

Polímeros inteligentes: Diseño y Estrategias

Smart Polymers: Design and Strategies

Dra. Catalina Haro-Pérez

Dr. Eduardo Basurto

Mtro. Carlos A. Vargas

Dr. Gerardo Odriozola

Area de Física de Procesos Irreversibles.

División de Ciencias Básicas e Ingeniería,

Universidad Autónoma Metropolitana - Azcapotzalco

Resumen:

En este artículo de divulgación se pretende resumir de forma asequible la información bibliográfica existente y referente a los polímeros inteligentes y sus últimos avances. Se abarca desde polímeros emisores de luz hasta aquellos sensibles a su entorno, pasando por polímeros autorreparables.

Palabras clave: polímeros, polímeros inteligentes, materiales inteligentes.

Abstract:

This review pretends to affordably summarize the existing bibliography on smart polymers and give a glance at the last advances. We cover from light emitting polymers to responsive ones, passing through self-healing polymers.

Keywords: polymers, smart polymers, smart materials.

1. Introducción: la definición e Wikipedia de un concepto complicado

Los polímeros inteligentes (del inglés, *smart polymers*) pertenecen a la familia de los materiales que llevan el mismo calificativo, materiales inteligentes. Y el lector podría preguntarse: ¿De verdad?, ¿un material puede ser inteligente? La respuesta es un rotundo no. Digamos que es una licencia literaria (por no decir exageración o mentira) que se tomó algún grupo de investigadores que, como tantas otras cosas, terminó por contagiarse a otros y, al final, con el tiempo, muchos o casi todos terminaron por aceptar¹. El diccionario de la lengua española de la RAE (Real Academia Española) define a la inteligencia

como *la capacidad de entender o comprender, la capacidad de resolver problemas, la habilidad y destreza ganadas con la experiencia*, entre otras acepciones donde se da a entender que se trata de una capacidad humana, o al menos de algún tipo de vida, y si quisiéramos forzar un poco las cosas, de una máquina. Algo similar ocurre en inglés, donde *smart* se define como *having or showing a quick-witted intelligence*, que se podría traducir como algo más que ser inteligente, ... ser listo (ver Figura 1).



Figura 1. Conversación casual entre dos materiales inteligentes.

Ante semejante respuesta, el lector podría preguntar – ¿Por qué exageran los investigadores? y ¿a qué se refieren con material inteligente? – Respondamos a la segunda y dejemos de lado a la primera por complicada. Según Wikipedia se consideran inteligentes los materiales que son capaces de cambiar alguna o varias de sus propiedades de forma significativa y controlada como respuesta a algún estímulo de su entorno. Los estímulos del entorno pueden ser de diferente tipo y estilo, como la presencia o ausencia de luz, cambios en la

¹ Los científicos no son tan diferentes al resto de los humanos incluyendo a matemáticos y físicos teóricos (lo que ya es mucho decir).

humedad, de temperatura, pH, presencia de algún compuesto químico, o exposición al estrés mecánico. Esta definición podría no dejar satisfecho al lector, que podría continuar con argumentos como: – ¿y eso qué?, la interacción con el entorno siempre puede cambiar una propiedad de lo que se esté estudiando. Por ejemplo, el impulso de la fuerza neta externa es igual al cambio de la cantidad de momento lineal de mi sistema. ¿Quiere decir esto que cualquier sistema con masa es inteligente? – No, ... bueno, se supone que estamos excluyendo la respuesta del sistema como un todo a una fuerza externa. Los cambios de posición o velocidad del centro de masa del sistema no cuentan. Por ejemplo, un material inteligente podría ser un sensor de la presencia de un compuesto químico, o un material que muestre una modificación en su estructura molecular debido a un cambio de temperatura. Pero el lector también podría argüir: – sigo sin verlo claro, si la temperatura de los alrededores se incrementa, el volumen del gas ideal contenido en un recipiente que se encuentra en equilibrio térmico aumenta. De hecho, un gas cercano a la idealidad puede usarse como termómetro a presión o volumen constante, y la llamada escala del gas ideal es equivalente a la escala de temperatura absoluta. ¿Quiere decir esto que un gas ideal es un material inteligente? – ¡Otra vez, no! El gas ideal, o cualquier gas real cercano a la condición ideal (a baja presión), no se considera inteligente. De hecho, se trata del modelo más simple que existe para describir a un material (en este caso a un gas). Ahora, estrictamente, tienes razón; difícilmente un material no responde para nada a cambios del entorno. Quizás la cla-

ve de la definición que nos da Wikipedia² se encuentra en de *forma significativa y controlada* (aunque el gas ideal cambia significativamente su volumen con la presión a temperatura constante y también se puede controlar) o quizás la definición de material inteligente debiera incluir algo como de *forma anómala* (aunque habría que dejar claro a qué nos referimos con esto). Es que, sin ver unos ejemplos concretos, la definición queda muy en el aire; y, la verdad, hay que aceptar que tal como se presenta puede parecer un poco turbia. Al final, quizás nos habría convenido más el haber intentado responder a la primera pregunta.

Pero volviendo al tema que nos concierne, los ejemplos típicos de materiales considerados inteligentes incluyen a los piezoeléctricos (sólidos que producen electricidad al ser sometidos a estrés y son utilizados para controlar el movimiento de máquinas que requieren de mucha precisión), materiales que presentan memoria de forma (pueden recobrar su forma original después de ser sometidos a estrés o cambios de temperatura), materiales que convierten la luz en electricidad (con aplicación en paneles solares y optoelectrónica en general), materiales cromogénicos (aquellos que cambian su color como respuesta a un estímulo externo), fotomecánicos (cambio de forma por exposición a la luz), termoelectricos (generan electricidad como respuesta a un gradiente de temperatura) y nuestros polímeros inteligentes, entre varios otros.

2. Polímeros inteligentes

Efectivamente, hay materiales poliméricos que se consideran inteligentes, y no

² A Wikipedia la hacemos todos. Aquí estamos argumentando en contra de esta definición en particular, pero nada nos detiene de sugerir cambios para, a través del debate, intentar mejorarla.

son pocos. Para comenzar, habrá que introducir primero a los polímeros. La palabra polímero deriva del griego y resulta de la conjunción de *polus* (muchos) y *meros* (partes). La idea es que su estructura química se enlaza a muchas unidades que pueden ser idénticas, en caso de los llamados homopolímeros, o diferentes, los copolímeros. La naturaleza ha inventado estas muy largas cadenas moleculares mucho antes de que nosotros fuésemos conscientes de su existencia (de hecho, desde mucho antes de que existiéramos). Algunos polímeros naturales como el ADN (ácido desoxirribonucleico), el ARN (ácido ribonucleico), y las proteínas son, de hecho, la base de la vida. Sin embargo, cuando uno habla de materiales poliméricos se tiende a pensar en materiales sintetizados por nosotros, los humanos. Posiblemente esto tenga que ver con el hecho de que los polímeros sintéticos son relativamente nuevos. Fue en 1920 cuando Staudinger publicó su artículo *Über Polymerisation* [Staudinger, 1920] sobre la polimerización, por el que recibió su premio Nobel en 1953, detonando el uso de los polímeros sintéticos en nuestra vida diaria. Desde su invención, nos hemos vuelto totalmente dependientes de éstos. Hoy los plásticos, las gomas, y las fibras sintéticas de todo tipo y estilo son parte de nuestro día a día. La humanidad hizo uso de los polímeros naturales desde que tenemos memoria. El humano que le haya quitado la piel a un animal para hacerse un abrigo, o quien haya trenzado juncos para hacer una cuerda podría haber sido el primero. Luego habríamos aprendido a utilizar la lana, el algodón y el lino para hacer prendas y otras cosas. La celulosa (un polímero de origen vegetal) jugó un papel crucial en la industria del papel desde sus orígenes, y los Olmecas, Mayas y Aztecas hicieron uso del caucho natural para hacer pelotas

y tejidos impermeables. La primera manipulación química de los polímeros llegó con la patente de Goodyear en 1839, que convertiría a un material plástico (el caucho natural) en goma. Como el lector bien sabrá, la respuesta a un esfuerzo de tensión brindada por un plástico y una goma difieren significativamente, uno se deforma permanentemente, y el otro regresa a su estado original una vez que el esfuerzo desaparece. Esto se debe a que las cadenas poliméricas del caucho natural se entrecruzan (se enlazan covalentemente) durante el proceso de vulcanización, lo que le confiere memoria de forma al material. La vulcanización expandió inmensamente el número de aplicaciones del caucho natural, siendo la fabricación de suelas de zapatos y las llantas de automóviles algunos de sus éxitos más icónicos. Otro punto de inflexión ocurrió con la invención del Nylon y su uso en la industria textil. Por último, el desarrollo y el aún mayor número de aplicaciones de los polímeros sintéticos revolucionaron nuestro estilo de vida. Desde las bolsas de supermercado, los popotes, y las botellas de PVC (policloruro de vinilo) y de PET, (poli tereftalato de etileno) que se acumulan en los océanos conformando el 80% de su contaminación, pasando por ropa deportiva, y terminando con las piezas del teclado con los que transferimos esta información, fueron sintetizadas por los humanos a partir de monómeros.

Ahora, el mismo lector del apartado anterior bien podría señalar que si son tan utilizados y omnipresentes, – ¿qué hace ahora la diferencia con esto de su supuesta inteligencia? – ¡Aaah!, ésta es justo la pregunta que intentamos responder aquí. Ocurre que tradicionalmente se los ha diseñado para que presenten ciertas propiedades estáticas, digamos, y ahora se pretende que respondan, que cambien, que

se adapten, y que hagan cosas diferentes a lo que ya nos tienen acostumbrados (y nos tienen acostumbrados a mucho). Por ejemplo, se pretende que se reparen solos luego de haber sufrido un desgarro, que cambien de forma dependiendo de las necesidades, que cambien sus propiedades químicas, que transformen luz en energía eléctrica, que transformen energía eléctrica en luz, que cambien de color dependiendo de lo que convenga, e incluso de que sean capaces de atravesar laberintos [Zhao, 2022]. Se pretende que, ... bueno, ¡que sean listos! Si se lograran semejantes cosas, entonces el número de posibilidades divergiría. Se trata de un cambio de paradigma en la forma de pensar de quienes los diseñan, es ... es lo que suele ocurrir antes de una revolución tecnológica. Veamos algunos ejemplos.

2.1 Polímeros emisores de luz

Desde no hace mucho a la fecha, los dispositivos que se utilizan para interactuar visualmente con un equipo de computación (monitores), los televisores, y los osciloscopios (un equipo que era indispensable en un laboratorio de física respetable) se han transformado. Hace unos 50 años era muy popular una tecnología llamada de rayos catódicos, donde un haz de electrones recorría una pantalla que contiene fósforo (que emite luz cuando los electrones chocan con ella) y plomo (para bloquear la radiación X, que también se genera en estas colisiones). Esta tecnología, que inventó Sir William Crookes mucho antes, por allá

del 1878, hizo posible que varias generaciones disfrutáramos del contenido de los canales públicos y privados que acompañaron a su invención. Hoy se encuentra en desuso y fue sustituida por las pantallas de plasma (un cuarto estado de la materia que constituye a la mayor parte de la masa ordinaria del universo [Chu, 2013]), los cristales líquidos (otro estado no clásico de la materia con características de sólido y líquido al mismo tiempo [Gray, 1962]), y los LED [Biard, 1962] (del inglés, *light emitting diodes*). La primera tecnología, los rayos catódicos, duró más de un siglo en ser sustituida por una segunda, el plasma, que luego fue sustituida rápidamente por la de los cristales líquidos y los LED. De hecho, hoy ya no se fabrican pantallas de plasma (cuando fueron muy populares a principios del presente siglo) dado que las de cristal líquido y las de LED las superan en casi todos los aspectos tanto técnicos como económicos. Hoy existen varias tecnologías que compiten por ser la siguiente y entre éstas se encuentran aquellas basadas en los polímeros emisores de luz (PLED) [Gustafsson, 1992] (ver Figura 2).

Los LED son semiconductores que emiten luz cuando se hace pasar corriente eléctrica a través de ellos, mediante un proceso llamado electroluminiscencia. Los electrones en el semiconductor se combinan con los llamados huecos (lugares con deficiencia en electrones) emitiendo radiación electromagnética de una longitud de onda particular en el proceso, que puede



Figura 2. Evolución de la televisión (shutterstock.com). La imagen situada más a la derecha de la figura muestra la televisión del futuro predicha por la inteligencia artificial (dream.ai by wombo).

ser infrarroja, visible, o ultravioleta. Los primeros LED fueron de baja intensidad y se han utilizado como indicadores en circuitos eléctricos. Los LED son esas luces pequeñas y generalmente rojas que suelen estar en el panel frontal de la tele (u otro equipo electrónico) y que se utilizan para indicar que está encendida. Dado que estos dispositivos producen luz de una longitud de onda específica, fue todo un reto conseguir luz blanca (luz que contiene todo el espectro visible) y, más aun, hacer que tuviera la intensidad necesaria para sustituir otros tipos de iluminación [Dutta, 2018]. Esto se logró con una combinación de emisión de generación de alta intensidad y fluorescencia lograda con el uso de varios tipos diferentes de fósforo. Hoy, los LED han remplazado a los bulbos incandescentes dada su mucho mayor eficiencia (mayor cantidad de lumen/W) y menor costo. Además, se ha visto que la iluminación LED no está restringida a materiales inorgánicos, sino que también varias moléculas orgánicas pueden emitir luz. A los LED que hacen uso de un emisor orgánico se les conoce como OLED, y ya son varios los dispositivos que los usan (monitores, pantallas de celulares, y también televisores de muchas pulgadas de longitud diagonal de la pantalla). El material orgánico puede tratarse de pequeñas moléculas arregladas de forma cristalina o, adivinen qué, polímeros orgánicos (PLED).

Los PLED pueden ser homopolímeros o no, pero tienen en común que sus unidades monoméricas suelen ser relativamente complejas y formadas por varias estructuras aromáticas. Se fabrican depositando una capa muy delgada del polímero sobre un ánodo transparente y colocando un cátodo metálico en contacto por el otro lado,

haciendo que el material polimérico se encuentre en medio. Se trata de una tecnología con el potencial de ser más económica que la de los LED tradicionales, dado que su producción no involucra el uso de altos vacíos (para evitar impurezas) y su deposición se puede realizar usando técnicas de impresión bien desarrolladas. Otra de las ventajas es que permite hacer flexibles e incluso transparentes a las pantallas. Esto podría, llevando las cosas al extremo de la imaginación (o quizás no tanto), hacernos ver cosas que no están ahí, o hacer que no viéramos cosas que realmente sí están. Uno podría vestirse con ropa emisora de luz que justo emitiera hacia delante la luz que llega a nuestras espaldas, y hacia nuestra espalda la luz que nos llega desde en frente. Si alguien nos viese de frente o de espalda, vería llegar justo los fotones que habría visto si no estuviéramos ahí (ser invisibles). También podríamos hacer que nuestras ventanas mostraran actividad y movimiento en una casa vacía. De hecho, podríamos ... bueno, podríamos hacer de todo un poco³.

La mayor dificultad de esta tecnología se encuentra en lo que se conoce como corrimiento del color que aparece como consecuencia de los diferentes tiempos de degradación de los polímeros. Resulta que aquellos que son capaces de emitir tonos de azul se degradan antes que los que iluminan en la región roja y verde del espectro visible. Esto hace que las pantallas pierdan los azules con el tiempo y, por consiguiente, iluminen de forma más cálida conforme pasa el tiempo, como cuando se enciende la *luz nocturna* de la pantalla de la *laptop* que, dicen, cuida nuestra vista.

2.2 Polímeros fotovoltaicos

Para evitar el corrimiento del color, se trata

³ Sería el fin de la magia, porque cuando todos seamos magos ... nadie lo será.

de ir a la inversa: generar energía eléctrica (corriente continua) a partir de radiación electromagnética utilizando materiales poliméricos [Ameri, 2009]. Dependiendo del sistema, se puede convertir luz del espectro infrarrojo, ultravioleta, o visible, en corriente continua, utilizando celdas basadas en polímeros. Los polímeros empleados tienen en común estructuras que poseen varios enlaces conjugados, donde los átomos forman enlaces covalentes simples y dobles de forma alternada (estructuras resonantes). Los orbitales p dirigidos perpendicularmente a los enlaces covalentes dan lugar a los llamados enlaces tipo pi, orbital ocupado de mayor energía, y su correspondiente orbital antienlace π^* , orbital desocupado de menor energía. Así, la diferencia de energía entre estos orbitales se asemeja a la banda prohibida energética de un semiconductor inorgánico convencional. Una vez que se absorbe un fotón, se genera un estado excitado localizado en la región molecular donde se ha producido la absorción. Este estado tiene acoplados electrostáticamente al electrón excitado y al hueco generado, que pueden recombinarse. Para separarlos, evitar el decaimiento del estado excitado, transportarlos a los electrodos y estos fuera de la celda para realizar trabajo y regresar por su lado opuesto, es necesario otro tipo de material que sea capaz de aceptar electrones. Este material puede ser, por ejemplo, un fullereno, que se torna en un radical aniónico cada vez que acepta un electrón [Nelson, 2011]. Estos aniones luego transfieren su carga al cátodo, mientras que los huecos se dirigen al ánodo.

2.3 Polímeros cromogénicos

El cromismo⁴, un proceso por el cual se

induce un cambio reversible en el color de un compuesto, se encuentra vinculado a un cambio en los estados electrónicos de un material, generalmente asociado a enlaces pi o d [Ferrara, 2014]. Entonces, el ambiente debe estimular estos cambios en la densidad electrónica de la sustancia en cuestión. Se conocen muchas sustancias cromogénicas naturales y también se han sintetizado otras. El cromismo puede clasificarse de acuerdo con el estímulo que lo genera, puede ser térmico (dando lugar al termocromismo), lumínico (fotocromismo), eléctrico (electrocromismo), o provocado por el solvente (solvatocromismo). Hace unos años se pusieron de moda unas playeras que cambian de color con la temperatura. Hoy hay otras que cambian de color con la exposición al sol. Los colorantes utilizados sufren justamente de termocromismo y fotocromismo, respectivamente. Si a ese tipo de colorantes los pudiésemos polimerizar⁵ sin perder este efecto, entonces tendríamos polímeros termocrómicos y fotocromáticos que, a diferencia del colorante, serían moléculas extremadamente grandes con todas las propiedades mecánicas que esto conlleva.

2.4 Polímeros capaces de repararse por sí mismos

Deje el lector que les llamemos autocurables⁶ aunque no exista la palabra. Los investigadores se refieren a este tipo de materiales cuando presentan la capacidad de autorreparar algún daño sin la intervención humana [Ghosh, 2008]. En general, los materiales, incluidos los plásticos y las gomas, se degradan con el tiempo debido a lo que se conoce como fatiga y desgaste.

⁴ Nos inventamos esta palabra como traducción del inglés *chromism*, que sí existe (a veces es cómodo hacer estas barbaridades, lo sentimos). El término cromogénico sí existe, y quiere decir que *origina color*.

⁵ No es posible polimerizar monómeros covalentemente sin cambiar su estructura química.

⁶ Otra palabra inventada. Es que es muy engorroso repetir *capaces de repararse por sí mismos* una y otra vez.

También se pueden degradar por su exposición al ambiente (oxidación), o por sufrir algún accidente o mal uso. La aparición de fracturas microscópicas puede alterar de forma importante sus propiedades mecánicas, eléctricas, o acústicas, y la propagación de las fracturas termina con la ruptura del material. Estas microfracturas son el resultado de rupturas de enlaces localizados en la misma área. Dado que las microfracturas son difíciles de detectar, muchas veces el material falla sin previo aviso y esto puede, en algunos casos, producir daños materiales o humanos. Los materiales autocurables pueden reparar sus microfracturas e incluso las fracturas más grandes y así evitar que éstas se multipliquen para producir fallas. Existen dos estrategias para lograr el autocurado de los materiales poliméricos: la intrínseca y la extrínseca [Yang, 2013; Mahajan, 2019]. La primera se basa en la reversibilidad de los enlaces que conforman a los polímeros. Aquí la idea es que bajo ciertas condiciones de estrés o temperatura los enlaces se rompen, pero estos se vuelven a formar en condiciones de temperatura o niveles de estrés menores. En este caso, los monómeros que dan lugar a los polímeros son capaces de repolimerizarse. La estrategia extrínseca separa al material polimérico del agente químico que repara el daño, el cual se confina en microcápsulas o en canales capilares que pueden o no formar una red interconectada, para ser liberado por la misma acción mecánica que produce el desgarre.

Veamos algunos ejemplos de los que siguen la primera estrategia. Para ello es necesario tener presente el tipo de ruptura que se pretende restablecer. La ruptura de los enlaces covalentes puede ser homolítica (cada átomo del enlace roto se lleva un electrón de forma simétrica) o heterolítica (uno se lleva un electrón y el otro no, rompiendo la simetría). Para los polímeros generados a partir de la reacción de Diels-Alder (premios Nobel de Química 1950), la ruptura se suele dar a través de un mecanismo tipo Diels-Alder de regreso, lo que le da un carácter reversible (ver Figura 3). Otro posible tipo de ruptura se da en los llamados polímeros supramoleculares, donde los monómeros interactúan formando enlaces no covalentes. Aquí, los monómeros pueden interactuar a través de puentes de hidrógeno, coordinación metálica, o simplemente a través de fuerzas de van der Waals. Todos estos tipos de enlace supramoleculares son reversibles. Los polímeros Diels-Alder son un ejemplo de polímeros covalentemente enlazados que pueden autocurarse mediante un proceso reversible. Así, el estrés o el calor pueden generar rupturas Diels-Alder, y el enlace se puede volver a formar (no necesariamente el mismo, puede y suele ser entre otros monómeros) a bajas temperaturas, en las mismas condiciones en las cuales se forma el polímero original (mediante la generación de enlaces Diels-Alder). La reacción reversible de Diels-Alder también se utiliza para unir cadenas independientes de polímeros a través de enlaces entrecruzantes reversibles. Así, a baja temperatura se obtiene una red polimérica entrecruzada que se rompe a alta temperatura, aunque no se rompan las cadenas individuales. La misma reacción permite la copolimerización de monómeros multifuncionales (esto es que pueden producir la reacción Diels-Alder por varios sitios a

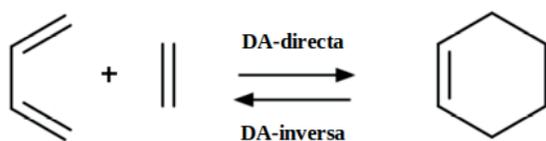


Figura 3. Ejemplo simple de la reacción de Diels-Alder directa e inversa.

la vez), que dan lugar a materiales que se regeneran a baja temperatura y se rompen a temperaturas elevadas (unos 120 °C). Además de la reacción de Diels-Alder, también es posible sacar provecho de otros tipos de reacciones reversibles como la de oxido-reducción, para generar enlaces covalentes que presenten reversibilidad ante cambios en las condiciones del medio. Por ejemplo, es posible emplear la reacción de oxidación de tioles para entrecruzar a dos cadenas de polímero por sus grupos laterales [Saegusa, 1993]. Este enlace se rompe en un medio reductor y se vuelve a generar bajo condiciones oxidantes. Otra posibilidad es sacar provecho de la reacción de metátesis (transposición) que tiene lugar entre disulfuros aromáticos a temperatura ambiente. Los polímeros suaves compuestos de urea y uretano son capaces de utilizar esta reacción y autorrepararse, incluso luego de haber sido cortados a la mitad [Ying, 2014].

La estrategia extrínseca intenta emular a la naturaleza. Cuando nosotros vamos, ella ha ido y vuelto muchas, muchas veces⁷. Los seres vivos son capaces de curarse de forma muy eficiente (algunos mejor que otros, siendo el ajolote uno de los mejores maestros [Aguilar-López, 2013]). En particular, los humanos, cuanto más jóvenes somos mejor nos autorreparamos. Esta habilidad la vamos perdiendo con el tiempo y hay mucha investigación entorno a qué hacer para que no ocurra, o que ocurra más lentamente (el premio Nobel de Medicina 2012 tiene que ver con esto). Los tejidos se autorreparan, pero no lo hacen sin dejar rastro y quedan cicatrices [Nguyen, 2009]. Las cicatrices difieren del tejido original, tienen otras propiedades. Tanto en plantas como animales, primero

ocurre un proceso rápido de cicatrización, el cual previene la pérdida de fluidos y la exposición a patógenos, y luego le sigue un proceso más lento de cura. El proceso completo restaura parcialmente las propiedades originales del tejido.

En los polímeros autocurables que siguen la estrategia extrínseca [White, 2001], dada la eventualidad de un daño, primero ocurre un proceso de activación donde algunas de las microcápsulas se rompen para verter su contenido. El segundo proceso es justamente la transferencia de moléculas al lugar del daño desde las microcápsulas rotas, y el tercero es la reparación química. Este último proceso involucra la transferencia electrónica de unos orbitales moleculares a otros para el establecimiento de nuevos enlaces. Esto último puede ocurrir mediante la polimerización (el mismo proceso por el cual se genera el polímero original), pero también puede ser a través del entrecruzamiento (esto ocurre entre los lados de dos cadenas y no en sus extremos), o simplemente por estimular el enredo físico (aquí no hay reacción química, no hay formación de enlaces nuevos). Los materiales autocurables extrínsecos pueden lograr eficiencias de curado del 100%, incluso cuando ocurren daños importantes [White, 2001].

Las microcápsulas contienen al monómero y, generalmente, la matriz del polímero al catalizador que hace posible la polimerización a temperatura ambiente. Catalizador y monómero no pueden ir juntos, por obvias razones. El diseño de las cápsulas debe garantizar que se libere el material ante la ruptura, pero no ante el uso convencional del material. Además, una vez liberado el monómero, el catalizador debe solubilizar-

⁷ Si la naturaleza no ha inventado el Nylon es, simplemente, porque no le ha parecido una buena idea.

se en él, de modo que se forme una mezcla monómero-catalizador capaz de reparar la matriz polimérica dañada. Por último, el catalizador no debe reaccionar con el aire ni con la humedad para mantenerse activo durante la vida útil del material. Otra estrategia es la de confinar al catalizador en microcápsulas diferentes a las del monómero, lo que permite utilizar una más amplia variedad de catalizadores.

En lugar de microcápsulas también es posible utilizar un sistema de vasos (microcapilares) que pueden o no estar interconectados [Wang, 2006]. Si lo están, pueden formar redes en una, dos, o tres dimensiones. Si no lo están, se conocen como canales discretos. Los canales se suelen crear por separado y luego se embeben en el material. A mayor número de canales mejor se cura el material, pero también disminuyen sus propiedades mecánicas (más material polimérico se reemplaza por canales que contienen monómeros). Una de las estructuras más recurrentes es la del tipo sándwich (emparedado), donde los canales se disponen en medio y el curado se da desde el centro hacia la periferia. Las redes vasculares son más eficientes que los canales discretos, pero son más difíciles de construir y, por ende, más caros. Hay varias estrategias para formar este tipo de redes, como escritura por inyección, la utilización de redes de nanotubos de carbono, superficies porosas resbaladizas impregnadas de líquidos, y costuras de hilo de sacrificio (éstas se quitan calentando y agregando agua, dejando la red de vasos deseada).

2.5 Polímeros termo y pH-responsivos (o sensibles)

Hasta ahora nos hemos concentrado en polímeros en la ausencia de disolventes. Sin embargo, muchos polímeros interaccionan

frecuentemente con ellos. Sin ir más lejos, las proteínas (polímeros cuyos monómeros son los veinte aminoácidos esenciales, de los cuales, diez debemos ingerir), el ADN y el ARN son polímeros que interaccionan con un medio acuoso. Un cambio en las propiedades del solvente puede afectar drásticamente el comportamiento de una de estas moléculas. Por ejemplo, el ADN que se encuentra en todas y cada una de nuestras células mide un par de metros de longitud. No, no nos equivocamos, dos metros que deben, de alguna forma, plegarse y empacarse en el núcleo de cada célula, y éstas son de unos pocos micrómetros de diámetro. Es el equivalente a empaquetar 40 km de una fibra muy delgada en el volumen que ocupa una pelota de tenis [Alberts, 2002]. Esto es posible porque, a pesar de ser una cadena negativamente cargada, tiene un radio del orden de un nanómetro, y la presencia de contraiones divalentes permiten su colapso. De hecho, también es posible empaquetarlas formando estructuras curiosas cuando se mezclan con fosfolípidos [Radler, 1997; Odriozola, 2006]. Pero en ausencia de iones en el medio en el que están inmersas, las cadenas se extienden y rigidizan debido a su carga eléctrica repulsiva [Mills, 2004].

Por otro lado, las proteínas son sensibles a la temperatura. Todo el mundo ha visto alguna vez qué le ocurre a la clara del huevo cuando se cuece. Ésta transita de transparente a blanca; algo pasa allí. Primero ocurre la desnaturalización de las proteínas. Esto es, pierden su funcionalidad dado que la agitación térmica rompe su estructura tridimensional sin afectar a sus enlaces químicos. Sigue siendo el mismo polímero, pero espacialmente arreglado de otra forma. Luego, al incrementar un poco más la temperatura, las proteínas se vuel-

ven poco solubles en el medio dispersante y comienzan a coagular. Este proceso genera tamaños de agregados más y más grandes que dispersan más y más luz visible (lo que se conoce como efecto Tyndall) dando lugar a la aparición del color blanco (dispersión de Mie) y a un cambio en las propiedades físicas del material (la clara deja de ser líquida y pasa a ser un gel, una red tridimensional polimérica). Curiosamente, las proteínas de la clara del huevo producen su cambio de fase (de dispersas a agregadas) a temperaturas más bajas que las de la yema (debido a su contenido lipídico), proceso que además consume energía en forma de calor (es endotérmico) [Benavente, 2014]. Entonces, la temperatura de la yema se mantiene más o menos constante durante el tiempo de cocción de la clara, y por debajo de su temperatura de cambio de fase. Esto explica cómo es posible preparar un huevo estrellado en su punto⁸. Entonces, los polímeros muy bien pueden ser sensibles a la composición del medio y al cambio de la temperatura. Pasemos ahora a ver qué se ha sintetizado, dado este conocimiento.

La poli(N-isopropilacrilamida) (pNIPAM) es uno de los polímeros termosensibles más estudiados [Kolouchova, 2021]. Su monómero, el NIPAM, se compone de dos grupos apolares, el isopropil y otro formado por un par de átomos de carbono que son parte de la cadena principal, y el grupo polar amida. Este grupo amida es idéntico al que se forma mediante el enlace peptídico y que es parte de la cadena principal de las proteínas, por lo que el pNIPAM es considerado un modelo de proteína. El pNIPAM es soluble en agua por debajo de los 32 °C y no lo es por encima de ella [Kolouchova, 2021]. A esta temperatura, 32 °C, se le de-

nomina temperatura crítica inferior de solubilidad, y por debajo de ésta, el polímero no presenta separación de fases. El diagrama de fases de la mezcla de este polímero con agua está invertido [Kolouchova, 2021], con las ramas de baja y alta densidad extendiéndose hacia mayores temperaturas y convergiendo en el punto crítico al bajar la temperatura. Esto ya es raro de por sí. Un diagrama de fases normal es justamente al revés, donde los incrementos de temperatura favorecen el caos molecular y el mezclado de las componentes.

Existe un criterio muy recurrido en termodinámica, basado en la segunda ley, que establece cuándo un cambio de estado es o no espontáneo. Una de sus formas, para sistemas a temperatura y presión constantes, dice: el proceso puede producirse si el cambio de la energía libre de Gibbs entre ambos estados, ΔG , es negativo y, en caso contrario, no ocurre nada, el sistema se queda en el estado inicial. A su vez, este cambio de la energía libre de Gibbs del sistema viene dada por [Sigalotti, 2022]

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

es decir, que es igual al cambio de entalpía, ΔH , menos la temperatura por el cambio de entropía, $T\Delta S$. Veamos cómo funciona el criterio con un ejemplo concreto. Digamos que estamos estudiando el posible cambio de estado de líquido a vapor del agua, por dar un ejemplo muy familiar. Tomemos al líquido como estado inicial y al vapor como posible estado final. Ambos cambios, el de entalpía y el de entropía son positivos, dado que para el estado de partida (el líquido) se tienen menores valores de estas cantidades. Esto es porque la alta densidad del líquido favorece la interacción molecular, lo que baja su entalpía (y energía interna), mientras reduce el nú-

⁸ La clara cocida y la yema cruda, el resto de las formas simplemente están mal.

mero de posibles microestados, disminuyendo su entropía (este número de posibilidades incrementa con el volumen, y esto es lo que ocurre con el gas). Entonces, a baja temperatura, donde $T\Delta S$ es pequeño, el cambio de energía libre es gobernado por la entalpía, y siendo esta cantidad positiva, produce un ΔG positivo. De acuerdo al criterio de espontaneidad no es posible un cambio de estado, y el sistema se queda en su estado inicial. Por el contrario, por encima de cierta temperatura donde $T\Delta S$ supera a ΔH , ΔG se vuelve negativo y se ve favorecida la formación de vapor. Decimos que para el pNIPAM el estado condensado, el líquido, ocurre a temperatura elevada, y el vapor, el estado disperso o disuelto, ocurre a temperaturas bajas (en esta visión tomamos al disolvente como a un continuo y solo nos fijamos en el polímero). Veamos qué dice la misma ecuación termodinámica tomando como punto de partida al estado agregado (líquido). En este caso $\Delta H < 0$, dado que el agregado no favorece la formación de puentes de hidrógeno entre el grupo amida del pNIPAM y el agua. Por otro lado, $\Delta S < 0$ porque el agua (la especie mayoritaria) pierde configuraciones cuando el polímero expone más área al solvente (Pérez-Ramírez, 2020). Entonces, a baja temperatura gobierna la entalpía favoreciendo al estado desagregado, mientras que a alta temperatura gobierna el cambio de entropía (también negativa) favoreciendo al estado agregado. Esto es justamente lo opuesto a la situación del cambio de fase líquido-vapor del agua (o, de hecho, de cualquier sustancia pura para la transición líquido-vapor).

Entonces, la afinidad por el agua del pNIPAM cambia al transitar de una temperatura por debajo de la crítica, donde es hidrofílico (se disuelve), a una por encima de ésta, donde es hidrofóbico (se agrega).

Este cambio de afinidad depende también de otras propiedades del disolvente [Pérez-Ramírez, 2019]. Digamos que ahora sintetizamos pNIPAM de forma tal que se generan cúmulos de estos polímeros entrecruzados. Estos cúmulos van a formar entidades nano o micrométricas de redes poliméricas entrecruzadas conocidas como nano o microgeles [Widmann, 2019]. Por lo tanto, una dispersión de nano o microgeles está formada por partículas bien definidas e independientes de polímero entrecruzado, que no pueden perder su identidad, dado que sus enlaces covalentes las mantienen unidas, pero que van a poder reaccionar a la temperatura y a otras propiedades del medio [Ledesma-Motolinía, 2015] (ver Figura 4).

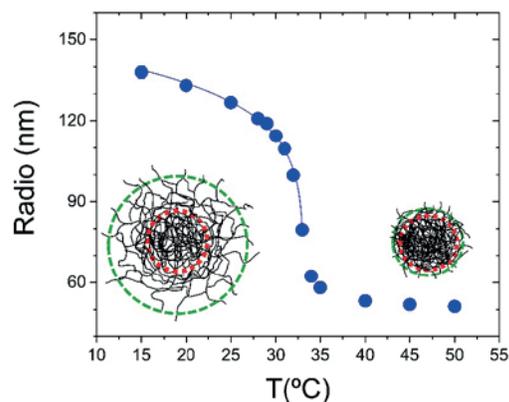


Figura 4. Dependencia del tamaño del microgel de PNIPAM con la temperatura. La línea continua es un ajuste a una función crítica que proporciona una temperatura de transición de 33.7 °C.

A bajas temperaturas, la partícula se expande y se llena de agua, mientras que a temperaturas elevadas se contrae deshidratándose (el cambio del volumen de la partícula puede ser de un factor mayor a diez). Además, a elevadas temperaturas suelen agregar, lo que conlleva a un incremento en la turbidez del medio, pasa de transparente a blanco, igual que la clara

del huevo. Se han desarrollado estrategias de síntesis para lograr que la partícula sea, además, hueca [Nayak, 2005]. Entonces, la partícula es una especie de cápsula que se cierra a temperaturas por encima de la crítica y se relaja por debajo de ésta. Este tipo de partículas se emplean como administradores de fármacos de liberación controlada⁹ [Moncho-Jordá, 2020]. Se cargan a bajas temperaturas, cuando la difusión del fármaco a través de la pared es alta, y se sellan a temperaturas por encima de la temperatura crítica.

Otras propiedades del disolvente, como el pH, también pueden producir un cambio dramático en la hidratación del polímero (si el disolvente es agua). Existen polímeros naturales que presentan esta propiedad, como el ácido hialurónico (el que se inyecta en las articulaciones para disminuir la fricción y proteger a los cartílagos y en otras partes del cuerpo para ganar volumen), y polisacáridos como el quitosán y dextran. Estos, además, presentan muy buena (o total) biocompatibilidad, por lo que también son utilizados para la administración controlada de fármacos [Trombino, 2019]. La síntesis de este tipo de polímeros permite combinar sensibilidad al pH con otras propiedades como sensibilidad a la temperatura. Para ello, se suele polimerizar a varios tipos de monómeros diferentes. Se pueden sintetizar copolímeros convencionales (donde los monómeros vienen secuenciados más o menos al azar) o copolímeros de bloques, donde las cadenas presentan unas pocas regiones (generalmente dos o tres) compuestas del mismo monómero, pero diferentes entre sí (diferentes regiones compuestas por diferentes monómeros) [Meléndez-Ortiz,

2016]. También es posible sintetizar polímeros con estructura de estrella (varios brazos parten de un mismo centro), ramificados (cada tanto el polímero se ramifica), tipo cepillo (donde muchas cadenas penden de una cadena principal), y con estructuras híbridas. Estos polímeros, a su vez, se autoensamblan formando micelas de diferente morfología, como esferas, cilindros, o sándwiches. Ahora, controlando el pH y la temperatura, es posible también controlar la superestructura que forman y, entonces, es posible cambiar de cilindros a sándwiches o a esferas de forma controlada y reversible.

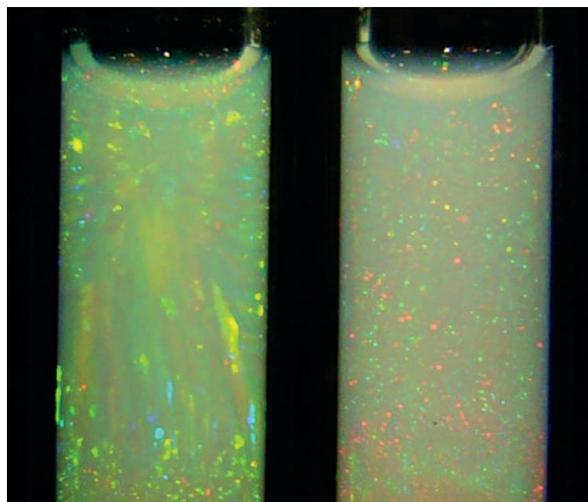


Figura 5. Suspensión de microgeles de PNIPAM en fase cristalina, lo que da origen al fenómeno de iridiscencia cuando las muestras son iluminadas con luz blanca.

Aparte de ser utilizados para la administración controlada de fármacos, los polímeros sensibles encuentran aplicaciones en la purificación de aguas y en procesos de separación de especies químicas en general, donde se suelen sintetizar membranas. También son utilizados como sensores y biosensores, y se está estudiando la

⁹ Muchos fármacos tienen tiempos de vida media relativamente cortos y conviene que se liberen de a poco para mantener una concentración estable en sangre, sin la necesidad de recurrir a varias tomas.

posibilidad de utilizarlos como músculos artificiales. Además, formando arreglos cristalinos de partículas de microgel (ver Figura 5) se han encontrado aplicaciones como filtros ópticos (cristales fotónicos). En estos sistemas, es posible controlar el espaciado de la red y, por lo tanto, su respuesta lumínica. Los polímeros termosensibles podrían, por ejemplo, abrir o cerrar ventanas dependiendo de la temperatura, como lo haría cualquier ser medianamente inteligente que pretenda no pasar frío.

3. Conclusiones

Es con los polímeros responsivos que concluimos este viaje. Como el lector podrá apreciar, hay de todo un poco. Ahora se ve con mayor claridad cuál es la dificultad de dar una definición única y amplia que abarque cosas tan dispares como piezoeléctricos y polímeros cromogénicos, pasando por polímeros autorreparables y termoresponsivos. La definición de material inteligente se vuelve vaga justamente por su intento de abarcarlos a todos¹⁰; es mucho más fácil definir a cada uno por separado. Sin embargo, y aún con limitaciones en su definición, el concepto de material inteligente es cada vez más popular. Hoy, cualquier ingeniero debe tener una idea más o menos clara de a qué se refiere la gente con la adjetivación tan absurda de un material.

4. Análisis Prospectivo

Nanorrobots capaces de resolver laberintos y autoensamblarse, sistemas de entrega de fármacos dosificables y a domicilio (donde sean requeridos y no de forma generalizada), pantallas más eficientes, delgadas y flexibles, con menores tiempos de respuesta y negros más negros, paneles solares flexibles, semitransparentes, más

económicos y duraderos, telas emisoras de luz, ropa fotocromática, gomas autorreparables y asesinos de bacterias resistentes [Li, 2022] son algunas de las posibilidades que hoy ya nos ofrecen los polímeros inteligentes. ¿Y mañana?... mañana quién sabe.

Referencias

Aguilar-López J.L., López-Sánchez J., Villar-Salazar C., Axolotl, letra por letra. *Ciencia* abril-junio, 78-83 (2013)

Alberts B., Johnson A., Lewis J., Raff M., Roberts K., Walt P., *Chromosomal DNA and Its Packaging in the Chromatin Fiber, In Molecular Biology of the Cell*. 4th edition. (New York: Garland Science, 2002).

Ameri T., Dennler G., Lungenschmied C., Brabec C., Organic tandem solar cells: A review. *Energy & Environmental Science*. 2, (2009).

Benavente R.P., *La física de los huevos*, El Confidencial, (2014).

Biard, James R. and Pittman Gary, *Semiconductor Radiant Diode*, US Patent No 3293513, (1962).

Chu P.K., Lu X.P.(Eds.), *Low Temperature Plasma Technology: Methods and Applications*. CRC Press. (2013).

Dutta P.S., Liotta K. M., Full Spectrum White LEDs of Any Color Temperature with Color Rendering Index Higher Than 90 Using a Single Broad-Band Phosphor. *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 7: R3194–R3198 (2018).

Ferrara M., Murat B., *Materials that Change Color: Smart Materials and Intelligent Design*, Springer, (2014).

¹⁰ Bien dice el refrán que quien mucho abarca poco aprieta.

- Ghosh S.K., *Self-healing materials: fundamentals, design strategies, and applications*, Weinheim: Wiley-VCH. 145 (2008).
- Gray G.W., *Molecular Structure and the Properties of Liquid Crystals*. Academic Press (New York 1962).
- Gustafsson G., Cao Y., Treacy G. M., Klavetter F., Colaneri N., Heeger A. J., Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers. *Nature* 357, 477–479, (1992).
- Kolouchova K., Lobaz V., Beneš H., de la Rosa V.R., Babuka D., Švec P., Černoch P., Hruby M., Hoogenboom R., Štěpanek P., Groborz, O. Thermoresponsive properties of polyacrylamides in physiological solutions. *Polymer Chemistry* 12, 5077–5084 (2021).
- Ledesma-Motolinia M., Braibanti M., Rojas-Ochoa L.F., Haro-Perez C., Interplay between internal structure and optical properties of thermosensitive nanogels. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 482, 724-727, (2015).
- Mahajan M.S., Gite V.V., *Microcapsule-Assisted Smart Coatings In Applications of Encapsulation and Controlled Release*, Taylor and Francis, 249, (2019).
- Meléndez-Ortiz H.I., Varca H.C., State of the art of smart polymers: from fundamentals to final applications. *Polymer Science: research advances, practical applications and educational aspects*, 476-487, (2016).
- Mills J.B., Hagerman P.J., Origin of the intrinsic rigidity of DNA. *Nucleic Acids Res.* 32, 4055-4059 (2004).
- Moncho-Jordá A., Jódar-Reyes A.B., Kan- duč M., Germán-Bellod A., López-Romero J.M., Contreras-Cáceres R., Sarabia F., García-Castro M., Pérez-Ramírez H.A., Odriozola G. Scaling Laws in the Diffusive Release of Neutral Cargo from Hollow Hydrogel Nanoparticles: Paclitaxel-Loaded Poly (4-vinylpyridine), *ACS nano* 14, 15227-15240, (2020).
- Nayak S, Gan D, Serpe MJ, Lyon LA. Hollow thermoresponsive microgels. *Small*. 1, 416-21, (2005).
- Nelson J., Polymer: fullerene bulk heterojunction solar cells. *Materials Today*. 14 (10): 462–470, (2011).
- Nguyen D.T., Orgill D.P., Murphy G.T., *The Pathophysiologic Basis for Wound Healing and Cutaneous Regeneration*. In *Biomaterials for Treating Skin Loss*. Elsevier, 25–57, (2009).
- Odriozola G., Jiménez-Ángeles F., Lozada-Cassou M., Effect of Confinement on the Interaction between Two Like-Charged Rods. *Physical Review Letters* 97, 018102 (2006).
- Pérez-Ramírez H.A., Haro-Pérez C., Odriozola G., Effect of Temperature on the Cononsolvency of Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) in Aqueous 1-Propanol. *ACS Applied Polymer Materials* 1, 2961-2972, (2019).
- Pérez-Ramírez H.A., Odriozola G., A coil-to-globule transition capable coarse-grained model for poly (Nisopropylacrylamide). *Physical Chemistry Chemical Physics* 22, 17913-17921, (2020).
- Radler J.O., Koltover I., Salditt T., Safinya C. R., Structure of DNA-cationic liposome

- complexes: DNA intercalation in multilamellar membranes in distinct interhelical packing regimes. *Science* 275, 810 (1997).
- Saegusa T., Sada K., Naka A., Nomura R., Saegusa T., Synthesis and redox gelation of disulfide-modified polyoxazoline. *Macromolecules* 26 (5): 883–87 (1993).
- Sigalotti L., Cruz F., Odriozola G., *Introducción a la Termodinámica*, Alfaomega, (México, 2022).
- Staudinger H., Über Polymerisation. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* (A and B Series). 53 (6): 1073–1085, (1920).
- Trombino S., Servidio C., Curcio F., & Cassano R., Strategies for Hyaluronic Acid-Based Hydrogel Design in Drug Delivery. *Pharmaceutics*, 11(8), 407, (2019).
- Wang K.M., Lorente S., Bejan A., Vascularized networks with two optimized channel sizes. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (14): 3086–96, (2006).
- White S.R., Sottos N.R., Geubelle P.H., Moore J.S., Kessler M.R., Sriram S.R., Brown E.N., Viswanathan S., Autonomic healing of polymer composites. *Nature*. 409, 794–97 (2001).
- Widmann T., Kreuzer L.P., Hohn N., Biesmann L., Wang K., Rinner S., Moulin J.F., Schmid A. J., Hannappel Y., Wrede O., Kuhnhammer M., Hydration and Solvent Exchange Induced Swelling and Deswelling of Homogeneous Poly(N-isopropylacrylamide) Microgel Thin Films. *Langmuir*. 35, 16341–16352, (2019).
- Ying H., Zhang Y., Cheng J., Dynamic urea bond for the design of reversible and self-healing polymers. *Nature Communications*, 5, 3218, (2014).
- Zhao Y., Chi Y., Hong Y., Li Y., Yang S., Yin J., Twisting for soft intelligent autonomous robot in unstructured environments. *PNAS*, 119, e2200265119, (2022).