1E-13 |

Dado que los errores en los ajustes son altos, se han representado los valores del ángulo de desfase (ϕ) y el diagrama de Bode para determinar la conductividad protónica, tal y como muestra la Figura 6.14.

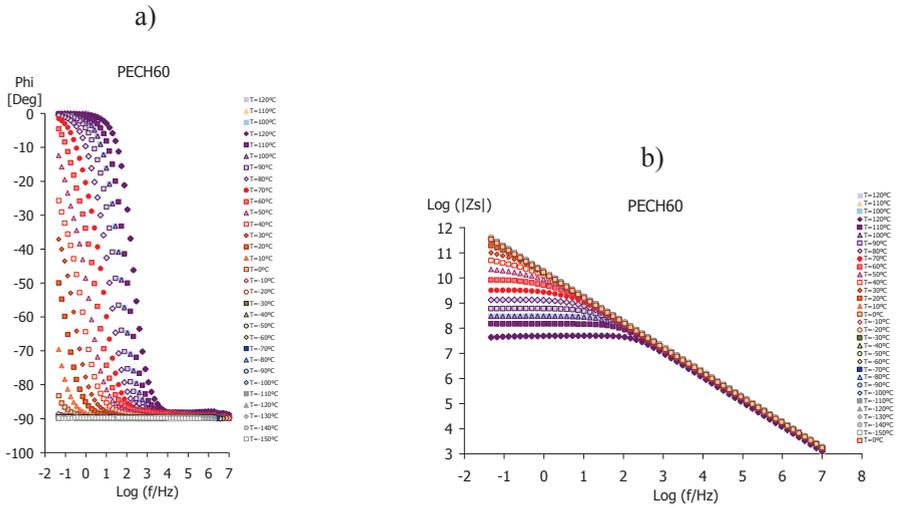
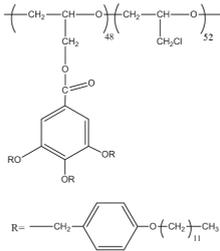


Figura 6.14 a) ángulo de desfase ϕ y b) diagrama de Bode del PECH60

Como se puede ver en la Figura 6.14, en este copolímero no se puede determinar la conductividad protónica, porque el ángulo de desfase (ϕ) no tiende a 0 a altas frecuencias y en el diagrama de Bode, no aparece ninguna zona constante a altas frecuencias.

6.3. Respuesta dieléctrica del PECH48

La Figura 6.15 muestra el espectro dieléctrico en términos $\tan\delta$ en el rango de frecuencia de $5 \cdot 10^{-2}$ a 10^7 Hz, para las isotermas en el intervalo de temperatura de $123 \leq T \leq 363$ K (empezando por la temperatura mas baja en incrementos de 10 K) del copolímero de poliepiclorhidrina modificada en un 48% con el grupo



3,4,5-tris[4-(n-dodecan-1-iloxi)benziloxi] benzoato (PECH / 48-co-EO / 62) (PECH48) cuya estructuras molecular se representa en la Figura 6.16. Se observaron diferentes zonas de relajación a baja y alta temperatura. Las relajaciones observadas se denominan: γ , α y ρ en un orden creciente de temperatura.

Figura 6.15 Estructura molecular del PECH48

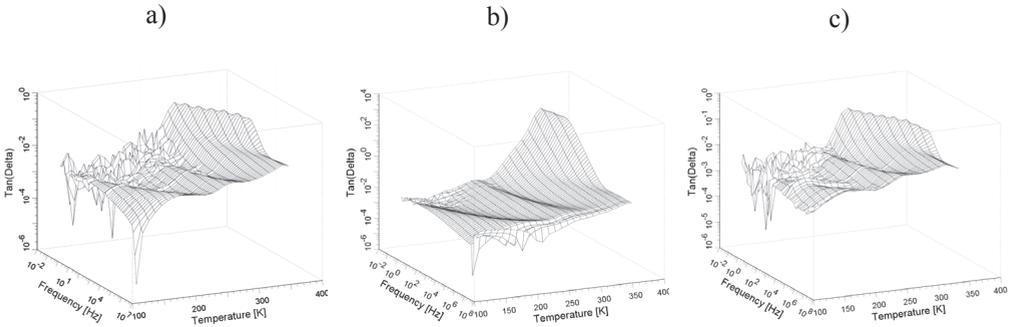


Figura 6.16 Imagen 3D del espectro de relajación es dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para el PECH48, a) con Teflon® b) sin Teflon® c) con Teflon® orientado

Las Figuras 6.17 y 6.18 muestran, en función de la frecuencia, la respuesta del PECH48 a bajas y altas temperaturas, en términos de la parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la permitividad dieléctrica compleja así como la parte imaginaria del módulo (M'') (Columnas a), b) y c) respectivamente).

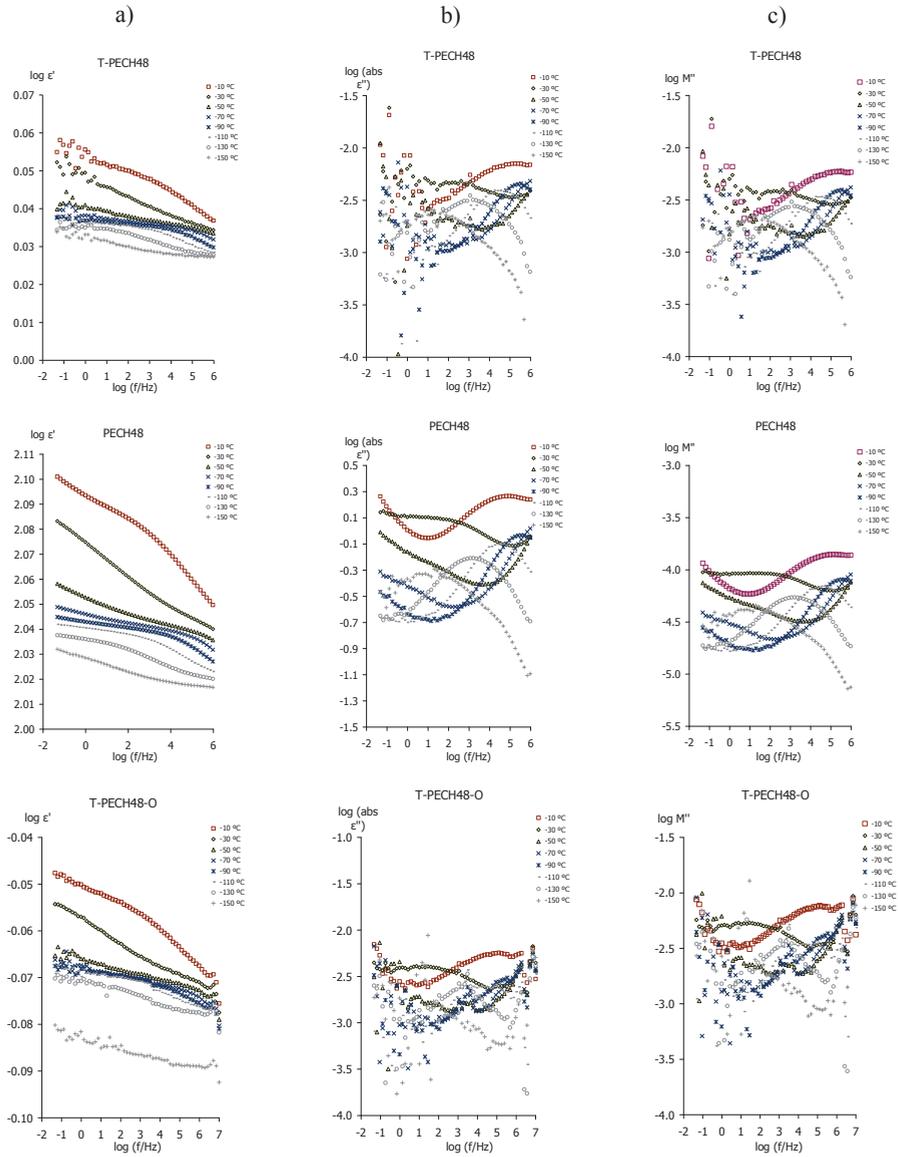


Figura 6.17 Dependencia de la frecuencia a bajas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PECH48 con Teflon® (T-PECH48), sin Teflon® (PECH48) y con Teflon® orientado (T-PECH48-O)

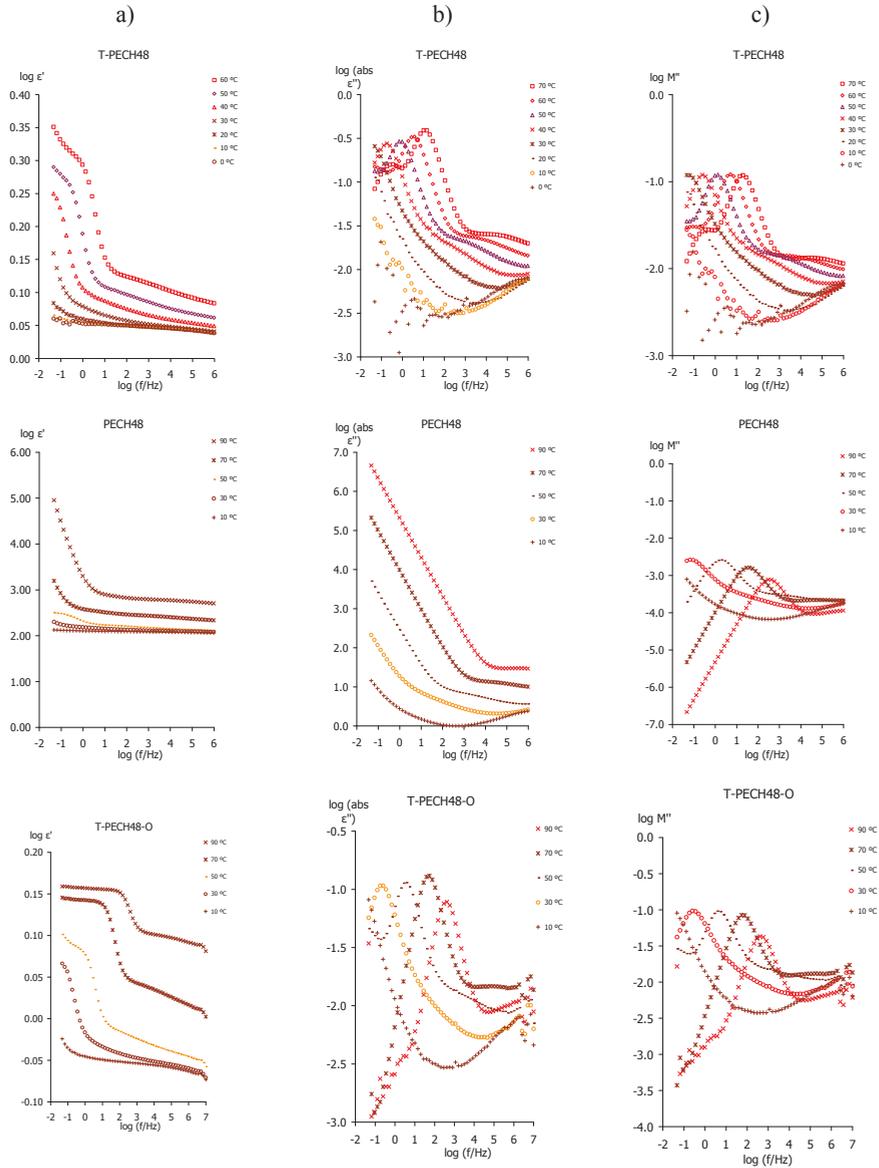


Figura 6.18 Dependencia de la frecuencia a altas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PECH48 con Teflon® (T-PECH48), sin Teflon® (PECH48) y con Teflon® orientado (T-PECH48-O)

En la Figura 6.19 se representa el espectro de relajaciones dieléctricas en términos de la tangente de pérdidas $\tan\delta$, el factor de pérdidas dieléctricas (ϵ'') y la parte imaginaria del Módulo (M'') a distintas frecuencias. En dicho espectro se observan las relajaciones γ , α y ρ las cuales se activan sucesivamente a medida que aumenta la temperatura.

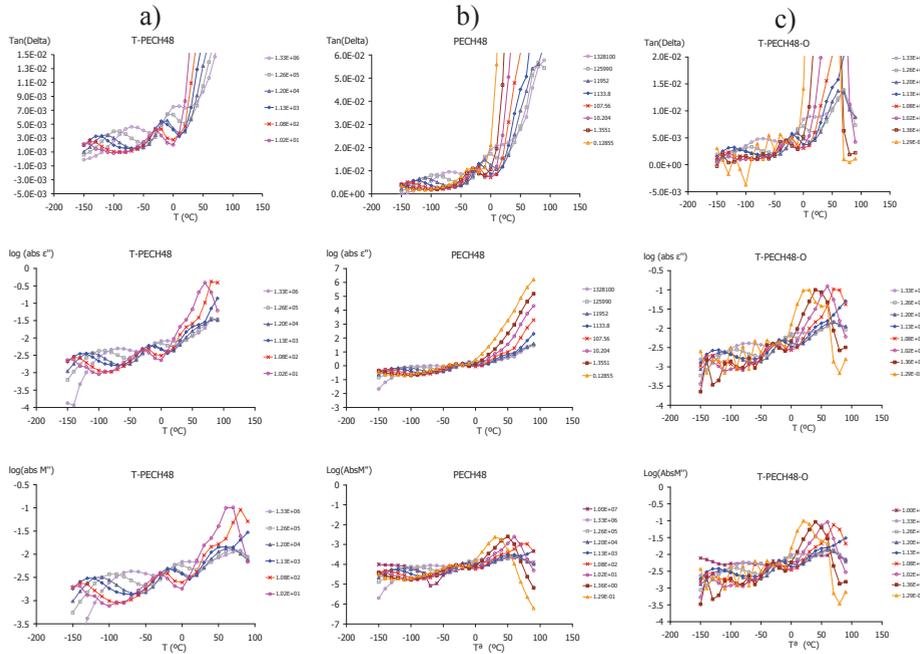


Figura 6.19 a) Curvas isócronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PECH48

La Figura 6.20 muestra los mapas de Arrhenius [4] en los que se han representado todas las relajaciones a bajas y altas temperaturas. Del análisis del mapa de Arrhenius [4], se puede observar que la zona de altas temperaturas es una zona compleja. Las relajaciones que aparecen en esta zona deben estar asociadas a la transición vítrea o a la isotropización del cristal líquido por lo que se han denominado α_{Tg} y α_{iso} respectivamente. La relajación de más baja temperatura se asocia a movimientos intramoleculares, y se ha denominado relajación γ . Finalmente, la relajación que aparece a más altas temperaturas será denominada relajación ρ .

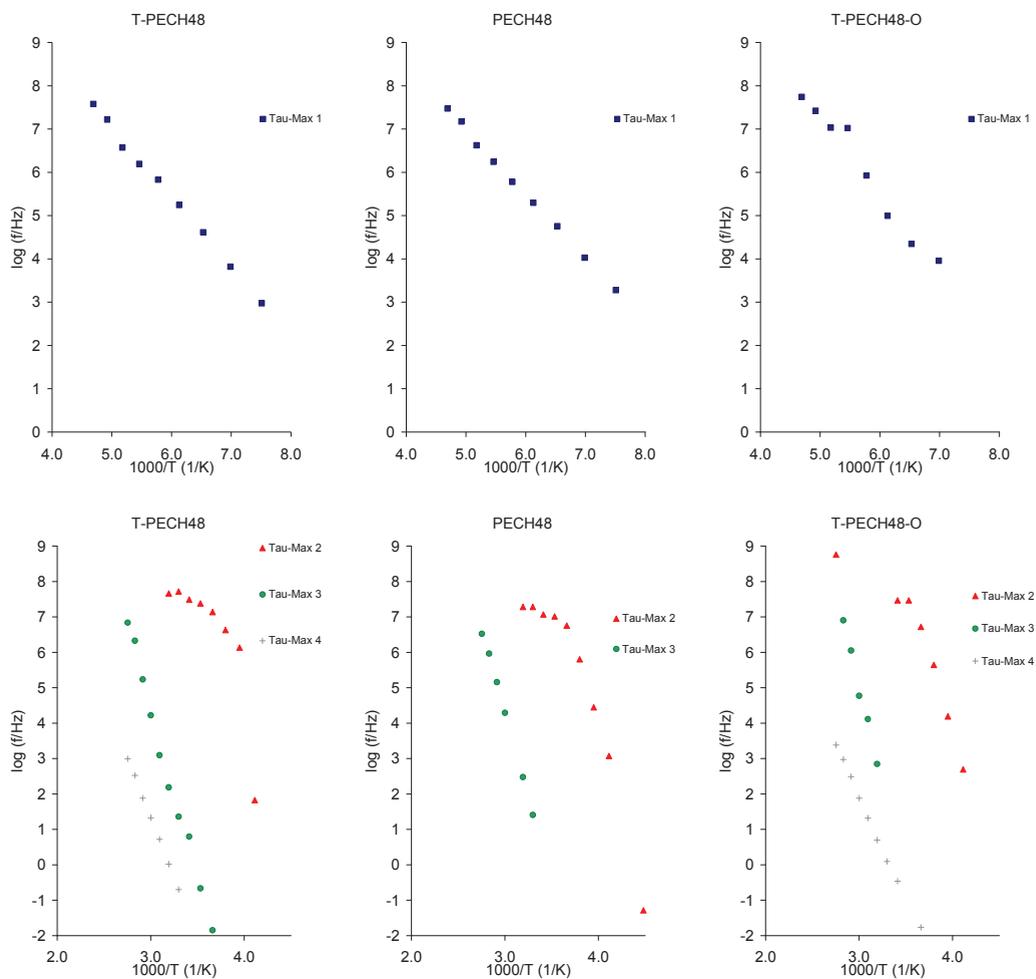


Figura 6.20 Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas para el PECH48

Con el fin de analizar el origen intra o intermolecular de las relajaciones (γ , α_{Tg} , α_{Iso} y ρ), se ha aplicado la ecuación de Eyring [5] Ver Figura 6.21.

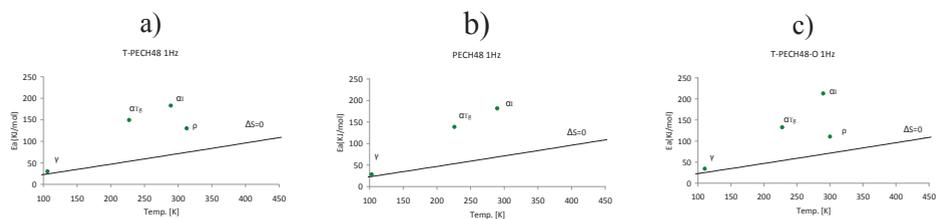


Figura 6.21 Representación del modelo de Eyring del PECH48

En las siguientes Tablas 6.8, 6.9 y 6.10 se muestran los parámetros de los ajustes realizados para cada una de las relajaciones, las energías de activación correspondientes y la temperatura del máximo de cada relajación a la frecuencia de 1kHz.

Tabla 6.8 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el copolímero T-PECH48

| T-PECH48 | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|----------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| γ | -1.6 | 14.9 | 30.2 | 132.7 | 0.999 |
| α_{Tg} | -7.8 | 34.4 | 149.6 | 248.9 | 0.848 |
| α_{Iso} | -9.6 | 33.1 | 183.1 | 318.1 | 0.996 |
| ρ | -6.8 | 21.7 | 130.1 | 362.9 | 1.000 |

Tabla 6.9 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el copolímero PECH48

| PECH48 | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|----------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| γ | -1.5 | 14.4 | 28.3 | 130.1 | 0.999 |
| α_{Tg} | -7.3 | 32.1 | 138.8 | 249.3 | 0.916 |
| α_{Iso} | -9.5 | 32.8 | 181.8 | 318.8 | 0.999 |

Tabla 6.10 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el copolímero T-PECH48-O

| T-PECH48-O | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|----------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| γ | -1.8 | 16.4 | 34.5 | 135.1 | 0.968 |
| α_{Tg} | -6.9 | 30.5 | 132.7 | 252.5 | 0.673 |
| α_{Iso} | -11.1 | 38.4 | 212.8 | 314.3 | 0.992 |
| ρ | -5.8 | 19.3 | 110.7 | 355.4 | 0.998 |

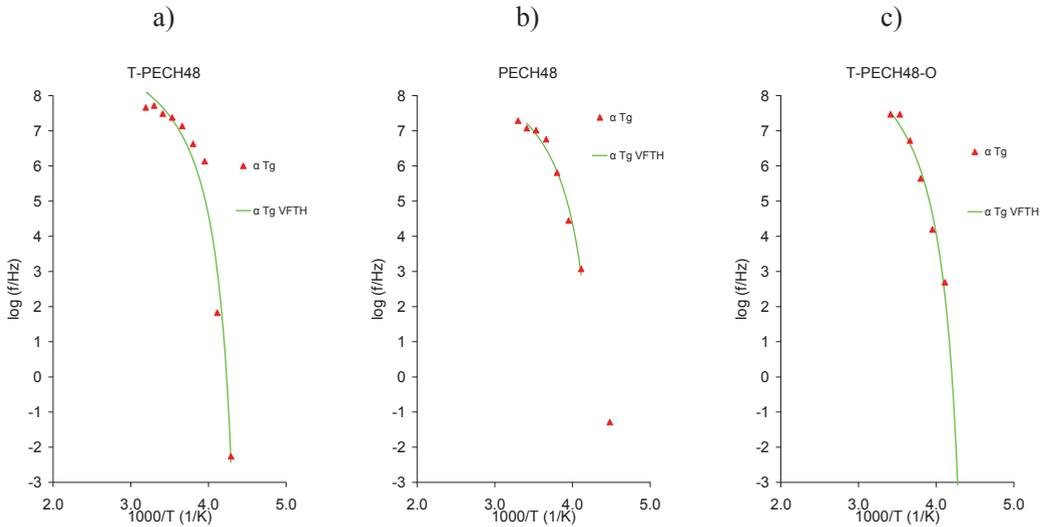


Figura 6.22 Ajuste de la ecuación de VFTH en la relajación α_{Tg} del PECH48

En la Figura 6.22 se muestra la relación entre los tiempos de relajación con la temperatura para la relajación α_{Tg} que se ha ajustado a la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse [6]–[9]. En la Tabla 6.11 se muestran los parámetros de estos ajustes.

Tabla 6.11 Parámetros de VFTH del PECH48 para la relajación α_{Tg}

| α_{Tg} | Tg(K) | $\log(\tau_0/\text{Hz})$ | D0 | Tv(K) | Φ_g/B | $\alpha_f \times 10^4$ (K ⁻¹) | R ² |
|---------------|-------|--------------------------|---------|---------|------------|---|----------------|
| T-PECH48 | 270.8 | 9.733 | 1.567 | 220.796 | 0.145 | 28.910 | 0.957 |
| | | ± 0.804 | ± 0.538 | ± 3.232 | | | |
| PECH48 | 270.8 | 9.136 | 1.453 | 220.800 | 0.156 | 31.174 | 0.973 |
| | | ± 0.280 | ± 0.109 | ± 0.000 | | | |
| T-PECH48-O | 270.8 | 9.863 | 1.761 | 220.799 | 0.129 | 25.711 | 0.992 |
| | | ± 0.559 | ± 0.334 | ± 1.702 | | | |

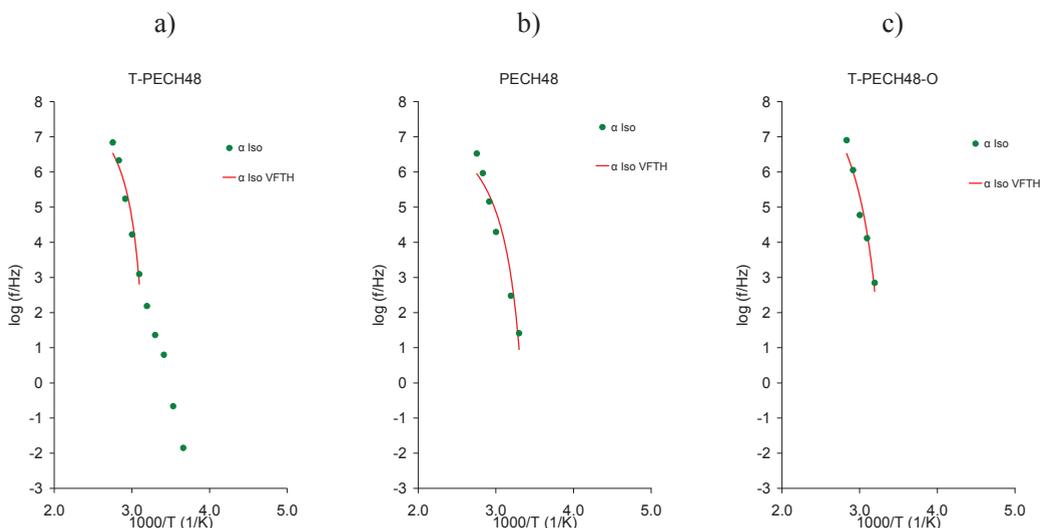


Figura 6.23 Ajuste de la ecuación de VFTH en la relajación α_{Iso} del PECH48

En la Figura 6.23 se muestra la relación entre los tiempos de relajación con la temperatura para la relajación α_{Iso} que se ha ajustado a la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse[6]–[9]. En la Tabla 6.12 se muestran los parámetros de estos ajustes.

Tabla 6.12 Parámetros de VFTH del PECH48 en la relajación α_{Iso}

| α_{Iso} | $\log(\tau_0/\text{Hz})$ | D0 | Tv(K) | Φ_g/B | $\alpha_f \times 10^4 (\text{K}^{-1})$ | R ² |
|-----------------------|--------------------------|---------|---------|------------|--|----------------|
| T-PECH48 | 8.449 | 0.886 | 302.500 | 0.186 | 37.292 | 0.926 |
| | ± 0.497 | ± 0.124 | ± 0.000 | | | |
| PECH48 | 7.879 | 1.319 | 280.000 | 0.135 | 27.079 | 0.920 |
| | ± 0.523 | ± 0.173 | ± 0.000 | | | |
| T-PECH48-O | 9.766 | 1.952 | 280.000 | 0.091 | 18.292 | 0.934 |
| | ± 0.664 | ± 0.258 | ± 0.000 | | | |

Asimismo, se ha estudiado la conductividad de estos copolímeros en función de la temperatura. En la Figura 6.24 se puede observar la conductividad eléctrica en corriente continua (DC). Solamente cuando las medidas se han realizado sin Teflon® se ob-

serva que los valores de la conductividad a altas frecuencias y altas temperaturas sufren un cambio brusco en la pendiente. A partir de estas curvas, a la frecuencia más baja para cada temperatura se obtiene el valor de la conductividad DC. Si estos valores se representan en función de la temperatura, se observa que el proceso de activación responde a un modelo de Arrhenius [4], como muestra la Figura 6.25a). Por tanto, a partir de la pendiente de la recta se obtiene la energía de activación de la conductividad DC. Los valores de este ajuste se muestran en la Tabla 6.13.

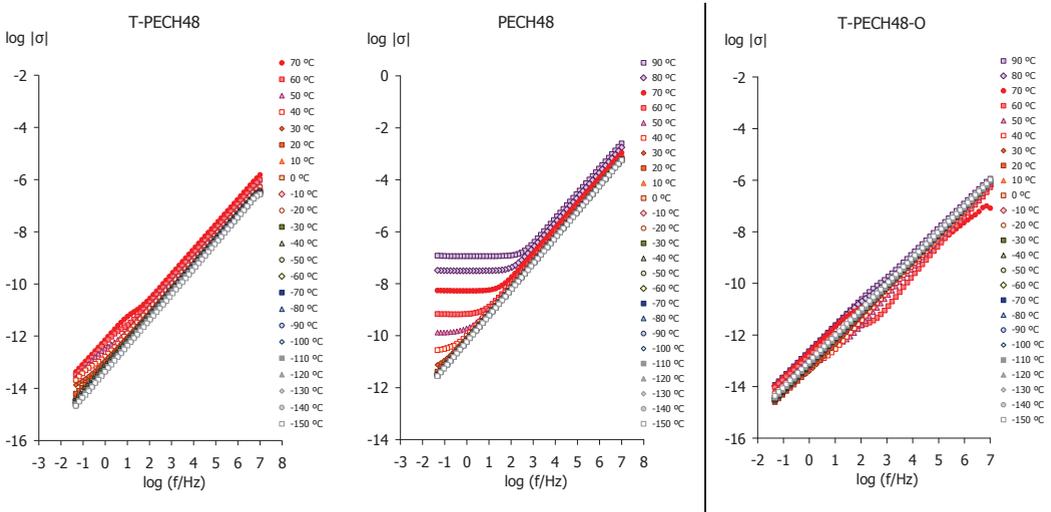


Figura 6.24 Conductividad eléctrica del PECH48

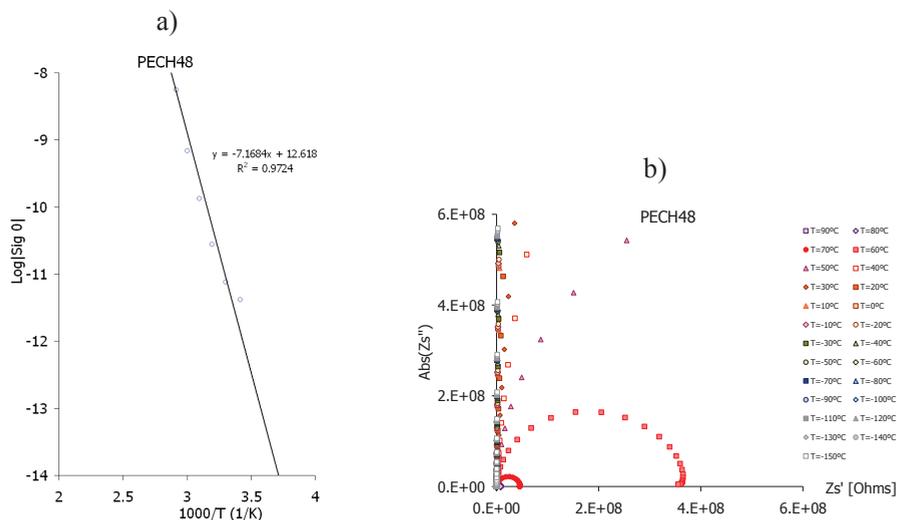


Figura 6.25 a) Ajuste de la conductividad y b) Arcos de impedancia del PECH48

Tabla 6.13 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad del PECH 48

| | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | R ² |
|----------|-----------|-----------------------|-------------|----------------|
| σ | -7.168 | 12.618 | 137.2 | 0.972 |

Además, se ha calculado la conductividad protónica (σ prot) a partir de las medidas de impedancia mostradas en la Figura 6.25b). La Figura 6.26 muestra los ajustes a las temperaturas de 293, 313 y 333 K a partir de los cuales se obtienen los parámetros R_0 , R_1 y C_1 , que permiten calcular la conductividad protónica, los cuales se muestran en la Tabla 6.14.

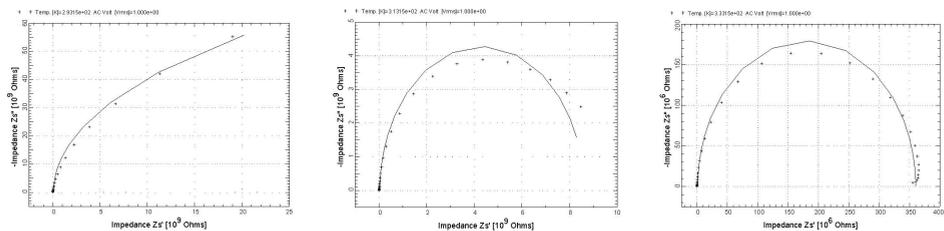


Figura 6.26 Ajustes de los arcos de Nyquist a 293, 313 y 333 K del PECH48

Tabla 6.14 Valores obtenidos en los ajustes para el PECH48

| T (K) | R0.r | R1.r | C1.c |
|--------|----------|----------|----------|
| 293.15 | 6.06E+07 | 1.74E+11 | 5.39E-11 |
| | +4.5E+07 | +2.5E+09 | +2.2E-13 |
| 313.15 | 3.35E+07 | 8.56E+09 | 7.57E-11 |
| | +3.5E+07 | +1.3E+08 | +1.9E-12 |
| 333.15 | 1.32E+06 | 3.59E+08 | 7.35E-11 |
| | +9.6E+05 | +1.9E+06 | +1.1E-12 |

Dado que los errores en los ajustes son altos se han representado los valores del ángulo de desfase (φ) y el diagrama de Bode para determinar la conductividad protónica tal y como muestra la Figura 6.27.

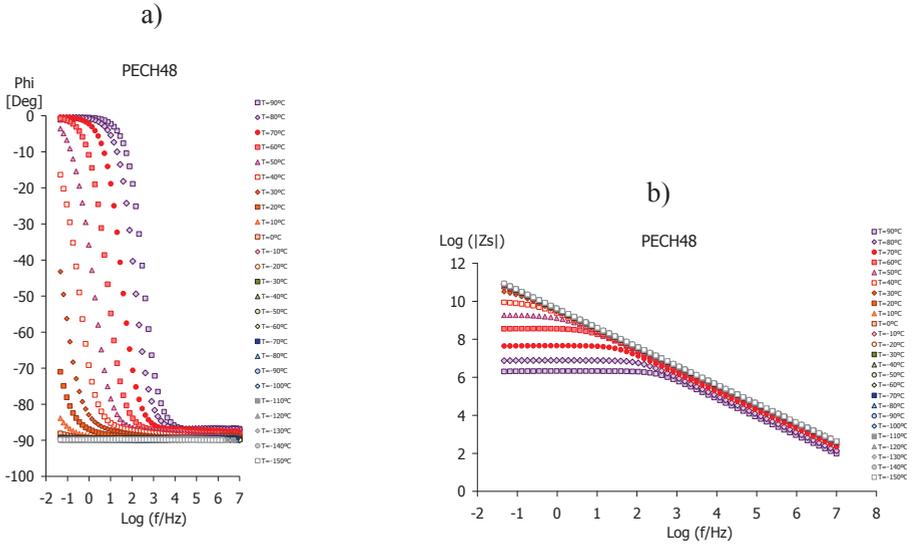


Figura 6.27 a) ángulo de desfase ϕ y b) diagrama de Bode del PECH48

Como se puede ver en la Figura 6.27 en este copolímero no se puede determinar la conductividad protónica, porque el ángulo de desfase (ϕ) no tiende a 0 a altas frecuencias y en el diagrama de Bode, no aparece ninguna zona constante a altas frecuencias.

6.4. Respuesta dieléctrica del PAZE100

La Figura 6.29 muestra el espectro dieléctrico en términos $\tan\delta$ en el rango de frecuencia de $5 \cdot 10^{-2}$ a 10^7 Hz, para las isotermas en el intervalo de temperatura de $123 \leq T \leq 343$ K (empezando por la temperatura mas baja en incrementos de 10 K) del polímero de poli(1-(2-hidroxietil)aziridina) modificado con el grupo dendrítico 3,4,5-tris[4-(n-dodecan-1-iloxi) benciloxi] benzoato al 100% (PAZE100) cuya estructura molecular se representan en la Figura 6.28. Se observaron diferentes zonas de relajación a baja y alta temperatura. Las relajaciones observadas se denominan: γ , α y ρ en un orden creciente de temperatura.

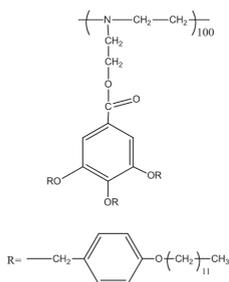


Figura 6.28 Estructura molecular del PAZE100

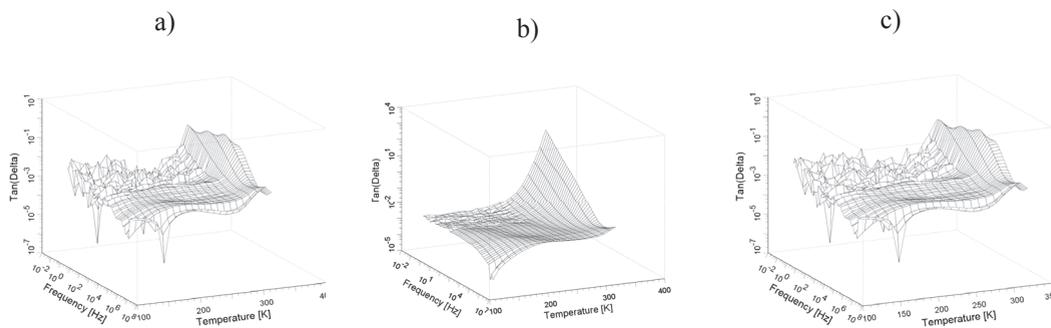


Figura 6.29 Imagen 3D del espectro de relajación es dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para el PAZE100; a) con Teflon® b) sin Teflon® y c) con Teflon® orientado

Las Figuras 6.30 y 6.31 muestran, en función de la frecuencia, la respuesta del PAZE100 a bajas y altas temperaturas, en términos de la parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la permitividad dieléctrica compleja así como la parte imaginaria del módulo (M'') (Columnas a), b) y c) respectivamente).

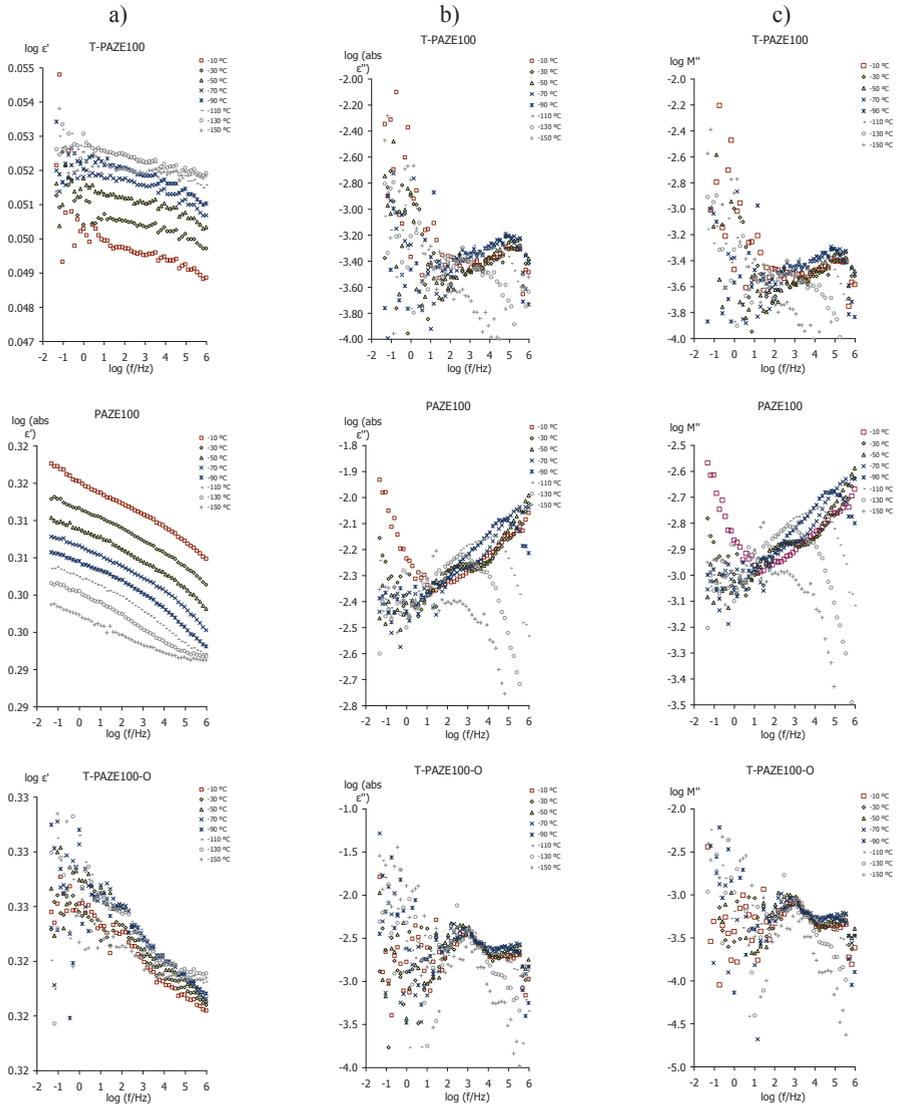


Figura 6.30 Dependencia de la frecuencia a bajas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PAZE100 con Tefflon® (T- PAZE100), sin Tefflon® (PAZE100) y con Tefflon® orientado (T- PAZE100-O)

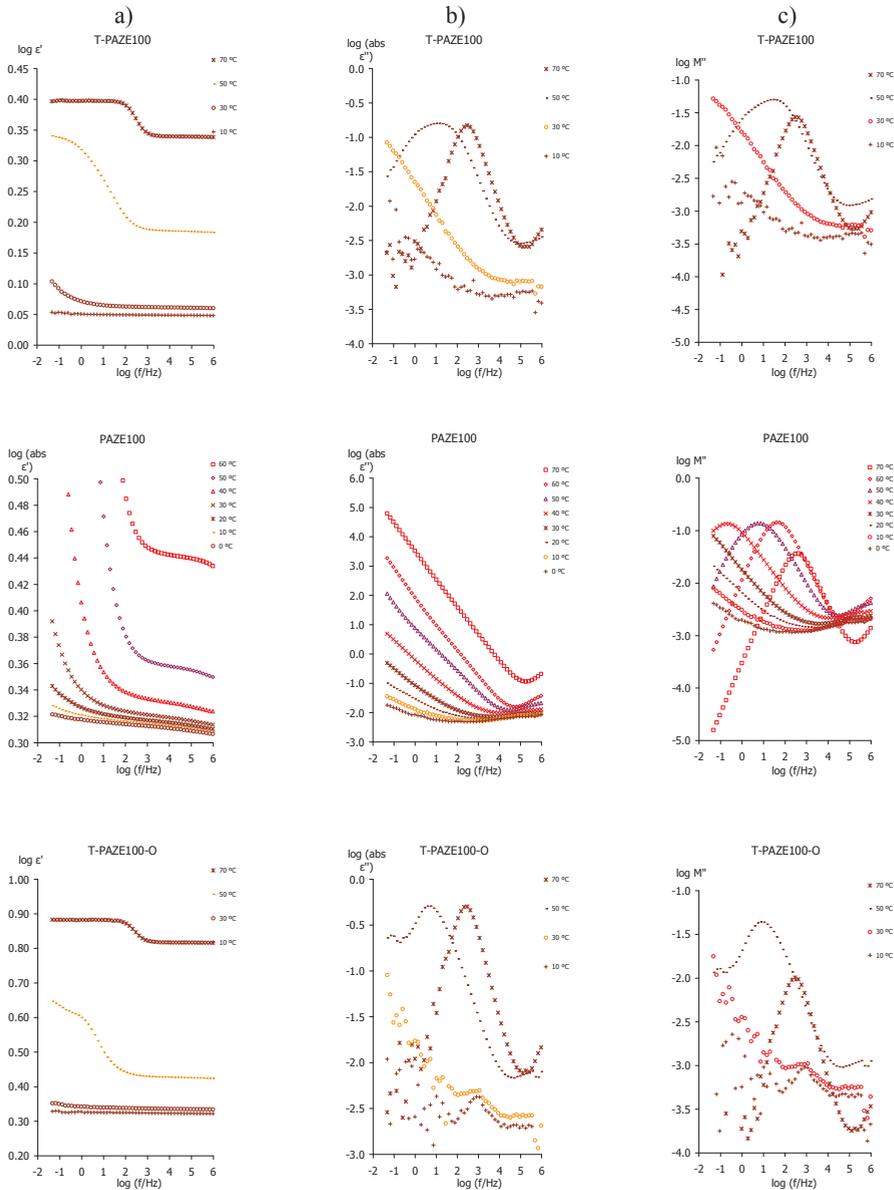


Figura 6.31 Dependencia de la frecuencia a altas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PAZE100 con Teflon® (T- PAZE100), sin Teflon® (PAZE100) y con Teflon® orientado (T- PAZE100-O)

En la Figura 6.32 se representa el espectro de relajaciones dieléctricas en términos de la tangente de pérdidas $\tan\delta$, el factor de pérdidas dieléctricas (ϵ'') y la parte imaginaria del Módulo (M'') a distintas frecuencias. En dicho espectro se observan las relajaciones γ , α y ρ las cuales se activan sucesivamente a medida que aumenta la temperatura.

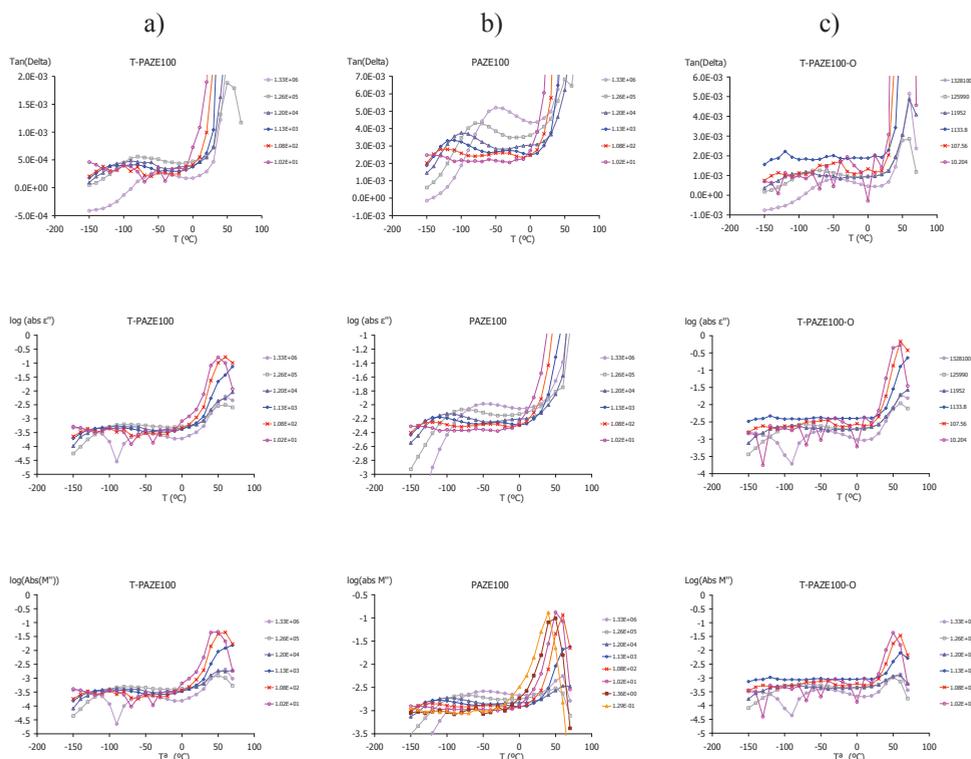


Figura 6.32 a) Curvas isócronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PAZE100

La Figura 6.33 muestra los mapas de Arrhenius [4] en los que se han representado todas las relajaciones a bajas y altas temperaturas. Del análisis del mapa de Arrhenius [4], se puede observar que la zona de altas temperaturas es una zona compleja. Las relajaciones que aparecen en esta zona deben estar asociadas a la transición vítrea o a la isotropización del cristal líquido por lo que se han denominado α_{Tg} y α_{iso} respectivamente. La relajación de más baja temperatura se asocia a movimientos intramoleculares, y se ha denominado relajación γ . Finalmente, la relajación que aparece a más altas temperaturas será denominada relajación ρ .

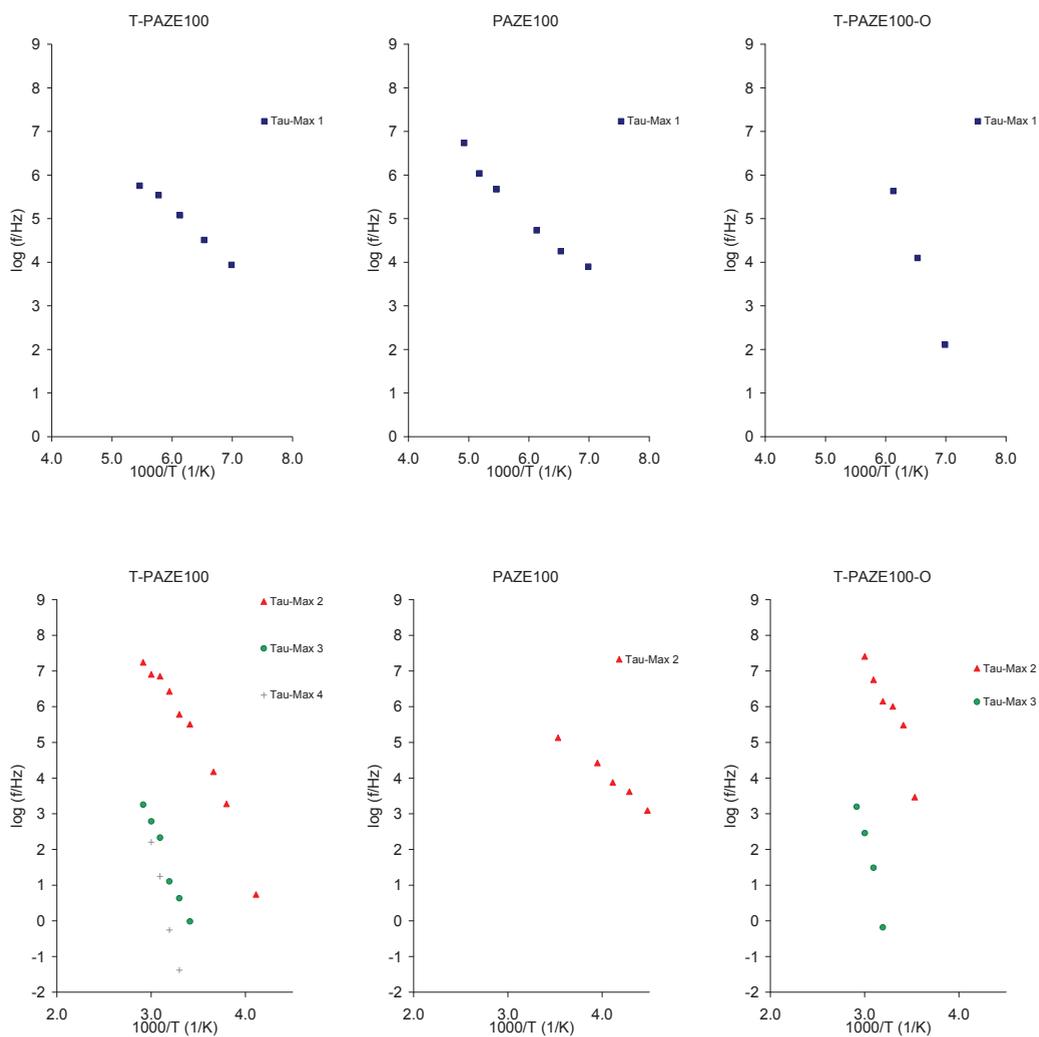


Figura 6.33 Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas para el PAZE100

Con el fin de analizar el origen intra o intermolecular de las relajaciones (γ , α_{Tg} y α_{iso} y ρ), se ha aplicado la ecuación de Eyring [5]. Ver Figura 6.34.

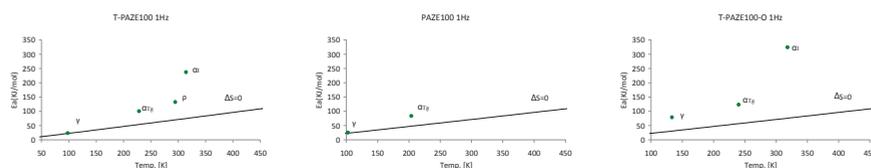


Figura 6.34 Representación del modelo de Eyring del PAZE100

En las siguientes Tablas 6.15, 6.16 y 6.17 se muestran los parámetros de los ajustes realizados para cada una de las relajaciones, las energías de activación correspondientes y la temperatura del máximo de cada relajación a la frecuencia de 1kHz.

Tabla 6.15 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del polímero T-PAZE100

| T-PAZE100 | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|----------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| γ | -1.2 | 12.6 | 23.5 | 128.6 | 0.992 |
| α_{Tg} | -5.3 | 23.0 | 100.6 | 262.6 | 0.967 |
| α_{iso} | -6.9 | 23.5 | 132.4 | 337.6 | 0.980 |
| ρ | -12.4 | 39.4 | 237.2 | 340.0 | 0.994 |

Tabla 6.16 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del polímero PAZE100

| PAZE100 | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|---------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| γ | -1.3 | 13.1 | 25.6 | 133.0 | 0.988 |
| α_{Tg} | -4.4 | 21.5 | 83.8 | 236.9 | 0.836 |

Tabla 6.17 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del polímero T-PAZE100-O

| T-PAZE100-O | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|----------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| γ | -4.1 | 30.9 | 78.9 | 147.5 | 0.999 |
| α_{Tg} | -6.4 | 26.9 | 123.5 | 270.2 | 0.945 |
| α_{iso} | -17.0 | 53.3 | 324.6 | 337.2 | 0.984 |

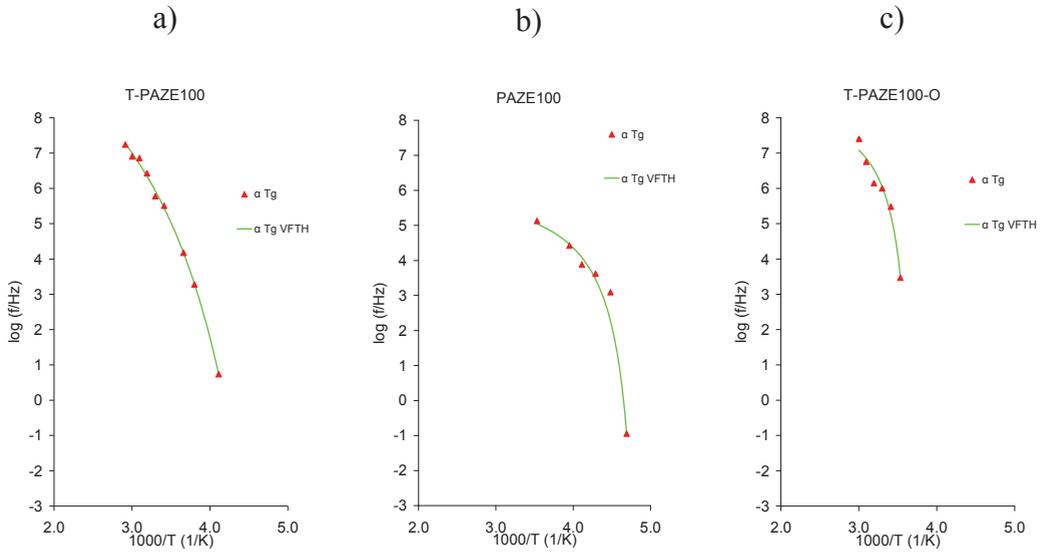


Figura 6.35 Ajuste de la ecuación de VFTH en la relajación α_{Tg} del PAZE100

En la Figura 6.35 se muestra la relación entre los tiempos de relajación con la temperatura para la relajación α_{Tg} que se ha ajustado a la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse [6]–[9]. En la Tabla 6.18 se muestran los parámetros de estos ajustes.

Tabla 6.18 Parámetros de VFTH del PAZE100 para la relajación α_{Tg}

| α_{Tg} | $Tg(K)$ | $\log(\tau_0/Hz)$ | D0 | $Tv(K)$ | Φ_g/B | $\alpha_f \times 10^4 (K^{-1})$ | R^2 |
|---------------|---------|-------------------|-------------|-------------|------------|---------------------------------|-------|
| T-PAZE100 | 230.5 | 11.376 | 8.518 | 180.452 | 0.033 | 6.506 | 0.997 |
| | | ± 0.448 | ± 1.414 | ± 5.958 | | | |
| PAZE100 | 230.0 | 8.327 | 3.533 | 180.000 | 0.079 | 15.723 | 0.849 |
| | | ± 1.008 | ± 0.654 | ± 0.000 | | | |
| T-PAZE100-O | 230.0 | 8.568 | 3.878 | 180.000 | 0.072 | 14.328 | 0.944 |
| | | ± 0.695 | ± 0.469 | ± 0.000 | | | |

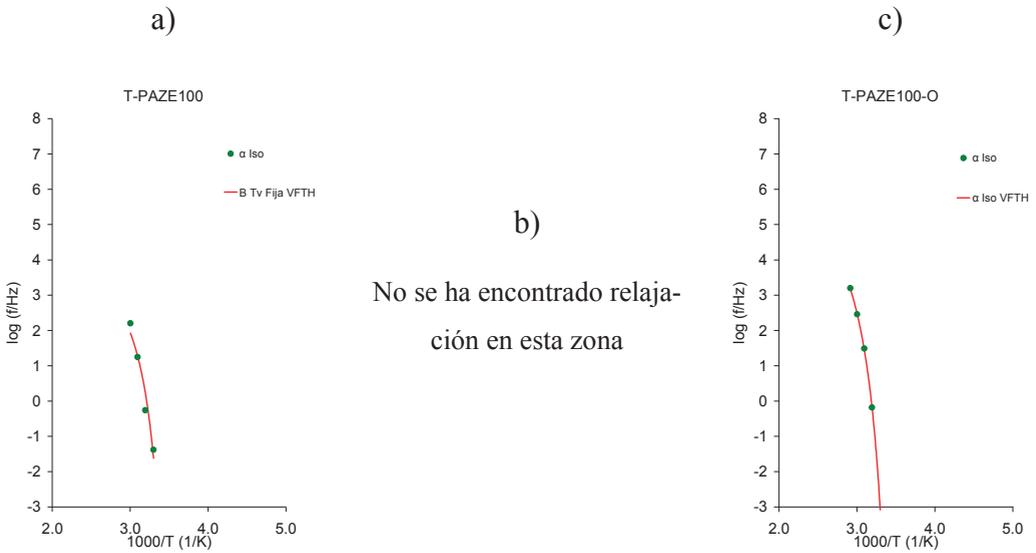


Figura 6.36 Ajuste de la ecuación de VFTH en la relajación α_{Iso} del PAZE100

En la Figura 6.36 se muestra la relación entre los tiempos de relajación con la temperatura para la relajación α_{Iso} que se ha ajustado a la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse [6]–[9]. En la Tabla 6.19 se muestran los parámetros de estos ajustes.

Tabla 6.19 Parámetros de VFTH del PAZE100 para la relajación α_{Iso}

| α_{Iso} | $\log(\tau_0/\text{Hz})$ | D0 | Tv(K) | Φ_g/B | $\alpha_f \times 10^4 (\text{K}^{-1})$ | R ² |
|----------------|--------------------------|---------|---------|------------|--|----------------|
| T-PAZE100 | 4.906 | 1.360 | 278.000 | 0.132 | 26.459 | 0.925 |
| | ± 0.753 | ± 0.220 | ± 0.000 | | | |
| PAZE100 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- |
| | ± ---- | ± ---- | ± ---- | | | |
| T-PAZE100-O | 7.097 | 2.095 | 278.274 | 0.086 | 17.150 | 1.000 |
| | ± 0.160 | ± 0.107 | ± 0.798 | | | |

Asimismo, se ha estudiado la conductividad de estos polímeros en función de la temperatura. En la Figura 6.37 se puede observar la conductividad eléctrica en corriente continua (DC). Solamente cuando las medidas se han realizado sin Teflon® se observa que los valores de la conductividad a altas frecuencias y altas temperaturas sufren un cambio brusco en la pendiente. A partir de estas curvas, a la frecuencia más baja para cada temperatura se obtiene el valor de la conductividad DC. Si estos valores se representan en función de la temperatura, se observa que el proceso de activación responde a un modelo de Arrhenius [4], como muestra la Figura 6.38 a). Por tanto, a partir de la pendiente de la recta se obtiene la energía de activación de la conductividad DC. Los valores de este ajuste se muestran en la Tabla 6.20.

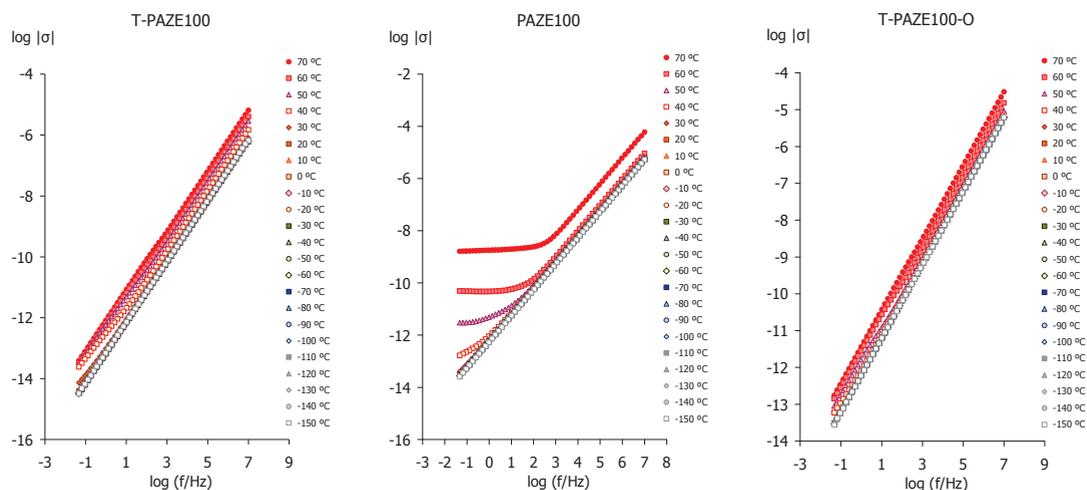


Figura 6.37 Conductividad eléctrica del PAZE100

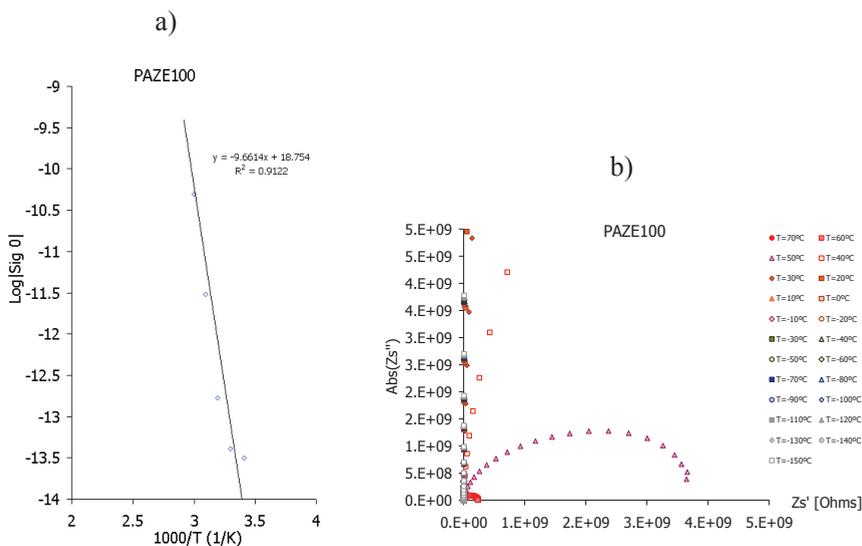


Figura 6.38 a) Ajustes de la conductividad y b) Arcos de impedancia del PAZE100

Tabla 6.20 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad del PAZE100

| | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | R2 |
|----------|-----------|-----------------------|-------------|-------|
| σ | -9.661 | 18.754 | 185.0 | 0.912 |

Además, se ha calculado la conductividad protónica (σ_{prot}) a partir de las medidas de impedancia mostradas en la Figura 6.38 b). La Figura 6.39 muestra los ajustes a las temperaturas de 293, 313 y 333 K a partir de los cuales se obtienen los parámetros R_0 , R_1 y C_1 , que permiten calcular la conductividad protónica, los cuales se muestran en la Tabla 6.21.

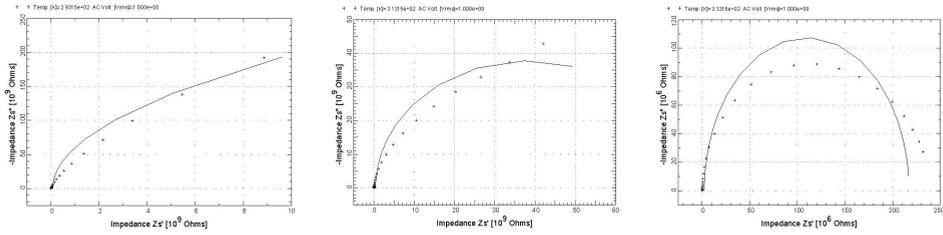


Figura 6.39 Ajustes de los arcos de Nyquist a 293, 313 y 333 K del PAZE100

Tabla 6.21 Valores obtenidos en los ajustes para el PAZE100

| T (K) | R0.r | R1.r | C1.c |
|--------|----------|----------|----------|
| 293.15 | 6.79E+07 | 3.92E+12 | 1.75E-11 |
| | +4.8E+07 | +1.3E+11 | +2.3E-14 |
| 313.15 | 4.30E+08 | 7.56E+10 | 3.32E-11 |
| | +3.2E+08 | +2.6E+09 | +1.0E-12 |
| 333.15 | 2.22E+06 | 2.15E+08 | 3.29E-11 |
| | +1.7E+06 | +4.0E+06 | +1.4E-12 |

Dado que los errores en los ajustes son altos se han representado los valores del ángulo de desfase (ϕ) y el diagrama de Bode para determinar la conductividad protónica tal y como muestra la Figura 6.40.

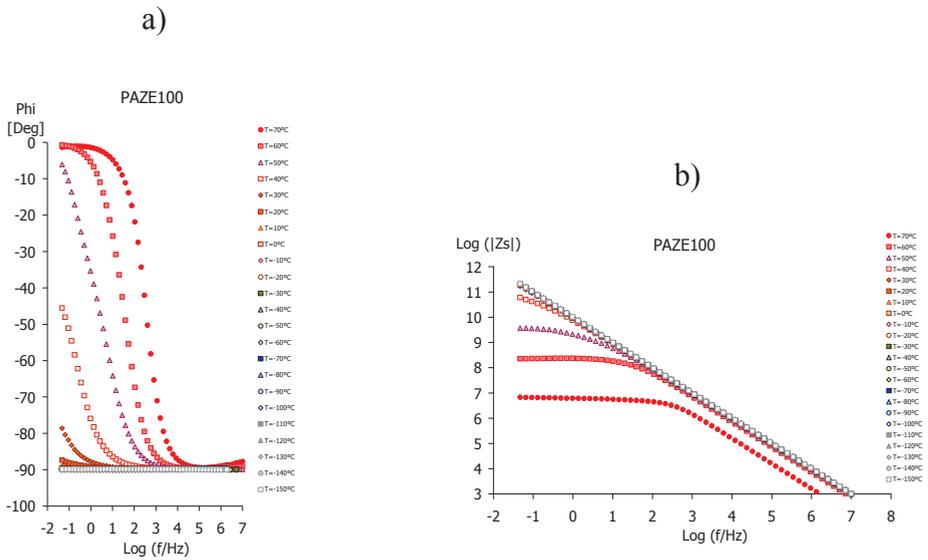


Figura 6.40 a) ángulo de desfase ϕ y b) diagrama de Bode del PAZE100

Como se puede ver en la Figura 6.40 en este polímero no se puede determinar la conductividad protónica, porque el ángulo de desfase (ϕ) no tiende a 0 a altas frecuencias y en el diagrama de Bode, no aparece ninguna zona constante a altas frecuencias.

6.5. Respuesta dieléctrica del PAZE40

La Figura 6.42 muestra el espectro dieléctrico en términos $\tan\delta$ en el rango de frecuencia de $5 \cdot 10^{-2}$ a 10^7 Hz, para las isotermas en el intervalo de temperatura de $123 \leq T \leq 333$ K (empezando por la temperatura mas

baja en incrementos de 10 K) del copolímero poli(1-(2-hidroxiethyl)aziridina) (PAZE40) modificadas con el grupo dendrítico 3,4,5-tris[4-(n-dodecan-1-iloxi) benciloxi] benzoato al 40% cuya estructura molecular se representan en la Figura 6.41. Se observaron diferentes zonas de relajación a baja y alta temperatura. Las relajaciones observadas se denominan: γ , α y ρ en un orden creciente de temperatura.

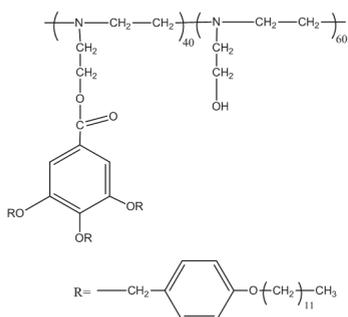


Figura 6.41 Estructura molecular del PAZE40

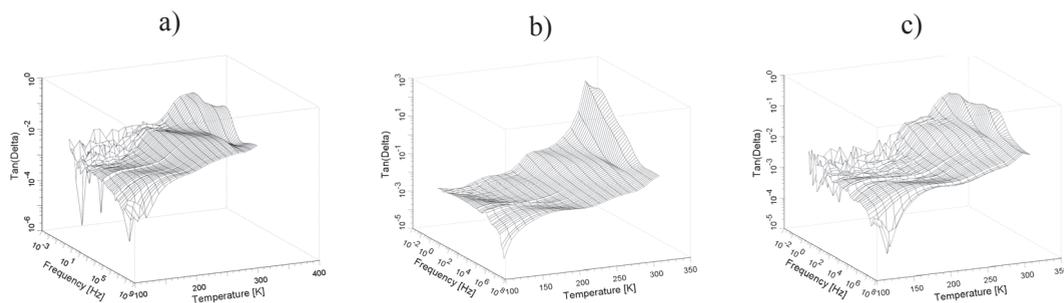


Figura 6.42 Imagen 3D del espectro de relajación es dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para el PECH6; 0 a) con Teflon® b) sin Teflon® y c) con Teflon® orientado

Las Figuras 6.43 y 6.44 muestran, en función de la frecuencia, la respuesta del PAZE40 a bajas y altas temperaturas, en términos de la parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la permitividad dieléctrica compleja así como la parte imaginaria del módulo (M''). (Columnas a), b) y c) respectivamente)

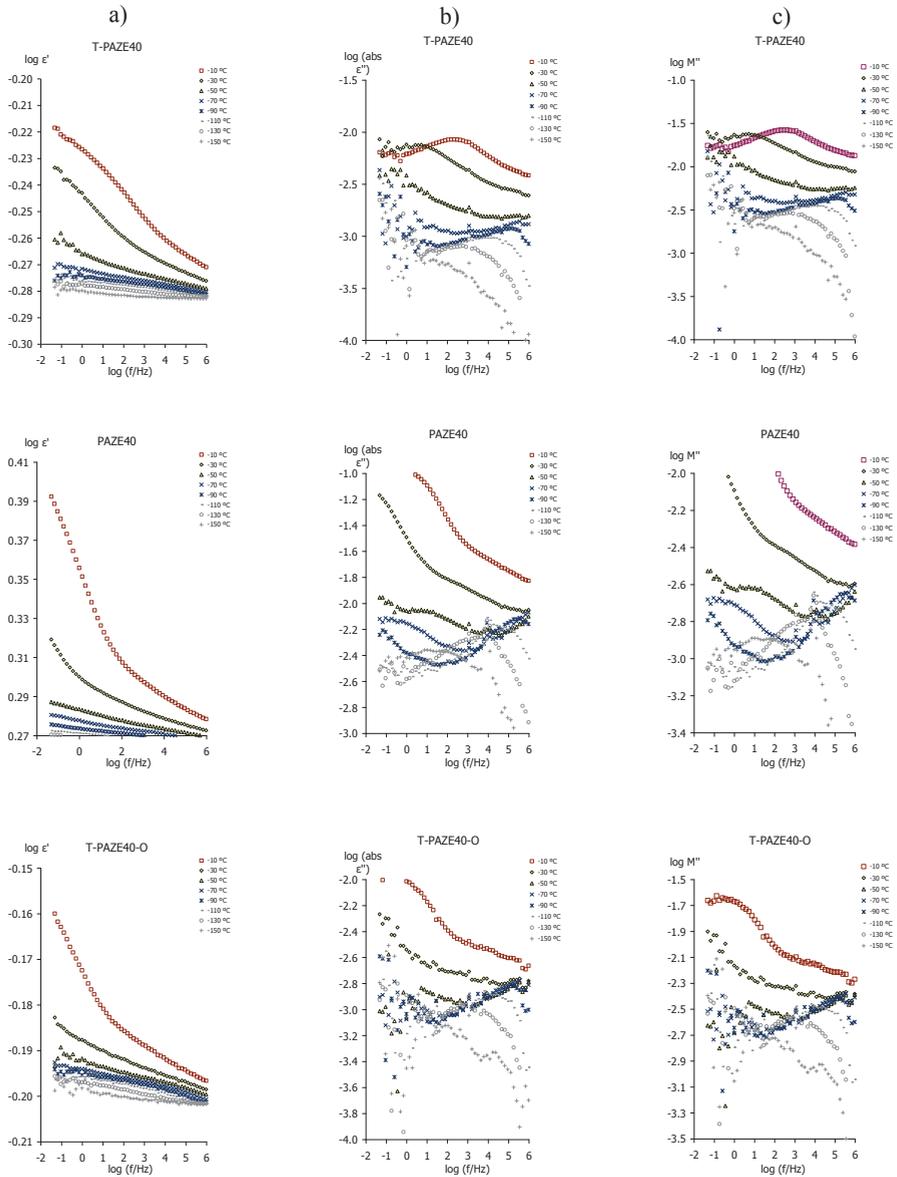


Figura 6.43 Dependencia de la frecuencia a bajas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PAZE40 con Teflon® (T- PAZE40), sin Teflon® (PAZE40) y con Teflon® orientado (T- PAZE40-O)

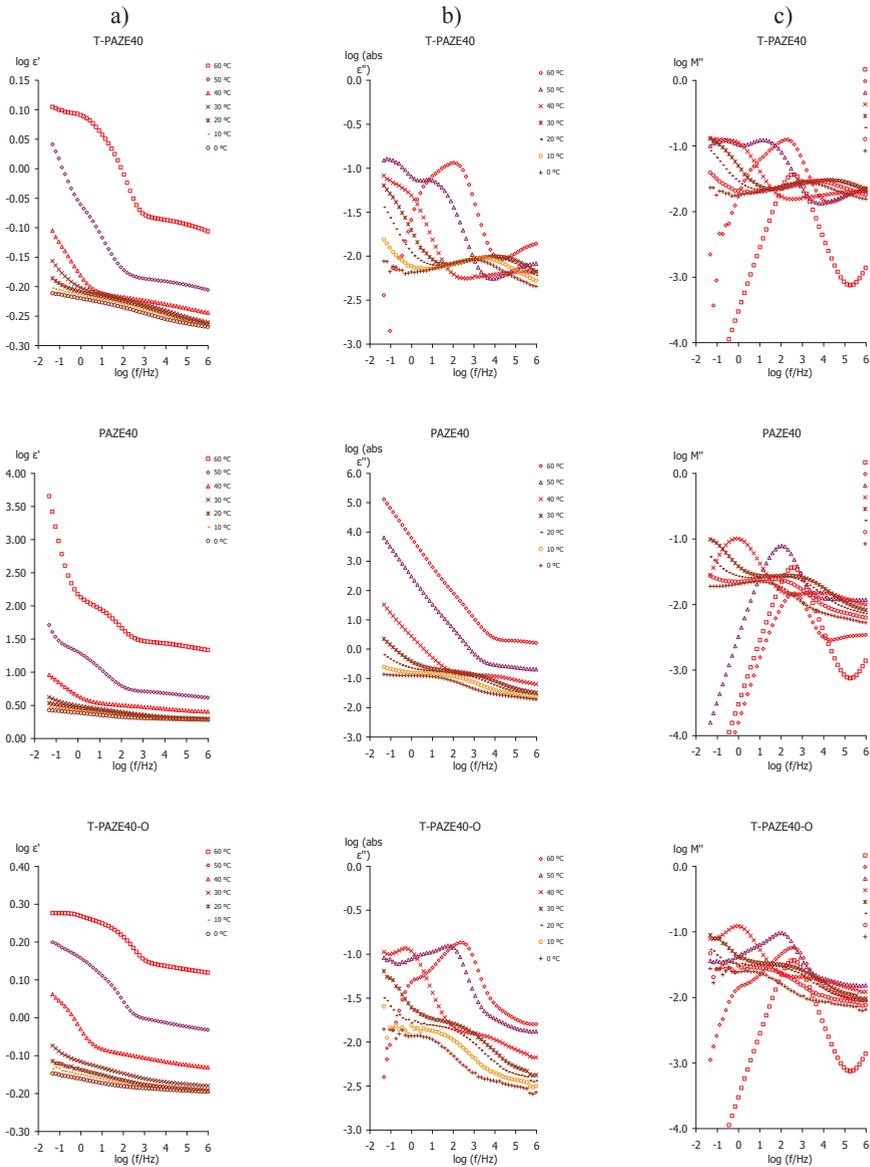


Figura 6.44 Dependencia de la frecuencia a altas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PAZE40 con Teflon® (T-PAZE40), sin Teflon® (PAZE40) y con Teflon® orientado (T-PAZE40-O)

En la Figura 6.45 se representa el espectro de relajaciones dieléctricas en términos de la tangente de pérdidas $\tan\delta$, el factor de pérdidas dieléctricas (ϵ'') y la parte imaginaria del Módulo (M'') a distintas frecuencias. En dicho espectro se observan las relajaciones γ , α y ρ las cuales se activan sucesivamente a medida que aumenta la temperatura.

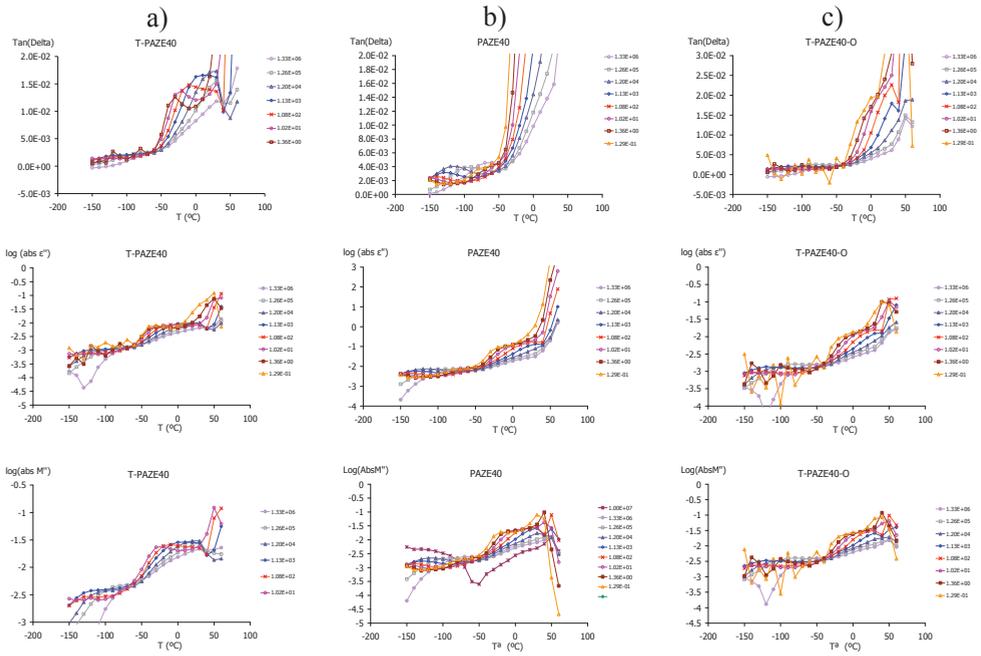


Figura 6.45 Curvas isócronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PAZE40

La Figura 6.46 muestra los mapas de Arrhenius [4], en los que se han representado todas las relajaciones a bajas y altas temperaturas. Del análisis del mapa de Arrhenius [4] se puede observar que la zona de altas temperaturas es una zona compleja. Las relajaciones que aparecen en esta zona deben estar asociadas a la transición vítrea o a la isotropización del cristal líquido por lo que se han denominado α_{Tg} y α_{Iso} respectivamente. La relajación de más baja temperatura se asocia a movimientos intra-moleculares, y se ha denominado relajación γ .

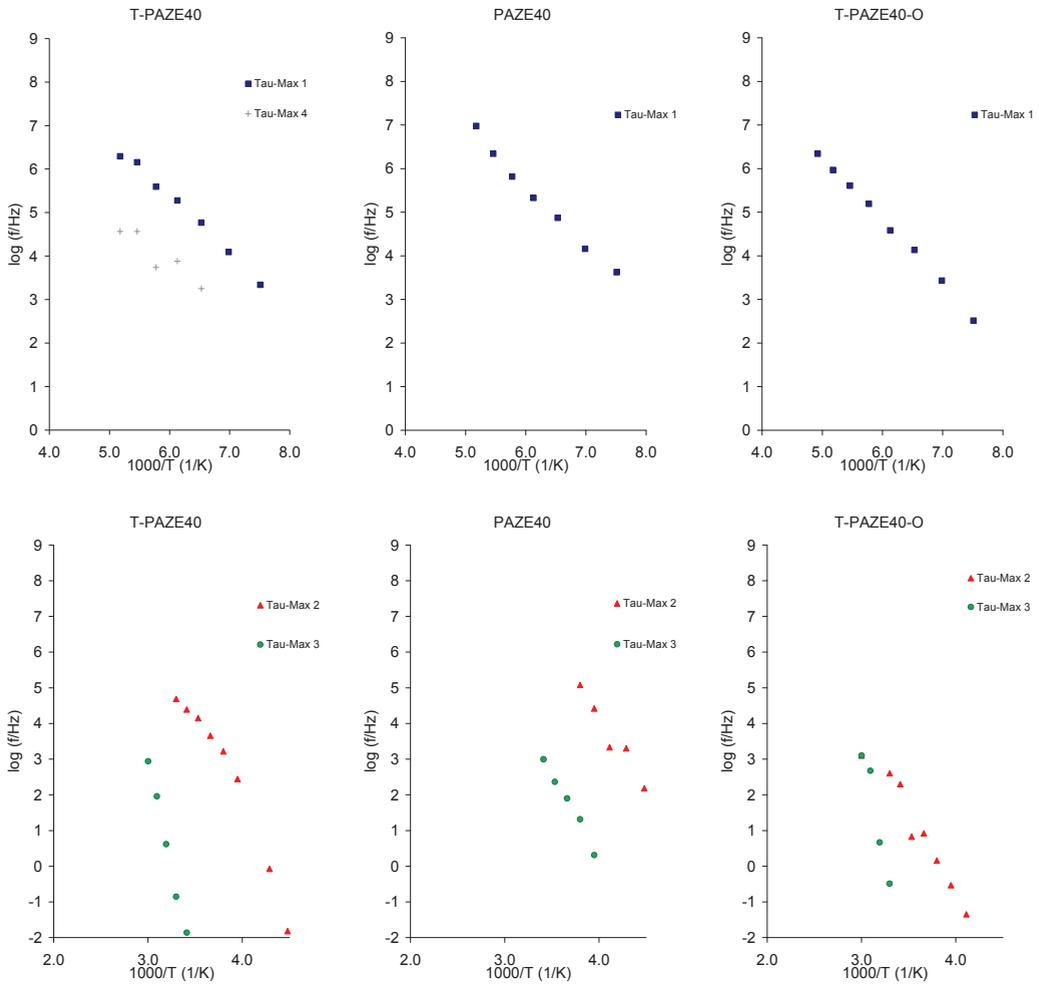


Figura 6.46 Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas para el PAZE40

Con el fin de analizar el origen intra o intermolecular de las relajaciones (γ , α_{Tg} , α_{Iso} y ρ), se ha aplicado la ecuación de Eyring [5]. Ver Figura 6.47.

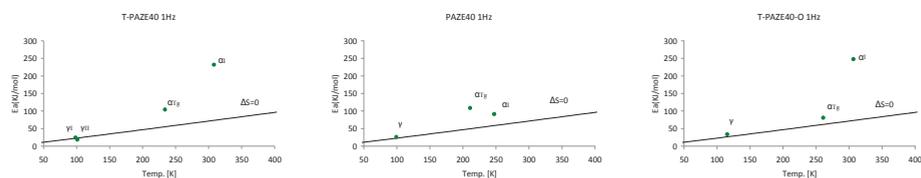


Figura 6.47 Representación del modelo de Eyring del PAZE40

En las siguientes Tablas 6.22, 6.23 y 6.24 se muestran los parámetros de los ajustes realizados para cada una de las relajaciones, las energías de activación correspondientes y la temperatura del máximo de cada relajación a la frecuencia de 1kHz.

Tabla 6.22 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del copolímero T-PAZE40

| T-PAZE40 | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|----------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| γ | -1.3 | 13.1 | 24.6 | 127.6 | 0.996 |
| α_{Tg} | -5.4 | 23.3 | 104.3 | 268.4 | 0.974 |
| α_{Iso} | -12.1 | 39.3 | 231.9 | 333.5 | 0.997 |
| ρ | -1.0 | 9.7 | 18.8 | 146.3 | 0.927 |

Tabla 6.23 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del copolímero PAZE40

| PAZE40 | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|----------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| γ | -1.4 | 13.9 | 26.4 | 126.5 | 0.993 |
| α_{Tg} | -5.7 | 27.0 | 108.8 | 237.3 | 0.906 |
| α_{Iso} | -4.8 | 19.3 | 91.5 | 292.8 | 0.987 |

Tabla 6.24 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del copolímero T-PAZE40-O

| T-PAZE40-O | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|----------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| γ | -1.8 | 15.4 | 33.9 | 143.5 | 0.953 |
| α_{Tg} | -4.2 | 16.2 | 81.0 | 320.1 | 0.953 |
| α_{Iso} | -12.9 | 42.2 | 247.5 | 330.0 | 0.956 |

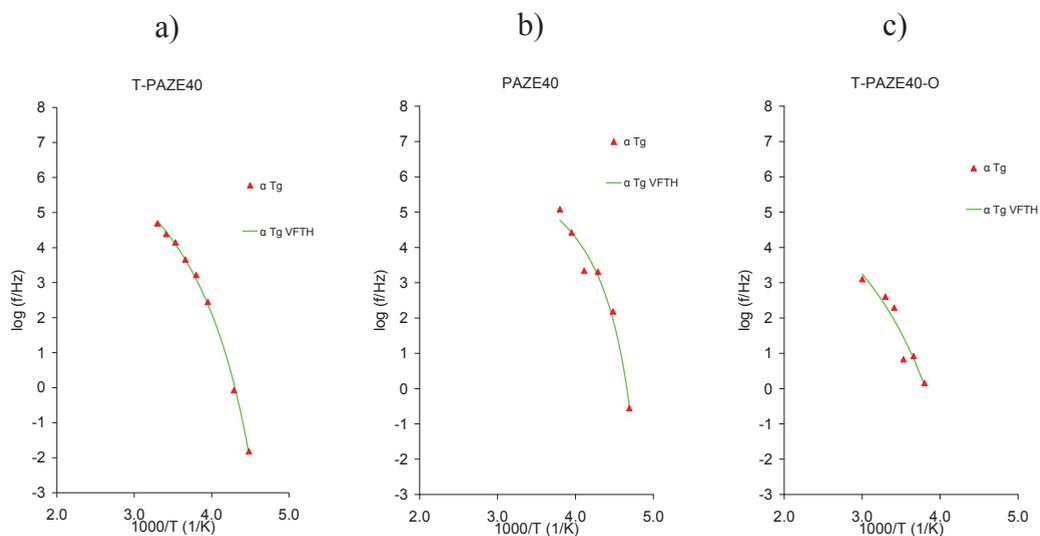


Figura 6.48 Ajuste de la ecuación de VFTH en la relajación α_{Tg} del PAZE40

En la Figura 6.48 se muestra la relación entre los tiempos de relajación con la temperatura para la relajación α_{Tg} , que se ha ajustado a la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse [6]–[9]. En la Tabla 6.25 se muestran los parámetros de estos ajustes.

Tabla 6.25 Parámetros de VFTH del PAZE40 para la relajación α_{Tg}

| α_{Tg} | $T_g(\text{K})$ | $\log(\tau_0/\text{Hz})$ | D0 | $T_v(\text{K})$ | Φ_g/B | $\alpha_f \times 10^4 (\text{K}^{-1})$ | R^2 |
|---------------|-----------------|--------------------------|-------------|-----------------|------------|--|-------|
| T-PAZE40 | 233.4 | 8.058 | 4.967 | 183.380 | 0.055 | 10.978 | 0.997 |
| | | ± 0.412 | ± 0.808 | ± 4.074 | | | |
| PAZE40 | 234.8 | 7.886 | 2.905 | 184.830 | 0.093 | 18.622 | 0.963 |
| | | ± 0.457 | ± 0.254 | ± 0.000 | | | |
| T-PAZE40-O | 234.0 | 6.122 | 5.721 | 184.000 | 0.048 | 9.500 | 0.945 |
| | | ± 0.482 | ± 0.518 | ± 0.000 | | | |

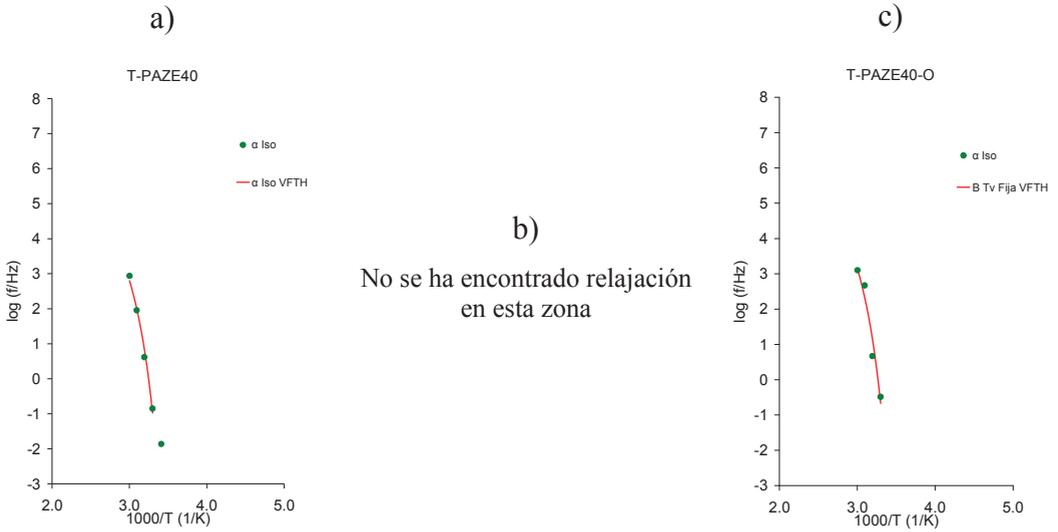


Figura 6.49 Ajuste de la ecuación de VFTH en la relajación α_{iso} del PAZE40

En la Figura 6.49 se muestra la relación entre los tiempos de relajación con la temperatura para la relajación α_{iso} que se ha ajustado a la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse[6]–[9]. En las Tabla 6.26 y Tabla 6.5 se muestran los parámetros de estos ajustes.

Tabla 6.26 Parámetros de VFTH del PAZE40 para la relajación α_{iso}

| α_{iso} | $\log(\tau_0/\text{Hz})$ | D0 | $T_V(\text{K})$ | Φ_g/B | $\alpha_f \times 10^4 (\text{K}^{-1})$ | R^2 |
|----------------|--------------------------|-------------|-----------------|------------|--|-------|
| T-PAZE40 | 7.224 | 2.476 | 268.000 | 0.075 | 15.069 | 0.984 |
| | ± 0.455 | ± 0.181 | ± 0.000 | | | |
| PAZE40 | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- | ---- |
| | \pm ---- | \pm ---- | \pm ---- | | | |
| T-PAZE40-O | 7.593 | 2.495 | 268.000 | 0.075 | 14.956 | 0.930 |
| | ± 0.978 | ± 0.389 | ± 0.000 | | | |

Asimismo, se ha estudiado la conductividad de estos copolímeros en función de la temperatura. En la Figura 6.50 se puede observar la conductividad eléctrica en corriente continua (DC). Solamente cuando las medidas se han realizado sin Teflon® se observa que los valores de la conductividad a altas frecuencias y altas temperaturas sufren un cambio brusco en la pendiente. A partir de estas curvas, a la frecuencia más baja para cada temperatura se obtiene el valor de la conductividad DC. Si estos valores se representan en función de la temperatura, se observa que el proceso de activación responde a un modelo de Arrhenius [4], como muestra la Figura 6.51a). Por tanto, a partir de la pendiente de la recta se obtiene la energía de activación de la conductividad DC. Los valores de este ajuste se muestran en la Tabla 6.27

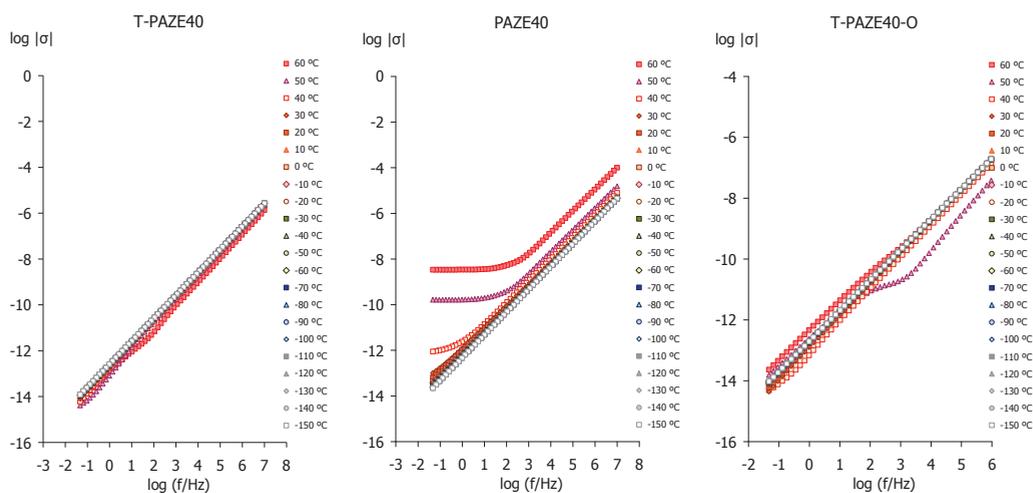


Figura 6.50 Conductividad eléctrica del PAZE40

Tabla 6.27 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad del PAZE40

| | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | R ² |
|----------|-----------|-----------------------|-------------|----------------|
| σ | -15.938 | 39.356 | 305.1 | 0.973 |

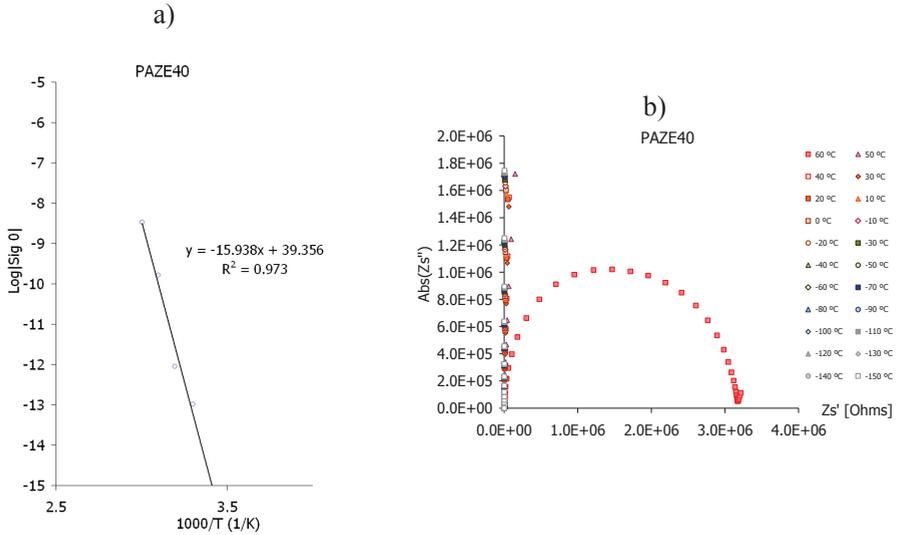


Figura 6.51 a) Ajuste de la conductividad. y b) Arcos de impedancia del PAZE40

Además, se ha calculado la conductividad protónica (σ prot) a partir de las medidas de impedancia mostradas en la Figura 6.51b). La Figura 6.52 muestra los ajustes a las temperaturas de 293, 313 y 333 K a partir de los cuales se obtienen los parámetros R_0 , R_1 y C_1 , que permiten calcular la conductividad protónica, los cuales se muestran en la Tabla 6.28.

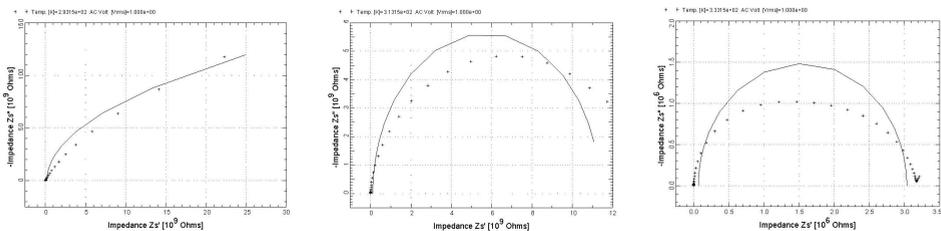


Figura 6.52 Ajustes de los arcos de Nyquist a 293, 313 y 333 K del PAZE40

Tabla 6.28 Valores obtenidos en los ajustes para el PAZE40

| T (K) | R0.r | R1.r | C1.c |
|--------|----------|----------|----------|
| 293.15 | 2.05E+08 | 6.04E+11 | 2.73E-11 |
| | +1.2E+08 | +1.9E+10 | +1.4E-13 |
| 313.15 | 1.10E+08 | 1.13E+10 | 5.01E-11 |
| | +7.0E+07 | +2.4E+08 | +2.0E-12 |
| 333.15 | 6.81E+04 | 2.97E+06 | 4.05E-10 |
| | +3.7E+04 | +5.6E+04 | +2.6E-11 |

Dado que los errores en los ajustes son altos se han representado los valores del ángulo de desfase (ϕ) y el diagrama de Bode para determinar la conductividad protónica tal y como muestra la Figura 6.53.

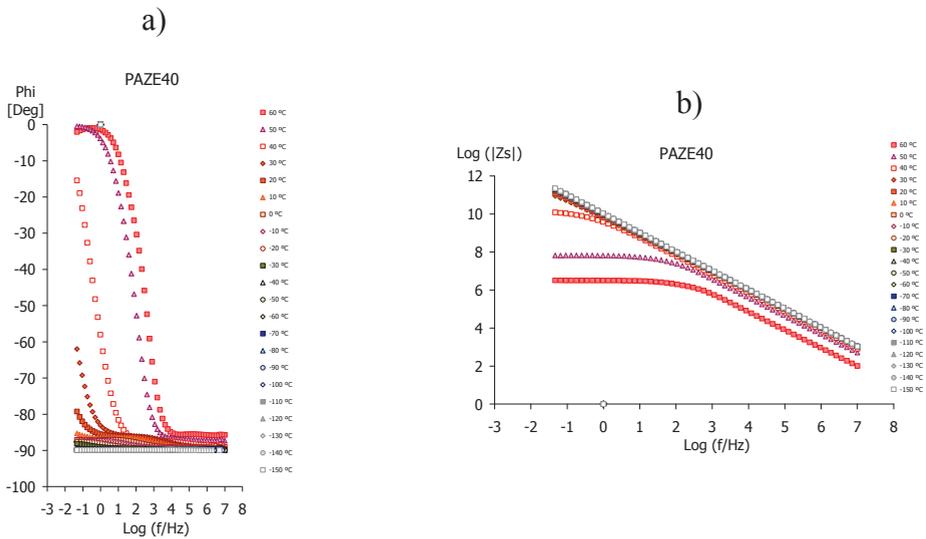


Figura 6.53 a) ángulo de desfase ϕ y b) diagrama de Bode del PAZE40

Como se puede ver en la Figura 6.53 en este copolímero no se puede determinar la conductividad protónica, porque el ángulo de desfase (ϕ) no tiende a 0 a altas frecuencias y en el diagrama de Bode, no aparece ninguna zona constante a altas frecuencias.

6.6. Discusión de resultados

Los polímeros o copolímeros PECH y PAZE son cristales líquidos que se autoensamblan en una estructura columnar, en la que las cadenas dendríticas laterales son hidrofóbicas y se sitúan en la parte exterior de la columna. En todos ellos se han observado diferentes zonas de relajación que se denominan: γ , α y ρ en un orden creciente de temperatura. Estos resultados podrían estar relacionados con los diferentes procesos observados por calorimetría diferencial de barrido DSC, análisis termomecánico dinámico DMTA o por resonancia magnética nuclear o RMN. Estos ensayos muestran una posible fusión de la cadena lateral, pero ésta no se observa en todos los copolímeros, seguida de la transición vítrea y la isotropización de la mesofase. Las temperaturas aproximadas a las que se observan cada uno de estos procesos, de menor a mayor temperatura, se muestran en la Tabla 6.29, basados en los estudios realizados por Krzysztof A. Bogdanowicz, Marta Giamberini y José Antonio Reina [10]–[16].

Tabla 6.29 Transiciones observadas mediante DMTA, DSC y RMN en estado sólido

| Muestra | Fusión de cadena lateral (K) | Transición vítrea (K) | Fusión de la parte cristalina del polímero (K) | Isotropización de la mesofase (K) |
|----------|------------------------------|---|--|---|
| PECH 60 | 262 (DSC) | 310 (DSC) | --- | 402 (DSC) |
| PECH 48 | 244 (DSC) | 303 -305 (DSC) | --- | ~ 352 (DSC) |
| PA-ZE100 | No se observa | Varios picos solapados, el de mas baja temperatura 250 (DMTA) | Varios picos solapados 290 (DMTA - RMN) 325 (DSC) | 338 (DSC) 330 -350 (RMN) 330 (DMTA) |
| PA-ZE40 | No se observa | No se observa | Varios picos solapados 260 (DMTA) 268 (DSC) | 316 (DSC) 300 (DMTA) 320 (RMN) |

A partir de estos resultados se ha establecido las siguientes transiciones y cambios para los materiales estudiados en este trabajo y para otros con similares características como es el PECH80.

El copolímero PECH48 presenta una fusión de la cadena alifática lateral entre 290 y 300 K y un aumento paulatino de la movilidad, tanto, de la cadena principal como de la lateral entre 272 y 348 K. A partir de la temperatura de 348 K la muestra es isotropa.

En el copolímero PECH80 las cadenas moleculares que forman este copolímero son más rígidas que el PECH48; la movilidad que el polímero va adquiriendo entre 272 K (mínima temperatura de observación) y 348 K (máxima T observada) parece menos homogénea, como si la porción aromática del sistema ganara movilidad antes que las demás. Sin embargo, no se puede apreciar un aumento de movilidad importante de la cadena principal en el rango de temperaturas analizado. Parece que entre 333 y 348 K se intuye algún fenómeno, pero se ha confirmado mediante DSC que el polímero a 348 K no es aún isotropo.

Dado que la tendencia general en los copolímeros PECH es un aumento de la rigidez con la cantidad de grupo *tapered*, en el caso del PECH60 se espera que sus movimientos moleculares se presenten entre unos valores de temperatura intermedia entre PECH40 y PECH80.

En el copolímero PAZE40 se observa un aumento gradual de la movilidad del conjunto en todo el rango 272-348 K y una isotropización entre 310 y 330 K.

El polímero PAZE100 tiende a cristalizar, por lo que sus propiedades dependen de su historia térmica, es decir, si se ha fundido o no previamente a la realización de las medidas dieléctricas. En el caso de que se haya fundido previamente, el polímero PAZE100 deja de ser cristalino. El polímero PAZE100 cristaliza a muy largos plazos o si se somete a un proceso de *annealing*. En el caso de una muestra con una porción cristalina, la fusión se produce por debajo de 300 K. En todo caso, la isotropización se halla por encima de 318 y debajo de 333K.

Con el fin de analizar el efecto de la estructura molecular sobre el espectro de relajaciones dieléctricas en los polímeros o copolímeros PECH y PAZE, se van a analizar cada una de las relajaciones, en orden de temperatura creciente.

Zona de relajación dieléctrica γ

La Figura 6.54 muestra el mapa de Arrhenius en la zona de relajación dieléctrica γ para todos los polímeros o copolímeros cristal líquido estudiados, tanto PAZEs como PECHs. Para esta relajación, la dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura responde a un modelo de Arrhenius [4], lo que indica la naturaleza no cooperativa de los movimientos locales implicados en esta relajación. La Tabla 6.30 muestra los valores de las temperaturas y energías de activación obtenidos para todos los materiales orientados y sin orientar. Si se analizan globalmente ambos grupos de cristales líqui-

dos, se observa que la temperatura del máximo valor de ϵ'' correspondiente a esta relajación a la frecuencia de 1 kHz, está comprendida en el rango de temperaturas entre 132-128 K y son prácticamente las mismas para los polímeros o copolímeros sin orientar, siendo solo unos grados más altos para los cristales líquidos PECH que los PAZE. Estos resultados inducen a pensar que el origen molecular de esta relajación debe estar asociado a un movimiento de parte de la cadena que es común para todos los cristales líquidos.

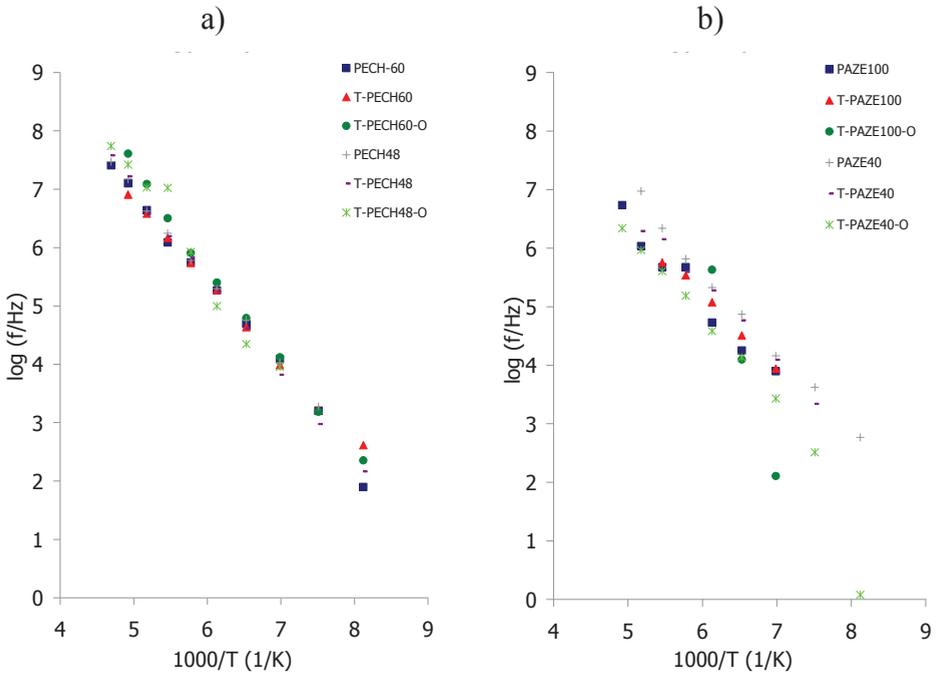


Figura 6.54 Mapa de Arrhenius relajación γ de los PECH y PAZE

Los valores de la energía de activación aparente E_a están alrededor de 24-30 kJ/mol. Estos valores son característicos de la reorientación de pequeños ángulos en relación al eje longitudinal del polímero. Así, la relajación dieléctrica γ estaría asociada a la movilidad local de los grupos R, es decir, de la parte de cadena secundaria que es común para estos cristales líquidos de cadena dendrítica. Los polímeros o copolímeros PAZE presentan una energía de activación ligeramente menor que los PECH, probablemente debido a que la cadena lateral de los polímeros o copolímeros PAZE está formada por un grupo alquilo más, lo que facilitaría el movimiento de los grupos R de la cadena dendrítica [17]–[19].

Tabla 6.30 Energías de activación calculas para la relajación γ de los PECH y PAZE

| γ | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|-------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| PECH60 | -1.540 | 14.653 | 29.5 | 132.1 | 0.997 |
| T-PECH60 | -1.382 | 13.708 | 26.5 | 129.1 | 0.999 |
| T-PECH60-O | -1.626 | 15.445 | 31.1 | 130.6 | 0.998 |
| PECH48 | -1.479 | 14.371 | 28.3 | 130.1 | 0.999 |
| T-PECH48 | -1.580 | 14.906 | 30.2 | 132.7 | 0.999 |
| T-PECH48-O | -1.804 | 16.355 | 34.5 | 135.1 | 0.984 |
| PAZE100 | -1.354 | 13.211 | 25.9 | 132.6 | 0.981 |
| T-PAZE100 | -1.228 | 12.550 | 23.5 | 128.6 | 0.996 |
| T-PAZE100-O | -4.119 | 30.919 | 78.9 | 147.5 | 0.999 |
| PAZE40 | -1.377 | 13.882 | 26.4 | 126.5 | 0.997 |
| T-PAZE40 | -1.286 | 13.078 | 24.6 | 127.6 | 0.996 |
| T-PAZE40-O | -1.773 | 15.358 | 33.9 | 143.5 | 0.976 |

Los valores de la temperatura del máximo valor de ϵ'' , así como los valores de las energías de activación aparentes, sufren ligeras modificaciones cuando estos materiales se orientan, especialmente en el caso del polímero PAZE100 cuya energía de activación aparente es mayor cuando el material está orientado. Esto se debe a que la cristalinidad aumenta muy significativamente con la orientación. Es decir, al aumentar la orientación el polímero adquiere una estructura más rígida que impide los movimientos moleculares, incluso de los pequeños grupos R de la cadena dendrítica.

Zona de relajación dieléctrica α

A temperaturas más altas, estos polímeros presentan un espectro de relajaciones muy complejo, puesto que se producen distintos movimientos, tanto de las cadenas laterales como de la cadena principal, en un margen muy estrecho de temperaturas, lo que realmente dificulta su caracterización.

Según los resultados calorimétricos realizados en otros trabajos Tabla 6.29, se ha demostrado que la presencia de las cadenas dendríticas induce un cierto orden cristalino. La fusión de estas entidades cristalinas se produciría con anterioridad al movimiento cooperativo de biela-manivela que da lugar a la transición vítrea. Sin embargo, en el conjunto de todas las relajaciones, la relajación asociada al movimiento precursor de la fusión de esta zona cristalina no se puede observar con claridad. Más bien, cabe pensar que, si se produce, quedaría totalmente enmascarada por la relajación asociada a la transición vítrea.

En esta misma zona de relajación, y probablemente con valores de temperaturas en el entorno a la transición vítrea, pero a temperaturas ligeramente superiores, se produce el fenómeno de la isotropización. Se trata de un fenómeno supramolecular que se basa en la existencia de interacciones débiles entre las moléculas de tipo dipolo-dipolo o fuerzas de dispersión. De este modo, estas interacciones son suficientemente fuertes para mantener las asociaciones entre moléculas en una orientación preferente, sin pérdida de libertad para moverse, teniendo en cuenta que no se encuentran unidas por enlaces covalentes. Las moléculas forman capas con sus moléculas vecinas que se disponen con ángulos diferentes, dando un LC con una disposición helicoidal. Así, las moléculas se colocan paralelamente, pero al mismo tiempo con la libertad de poder desplazarse las unas respecto a las otras a lo largo de sus ejes. De este modo, estos materiales responden a estímulos externos, exhibiendo un cambio de sus propiedades morfológicas. De este modo, en esta zona compleja de relajación dieléctrica α se pueden distinguir dos zonas de relajación próximas denominadas α_{Tg} y α_{Iso} . Las Figuras 6.55 y 6.56 muestran el mapa de Arrhenius para las relajaciones α_{Tg} y α_{Iso} respectivamente.

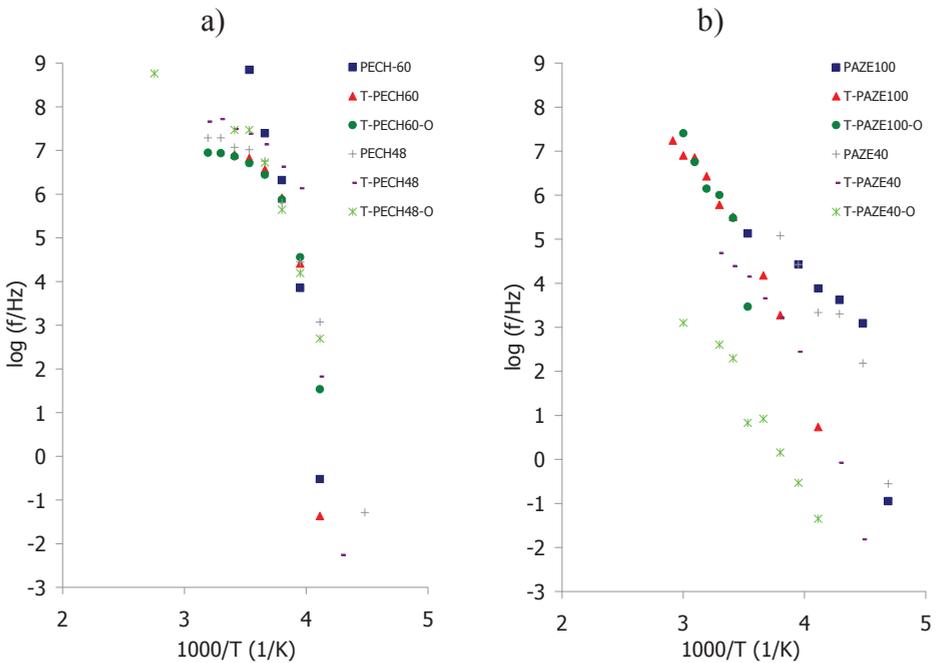


Figura 6.55 Mapa de Arrhenius relajación α_{Tg} de los PECH y PAZE

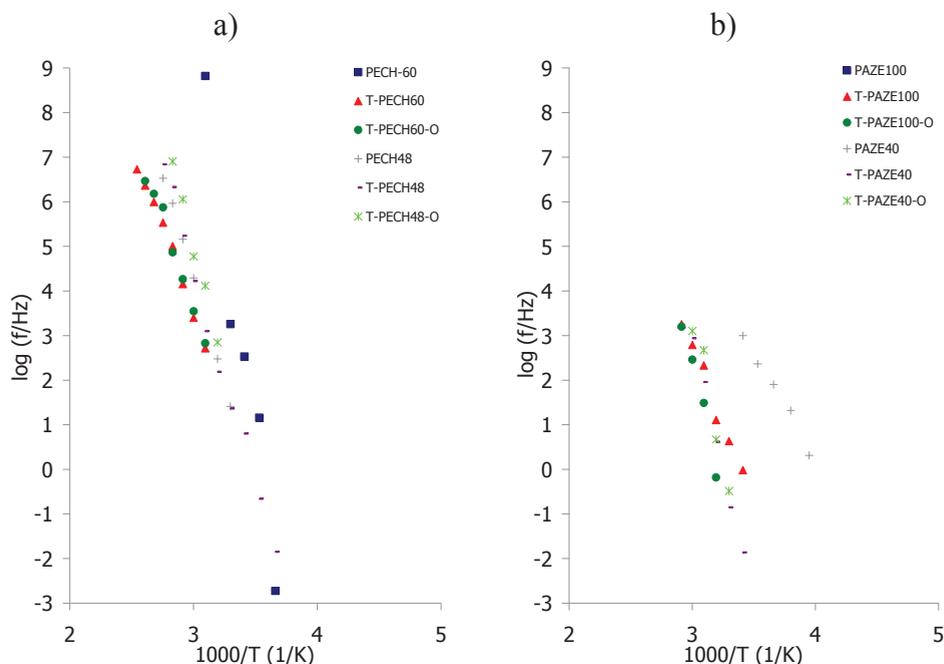


Figura 6.56 Mapa de Arrhenius relajación α_{Iso} de los PECH y PAZE

En las Tablas 6.31 y 6.32, se muestran los valores de temperaturas del máximo valor de ϵ'' correspondiente a esta relajación a la frecuencia de 1 kHz y las energías de activación calculadas siguiendo el modelo de Arrhenius [4]. Se observa que la relajación dieléctrica α asociada a la transición vítrea α_{T_g} se presenta a temperaturas menores (entre 240-270 K) que las temperaturas asociadas al fenómeno de la isotropización α_{Iso} (entre 315-337 K). Estos resultados concuerdan con los obtenidos por RMN de la Tabla 6.33. Asimismo, se comprueba que la relajación dieléctrica α asociada a la transición vítrea α_{T_g} tiene una energía de activación aparente menor que la energía de activación asociada a la isotropización α_{Iso} . La orientación produce, en general, una disminución de la temperatura del máximo valor de ϵ'' correspondiente a esta relajación a la frecuencia de 1 kHz, y de la energía de activación. Sólo el polímero PAZE100 presenta, por su propia naturaleza, un comportamiento ligeramente distinto, debido a que la muestra tiende a cristalizar, pero su morfología final depende del método de preparación. Es decir, si se ha obtenido a partir de precipitación o *casting*, o bien después de un calentamiento, lo que puede dar lugar a un fenómeno de fusión y recristalización. Aunque se ha comprobado que, en este segundo caso, tiene mucha más dificultad para re-cristalizar.

Tabla 6.31 Energías de activación calculas para la relajación α_{Tg} de los PECH y PAZE

| α_{Tg} | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|---------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| PECH60 | -12.094 | 51.074 | 231.5 | 251.6 | 0.963 |
| T-PECH60 | -10.361 | 43.674 | 198.4 | 254.7 | 0.851 |
| T-PECH60-O | -5.023 | 23.916 | 96.2 | 240.2 | 0.859 |
| PECH48 | -7.251 | 32.086 | 138.8 | 249.3 | 0.957 |
| T-PECH48 | -7.812 | 34.383 | 149.6 | 248.9 | 0.848 |
| T-PECH48-O | -6.931 | 30.454 | 132.7 | 252.5 | 0.820 |
| PAZE100 | -4.379 | 21.486 | 83.8 | 236.9 | 0.836 |
| T-PAZE100 | -5.253 | 23.006 | 100.6 | 262.6 | 0.983 |
| T-PAZE100-O | -6.449 | 26.872 | 123.5 | 270.2 | 0.945 |
| PAZE40 | -5.684 | 26.953 | 108.8 | 237.3 | 0.952 |
| T-PAZE40 | -5.448 | 23.300 | 104.3 | 268.4 | 0.974 |
| T-PAZE40-O | -4.232 | 16.223 | 81.0 | 320.1 | 0.976 |

Tabla 6.32 Energías de activación calculas para la relajación α_{Iso} de los PECH y PAZE

| α_{Iso} | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|----------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| PECH60 | -16.159 | 57.525 | 309.4 | 296.4 | 0.983 |
| T-PECH60 | -7.455 | 25.889 | 142.7 | 325.7 | 0.995 |
| T-PECH60-O | -7.900 | 27.303 | 151.2 | 325.1 | 0.993 |
| PECH48 | -9.497 | 32.786 | 181.8 | 318.8 | 0.999 |
| T-PECH48 | -9.562 | 33.059 | 183.1 | 318.1 | 0.996 |
| T-PECH48-O | -11.116 | 38.365 | 212.8 | 314.3 | 0.996 |
| PAZE100 | --- | --- | --- | --- | --- |
| T-PAZE100 | -6.916 | 23.486 | 132.4 | 337.6 | 0.990 |
| T-PAZE100-O | -16.954 | 53.283 | 324.6 | 337.2 | 0.984 |
| PAZE40 | -4.779 | 19.321 | 91.5 | 292.8 | 0.994 |
| T-PAZE40 | -12.115 | 39.328 | 231.9 | 333.5 | 0.997 |
| T-PAZE40-O | -12.930 | 42.180 | 247.5 | 330.0 | 0.978 |

Los resultados de RMN, DSC y DETA que muestra la Tabla 6.33 parecen indicar que es correcta la asignación que se ha realizado para las relajaciones α_{Tg} y α_{Iso} , las cuales

estarían asociadas a los movimientos moleculares que darían origen a la transición vítrea y la isotropización respectivamente. Estos movimientos moleculares son claramente intermoleculares y la relación de los tiempos de relajación con la temperatura debe ajustarse al modelo de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH [6]–[9], en el que se tiene en cuenta la componente viscosa.

Tabla 6.33 Comparación entre transiciones observadas mediante DMTA, DSC, RMN y DETA en estado sólido

| Muestra | Fusión de las cadenas dendríticas (K) | Fusión de cadena lateral (K) | Transición vítrea (K) | Fusión de la parte cristalina del polímero (K) | Isotropización de la mesofase (K) | Relajación interfacial tipo (MWS) (K) |
|---------|---------------------------------------|------------------------------|--|---|---|---------------------------------------|
| PECH 60 | 132 (DETA) ^(*1) | 262 (DSC) | 310 (DSC) 287 (DETA) ^(*2) | | 402 (DSC) 325 (DETA) ^(*3) | 403 (DETA) ^(*4) |
| PECH 48 | 130 (DETA) ^(*1) | 244 (DSC) | 303-305 (DSC) 270 (DETA) ^(*2) | | 352 (DSC) 318 (DETA) ^(*3) | 362 (DETA) ^(*4) |
| PAZE100 | 132 (DETA) ^(*1) | No se observa | Varios picos solapados, el de mas baja temperatura 250 (DMTA) 230 (DETA) ^(*2) | Varios picos solapados 290 (DMTA-RMN) 325 (DSC) | 338 (DSC) 330 -350 (RMN) 330 (DMTA) 337 (DETA) ^(*3) | 340 (DETA) ^(*4) |
| PAZE40 | 127 (DETA) ^(*1) | No se observa | 234 (DETA) ^(*2) | Varios picos solapados 260 (DMTA) 268 (DSC) | 316 (DSC) 300 (DMTA) 320 (RMN) 330 (DETA) ^(*3) | |

*1) Temperatura del máximo de E'' a 1kHz del material sin orientar y sin Teflon®. Tabla 6.30

*2) Calculada sumando 50 a la T_v (K) de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse de la Tabla 6.34

*3) Temperatura del máximo de E'' a la frecuencia de 1kHz del material sin orientar y sin Teflon®. Tabla 6.32

*4) Temperatura del máximo de E'' a la frecuencia de 1kHz del material sin orientar y con Teflon®. Tabla 6.36

En la Figura 6.57 se observa el ajuste de los puntos experimentales al modelo de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH [6]–[9], donde B (K) y T_V (K) son los parámetros característicos de cada material. T_V se identifica con la temperatura de Kauzmann que representa la temperatura del estado conformacional elemental para el cual la viscosidad varía bruscamente y la entropía configuracional de exceso desaparece, [6]–[8], [20]–[22]. Esta temperatura tiene valores aproximados entre 40-60 K por debajo de la temperatura que es llamada de transición vítrea calorimétrica T_a . También es habitual considerar que el parámetro B se puede calcular como $B = D T_V$, donde D es un parámetro adimensional que representa la fragilidad o la resistencia o solidez del material. Cualitativamente, D está relacionado con la teórica energía superficial del sistema de modo que se considera que un material es frágil si los valores de ($D \leq 6$) y el material es resistente si ($D \geq 15$)

Los términos "resistente" y "frágil" tienen el siguiente sentido: Los materiales resistentes son aquellos que se caracterizan por seguir un comportamiento próximo al modelo de Arrhenius, y tienden a tener una cierta estructura o red tetraédrica. Por otra parte, los materiales iónicos o Van-der Waals suelen ser frágiles. Sin embargo, el origen molecular de la fragilidad está lejos de ser completamente entendida. Un problema importante que impide comprender exactamente el fenómeno es el modo de cuantificar la fragilidad, que a menudo depende de la técnica utilizada para su determinación (por ejemplo, dieléctrico, calorimétrico, módulos de cizalladura etc.) [23]–[25].

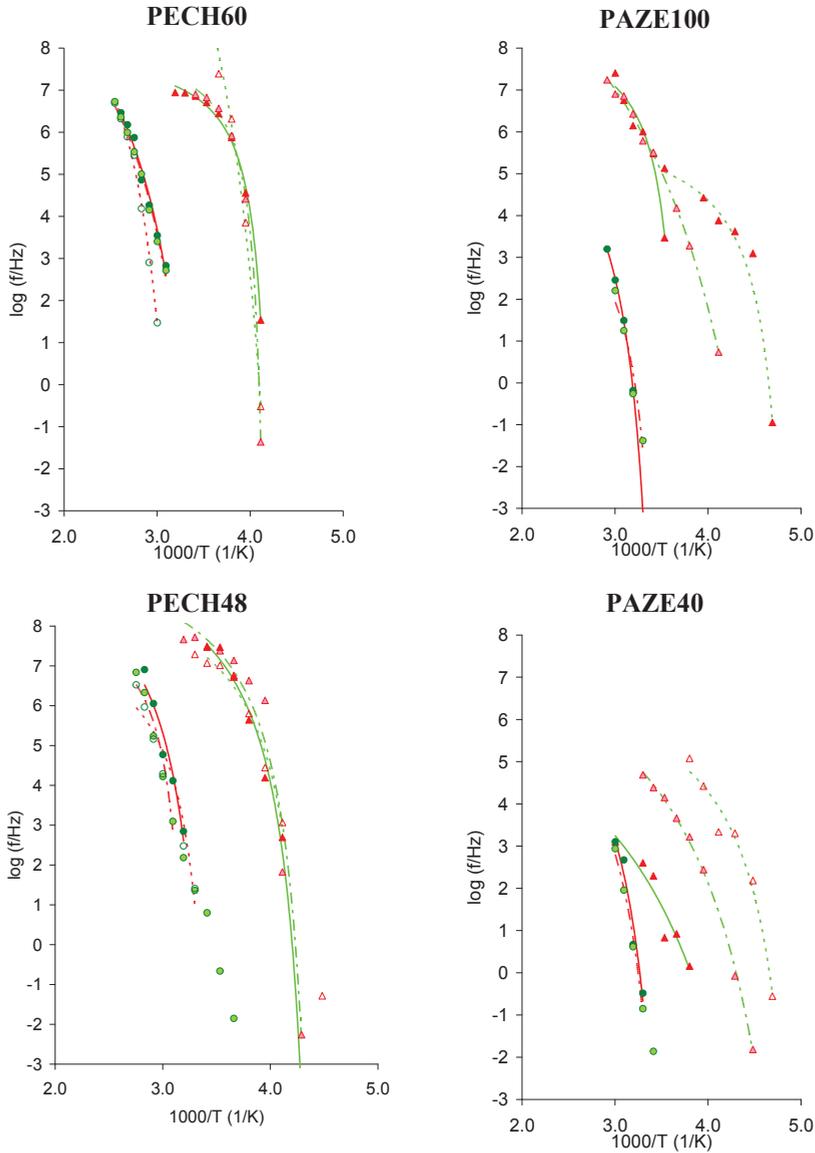


Figura 6.57 Ajustes de VFTH de la relajación α_{Tg} y α_{Iso} para todos los cristales líquidos dendríticos: α_{Tg} : (punto experimental (Δ) ajuste (- - -)); con Teflon® (punto experimental (\blacktriangle) ajuste (- - -)); con Teflon® orientado (punto experimental (\blacktriangle) ajuste (—)). α_{Iso} : (punto experimental (\circ) ajuste (- · - ·)); con Teflon® (punto experimental (\bullet) ajuste (- · - ·)); con Teflon® orientado (punto experimental (\bullet) ajuste (—))

Estos parámetros se muestran en las Tablas 6.34 y 6.35 para las relajaciones α_{Tg} y α_{Iso} respectivamente.

Tabla 6.34 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse de la relajación α_{Tg} de los PECH y PAZE

| α_{Tg} | Tg(K) | log (τ_0 /Hz) | D0 | Tv(K) | Φ_g/ B | $\alpha_f \times 10^4 (K^{-1})$ | R ² |
|---------------|-------|------------------------|---------|---------|-------------|---------------------------------|----------------|
| T-PECH60 | 287.0 | 8.057 | 0.560 | 237.038 | 0.377 | 75.396 | 0.999 |
| | | ± 0.141 | ± 0.048 | ± 0.358 | | | |
| PECH60 | 287.0 | 10.655 | 0.729 | 237.000 | 0.290 | 57.902 | 0.851 |
| | | ± 0.761 | ± 0.114 | ± 0.000 | | | |
| T-PECH60-O | 283.3 | 7.889 | 0.623 | 233.255 | 0.344 | 68.864 | 0.995 |
| | | ± 0.150 | ± 0.078 | ± 0.919 | | | |
| T-PECH48 | 270.8 | 9.733 | 1.567 | 220.796 | 0.145 | 28.910 | 0.957 |
| | | ± 0.804 | ± 0.538 | ± 3.232 | | | |
| PECH48 | 270.8 | 9.136 | 1.453 | 220.800 | 0.156 | 31.174 | 0.973 |
| | | ± 0.280 | ± 0.109 | ± 0.000 | | | |
| T-PECH48-O | 270.8 | 9.863 | 1.761 | 220.799 | 0.129 | 25.711 | 0.992 |
| | | ± 0.559 | ± 0.334 | ± 1.702 | | | |
| T-PAZE100 | 230.5 | 11.376 | 8.518 | 180.452 | 0.033 | 6.506 | 0.997 |
| | | ± 0.448 | ± 1.414 | ± 5.958 | | | |
| PAZE100 | 230.0 | 8.327 | 3.533 | 180.000 | 0.079 | 15.723 | 0.849 |
| | | ± 1.008 | ± 0.654 | ± 0.000 | | | |
| T-PAZE100-O | 230.0 | 8.568 | 3.878 | 180.000 | 0.072 | 14.328 | 0.944 |
| | | ± 0.695 | ± 0.469 | ± 0.000 | | | |
| T-PAZE40 | 233.4 | 8.058 | 4.967 | 183.380 | 0.055 | 10.978 | 0.997 |
| | | ± 0.412 | ± 0.808 | ± 4.074 | | | |
| PAZE40 | 234.8 | 7.886 | 2.905 | 184.830 | 0.093 | 18.622 | 0.963 |
| | | ± 0.457 | ± 0.254 | ± 0.000 | | | |
| T-PAZE40-O | 234.0 | 6.122 | 5.721 | 184.000 | 0.048 | 9.500 | 0.945 |
| | | ± 0.482 | ± 0.518 | ± 0.000 | | | |

Tabla 6.35 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse de la relajación α_{Iso} de los PECH y PAZE

| α_{Iso} | $\log(\tau_0/\text{Hz})$ | D0 | Tv(K) | Φ_g/B | $\alpha_f \times 10^4 (\text{K}^{-1})$ | R ² |
|-----------------------|--------------------------|-------------|--------------|------------|--|----------------|
| T-PECH60 | 10.372 | 4.414 | 260.000 | 0.044 | 8.713 | 0.989 |
| | ± 0.225 | ± 0.179 | ± 0.000 | | | |
| PECH60 | 10.914 | 3.491 | 287.407 | 0.050 | 9.967 | 0.990 |
| | ± 1.138 | ± 1.358 | ± 10.782 | | | |
| T-PECH60-O | 10.462 | 4.400 | 260.000 | 0.044 | 8.741 | 0.974 |
| | ± 0.385 | ± 0.295 | ± 0.000 | | | |
| T-PECH48 | 8.449 | 0.886 | 302.500 | 0.186 | 37.292 | 0.926 |
| | ± 0.497 | ± 0.124 | ± 0.000 | | | |
| PECH48 | 7.879 | 1.319 | 280.000 | 0.135 | 27.079 | 0.920 |
| | ± 0.523 | ± 0.173 | ± 0.000 | | | |
| T-PECH48-O | 9.766 | 1.952 | 280.000 | 0.091 | 18.292 | 0.934 |
| | ± 0.664 | ± 0.258 | ± 0.000 | | | |
| T-PAZE100 | 4.906 | 1.360 | 278.000 | 0.132 | 26.459 | 0.925 |
| | ± 0.753 | ± 0.220 | ± 0.000 | | | |
| PAZE100 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| | \pm --- | \pm --- | \pm --- | | | |
| T-PAZE100-O | 7.097 | 2.095 | 278.274 | 0.086 | 17.150 | 1.000 |
| | ± 0.160 | ± 0.107 | ± 0.798 | | | |
| T-PAZE40 | 7.224 | 2.476 | 268.000 | 0.075 | 15.069 | 0.984 |
| | ± 0.455 | ± 0.181 | ± 0.000 | | | |
| PAZE40 | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| | \pm --- | \pm --- | \pm --- | | | |
| T-PAZE40-O | 7.593 | 2.495 | 268.000 | 0.075 | 14.956 | 0.930 |
| | ± 0.978 | ± 0.389 | ± 0.000 | | | |

Para la relajación α_{Tg} , el parámetro D presenta valores más pequeños para el copolímero PECH que para el polímero PAZE100 y el copolímero PAZE40. Sin embargo, los valores de volumen libre son mucho mayores en los PECH que en los PAZE. Esto se debe a que pese que su estructura química es muy similar, la masa molecular es muy distinta lo que justificaría que los valores obtenidos para cada una de las series sean diferentes.

Zona de relajación dieléctrica ρ

Junto a la zona de relajación dieléctrica α , se observa un nuevo fenómeno disipativo que puede estar relacionado con el aumento del momento dipolar paralelo a los ejes longitudinales que la orientación de los grupos mesógenos produce y un desplazamiento de las cargas hacia el exterior del electrodo. Se trata de un el fenómeno de relajación interfacial tipo Maxwell-Wagner-Sillar (MWS) [26]–[29], el cual se desarrolla en materiales dieléctricamente heterogéneos.

A este fenómeno disipativo se le ha denominado relajación ρ . Se produce a la temperatura de 397 K para la frecuencia de 1kHz. La Figura 6.58 muestra el mapa de Arrhenius en la zona de relajación dieléctrica ρ para todos los polímeros o copolímeros cristal líquido estudiados, tanto, PAZEs como PECHs. Esta relajación también se ha caracterizado mediante un modelo lineal de Arrhenius [4] y los valores se muestran en la Tabla 6.36.

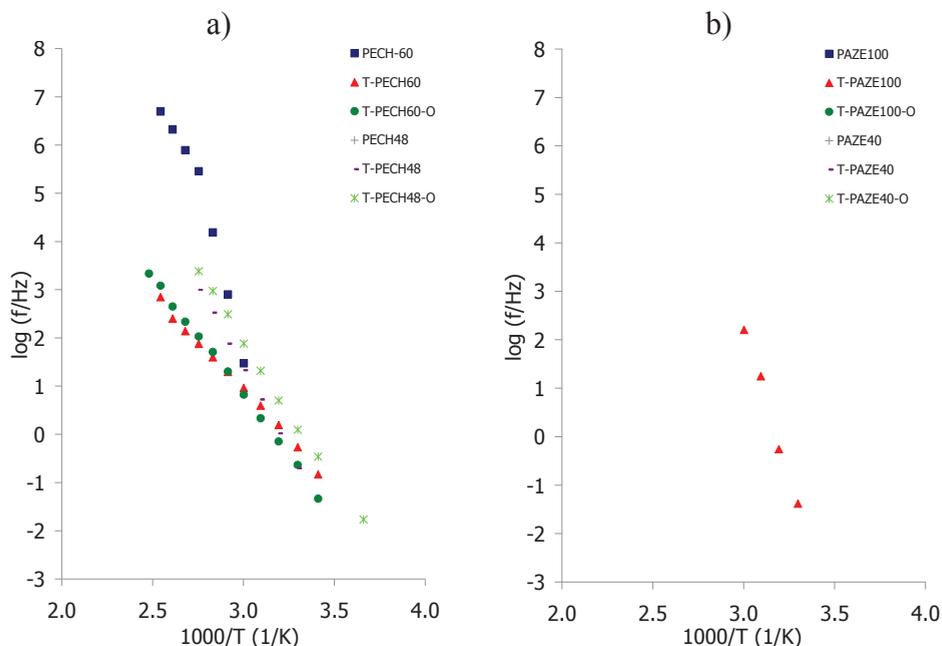


Figura 6.58 Mapa de Arrhenius relajación ρ de los PECH y PAZE

Tabla 6.36 Energías de activación calculas para la relajación ρ de los PECH y PAZE

| ρ | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|-------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| PECH60 | -11.459 | 36.355 | 219.4 | 343.6 | 0.976 |
| T-PECH60 | -4.023 | 12.990 | 77.0 | 402.7 | 0.998 |
| T-PECH60-O | -4.939 | 15.620 | 94.6 | 391.4 | 0.999 |
| PECH48 | --- | --- | --- | --- | --- |
| T-PECH48 | -6.798 | 21.731 | 130.1 | 362.9 | 1.000 |
| T-PECH48-O | -5.783 | 19.274 | 110.7 | 355.4 | 0.999 |
| PAZE100 | --- | --- | --- | --- | --- |
| T-PAZE100 | -12.391 | 39.448 | 237.2 | 340.0 | 0.997 |
| T-PAZE100-O | --- | --- | --- | --- | --- |
| PAZE40 | --- | --- | --- | --- | --- |
| T-PAZE40 | --- | --- | --- | --- | --- |
| T-PAZE40-O | --- | --- | --- | --- | --- |

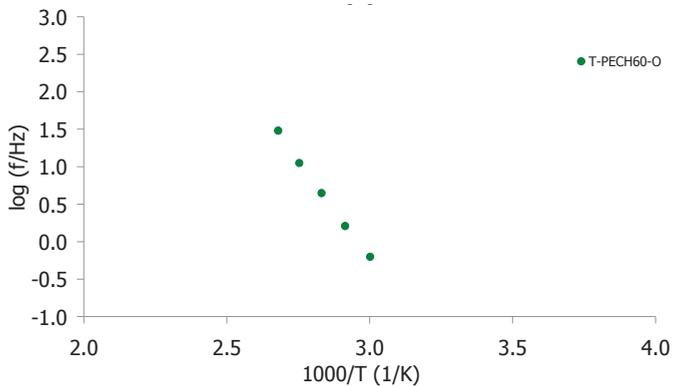


Figura 6.59 Mapa de Arrhenius relajación ρ_{II} del T-PECH60-O

Únicamente el material PECH60 presenta un segundo fenómeno disipativo o de relajación denominado relajación ρ_{II} .

Tabla 6.37 Energías de activación calculas para la relajación ρ_{II} del T-PECH60-O

| ρ_{II} | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|-------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| T-PECH60-O | -5.224 | 15.452 | 100.0 | 419.5 | 0.999 |

Análisis de la conductividad eléctrica

Los resultados de conductividad se analizaron en función de la temperatura siguiendo un modelo de Arrhenius [4], según muestra la Figura 6.60. Se puede observar un aumento cualitativo en los valores de conductividad cuando aumenta la temperatura. Estos resultados indican la existencia de procesos de conductividad de corriente continua (σ dc), dada la aparición de regiones independientes de la frecuencia. Estos procesos se pueden relacionar con fenómenos de difusión eléctrica, especialmente en regiones donde los polímeros exhiben mesofases LC.

Con respecto a la conductividad se ha realizado un estudio comparativo de las distintas energías de activación de este proceso

Tabla 6.38 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad de los PECH y PAZE

| σ | log $ \sigma $ a 333 K | Ea (kJ/mol) | R ² |
|----------|------------------------|-------------|----------------|
| PECH60 | -11.69 | 80.1 | 0.994 |
| PECH48 | -9.16 | 137.2 | 0.972 |
| PAZE100 | -10.31 | 185 | 0.912 |
| PAZE40 | -8.47 | 305.1 | 0.973 |

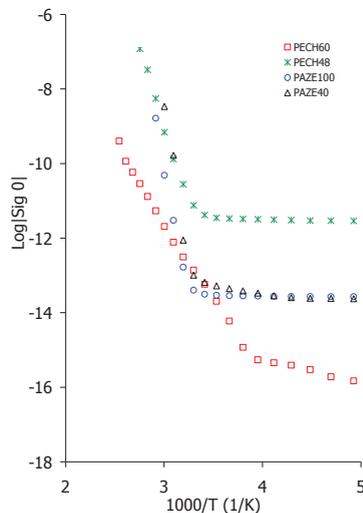


Figura 6.60 Mapa de Arrhenius de la conductividad eléctrica

La conductividad eléctrica en estos materiales es muy baja, como se puede ver en la Tabla 6.38, en ella, se muestra la conductividad en continuo a la temperatura de 333 K y como puede comprobarse los valores caen dentro del rango de los materiales aislantes. Este comportamiento es muy útil en las pilas de combustible, ya que los resultados indican que cuando estos materiales formen parte del electrolito en las pilas de combustible, los electrones se verán forzados a circular por el circuito externo, minimizando así las pérdidas por fugas eléctricas.

La Tabla 6.38 muestra también las energías de activación de estos materiales. Como puede comprobarse, el copolímero PECH60 es el que muestra menor energía de activación. Sin embargo una menor energía de activación no se traduce en una mayor facilidad para la conducción eléctrica. Por otra parte, el PAZE40 presenta una mayor energía de activación, pero es el más conductor. Este comportamiento anómalo podría estar relacionado con las temperatura de isotropización. Como muestra la Tabla 6.33 a la temperatura de 333 K en el PAZE40 se produce el fenómeno de la isotropización, mientras que, para el PECH60, la temperatura de isotropización es 402 K. Este hecho puede ser especialmente relevante ya que parece que existan mecanismos de conductividad asociados al proceso de isotropización.

Análisis de la conductividad protónica

La obtención de la conductividad protónica en estos cristales líquidos ha sido muy compleja porque todos los valores obtenidos presentan unos errores muy significativos. Por ese motivo, se ha intentado realizar una simulación con el fin de comprobar la fiabilidad de dichos valores. La simulación se ha realizado para la temperatura de 333 K mediante el software MultiSIM. En la Figura 6.61 se muestra el circuito equivalente obteniendo para los diagramas de Bode de cada material y la curva obtenida por simulación con el software MultiSIM. Como puede observarse, los diagramas de Bode en los que se representa la impedancia en función de la frecuencia, no presentan, a altas frecuencias, ninguna zona de impedancia constante, lo cual imposibilita el cálculo de la conductividad protónica mediante esta metodología, lo que hace sospechar que los parámetros obtenidos para el circuito equivalente no son correctos y por tanto, no es posible calcular la conductividad protónica a partir de los resultados dieléctricos.

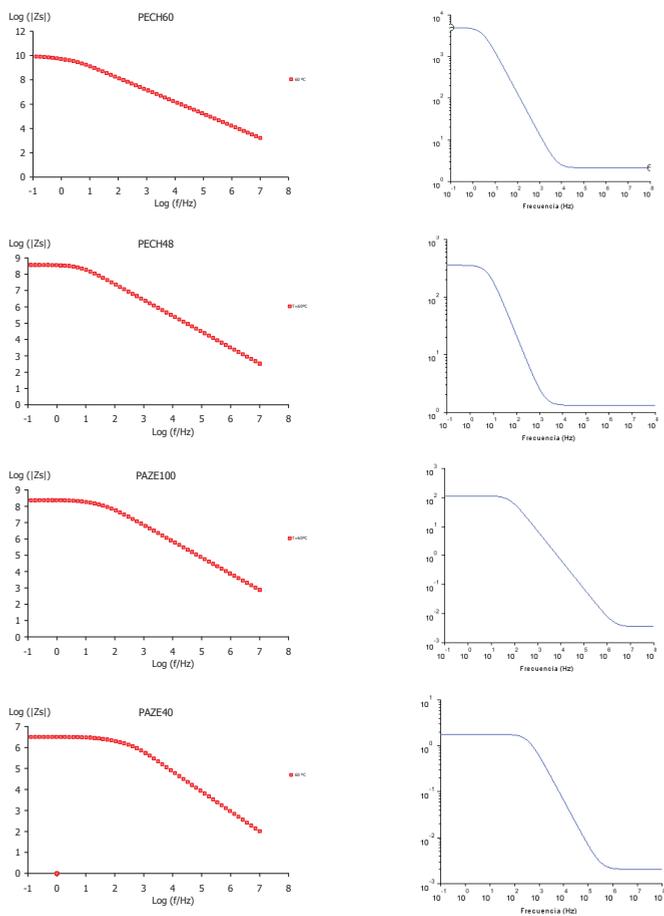


Figura 6.61 Diagramas de Bode. (Izquierda) cristales líquidos de cadena dendrítica a 333 K (Derecha) simulaciones en MultiSIM

6.7. Caracterización de los cristales líquidos de cadena lateral dendrítica en pilas de combustible

Para poder analizar los materiales en una pila de combustible se han seguido diferentes metodologías.

Depositar el polímero sobre una base de Teflon®: el resultado fue una membrana quebradiza y llena de poros.

Depositar el polímero sobre un soporte de polipropileno no tejido: en este caso se obtuvo una mala dispersión del polímero y la membrana resultante no se pudo caracterizar debido a fugas del combustible. Figura 6.62 a)

Realizar una membrana de menor tamaño y colocarla en un soporte de Teflon® para adaptarla al tamaño de la monocelda: aún así fue imposible realizar una buena medida debido a problemas de contacto entre las capas difusoras y la membrana polimérica. Figura 6.62 b)

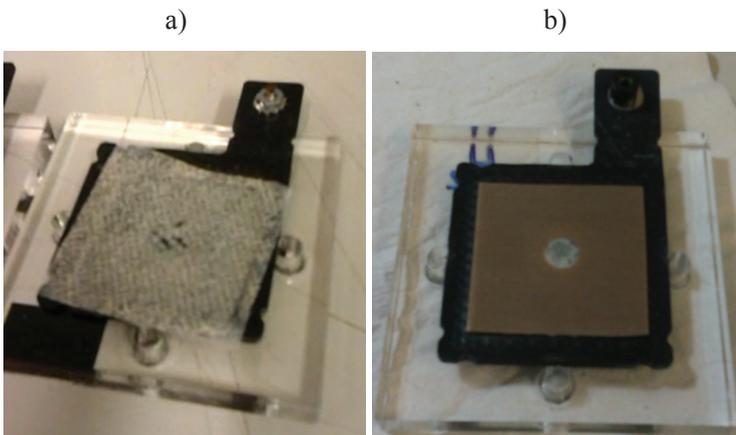


Figura 6.62 Membranas fabricadas que no se han podido caracterizar

En la Universidad Rovira y Virgili de Tarragona, a menor escala y utilizando un soporte de óxido de aluminio anodizado, han conseguido realizar medidas en una monocelda de metanol.

Preparación de membrana [14], [16]

Las membranas híbridas se prepararon por impregnación del disco AAO (anodized aluminum oxide) con un 30% (p/p) de solución polimérica en tetrahidrofurano (THF) (la cantidad de solución por disco aproximada fue de 30 mg). Posteriormente, la membrana se colocó en un baño de agua durante 10 min, para la precipitación del polímero,

y se dejó secar a temperatura ambiente durante 12 horas. El procedimiento se llevó a cabo en una hoja de Teflon® para evitar la adhesión de la membrana a la superficie. Posteriormente se realizó un tratamiento térmico en una estufa a 333 K

Las membranas cerámico-poliméricas con el Teflon® se pusieron en un horno de un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 Serie II, se calentaron a 363 K y se mantuvieron durante 10 minutos. Después, se enfrió lentamente a 0,5 K minuto a una temperatura de 323 K, manteniendo la temperatura constante durante 72 h. Por último, las membranas se enfriaron a temperatura ambiente con una velocidad de enfriamiento de 0,5 K /min.

Medida de Voltamperometría de barrido lineal en una monocelda de DMFC

La voltamperometría de barrido lineal se llevó a cabo en un potenciostato Autolab (PGstat204N, Metrohm). Las muestras se colocan entre la lámina de Teflon®. Las condiciones de medida se realizaron en el rango de tensión de 0,89 V a 0 V, con decrementos de 0,01 V y una velocidad de barrido 0.01 V/s, limitando la intensidad entre 10nA y 100mA.

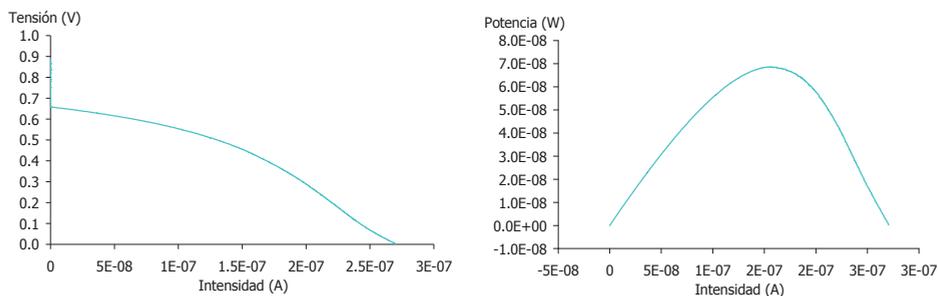


Figura 6.63 Curvas de polarización y de potencia*

*[Resultados no publicados de K. A. Bogdanowicz, C. Quintas, R. García-Valls, J. A. Reina, M. Giamberini]

Los resultados obtenidos indican que estos materiales sí que presentan conductividad protónica cuando se usan como electrolitos en las pilas de combustible DMFC. Este resultado confirma que la conductividad protónica calculada a partir de los valores de la impedancia, no es la metodología de medida más adecuada para obtener estos valores con precisión. Para determinar con precisión esta propiedad, sería necesario realizar las medidas en una celda electroquímica utilizando un potenciostato-galvanostato.

6.8. Bibliografía

- [1] J. C. Ronda, J. A. Reina, and M. Giamberini, “Self-organized liquid-crystalline polyethers obtained by grafting tapered mesogenic groups onto poly (epichlorohydrin): Toward biomimetic ion channels 2,” *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, vol. 42, no. 2, pp. 326–340, 2004.
- [2] A. Šakalytė, J. A. Reina, and M. Giamberini, “Liquid crystalline polyamines containing side dendrons: Toward the building of ion channels based on polyamines,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 54, no. 19, pp. 5133–5140, 2013.
- [3] V. Percec, J. Heck, M. Lee, G. Ungar, and A. Alvarez-Castillo, “Poly {2-vinylxyethyl 3, 4, 5-tris [4-(n-dodecanyloxy) benzyloxy] benzoate}: a self-assembled supramolecular polymer similar to tobacco mosaic virus,” *J. Mater. Chem.*, vol. 2, no. 10, pp. 1033–1039, 1992.
- [4] S. Arrhenius, “Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte,” *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 4, no. 1, pp. 96–116, 1889.
- [5] H. Eyring, “The activated complex in chemical reactions,” *J. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 2, pp. 107–115, 1935.
- [6] H. Vogel, “The temperature dependence law of the viscosity of fluids,” *Phys. Z.*, vol. 22, pp. 645–646, 1921.
- [7] G. S. Fulcher, “Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 8, no. 6, pp. 339–355, 1925.
- [8] G. Tammann and W. Hesse, “Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten,” *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 156, no. 1, pp. 245–257, 1926.
- [9] G. Tammann and W. Hesse, “The dependence of viscosity upon the temperature of supercooled liquids,” *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 156, pp. 245–257, 1926.
- [10] K. A. Bogdanowicz et al., “Mimicking nature: Biomimetic ionic channels,” *J. Memb. Sci.*, vol. 509, pp. 10–18, Jul. 2016.
- [11] X. Montané, K. A. Bogdanowicz, J. Prats-Reig, G. Colace, J. A. Reina, and M. Giamberini, “Advances in the design of self-supported ion-conducting membranes – New family of columnar liquid crystalline polyamines. Part 2: Ion transport characterisation and comparison to hybrid membranes,” *Polymer (Guildf.)*, vol. 105, pp. 234–242, Nov. 2016.
- [12] B. J. Adzima et al., “Modular polymerized ionic liquid block copolymer

- membranes for CO₂/N₂ separation,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 21, pp. 7967–7972, 2014.
- [13] K. A. Bogdanowicz, “Liquid Crystalline Polymers for Smart Applications,” 2015.
- [14] K. A. Bogdanowicz, G. A. Rapsilber, J. A. Reina, and M. Giamberini, “Liquid crystalline polymeric wires for selective proton transport, part 1: Wires preparation,” *Polymer (Guildf)*., vol. 92, pp. 50–57, 2016.
- [15] X. Montané et al., “Advances in the design of self-supported ion-conducting membranes-new family of columnar liquid crystalline polyamines. Part 1: Copolymer synthesis and membrane preparation,” *Polymer (Guildf)*., vol. 105, pp. 298–309, 2016.
- [16] K. A. Bogdanowicz, P. Sístat, J. A. Reina, and M. Giamberini, “Liquid crystalline polymeric wires for selective proton transport, part 2: Ion transport in solid-state,” *Polymer (Guildf)*., vol. 92, pp. 58–65, 2016.
- [17] J. Heijboer, “*Kolloid z.*, 148 (1956) 36,” *Makromol. Chem. A*, vol. 35, p. 86, 1960.
- [18] J. Heijboer, “*Dr Ciencias Naturales thesis*,” Univ. Leiden, 1972.
- [19] J. Heijboer, “*Kolloid-Z.*, 148, 36 (1956),” CrossRef| CAS, 1956.
- [20] K. L. Ngai, A. Schönhals, and E. Schlosser, “An explanation of anomalous dielectric relaxation properties of poly (propylene glycol),” *Macromolecules*, vol. 25, no. 19, pp. 4915–4919, 1992.
- [21] P. G. Santangelo and C. M. Roland, “Molecular Weight Dependence of Fragility in Polystyrene,” *Macromolecules*, vol. 31, no. 14, pp. 4581–4585, Jul. 1998.
- [22] E. Zuza, J. M. Ugartemendia, A. Lopez, E. Meaurio, A. Lejardi, and J.-R. Sarasua, “Glass transition behavior and dynamic fragility in poly lactides containing mobile and rigid amorphous fractions,” *Polymer (Guildf)*., vol. 49, no. 20, pp. 4427–4432, 2008.
- [23] G. W. Scherer, “Theories of relaxation,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 123, no. 1–3, pp. 75–89, 1990.
- [24] M. Baboo, M. Dixit, K. Sharma, and N. S. Saxena, “Activation energy and thermo-mechanical properties of trans-polyisoprene and liquid cis-polyisoprene blends,” *Thermochim. Acta*, vol. 502, no. 1, pp. 47–50, 2010.
- [25] R. Böhmer and C. A. Angell, “Local and global relaxations in glass forming materials,” in *Disorder effects on relaxational processes*, Springer, 1994, pp. 11–54.

- [26] B. Lestriez et al., “Is the Maxwell–Sillars–Wagner model reliable for describing the dielectric properties of a core–shell particle–epoxy system?,” *Polymer (Guildf)*, vol. 39, no. 26, pp. 6733–6742, 1998.
- [27] J. C. Maxwell, “Electricity and Magnetism, vol. 1, Clarendon.” Oxford, 1892.
- [28] K. W. Wagner, “Erklärung der dielektrischen nachwirkungsvorgänge auf grund maxwellscher vorstellungen,” *Electr. Eng. (Archiv fur Elektrotechnik)*, vol. 2, no. 9, pp. 371–387, 1914.
- [29] R. W. Sillars, “The properties of a dielectric containing semiconducting particles of various shapes,” *Inst. Electr. Eng. Wirel. Sect. Inst.*, vol. 12, no. 35, pp. 139–155, 1937.

Capítulo 7

Membranas de SEBS-DVB irradiadas y sulfonadas

Resultados y discusión

| | |
|---|-----|
| 7.1. Introducción..... | 317 |
| 7.2. Respuesta dieléctrica del SEBS..... | 318 |
| 7.3. Efecto del tiempo de radiación en el SEBS 25DVB..... | 327 |
| 7.4. Efecto de la sulfonación en SEBS 25DVB 15I | 335 |
| 7.5. Efecto de la sulfonación en SEBS 25DVB 30I | 347 |
| 7.6. Discusión de resultados..... | 359 |
| 7.7. Caracterización de Membranas de SEBS-DVB irradiadas y sulfonadas en pilas de combustible..... | 370 |
| 7.8. Bibliografía | 373 |

7.1. Introducción

Los copolímeros de Estireno-Etileno-Butileno son polímeros comerciales que se obtienen por hidrogenación de los elastómeros termoplásticos de estireno y de butadieno en la que se elimina la insaturación de la cadena de polibutadieno. Estos termoplásticos presentan unas propiedades como la resistencia al medio ambiente, a la temperatura, las radiaciones UV (ultravioleta), etc. debido a la ausencia del doble enlace en la estructura polimérica, que los hacen muy atractivos para su uso en las pilas de combustible.

Los copolímeros de bloque de estireno-etileno-butileno (SEBS) preparados en este trabajo contienen el 32% en peso de unidades de estireno proporcionado por Repsol bajo el nombre comercial de Calprene CH-6120. Las membranas se prepararon mezclando SEBS con 25% en peso de divinilbenceno (DVB) que se usó como monómero funcional fotorreticulable. Las membranas se irradiaron a temperatura ambiente bajo irradiación con luz UV (Hamamatsu L8868) durante periodos de tiempo de 15 y de 30 minutos. Las condiciones de sulfonación se realizaron en una disolución 0.3M durante 2 horas o una disolución 0.5M durante 3 horas [1].

Para su caracterización se ha estudiado su respuesta dieléctrica en un amplio rango de frecuencias y temperaturas, como medio para analizar la movilidad molecular. Asimismo, se ha determinado la conductividad y la impedancia en función de la temperatura. Los resultados obtenidos permiten establecer las relaciones estructura/propiedades que fundamentan las nuevas estrategias de diseño de electrolitos anisótropos aplicables a pilas de combustible alimentadas por bioalcoholes [2]–[7].

7.2. Respuesta dieléctrica del SEBS

Para estudiar el espectro de relajaciones dieléctricas se ha analizado el copolímero de Estireno-etileno-butileno (SEBS), cuya estructura molecular se representa en la Figura

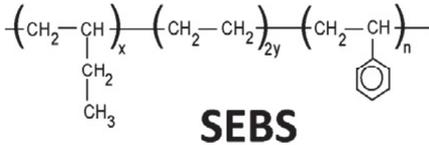


Figura 7.1 Estructura molecular del SEBS

7.1. Se ha obtenido el espectro de relajaciones dieléctricas a diferentes temperaturas, y en diferentes condiciones de medida para obtener la metodología óptima, es decir: SEBS medido sin Teflon® entre (123 a 473 K); T-SEBS medido con Teflon® entre 123 a 473 K; SEBS_LOWT medido sin Teflon® entre 123 y 313 K y T-SEBS_HIGHT medido con Teflon® entre 243 a 473 K HIGHT, en los tres casos a incrementos de 10 K. La Figura

7.2 muestra el espectro dieléctrico en términos tan δ en el rango de frecuencia de $5 \cdot 10^{-2}$ a 10^7 Hz, para las distintas isothermas. En estas medidas se observaron diferentes zonas de relajación a baja y alta temperatura. Las relajaciones observadas se denominan: β , α_{EB} , α_{PS} y ρ en un orden creciente de temperatura.

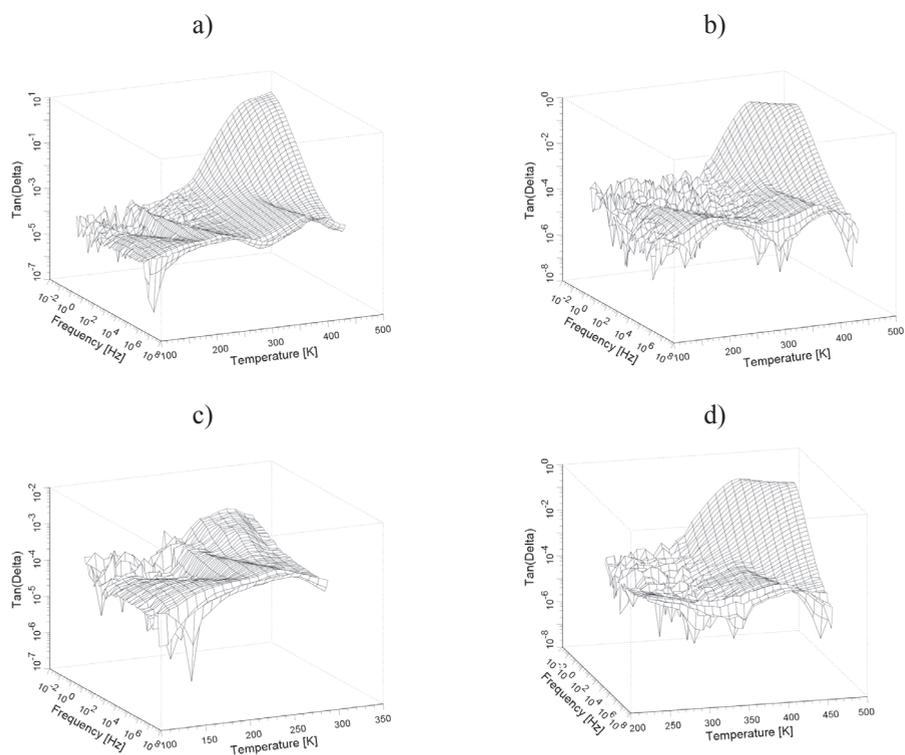


Figura 7.2 Imagen 3D del espectro de relajaciones dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para el SEBS; a) sin Teflon® b) con Teflon®, c) sin Teflon® a bajas temperaturas y d) con Teflon® a altas temperaturas

La Figura 7.3 muestra los mapas de Arrhenius [8] en los que se han representado todas las relajaciones a baja y altas temperaturas, donde se ve la relación de los tiempos de relajación de cada una de ellas en función de la temperatura. A temperaturas más bajas se observa la relajación dieléctrica β y a altas temperaturas se observan tres relajaciones α_{EB} , α_{PS} , ρ . El origen molecular de cada una de estas relajaciones está relacionado con los movimientos moleculares de las cadenas laterales o la cadena principal. Con el fin de averiguar el origen molecular de estas relajaciones se han caracterizado cada una de ellas.

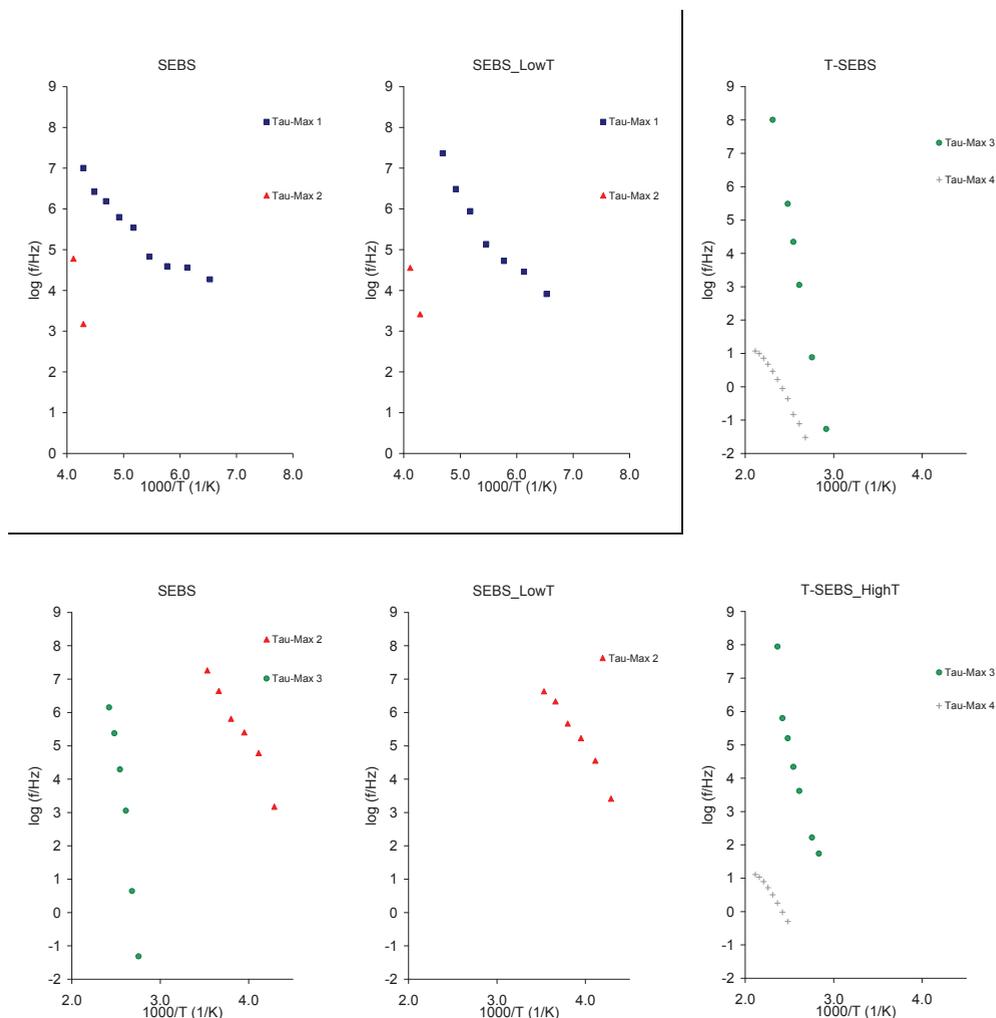


Figura 7.3 Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas para el SEBS

Para analizar el origen intra o intermolecular de las relajaciones β , α_{EB} , α_{PS} y ρ , se ha aplicado la ecuación de Eyring [9]. En la Figura 7.4 se aprecia claramente que las relajaciones, α_{EB} , α_{PS} y ρ , en todos los casos, está separada de la línea de entropía 0 por lo que se trata de relajaciones asociadas a movimientos intramoleculares, donde la interacción entre unos grupos funcionales y otros tiene relevancia.

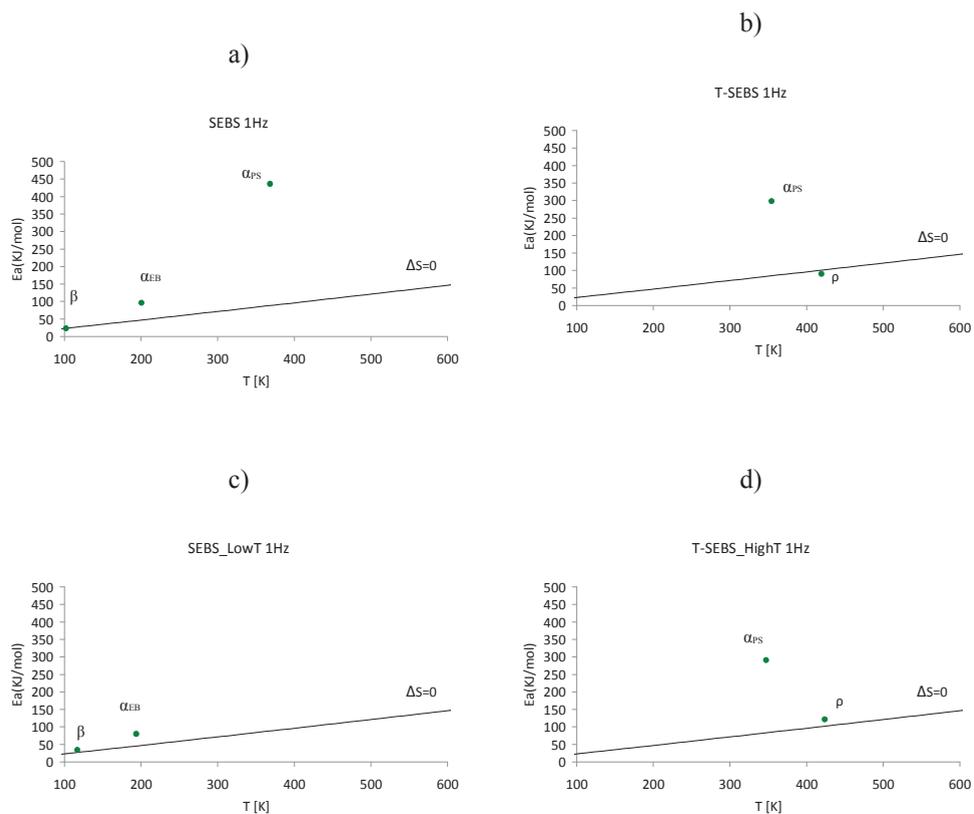


Figura 7.4 Representación del modelo de Eyring del SEBS

En las siguientes Tablas 7.1, 7.2, 7.3 y 7.4 se muestran los parámetros de los ajuste de la ecuación de Arrhenius realizados para cada una de las relajaciones, las energías de activación correspondientes y la temperatura del máximo de cada relajación a la frecuencia de 1kHz.

Tabla 7.1 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el copolímero SEBS

| SEBS | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|---------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| β | -1.2 | 11.9 | 23.2 | 136.8 | 0.932 |
| α_{EB} | -5.0 | 25.1 | 96.2 | 227.7 | 0.969 |
| α_{PS} | -22.8 | 61.8 | 436.0 | 387.2 | 0.973 |

Tabla 7.2 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el copolímero T-SEBS

| T-SEBS | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|---------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| α_{PS} | -15.6 | 44.0 | 298.3 | 380.4 | 0.997 |
| ρ | -4.7 | 11.2 | 90.3 | 571.9 | 0.984 |

Tabla 7.3 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el copolímero SEBS_LowT

| SEBS_LowT | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|---------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| β | -0.5 | 7.1 | 10.4 | 132.3 | 0.497 |
| α_{EB} | -4.8 | 22.9 | 92.5 | 243.1 | 0.893 |

Tabla 7.4 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el copolímero T-SEBS_HighT

| T-SEBS_HighT | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|---------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| α_{PS} | -15.2 | 43.8 | 290.8 | 372.7 | 0.919 |
| ρ | -6.3 | 15.0 | 121.5 | 530.0 | 0.919 |

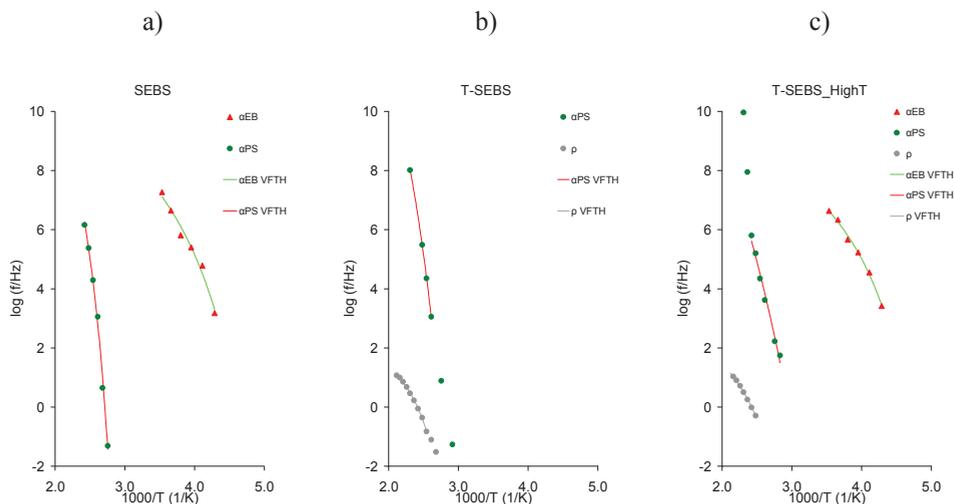


Figura 7.5 Ajuste de la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH en la relajación α_{PS} del SEBS

En la Figura 7.5 se muestran las relajaciones ajustadas a la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse [10]–[13], y en las Tablas 7.5, 7.6 y 7.7 se muestran los resultados de estos ajustes.

Tabla 7.5 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del SEBS

| Tg (K) | Relajación | log (τ_0 /Hz) | D0 | Tv(K) | Φ_g/ B | $\alpha_f \times 10^4 (K^{-1})$ | R ² |
|--------|---------------|---------------------|---------|----------|-------------|---------------------------------|----------------|
| 225.3 | α_{EB} | 11.551 | 6.281 | 175.313 | 0.045 | 9.082 | 0.968 |
| | | ± 2.769 | ± 6.812 | ± 32.920 | | | |
| 354.2 | α_{PS} | 15.326 | 7.483 | 304.154 | 0.022 | 4.394 | 0.991 |
| | | ± 2.939 | ± 3.909 | ± 17.166 | | | |

Tabla 7.6 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-SEBS

| Tg (K) | Relajación | log (τ_0 /Hz) | D0 | Tv(K) | Φ_g/ B | $\alpha_f \times 10^4 (K^{-1})$ | R ² |
|--------|---------------|---------------------|---------|---------|-------------|---------------------------------|----------------|
| 319.3 | α_{PS} | 19.301 | 15.814 | 269.330 | 0.012 | 2.348 | 1.000 |
| | | ± 0.601 | ± 1.745 | ± 5.865 | | | |
| --- | ρ | 2.924 | 2.056 | 317.467 | 0.077 | 15.319 | 0.999 |
| | | ± 0.170 | ± 0.304 | ± 6.361 | | | |

Tabla 7.7 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-SEBS_HighT y LowT

| Tg(K) | Relajación | log (τ_0 /Hz) | D0 | Tv(K) | Φ_g/ B | $\alpha_f \times 10^4$ (K ⁻¹) | R ² |
|-------|---------------|---------------------|---------|----------|-------------|---|----------------|
| 227.9 | α_{EB} | 10.145 | 4.791 | 177.899 | 0.059 | 11.733 | 0.993 |
| | | ± 1.039 | ± 2.407 | ± 14.794 | | | |
| 230.0 | α_{PS} | 17.513 | 35.483 | 180.000 | 0.008 | 1.566 | 0.979 |
| | | ± 0.892 | ± 2.298 | ± 0.000 | | | |
| 352.6 | ρ | 3.251 | 2.729 | 302.607 | 0.061 | 12.110 | 0.996 |
| | | ± 0.418 | ± 0.990 | ± 18.656 | | | |

Asimismo, se ha estudiado la conductividad del SEBS en función de la temperatura. En la Figura 7.6 se observa que los valores de la conductividad a altas temperaturas sufren un cambio brusco en la pendiente. Si se considera la conductividad a la frecuencia más baja y estos valores se representan en función de la temperatura, se observa que el proceso de activación responde a un modelo de Arrhenius [8]. Por lo tanto, a partir de la pendiente de la recta se obtiene la energía de activación. Los valores de este ajuste se muestran en la Tabla 7.8

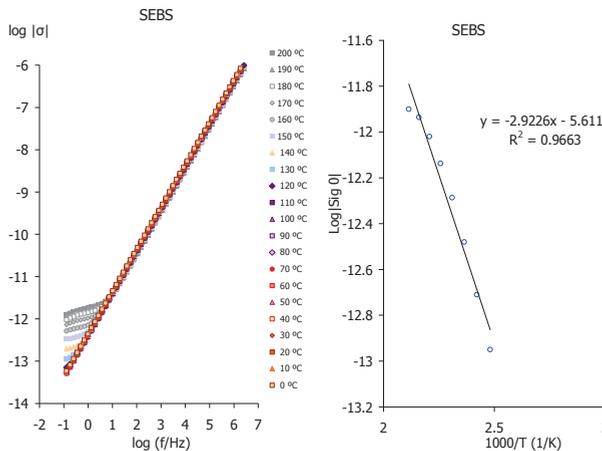


Figura 7.6 Conductividad del SEBS

Tabla 7.8 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad

| | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | R ² |
|----------|-----------|-----------------------|-------------|----------------|
| σ | -2.923 | -5.611 | 56 | 0.966 |

El copolímero SEBS presenta una conductividad eléctrica muy pequeña, incluso a altas temperaturas, por lo que podría considerarse un aislante eléctrico.

Con respecto a la conductividad protónica (σ prot), a partir de las medidas de impedancia mostradas en la Figura 7.7, se han intentado realizar los ajustes al modelo R0+(R1|C1), pero no se pudieron ajustar. En la Figura 7.8. se han representado los valores del ángulo de desfase (ϕ) y el diagrama de Bode

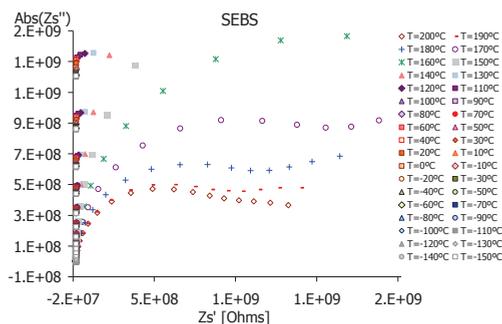


Figura 7.7 Arcos de impedancia (Nyquist) del SEBS

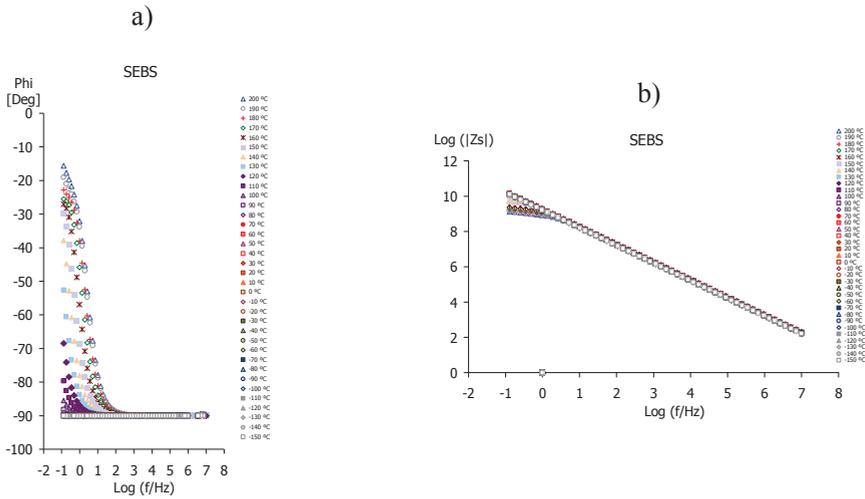


Figura 7.8 a) ángulo de desfase ϕ y b) diagrama de Bode del SEBS

Asimismo, tampoco se pudo determinar la conductividad protónica, porque el ángulo de desfase (ϕ) no tiende a 0 a altas frecuencias y en el diagrama de Bode, no aparece ninguna zona constante a altas frecuencias.

7.3. Efecto del tiempo de radiación en el SEBS 25DVB

Para estudiar el efecto del tiempo de radiación UV en los materiales compuestos de 75% SEBS y 25% DVB cuya estructura molecular se representa en la Figura 7.9. Se

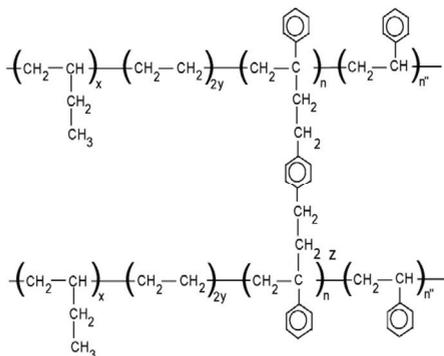


Figura 7.9 Estructura molecular del SEBS 25DVB

han analizado 3 muestras distintas: T-SEBS-25DVB (muestra sin irradiar), T-SEBS-25DVB-15I (irradiada durante 15 minutos) y T-SEBS-25DVB-30I (irradiada durante 30 minutos). La Figura 7.10 muestra el espectro dieléctrico en términos $\tan\delta$ en el rango de frecuencia de $5 \cdot 10^{-2}$ a 10^7 Hz, para las isotermas en el intervalo de temperatura de $123 \leq T \leq 473$ K, en escalones isotermos de 10 K para cada uno de estos materiales respectivamente. En estas medidas se observaron diferentes zonas de relajación a baja y alta temperatura. Las relajaciones observadas se denominan: β , α_{EB} , α_{PS} y ρ en un orden creciente de temperatura.

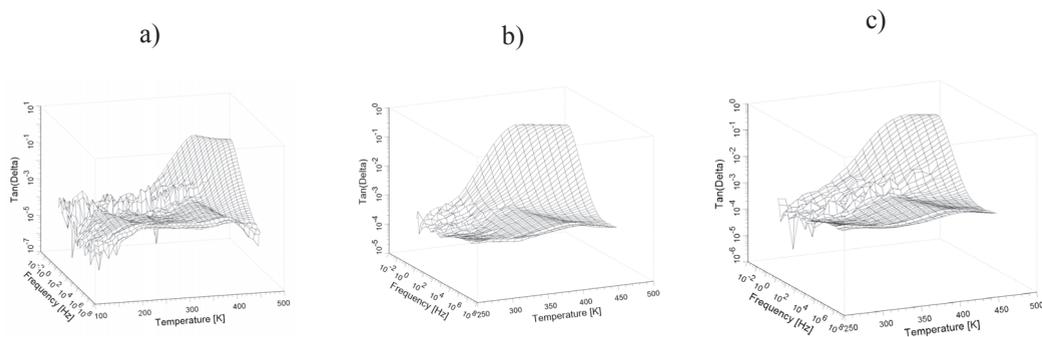


Figura 7.10 Imagen 3D del espectro de relajación es dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para: a) T-SEBS_25DVB b) T-SEBS_25DVB_15I y c) T-SEBS_25DVB_30I

Las Figuras 7.11 y 7.12 muestran, en función de la frecuencia, la respuesta del SEBS-25DVB sin irradiar e irradiado 15 y 30 minutos a bajas y altas temperaturas, en términos de la parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la permitividad dieléctrica compleja así como la parte imaginaria del módulo (M'').

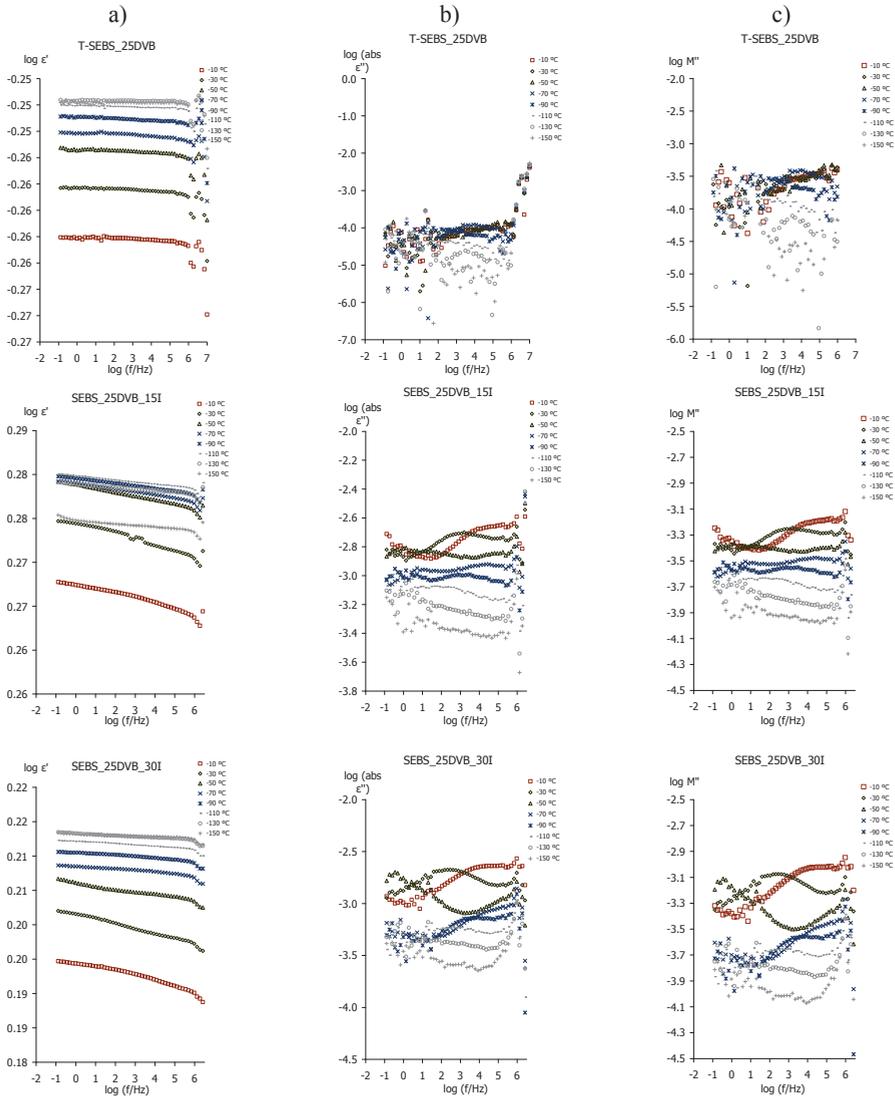


Figura 7.11 Dependencia de la frecuencia a bajas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del T-SEBS_25DVB, T-SEBS_25DVB_15I y T-SEBS_25DVB_30I

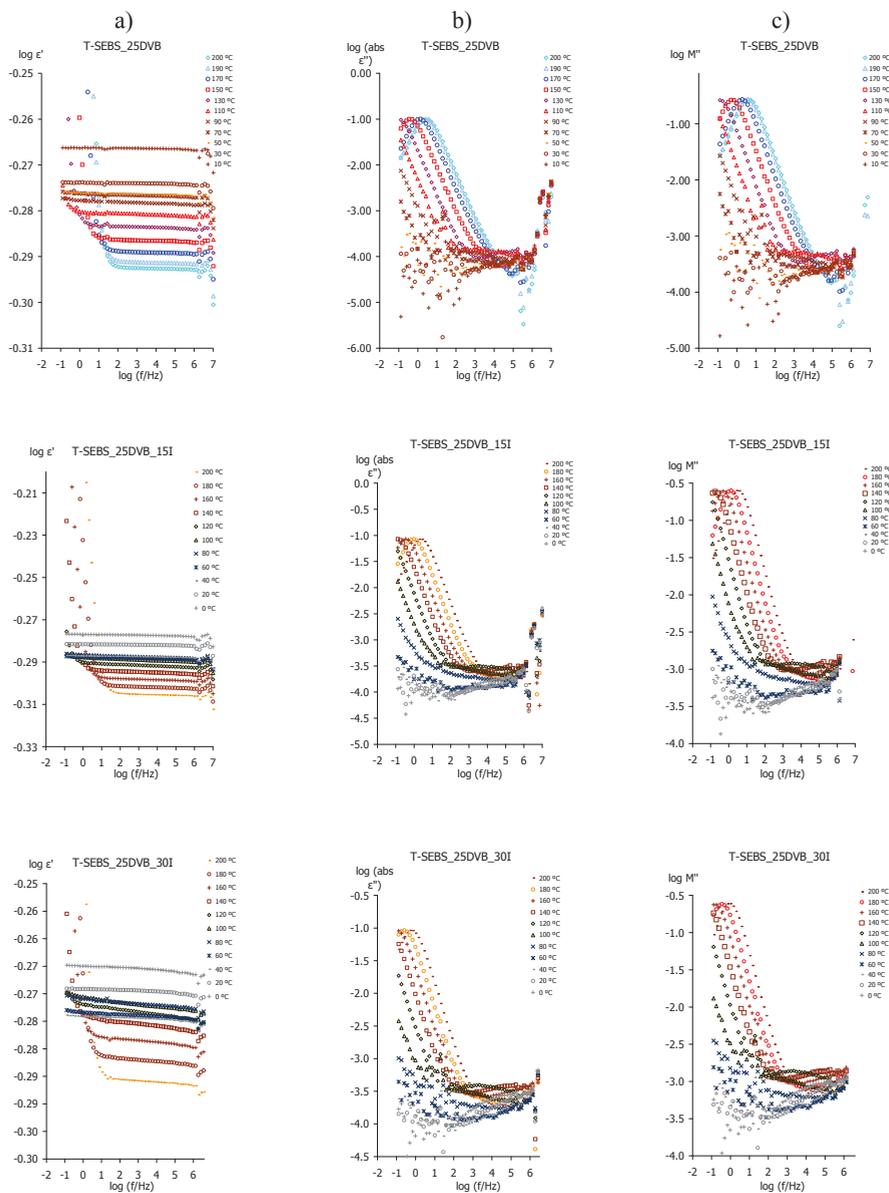


Figura 7.12 Dependencia de la frecuencia a altas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del T-SEBS_25DVB, T-SEBS_25DVB_15I y T-SEBS_25DVB_30I

En la Figura 7.13 se representa el espectro de relajaciones dieléctricas en términos de la tangente de pérdidas $\tan\delta$, el factor de pérdidas dieléctricas (ϵ'') y la parte imaginaria del Módulo (M'') a distintas frecuencias. En dicho espectro se observan las relajaciones (β , α_{EB} , α_{PS} y ρ) las cuales se activan sucesivamente a medida que aumenta la temperatura.

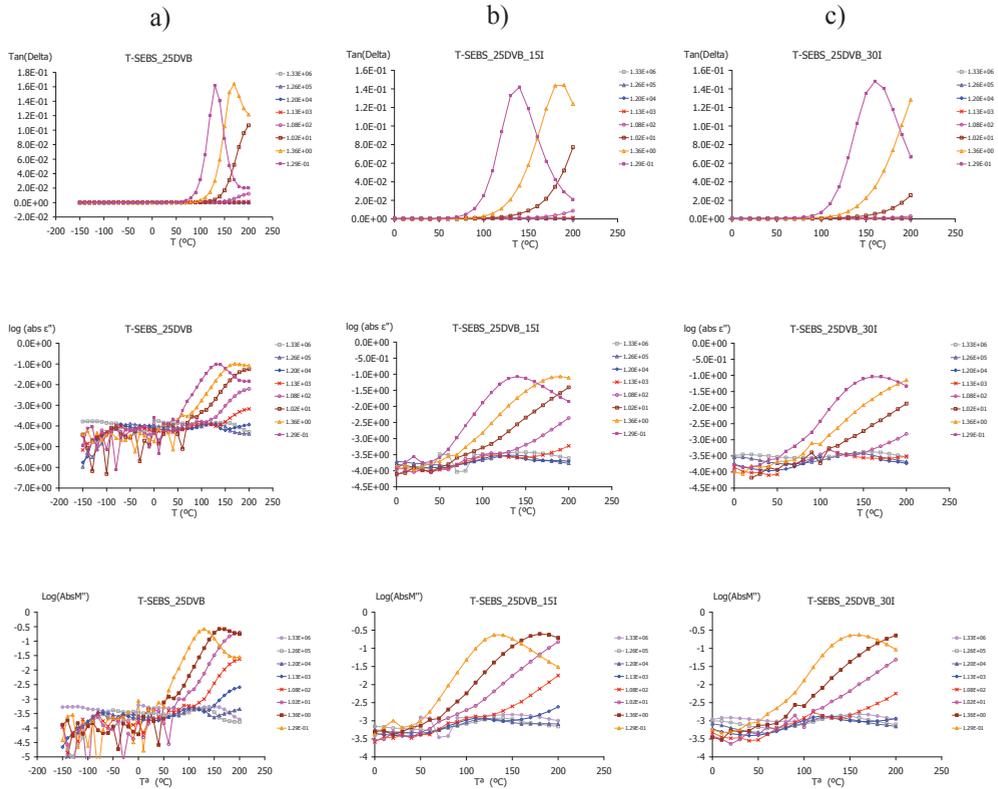


Figura 7.13 Curvas isócronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del T-SEBS_25DVB, T-SEBS_25DVB_15I y T-SEBS_25DVB_30I

La Figura 7.14 muestra los mapas de Arrhenius [8] en los que se han representado todas las relajaciones a bajas y altas temperaturas.

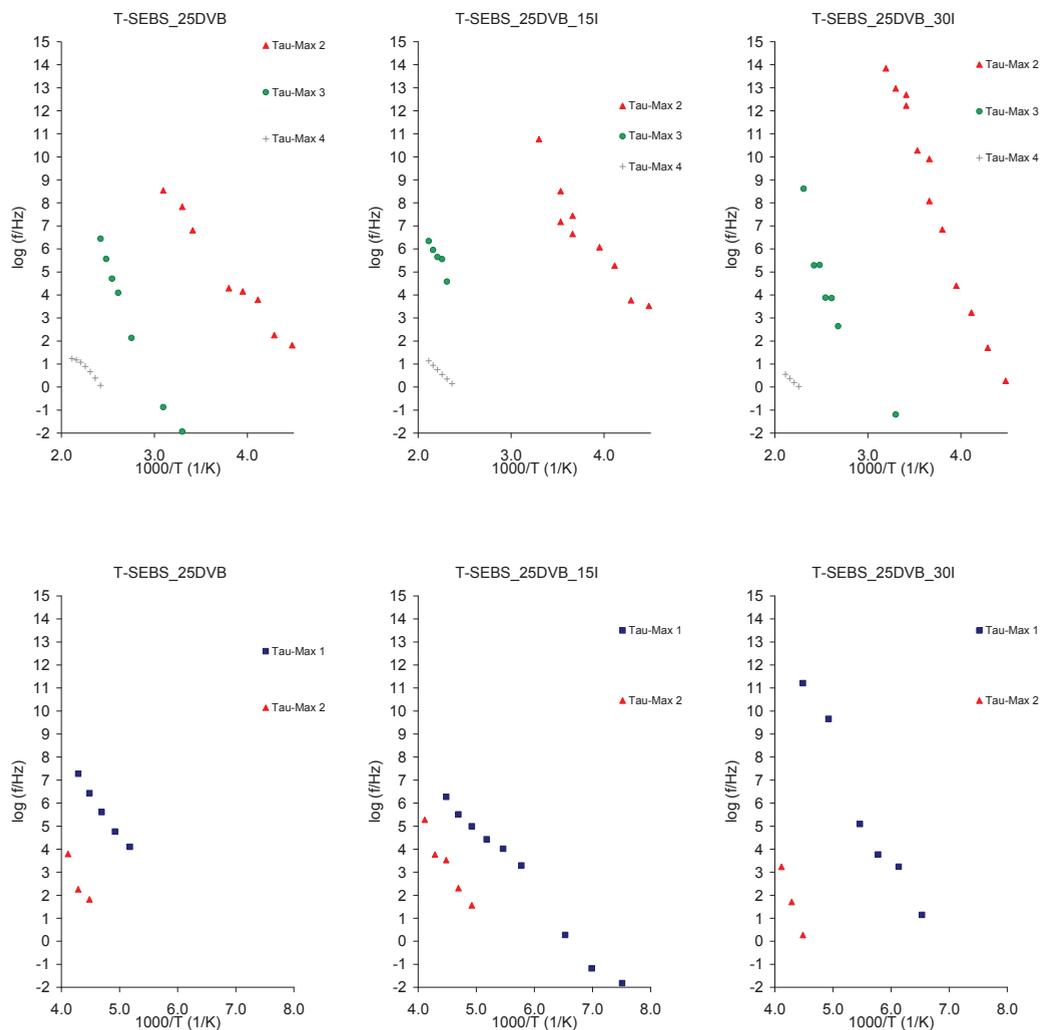


Figura 7.14 Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas del T-SEBS_25DVB, T-SEBS_25DVB_15I y T-SEBS_25DVB_30I

Con el fin de analizar el origen intra o intermolecular de las relajaciones (β , α_{EB} , α_{PS} y ρ), en la Figura 7.15 se ha representado el resultado al aplicar la ecuación de Eyring [9].

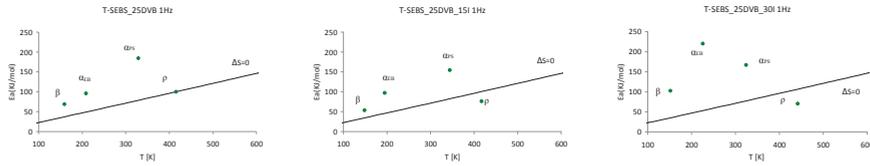


Figura 7.15 Representación del modelo de Eyring del T-SEBS_25DVB, T-SEBS_25DVB_151 y T-SEBS_25DVB_301

En las Tablas 7.9, 7.10 y 7.11 se muestran los parámetros de los ajustes realizados para cada una de las relajaciones, las energías de activación correspondientes y la temperatura del máximo de cada relajación a la frecuencia de 1kHz.

Tabla 7.9 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del polímero T-SEBS_25DVB

| T-SEBS_25DVB | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|-----------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| β | -3.6 | 22.6 | 68.8 | 183.6 | 0.991 |
| α _{EB} | -5.0 | 24.0 | 95.8 | 238.6 | 0.980 |
| α _{PS} | -9.6 | 29.3 | 184.3 | 366.2 | 0.983 |
| ρ | -5.2 | 12.6 | 100.0 | 545.4 | 0.989 |

Tabla 7.10 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del polímero T-SEBS_25DVB_151

| T-SEBS_25DVB_151 | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|------------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| β | -2.8 | 18.9 | 53.6 | 176.1 | 0.985 |
| α _{EB} | -5.1 | 26.1 | 97.2 | 219.8 | 0.943 |
| α _{PS} | -8.1 | 23.4 | 154.4 | 394.7 | 0.903 |
| ρ | -4.0 | 9.5 | 76.0 | 609.1 | 0.999 |

Tabla 7.11 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del polímero T-SEBS_25DVB_30I

| T-SEBS_25DVB_30I | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|------------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| β | -5.4 | 35.4 | 102.7 | 165.8 | 0.975 |
| α_{EB} | -11.5 | 51.0 | 220.2 | 239.7 | 0.978 |
| α_{PS} | -8.7 | 26.9 | 167.2 | 364.8 | 0.894 |
| ρ | -3.7 | 8.3 | 70.3 | 692.2 | 1.000 |

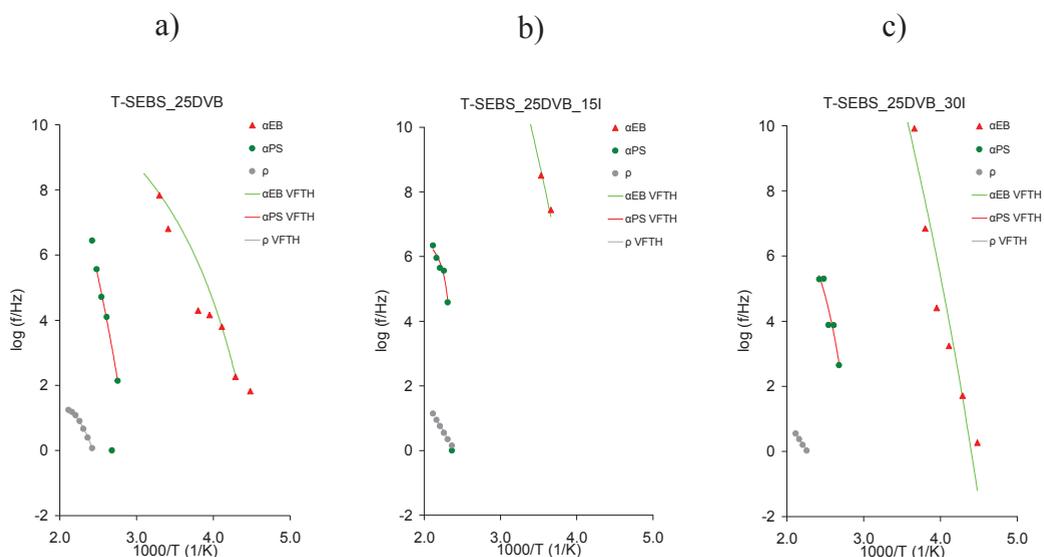


Figura 7.16 Ajuste de la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-SEBS_25DVB, T-SEBS_25DVB_15I y T-SEBS_25DVB_30I

En la Figura 7.16 se muestran las relajaciones ajustadas a la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse [10]–[13], y en las Tablas 7.12, 7.13 y 7.14 se muestran los resultados de estos ajustes.

Tabla 7.12 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH T-SEBS-25DVB

| Tg(K) | Relajación | log (τ_0 /Hz) | D0 | Tv(K) | Φ_g/ B | $\alpha_f \times 10^4 (K^{-1})$ | R ² |
|-------|---------------|---------------------|----------|-----------|-------------|---------------------------------|----------------|
| 224.9 | α_{EB} | 12.542 | 7.878 | 174.890 | 0.036 | 7.258 | 1.000 |
| | | ± 0.438 | ± 1.379 | ± 5.855 | | | |
| 260.0 | α_{PS} | 18.439 | 27.348 | 210.033 | 0.009 | 1.741 | 0.991 |
| | | ± 11.967 | ± 62.538 | ± 136.856 | | | |
| 409.2 | ρ | 2.370 | 0.800 | 359.199 | 0.174 | 34.786 | 0.994 |
| | | ± 0.231 | ± 0.248 | ± 9.885 | | | |

Tabla 7.13 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-SEBS_25DVB_15I

| Tg(K) | Relajación | log (τ_0 /Hz) | D0 | Tv(K) | Φ_g/ B | $\alpha_f \times 10^4 (K^{-1})$ | R ² |
|-------|---------------|---------------------|---------|----------|-------------|---------------------------------|----------------|
| 170.0 | α_{EB} | 30.391 | 68.064 | 120.000 | 0.006 | 1.224 | 0.990 |
| | | ± 1.161 | ± 3.878 | ± 0.000 | | | |
| 462.9 | α_{PS} | 7.025 | 0.273 | 412.869 | 0.443 | 88.617 | 0.912 |
| | | ± 0.765 | ± 0.287 | ± 13.397 | | | |
| 410.0 | ρ | 2.378 | 0.959 | 360.000 | 0.145 | 28.974 | 0.987 |
| | | ± 0.117 | ± 0.064 | ± 0.000 | | | |

Tabla 7.14 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-SEBS_25DVB_30I

| Tg(K) | Relajación | log (τ_0 /Hz) | D0 | Tv(K) | Φ_g/ B | $\alpha_f \times 10^4 (K^{-1})$ | R ² |
|-------|---------------|---------------------|----------|-----------|-------------|---------------------------------|----------------|
| 171.2 | α_{EB} | 30.359 | 61.132 | 121.200 | 0.007 | 1.350 | 0.958 |
| | | ± 1.430 | ± 3.841 | ± 0.000 | | | |
| 353.2 | α_{PS} | 10.136 | 3.955 | 303.188 | 0.042 | 8.339 | 0.828 |
| | | ± 9.778 | ± 14.552 | ± 133.602 | | | |
| 410.0 | ρ | 1.977 | 1.047 | 360.000 | 0.133 | 26.538 | 0.987 |
| | | ± 0.113 | ± 0.069 | ± 0.000 | | | |

7.4. Efecto de la sulfonación en SEBS 25DVB 15I

Para estudiar el efecto de la sulfonación en los materiales compuestos de 75% SEBS y

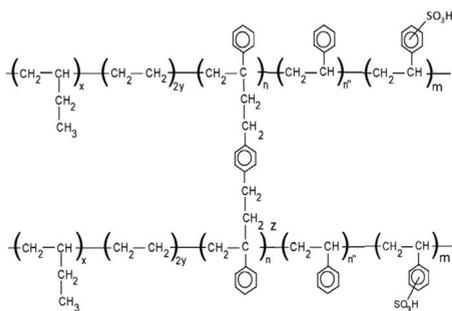


Figura 7.17 Estructura molecular del SEBS 25DVB 15I y SULFONADO

25% DVB irradiados durante 15 minutos, cuya estructura molecular se representa en la Figura 7.17. Se han analizado 3 muestras distintas: T-SEBS-25DVB-15I (muestra sin sulfonar), T-SEBS_25DVB 15I 0.3M 2H (sulfonada en una disolución 0.3M durante 2 horas) y T-SEBS_25DVB_15I 0.5M 3H (sulfonada en una disolución 0.5M durante 3 horas). La Figura 7.18 muestra el espectro dieléctrico en términos $\tan\delta$ en el rango de frecuencia de $5 \cdot 10^{-2}$ a 10^7 Hz, para las isothermas en el intervalo de temperatura de $123 \leq T \leq 473$ K, en escalones isoterms de 10 K. En estas medidas se observaron

las diferentes zonas de relajación a baja y alta temperatura. Las relajaciones observadas se denominan: β , α_{EB} , α_{PS} y ρ en un orden creciente de temperatura.

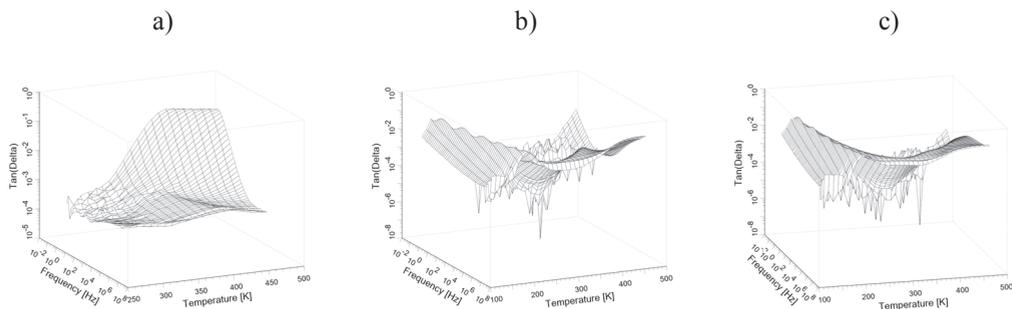


Figura 7.18 Imagen 3D del espectro de relajación es dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para: a) T-SEBS_25DVB_15I b) T-SEBS_25DVB 15I 0.3M 2H y c) T-SEBS_25DVB_15I 0.5M 3H

Las Figuras 7.19 y 7.20 muestran, en función de la frecuencia, la respuesta del SEBS 25DVB 15I sin sulfonar y sulfonado a bajas y altas temperaturas, en términos de la

parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la permitividad dieléctrica compleja así como la parte imaginaria del módulo (M'').

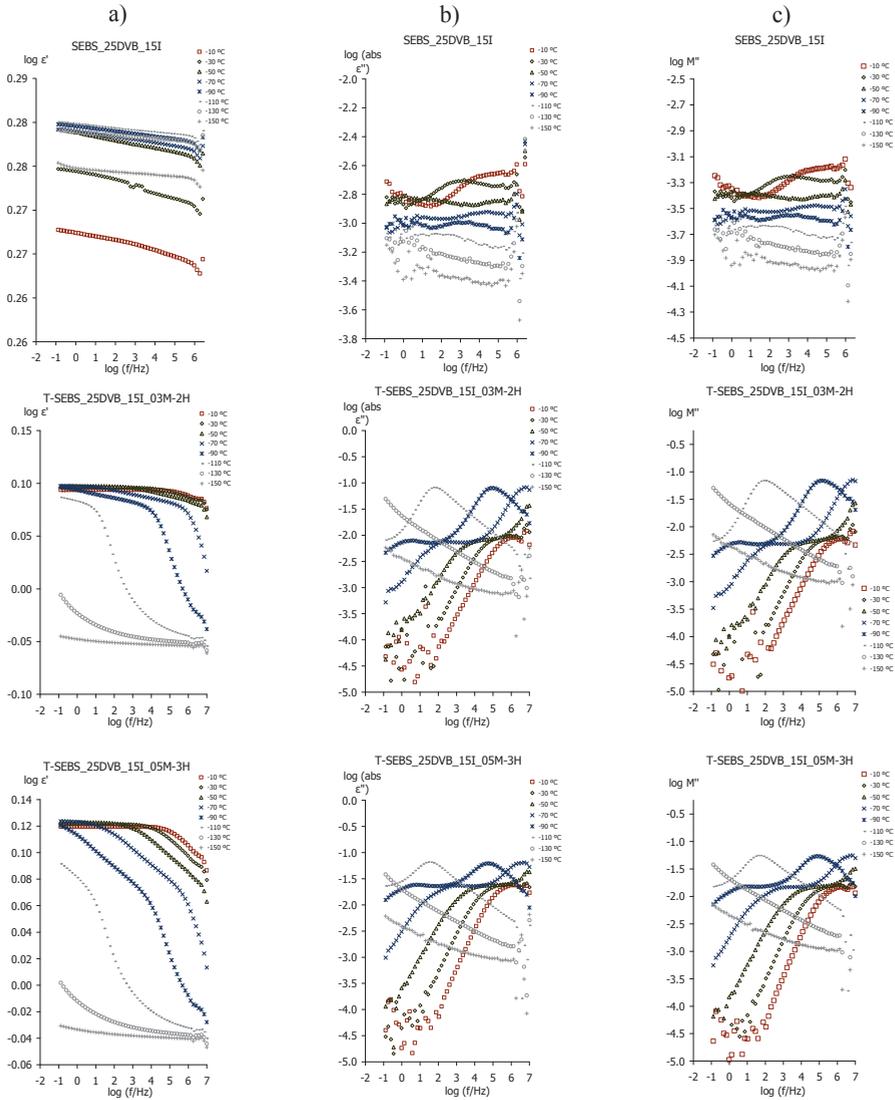


Figura 7.19 Dependencia de la frecuencia a bajas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del T-SEBS_25DVB_15I, T-SEBS_25DVB_15I_03M-2H y T-SEBS_25DVB_15I_05M-3H

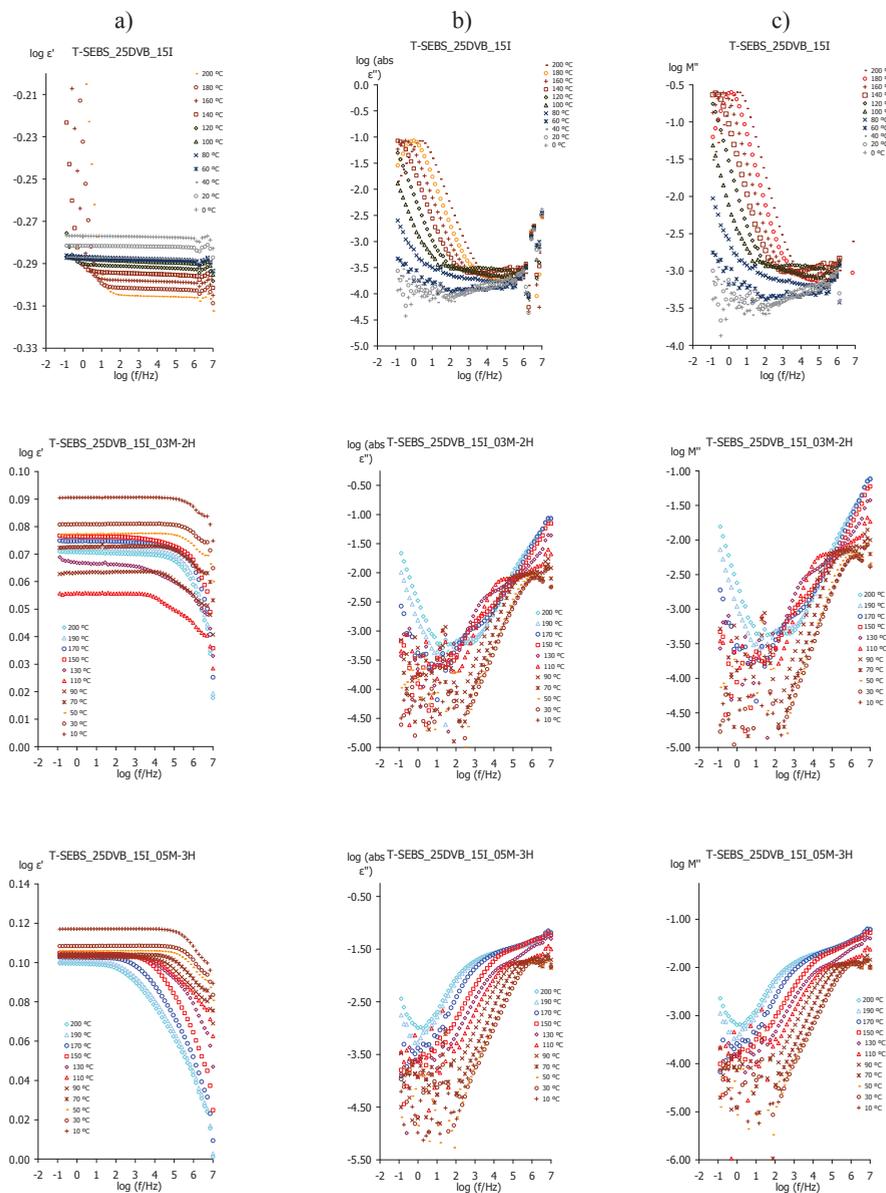


Figura 7.20 Dependencia de la frecuencia a altas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del T-SEBS_25DVB_15I, T-SEBS_25DVB_15I_03M-2H y T-SEBS_25DVB_15I_05M-3H

En la Figura 7.21 se representa el espectro de relajaciones dieléctricas en términos de la tangente de pérdidas $\tan\delta$, el factor de pérdidas dieléctricas (ϵ'') y la parte imaginaria del Módulo (M'') a distintas frecuencias. En dicho espectro se observan las relajaciones (β , α_{EB} , α_{PS} y ρ) las cuales se activan sucesivamente a medida que aumenta la temperatura.

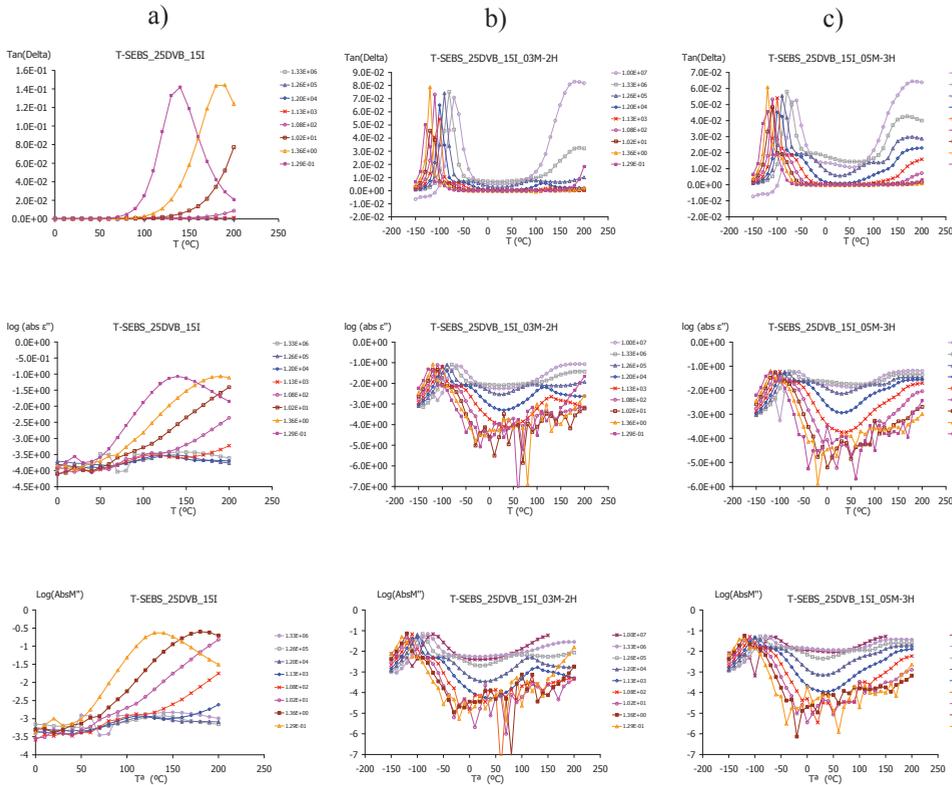


Figura 7.21 Curvas isócronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del T-SEBS_25DVB_15I, T-SEBS_25DVB_15I_03M-2H y T-SEBS_25DVB_15I_05M-3H

La Figura 7.22 muestra los mapas de Arrhenius [8] en los que se han representado todas las relajaciones a bajas y altas temperaturas.

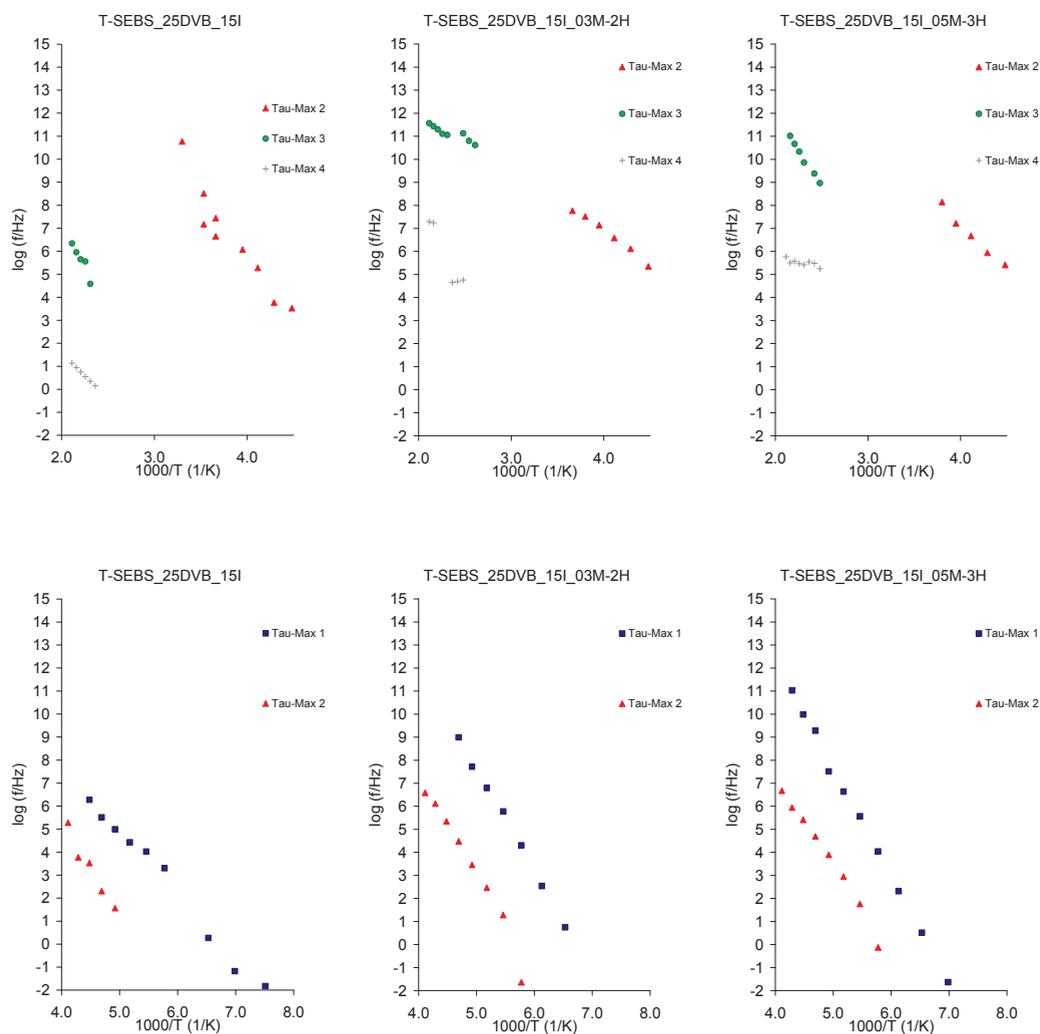


Figura 7.22 Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas del T-SEBS_25DVB_15I, T-SEBS_25DVB_15I_03M-2H y T-SEBS_25DVB_15I_05M-3H

En la Figura 7.23 se representa la ecuación de Eyring para las relajaciones (β , α_{EB} , α_{PS} y ρ).

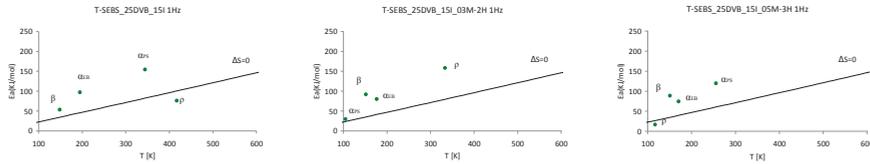


Figura 7.23 Representación del modelo de Eyring del T-SEBS_25DVB_15I, T-SEBS_25DVB_15I_03M-2H y T-SEBS_25DVB_15I_05M-3H.

En las Tablas 7.15, 7.16 y 7.17 se muestran los parámetros de los ajustes realizados para cada una de las relaciones, las energías de activación correspondientes y la temperatura del máximo de cada relajación a la frecuencia de 1kHz.

Tabla 7.15 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del polímero T-SEBS_25DVB_15I

| T-SEBS_25DVB_15I | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|------------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| β | -2.8 | 18.9 | 53.6 | 176.1 | 0.985 |
| α_{EB} | -5.1 | 26.1 | 97.2 | 219.8 | 0.943 |
| α_{PS} | -8.1 | 23.4 | 154.4 | 394.7 | 0.903 |
| ρ | -4.0 | 9.5 | 76.0 | 609.1 | 0.999 |

Tabla 7.16 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del polímero T-SEBS_25DVB_15I_03M-2H

| T-SEBS_25DVB_15I_03M-2H | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|-------------------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| β | -4.8 | 31.6 | 91.6 | 167.2 | 0.990 |
| α_{EB} | -4.2 | 23.7 | 80.1 | 201.8 | 0.968 |
| α_{PS} | -1.5 | 14.7 | 29.6 | 131.6 | 0.850 |
| ρ | -8.3 | 24.8 | 158.3 | 379.1 | 0.914 |

Tabla 7.17 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del polímero T-SEBS_25DVB_15I_05M-3H

| T-SEBS_25DVB_15I_05M-3H | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|-------------------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| β | -4.7 | 30.9 | 89.1 | 167.0 | 0.998 |
| α_{EB} | -3.9 | 22.8 | 74.4 | 196.4 | 0.991 |
| α_{PS} | -6.2 | 24.4 | 119.5 | 291.3 | 0.989 |
| ρ | -0.9 | 7.5 | 16.8 | 194.6 | 0.585 |

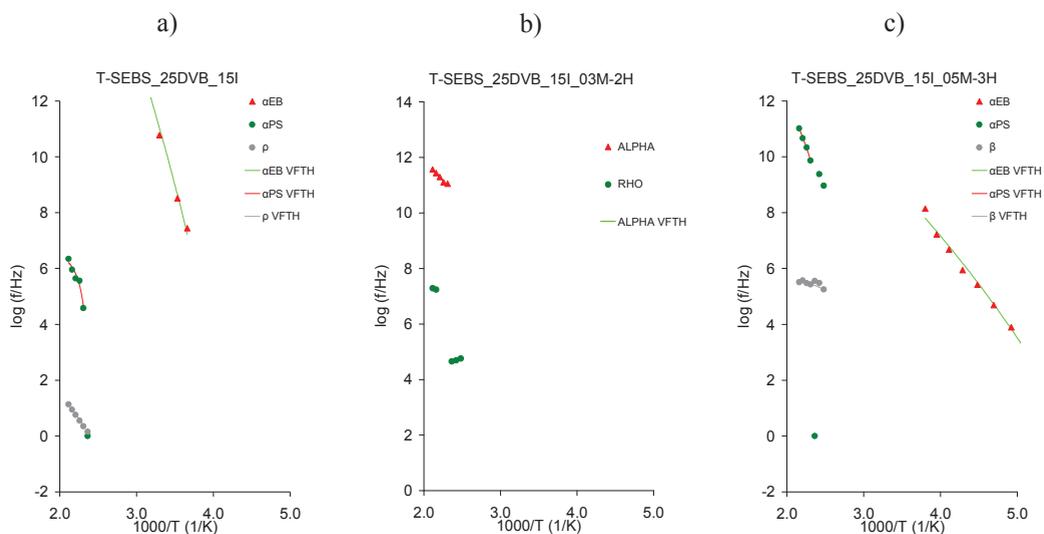


Figura 7.24 Ajuste de la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-SEBS_25DVB_15I, T-SEBS_25DVB_15I_03M-2H y T-SEBS_25DVB_15I_05M-3H

En la Figura 7.24 se representan las relajaciones ajustadas a la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse [10]–[13], y en las Tablas 7.18, 7.19 y 7.20 se muestran los resultados de estos ajustes.

Tabla 7.18 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-SEBS-25DVB 15I

| Tg(K) | Relajación | log (τ_0 /Hz) | D0 | Tv(K) | Φ_g/ B | $\alpha_f \times 10^4 (K^{-1})$ | R ² |
|-------|---------------|---------------------|---------|----------|-------------|---------------------------------|----------------|
| 170.0 | α_{EB} | 30.391 | 68.064 | 120.000 | 0.006 | 1.224 | 0.990 |
| | | ± 1.161 | ± 3.878 | ± 0.000 | | | |
| 462.9 | α_{PS} | 7.025 | 0.273 | 412.869 | 0.443 | 88.617 | 0.912 |
| | | ± 0.765 | ± 0.287 | ± 13.397 | | | |
| 410.0 | ρ | 2.378 | 0.959 | 360.000 | 0.145 | 28.974 | 0.987 |
| | | ± 0.117 | ± 0.064 | ± 0.000 | | | |

Tabla 7.19 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-SEBS_25DVB_15I_03M-2H

| Tg(K) | Relajación | log (τ_0 /Hz) | D0 | Tv(K) | Φ_g/ B | $\alpha_f \times 10^4 (K^{-1})$ | R ² |
|-------|---------------|---------------------|---------|----------|-------------|---------------------------------|----------------|
| 170.7 | α_{EB} | 12.624 | 14.082 | 120.656 | 0.029 | 5.886 | 0.995 |
| | | ± 0.661 | ± 2.898 | ± 6.089 | | | |
| 408.7 | α_{PS} | 12.859 | 0.951 | 358.707 | 0.147 | 29.316 | 0.999 |
| | | ± 0.373 | ± 0.525 | ± 22.874 | | | |
| 310.0 | ρ | 10.163 | 4.192 | 260.000 | 0.046 | 9.174 | 0.974 |
| | | ± 0.293 | ± 0.242 | ± 0.000 | | | |

Tabla 7.20 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-SEBS_25DVB_15I_05M-3H

| Tg(K) | Relajación | log (τ_0 /Hz) | D0 | Tv(K) | Φ_g/ B | $\alpha_f \times 10^4 (K^{-1})$ | R ² |
|-------|---------------|---------------------|----------|-----------|-------------|---------------------------------|----------------|
| 122.1 | α_{EB} | 16.489 | 52.936 | 72.140 | 0.013 | 2.619 | 0.993 |
| | | ± 1.899 | ± 31.845 | ± 20.742 | | | |
| 380.8 | α_{PS} | 14.901 | 3.584 | 330.844 | 0.042 | 8.434 | 0.996 |
| | | ± 2.053 | ± 3.849 | ± 51.482 | | | |
| 385.3 | ρ | 5.873 | 0.290 | 335.341 | 0.514 | 102.797 | 0.818 |
| | | ± 0.683 | ± 0.960 | ± 123.316 | | | |

Asimismo, se ha estudiado la conductividad de estos materiales en función de la temperatura. En la Figura 7.25 se puede observar la conductividad eléctrica en corriente continua (DC). En las medidas realizadas sin Teflon®, se observa que los valores de la conductividad a altas frecuencias y altas temperaturas sufren un cambio brusco en la pendiente. A partir de estas curvas, a la frecuencia más baja para cada temperatura se obtiene el valor de la conductividad DC. Si estos valores se representan en función de

la temperatura se observa que el proceso de activación responde a un modelo de Arrhenius [8], como muestra la Figura 7.26. Por tanto, a partir de la pendiente de la recta se obtiene la energía de activación de la conductividad DC. Los valores de este ajuste se muestran en la Tabla 7.21.

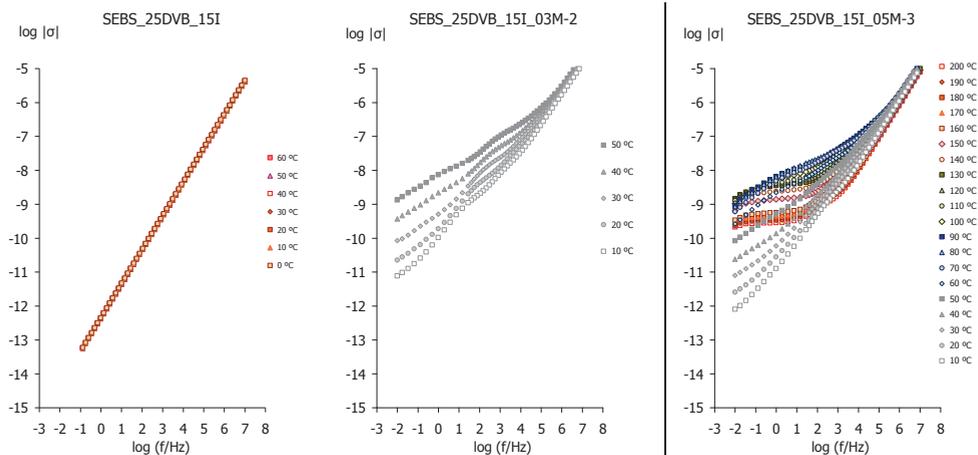


Figura 7.25 Conductividad del SEBS_25DVB_15I, SEBS_25DVB_15I_03M-2H y SEBS_25DVB_15I_05M-3H

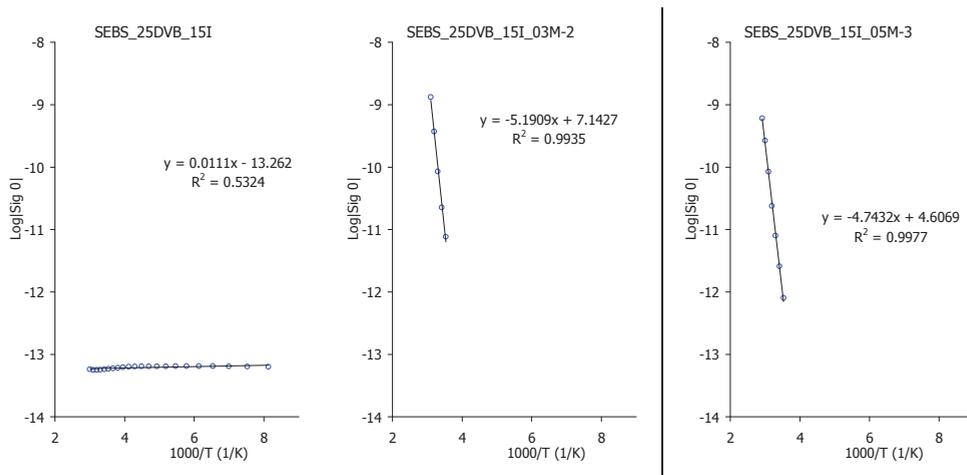


Figura 7.26 Ajuste de la conductividad eléctrica a bajas frecuencias del SEBS_25DVB_15I, SEBS_25DVB_15I_03M-2H y SEBS_25DVB_15I_05M-3H

Tabla 7.21 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad eléctrica

| σ | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | R ² |
|-----------------------|-----------|-----------------------|-------------|----------------|
| SEBS_25DVB_15I | 0.0 | -13.3 | 0.2 | 0.532 |
| SEBS_25DVB_15I_03M-2H | -5.2 | 7.1 | 99.4 | 0.994 |
| SEBS_25DVB_15I_05M-3H | -4.7 | 4.6 | 90.8 | 0.998 |

Como se puede ver en la Figura 7.27 en estos copolímeros no se puede determinar la conductividad protónica, porque el ángulo de desfase (φ) no tiende a 0 a altas frecuencias y en el diagrama de Bode, no aparece ningún plato o zona constante a altas frecuencias.

Dado que la figura 7.25 muestra claramente un aumento de la conductividad a bajas frecuencias, las probetas se han hidratado durante 24 horas para magnificar este efecto, y los resultados se representan en la figura 7.28

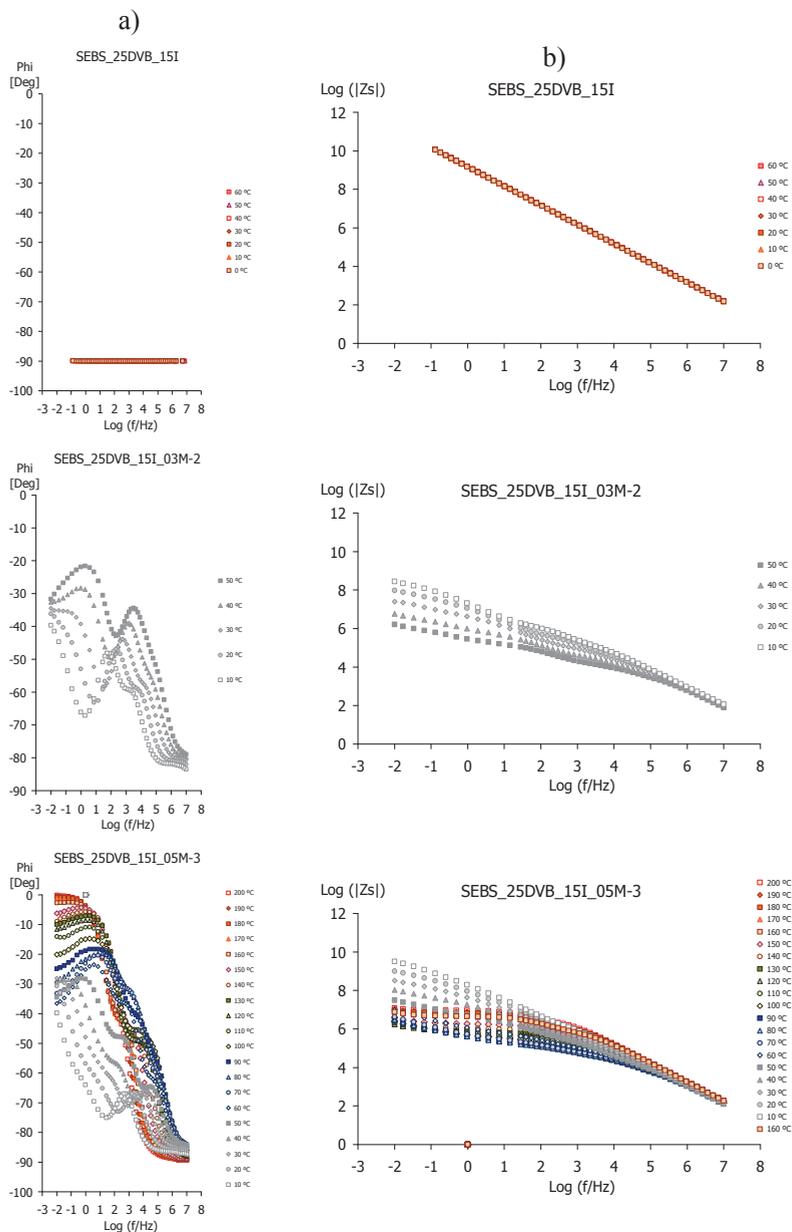


Figura 7.27 a) ángulo de desfase ϕ y b) diagrama de Bode del SEBS_25DVB_15I, SEBS_25DVB_15I_03M-2H y SEBS_25DVB_15I_05M-3H

Una vez hidratado el material, se ve que es posible determinar la conductividad protónica, porque el ángulo de desfase (φ) tiende a 0 a altas frecuencias y, en el diagrama de Bode, aparece un plato o zona constante a altas frecuencias.

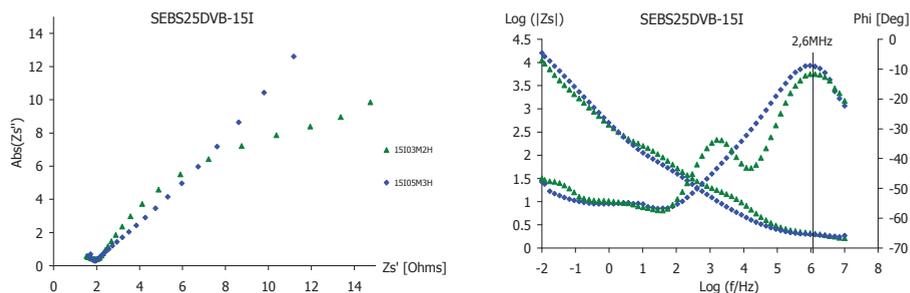


Figura 7.28 a) Arcos de impedancia, b) diagrama de Bode y ángulo de desfase

Para determinar la conductividad protónica se ha tomado el valor de R_0 como el valor de $|R|$ a la frecuencia en que el ángulo de desfase entre impedancias (φ) tiende a cero, (en este caso, aproximadamente a 2.6 MHz) con este valor y las dimensiones de la muestra, se ha calculado la conductividad protónica. Los resultados se muestran en la Tabla 7.22.

Tabla 7.22 Conductividad protonica

| Muestra | R_0 (Ohms) | Diametro (mm) | Espesor (mm) | σ Prot (S/cm^2) |
|----------|--------------|---------------|--------------|----------------------------|
| 15I03M2H | 1.86 | 20 | 0.110 | 0.019 |
| 15I05M3H | 1.83 | 20 | 0.069 | 0.012 |

Como se puede observar en la Tabla 7.22 el resultado obtenido no es el que cabria esperar, puesto que el copolímero con menos grado de sulfonación 15I03M2H presenta mayor conductividad protónica que el copolímero 15I05M3H que está más sulfonado.

7.5. Efecto de la sulfonación en SEBS 25DVB 30I

Para estudiar el efecto de la sulfonación en los materiales compuestos de 75% SEBS y 25% DVB irradiados durante 30 minutos, cuya estructura molecular se representa en la Figura 7.29. Se han analizado 3 muestras distintas: T-SEBS-25DVB-30I (muestra sin sulfonar), T-SEBS_25DVB 30I 0.3M 2H (sulfonada en una disolución 0.3M durante 2 horas) y T-SEBS_25DVB_30I 0.5M 3H (sulfonada en una disolución 0.5M durante 3 horas). La Figura 7.30 muestra el espectro dieléctrico en términos $\tan\delta$ en el rango de frecuencia de $5 \cdot 10^{-2}$ a 10^7 Hz, para las isothermas en el intervalo de temperatura de $123 \leq T \leq 473$ K, en escalones isoterms de 10 K. En estas medidas se observaron las diferentes zonas de relajación a baja y alta temperatura. Las relajaciones observadas se denominan: β , α_{EB} , α_{PS} y ρ en un orden creciente de temperatura.

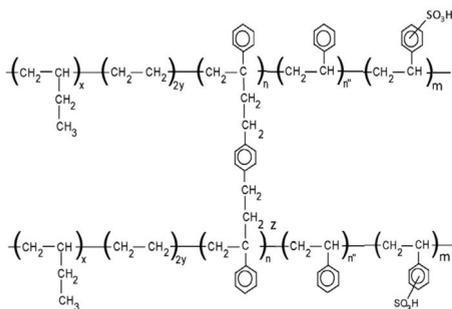


Figura 7.29 Estructura molecular del SEBS 25DVB 30I SULFONADO

Las diferentes zonas de relajación a baja y alta temperatura. Las relajaciones observadas se denominan: β , α_{EB} , α_{PS} y ρ en un orden creciente de temperatura.

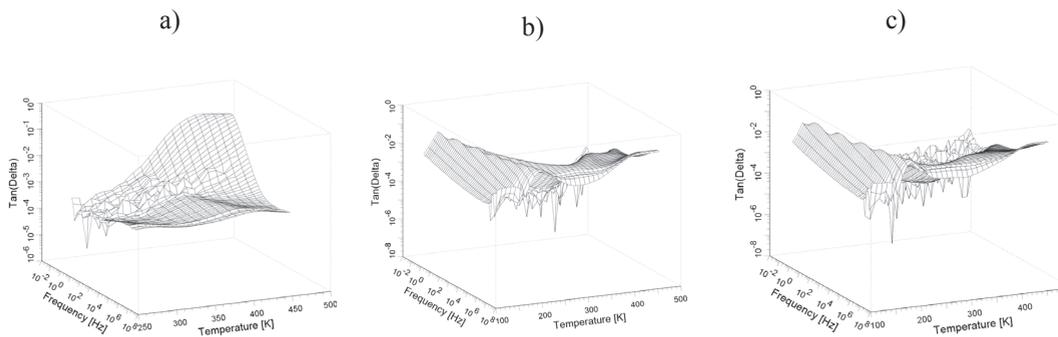


Figura 7.30 Imagen 3D del espectro de relajación es dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para: a) T-SEBS_25DVB_30I, b) T-SEBS_25DVB_30I_03M-2H y c) T-SEBS_25DVB_30I_05M-3H

Las Figuras 7.31 y 7.32, muestran, en función de la frecuencia, la respuesta del SEBS 25DVB 30I sin sulfonar y sulfonado a bajas y altas temperaturas, en términos de la

parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la permitividad dieléctrica compleja así como la parte imaginaria del módulo (M'').

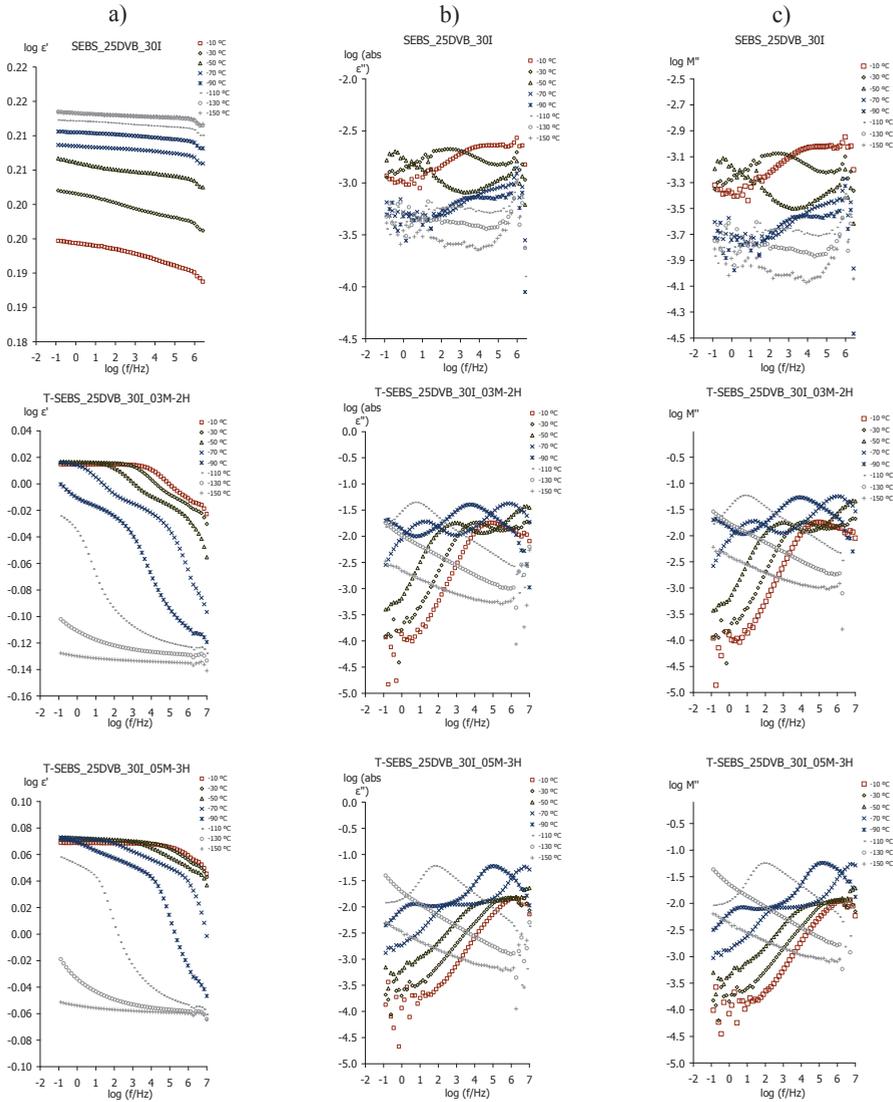


Figura 7.31 Dependencia de la frecuencia a bajas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del T-SEBS_25DVB_30I, T-SEBS_25DVB 30I_03M-2H y T-SEBS_25DVB 30I_05M-3H

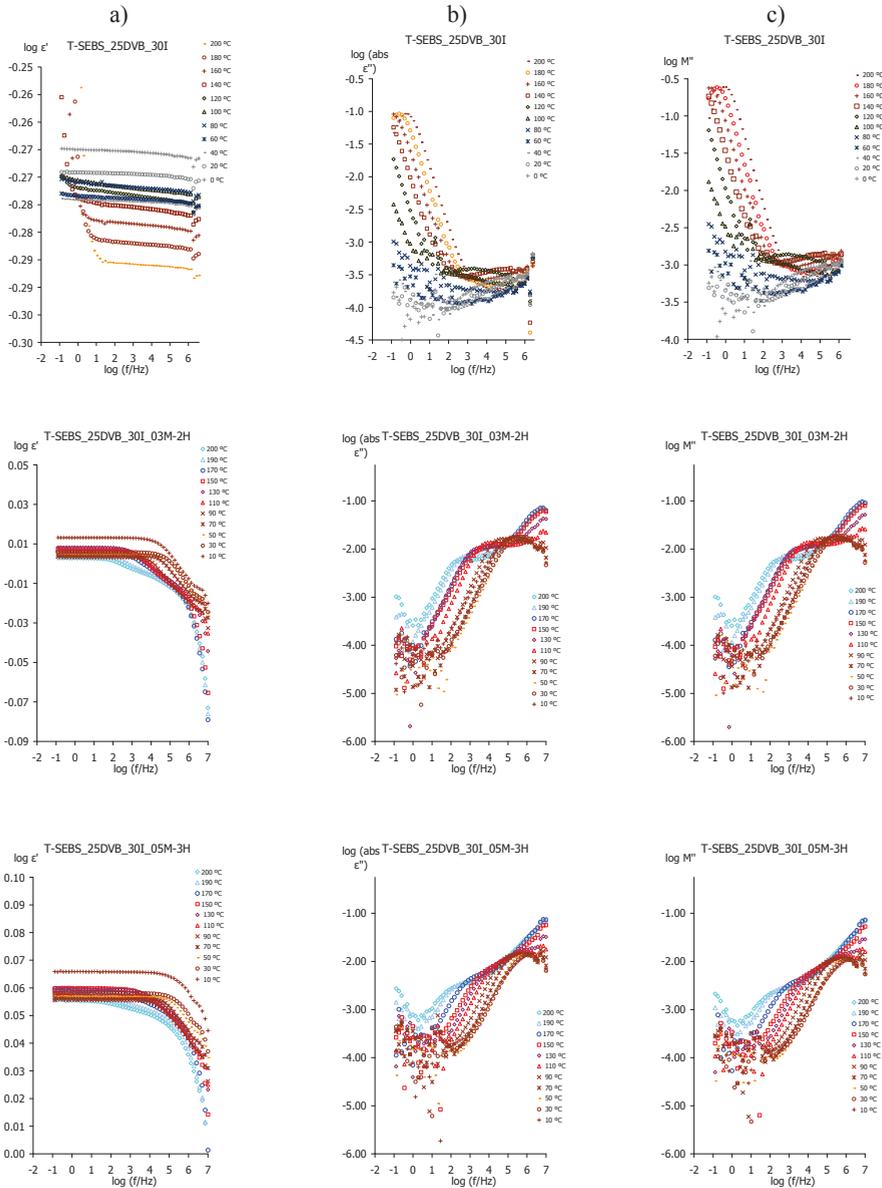


Figura 7.32 Dependencia de la frecuencia a altas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del T-SEBS_25DVB_30I, T-SEBS_25DVB 30I_03M-2H y T-SEBS_25DVB 30I_05M-3H

En la Figura 7.33 se representa el espectro de relajaciones dieléctricas en términos de la tangente de pérdidas $\tan\delta$, el factor de pérdidas dieléctricas (ϵ'') y la parte imaginaria del Módulo (M'') a distintas frecuencias. En dicho espectro se observan las relajaciones (β , α_{EB} , α_{PS} y ρ) las cuales se activan sucesivamente a medida que aumenta la temperatura.

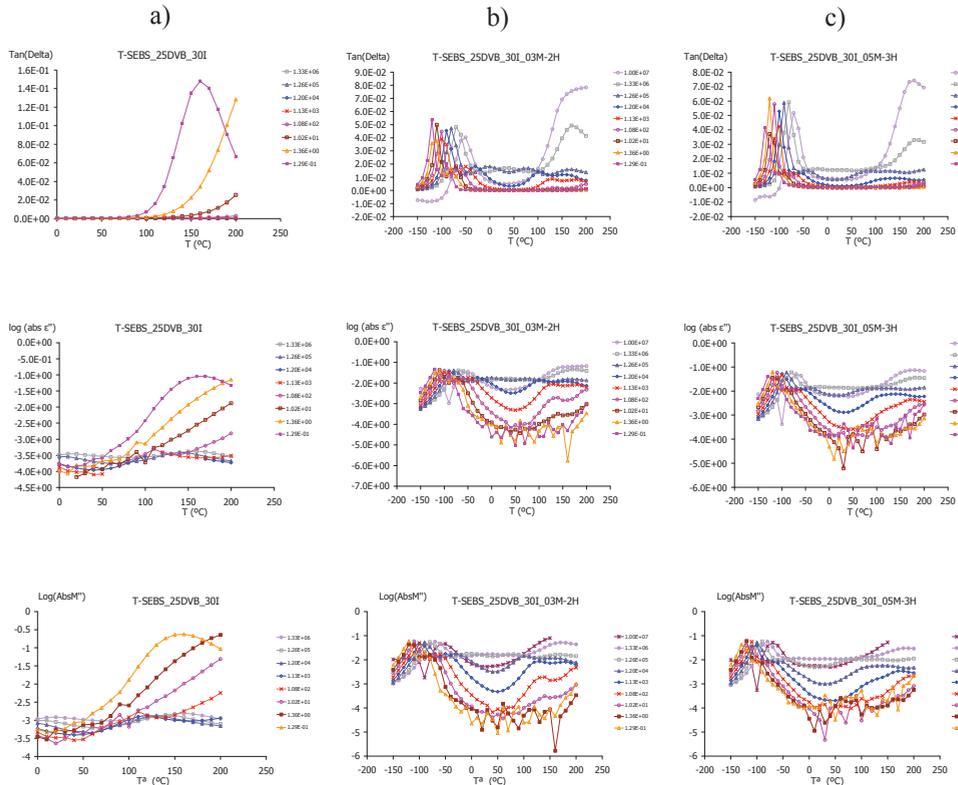


Figura 7.33 Curvas isócronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del T-SEBS_25DVB_30I, T-SEBS_25DVB 30I_03M-2H y T-SEBS_25DVB 30I_05M-3H

La Figura 7.34 muestra los mapas de Arrhenius [8] en los que se han representado todas las relajaciones a bajas y altas temperaturas. Del análisis del mapa de Arrhenius [8] se puede observar que la zona de altas temperaturas es una zona compleja. Las relajaciones que aparecen en esta zona deben estar asociadas a la transición vítrea.

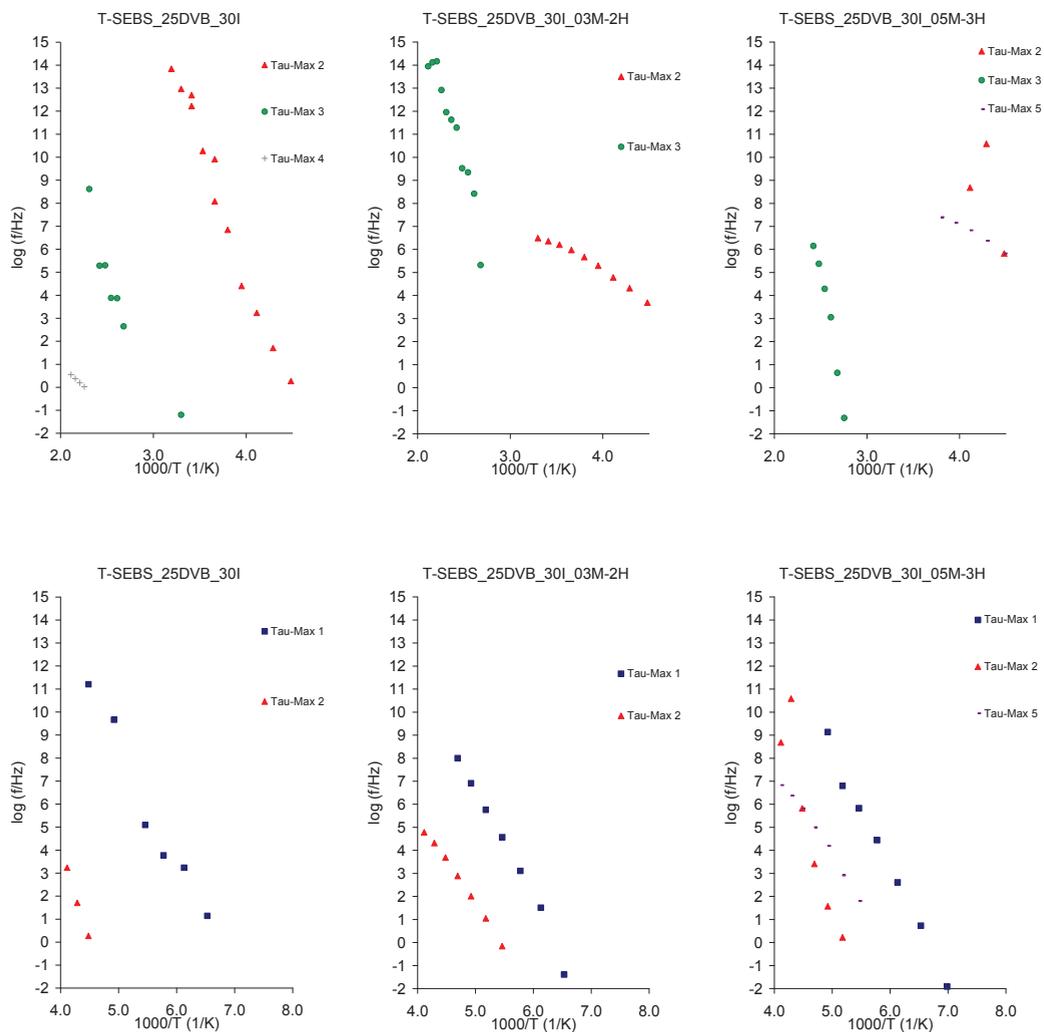


Figura 7.34 Mapa de Arrhenius a altas temperaturas para T-SEBS_25DVB_30I, T-SEBS_25DVB_30I_03M-2H y T-SEBS_25DVB_30I_05M-3H

Con el fin de analizar el origen intra o intermolecular de las relajaciones β , α_{EB} , α_{PS} y ρ , se ha aplicado la ecuación de Eyring [9]. Ver Figura 7.35

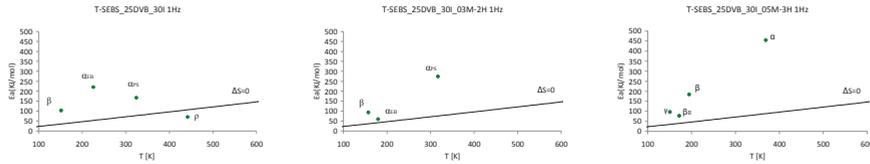


Figura 7.35 Representación del modelo de Eyring del T-SEBS_25DVB_30I, T-SEBS_25DVB_30I_03M-2H y T-SEBS_25DVB_30I_05M-3H

En las siguientes Tablas 7.23, 7.24 y 7.25 se muestran los parámetros de los ajustes realizados para cada una de las relajaciones, las energías de activación correspondientes y la temperatura del máximo de cada relajación a la frecuencia de 1kHz.

Tabla 7.23 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del polímero T-SEBS_25DVB_30I

| T-SEBS_25DVB_30I | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|------------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| β | -5.4 | 35.4 | 102.7 | 165.8 | 0.975 |
| α_{EB} | -11.5 | 51.0 | 220.2 | 239.7 | 0.978 |
| α_{PS} | -8.7 | 26.9 | 167.2 | 364.8 | 0.894 |
| ρ | -3.7 | 8.3 | 70.3 | 692.2 | 1.000 |

Tabla 7.24 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del polímero T-SEBS_25DVB_30I_03M-2H

| T-SEBS_25DVB_30I_03M-2H | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|-------------------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| β | -4.9 | 31.3 | 94.6 | 174.8 | 0.998 |
| α_{EB} | -2.8 | 15.7 | 53.7 | 221.2 | 0.974 |
| α_{PS} | -10.4 | 33.4 | 199.2 | 342.4 | 0.928 |

Tabla 7.25 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del polímero T-SEBS_25DVB 30I_05M-3H

| T-SEBS_25DVB 30I_05M-3H | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|-------------------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| β | -5.1 | 33.6 | 97.0 | 165.5 | 0.993 |
| α_{EB} | -9.6 | 49.5 | 184.5 | 207.2 | 0.892 |
| α_{PS} | -23.7 | 64.3 | 454.7 | 387.5 | 0.983 |
| β_{II} | -4.1 | 23.6 | 77.8 | 197.0 | 0.966 |

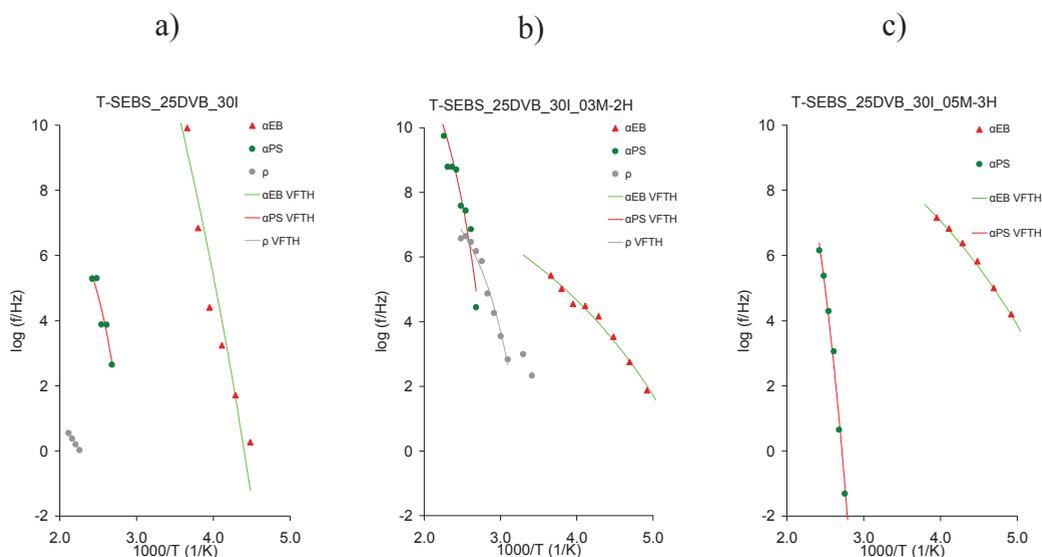


Figura 7.36 Ajuste de la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-SEBS_25DVB_30I, T-SEBS_25DVB 30I_03M-2H y T-SEBS_25DVB 30I_05M-3H

En la Figura 7.36 se representan las relaciones ajustadas a la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse [10]–[13], y en las Tablas 7.26, 7.27 y 7.28 se muestran los resultados de estos ajustes.

Tabla 7.26 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH SEBS-25DVB_30I

| Tg(K) | Relajación | log (τ_0 /Hz) | D0 | Tv(K) | Φ_g/ B | $\alpha_f \times 10^4$ (K ⁻¹) | R ² |
|-------|---------------|---------------------|----------|-----------|-------------|---|----------------|
| 171.2 | α_{EB} | 30.359 | 61.132 | 121.200 | 0.007 | 1.350 | 0.958 |
| | | ± 1.430 | ± 3.841 | ± 0.000 | | | |
| 353.2 | α_{PS} | 10.136 | 3.955 | 303.188 | 0.042 | 8.339 | 0.828 |
| | | ± 9.778 | ± 14.552 | ± 133.602 | | | |
| 410.0 | ρ | 1.977 | 1.047 | 360.000 | 0.133 | 26.538 | 0.987 |
| | | ± 0.113 | ± 0.069 | ± 0.000 | | | |

Tabla 7.27 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-SEBS_25DVB_30I_03M-2H

| Tg(K) | Relajación | log (τ_0 /Hz) | D0 | Tv(K) | Φ_g/ B | $\alpha_f \times 10^4$ (K ⁻¹) | R ² |
|-------|---------------|---------------------|---------|----------|-------------|---|----------------|
| 166.0 | α_{EB} | 9.589 | 13.101 | 116.024 | 0.033 | 6.579 | 0.995 |
| | | ± 0.422 | ± 2.621 | ± 6.990 | | | |
| 338.1 | α_{PS} | 16.133 | 7.599 | 288.133 | 0.023 | 4.567 | 0.930 |
| | | ± 3.067 | ± 7.229 | ± 45.651 | | | |
| 310.0 | ρ | 10.163 | 4.192 | 260.000 | 0.046 | 9.174 | 0.974 |
| | | ± 0.293 | ± 0.242 | ± 0.000 | | | |

Tabla 7.28 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-SEBS_25DVB_30I_05M-3H

| Tg(K) | Relajación | log (τ_0 /Hz) | D0 | Tv(K) | Φ_g/ B | $\alpha_f \times 10^4$ (K ⁻¹) | R ² |
|-------|---------------|---------------------|----------|----------|-------------|---|----------------|
| 159.4 | α_{EB} | 12.873 | 17.187 | 109.435 | 0.027 | 5.317 | 0.998 |
| | | ± 0.392 | ± 1.973 | ± 3.341 | | | |
| 309.2 | α_{PS} | 21.807 | 21.085 | 259.206 | 0.009 | 1.830 | 0.990 |
| | | ± 5.660 | ± 14.559 | ± 32.320 | | | |

Asimismo, se ha estudiado la conductividad de estos materiales en función de la temperatura. En la Figura 7.37 se puede observar la conductividad eléctrica en corriente continua (DC). En las medidas realizadas sin Teflon® se observa que los valores de la conductividad a altas frecuencias y altas temperaturas sufren un cambio brusco en la pendiente. A partir de estas curvas, a la frecuencia más baja para cada temperatura se obtiene el valor de la conductividad DC. Si estos valores se representan en función de la temperatura se observa que el proceso de activación responde a un modelo de Arr-

henius [8], como se representa en la Figura 7.38. Por lo tanto, a partir de la pendiente se obtiene la energía de activación de la conductividad DC. Los valores de este ajuste se muestran en la Tabla 7.29.

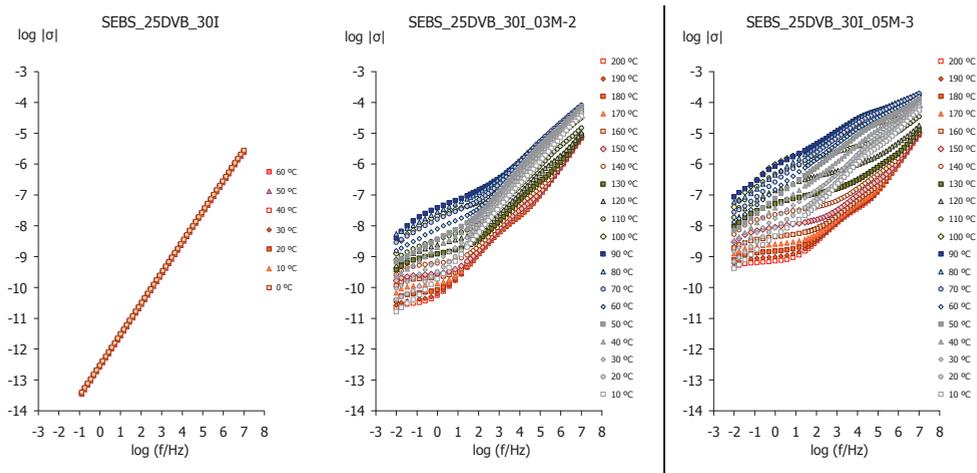


Figura 7.37 Conductividad del SEBS_25DVB_30I, SEBS_25DVB 30I_03M-2H y SEBS_25DVB 30I_05M-3H

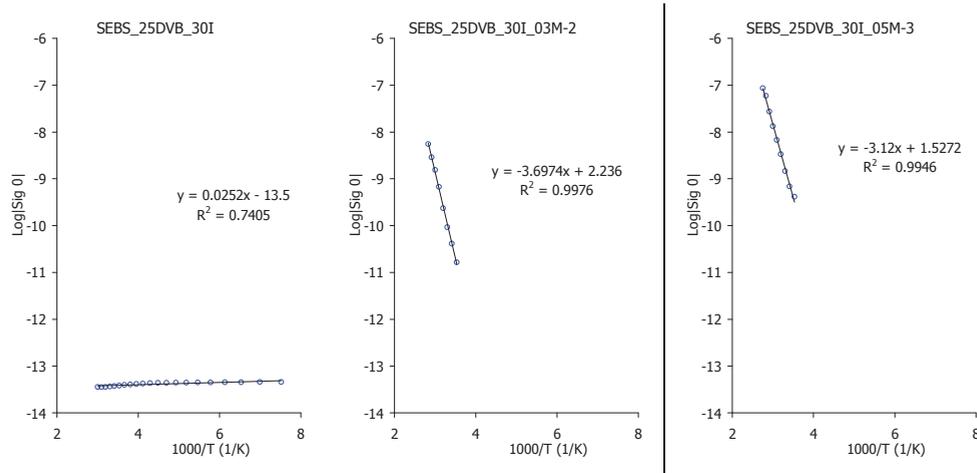


Figura 7.38 Ajuste de la conductividad eléctrica a bajas frecuencias del SEBS_25DVB_30I, SEBS_25DVB 30I_03M-2H y SEBS_25DVB 30I_05M-3H

Tabla 7.29 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad eléctrica

| σ | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | R ² |
|-----------------------|-----------|-----------------------|-------------|----------------|
| SEBS_25DVB_30I | 0.03 | -13.5 | 0.5 | 0.741 |
| SEBS_25DVB_30I_03M-2H | -3.7 | 2.2 | 70.8 | 0.998 |
| SEBS_25DVB_30I_05M-3H | -3.1 | 1.5 | 59.7 | 0.995 |

Como se puede ver en la Figura 7.39 en estos copolímeros no se puede determinar la conductividad protónica, porque el ángulo de desfase (φ) no tiende a 0 a altas frecuencias y en el diagrama de Bode, no aparece ningún plato o zona constante a altas frecuencias.

Ahora bien, en la Figura 7.39 se observa claramente un aumento de la conductividad, lo que significa que estas membranas podrían tener conductividad protónica. Por ese motivo las probetas se han hidratado durante 24 horas con el objetivo de magnificar la conductividad protónica y los resultados se muestran en la Figura 7.40.

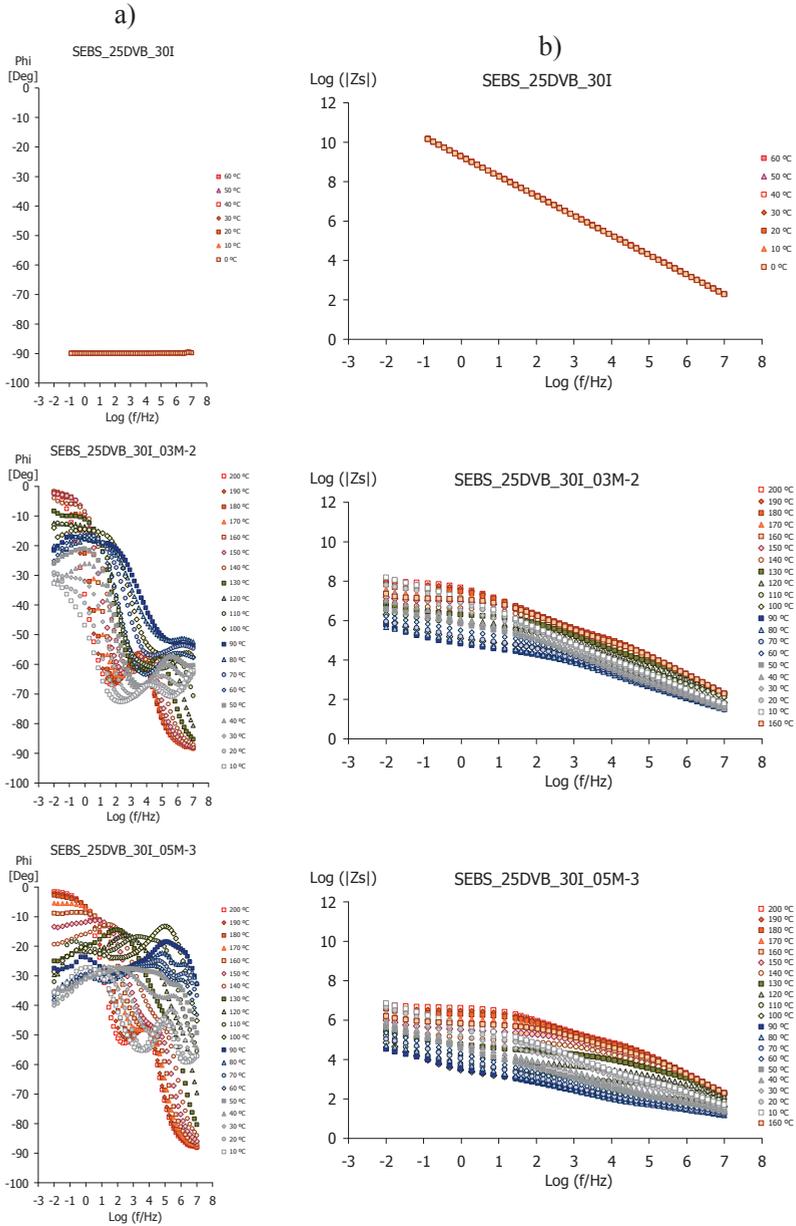


Figura 7.39 a) ángulo de desfase ϕ y b) diagrama de Bode del SEBS_25DVB_30I, SEBS_25DVB 30I_03M-2H y SEBS_25DVB 30I_05M-3H

Una vez hidratado el material, se ve que es posible determinar la conductividad protónica, porque el ángulo de desfase (ϕ) tiende a 0 a altas frecuencias y, en el diagrama de Bode, aparece un plato o zona constante a altas frecuencias.

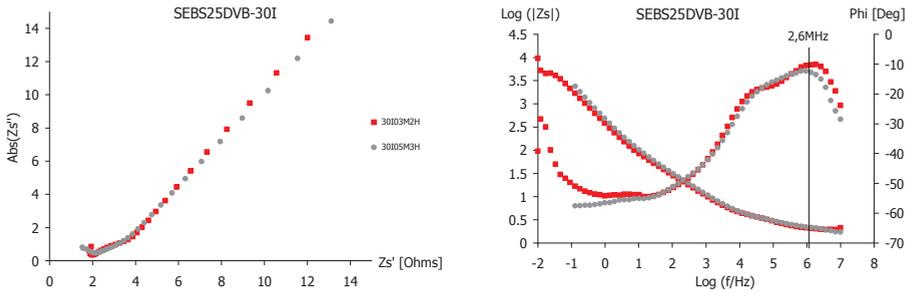


Figura 7.40 a) Arcos de impedancia, b) diagrama de Bode y ángulo de desfase del SEBS_25DVB 30I_03M-2H y SEBS_25DVB 30I_05M-3H

Para determinar la conductividad protónica se ha tomado el valor de R_0 como el valor de $|R|$ a la frecuencia en que el ángulo de desfase entre impedancias (ϕ) tiende a cero, (en este caso, aproximadamente a 2.6 MHz) con este valor y las dimensiones de las probetas, se ha calculado la conductividad protónica. Tabla 7.30

Tabla 7.30 Conductividad protónica

| Muestra | R0 (Ohms) | Diametro (mm) | Espesor (mm) | σ Prot (S/cm) |
|----------|-----------|---------------|--------------|----------------------|
| 30I03M2H | 1.95 | 20 | 0.153 | 0.025 |
| 30I05M3H | 1.95 | 20 | 0.104 | 0.017 |

Como se puede observar en la Tabla 7.30 el resultado obtenido no es el que cabría esperar, puesto que el copolímero con menos grado de sulfonación 15I03M2H presenta mayor conductividad protónica que el copolímero 15I05M3H que está más sulfonado.

7.6. Discusión de resultados

El espectro de relajaciones dieléctricas de los copolímeros de Estireno-Etileno-Butileno, está formado por diferentes zonas de relajación asociadas a movimientos moleculares de la cadena lateral, a la transición vítrea de cada uno de los bloques, o a los fenómenos de polarización registrados a temperaturas superiores a la transición vítrea. En concordancia con la bibliografía [14], las relajaciones se han denominado β , α_{EB} , α_{PS} y ρ en un orden creciente de temperatura. Las relajaciones α_{EB} y α_{PS} están relacionadas con los procesos de la transición vítrea detectados también por DSC para algunos de los materiales estudiados en este trabajo (T-SEBS_25DVB y T-SEBS_25DVB-15I). Estos ensayos de DSC, indican claramente que están presentes dos temperaturas de transición vítrea (T_g), correspondientes a las dos fases del copolímero de bloques: bloques de poli(Etileno-Butileno) (PEB) y bloques de poli(Estireno) (PS), respectivamente. Se puede observar que el proceso de fotorreticulación no modifica la temperatura de transición vítrea del bloque PEB, mientras que para el bloque PS, las temperaturas de transición vítrea de los copolímeros no irradiados son mayores que las de los copolímeros irradiados.

Tabla 7.31 Valores de la transición vítrea de los bloques de poli (etileno-butileno) (PEB) y bloques de poliestireno (PS) medidos por DSC [1]

| DSC | $T_{g_{PEB}}$ (K) | $T_{g_{PS}}$ (K) |
|------------------|-------------------|------------------|
| T-SEBS_25DVB | 213.35 | 445.35 |
| T-SEBS_25DVB-15I | 213.25 | 335.65 |

En la Figura 7.41 se representan las relajaciones de todos los copolímeros estudiados. En ella se pueden apreciar las 4 zonas de relajación β , α_{EB} , α_{PS} y ρ . Estas relajaciones se analizan una a una para determinar el efecto de la fotorreticulación y sulfonación sobre los movimientos moleculares que dan origen a estas relajaciones. Asimismo, se interpretan las variaciones obtenidas para las conductividades eléctricas y protónicas como consecuencia de las modificaciones estructurales que sufren los copolímeros de Estireno-Etileno-Butileno, fundamentalmente por efecto de la sulfonación [15].

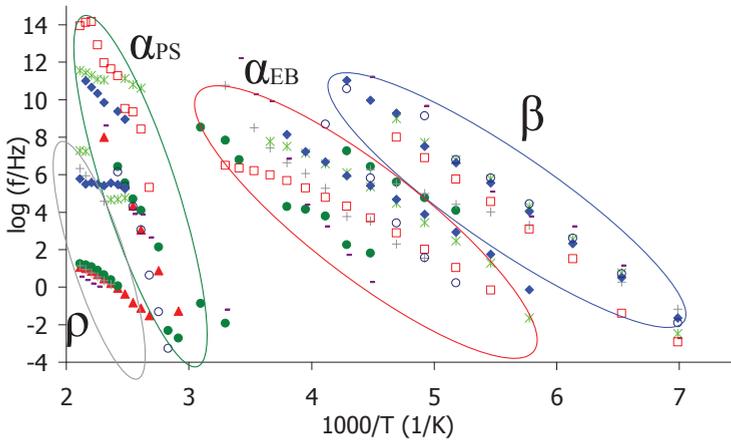


Figura 7.41 Mapa de Arrhenius completo de las membranas SEBS-DVB

Zona de relajación dieléctrica β

En la Figura 7.42 se representa para todos los copolímeros tanto fotoirradiados como sulfonados, la zona de relajación dieléctrica β en el rango de temperaturas de 137-184 K a la frecuencia de 1Hz. Para esta relajación, la dependencia de los tiempos de relajación con la temperatura responde a un modelo de Arrhenius [8], lo que indica la naturaleza no cooperativa de los movimientos locales implicados en esta relajación. Esta relajación se observa en los ensayos de DMTA, pero no todos los autores la han podido determinar [14].

La Tabla 7.32 muestra los parámetros característicos de los ajustes al modelo de Arrhenius obtenidos para todos los copolímeros. Los valores de la energía de activación aparente E_a obtenidos para los copolímeros varían según el grado de fotoirradiación y sulfonación, pero se puede considerar que la energía de activación oscila alrededor de 90kJ/mol. Este valor sería característico de los movimientos de reorientación de pequeños ángulos de los carbonos que forman parte de la cadena lateral en relación con el eje longitudinal del polímero. Así la relajación dieléctrica β estaría asociada a una movilidad local de origen intramolecular.

Tabla 7.32 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la relajación β

| β | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|-------------------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| T-SEBS_25DVB | -3.592 | 22.564 | 68.8 | 183.6 | 0.996 |
| T-SEBS_25DVB_15I | -2.801 | 18.903 | 53.6 | 176.1 | 0.993 |
| T-SEBS_25DVB_30I | -5.363 | 35.352 | 102.7 | 165.8 | 0.987 |
| T-SEBS_25DVB_15I_03M-2H | -4.785 | 31.617 | 91.6 | 167.2 | 0.995 |
| T-SEBS_25DVB_15I_05M-3H | -4.652 | 30.854 | 89.1 | 167.0 | 0.999 |
| T-SEBS_25DVB_30I_03M-2H | -4.867 | 30.977 | 93.2 | 174.0 | 0.997 |
| T-SEBS_25DVB_30I_05M-3H | -5.067 | 33.615 | 97.0 | 165.5 | 0.996 |

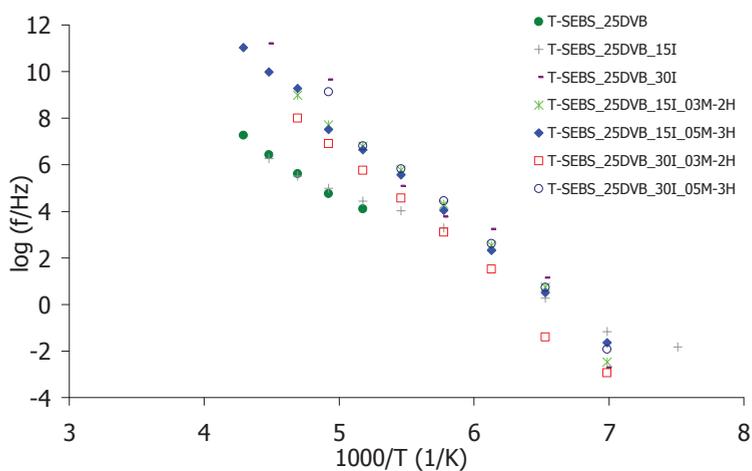


Figura 7.42 Mapa de Arrhenius relajación β

Zona de relajación dieléctrica, α_{EB} , α_{PS}

Los copolímeros en bloque son una clase de materiales polímeros en los que las cadenas individuales están compuestas de porciones grandes formadas cada una de las unidades monoméricas específicas que forman el copolímero. En el caso más simple de copolímeros, las dos cadenas poliméricas de componentes distintos se unen por uno de los extremos en un enlace covalente dando lugar a una nueva cadena lineal. Además, dependiendo de la interacción entre las distintas unidades monoméricas, habría una tendencia de los dos componentes a permanecer espacialmente separados dando lugar a nanoestructuras o bloques. Ahora bien, los tamaños y geometrías de estas nanoestructuras pueden modificarse por la fotoirradiación o sulfonación de los copolímeros. Analizar el espectro de relajaciones dieléctricas especialmente en esta zona puede aportar algunos datos sobre la distribución de los bloques y su efecto sobre los movimientos moleculares de las cadenas poliméricas que los constituyen [15]–[17].

Las Figuras 7.43 y 7.44 muestran el mapa de Arrhenius de las relajaciones dieléctricas α_{EB} , α_{PS} asociadas a cada una de las transiciones vítreas correspondientes a cada uno de los bloques. Tal como indica la bibliografía la relajación que aparece a más baja temperatura se ha relacionado con los movimientos de las cadenas moleculares que constituyen el bloque de Poli(Etileno-Butileno) y se le ha denominado α_{EB} , mientras que la relajación que aparece a altas temperaturas se ha relacionado con movimientos moleculares del bloque Poli(Estireno) y consecuentemente se le asignado el símbolo α_{PS} . Así, la relajación dieléctrica que se origina en principio por la reorientación de los dipolos en cada una de las dos fases de los copolímeros en bloque bien segregados, presentan las características peculiares de cada bloque [14], [18]–[22].

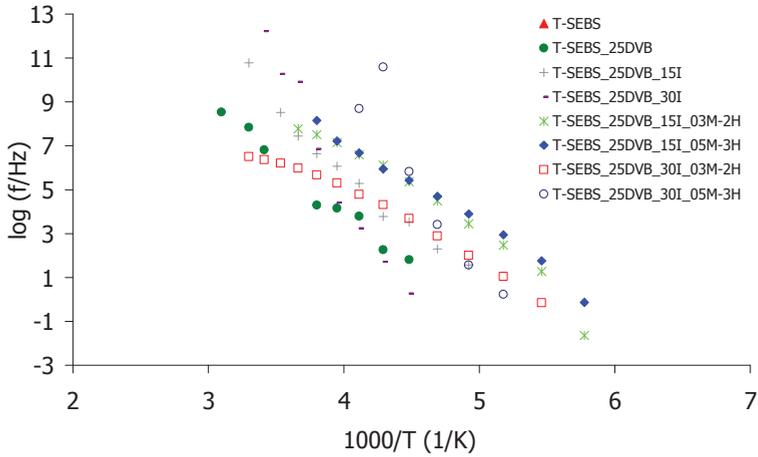


Figura 7.43 Mapa de Arrhenius relajación α_{EB}

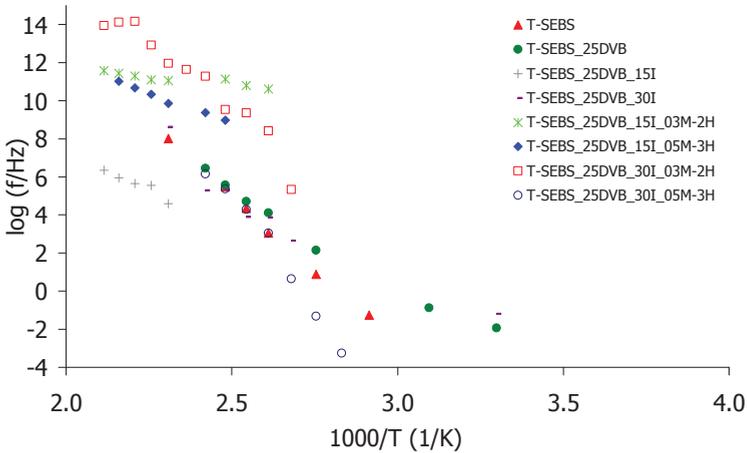


Figura 7.44 Mapa de Arrhenius relajación α_{PS}

En las Figuras 7.43 y 7.44 se puede observar que la relación entre los tiempos de relajación y la temperatura para ambas relajaciones presenta un comportamiento no lineal lo que revela el origen intermolecular propio de una transición vítrea. En efecto, esta relajación estaría asociada a los movimientos Brownianos de carácter cooperativo en el que intervienen grandes segmentos de la cadena principal, los cuales reflejan la transición desde el estado vítreo al estado gomoso, es decir, movimientos asociados a la

transición vítrea por lo que la activación térmica de esta relajación responde al modelo de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH [10]–[13], en el que se tiene en cuenta la componente viscosa y el volumen libre. En las Tablas 7.33 y 7.34 se muestran los parámetros característicos obtenidos al ajustar los datos experimentales al modelo de VFTH.

La Tabla 7.33, correspondiente a la relajación α_{EB} , indica que los valores para la temperatura de la transición vítrea calculados a partir del modelo de VFTH, para el bloque de Poli(Etileno-Butileno), coinciden aproximadamente con los medidos por DSC. Además, no presentan cambios muy bruscos al someter al copolímero a la fotoirradiación o a la sulfonación, al igual que se había observado mediante las medidas de DSC Tabla 7.31.

Tabla 7.33 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse para la relajación α_{EB}

| MATERIAL | Tg(K) | log (τ_0 /Hz) | D0 | Tv(K) | Φ_g/B | $\alpha_r \times 10^4 (K^{-1})$ | R ² |
|----------------------------|-------|---------------------|----------|----------|------------|---------------------------------|----------------|
| T-SEBS | 227.9 | 10.145 | 4.791 | 177.899 | 0.059 | 11.733 | 0.993 |
| | | ± 1.039 | ± 2.407 | ± 14.794 | | | |
| T-SEBS_25DVB | 224.9 | 12.542 | 7.878 | 174.890 | 0.036 | 7.258 | 1.000 |
| | | ± 0.438 | ± 1.379 | ± 5.855 | | | |
| T-SEBS_25DVB 15I | 170.0 | 30.391 | 68.064 | 120.000 | 0.006 | 1.224 | 0.990 |
| | | ± 1.161 | ± 3.878 | ± 0.000 | | | |
| T-SEBS_25DVB 30I | 171.2 | 30.359 | 61.132 | 121.200 | 0.007 | 1.350 | 0.958 |
| | | ± 1.430 | ± 3.841 | ± 0.000 | | | |
| T-SEBS_25DVB 15I_03M-2H | 170.7 | 12.624 | 14.082 | 120.656 | 0.029 | 5.886 | 0.995 |
| | | ± 0.661 | ± 2.898 | ± 6.089 | | | |
| T-SEBS_25DVB 15I_05M-3H | 122.1 | 16.489 | 52.936 | 72.140 | 0.013 | 2.619 | 0.993 |
| | | ± 1.899 | ± 31.845 | ± 20.742 | | | |
| T-SEBS_25DVB 30I_03M-2H | 166.0 | 9.589 | 13.101 | 116.024 | 0.033 | 6.579 | 0.995 |
| | | ± 0.422 | ± 2.621 | ± 6.990 | | | |
| T-SEBS_25DVB 30I_05M-3H | 159.4 | 12.873 | 17.187 | 109.435 | 0.027 | 5.317 | 0.998 |
| | | ± 0.392 | ± 1.973 | ± 3.341 | | | |

En la Tabla 7.33, se exponen los valores de los parámetros del ajuste al modelo de VFTH para la relajación α_{PS} . En este caso se aprecian modificaciones significativas por efecto de la fotoirradiación o sulfonación de las membranas. Así, la temperatura de la transición vítrea calculada a partir del modelo de VFTH para el bloque de Poli(Estireno) aumenta significativamente por efecto de la fotoirradiación, si bien depen-

de del tiempo de exposición. Una vez el copolímero se ha irradiado, si se somete a una sulfonación el valor de la temperatura de la transición vítrea vuelve a disminuir. Del mismo modo los valores del coeficiente de dilatación aumentan con la radiación y disminuyen con la sulfonación, pero no se establece una relación lineal que nos indique el efecto tanto de la fotoirradiación como de la sulfonación. Incluso se obtienen valores que son extremadamente distintos a los demás y por tanto puede pensarse que se trata de errores de cálculo. Sin embargo, estas diferencias podrían interpretarse en términos de la interfase entre ambos grupos de bloques. Aunque las cadenas formen agregados donde mayoritariamente predomine uno u otro copolímero, se deben producir zonas interfásicas donde las propiedades del copolímero varíen significativamente.

Tabla 7.34 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse para la relajación α_{PS}

| MATERIAL | Tg (K) | log (τ_0 /Hz) | D0 | Tv(K) | Φ_g/B | $\alpha_f \times 10^4$ (K ⁻¹) | R ² |
|----------------------------|--------|---------------------|----------|-----------|------------|---|----------------|
| T-SEBS | 319.3 | 19.301 | 15.814 | 269.33 | 0.012 | 2.348 | 1 |
| | | ± 0.601 | ± 1.745 | ± 5.865 | | | |
| T-SEBS_25DVB | 260.0 | 18.439 | 27.348 | 210.033 | 0.009 | 1.741 | 0.991 |
| | | ± 11.967 | ± 62.538 | ± 136.856 | | | |
| T-SEBS_25DVB 15I | 462.9 | 7.025 | 0.273 | 412.869 | 0.443 | 88.617 | 0.912 ± |
| | | ± 0.765 | ± 0.287 | ± 13.397 | | | |
| T-SEBS_25DVB 30I | 353.2 | 10.136 | 3.955 | 303.188 | 0.042 | 8.339 | 0.828 ± |
| | | ± 9.778 | ± 14.552 | ± 133.602 | | | |
| T-SEBS_25DVB 15I_05M-3H | 380.8 | 14.901 | 3.584 | 330.844 | 0.042 | 8.434 | 0.996 |
| | | ± 2.053 | ± 3.849 | ± 51.482 | | | |
| T-SEBS_25DVB 15I_03M-2H | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| | | ± --- | ± --- | ± --- | | | |
| T-SEBS_25DVB 30I_03M-2H | 338.1 | 16.133 | 7.599 | 288.133 | 0.023 | 4.567 | 0.931 |
| | | ± 3.067 | ± 7.229 | ± 45.651 | | | |
| T-SEBS_25DVB 30I_05M-3H | 309.2 | 21.807 | 21.085 | 259.206 | 0.009 | 1.83 | 0.99 |
| | | ± 5.66 | ± 14.559 | ± 32.32 | | | |

Zona de relajación dieléctrica ρ

Junto a la zona de relajación dieléctrica α_{PS} , se observa un nuevo fenómeno disipativo que puede estar relacionado con el aumento del momento dipolar paralelo a los ejes longitudinales y un desplazamiento de las cargas hacia el exterior del electrodo. Se trata de un fenómeno de relajación interfacial tipo Maxwell-Wagner-Sillar (MWS) [23]–[25] el cual se desarrolla en materiales dieléctricamente heterogéneos. A este fenómeno disipativo se le ha denominado relajación ρ , la cual se produce en el rango de temperaturas entre 540 K y 690 K para la frecuencia de 1kHz. En la Figura 7.45 se representa esta relajación que se ha ajustado tanto al modelo lineal de Arrhenius [8] como al modelo de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH [10]–[13]. Los valores de los parámetros calculados para cada uno de los modelos se exponen en las Tablas 7.35 y 7.36, respectivamente. En ambas tablas se puede comprobar que el efecto sobre la relajación ρ , es aumentar la temperatura (T_{max}) al aumentar el tiempo de exposición a la fotoirradiación Este resultado debe reflejarse en las medidas de conductividad, tanto electrónica como protónica.

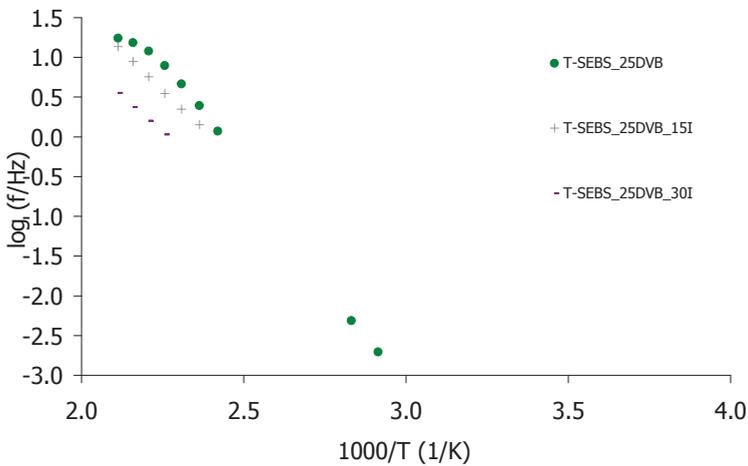


Figura 7.45 Mapa de Arrhenius relajación ρ

Tabla 7.35 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la relajación ρ de las membranas SEBS-DVB

| ρ | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | Tmax 1kHz (K) | R ² |
|------------------|-----------|-----------------------|-------------|---------------|----------------|
| T-SEBS | -4.717 | 11.248 | 90.3 | 571.9 | 0.992 |
| T-SEBS_25DVB | -5.223 | 12.575 | 100.0 | 545.4 | 0.995 |
| T-SEBS_25DVB_15I | -3.967 | 9.513 | 76.0 | 609.1 | 1.000 |
| T-SEBS_25DVB_30I | -3.670 | 8.302 | 70.3 | 692.2 | 1.000 |

Tabla 7.36 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse para la relajación ρ

| MATERIAL | log (τ_0 /Hz) | D0 | Tv(K) | Φ_g/ B | $\alpha_f \times 10^4 (K^{-1})$ | R ² |
|------------------|---------------------|---------|---------|-------------|---------------------------------|----------------|
| T-SEBS | 2.924 | 2.056 | 317.467 | 0.077 | 15.319 | 0.999 |
| | ± 0.17 | ± 0.304 | ± 6.361 | | | |
| T-SEBS_25DVB | 2.37 | 0.8 | 359.199 | 0.174 | 34.786 | 0.994 |
| | ± 0.231 | ± 0.248 | ± 9.885 | | | |
| T-SEBS_25DVB_15I | 2.378 | 0.959 | 360 | 0.145 | 28.974 | 0.987 |
| | ± 0.117 | ± 0.064 | ± 0 | | | |
| T-SEBS_25DVB_30I | 1.977 | 1.047 | 360 | 0.133 | 26.538 | 0.987 |
| | ± 0.113 | ± 0.069 | ± 0 | | | |

Conductividad eléctrica

Como ya se ha visto en apartados anteriores, los copolímeros sin sulfonar no presentan conductividad eléctrica, y se comportan como aislantes. Por ese motivo en este apartado se discutirán los resultados de los copolímeros sulfonados. En la Figura 7.46 se muestran las curvas isócronas de la conductividad eléctrica. A bajas frecuencias la conductividad eléctrica, va aumentando con la temperatura, por lo tanto, cuando este copolímero actué como electrolito, a medida que aumente la temperatura, aumentaran las pérdidas por fuga de corrientes. Sin embargo, a las temperaturas usuales de trabajo de las pilas de bioalcoles, (entre 303 y 333 K) la conductividad eléctrica se mantiene alrededor de $1e-10$ mS, lo que indica que el copolímero se puede considerar aislante y por lo tanto no presenta dificultades para facilitar el tránsito de los electrones por el circuito externo.

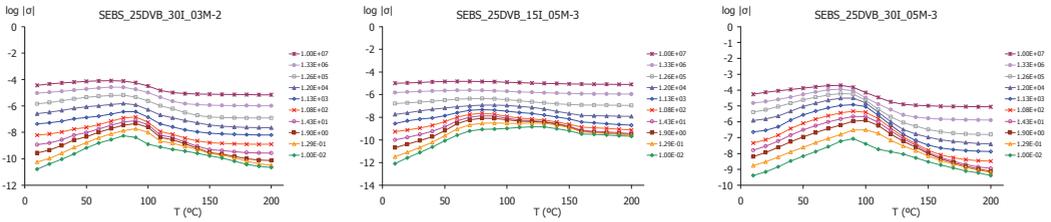


Figura 7.46 Curvas isocronas en términos de conductividad de, SEBS_25DVB 15I_03M-2H, SEBS_25DVB 15I_05M-3H, SEBS_25DVB 30I_03M-2H y SEBS_25DVB 30I_05M-3H

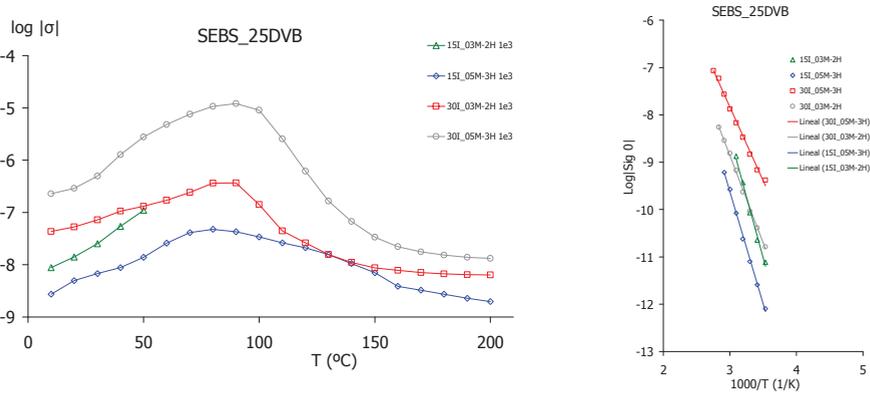


Figura 7.47 Curvas isocronas en términos de conductividad a 1e3 Hz de los SEBS_25DVB y mapa de Arrhenius de la conductividad eléctrica

La Figura 7.47 representa el mapa de Arrhenius [8] a partir del cual se determinará la energía de activación para esta relajación. En la Tabla 7.37 se muestran los valores obtenidos para la energía de activación de la conductividad. Estos valores indican que la energía de activación disminuye al aumentar el tiempo de irradiación y el grado de sulfonación,

Tabla 7.37 Energías de activación de la conductividad eléctrica

| σ | PENDIENTE | Ordenada en el origen | Ea (kJ/mol) | R ² |
|----------------------|-----------|-----------------------|-------------|----------------|
| SEBS_25DVB_15I_03M-2 | -5.2 | 7.1 | 99.4 | 0.994 |
| SEBS_25DVB_15I_05M-3 | -4.7 | 4.6 | 90.8 | 0.998 |
| SEBS_25DVB_30I_03M-2 | -3.7 | 2.2 | 70.8 | 0.998 |
| SEBS_25DVB_30I_05M-3 | -3.1 | 1.5 | 59.7 | 0.995 |

Conductividad protónica

En la Figura 7.48 se han comparado los diagramas de Bode y ángulo de desfase para todos los copolímeros irradiados y sulfonados. En la Tabla 7.38 se muestran los valores obtenidos para la conductividad protónica y se demuestra que los copolímeros con mayor grado de fotoirradiación presentan mayor conductividad protónica pero esta no aumenta con el grado de sulfonación, puesto que en los copolímeros con mayor grado de sulfonación (5M3H) la conductividad protónica disminuye, lo que significa que una cantidad excesiva de grupos sulfónicos no es adecuada para facilitar la movilidad de los protones. Se debe analizar cuál es la concentración óptima que facilite el transporte de protones. En este caso el copolímero con mejor conductividad protónica es el SEBS-25DVB-30I_03M2H.

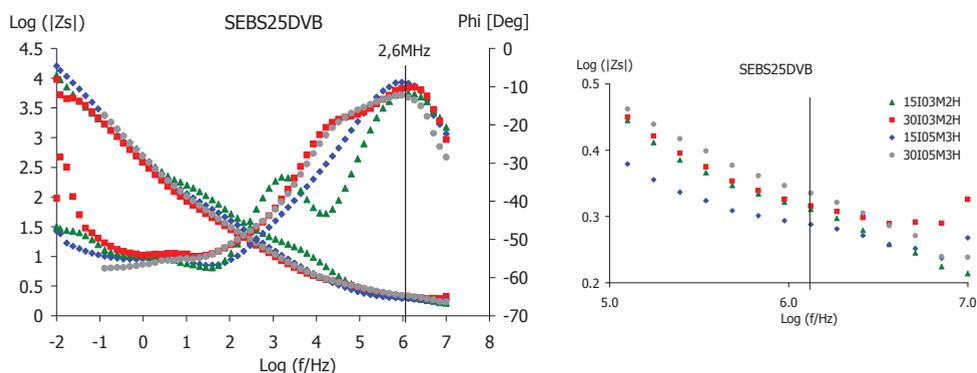


Figura 7.48 Diagrama de Bode y ángulo de desfase (detalle del valor de R0 a la derecha)

Tabla 7.38 Valores de la conductividad protónica calculada

| Muestra | R0 (Ohms) | Diámetro (mm) | Espesor (mm) | σ Prot (S/cm) |
|----------|-----------|---------------|--------------|----------------------|
| 15I03M2H | 1.86 | 20 | 0.110 | 0.019 |
| 15I05M3H | 1.83 | 20 | 0.069 | 0.012 |
| 30I03M2H | 1.95 | 20 | 0.153 | 0.025 |
| 30I05M3H | 1.95 | 20 | 0.104 | 0.017 |

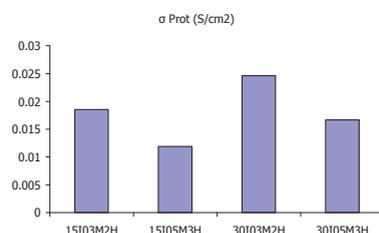


Figura 7.49 Comparativa de la conductividad protónica

7.7. Caracterización de Membranas de SEBS-DVB irradiadas y sulfonadas en pilas de combustible

Las pruebas de rendimiento (H_2 / O_2) de las MEA se han llevado a cabo en un equipo Scribner 850e. La conductividad de protones a través de las membranas se analizó por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), utilizando un potencióstato Autolab PGStat30 equipado con un módulo FRA. Todos los ensayos se realizaron a presión atmosférica, temperatura de las celdas de 333 K y 343 K y 100% de humedad relativa.

Se han realizado medidas a 333 K y 343 K, en las Figuras 7.50 y 7.51 se puede ver las curvas de polarización y de potencia resultante de dichos ensayos para las 4 membranas sulfonadas.

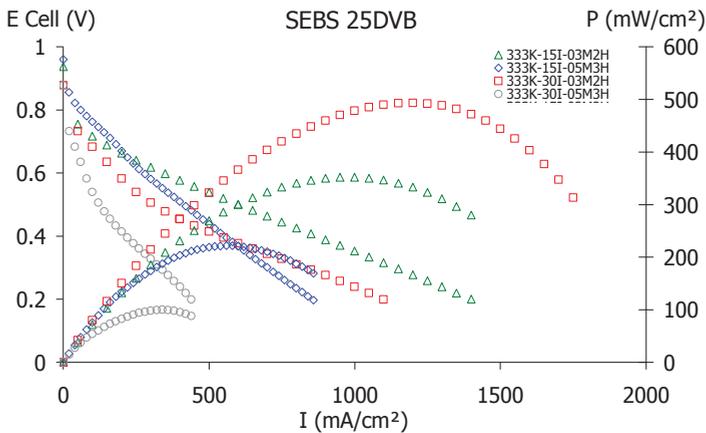


Figura 7.50 Curvas de polarización y potencia del SEBS_25DVB 15I_03M-2H, SEBS_25DVB 15I_05M-3H, SEBS_25DVB 30I_03M-2H y SEBS_25DVB 30I_05M-3H a 333 K

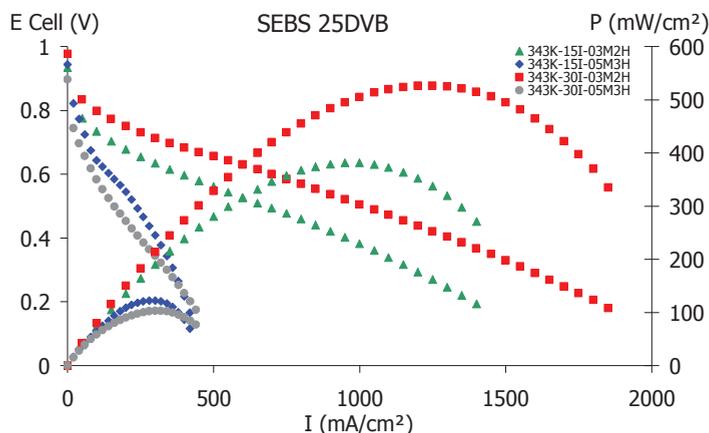


Figura 7.51 Curvas de polarización y potencia del SEBS_25DVB 15I_03M-2H, SEBS_25DVB 15I_05M-3H, SEBS_25DVB 30I_03M-2H y SEBS_25DVB 30I_05M-3H a 343 K

Por otro lado en la Figura 7.52 se observa que generalmente la potencia de la monocelda, aumenta al aumentar la temperatura.

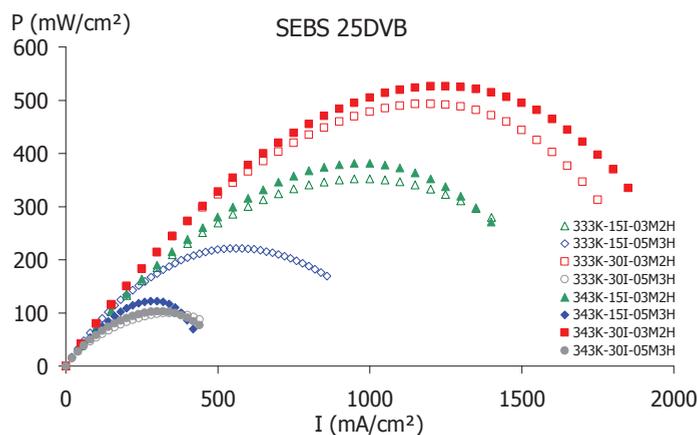


Figura 7.52 Curvas de potencia para todos los materiales a distintas temperaturas

En las Tablas 7.39 y 7.40 se exponen los resultados que caracterizan el comportamiento de la pila a 333 K y 343 K respectivamente. En ellas, puede observarse que el resul-

tado es el mismo tanto a 333 K como a 343 K, es decir, se confirma que la membrana más irradiada, pero con menor concentración de grupos sulfónicos SEBS-25DVB-30I_03M2H, es la que tiene un mejor comportamiento como electrolito en una pila de combustible.

Tabla 7.39 Valores característicos de la medida en pila a 333 K

| T celda 333 K | Espesor | V_0 | I_{max} | W_{max} | σ |
|----------------|-------------------|-------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| | (μm) | (V) | ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) | ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) | ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) |
| 25DVB-15I_0.3M | 64 | 0.937 | 1400 | 352 | $2.17\cdot 10^{-2}$ |
| 25DVB-30I_0.3M | 71 | 0.976 | 1750 | 493 | $2.59\cdot 10^{-2}$ |
| 25DVB-15I_0.5M | 62 | 0.96 | 860 | 222 | $0.51\cdot 10^{-2}$ |
| 25DVB-30I_0.5M | 58 | 0.878 | 440 | 100 | $0.71\cdot 10^{-2}$ |

Tabla 7.40 Valores característicos de la medida en pila a 343 K

| T celda 343 K | Espesor | V_0 | I_{max} | W_{max} | σ |
|----------------|-------------------|-------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|
| | (μm) | (V) | ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) | ($\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$) | ($\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) |
| 25DVB-15I_0.3M | 64 | 0.934 | 1400 | 382 | $2.22\cdot 10^{-2}$ |
| 25DVB-30I_0.3M | 71 | 0.977 | 1850 | 526 | $3.05\cdot 10^{-2}$ |
| 25DVB-15I_0.5M | 62 | 0.946 | 420 | 122 | $0.41\cdot 10^{-2}$ |
| 25DVB-30I_0.5M | 58 | 0.896 | 440 | 103 | $0.43\cdot 10^{-2}$ |

Los resultados obtenidos en la pila de combustible están en total concordancia con los resultados obtenidos mediante la caracterización dieléctrica. Se puede apreciar un aumento en la tensión y la potencia en las membranas más fotoirradiadas, sin embargo, aparece un inesperado descenso en la tensión y potencia en las membranas que están más sulfonadas, al contrario de lo que inicialmente parecería previsible, pero que el estudio del espectro de relajaciones y los cálculos de conductividad eléctrica y protónica ya habían predicho.

7.8. Bibliografía

- [1] C. del Río, O. García, E. Morales, and P. G. Escribano, “Single cell performance and electrochemical characterization of photocrosslinked and post-sulfonated SEBS-DVB membranes,” *Electrochim. Acta*, vol. 176, pp. 378–387, 2015.
- [2] S. Yuan, C. del Rio, M. López-González, X. Guo, J. Fang, and E. Riande, “Impedance spectroscopy and performance of cross-linked new naphthalenic polyimide acid membranes,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 114, no. 51, pp. 22773–22782, 2010.
- [3] S. M. J. Zaidi, “Research trends in polymer electrolyte membranes for PEMFC,” *Polym. Membr. fuel cells*, pp. 7–25, 2009.
- [4] M. Monroy-Barreto et al., “Preparation, characterization and evaluation of proton-conducting hybrid membranes based on sulfonated hydrogenated styrene–butadiene and polysiloxanes for fuel cell applications,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 24, pp. 8052–8060, 2010.
- [5] A. Mokrini, M. A. Huneault, Z. Shi, Z. Xie, and S. Holdcroft, “Non-fluorinated proton-exchange membranes based on melt extruded SEBS/HDPE blends,” *J. Memb. Sci.*, vol. 325, no. 2, pp. 749–757, 2008.
- [6] A. Mokrini and M. A. Huneault, “Proton exchange membranes based on PVDF/SEBS blends,” *J. Power Sources*, vol. 154, no. 1, pp. 51–58, 2006.
- [7] D. N. Mc Carthy, S. Risse, P. Katekomol, and G. Kofod, “The effect of dispersion on the increased relative permittivity of TiO₂/SEBS composites,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 14, p. 145406, 2009.
- [8] S. Arrhenius, “Über die Dissociationswärme und den Einfluss der Temperatur auf den Dissociationsgrad der Elektrolyte,” *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 4, no. 1, pp. 96–116, 1889.
- [9] H. Eyring, “The activated complex in chemical reactions,” *J. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 2, pp. 107–115, 1935.
- [10] H. Vogel, “The temperature dependence law of the viscosity of fluids,” *Phys. Z.*, vol. 22, pp. 645–646, 1921.
- [11] G. S. Fulcher, “Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 8, no. 6, pp. 339–355, 1925.
- [12] G. Tammann and W. Hesse, “The dependence of viscosity upon the

- temperature of supercooled liquids,” *Z. Anorg. Allg. Chem.*, vol. 156, pp. 245–257, 1926.
- [13] G. Tammann and W. Hesse, “Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten,” *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 156, no. 1, pp. 245–257, 1926.
- [14] H. Chen, M. K. Hassan, S. K. Peddini, and K. A. Mauritz, “Macromolecular dynamics of sulfonated poly (styrene-*b*-ethylene-*ran*-butylene-*b*-styrene) block copolymers by broadband dielectric spectroscopy,” *Eur. Polym. J.*, vol. 47, no. 10, pp. 1936–1948, 2011.
- [15] P. Atornjitjawat, R. J. Klein, and J. Runt, “Dynamics of sulfonated polystyrene copolymers using broadband dielectric spectroscopy,” *Macromolecules*, vol. 39, no. 5, pp. 1815–1820, 2006.
- [16] N. Hadjichristidis, S. Pispas, and G. Floudas, *Block copolymers: synthetic strategies, physical properties, and applications*. John Wiley & Sons, 2003.
- [17] I. Alig, F. Kremer, G. Fytas, and J. Roovers, “Dielectric relaxation in disordered poly (isoprene-styrene) diblock copolymers near the microphase-separation transition,” *Macromolecules*, vol. 25, no. 20, pp. 5277–5282, 1992.
- [18] A. Kyritsis, P. Pissis, S.-M. Mai, and C. Booth, “Comparative Dielectric Studies of Segmental and Normal Mode Dynamics of Poly (oxybutylene) and Poly (oxyethylene)– Poly (oxybutylene) Diblock Copolymers,” *Macromolecules*, vol. 33, no. 12, pp. 4581–4595, 2000.
- [19] I. Alig, G. Floudas, A. Avgeropoulos, and N. Hadjichristidis, “Junction Point Fluctuations in Microphase Separated Polystyrene– Polyisoprene– Polystyrene Triblock Copolymer Melts. A Dielectric and Rheological Investigation,” *Macromolecules*, vol. 30, no. 17, pp. 5004–5011, 1997.
- [20] R. Lund, L. Willner, A. Alegría, J. Colmenero, and D. Richter, “Self-concentration and interfacial fluctuation effects on the local segmental dynamics of nanostructured diblock copolymer melts,” *Macromolecules*, vol. 41, no. 3, pp. 511–514, 2008.
- [21] A. Alegría, R. Lund, F. Barroso-Bujans, A. Arbe, and J. Colmenero, “Component dynamics in nanostructured PI-PDMS diblock copolymers with PI segregated in lamellas, cylinders, and spheres,” *Colloid Polym. Sci.*, vol. 292, no. 8, pp. 1863–1876, 2014.
- [22] C. Lorthioir, A. Alegría, J. Colmenero, and B. Deloche, “Heterogeneity of the segmental dynamics of poly (dimethylsiloxane) in a diblock lamellar mesophase: dielectric relaxation investigations,” *Macromolecules*, vol. 37, no. 20, pp. 7808–7817, 2004.

- [23] J. C. Maxwell, "Electricity and Magnetism, v. 1," Clarendon, Oxford, p. 452, 1892.
- [24] K. W. Wagner, "Erklärung der dielektrischen nachwirkungsvorgänge auf grund maxwellscher vorstellungen," *Electr. Eng. (Archiv für Elektrotechnik)*, vol. 2, no. 9, pp. 371–387, 1914.
- [25] R. W. Sillars, "The properties of a dielectric containing semiconducting particles of various shapes," *Inst. Electr. Eng. Wirel. Sect. Inst.*, vol. 12, no. 35, pp. 139–155, 1937.

Capítulo 8

Conclusiones y trabajo futuro

| | |
|---------------------------|-----|
| 8.1. Conclusiones..... | 379 |
| 8.2. Trabajo futuro | 384 |

8.1. Conclusiones

En esta tesis doctoral se ha desarrollado una metodología para caracterizar membranas poliméricas para su uso como electrolitos en las pilas de combustible a partir de sus propiedades dieléctricas y de conductividad.

Para ello se ha optimizado la metodología experimental, puesto que la determinación experimental de los espectros de relajaciones dieléctricas ofrece una gran dificultad por la propia naturaleza conductora de los materiales polímeros que son los adecuados para diseñar el electrolito en una pila de combustible polimérica. Tanto es así, que se llega a enmascarar el espectro de relajaciones dieléctricas del propio material polímero, debido a la conductividad.

A diferencia la mayoría de publicaciones consultadas en las que la conductividad se suprime mediante cálculos matemáticos, es decir, eliminando, de la función de relajación de Havriliak-Negami, el término de conductividad, en esta tesis doctoral se ha propuesto una metodología experimental para su eliminación. Al aumentar la temperatura aumenta la conductividad, a altas frecuencias aparece el fenómeno de transporte de cargas o conductividad protónica y a bajas frecuencias aparece la conductividad eléctrica o desplazamiento de electrones, junto a estos procesos aparecen las relajaciones dieléctricas y el efecto de la polarización de los electrodos o efecto Maxwell-Wagner-Sillar. Así, con el fin de determinar experimentalmente el espectro de relajaciones dieléctricas, sin que las medidas se vean influenciadas por los procesos conductivos, se ha propuesto la utilización de una capa de polímero aislante, que permite eliminar la conductividad, de modo que el espectro de relajaciones dieléctricas no se ve apantallado por la misma.

Se ha utilizado como material aislante el Teflon®. Se ha analizado en profundidad el espectro de relajaciones dieléctricas, especialmente determinando la amplitud de su respuesta y su conductividad en todo el rango de medida. Así, se ha verificado su buen comportamiento a la hora de eliminar la conductividad de los materiales polímero, facilitando el estudio de sus relajaciones y movimientos moleculares. Con lo que se concluye que el Teflon® es un material adecuado para eliminar la conductividad de los materiales estudiados, sin enmascarar las propiedades dieléctricas de los mismos.

Esta nueva metodología experimental se ha validado caracterizando el espectro de relajaciones dieléctricas del Nafion-117® como material de referencia, tanto protonado como sin protonar. Para ello se ha comprobado la utilidad de analizar el espectro de relajaciones dieléctricas en un amplio rango de frecuencias y temperaturas, en términos

de la parte real (ϵ'), e imaginaria (ϵ'') de la permitividad dieléctrica compleja, la tangente de pérdidas y el módulo eléctrico. La función de relajación se ha ajustado al modelo de Havriliak-Negami y las curvas correspondientes de la permitividad dieléctrica compleja ϵ'' se deconvolucionaron aplicando el método Charlesworth. Se ha analizado la relación entre los tiempos de relajación y la temperatura de cada relajación aplicando los modelos de Arrhenius o Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse según el origen intra o inter molecular de los movimientos moleculares implicados y se ha determinado el efecto que los cambios estructurales producen sobre cada una de las relajaciones. Asimismo, se ha comprobado la validez de los métodos elegidos para calcular la conductividad eléctrica y su activación térmica a partir de la energía de activación. También se ha evidenciado y comprobado la eficacia de representar el ángulo de desfase ϕ y el diagrama de Bode para determinar la conductividad protónica de cada uno de los materiales caracterizados.

Las membranas de Nafion-117® sin protonar y protonadas presentan un espectro de relajaciones dieléctricas complejo en el que se han observado las relajaciones: β_I , β_{II} , α y ρ en un orden creciente de temperatura. Se han caracterizado cada una de estas relajaciones y comprobado el efecto de la protonación. Las energías de activación aparente son mayores para las muestras protonadas que sin protonar, mientras que el volumen libre para las muestras protonadas es menor lo que demuestra que las interacciones entre los agregados son más fuertes en las muestras protonadas.

Al comparar los valores para la monocelda de Nafion® medidos directamente en la pila de combustible con los valores determinados para la conductividad protónica a partir del estudio de las propiedades dieléctricas se comprueba que prácticamente coinciden. Esto demuestra la solidez de la metodología propuesta y la potencialidad que el estudio del espectro de relajaciones dieléctricas y los cálculos de la conductividad protónica representan para el diseño y caracterización de las membranas destinadas a constituir los electrolitos en las pilas de combustible de baja temperatura.

La elección de los materiales polímeros, que se han caracterizado aplicando la metodología propuesta, responde al análisis bibliográfico realizado. Diferentes materiales se han preparado utilizando diversos métodos (deposición, fundido, tratamiento térmico) y en condiciones experimentales distintas. Los materiales elegidos incluyen cristales líquidos y estructuras reticuladas, concretamente son: homopolímeros y copolímeros cristal líquido de cadena lateral, polímeros cristal líquido de cadena lateral dendrítica y membranas de copolímeros de Estireno-Etileno-Butileno. Se trata de materiales polímeros con diferentes características, lo que ha permitido analizar distintas configuraciones y establecer un mayor control sobre la morfología de los nuevos electrolitos para pilas de combustible de hidrógeno o metanol directo.

Homopolímeros y copolímeros cristal líquido de cadena lateral

En los copolímeros 6-MeOAzB-AMPS y 10-MeOAzB-AMPS el grupo mesógeno está unido al esqueleto polimérico a través de la cadena lateral, es decir, de un espaciador flexible y se ha comprobado que los copolímeros elegidos tienen la composición adecuada para mantener su comportamiento mesomórfico.

El espectro de relajaciones dieléctricas de los homopolímeros y copolímeros presenta las relajaciones γ , β_I , β_{II} , α y ρ en orden creciente de temperatura.

La energía de activación de las relajaciones γ y β_I aumenta significativamente por la incorporación del grupo AMPS, que dificulta los movimientos moleculares de la cadena lateral que da origen a estas relajaciones. La mayor longitud del grupo espaciador bloquea esta interacción y facilita el movimiento molecular.

La relajación β_{II} , cuyo origen está asociado al movimiento del grupo carboxilo de la cadena lateral, presenta una fuerte componente intramolecular al introducir el grupo AMPS puesto que se produce una fuerte interacción entre todas las cadenas laterales. En este caso cuando la cadena del espaciador es más larga también se incrementa la interacción y por consiguiente se produce una disminución del volumen libre.

La relajación dieléctrica α está asociada a la transición vítrea. La introducción del grupo AMPS produce una interacción por puentes de hidrógeno entre dicho grupo y la cadena principal, lo que aumenta la rigidez de la cadena principal e impide en cierto modo los movimientos cooperativos precursores de la transición vítrea.

La relajación dieléctrica ρ está relacionada con el movimiento de toda la cadena lateral sobre el eje de la cadena polimérica, descrita en la literatura para poli(metacrilatos) cristalino líquidos de cadena secundaria, y activada por encima de la transición vítrea.

El PAMPs es el polímero con conductividad protónica, sin embargo, está se ve claramente disminuida en los copolímeros 6MeOAzB-AMPS y 10MeOAzB-AMPS y aunque su conductividad eléctrica es pequeña, la conductividad protónica también lo es, por lo que se puede predecir que a bajas temperaturas estos materiales no son idóneos para funcionar como electrolitos en pilas de combustible.

Polímeros cristal líquido de cadena lateral dendrítica

En todos ellos se han observado diferentes zonas de relajación que se denominan: γ , α y ρ en un orden creciente de temperatura.

La zona de relajación dieléctrica γ es común para todos los polímeros o copolímeros cristal líquido estudiados, tanto para los PAZEs como para los PECHs. Su origen molecular está asociado al movimiento de la parte de la cadena lateral, que es común para todos los cristales líquidos y sólo se ve afectada por la capacidad de cristalización del polímero PAZE 100.

En la zona de relajación dieléctrica α se distinguen dos zonas de relajación próximas denominadas α_{Tg} y α_{Iso} , asociadas a la transición vítrea y al proceso de isotropización respectivamente.

Para la relajación α_{Tg} el parámetro D presenta valores más pequeños para los copolímeros PECHs que para el polímero PAZE100 y el copolímero PAZE40. Sin embargo, los valores de volumen libre son mucho mayores en los PECH que en los PAZE. Esto se debe a que pese que su estructura química es muy similar, la masa molecular es muy distinta lo que justificaría que los valores obtenidos para cada una de las series sean diferentes.

El copolímero PECH60 es el que muestra menor energía de activación. Sin embargo una menor energía de activación no se traduce en una mayor facilidad para la conducción eléctrica. Por otra parte, el PAZE 40 presenta una mayor energía de activación pero es el más conductor. Este comportamiento anómalo está relacionado con la temperatura de isotropización, mientras que para el PECH60 la temperatura de isotropización es 402 K, para el PAZE40 es 333 K. Este hecho puede ser especialmente relevante ya que parece que existan mecanismos de conductividad asociados al proceso de isotropización.

Copolímeros de Estireno-Etileno-Butileno

El espectro de relajaciones dieléctricas de los copolímeros de Estireno-Etileno-Butileno, está formado por diferentes zonas de relajación asociadas a movimientos moleculares de la cadena lateral, a la transición vítrea de cada uno de los bloques, o a los fenómenos de polarización registrados a temperaturas superiores a la transición vítrea. Las relajaciones se han denominado β , α_{EB} , α_{PS} y ρ en un orden creciente de temperatura.

La relajación dieléctrica β está asociada a una movilidad local de origen intramolecular su energía de activación tiene un valor medio alrededor de 90kJ/mol y varía levemente según el grado de fotoirradiación y sulfonación.

La zona de relajación α esta formada por dos relajaciones α_{EB} asociada al bloque de Poli(Etileno-Butileno) y α_{PS} asociada al bloque de Poli(Estireno), en orden creciente de temperatura. El análisis de estas relajaciones permite concluir que las estructuras de cada bloque se modifican por la fotoirradiación o sulfonación de los copolímeros. El bloque que se modifica con mayor extensión es el de Poli(Estireno).

La zona de relajación ρ es un nuevo fenómeno disipativo característico de los materiales dieléctricamente heterogéneos relacionado con el aumento del momento dipolar paralelo a los ejes longitudinales y un desplazamiento de las cargas hacia el exterior del electrodo que aumenta con el tiempo de fotoirradiación.

A bajas frecuencias, la conductividad eléctrica de estos copolímeros aumenta con la temperatura, pero a las temperaturas 233 K y 263 K la conductividad eléctrica se mantiene alrededor de 10^{-10} mS, lo que indica que el copolímero se puede considerar aislante. La conductividad protónica es similar al Nafion-117® y aumenta con el tiempo de fotoirradiación, pero no con el grado de sulfonación, puesto que para los copolímeros más sulfonados disminuye, como es el caso del copolímero sulfonado con una concentración 5 molar durante 3 horas (5M3H), lo que significa que una cantidad excesiva de grupos sulfónicos no es adecuada para facilitar la movilidad de los protones.

Los resultados obtenidos en la pila de combustible están en total concordancia con los resultados obtenidos mediante la caracterización dieléctrica. Se puede apreciar un aumento en la tensión y la potencia en las membranas más fotoirradiadas, sin embargo, aparece un inesperado descenso en la tensión y potencia en las membranas que están más sulfonadas, al contrario de lo que inicialmente parecería previsible, pero que el estudio del espectro de relajaciones y los cálculos de conductividad eléctrica y protónica ya habían predicho.

En definitiva, se ha establecido un procedimiento robusto y fiable que permite obtener una mejor comprensión de la relación estructura-propiedad y con ello conocer los factores que permiten predecir las propiedades macroscópicas de las membranas a partir del conocimiento de su estructura. Con ello, se ha contribuido a optimizar el diseño de membranas para pilas de combustible de intercambio protónico con el fin de impulsar su implantación a escala comercial.

8.2. Trabajo futuro

Dado que con esta tesis doctoral se ha establecido un procedimiento robusto y fiable que permite obtener una mejor comprensión de la relación estructura-propiedad y con ello conocer los factores que permiten predecir las propiedades macroscópicas de las membranas a partir del conocimiento de estructura, el trabajo futuro estará relacionado por una parte con el diseño de nuevos polímeros a partir de las propiedades establecidas por los polímeros que ya se han podido caracterizar. Por otra parte, esta metodología también puede aplicarse a membranas diseñadas con otro tipo de materiales como por ejemplo el Poli-Vinil Alcohol, preparado mediante técnicas como electrospinning, aditivado con grafeno etc.

En definitiva se aplicará la metodología desarrollada para tunear las propiedades de los diferentes materiales polímeros, y con ello mejorar su comportamiento en la pila de combustible. En particular, es fundamental comprender cómo contribuye la estructura general del polímero al movimiento molecular, así como discernir cuál es el papel que las interacciones específicas entre los diferentes grupos funcionales y cómo afectan éstas a aquellos movimientos que de algún modo pueden favorecer el tránsito de los protones.

Así, los resultados obtenidos resultan de gran interés para establecer relaciones estructura/propiedad de nuevos electrolitos poliméricos, definir las composiciones óptimas para mejorar las propiedades de transporte y por tanto optimizar el desarrollo de las pilas de combustible y favorecer así el uso masivo de estos dispositivos para producir energía de fuentes renovables con la máxima eficiencia.

Índice de Figuras y Tablas

| | |
|------------------------|-----|
| Índice de Figuras..... | 389 |
| Índice de Tablas | 407 |

Índice de Figuras

CAPÍTULO 1 Antecedentes y Objetivos

| | |
|---|----|
| Figura 1.1 Producción mundial de la energía eléctrica a finales de 2016 | 9 |
| Figura 1.2 Histórico de producción de energía eléctrica en España | 10 |
| Figura 1.3 Esquema general de una pila de combustible | 11 |

CAPÍTULO 2 Fundamentos teóricos

| | |
|---|----|
| Figura 2.1 Condensador plano | 27 |
| Figura 2.2 Superficie gaussiana | 28 |
| Figura 2.3 Polarización del material | 29 |
| Figura 2.4 Condensador de caras no paralelas | 30 |
| Figura 2.5 Circuito eléctrico con un condensador | 36 |
| Figura 2.6 Relaxaciones β y α en el espectro dieléctrico de ϵ'' para las distintas isothermas | 39 |
| Figura 2.7 Partículas orientadas en la matriz del material | 41 |
| Figura 2.8 Ejemplo de mapa de Arrhenius | 44 |
| Figura 2.9 Representación del campo aplicado ($E(t)$) y la respuesta obtenida ($D(t)$ y $\epsilon(t)$) | 46 |
| Figura 2.10 Representación de ϵ' y ϵ'' y $\tan(\delta)$ en función de la frecuencia | 49 |
| Figura 2.11 Representación en el plano complejo de los resultados dieléctricos (Cole-Cole) | 51 |
| Figura 2.12 Representación gráfica de ϵ y ϵ'' para el modelo de Debye | 52 |
| Figura 2.13 Representación en el plano complejo del modelo de Debye | 52 |
| Figura 2.14 Dependencia de ϵ' y ϵ'' con la frecuencia para el modelo de Cole-Cole considerando varios valores de α | 54 |

| | |
|--|----|
| Figura 2.15 Dependencia de α de las representaciones del modelo de Cole-Cole | 54 |
| Figura 2.16 Representación en el plano complejo del modelo Davidson-Cole | 55 |
| Figura 2.17 Representación en el plano complejo del modelo Havriliak y Negami | 57 |
| Figura 2.18 Casos límite del modelo NH | 57 |
| Figura 2.19 Representación geométrica de los parámetros del modelo bipolarabólico | 58 |
| Figura 2.20 Obtención geométrica de los parámetros del modelo bipolarabólico | 59 |
| Figura 2.21 Imagen teoría de bandas | 61 |
| Figura 2.22 Gráfico de Bode representativo, que muestra: impedancia absoluta ($ Z $) frente a frecuencia y cambio de fase versus frecuencia. Ct_1 , Ct_2 y Ohmic representan tres procesos secundarios que contribuyen a la impedancia total | 65 |
| Figura 2.23 Diagrama representativo de Nyquist. R_{int} que representa la resistencia interna total de la célula, mientras que R_{ohmic} representa la resistencia Óhmica o R_0 , y R_{ct} la resistencia de transferencia de carga | 67 |

CAPÍTULO 3 Metodología experimental

| | |
|---|----|
| Figura 3.1 Equipo dieléctrico Novocontrol | 77 |
| Figura 3.2 Circuito equivalente de medida | 79 |
| Figura 3.3 Resumen grafico para minimizar el efecto borde | 79 |
| Figura 3.4 Efectos de polarización de electrodos | 80 |
| Figura 3.5 Ejemplo de muestra bien y mal preparada | 80 |
| Figura 3.6 Configuración de electrodos con capas aislantes | 81 |
| Figura 3.7 Circuito equivalente de la muestra con aislantes | 81 |
| Figura 3.8 Configuraciones de los electrodos utilizadas | 83 |
| Figura 3.9 Electrodos con aislante colocados en el equipo | 83 |
| Figura 3.10 Estructura química del Teflon® | 84 |

| | |
|--|-----|
| Figura 3.11 Imagen 3D del espectro de relajaciones dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ del Teflon® | 85 |
| Figura 3.12 Dependencia de la frecuencia a bajas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del Teflon® | 86 |
| Figura 3.13 Dependencia de la frecuencia a altas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del Teflon® | 86 |
| Figura 3.14 Curvas isócronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') | 87 |
| Figura 3.15 Muestra la deconvolución de ϵ'' para el para Teflon® a la temperatura de 193 K | 88 |
| Figura 3.16 Dependencia de la temperatura de los parámetros AlphaHN y BetaHN de la ecuación de Havriliak-Negami para cada relajación del Teflon® | 90 |
| Figura 3.17 Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas del Teflon® | 90 |
| Figura 3.18 a) Representación del modelo de Eyring b) Ajuste de la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del Teflon® | 92 |
| Figura 3.19 conductividad y ajuste de la conductividad eléctrica del Teflon® | 93 |
| Figura 3.20 a) Arcos de impedancia (Nyquist) b) diagrama de BODE y c) Angulo de desfase Phi | 94 |
| Figura 3.21 Isócronas de ϵ'' del Teflon® en función de la temperatura | 95 |
| Figura 3.22 Respuesta del Teflon® en términos de a) $\tan\delta$ b) Conductividad σ y c) ϵ'' | 96 |
| Figura 3.23 Ruta sintética del monómero 6-MeOAzB | 98 |
| Figura 3.24 Ruta sintética para la obtención del homopolímero 6-MeOAzB | 99 |
| Figura 3.25 Síntesis para la obtención del copolímero 6-MeOAzB/AMPS | 99 |
| Figura 3.26 Ruta de preparación de las membranas SEBS-DVB y s(SEBS-DVB) | 102 |
| Figura 3.27 comparativa del Nafion® protonado, 6MeOAzB y Teflon®. En términos de a) $\tan\delta$ b) Conductividad σ y c) ϵ'' | 103 |
| Figura 3.28 ϵ'' del Nafion®, del T-Nafion® y del Teflon® | 104 |

CAPÍTULO 4 Nafion®

| | |
|---|-----|
| Figura 4.1 Estructura molecular del Nafion-117® | 113 |
| Figura 4.2 Imagen 3D del espectro de relajaciones dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para el Nafion-117®; a) con Teflon® b) sin Teflon® | 114 |
| Figura 4.3 Dependencia de la frecuencia a bajas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del Nafion-117® | 115 |
| Figura 4.4 Dependencia de la frecuencia a altas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del Nafion-117® | 116 |
| Figura 4.5 Curvas isócronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del Nafion-117® | 117 |
| Figura 4.6 Deconvolución de la parte imaginaria de la permitividad dieléctrica compleja para el Nafion-117® en todo el rango de frecuencias y a la temperatura de 143 K. a) Medidas realizadas con Teflon®. b) Medidas realizadas sin Teflon® | 118 |
| Figura 4.7 Dependencia de la temperatura de los parámetros AlphaH-N y BetaH-N de la ecuación de Havriliak-Negami para cada relajación en el Nafion-117® | 119 |
| Figura 4.8 Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas para el T-Nafion-117® | 120 |
| Figura 4.9 a) Representación del modelo de Eyring b) Ajuste de la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-Nafion-117® | 122 |
| Figura 4.10 conductividad eléctrica del Nafion-117® | 124 |
| Figura 4.11 a) Ajuste de la conductividad eléctrica y b) Arcos de impedancia (Nyquist) del Nafion-117® | 125 |
| Figura 4.12 a) Ángulo de desfase ϕ y b) diagrama de Bode del Nafion-117® | 126 |
| Figura 4.13 diagrama de Bode y ángulo de fase del Nafion-117® | 127 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.14 Evolución de la conductividad protónica y R0 con la temperatura del Nafion-117® | 128 |
| Figura 4.15 Estructura molecular del Nafion-117® protonado | 129 |
| Figura 4.16 Imagen 3D del espectro de relajación es dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para el Nafion-117® protonado; a) sin Teflon® b) con Teflon® y c) con el Teflon® fuera | 130 |
| Figura 4.17 Dependencia de la frecuencia a bajas Temp. en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del Nafion-117® protonado | 131 |
| Figura 4.18 Dependencia de la frecuencia a altas Temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del Nafion-117® protonado | 132 |
| Figura 4.19 Curvas isócronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del Nafion-117® protonado | 133 |
| Figura 4.20 Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas del Nafion-117® protonado | 134 |
| Figura 4.21 Representación de la ecuación de Eyring, T- Nafion-117® protonado, T-F-Nafion-117® protonado | 135 |
| Figura 4.22 Ajuste de la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del Nafion-117® protonado | 136 |
| Figura 4.23 Conductividad del Nafion-117® protonado | 138 |
| Figura 4.24 a) Ajuste de la conductividad y b) Arcos de impedancia del Nafion-117® protonado | 139 |
| Figura 4.25 a) ángulo de desfase ϕ y b) diagrama de Bode del Nafion-117® protonado | 140 |
| Figura 4.26 ángulo de desfase ϕ y diagrama de Bode del Nafion-117® protonado | 141 |
| Figura 4.27 Evolución de la conductividad protónica y R0 con la temperatura del Nafion-117® protonado | 142 |
| Figura 4.28 a) Mapa de Arrhenius de todos los materiales analizados con Teflon®, b) isócronas de $\tan\delta$ de todos los materiales a 1kHz, c) isócronas de ϵ'' de todos los materiales a 1kHz | 144 |

| | |
|--|-----|
| Figura 4.29 Relajación β_I del T-Nafion-117®, T-Nafion-117® protonado y del T-F-Nafion-117® protonado | 145 |
| Figura 4.30 Relajación β_{II} del T-Nafion-117®, T-Nafion-117® protonado y del T-F-Nafion-117® protonado | 147 |
| Figura 4.31 Relajación α del T-Nafion-117®, T-Nafion-117® protonado y del T-F-Nafion-117® protonado | 149 |
| Figura 4.32 Relajación ρ del T-F-Nafion-117® protonado | 150 |
| Figura 4.33 Mapa de Arrhenius conductividad del Nafion-117® y Nafion-117® protonado | 151 |
| Figura 4.34 Curvas de polarización y potencia del Nafion-117® a 333 y 343 K | 152 |

CAPÍTULO 5 Homopolímeros y copolímeros cristal líquido de cadena lateral

| | |
|--|-----|
| Figura 5.1 Estructura química del 6MeOAzB | 165 |
| Figura 5.2 Imagen 3D del espectro de relajación es dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para el 6-MeOAzB; a) con Teflon® b) sin Teflon® | 165 |
| Figura 5.3 Dependencia de la frecuencia a bajas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del 6-MeOAzB | 166 |
| Figura 5.4 Dependencia de la frecuencia a altas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del 6-MeOAzB | 167 |
| Figura 5.5 Curvas isócronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del 6-MeOAzB | 168 |
| Figura 5.6 Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas para el 6-MeOAzB | 169 |
| Figura 5.7 Representación del modelo de Eyring del 6MeOAzB | 171 |
| Figura 5.8 Ajuste de la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del 6MeOAzB | 171 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5.9 Diferentes movimientos moleculares que dan origen a las relajaciones γ , β_I , β_{II} , α y ρ del 6MeOAzB | 172 |
| Figura 5.10 Conductividad eléctrica del 6MeOAzB | 173 |
| Figura 5.11 Ajuste de la conductividad eléctrica del 6MeOAzB | 174 |
| Figura 5.12 a) ángulo de desfase φ y b) diagrama de Bode del 6MeOAzB | 175 |
| Figura 5.13 Estructura química del 10-MeOAzB | 176 |
| Figura 5.14 Imagen 3D del espectro de relajación es dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para el 10-MeOAzB; a) con Teflon® b) sin Teflon® | 176 |
| Figura 5.15 Dependencia de la frecuencia a bajas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del 10-MeOAzB | 177 |
| Figura 5.16 Dependencia de la frecuencia a altas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del 10-MeOAzB | 178 |
| Figura 5.17 Curvas isócronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del 10-MeOAzB | 179 |
| Figura 5.18 Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas para el 10-MeOAzB | 180 |
| Figura 5.19 Representación del modelo de Eyring del 10MeOAzB | 182 |
| Figura 5.20 Ajuste de la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del 10MeOAzB | 182 |
| Figura 5.21 Conductividad eléctrica del 10MeOAzB | 184 |
| Figura 5.22 Ajuste de la conductividad del 10MeOAzB | 184 |
| Figura 5.23 a) ángulo de desfase φ y b) diagrama de Bode del 10MeOAzB | 185 |
| Figura 5.24 Estructura química del PAMPS | 186 |
| Figura 5.25 Imagen 3D del espectro de relajación es dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para el PAMPS; a) con Teflon® b) sin Teflon® | 186 |
| Figura 5.26 Dependencia de la frecuencia a bajas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PAMPS | 187 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5.27 Dependencia de la frecuencia a altas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PAMPS | 188 |
| Figura 5.28 Curvas isócronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PAMPS | 189 |
| Figura 5.29 Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas para el PAMPS | 190 |
| Figura 5.30 Representación del modelo de Eyring del PAMPS | 192 |
| Figura 5.31 Ajuste de la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del PAMPS | 192 |
| Figura 5.32 Conductividad eléctrica del PAMPS | 194 |
| Figura 5.33 Ajuste de la conductividad eléctrica del PAMPS | 194 |
| Figura 5.34 a) ángulo de desfase ϕ y b) diagrama de Bode del PAMPS | 195 |
| Figura 5.35 Diagrama de Bode y ángulo de fase del PAMPS | 196 |
| Figura 5.36 Evolución de la conductividad protónica y R_0 con la temperatura del PAMPS | 197 |
| Figura 5.37 Estructura química del T-6MeOAzB/AMPS 33/67 | 198 |
| Figura 5.38 Imagen 3D del espectro de relajación es dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para el T-6MeOAzB/AMPS 33/67; 0 a) con Teflon® b) sin Teflon® | 198 |
| Figura 5.39 Dependencia de la frecuencia a bajas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del T-6MeOAzB/AMPS 33/67 | 199 |
| Figura 5.40 Dependencia de la frecuencia a altas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del T-6MeOAzB/AMPS 33/67 | 200 |
| Figura 5.41 Curvas isócronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del 6MeOAzB/AMPS 33/67 | 201 |
| Figura 5.42 Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas para el T-6MeOAzB/AMPS 33/67. | 202 |

| | |
|--|-----|
| Figura 5.43 Representación del modelo de Eyring del 6MeOAzB/AMPS 33/67 | 203 |
| Figura 5.44 Ajuste de la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del 6MeOAzB/AMPS 33/67 | 204 |
| Figura 5.45 Conductividad eléctrica del 6MeOAzB/AMPS 33/67 | 205 |
| Figura 5.46 Ajuste de la conductividad eléctrica del 6MeOAzB/AMPS 33/67 | 206 |
| Figura 5.47 a) ángulo de desfase ϕ y b) diagrama de Bode del 6MeOAzB/AMPS 33/67 | 207 |
| Figura 5.48 Diagrama de Bode y ángulo de fase del 6MeOAzB/AMPS 33/67 | 207 |
| Figura 5.49 Evolución de la conductividad protónica y R0 con la temperatura del 6MeOAzB/AMPS 33/67 | 208 |
| Figura 5.50 Estructura química del T-10MeOAzB/AMPS 45/55 | 210 |
| Figura 5.51 Imagen 3D del espectro de relajación es dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para el T-10MeOAzB/AMPS 45/55; 0 a) con Teflon® b) sin Teflon® | 210 |
| Figura 5.52 Dependencia de la frecuencia a bajas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del T-10MeOAzB/AMPS 45/55 | 211 |
| Figura 5.53 Dependencia de la frecuencia a altas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del T-10MeOAzB/AMPS 45/55 con y sin Teflon® | 212 |
| Figura 5.54 Curvas isócronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del 10MeOAzB/AMPS 45/55 con y sin Teflon® | 213 |
| Figura 5.55 Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas para el T-10MeOAzB/AMPS 45/55 | 214 |
| Figura 5.56 Representación del modelo de Eyring del T-10MeOAzB/AMPS 45/55 | 216 |
| Figura 5.57 Ajuste de la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-10MeOAzB/AMPS 45/55 | 216 |
| Figura 5.58 Conductividad eléctrica del 10MeOAzB/AMPS 45/55 | 218 |
| Figura 5.59 Ajuste de la conductividad eléctrica del 10MeOAzB/AMPS 45/55 | 218 |

| | |
|---|-----|
| Figura 5.60 a) ángulo de desfase φ y b) diagrama de Bode del 10MeOAzB/AMPS 45/55 | 219 |
| Figura 5.61 Evolución de la conductividad protónica y R0 con la temperatura del 10MeOAzB/AMPS 45/55 | 220 |
| Figura 5.62 Mapa de Arrhenius completo de todos los materiales analizados con Teflon | 221 |
| Figura 5.63 Mapa de Arrhenius relajación γ | 222 |
| Figura 5.64 Representación de los movimientos moleculares que dan origen a la relajación γ en el a) 6MeOAzB b) 6MeOAzB/AMPS c) AMPS | 223 |
| Figura 5.65 Mapa de Arrhenius relajación β_I | 225 |
| Figura 5.66 Mapa de Arrhenius relajación β_{II} | 225 |
| Figura 5.67 Representación de los movimientos moleculares que dan origen a las relajaciones β_I y β_{II} en el a) 6MeOAzB b) 6MeOAzB/AMPS c) AMPS | 227 |
| Figura 5.68 Mapa de Arrhenius relajación α | 229 |
| Figura 5.69 Representación de los movimientos moleculares que dan origen a la relajación α en a) 6MeOAzB b) 6MeOAzB/AMPS c) AMPS | 229 |
| Figura 5.70 Mapa de Arrhenius relajación ρ | 231 |
| Figura 5.71 Mapa de Arrhenius de la conductividad eléctrica | 232 |
| Figura 5.72 Conductividad protónica | 233 |
| Figura 5.73 Membrana depositada | 234 |
| Figura 5.74 a) Membrana termoconformada y b) Pila DMFC con membrana de 6-MeOAzB/AMPS | 235 |

CAPÍTULO 6 Polímeros cristal líquido de cadena lateral dendrítica

| | |
|--|-----|
| Figura 6.1 Estructura columnar | 243 |
| Figura 6.2 Estructura molecular del PECH60 | 244 |
| Figura 6.3 Imagen 3D del espectro de relajaciones dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para el PECH6; a) con Teflon® b) sin Teflon® y c) con Teflon® orientado | 244 |

| | |
|---|-----|
| Figura 6.4 Dependencia de la frecuencia a bajas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PECH60 con Teflon® (T-PECH60), sin Teflon® (PECH60) y con Teflon® orientado (T-PECH60-O) | 245 |
| Figura 6.5 Dependencia de la frecuencia a altas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PECH60 con Teflon® (T-PECH60), sin Teflon® (PECH60) y con Teflon® orientado (T-PECH60-O) | 246 |
| Figura 6.6 Curvas isócronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PECH60 | 247 |
| Figura 6.7 Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas para el PECH60 | 248 |
| Figura 6.8 Representación del modelo de Eyring del PECH60 | 249 |
| Figura 6.9 Ajuste de la ecuación de VFTH en la relajación α_{T_g} del PECH60 | 250 |
| Figura 6.10 Ajuste de la ecuación de VFTH en la relajación $\alpha_{I_{so}}$ del PECH60 | 251 |
| Figura 6.11 Conductividad eléctrica del PECH60 | 252 |
| Figura 6.12 a) Ajuste de la conductividad eléctrica y b) Arcos de impedancia (Nyquist) del PECH60 | 253 |
| Figura 6.13 Ajustes de los arcos de Nyquist a 293, 313 y 333 K del PECH60 | 254 |
| Figura 6.14 a) ángulo de desfase ϕ y b) diagrama de Bode del PECH60 | 255 |
| Figura 6.15 Estructura molecular del PECH48 | 256 |
| Figura 6.16 Imagen 3D del espectro de relajación es dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para el PECH48, a) con Teflon® b) sin Teflon® c) con Teflon® orientado | 256 |
| Figura 6.17 Dependencia de la frecuencia a bajas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PECH48 con Teflon® (T-PECH48), sin Teflon® (PECH48) y con Teflon® orientado (T-PECH48-O) | 257 |

| | |
|---|-----|
| Figura 6.18 Dependencia de la frecuencia a altas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PECH48 con Teflon® (T-PECH48), sin Teflon® (PECH48) y con Teflon® orientado (T-PECH48-O) | 258 |
| Figura 6.19 a) Curvas isócronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PECH48 | 259 |
| Figura 6.20 Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas para el PECH48 | 260 |
| Figura 6.21 Representación del modelo de Eyring del PECH48 | 261 |
| Figura 6.22 Ajuste de la ecuación de VFTH en la relajación α_{Tg} del PECH48 | 262 |
| Figura 6.23 Ajuste de la ecuación de VFTH en la relajación α_{iso} del PECH48 | 263 |
| Figura 6.24 Conductividad eléctrica del PECH48 | 264 |
| Figura 6.25 a) Ajuste de la conductividad y b) Arcos de impedancia del PECH48 | 265 |
| Figura 6.26 Ajustes de los arcos de Nyquist a 293, 313 y 333 K del PECH48 | 266 |
| Figura 6.27 a) ángulo de desfase ϕ y b) diagrama de Bode del PECH48 | 267 |
| Figura 6.28 Estructura molecular del PAZE100 | 268 |
| Figura 6.29 Imagen 3D del espectro de relajación es dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para el PAZE100; a) con Teflon® b) sin Teflon® y c) con Teflon® orientado | 268 |
| Figura 6.30 Dependencia de la frecuencia a bajas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PAZE100 con Teflon® (T- PAZE100), sin Teflon® (PAZE100) y con Teflon® orientado (T- PAZE100-O) | 269 |
| Figura 6.31 Dependencia de la frecuencia a altas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PAZE100 con Teflon® (T- PAZE100), sin Teflon® (PAZE100) y con Teflon® orientado (T- PAZE100-O) | 270 |
| Figura 6.32 a) Curvas isócronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PAZE100 | 271 |
| Figura 6.33 Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas para el PAZE100 | 272 |

| | |
|---|-----|
| Figura 6.34 Representación del modelo de Eyring del PAZE100 | 273 |
| Figura 6.35 Ajuste de la ecuación de VFTH en la relajación α_{Tg} del PAZE100 | 274 |
| Figura 6.36 Ajuste de la ecuación de VFTH en la relajación α_{iso} del PAZE100 | 275 |
| Figura 6.37 Conductividad eléctrica del PAZE100 | 276 |
| Figura 6.38 a) Ajustes de la conductividad y b) Arcos de impedancia del PAZE100 | 277 |
| Figura 6.39 Ajustes de los arcos de Nyquist a 293, 313 y 333 K del PAZE100 | 278 |
| Figura 6.40 a) ángulo de desfase ϕ y b) diagrama de Bode del PAZE100 | 279 |
| Figura 6.41 Estructura molecular del PAZE40 | 280 |
| Figura 6.42 Imagen 3D del espectro de relajación es dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para el PECH6; 0 a) con Teflon® b) sin Teflon® y c) con Teflon® orientado | 280 |
| Figura 6.43 Dependencia de la frecuencia a bajas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PAZE40 con Teflon® (T- PAZE40), sin Teflon® (PAZE40) y con Teflon® orientado (T- PAZE40-O) | 281 |
| Figura 6.44 Dependencia de la frecuencia a altas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PAZE40 con Teflon® (T- PAZE40), sin Teflon® (PAZE40) y con Teflon® orientado (T- PAZE40-O) | 282 |
| Figura 6.45 Curvas isócronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del PAZE40 | 283 |
| Figura 6.46 Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas para el PAZE40 | 284 |
| Figura 6.47 Representación del modelo de Eyring del PAZE40 | 285 |
| Figura 6.48 Ajuste de la ecuación de VFTH en la relajación α_{Tg} del PAZE40 | 286 |
| Figura 6.49 Ajuste de la ecuación de VFTH en la relajación α_{iso} del PAZE40 | 287 |
| Figura 6.50 Conductividad eléctrica del PAZE40 | 288 |
| Figura 6.51 a) Ajuste de la conductividad. y b) Arcos de impedancia del PAZE40 | 289 |
| Figura 6.52 Ajustes de los arcos de Nyquist a 293, 313 y 333 K del PAZE40 | 289 |

| | |
|---|-----|
| Figura 6.53 a) ángulo de desfase φ y b) diagrama de Bode del PAZE40 | 290 |
| Figura 6.54 Mapa de Arrhenius relajación γ de los PECH y PAZE | 293 |
| Figura 6.55 Mapa de Arrhenius relajación α_{T_g} de los PECH y PAZE | 295 |
| Figura 6.56 Mapa de Arrhenius relajación $\alpha_{I_{50}}$ de los PECH y PAZE | 296 |
| Figura 6.57 Ajustes de VFTH de la relajación α_{T_g} y $\alpha_{I_{50}}$ para todos los cristales líquidos dendríticos | 300 |
| Figura 6.58 Mapa de Arrhenius relajación ρ de los PECH y PAZE | 303 |
| Figura 6.59 Mapa de Arrhenius relajación ρ_{II} del T-PECH60-O | 304 |
| Figura 6.60 Mapa de Arrhenius | 305 |
| Figura 6.61 Diagramas de Bode. (Izquierda) cristales líquidos de cadena dendrítica a 333 K (Derecha) simulaciones en MultiSIM | 307 |
| Figura 6.62 Membranas fabricadas que no se han podido caracterizar | 308 |
| Figura 6.63 Curvas de polarización y de potencia* | 309 |

CAPÍTULO 7 Membranas de SEBS-DVB irradiadas y sulfonadas

| | |
|---|-----|
| Figura 7.1 Estructura molecular del SEBS | 318 |
| Figura 7.2 Imagen 3D del espectro de relajaciones dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para el SEBS; a) sin Teflon® b) con Teflon®, c) sin Teflon® a bajas temperaturas y d) con Teflon® a altas temperaturas | 319 |
| Figura 7.3 Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas para el SEBS | 320 |
| Figura 7.4 Representación del modelo de Eyring del SEBS | 321 |
| Figura 7.5 Ajuste de la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH en la relajación α_{PS} del SEBS | 323 |
| Figura 7.6 Conductividad del SEBS | 324 |
| Figura 7.7 Arcos de impedancia (Nyquist) del SEBS | 325 |
| Figura 7.8 a) ángulo de desfase φ y b) diagrama de Bode del SEBS | 326 |
| Figura 7.9 Estructura molecular del SEBS 25DVB | 327 |

| | |
|--|-----|
| Figura 7.10 Imagen 3D del espectro de relajación es dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para: a) T-SEBS_25DVB b) T-SEBS_25DVB_15I y c) T-SEBS_25DVB_30I | 327 |
| Figura 7.11 Dependencia de la frecuencia a bajas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del T-SEBS_25DVB, T-SEBS_25DVB_15I y T-SEBS_25DVB_30I | 328 |
| Figura 7.12 Dependencia de la frecuencia a altas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del T-SEBS_25DVB, T-SEBS_25DVB_15I y T-SEBS_25DVB_30I | 329 |
| Figura 7.13 Curvas isócronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del T-SEBS_25DVB, T-SEBS_25DVB_15I y T-SEBS_25DVB_30I | 330 |
| Figura 7.14 Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas del T-SEBS_25DVB, T-SEBS_25DVB_15I y T-SEBS_25DVB_30I | 331 |
| Figura 7.15 Representación del modelo de Eyring del T-SEBS_25DVB, T-SEBS_25DVB_15I y T-SEBS_25DVB_30I | 332 |
| Figura 7.16 Ajuste de la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-SEBS_25DVB, T-SEBS_25DVB_15I y T-SEBS_25DVB_30I | 333 |
| Figura 7.17 Estructura molecular del SEBS 25DVB 15I y SULFONADO | 335 |
| Figura 7.18 Imagen 3D del espectro de relajación es dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para: a) T-SEBS_25DVB_15I b) T-SEBS_25DVB 15I 0.3M 2H y c) T-SEBS_25DVB_15I 0.5M 3H | 335 |
| Figura 7.19 Dependencia de la frecuencia a bajas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del T-SEBS_25DVB_15I, T-SEBS_25DVB_15I_03M-2H y T-SEBS_25DVB_15I_05M-3H | 336 |
| Figura 7.20 Dependencia de la frecuencia a altas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del T-SEBS_25DVB_15I, T-SEBS_25DVB_15I_03M-2H y T-SEBS_25DVB_15I_05M-3H | 337 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Figura 7.21 | Curvas isócronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del T-SEBS_25DVB_15I, T-SEBS_25DVB_15I_03M-2H y T-SEBS_25DVB_15I_05M-3H | 338 |
| Figura 7.22 | Mapa de Arrhenius a altas y bajas temperaturas del T-SEBS_25DVB_15I, T-SEBS_25DVB_15I_03M-2H y T-SEBS_25DVB_15I_05M-3H | 339 |
| Figura 7.23 | Representación del modelo de Eyring del T-SEBS_25DVB_15I, T-SEBS_25DVB_15I_03M-2H y T-SEBS_25DVB_15I_05M-3H. | 340 |
| Figura 7.24 | Ajuste de la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-SEBS_25DVB_15I, T-SEBS_25DVB_15I_03M-2H y T-SEBS_25DVB_15I_05M-3H | 341 |
| Figura 7.25 | Conductividad del SEBS_25DVB_15I, SEBS_25DVB_15I_03M-2H y SEBS_25DVB_15I_05M-3H | 343 |
| Figura 7.26 | Ajuste de la conductividad eléctrica a bajas frecuencias del SEBS_25DVB_15I, SEBS_25DVB_15I_03M-2H y SEBS_25DVB_15I_05M-3H | 343 |
| Figura 7.27 | a) ángulo de desfase ϕ y b) diagrama de Bode del SEBS_25DVB_15I, SEBS_25DVB_15I_03M-2H y SEBS_25DVB_15I_05M-3H | 345 |
| Figura 7.28 | a) Arcos de impedancia, b) diagrama de Bode y ángulo de desfase | 346 |
| Figura 7.29 | Estructura molecular del SEBS 25DVB 30I SULFONADO | 347 |
| Figura 7.30 | Imagen 3D del espectro de relajación es dieléctricas en términos del factor de pérdidas $\tan\delta$ para: a) T-SEBS_25DVB_30I, b) T-SEBS_25DVB_30I_03M-2H y c) T-SEBS_25DVB_30I_05M-3H | 347 |
| Figura 7.31 | Dependencia de la frecuencia a bajas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del T-SEBS_25DVB_30I, T-SEBS_25DVB_30I_03M-2H y T-SEBS_25DVB_30I_05M-3H | 348 |
| Figura 7.32 | Dependencia de la frecuencia a altas temperaturas en términos de a) Factor dieléctrico de almacenamiento (ϵ'), b) Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del T-SEBS_25DVB_30I, T-SEBS_25DVB_30I_03M-2H y T-SEBS_25DVB_30I_05M-3H | 349 |

| | |
|---|-----|
| Figura 7.33 Curvas isócronas en términos de a) la tangente dieléctrica de pérdidas $\tan\delta$, b) el Factor dieléctrico de pérdidas (ϵ'') y c) la parte imaginaria del Módulo (M'') del T-SEBS_25DVB_30I, T-SEBS_25DVB 30I_03M-2H y T-SEBS_25DVB 30I_05M-3H | 350 |
| Figura 7.34 Mapa de Arrhenius a altas temperaturas para T-SEBS_25DVB_30I, T-SEBS_25DVB 30I_03M-2H y T-SEBS_25DVB 30I_05M-3H | 351 |
| Figura 7.35 Representación del modelo de Eyring del T-SEBS_25DVB_30I, T-SEBS_25DVB 30I_03M-2H y T-SEBS_25DVB 30I_05M-3H | 352 |
| Figura 7.36 Ajuste de la ecuación de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-SEBS_25DVB_30I, T-SEBS_25DVB 30I_03M-2H y T-SEBS_25DVB 30I_05M-3H | 353 |
| Figura 7.37 Conductividad del SEBS_25DVB_30I, SEBS_25DVB 30I_03M-2H y SEBS_25DVB 30I_05M-3H | 355 |
| Figura 7.38 Ajuste de la conductividad eléctrica a bajas frecuencias del SEBS_25DVB_30I, SEBS_25DVB 30I_03M-2H y SEBS_25DVB 30I_05M-3H | 355 |
| Figura 7.39 a) ángulo de desfase ϕ y b) diagrama de Bode del SEBS_25DVB_30I, SEBS_25DVB 30I_03M-2H y SEBS_25DVB 30I_05M-3H | 357 |
| Figura 7.40 a) Arcos de impedancia, b) diagrama de Bode y ángulo de desfase del SEBS_25DVB 30I_03M-2H y SEBS_25DVB 30I_05M-3H | 358 |
| Figura 7.41 Mapa de Arrhenius completo de las membranas SEBS-DVB | 360 |
| Figura 7.42 Mapa de Arrhenius relajación β | 361 |
| Figura 7.43 Mapa de Arrhenius relajación α_{EB} | 363 |
| Figura 7.44 Mapa de Arrhenius relajación α_{PS} | 363 |
| Figura 7.45 Mapa de Arrhenius relajación ρ | 366 |
| Figura 7.46 Curvas isócronas en términos de conductividad de, SEBS_25DVB 15I_03M-2H, SEBS_25DVB 15I_05M-3H, SEBS_25DVB 30I_03M-2H y SEBS_25DVB 30I_05M-3H | 368 |
| Figura 7.47 Curvas isócronas en términos de conductividad a $1e3$ Hz de los SEBS_25DVB y mapa de Arrhenius de la conductividad eléctrica | 368 |
| Figura 7.48 Diagrama de Bode y ángulo de desfase (detalle del valor de R_0 a la derecha) | 369 |
| Figura 7.49 Comparativa de la conductividad protónica | 369 |

| | |
|---|-----|
| Figura 7.50 Curvas de polarización y potencia del SEBS_25DVB 15I_03M-2H, SEBS_25DVB 15I_05M-3H, SEBS_25DVB 30I_03M-2H y SEBS_25DVB 30I_05M-3H a 333 K | 370 |
| Figura 7.51 Curvas de polarización y potencia del SEBS_25DVB 15I_03M-2H, SEBS_25DVB 15I_05M-3H, SEBS_25DVB 30I_03M-2H y SEBS_25DVB 30I_05M-3H a 343 K | 371 |
| Figura 7.52 Curvas de potencia para todos los materiales a distintas temperaturas | 371 |

CAPÍTULO 8 Conclusiones y trabajo futuro

Índice de Tablas

CAPÍTULO 1 Antecedentes y Objetivos

| | |
|---|----|
| Tabla 1.1 Conductividad de las principales membranas comerciales de intercambio protónico | 13 |
|---|----|

CAPÍTULO 2 Fundamentos teóricos

| | |
|---|----|
| Tabla 2.1 Resumen de modelos empíricos y teóricos | 50 |
| Tabla 2.2 Resumen de los diferentes modelos en el dominio de la frecuencia | 59 |
| Tabla 2.3 Ejemplos de distintos materiales Conductores, semiconductores y aislantes y el valor de su conductividad a 298 K [35] | 61 |

CAPÍTULO 3 Metodología experimental

| | |
|--|----|
| Tabla 3.1 Datos obtenidos del equipo Novocontrol | 77 |
| Tabla 3.2 Propiedades del Teflon® | 84 |
| Tabla 3.3 Parámetros de HN del 1º proceso que aparece en el Teflon® | 88 |
| Tabla 3.4 Parámetros de HN del 2º proceso que aparece en el Teflon® | 89 |
| Tabla 3.5 Parámetros de HN del 3º proceso que aparece en el Teflon® | 89 |
| Tabla 3.6 Energía de activación del Teflon® | 91 |
| Tabla 3.7 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH Teflon® | 92 |
| Tabla 3.8 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad del Teflon® | 93 |

CAPÍTULO 4 Nafion®

| | |
|---|-----|
| Tabla 4.1 Parámetros de HN del 1º proceso que aparece en el T-Nafion-117® | 118 |
| Tabla 4.2 Parámetros de HN del 2º proceso que aparece en el T-Nafion-117® | 119 |
| Tabla 4.3 Parámetros de HN del 3º proceso que aparece en el T-Nafion-117® | 119 |
| Tabla 4.4 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del Nafion-117® | 121 |
| Tabla 4.5 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH T-Nafion-117® | 122 |
| Tabla 4.6 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad del Nafion-117® | 125 |
| Tabla 4.7 Parámetros de cálculo y resultados de la conductividad protónica del Nafion-117® | 128 |
| Tabla 4.8 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del T-Nafion-117® protonado | 135 |
| Tabla 4.9 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del TF-Nafion-117® protonado | 135 |
| Tabla 4.10 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH T - Nafion-117® protonado | 136 |
| Tabla 4.11 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH T-F-Nafion-117® protonado | 137 |
| Tabla 4.12 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad del Nafion-117® protonado | 139 |
| Tabla 4.13 Parámetros de cálculo y resultados de la conductividad protónica del Nafion-117® protonado | 142 |
| Tabla 4.14 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius de la relajación β_I | 145 |
| Tabla 4.15 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH de la relajación β_I | 146 |
| Tabla 4.16 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius de la relajación β_{II} | 147 |
| Tabla 4.17 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH de la relajación β_{II} | 148 |
| Tabla 4.18 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius de la relajación α | 149 |
| Tabla 4.19 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH de la relajación α | 149 |

| | | |
|------------|--|-----|
| Tabla 4.20 | Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius de la relajación ρ | 151 |
| Tabla 4.21 | Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad del Nafion® | 152 |
| Tabla 4.22 | Parámetros característicos del Nafion-117® | 153 |
| Tabla 4.23 | Resumen conductividad protónica del Nafion-117® | 153 |

CAPÍTULO 5 Homopolímeros y copolímeros cristal líquido de cadena lateral

| | | |
|------------|---|-----|
| Tabla 5.1 | Datos calorimétricos de los polímeros estudiados | 164 |
| Tabla 5.2 | Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el polímero T-6-MeOAzB | 170 |
| Tabla 5.3 | Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el polímero 6-MeOAzB | 170 |
| Tabla 5.4 | Parámetros de VFTH para el T-6MeOAzB | 172 |
| Tabla 5.5 | Parámetros de VFTH para el 6MeOAzB | 172 |
| Tabla 5.6 | Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad, calculada a la frecuencia más baja del 6-MeOAzB | 174 |
| Tabla 5.7 | Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el polímero T-10-MeOAzB | 181 |
| Tabla 5.8 | Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el polímero 10-MeOAzB | 181 |
| Tabla 5.9 | Parámetros de VFTH para el T-10MeOAzB | 183 |
| Tabla 5.10 | Parámetros de VFTH para el 10MeOAzB | 183 |
| Tabla 5.11 | Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad, calculada a la frecuencia más baja | 185 |
| Tabla 5.12 | Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el polímero T- PAMPS | 191 |
| Tabla 5.13 | Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el polímero PAMPS | 191 |
| Tabla 5.14 | Parámetros de VFTH para el T-PAMPS | 193 |

| | | |
|------------|--|-----|
| Tabla 5.15 | Parámetros de VFTH para el PAMPS | 193 |
| Tabla 5.16 | Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad, calculada a la frecuencia más baja del PAMPS | 195 |
| Tabla 5.17 | Parámetros de cálculo y resultados de la conductividad protónica | 197 |
| Tabla 5.18 | Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el polímero T-6MeOAzB/AMPS 33/67 | 202 |
| Tabla 5.19 | Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el polímero 6MeOAzB/AMPS 33/67 | 202 |
| Tabla 5.20 | Parámetros de VFTH para el T-6MeOAzB/AMPS 33/67 | 204 |
| Tabla 5.21 | Parámetros de VFTH para el 6MeOAzB/AMPS 33/67 | 204 |
| Tabla 5.22 | Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad, calculada a la frecuencia más baja del 6MeOAzB/AMPS 33/67 | 206 |
| Tabla 5.23 | Parámetros de cálculo y resultados de la conductividad protónica | 209 |
| Tabla 5.24 | Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el polímero T-10MeOAzB/AMPS 45/55 | 215 |
| Tabla 5.25 | Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el polímero 10MeOAzB/AMPS 45/55 | 215 |
| Tabla 5.26 | Parámetros de VFTH para el T-10MeOAzB/AMPS 45/55 | 217 |
| Tabla 5.27 | Parámetros de VFTH para el 10MeOAzB/AMPS 45/55 | 217 |
| Tabla 5.28 | Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad, calculada a la frecuencia más baja para el 10MeOAzB/AMPS 45/55 | 219 |
| Tabla 5.29 | Resumen resultados de calorimetría DSC de los homopolímeros y copolímeros cristal líquido de cadena lateral | 222 |
| Tabla 5.30 | Energías de activación calculas para la relajación γ | 223 |
| Tabla 5.31 | Energías de activación calculas para la relajación β_I de todos los materiales | 226 |
| Tabla 5.32 | Energías de activación calculas para la relajación β_{II} de todos los materiales | 226 |
| Tabla 5.33 | Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH de β_{II} * | 228 |
| Tabla 5.34 | Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH de α | 230 |

| | |
|---|-----|
| Tabla 5.35 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad, calculada a la frecuencia más baja | 231 |
| Tabla 5.36 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH de ρ | 232 |
| Tabla 5.37 Energías de activación de la conductividad eléctrica | 233 |

CAPÍTULO 6 Polímeros cristal líquido de cadena lateral dendrítica

| | |
|---|-----|
| Tabla 6.1 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el copolímero T-PECH60 | 249 |
| Tabla 6.2 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el copolímero PECH60 | 249 |
| Tabla 6.3 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el copolímero T-PECH60-O | 250 |
| Tabla 6.4 Parámetros de VFTH del PECH60 para la relajación α_{Tg} | 251 |
| Tabla 6.5 Parámetros de VFTH del PECH60 en la relajación α_{iso} | 252 |
| Tabla 6.6 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad del PECH60 | 253 |
| Tabla 6.7 Valores obtenidos en los ajustes para el PECH60 | 254 |
| Tabla 6.8 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el copolímero T-PECH48 | 261 |
| Tabla 6.9 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el copolímero PECH48 | 261 |
| Tabla 6.10 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el copolímero T-PECH48-O | 261 |
| Tabla 6.11 Parámetros de VFTH del PECH48 para la relajación α_{Tg} | 262 |
| Tabla 6.12 Parámetros de VFTH del PECH48 en la relajación α_{iso} | 263 |
| Tabla 6.13 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad del PECH 48 | 265 |
| Tabla 6.14 Valores obtenidos en los ajustes para el PECH48 | 266 |

| | | |
|------------|---|-----|
| Tabla 6.15 | Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del polímero T-PAZE100 | 273 |
| Tabla 6.16 | Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del polímero PAZE100 | 273 |
| Tabla 6.17 | Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del polímero T-PAZE100-O | 273 |
| Tabla 6.18 | Parámetros de VFTH del PAZE100 para la relajación α_{Tg} | 274 |
| Tabla 6.19 | Parámetros de VFTH del PAZE100 para la relajación α_{iso} | 275 |
| Tabla 6.20 | Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad del PAZE100 | 277 |
| Tabla 6.21 | Valores obtenidos en los ajustes para el PAZE100 | 278 |
| Tabla 6.22 | Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del copolímero T-PAZE40 | 285 |
| Tabla 6.23 | Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del copolímero PAZE40 | 285 |
| Tabla 6.24 | Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del copolímero T-PAZE40-O | 285 |
| Tabla 6.25 | Parámetros de VFTH del PAZE40 para la relajación α_{Tg} | 286 |
| Tabla 6.26 | Parámetros de VFTH del PAZE40 para la relajación α_{iso} | 287 |
| Tabla 6.27 | Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad del PAZE40 | 288 |
| Tabla 6.28 | Valores obtenidos en los ajustes para el PAZE40 | 290 |
| Tabla 6.29 | Transiciones observadas mediante DMTA, DSC y RMN en estado sólido | 291 |
| Tabla 6.30 | Energías de activación calculas para la relajación γ de los PECH y PAZE | 294 |
| Tabla 6.31 | Energías de activación calculas para la relajación α_{Tg} de los PECH y PAZE | 297 |
| Tabla 6.32 | Energías de activación calculas para la relajación α_{iso} de los PECH y PAZE | 297 |
| Tabla 6.33 | Comparación entre transiciones observadas mediante DMTA, DSC, RMN y DETA en estado sólido | 298 |

| | | |
|------------|--|-----|
| Tabla 6.34 | Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse de la relajación α_{Tg} de los PECH y PAZE | 301 |
| Tabla 6.35 | Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse de la relajación α_{Iso} de los PECH y PAZE | 302 |
| Tabla 6.36 | Energías de activación calculas para la relajación ρ de los PECH y PAZE | 304 |
| Tabla 6.37 | Energías de activación calculas para la relajación ρ_{II} del T-PECH60-O | 305 |
| Tabla 6.38 | Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad de los PECH y PAZE | 305 |

CAPÍTULO 7 Membranas de SEBS-DVB irradiadas y sulfonadas

| | | |
|------------|--|-----|
| Tabla 7.1 | Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el copolímero SEBS | 322 |
| Tabla 7.2 | Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el copolímero T-SEBS | 322 |
| Tabla 7.3 | Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el copolímero SEBS_LowT | 322 |
| Tabla 7.4 | Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius en el copolímero T-SEBS_HighT | 322 |
| Tabla 7.5 | Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del SEBS | 323 |
| Tabla 7.6 | Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-SEBS | 323 |
| Tabla 7.7 | Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-SEBS_HighT y LowT | 324 |
| Tabla 7.8 | Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad | 325 |
| Tabla 7.9 | Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del polímero T-SEBS_25DVB | 332 |
| Tabla 7.10 | Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del polímero T-SEBS_25DVB_15I | 332 |
| Tabla 7.11 | Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del polímero T-SEBS_25DVB_30I | 333 |

| | |
|--|-----|
| Tabla 7.12 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH T-SEBS-25DVB | 334 |
| Tabla 7.13 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-SEBS_25DVB_15I | 334 |
| Tabla 7.14 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-SEBS_25DVB_30I | 334 |
| Tabla 7.15 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del polímero T-SEBS_25DVB_15I | 340 |
| Tabla 7.16 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del polímero T-SEBS_25DVB_15I_03M-2H | 340 |
| Tabla 7.17 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del polímero T-SEBS_25DVB_15I_05M-3H | 341 |
| Tabla 7.18 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-SEBS-25DVB_15I | 342 |
| Tabla 7.19 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-SEBS_25DVB_15I_03M-2H | 342 |
| Tabla 7.20 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-SEBS_25DVB_15I_05M-3H | 342 |
| Tabla 7.21 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad eléctrica | 344 |
| Tabla 7.22 Conductividad protonica | 346 |
| Tabla 7.23 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del polímero T-SEBS_25DVB_30I | 352 |
| Tabla 7.24 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del polímero T-SEBS_25DVB_30I_03M-2H | 352 |
| Tabla 7.25 Parámetros de ajuste para la ecuación de Arrhenius del polímero T-SEBS_25DVB_30I_05M-3H | 353 |
| Tabla 7.26 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH SEBS-25DVB_30I | 354 |
| Tabla 7.27 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-SEBS_25DVB_30I_03M-2H | 354 |
| Tabla 7.28 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse VFTH del T-SEBS_25DVB_30I_05M-3H | 354 |

| | |
|---|-----|
| Tabla 7.29 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la conductividad eléctrica | 356 |
| Tabla 7.30 Conductividad protónica | 358 |
| Tabla 7.31 Valores de la transición vítrea de los bloques de poli (etileno-butileno) (PEB) y bloques de poliestireno (PS) medidos por DSC [1] | 359 |
| Tabla 7.32 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la relajación β | 361 |
| Tabla 7.33 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse para la relajación α_{EB} | 364 |
| Tabla 7.34 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse para la relajación α_{PS} | 365 |
| Tabla 7.35 Parámetros de ajuste de la ecuación de Arrhenius para la relajación ρ de las membranas SEBS-DVB | 367 |
| Tabla 7.36 Parámetros de Vogel-Fulcher-Tammann-Hesse para la relajación ρ | 367 |
| Tabla 7.37 Energías de activación de la conductividad eléctrica | 368 |
| Tabla 7.38 Valores de la conductividad protónica calculada | 369 |
| Tabla 7.39 Valores característicos de la medida en pila a 333 K | 372 |
| Tabla 7.40 Valores característicos de la medida en pila a 343 K | 372 |

CAPÍTULO 8 Conclusiones y trabajo futuro

