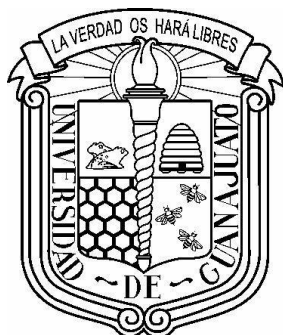


**UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO**  
**DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y**  
**EXACTAS**



---

**ESTUDIO DE LA CORRELACIÓN ENTRE LAS**  
**PROPIEDADES DEL POLIDIMETILSILOXANO Y**  
**LA POLIANILINA EN UN COMPOSITO**  
**(PDMS/PANI)**

**T E S I S**

Que para obtener el título de:  
**DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS**

Presenta:

**Q. Miguel Ángel Meléndez Zamudio**

Guanajuato, Gto. 31 de octubre de 2018

**UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO**

**DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS**

**CAMPUS GUANAJUATO**

**POSGRADO EN QUÍMICA**

Guanajuato, Guanajuato, 31 de octubre de 2018

Por medio de la presente nos responsabilizamos de la autenticidad y originalidad del presente trabajo de investigación que lleva por título **“ESTUDIO DE LA CORRELACIÓN ENTRE LAS PROPIEDADES DEL POLIDIMETILSILOXANO Y LA POLIANILINA EN UN COMPOSITO (PDMS/PANI)”** realizado por el **Q. Miguel Ángel Meléndez Zamudio** en el laboratorio de Química y Tecnología del Silicio para obtener el grado de **Doctor en Ciencias Químicas** bajo la dirección del **Dr. José Antonio Villegas Gasca** (asesor) y el **Dr. Jorge Armando Cervantes Jáuregui** (co-asesor).

**“LA VERDAD OS HARÁ LIBRES”**

---

Dr. José Antonio Villegas Gasca

---

Dr. Jorge Armando Cervantes Jáuregui

**ESTUDIO DE LA CORRELACIÓN ENTRE LAS PROPIEDADES DEL  
POLIDIMETILSILOXANO Y LA POLIANILINA EN UN COMPOSITO  
(PDMS/PANI)**

Tesis que para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas que presenta el Q. Miguel Ángel Meléndez Zamudio. El jurado asignado para evaluar el trabajo de tesis doctoral se integra por:

---

Presidente Dra. Rosalba Fuentes Ramírez

---

Secretario Dr. David Contreras López

---

Vocal Dr. Alejandro Alatorre Ordaz

---

Vocal Dr. Rodrigo Meléndrez Amavizca

---

Vocal Dr. Ricardo Vera Graziano

---

Suplente Dra. María del Rosario Galindo González

***“The price we pay for anticipation  
of the future is anxiety about it...  
The benefit of foreseeing catastrophe  
is the ability to take steps to avoid it,  
sacrificing short-term for long-term benefits.  
A society that is, as a result of such foresight,  
materially secure generates the leisure time  
necessary for social and technological  
innovation.”***

**-The Dragons of Eden, Carl Sagan**

## *AGRADECIMIENTOS*

A continuación, enlisto a todas aquellas personas que, con sus conocimientos, ayuda y consejos han permitido que este trabajo de investigación vea la luz:

A mi asesor, el Dr. José Antonio Villegas Gasca, quién confió y me dio la oportunidad de realizar este proyecto doctoral, así como tuvo la paciencia de tratar conmigo y que tengo la fortuna de considerar amigo. Gracias por permitirme crecer como científico.

A mi co-asesor, el Dr. Jorge Cervantes Jauregui, quién me permitió pertenecer a este gran grupo de Química y Tecnología del Silicio, quién siempre me contagio su amor y dedicación por la química y el silicio. Gracias por las enseñanzas y por confiar en mí cuando grandes retos se me presentaban y sobre todo por siempre tener las puertas abiertas para platicar conmigo.

A el Dr. Alejandro Alatorre Ordaz, miembro de mi comité, que siempre estuvo dispuesto a ayudarme.

A mis sinodales, Dra. Rosalba Fuentes Ramírez, Dr. David Contreras López, Dr. Alejandro Alatorre Ordaz, Dr. Rodrigo Meléndrez Amavizca, Dr. Ricardo Vera Graziano y Dra. María del Rosario Galindo González, por sus revisiones y comentarios, ayudaron a que este trabajo se enriqueciera.

A el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca otorgada y haber financiado en su totalidad este proyecto de tesis.

Agradezco a la Universidad de Guanajuato, a la División de Ciencias Naturales y Exactas del Campus Guanajuato por permitirme realizar este proyecto de tesis en sus instalaciones.

Agradezco al I.Q. Gilberto Álvarez Guzmán y a la Dr. Eulalia Ramírez Oliva, por su siempre excelente apoyo en el laboratorio de Química y Tecnología del Silicio.

Agradezco al Mtro. Fernando de Jesús Amézquita López, a la M.C.F. Diana Mendoza Olivares y a la Q. Virginia Odemarys Vallejo Tinoco, integrantes del Laboratorio de Análisis Instrumental “Q. Fernando de Jesús Amézquita López”, quienes muy amablemente me apoyaron en el préstamo de los equipos de IR y Uv/Vis.

Agradezco al Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Fisicoquímicas y Estructura Molecular (LACAPFEM) UG-UAA-CONACyT, por permitirme el uso de sus equipos de Resonancia Magnética Nuclear y al Dr. Ramón Zarraga Nuñez por su apoyo en esta técnica.

Agradezco al Dr. José Amir González Calderón del Instituto Tecnológico de Celaya, por su apoyo y asesoramiento en las técnicas de Análisis Mecánico Diferencial y Calorimetría Diferencial de Barrido.

Agradezco al personal de apoyo del Departamento de Física del Centro de Investigaciones y Estudios Avanzados del IPN (CINVESTAV) unidad Zacatenco por su apoyo en la espectroscopía Raman, Difracción de Rayos X, Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía Electrónica de Transmisión.

Agradezco al Dr. Rodrigo Meléndrez Amavizca del Laboratorio de Física de Radiaciones de la Universidad de Sonora, por su ayuda y asesoramiento en el uso del equipo Gammacell-220 de MDS Nordion donde se llevó a cabo la irradiación- $\gamma$ .

Agradezco al Prof. Michael A. Brook, por permitirme realizar una estancia de investigación bajo su supervisión en la McMaster University en Hamilton, Ontario, Canadá. Gracias por una de las más grandes y geniales experiencias de toda mi vida.

Agradezco a mis compañeros y amigos de laboratorio: Yara, Genaro, Gilillo y Dany, por sus pláticas y buena compañía, siempre los recordare con mucho cariño y aprecio.

Agradezco a mis amigos del posgrado: Toño, Neto, Peu, Ady y Santi, ya que somos compañeros del mismo sufrimiento, sé que todos tendrán brillantes futuros.

Agradezco al Dr. José Antonio Guerra Contreras (Dr. Josh), quien es el futuro del laboratorio de Química y Tecnología del Silicio y que considero un gran amigo, espero colaborar pronto contigo.

Y no menos importante, agradezco a mis alumnos: Jacqui, Migue y Pao, a los cuales tuve suerte darles clase y ahora de dirigirlos en el laboratorio, suerte en todo lo que se propongan chicos, sigan esforzándose.

Muchas personas me han ayudado a lo largo de este camino, no me gustaría olvidar a nadie, por ello agradezco a cada una de las personas que he conocido durante esta fascinante, hermosa, interesante y estresante etapa de mi vida...

**¡MUCHAS GRACIAS!**

## *DEDICATORIAS*

Trabajo, vivo y sueño gracias a ustedes, todos ustedes son las alas que me han ayudado a volar, por lo que les quiero dedicar este trabajo que me llevo cinco años de sacrificio, estrés, desvelo, tristeza, pero sobre todo de aprendizaje y alegría.

A mi madre, Leticia, quien es la base de lo que soy, que me ha apoyado incansablemente y no dudo en decir que ella ha sido mi más grande inspiración y soporte. Te amo mamá.

A mi padre, Miguel, quien es mi más grande ídolo científico, que me ha inspirado para ser más grande que él y con quién tuve la oportunidad de colaborar en mi primera publicación científica. Estoy orgulloso de ser tu hijo, te amo papá.

A mi hermana, Raquel, quien es mi gran orgullo y de la cual estoy seguro triunfara a lo grande, porque es alguien que brilla y brilla mucho. Te quiero hermana.

A mi pareja, Victoria, quien ha sido mi compañera, amiga y confidente a lo largo de todo este tiempo. No tengo palabras para agradecerte todo lo que me has dado. Simplemente puedo decir que la vida junto a ti es espectacular y no me imagino viviéndola con nadie más, y por encima de todo eres una super científica. Te amo y estoy orgulloso de ti.

A mi amigo, Santiago, quien considero mi hermano, te aprecio tanto. Gracias por ayudarme y estar siempre cuando te necesito, sin ti nada de esto hubiera sido posible.

A mis tíos, primos y abuelos, estoy orgulloso de pertenecer a los Meléndez y a los Zamudio, todos me han cuidado y querido. Espero corresponder a todo su cariño.

Todos son mis motivos para seguir esforzándome. ¡Muchas gracias!



## CONTENIDO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>IV</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	<b>VI</b>
<b>LISTA DE ECUACIONES</b> .....	<b>VI</b>
<b>GLOSARIO DE TÉRMINOS</b> .....	<b>VII</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>1</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>3</b>
<b>CAPÍTULO I. “GENERALIDADES SOBRE LOS COMPOSITOS, LOS POLÍMEROS INORGÁNICOS (POLIDIMETILSILOXANO), Y LOS POLÍMEROS CONDUCTORES (POLIANILINA)”</b> .....	<b>5</b>
<b>1.1 Marco Teórico</b> .....	<b>5</b>
<b>1.1.1 Composito</b> .....	<b>5</b>
<b>1.1.2 Polímeros Inorgánicos</b> .....	<b>7</b>
1.1.2.1 Polisiloxanos .....	9
1.1.2.2 Polidimetilsiloxano.....	11
1.1.2.3 Elastómero basados en el PDMS .....	12
<b>1.1.3 Polímeros Orgánicos Conductores</b> .....	<b>14</b>
1.1.3.1 Polianilina (PANI) .....	18
<b>1.2 Referencias</b> .....	<b>21</b>
<b>1.3 Hipótesis</b> .....	<b>23</b>
<b>1.4 Justificación</b> .....	<b>23</b>
<b>1.5 Objetivos</b> .....	<b>23</b>
1.5.1 Objetivo General .....	23
1.5.2 Objetivos Específicos .....	24
<b>CAPÍTULO II. “ESTUDIO DE UN ELASTÓMERO BASADO EN POLIDIMETILSILOXANO (PDMS) OBTENIDO VÍA VULCANIZACIÓN A TEMPERATURA AMBIENTE (RTV) Y VÍA RADIÓLISIS GAMMA”</b> .....	<b>24</b>
<b>2.1 Objetivos específicos del capítulo</b> .....	<b>24</b>
<b>2.2 Antecedentes</b> .....	<b>24</b>
<b>2.3 Síntesis del Elastómero de PDMS</b> .....	<b>27</b>
2.3.1 Obtención del Elastómero vía RTV .....	27
2.3.2 Obtención del elastómero vía radiólisis y .....	28
<b>2.4 Caracterización del grado de entrecruzamiento de las muestras de elastómeros de PDMS utilizando pruebas de hinchamiento con disolvente</b> .....	<b>29</b>

<b>2.5 Técnicas utilizadas para la caracterización estructural y de propiedades de los elastómeros de PDMS.....</b>	<b>30</b>
<b>2.6 Caracterización estructural y de propiedades de los elastómeros de PDMS obtenidos vía RTV y por radiólisis <math>\gamma</math>.....</b>	<b>31</b>
2.6.1 Caracterización estructural por IR, DRX y $^{29}\text{Si}$ NMR de las muestras de PDMS expuestas a irradiación- $\gamma$ y por el mecanismo RTV .....	31
2.6.2 Correlación entre la estructura y las propiedades de los elastómeros obtenidos vía irradiación $\gamma$ .....	40
<b>2.7 Conclusiones.....</b>	<b>48</b>
<b>2.8 Referencias.....</b>	<b>49</b>
<b>CAPÍTULO III. “SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE POLIANILINA DOPADAS CON <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> Y OBTENIDAS MEDIANTE EL USO DE UNA MICROEMULSIÓN” .....</b>	<b>52</b>
<b>3.1 Objetivos específicos del capítulo.....</b>	<b>52</b>
<b>3.2 Antecedentes.....</b>	<b>52</b>
<b>3.3 Síntesis de la PANI .....</b>	<b>55</b>
3.3.1 Síntesis de la PANI por polimerización oxidativa.....	55
3.3.2 Síntesis de nanopartículas esféricas de PANI mediante el uso de una microemulsión. ....	56
<b>3.4 Técnicas utilizadas para la caracterización estructural de la PANI y de las N-PANI .....</b>	<b>57</b>
<b>3.5 Determinación del band gap óptico en muestras de N-PANI mediante método de absorción óptica utilizando el método de Tauc.....</b>	<b>58</b>
<b>3.6 Método de Van der Pauw para medición de conductividad eléctrica.....</b>	<b>59</b>
<b>3.7 Caracterización morfológica y estructural de la N-PANI.....</b>	<b>61</b>
3.7.1 Caracterización Morfológica de las N-PANI.....	61
3.7.2 Caracterización estructural de las N-PANIS.....	66
<b>3.8 Determinación del Band Gap óptico de las N-PANI mediante el método de Tauc</b>	<b>73</b>
<b>3.9 Determinación de la conductividad de muestras de PANI y de las N-PANI en estado sólido utilizando método de Van der Pauw .....</b>	<b>85</b>
<b>3.10 Conclusiones .....</b>	<b>86</b>
<b>3.11 Referencias.....</b>	<b>88</b>
<b>CAPÍTULO IV. “SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS BASADOS EN UN COMPOSITO POLIDIMETILSILOXANO/NANOPARTÍCULAS DE POLIANILINA (PDMS/N-PANI); DIFERENTES RUTAS DE FORMACIÓN”.....</b>	<b>91</b>
<b>4.1 Objetivos específicos del capítulo.....</b>	<b>91</b>

<b>4.2 Antecedentes</b> .....	<b>91</b>
<b>4.3 Síntesis del Composito PDMS/PANI</b> .....	<b>93</b>
<b>4.3.1 Sistema basado en elastómeros de cadenas de PDMS obtenidos vía irradiación-<math>\gamma</math></b> ...	<b>93</b>
<b>4.3.2 Sistema basado en elastómeros de cadenas de PDMS obtenidos por vía química</b> ....	<b>95</b>
4.3.2.1 Síntesis de los sistemas 1 y 2 .....	96
4.3.2.2 Síntesis de los sistemas 3 .....	97
4.3.2.3 Síntesis de los sistemas 4 y 5 .....	98
<b>4.4 Técnicas de caracterización utilizada en los sistemas compositos PDMS/PANI</b> .	<b>100</b>
<b>4.5 Caracterización de los compositos PDMS/N-PANI</b> .....	<b>101</b>
<b>4.5.1 Compositos PDMS/N-PANI basados en el sistema 1 &amp; 2 (elastómeros obtenidos vía vulcanización a temperatura ambiente (RTV))</b> .....	<b>101</b>
<b>4.5.2 Composito PDMS/N-PANI basado en el sistema 3 (elastómeros obtenidos vía entrecruzamiento de microemulsiones de PDMS-OH)</b> .....	<b>107</b>
<b>4.5.3 Composito PDMS/N-PANI basado en el sistema 4 y 5 (elastómeros generados a través de entrecruzamientos físicos)</b> .....	<b>111</b>
<b>4.5.4 ¿Por qué la PANI no presenta conductividad en el material composito que posee como matriz elastomérica cadenas de PDMS?</b> .....	<b>122</b>
<b>4.6 Conclusiones</b> .....	<b>124</b>
<b>4.7 Referencias</b> .....	<b>125</b>
<b>CONCLUSIONES GENERALES</b> .....	<b>127</b>
<b>PERSPECTIVAS</b> .....	<b>129</b>
<b>ANEXO A</b> .....	<b>129</b>
<b>ESTUDIO DEL CAMBIO DEL PESO MOLECULAR EN MUESTRAS DE PDMS IRRADIADAS CON BAJAS DOSIS DE RADIACIÓN-<math>\gamma</math></b> .....	<b>129</b>
<b>MATERIAL COMPLEMENTARIO</b> .....	<b>132</b>
<b>Participación en congresos</b> .....	<b>132</b>
<b>Publicaciones</b> .....	<b>134</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Sistemas poliméricos inorgánicos mayormente estudiados <sup>3</sup> .....	8
Figura 2. Estructura General de un Polisiloxano.....	9
Figura 3. Métodos de Síntesis para los Polisiloxanos <sup>4</sup> .....	10
Figura 4. Tipos de arreglos elastoméricos.....	13
Figura 5. Nombres y estructuras de algunos polímeros orgánicos conductores <sup>16</sup> .....	15
Figura 6. Estructuras base y coloración de la polianilina, así como su coloración.....	19
Figura 7. Efecto del dopado en la esmeraldina base <sup>19</sup> .....	20
Figura 8. Cambio de $n^{FR}$ y $Mc$ con respecto a la dosis y irradiada.....	33
Figura 9. Espectro IR/ATR de las muestras irradiadas con $\gamma$ (3. a 6.) y de la muestra obtenida por RTV (2.) .....	34
Figura 10. Espectros de RMN <sup>29</sup> Si-MAS para las muestras irradiadas con rayos $\gamma$ (a. PDMS-250, b. PDMS-300, c. PDMS-350 y d. PDMS-400). *Satélites originadas por la rotación.....	35
Figura 11. Mecanismo de entrecruzamiento propuesto cuando el PDMS es expuesto a radiólisis- $\gamma$ en el vacío (a. Charlesby y Miller y b. Hill) y en presencia de O <sub>2</sub> (St. Pierre y c. este trabajo).....	37
Figura 12. Difractogramas de las muestras irradiadas (PDMS-250, PDMS-300, PDMS-350 y PDMS-400) y del polímero padre (PDMS-0). En el inset se muestra la variación de la anchura de los halos en las muestras irradiadas con respecto al polímero-padre.....	38
Figura 13. Difractograma de la muestra obtenida mediante entrecruzamiento químico (PDMS-Q) y del polímero padre (PDMS-0).....	40
Figura 14. Incremento del MA (PA) como función de la Temperatura (°C) y de la irradiación- $\gamma$ .....	42
Figura 15. Propuesta esquemática que ilustra el efecto de la temperatura en el módulo de almacenamiento.....	43
Figura 16. Termogramas Cp-Rev (mJ/°C) de los elastómeros de PDMS como función de la temperatura (°C), a) calentamiento y b) enfriamiento.....	44
Figura 17. TGA de las muestras de PDMS irradiadas a diferentes dosis de irradiación- $\gamma$ .....	46
Figura 18. Reacción general para la obtención de la PANI mediante polimerización oxidativa.....	55
Figura 19. Síntesis de las nanopartículas de PANI mediante una microemulsión a partir de Bromuro de trimetiloctilamonio.....	56
Figura 20. Esquema de la muestra a ser medida mediante el método de Van der Pauw.....	60
Figura 21. Sistema de N-PANICl (a.) obtenido vía microemulsión y micrografías TEM a diferentes acercamientos (b. 0.5 $\mu$ m, c. 100nm y d. 20 nm).....	62
Figura 22. Micrografías TEM (100 nm) utilizadas para determinar el diámetro de las N-PANI (a.) e histograma de los tamaños de nanopartícula obtenidos en la síntesis (b.).....	63
Figura 23. Micrografías TEM de las nanopartículas de PANI obtenidas con diferentes ácidos, con ácido sulfúrico (a. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) y con ácido nítrico (b. HNO <sub>3</sub> ).....	64
Figura 24. Micrografías TEM (50 nm) de las nanopartículas obtenidas utilizando H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> como ácido dopante (a.) e histograma de los tamaños de partícula (b.).....	65
Figura 25. Espectro FT-IR de las N-PANIS.....	67
Figura 26. Espectro Raman de las N-PANIS, obtenido posterior a la síntesis, lavado y secado del material .....	69
Figura 27. Espectros Raman de las nanopartículas de PANI desdopadas con NH <sub>4</sub> OH (a.) y de las nanopartículas dopadas con diferentes concentraciones de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (b.).....	70
Figura 28. Especies formadas debido a la oxido/reducción de la PANI ocasionado por el barrido de potencial e identificación en los voltamperogramas de la PANI (a.) y de la N-PANI (b.).....	72
Figura 29. Espectro FT-IR de la PANI base.....	74
Figura 30. Espectros UV/Vis de la PANI dopada con diferentes concentraciones de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , B indica la forma base de la PANI y DX indica dopaje con X cantidad de $\mu$ L de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ......	75

Figura 31. Gráficas de Tauc obtenidas a partir del análisis de los espectros UV/Vis de la PANI .....	77
Figura 32. Extrapolación de los gráficos obtenidos por el modelo de Tauc (a., b., c., d., e.,) para obtener el valor de banda prohibida en las muestras de PANI (f.), donde B indica la forma base de la PANI y DX indica dopaje con X cantidad de $\mu\text{L}$ de $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	78
Figura 33. Espectro FT-IR de las N-PANI base.....	79
Figura 34. Espectros UV/Vis de las N-PANI dopadas con diferentes cantidades de $\text{H}_2\text{SO}_4$ (i.), y seguimiento del cambio de coloración conforme se aumenta la cantidad de dopante (ii.), B indica la forma base de la N-PANI y X indica el grado aproximado de dopaje.....	80
Figura 35. Gráficos de Tauc obtenidos a partir del análisis de los espectros UV/Vis de la N-PANI .....	82
Figura 36. Reacciones de desdopamiento ocasionado por la NMP a la cadena de PANI.....	84
Figura 37. Gráficos de I Vs V obtenidos a partir del arreglo de Van der Pauw para una muestra no conductora (a. PANIB) y una muestra conductora (b. N-PANI) .....	85
Figura 38. Esquema de reacción para la obtención de una matriz basada en PDMS entrecruzada a partir de TEOS (1) o 3-APTMS (2).....	96
Figura 39. Esquema de reacción para la obtención de un hidrogel a base de PDMS-OH a partir de una microemulsión (Sistema 3) .....	98
Figura 40. Esquema de reacción para la obtención de un gel basado en un copolímero de PDMS (Sistema 4 (a.)) y de un elastómero basado en un sistema interpenetrado (Sistema 5 (b.)).....	99
Figura 41. Micrografía estereoscópica (a.) y SEM (b.) de un sistema PDMS/PANI.....	101
Figura 42. Espectros IR/ATR (a y b) y Raman (c y d) de las matrices de PDMS correspondientes al sistema 1 y 2 .....	102
Figura 43. Micrografías estereoscópicas de los compositos PDMS/N-PANI utilizando el sistema elastomérico 1 (a.) y 2 (b.).....	103
Figura 44. Micrografía SEM (a.) y espectro Raman (b.) del composito generado a partir del sistema 2 con 10% de N-PANI .....	104
Figura 45. Micrografía SEM (a.) y espectro Raman (b.) del elastómero basado en el sistema 2 posterior al hinchado en una dispersión de N-PANI .....	105
Figura 46. Representación esquemática de la interacción entre los grupos amino superficiales y el dopante en las nanopartículas de PANI.....	106
Figura 47. Microemulsiones generadas con diferentes contenidos de agua, surfactante y PDMS-OH, a partir del reporte de Brook M. et al. <sup>13</sup> .....	107
Figura 48. Matriz basada en el entrecruzamiento de un microemulsión PDMS-OH/Surfactante/Agua (Sistema 3).....	108
Figura 49. Compositos PDMS/PANI obtenidos a partir del entrecruzamiento de una microemulsión para la obtención de un hidrogel a base de PDMS-OH (Sistema 3) .....	109
Figura 50. Composito PDMS/PANI obtenido a través de la microemulsión (a.), y estabilidad en un sistema acuoso (b.).....	110
Figura 51. Espectro de RMN de $^{29}\text{Si}$ del poli(dimetil-co-(3-aminopropilmetil)siloxano) .....	112
Figura 52. Formación de un gel de PDMcoAS utilizando ácido oxálico como agente entrecruzante .....	113
Figura 53. Ácidos dicarboxílicos utilizados (a., b., c.) para los entrecruzamientos físicos, así como los elastómeros obtenidos basados en el sistema 5 (d., e., f.) .....	114
Figura 54. Espectro IR/ATR del poli(dimetil-co-(3-aminopropilmetil)siloxano (a. PDMcoAS) y del elastómero basado en el sistema 5 (b.PDMscoAS-AO) .....	116
Figura 55. Espectro Raman del ácido oxálico (a.) y del elastómero basado en el sistema 5 (PDMcoAS/Ácido Oxálico/PDMS-OH)(b.) .....	117
Figura 56. Elastómeros basados en el sistema 5 entrecruzados con diferentes ácidos dicarboxílicos (a., b., y c.) y presencia de fluorescencia en dichos sistemas (d., e., f.) .....	118
Figura 57. Espectros de fluorescencia de los elastómeros basados en el sistema 5 que contienen ácido oxálico (a., b., y c.) y citrato de sodio (d.) como entrecruzante .....	119
Figura 58. Espectro Raman del composito PDMcoAS-AO/N-PANI el cual contiene 10% de carga.....	120

Figura 59. Espectro Raman del composito sintetizado utilizando la matriz del sistema 5, con carga de 0.4% (a.) y 15% (b.)..... 121

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Especies transportadoras de carga en polímeros conductores <sup>20</sup> .....	17
Tabla 2. Dosis irradiadas y tiempo de exposición de las muestras de PDMS-OH .....	29
Tabla 3. Valores de Irradiación, A, Xy y $n^{FR}$ de las muestras irradiadas.....	32
Tabla 4. Asignación estructural de los desplazamientos químicos.....	35
Tabla 5. T° Inicial, T° Final y modificación en el MA como función de la dosis de irradiación.....	41
Tabla 6. Cantidades de ácido utilizado para generar los espectros UV/Vis de la PANI y cálculo aproximado del grado de dopaje. B indica la forma base de la PANI y DX indica dopaje con X cantidad de $\mu\text{L}$ de $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	76
Tabla 7. Moles de ácido utilizado para generar los espectros UV/Vis de la PANI y cálculo aproximado del grado de dopaje. B indica la forma base de la N-PANI y X indica el grado aproximado de dopaje.....	81
Tabla 8. Band Gap calculado a partir del modelo de Tauc para las N-PANI, donde B indica la forma base de la N-PANI y X indica el grado aproximado de dopaje .....	82
Tabla 9. Resultados de conductividad obtenidos a partir de un arreglo de Van der Pauw .....	86
Tabla 10. Matrices de PDMS generadas para el composito PDMS/PANI.....	95
Tabla 11. Cantidades utilizadas para generar el sistema 3 .....	97
Tabla 12. Contenido de polisiloxanos en los elastómeros generados a partir de ácido oxálico .....	115

## LISTA DE ECUACIONES

Ecuación 1.....	28
Ecuación 2.....	30
Ecuación 3.....	30
Ecuación 4.....	58
Ecuación 5.....	58
Ecuación 6.....	59
Ecuación 7.....	59
Ecuación 8.....	59
Ecuación 9.....	59
Ecuación 10.....	60
Ecuación 11.....	60
Ecuación 12.....	60
Ecuación 13.....	60
Ecuación 14.....	60
Ecuación 15.....	61
Ecuación 16.....	61

## GLOSARIO DE TÉRMINOS

- ❖ ° = Grado
- ❖ °C = Grado Celsius
- ❖  $\mu\text{L}$  = Microlitro
- ❖ 3-APTMS = 3-aminopropiltrimetoxisilano
- ❖ A = Absorción de Disolvente
- ❖ **A** = Ampere
- ❖ Å = Ångstrom
- ❖ A.O. = Ácido oxálico
- ❖ ATR = Reflectancia total atenuada
- ❖ cal = Caloría
- ❖ cm = Centímetros
- ❖ CNT = Nanotubo de Carbono
- ❖  $C_p$  = Capacidad calorífica
- ❖  $C_p\text{-Rev}$  = Capacidad calorífica reversible
- ❖ CSA = Ácido canforsulfónico
- ❖ cSt = Centistokes
- ❖  $d_1$  = Tiempo de relajación
- ❖ Da = Daltons
- ❖ DBTL = Di-n-butil dilaurato de estaño
- ❖ DMA = Análisis Mecánico Diferencial
- ❖ DMF = Dimetilformamida
- ❖ DMPA = 2,2'-dimetoxi-2-fenilacetofenona
- ❖ DMSO = Dimetilsulfóxido
- ❖  $e^-$  = Electrón
- ❖  $E_g$  = Banda prohibida
- ❖ eV = Electrovolt
- ❖ FTIR = Infrarrojo con transformada de Fourier
- ❖  $G(S)$  = Rendimiento de evento de ruptura
- ❖  $G(X)$  = Rendimiento de evento de entrecruzamiento
- ❖  $G(XH)$  = Rendimiento de evento de entrecruzamiento tipo-H
- ❖  $G(XY)$  = Rendimiento de evento de entrecruzamiento tipo-Y
- ❖ Gy = Gray
- ❖ h = hora
- ❖ HEMA = 2-hidroxietilmetacrilato
- ❖ HOMO = Orbital molecular ocupado de mayor energía (Highest Occupied Molecular Orbital)
- ❖ Hz = Hertz
- ❖ J = Joule
- ❖ LUMO = Orbital molecular no ocupado de menor energía (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
- ❖ MA = Modulo de almacenamiento
- ❖ MAS = Giro al ángulo mágico
- ❖  $M_c$  = Peso molecular promedio del segmento de cadena
- ❖ MDSC = Calorimetría diferencial de barrido modulada
- ❖ mV = milivolts
- ❖  $M_w$  = Peso molecular promedio pesado
- ❖ NF = Nanofibras
- ❖  $n^{\text{FR}}$  = Densidad de entrecruzamiento

- ❖ nm = Nanómetros
- ❖ NMP = N-Metilpirrolidona
- ❖ N-PANI = Nanopartículas de polianilina
- ❖ N-PANIS = Nanopartículas de polianilina dopadas con  $H_2SO_4$
- ❖ NT = Nanotubos
- ❖ nt = Tiempo de adquisición
- ❖ Pa = Pascales
- ❖ PANI = Polianilina
- ❖ PDMcoAS = Poli(dimetil-co-(3-aminopropilmetil))siloxano
- ❖ PDMS = Polidimetilsiloxano
- ❖ PDMS-OH = Polidimetilsiloxano hidroxil-terminado
- ❖ PE = Polietileno
- ❖ PIC = Polímero intrínsecamente conductor
- ❖ ppm = Partes por millón
- ❖ RMN = Resonancia magnética nuclear
- ❖ RTV = Vulcanización a temperatura ambiente (Room Temperature Vulcanization)
- ❖ s = Segundo
- ❖ S = Siemens
- ❖ SCM = Material con cambio de forma (Shape Changing Material)
- ❖ SEM = Microscopía electrónica de barrido
- ❖  $T^i$  = Temperatura inicial
- ❖ TEM = Microscopía electrónica de transmisión
- ❖ TEOS = Tetraetoxisilano
- ❖  $T^f$  = Temperatura final
- ❖  $T_g$  = Temperatura de transición vítrea
- ❖ TGA = Termogravimetría
- ❖ THF = Tetrahidrofurano
- ❖ V = Volts
- ❖  $X_y$  = Rendimiento de entrecruzamiento
- ❖  $\gamma$  = Gamma (radiación)
- ❖  $\theta$  = Theta (ángulo)
- ❖  $\rho$  = Rho (Resistividad)
- ❖  $\sigma$  = Sigma (Conductividad)
- ❖  $\Omega$  = Omega (Resistencia)



## RESUMEN

En este trabajo de investigación se han explorado diversas rutas para la obtención de un composito integrado por una matriz de cadenas de polidimetilsiloxano (PDMS) y como carga polianilina (PANI); éstas van desde las rutas basadas en la química de radiación (uso de radiaciones ionizantes) hasta sistemas obtenidos por alguna vía química convencional.

En primera instancia, se sintetizaron y caracterizaron, tanto en su estructura como en sus propiedades, elastómeros basados en cadenas de polidimetilsiloxano (PDMS) generados vía radiólisis-y a partir de dosis altas con el fin de generar una potencial matriz para el composito (PDMS/PANI). Así, las matrices elastoméricas basadas en cadenas de PDMS y generadas a partir de esta metodología muestran propiedades poco convencionales para estos sistemas, las cuales están correlacionadas con los cambios conformacionales de la cadena siloxano y, con base a lo cual, pueden ser catalogados como materiales inteligentes del tipo materiales con cambio de forma (SCM por sus siglas en inglés).

La carga del composito, esto es, la PANI, se discute en el siguiente capítulo, donde se desarrolló un sistema de tamaño nanométrico y con morfología definida del polímero conductor, lo anterior considerado como una estrategia para solventar algunos de los problemas presentados en la dispersión de la PANI dentro del composito PDMS/PANI. Así mismo, se realizó la caracterización estructural del polímero, y se implementaron técnicas espectroscópicas para conocer el band gap óptico del sistema; a la par, se obtuvieron valores de conductividad en sólido, observándose valores altos en la conductividad eléctrica.

Debido a que, lograr una buena interacción de la PANI con las cadenas del PDMS cuando el sistema se expone a irradiación-y es compleja, principalmente debido a las características estructurales específicas que posee cada polímero, se optó por desarrollar sistemas compositos por la vía química, lo cual es descrito en el capítulo final de este trabajo de investigación. Dichos sistemas están fundamentados en la modificación de la polaridad de las matrices basadas en cadenas del PDMS y en el uso de las nanopartículas de la PANI desarrolladas en el capítulo anterior, con el fin de obtener materiales, en los cuales, tanto la carga como la matriz puedan interactuar de forma tal que se genere al final un efecto sinérgico entre las fases. Las matrices generadas para este composito, a pesar de no provocar conductividad eléctrica en el sistema debido a un inesperado cambio conformacional de la PANI provocado al

interaccionar ésta con el intenso carácter apolar de las cadenas de PDMS que conforman la matriz ocasiona un deficiente transporte de electrones dentro de la estructura del polímero conductor; permiten mejorar la interacción con la carga nanométrica de la PANI, y además muestran propiedades insólitas que no han sido reportadas para sistemas elastoméricos basados en cadenas de PDMS como lo es la emisión de fluorescencia, haciendo que las matrices, por si solas, sean de gran interés científico. Se considera que este trabajo sienta las bases para que en un futuro se puedan obtener compositos (PDMS/PANI), en los cuales las fases sean capaces de interaccionar favorablemente, generando así materiales, que posean buenas propiedades mecánicas, una alta flexibilidad, así como una aceptable conductividad eléctrica.

## ABSTRACT

In this investigation, diverse routes to obtain the composite integrated by a matrix of polydimethylsiloxane (PDMS) chains and polyaniline (PANI) as charge have been explored; such routes are based in the use of radiation chemistry (ionizing radiation) and conventional chemical routes.

In first instance, elastomers based on polydimethylsiloxane (PDMS) chains were synthesized via high dose of  $\gamma$ -radiolysis and characterized, both in structure and properties, with the final purpose to generate a potential matrix for the PDMS/PANI composite. Thereby, the elastomeric matrixes based in PDMS chains obtained by this methodology display unconventional properties correlated with conformational changes of the siloxane chain suggesting they can be cataloged as Shape Changing Materials (SCM).

PANI as composite charge was the topic of the next chapter where a nanometric system of the conductive polymer with defined morphology was developed, considering the use of nanoscale as a strategy to solve some of the problems regarding the PANI dispersion in the PDMS/PANI composite. In addition, the polymer structural characterization was performed, and spectroscopic technics were implemented to study the optic band gap of the system as well; likewise, the electrical conductivity in solid state were obtained showing high values.

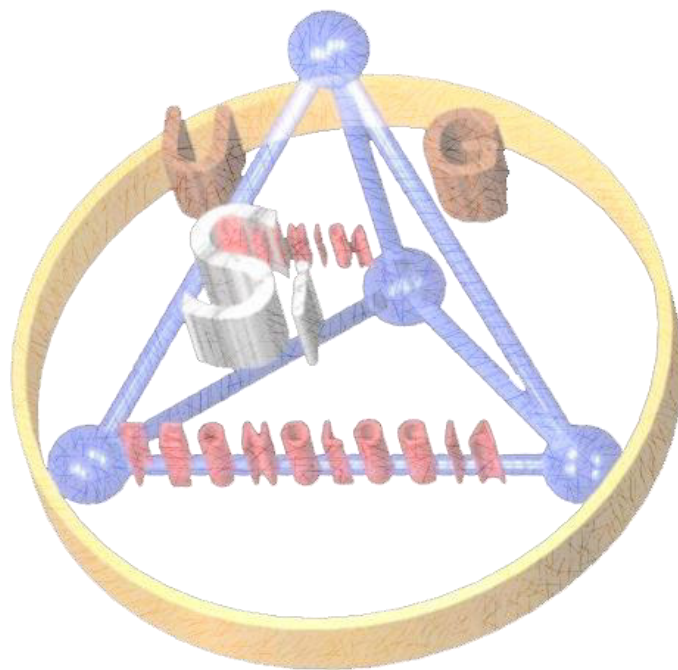
The interaction PANI and PDMS chains exposed at  $\gamma$ -irradiation is complex principally because of the specific structural characteristics of each polymer and it was decided to develop the composite systems by chemical routes, described in the final chapter of this investigation. The main chemical strategy was inspired in the polarity modification of the matrixes based in PDMS chains and the use of the PANI nanoparticles with the purpose to obtaining materials, in which, the charge and the matrix could interact in a way that a synergic effect between them could be accomplished.

The matrixes generated by chemical routes, despite not generating conductive systems due to an unexpected conformational change in the PANI induced by the intense apolar nature of the PDMS chains that integrate the matrix; let to improve the interaction PDMS/nanometric PANI charge, showing uncommon properties not reported before for elastomeric systems based in PDMS chains as the emission of fluorescence, making such matrixes, by their own, of great scientific interest.

The author considers this work lay the foundation to obtain in a near future PDMS/PANI composites, in which the phases would be capable of interact favorably, generating materials, that would possess good mechanical properties, high flexibility, and acceptable electrical conductivity.

## CAPÍTULO I

**“GENERALIDADES SOBRE LOS COMPOSITOS, LOS  
POLÍMEROS INORGÁNICOS (POLIDIMETILSILOXANO), Y  
LOS POLÍMEROS CONDUCTORES (POLIANILINA)”**



## **CAPÍTULO I. “GENERALIDADES SOBRE LOS COMPOSITOS, LOS POLÍMEROS INORGÁNICOS (POLIDIMETILSILOXANO), Y LOS POLÍMEROS CONDUCTORES (POLIANILINA)”**

El presente capítulo tiene como objetivo introducir los conceptos generales en los cuales está basada la presente tesis doctoral. Se inicia con una breve explicación sobre lo que es un composito, posteriormente se describe de manera general los componentes que integran el material desarrollado e investigado, siendo de interés por ello hacer referencia a los temas de polímeros inorgánicos y polímeros orgánicos conductores, específicamente del polidimetilsiloxano (PDMS) y de la polianilina (PANI), respectivamente.

### **1.1 Marco Teórico**

#### **1.1.1 Composito**

Los compositos representan una clase muy amplia e importante de materiales, que en un principio fueron considerados materiales de ingeniería, pero debido a su amplio desarrollo en los últimos años han llegado a considerarse de uso común debido a las propiedades que presentan siendo capaces de ser utilizados en una amplia variedad de industrias.

En general, un composito es un material que se encuentra formado por dos o más componentes, generalmente mezclados en forma heterogénea, esto es, no formando una sola fase, sino que pueden darse varias de ellas; de esta mezcla de componentes se espera generar un efecto sinérgico entre las propiedades que presentan los diferentes integrantes del material compuesto. Estos materiales, en la actualidad, se consideran sistemas de alta tecnología debido a sus potenciales aplicaciones en las industrias del transporte, marítima, energía eólica, aeroespacial, construcción, medicina, electrónica y de consumo, entre otras.

Dichos materiales, no son una invención meramente humana, ya que la naturaleza puede ser capaz de generarlos, como por ejemplo la madera, la cual posee fibras de celulosa en una matriz de lignina, dando soporte estructural a los árboles. Del ejemplo anterior, se pueden derivar los componentes que integran un composito, siendo estos una fase matriz, que es continua y rodea a la otra fase; denominada fase dispersa, y que está integrada por fibras, cargas o refuerzos y puede encontrarse en un gran

número de morfologías, que van desde hojuelas, polvos o hasta cadenas poliméricas. Es muy importante resaltar, que las propiedades de los composites son función de las propiedades de las fases constituyentes, de sus cantidades relativas y de la geometría de la fase dispersa (la geometría de esta fase en este contexto significa la forma y tamaño de las partículas, distribución y orientación de éstas)<sup>1</sup>.

Dependiendo del tipo de aplicación (estructural o no estructural) y del método de manufactura, la fase dispersa es seleccionada. Por ejemplo, para aplicaciones estructurales, fibras continuas o fibras largas son las recomendadas, mientras que para aplicaciones no estructurales las fibras cortas (hojuelas o partículas) son las apropiadas<sup>2</sup>.

En general, las funciones principales de los refuerzos en un composite son meramente estructurales como soporte de peso, aumento de la rigidez y de la dureza, o bien para proporcionar o aumentar otro tipo de propiedades como estabilidad térmica, conducción o aislamiento de la corriente eléctrica.

Como es de entenderse, un componente fundamental del composite es su matriz, la cual puede estar constituida de diferentes materiales como son: polímeros, metales, o cerámicos.

Es importante señalar, que un material para ser utilizado como matriz debe cumplir varias funciones en la estructura final del composite, la mayoría de estas son utilizadas para lograr un desempeño satisfactorio de éste. Las funciones importantes que juega la matriz son:

- ❖ La matriz mantiene a las fibras y/o partículas juntas y distribuye el esfuerzo. Además, le provee rigidez y forma a la estructura del composite.
- ❖ La matriz aísla a las fibras de forma tal, que las éstas puedan actuar por separado.
- ❖ La matriz provee un buen terminado superficial y auxilia en la producción de partes con forma definida.
- ❖ La matriz provee protección a las fibras contra ataques químicos, daños mecánicos y ambientales.

En este sentido, el presente trabajo de investigación plantea la síntesis de un composite integrado por una matriz de polidimetilsiloxano (PDMS) y, como carga o refuerzo, la polianilina (PANI). De lo descrito anteriormente, el PDMS cumple con las características necesarias para generar una matriz con excelentes propiedades dentro del composite,

ya que, a partir de las cadenas lineales del PDMS, es posible generar elastómeros a través diversas rutas sintéticas. Por otra parte las propiedades mecánicas que presenta gracias a la flexibilidad otorgada por el enlace siloxano lo hace un polímero inorgánico de gran interés y valor comercial; en adición, el uso de la PANI como carga resulta de relevancia ya que al ser un polímero orgánico conductor puede potencialmente proporcionarle propiedades interesantes a la matriz elastomérica de PDMS, siendo este polímero semiconductor relativamente sencillo de sintetizar, económico y altamente estable, resultando así un candidato interesante para su uso como carga dentro del composito.

Una vez dicho lo anterior, es de importancia conocer las generalidades acerca de estos dos polímeros, por una parte, el PDMS un polímero inorgánico apolar y la PANI un polímero orgánico conductor, el cual tiene un carácter polar.

### **1.1.2 Polímeros Inorgánicos**

Los polímeros son macromoléculas integradas, por unidades concatenadas denominadas monómeros; en general, una gran cantidad de materiales poliméricos son de origen orgánico, esto es, su cadena principal se encuentra integrada en su totalidad por átomos de carbono o bien pueden contener heteroátomos como oxígeno o nitrógeno siempre alternados con los átomos de carbono, la problemática de dichos materiales radica en que su principal fuente de obtención se basa en el petróleo, el cual es un recurso no renovable y que genera grandes cantidades de contaminantes. Lo anterior, ha ocasionado la búsqueda de nuevas alternativas para obtener materiales poliméricos de alta tecnología y de utilidad, que tengan propiedades parecidas o bien superiores a las que presentan sus homólogos orgánicos, siendo esto un parteaguas que ha impulsado el estudio de los polímeros inorgánicos.

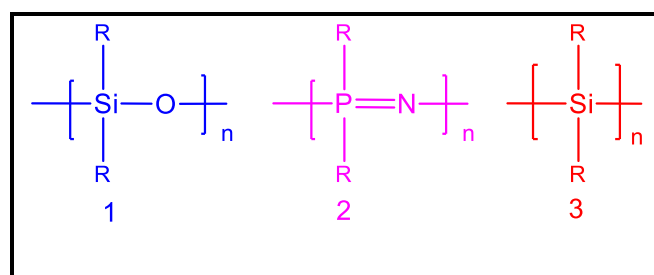
Entonces, los polímeros inorgánicos presentan átomos diferentes al carbono, nitrógeno y oxígeno en su cadena principal, como puede ser algunos elementos pertenecientes al bloque "p" de la tabla periódica. Estos elementos ocupan el grupo III (13 en la nomenclatura de la IUPAC), IV (14), V (15) y VI (16) e incluyen elementos tales como el silicio, germanio, estaño, fósforo, y azufre.

El interés en las macromoléculas integradas por elementos inorgánicos está basado en las propiedades únicas que los hacen diferentes de sus contrapartes totalmente orgánicas, entre estas están las siguientes:



- ❖ El número y variedad de elementos químicos que constituyen a estos polímeros (más de 40 elementos además de aquellos típicamente encontrados en polímeros orgánicos comerciales).
- ❖ La gran abundancia relativa de elementos inorgánicos en la corteza terrestre (ej. oxígeno 50%, silicio 26%).
- ❖ La formación de enlaces estables, los cuales son más resistentes a las reacciones de rupturas (ejemplos: Si-O 110, P-N 140 y C-C 85 kcal/mol).
- ❖ Diferentes valencias para generar enlaces con grupos laterales.
- ❖ Estabilidad a altas temperaturas.
- ❖ Formación de estructuras nuevas y de gran interés básico y tecnológico.

Es amplia la familia de los polímeros inorgánicos, pero los que han recibido mayor atención son aquellos que contienen átomos de silicio y nitrógeno, debido a que la identificación de los monómeros formados por otros átomos inorgánicos puede ser sorprendentemente elusiva, así como el desarrollo de rutas sintéticas para la obtención de estos polímeros puede ser particularmente complicada, ya que los monómeros inorgánicos tienden a ser muy reactivos ocasionando baja estabilidad química. La única ruta que ha probado ser eficaz en la formación de estos polímeros es el proceso de polimerización por apertura de anillo, mediante la cual se sintetizan las cadenas de polímeros inorgánicos, que en la actualidad son los más estudiados, siendo estos: Los polisiloxanos (1), los polifosfacenos (2), y los polisilanos (3) (Figura 1)<sup>3</sup>.

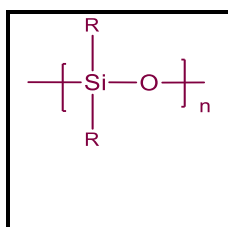


**Figura 1. Sistemas poliméricos inorgánicos mayormente estudiados<sup>3</sup>**

Los polímeros arriba citados son de gran interés debido a que por su reactividad, estructura y propiedades físicas inusuales ofrecen la oportunidad de desarrollar nuevas aplicaciones tecnológicas<sup>3</sup>.

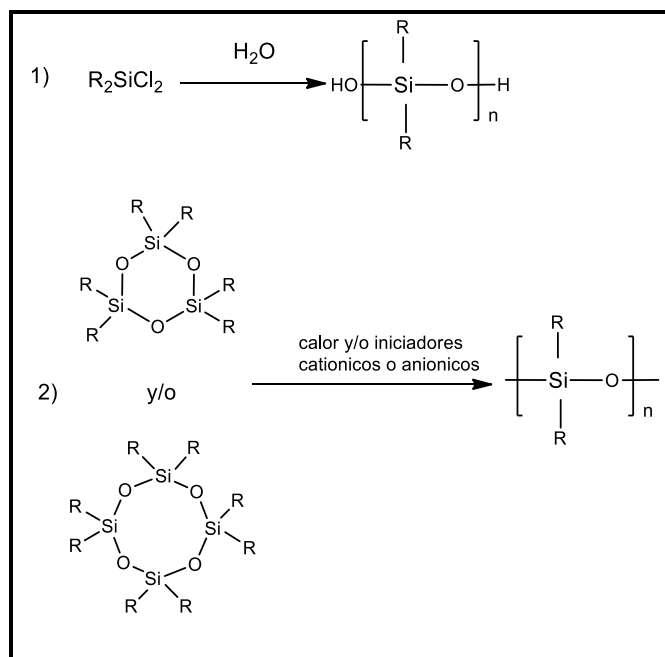
### 1.1.2.1 Polisiloxanos

Un polisiloxano, es un polímero inorgánico cuya cadena principal está integrada por átomos de silicio y átomos de oxígeno alternados. Probablemente fue Albert Ladenburg quien por primera vez lo sintetizó en 1872. Fueron desarrollados en mayor volumen hacia los años de 1930 y 1940, y, en un principio, identificados como silicocetonas o “siliconas” por su analogía con las cetonas; sin embargo, posteriores estudios estructurales demostraron que no contenía el grupo Si=O. Actualmente, desde el punto de vista comercial, representan el sistema polimérico inorgánico más importante y que más ganancias económicas genera; su estructura química general es la siguiente (Figura 2):



**Figura 2. Estructura General de un Polisiloxano**

Por otra parte, los principales métodos empleados para la de síntesis de estas macromoléculas se basan en: 1) El método de hidrólisis-condensación y 2) la polimerización por apertura de anillo (Figura 3).



**Figura 3. Métodos de Síntesis para los Polisiloxanos<sup>4</sup>**

En estos procesos, los materiales de partida son organoclorosilanos, los cuales son obtenidos mediante el proceso de Rochow–Müller o también denominado Proceso Directo, desarrollado en 1940 independientemente por Rochow (USA) y por Müller (Alemania). Destacar, que los materiales cíclicos de inicio usados en el proceso de ROP se obtienen mediante la hidrólisis controlada de los organodichlorosilanos<sup>4</sup>.

Los polisiloxanos tienen varias propiedades interesantes que hacen que se destaquen de sus contrapartes orgánicas, una de ellas es la alta flexibilidad que presenta su cadena principal. Esta propiedad excepcional es un resultado directo de sus enlaces inorgánicos entre los átomos de silicio y oxígeno, caracterizado por una longitud del enlace Si – O (1.64 Å), que resulta ser significativamente más largo que el enlace C – C (1.53 Å). Como consecuencia de esto, los efectos estéricos y la congestión intramolecular son mínimos. En segundo lugar, los átomos de oxígeno no están sustituidos por grupos funcionales y, por último, el ángulo de enlace Si – O – Si es de aproximadamente 143° resulta ser mucho más abierto que el ángulo de enlace que el que se forma en la estructura tetraedral (~110°). Estas tres características estructurales tienen el efecto de incrementar la flexibilidad dinámica de la cadena siloxano. Otra propiedad importante que presentan estos polímeros inorgánicos es la alta permeabilidad a los gases en comparación con otros materiales<sup>5</sup>, además presentan alta estabilidad térmica, hidrofobicidad y alta resistencia química lo que permite que estos sistemas sean considerados biocompatibles, esto es, los polisiloxano son biológicamente inertes; éstos son inodoros y sin sabor, no permiten el crecimiento de bacterias, y no fragmentan o

corroen otros materiales. Presentan compatibilidad superior con el tejido humano y los fluidos corporales. Son esencialmente no tóxicos y por ello son ampliamente utilizados en cosméticos y aplicaciones médicas en particular para la elaboración de una gran variedad de prótesis: de mama, de testículos, de falanges, entre otros; ya que son muy versátiles y en su mayoría no causan reacción alguna en el cuerpo humano.

### 1.1.2.2 Polidimetilsiloxano

Es conocido que la cadena siloxano puede contener diferentes grupos funcionales como sustituyentes en el átomo de silicio, proporcionando esto diferentes características no solo estructurales sino también diferentes propiedades físicas y químicas. Es de destacar, que el PDMS es el polisiloxano mayormente estudiado y el mayor referenciado debido a que es relativamente fácil de sintetizar, se puede polimerizar en un amplio intervalo de pesos moleculares (desde oligómeros hasta polímeros de alto peso molecular), y posee características estructurales que lo hacen de fácil manejo.

La estructura básica del PDMS consiste en una cadena siloxano lineal completamente metilada que contiene unidades monoméricas de la forma  $-(\text{CH}_3)_2\text{SiO}-$ , con unidades trimetilsiloxi como terminadores de las cadenas  $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}-$ .

El PDMS al pertenecer a la familia de los polisiloxanos, tiene propiedades similares a estos, como son la alta flexibilidad, siendo considerado el más flexible de toda la familia siloxano, tiene una alta permeabilidad a los gases ( $\text{O}_2$ :  $6,0 \times 10^8 \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}/\text{cm}^2 \text{ cmHg}$ ,  $\text{N}_2$ :  $3,1 \times 10^8 \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ cm}/\text{cm}^2 \text{ cmHg}$  <sup>6</sup>), una alta estabilidad química, es transparente a la radiación UV, posee una alta hidrofobicidad, y estabilidad térmica, así como biocompatibilidad.

A pesar de ser uno de los polímeros inorgánicos de mayor aplicación, el origen de sus propiedades inusuales aún se encuentra en estudio; algunas hipótesis se han elaborado en este respecto, una de ellas involucra las interacciones intermoleculares bajas, otra se basa en la muy alta libertad rotacional y oscilatoria de los grupos metilos alrededor de la cadena principal del polisiloxano. Otra de estas hipótesis se enfoca en la irregular sección transversal que presenta la cadena, la cual es muy larga en el átomo de Si sustituido y muy pequeña en el átomo de O no sustituido<sup>7</sup>. Las inusuales propiedades, que presentan estos materiales, son la base para diferentes aplicaciones, como puede ser: para la fabricación de lentes de contacto (por su alta permeabilidad a los gases), en recubrimientos protectores (por su posibilidad de formar películas continuas y resistentes), en bloqueadores solares (por el fotoblanqueo que presenta ante la

radiación UV), en la obtención de elastómeros y mallas interpenetrables, los cuales son sistemas de alta resistencia al impacto, que tienen un alto interés debido a sus potenciales aplicaciones; debido a su baja  $T_g$  (es amorfo a temperatura ambiente) y la alta flexibilidad de su cadena principal hace del PDMS un candidato idóneo para formar elastómeros.

### 1.1.2.3 Elastómeros basados en el PDMS

Los polímeros de silicio pueden ser fácilmente transformados en redes tridimensionales (elastómeros) por medio de una reacción de entrecruzamiento, que permite la formación de enlaces químicos entre las cadenas adyacentes. Para obtener este tipo de arreglos moleculares, el elastómero basado en el PDMS se puede obtener mediante un entrecruzamiento químico o utilizando irradiaciones. El entrecruzamiento químico se lleva a cabo haciendo reaccionar cadenas de polisiloxano las cuales contienen grupos funcionales reactivos.

Existen tres reacciones químicas principales mediante las cuales se puede dar la formación de los puntos de entrecruzamientos, las cuales son:

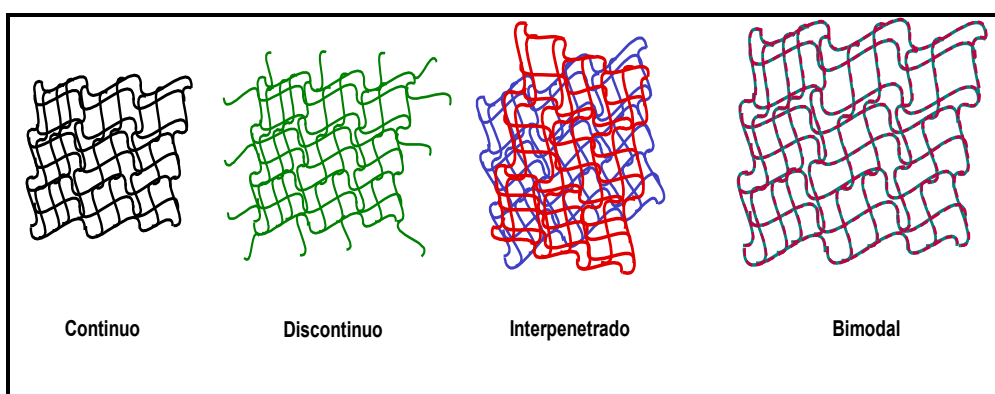
- ❖ Entrecruzamiento vía radicales libres: Estos son formados mediante la adición, antes de iniciar el proceso de entrecruzamiento, de un peróxido orgánico. Este método generalmente es utilizado para obtener elastómeros de alta resistencia al impacto<sup>8</sup>.
- ❖ Entrecruzamiento por reacción de condensación: Esta es la reacción básica de entrecruzamiento que consiste en utilizar un polisiloxano con funcionalidades terminales, entrecruzándolo con algún terminador de cadena, siendo el más utilizado el polidimetilsiloxano hidroxiterminado (PDMS-OH) y el tetraetoxisilano (TEOS).
- ❖ Entrecruzamiento mediante la reacción de adición. Consiste en tener grupos siloxano vinil terminados y por medio de una reacción de adición catalizada por complejos metálicos de platino (Pt) o Rodio (Rh) generar los puntos de entrecruzamiento<sup>8</sup>.

Todos los procedimientos, arriba señalados, llevan un tiempo de curado o gelificación, el cuál es el proceso bajo el cual se forman las redes estructurales requeridas para obtener un material visco-elástico tipo goma<sup>3</sup>.

Además de los procesos de entrecruzamiento llevados a cabo por vía química, existen los procesos basados en irradiaciones, siendo los siguientes:

- ❖ Entrecruzamientos basados en fotoquímica (radiación no ionizante): En estos se utilizan radiaciones no ionizantes como la radiación UV. Los polisiloxanos deben poseer grupos activos en la región UV como funcionalidades acrilato/metacrilato, epóxicas o mercapto, siendo necesario, la presencia de moléculas fotoiniciadoras para dar inicio al proceso de entrecruzamiento, como lo es la 2,2'-dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA por sus siglas en inglés)<sup>9,10</sup>.
- ❖ Entrecruzamientos basados en la química de radiación (radiación ionizante): Los polisiloxanos son expuestos a radiaciones altamente energéticas, esto es, a radiaciones ionizantes como radiación  $\gamma$  o rayos de  $e^-$ . En este caso, la radiación es capaz de interactuar con los grupos laterales o con la cadena principal del polímero, originando radicales y permitiendo que se lleve a cabo la reacción de entrecruzamiento, sin la necesidad de utilizar moléculas fotoiniciadoras<sup>11</sup>.

Dentro de los materiales elastoméricos que se pueden obtener con los diversos métodos de síntesis ya expuestos, se pueden encontrar varios arreglos: Los del tipo continuo, en los cuales no están presentes cadenas libres; los discontinuos, en los que se pueden tener de una a varias cadenas libres; los arreglos inter-penetrados, que es la formación de una red sobre otra red, y, por último, los bimodales que es la formación de una sola red pero entre cadenas cortas y largas (Figura 4)<sup>12,13</sup>. El tipo de arreglo elastomérico que se va a utilizar estará en función de la potencial aplicación que se le quiera dar y de los métodos de síntesis empleados.



**Figura 4. Tipos de arreglos elastoméricos**

En este sentido, en el presente trabajo de investigación se desarrollaron varios sistemas elastoméricos, los cuales fueron obtenidos mediante diversas rutas sintéticas, las cuales

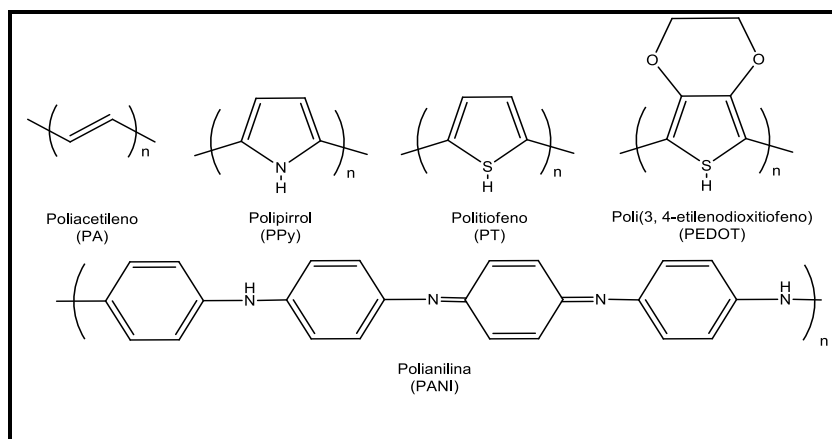
se fueron ajustando en función de los problemas que se fueron presentando a lo largo de las diferentes etapas del proyecto. De esta manera, fueron utilizadas varias de las rutas aquí descritas como el entrecruzamiento por condensación, así como los generados por medio de reacciones fotoquímicas y química de radiaciones.

### 1.1.3 Polímeros Orgánicos Conductores

Un polímero orgánico conductor es un conjunto de cadenas con unidades monoméricas que poseen una alta capacidad conductora y baja resistividad, lo anterior se debe a la estructura química que presentan dichos materiales (altamente conjugados) y al grado de dopaje, el cual es un requisito fundamental para que se presente la conducción eléctrica en este tipo de polímeros. Actualmente, los polímeros orgánicos conductores constituyen una de las generaciones más recientes de polímeros con un mayor desarrollo e interés científico, hasta la fecha se conocen alrededor de 25 sistemas de polímeros conductores<sup>14</sup>.

Fue en el año 2000, que A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid y H. Shirikawa recibieron el Premio Nobel en Química debido al descubrimiento y desarrollo de estos materiales; pero fue Shirikawa que debido a un error fortuito en 1967 fue capaz de sintetizar el poliacetileno, siendo el nacimiento del primer polímero orgánico conductor, posterior a esto observó que al exponer dicha película polimérica a vapores de un halógeno su conductividad aumentaba considerablemente, dando origen al concepto de dopaje en polímeros.

Hacia 1980 los poliheterociclos comenzaron su desarrollo, que a comparación del poliacetileno, muestran una estabilidad química mucho más alta en aire, aunque con la desventaja de no presentar conductividades eléctricas tan altas, siendo del orden de  $10^3 \text{ S m}^{-1}$ <sup>15</sup>. Desde 1977 hasta la fecha se han publicado alrededor de 40,000 artículos científicos relacionados con el tema asociado a los polímeros orgánicos conductores. A continuación, se muestran algunos ejemplos de estas macromoléculas (Figura 5).



**Figura 5. Nombres y estructuras de algunos polímeros orgánicos conductores<sup>16</sup>**

La conductividad eléctrica en los polímeros en realidad surge de la combinación de un número de factores. Estos polímeros poseen una cadena principal conjugada, lo que significa que está formada por una serie de enlaces sencillos y dobles conjugados. Ambos enlaces contienen un enlace  $\sigma$  fuerte y localizado, mientras que los dobles enlaces también contienen un enlace  $\pi$  localizado menos fuerte<sup>17</sup>. Así, los orbitales p, en la serie de enlaces  $\pi$ , se traslapan uno con el otro, permitiendo que los electrones puedan ser fácilmente deslocalizados y por ende se puedan mover libremente entre los átomos. Otros factores, que juegan un papel importante, son el alineamiento de la cadena y la pureza de la muestra.

Una de las claves fundamentales para que el material pueda considerarse un conductor, es el proceso de dopado. El concepto de dopado es único, central y unificante, ya que éste distingue a los polímeros conductores de todos los otros tipos de polímeros; en el campo de los polímeros conductores un dopante químico es una sustancia, en cantidades relativamente pequeñas, la cual cambia drásticamente las propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas y/o estructurales del polímero y viene acompañada por un gran aumento en la conductividad<sup>18</sup>. Existen dos formas comunes de dopado, las cuales involucran procesos diferentes:

1) Dopaje redox: Es el proceso mediante el cual agentes oxidantes o reductores remueven o adicionan electrones de la cadena principal del polímero, respectivamente. Como ejemplo se tiene el dopaje tipo-n y tipo-p<sup>18</sup>.

2) Dopaje ácido/base: Es el proceso mediante el cual la cadena principal es dopada por un ácido protonado; en este proceso el número de electrones asociados con la cadena del polímero permanece sin cambios<sup>18</sup>. Un ejemplo de ello es la protonación de la polianilina base, donde las estructuras iminas reaccionan con un ácido protónico debido



a la alta basicidad que estas poseen, propiciando la formación de la sal del polímero y, por ende, de la conductividad.

Es importante señalar, que existe una relación proporcional entre la cantidad de dopante utilizado y la conductividad del polímero una vez dopado, la conductividad puede ser incrementada al escoger diferentes dopantes, pero esto afectará las propiedades estructurales, superficiales y de brillo (color, porosidad, volumen) del polímero de origen. Entonces, el dopado resulta ser un proceso reversible, esto es, si se aplica un potencial eléctrico a través del polímero éste causará que el dopante sea expulsado o bien se integre al polímero, resultando en un cambio entre sus estados redox conductor y aislante<sup>19</sup>.

Los dopantes pueden ser separados en dos categorías basados en su tamaño molecular: Dopantes pequeños (ej.  $\text{Cl}^-$ ) y dopantes grandes (ej. Poliestirensulfonato de sodio, PSS), en base a esta característica tendrán un comportamiento diferente y por lo tanto un efecto sobre el polímero conductor; dichos efectos originados por los dopantes estarán relacionadas con las propiedades en bulto y superficiales del material, ya que estos pueden modificar la aspereza superficial, la morfología, mojabilidad y la rigidez del material<sup>19</sup>.

El dopaje aumenta la conductividad dentro de la macromolécula debido a la modificación de la densidad electrónica en el polímero, en adición, este proceso permite la formación de transportadores de carga a lo largo de la cadena polimérica. Debe mencionarse que las especies transportadoras de carga en los polímeros conductores no son electrones libres o huecos como en el caso de los semiconductores inorgánicos, sino cuasipartículas tales como los solitones, polarones y bipolarones; estas cuasipartículas tienen la capacidad de poder moverse libremente a través del material. Los tipos de excitaciones dependen de la degeneración de los estados basales, que se generan cuando se retiran o adicionan electrones dentro de la cadena principal, siendo las especies generadas las que se enlistan en la siguiente tabla (Tabla 1)<sup>20</sup>:

Tabla 1. Especies transportadoras de carga en polímeros conductores<sup>20</sup>.

Tipo de Polímero	Excitación Elementaría	Termino Químico	Carga	Spin	Ejemplos
Polímeros No Degenerados	Polarón Positivo	Catión Radicalario	+ e	1/2	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Polipirrol (PPy)</li> <li>❖ Politiofeno (PT)</li> <li>❖ Polianilina (PANI)</li> </ul>
	Polarón Negativo	Anión Radicalario	- e	1/2	
	Bipolarón Positivo	Di catión de capa cerrada	+ 2e	0	
	Bipolarón Negativo	Di anión de capa cerrada	- 2e	0	
Polímeros Degenerados	Solitón Neutro	Radical Neutro	0	1/2	<ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Trans-poliacetileno</li> </ul>
	Solitón Positivo	Catión	+e	0	
	Solitón Negativo	Anión	-e	0	

El tipo de transportador, creado dentro de la cadena polimérica, dependerá en gran medida del porcentaje de dopado presente en el polímero, a porcentajes bajos de dopado generalmente se encontrarán polarones, en concentraciones más elevadas se producirán bipolarones y en concentraciones de dopante saturadas existe la posible formación de bandas de bipolarones.

Este trabajo de investigación involucra el uso de un polímero conductor como carga dentro de una matriz elastomérica de PDMS, el polímero conductor a utilizar será la Polianilina (PANI), con el fin de generar un compuesto que genere una respuesta conductora cuando se le aplique un estímulo mecánico; a continuación, se hace una mayor descripción de este polímero.

### 1.1.3.1 Polianilina (PANI)

La PANI es el segundo polímero conductor más investigado después del Polipirrol, éste es un polímero orgánico intrínsecamente conductor (PIC) no degenerado, capaz de conducir corriente eléctrica posterior a un proceso de dopaje del polímero.

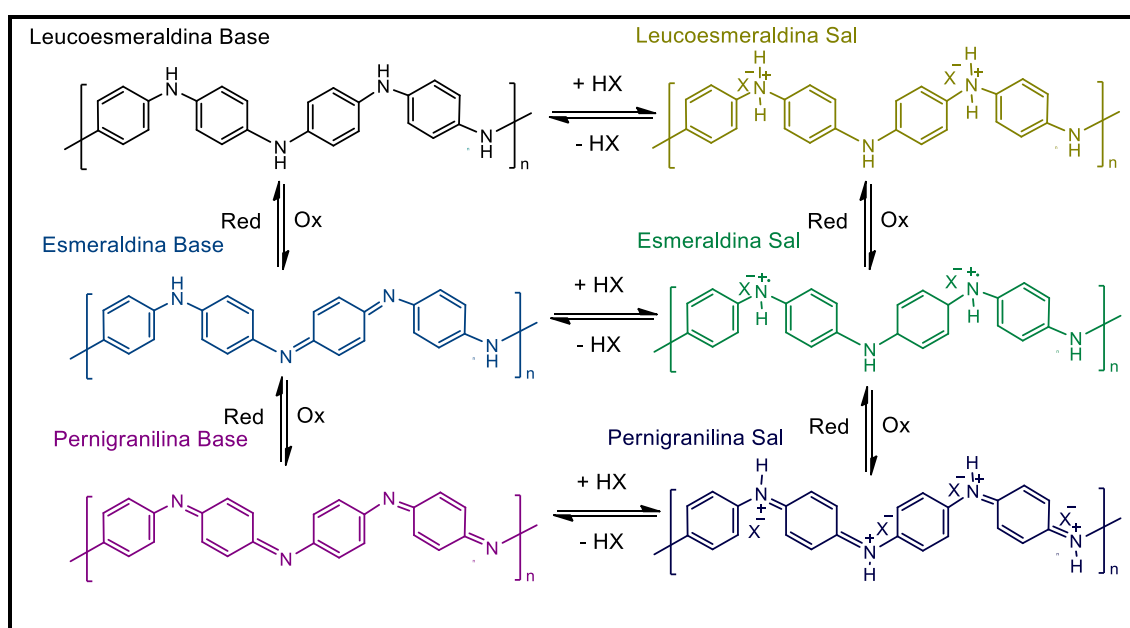
La PANI posee propiedades electrónicas y ópticas similares a la de los metales y semiconductores, y a su vez, propiedades mecánicas y de procesado más próximas a las de los polímeros estándar. Este PIC ha sido investigado y desarrollado ampliamente debido a sus propiedades electrónicas, electroquímicas, ópticas y especialmente debido a su estabilidad térmica y al medio ambiente, así como por su biocompatibilidad<sup>21</sup>; debido a las propiedades antes mencionadas, este material ha sido investigado para ser utilizado en la modificación de electrodos, baterías, capacitores y en aplicaciones biológicas altamente tecnológicas como biosensores, probetas neurales, liberación controlada de fármacos y aplicación en ingeniería de tejidos, por mencionar solo algunas<sup>22</sup>.

La PANI es obtenida, principalmente mediante dos rutas de síntesis, siendo una de ellas y probablemente la más importante el método de oxidación química del monómero anilina mediante el uso de un agente oxidante en medio ácido. Otro método importante de síntesis es por medio de técnicas electroquímicas donde la polimerización se lleva a cabo en un electrodo en presencia de un electrolito ácido. En general, la polimerización de la anilina procede vía formación de un catión radicalario del monómero, el cual reacciona con un segundo radical catiónico para dar un dímero al eliminar dos protones; al potencial requerido para oxidar el monómero, el dímero u oligómero también serán oxidados, y así podrá continuar reaccionando con el catión radicalario del monómero para generar la cadena polimérica de anilina<sup>23</sup>.

La PANI puede existir en seis formas estructurales diferentes: 3 en forma base y 3 en forma sal, esto dependiendo de su grado de oxidación. En la forma leucoesmeraldina, toda su cadena está integrada únicamente por formas bencenoides y presenta una coloración café; mientras que, en la forma esmeraldina, la cual es la única con capacidad para transportar corriente eléctrica, tiene por cada tres formas bencenoides una forma quinoide y presenta una coloración verde, y por último la forma de pernigranilina, que tiene dos formas bencenoides y dos formas quinoideas alternadas y presenta una coloración azul (Figura 6).

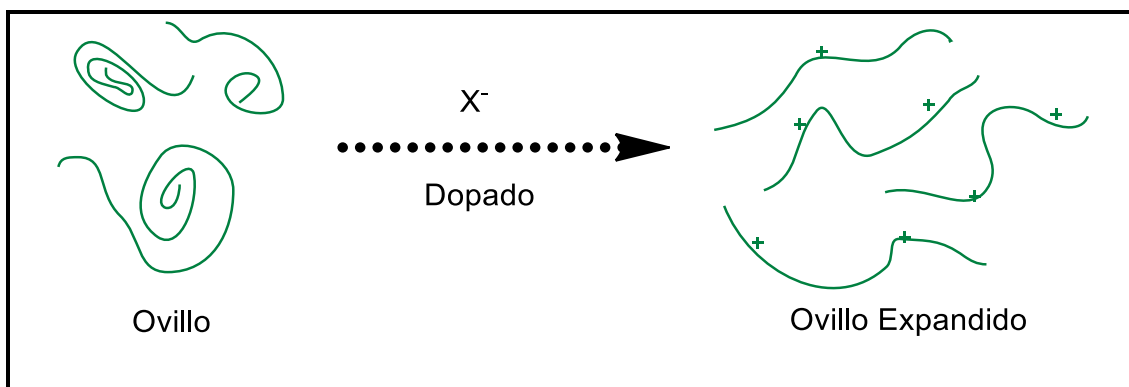
La esmeraldina base tiene una baja conductividad que se encuentra en el orden de  $10^{-10}$  S  $\text{cm}^{-1}$ , mientras que su sal generada al modificar el estado oxidativo de la base posee

una conductividad eléctrica de  $\sim 30 \text{ S cm}^{-1}$ . El incremento en la conductividad entre las formas base y sal esta explicada por la estructura molecular del polímero. En su estado base las cadenas de polímero están en conformación tipo ovillo, mientras que en su forma de sal genera cargas positivas adicionales en su cadena para repelerse una a la otra dando la oportunidad de adquirir una conformación más extendida. En su forma extendida los electrones son fáciles de deslocalizar, dando como resultado un incremento en la conductividad (Figura 7)<sup>24</sup>.



**Figura 6. Estructuras base y coloración de la polianilina, así como su coloración**

La PANI, como se ha descrito, tiene propiedades muy interesantes pero también las desventajas de ser un material no biodegradable, poco flexible y tener baja disponibilidad de procesado, ya que solamente es parcialmente soluble en un número limitado de disolventes, entre ellos: dimetilsulfóxido (DMSO), la dimetil-formamida (DMF), el ácido sulfúrico y la N-metilpirrolidona (NMP), siendo éste último el más utilizado para llevar a cabo las pruebas de caracterización en disolución<sup>24</sup>. Su pobre solubilidad no solo limita su aplicación potencial sino también los métodos experimentales para su caracterización<sup>25</sup>.



**Figura 7. Efecto del dopado en la esmeraldina base<sup>19</sup>**

Los párrafos anteriores ilustran la diversidad química con la que se estará trabajando en este proyecto doctoral y como a partir de estos conceptos básicos se desarrollarán sistemas específicos que darán solución a diversos problemas. A continuación, se describe la hipótesis, justificación y objetivos de este proyecto.

## 1.2 Referencias

- (1) Callister, W.; Rethwisch, D. *Materials science and engineering: an introduction*, 7th ed.; John Wiley & Sons, Inc.: USA, 2007; Vol. 94.
- (2) Mazumdar, S. K. *Composites Manufacturing: Materials, Product and Process Engineering*, 1st ed.; CRC Press: USA, 2001.
- (3) Mark, J. E.; Allcock, H. R.; West, R. *Inorganic Polymers*, 2nd ed.; Oxford University Press, 2005.
- (4) Manners, I. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1996**, 35 (15), 1602–1621.
- (5) Flory, P. J. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, 1st ed.; Wiley-Interscience: USA, 1969.
- (6) Masuda, T.; Isobe, E.; Higashimura, T.; Takada, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105 (25), 7473–7474.
- (7) Shih, H.; Flory, P. J. *Macromolecules* **1972**, 5 (6), 758–761.
- (8) Ratner, B.; Hoffman, A.; Schoen, F.; Lemons, J. *Biomaterials Science*, 2nd ed.; Academic Press: USA, 2004.
- (9) Goswami, K.; Skov, A. L.; Daugaard, A. E. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, 20 (30), 9230–9233.
- (10) Xue, L.; Zhang, Y.; Zuo, Y.; Diao, S.; Zhang, J.; Feng, S. *Mater. Lett.* **2013**, 106, 425–427.
- (11) Charlesby, A. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1955**, 230, 120–135.
- (12) Mark, J. E. *Makromol Chem Suppl* **1979**, 2, 87–97.
- (13) Mark, J. E. *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18 (7), 202–206.
- (14) Ateh, D. .; Navsaria, H. .; Vadgama, P. *J. R. Soc. Interface* **2006**, 3 (11), 741–752.
- (15) Guimard, N. K.; Gomez, N.; Schmidt, C. E. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32 (8–9), 876–921.
- (16) Stenger-Smith, J. D. *Prog. Polym. Sci.* **1998**, 23 (1), 57–79.
- (17) Ravichandran, R.; Sundarrajan, S.; Venugopal, J. R.; Mukherjee, S.;

- Ramakrishna, S. *J. R. Soc. Interface* **2010**, 7 (Suppl\_5), S559–S579.
- (18) MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Synth. Met.* **1995**, 69 (1–3), 85–92.
- (19) Balint, R.; Cassidy, N. J.; Cartmell, S. H. *Acta Biomater.* **2014**, 10 (6), 2341–2353.
- (20) Furukawa, Y. *Vibrational Spectroscopy of Conducting Polymers: Fundamentals and Applications*, 1st ed.; John Wiley & Sons, Inc.: USA, 2007.
- (21) Miras, M. C.; Acevedo, D. F.; Monge, N.; Frontera, E.; Rivarola, C. R.; Barbero, C. a. *Open Macromol. J.* **2008**, 2 (1), 58–73.
- (22) Ghasemi-Mobarakeh, L.; Prabhakaran, M. P.; Morshed, M.; Nasr-Esfahani, M. H.; Ramakrishna, S. *Tissue Eng. Part A* **2009**, 15 (11), 3605–3619.
- (23) Syed, A. A.; Dinesan, M. K. *Talanta* **1991**, 38 (8), 815–837.
- (24) Kolla, H. S.; Surwade, S. P.; Zhang, X.; Macdiarmid, A. G.; Manohar, S. K. *Communication* **2005**, 127 (November), 16770–16771.
- (25) Stejskal, J.; Gilbert, R. G. *Pure Appl. Chem. Russia J. Janca (France); N. Gospod. (France); M. Helmstedt (Germany); I. Krivka (Czech Republic); P. Mokreva (Bulgaria J. Prokes (Czech Republic); A. Riede (Germany); E. Rozova (Russia); I. Sapurina (Russia); T. Shishkanova (France);* **2002**, 74 (5), 857867.

### **1.3 Hipótesis**

En el composito integrado por la matriz elastomérica obtenida por radiólisis y a cadenas de polidimetilsiloxano (PDMS) y como carga polianilina (PANI), existe una relación sinérgica entre la carga (PANI) y la matriz de polidimetilsiloxano (PDMS), la cual está relacionada con la dispersión homogénea de la PANI dentro de la matriz de PDMS, permitiendo mejorar las propiedades mecánicas y conductoras. En adición, la compatibilización e interacción de la matriz elastomérica de PDMS con la PANI, posibilitará la conductividad eléctrica en el composito PDMS/PANI, reflejándose en las propiedades finales del material. Lo anterior, permitirá un potencial uso del composito PDMS/PANI como un sensor sensible a los estímulos mecánicos, y debido a la propiedad de biocompatibilidad que tanto carga como matriz poseen, permitirá su potencial aplicación con un biosensor.

### **1.4 Justificación**

El desarrollo de materiales conductores flexibles es de interés ya que éstos permiten aplicaciones que pueden estar orientados a diversas áreas científicas, en donde pueden utilizarse como músculos artificiales hasta biosensores sencillos capaces de ser llevados en los bolsillos. El composito PDMS/PANI es un buen candidato para ello, debido a las altas propiedades mecánicas y flexibles que le brinda la matriz de PDMS y a la alta conductividad eléctrica que la PANI puede presentar. Dicho lo anterior, resulta de gran relevancia caracterizar las propiedades que presentan en conjunto estos materiales, con fundamental importancia en caracterizar la sinergia presentada por las fases del composito (PDMS/PANI), buscando la mejor combinación de las partes, esto es, el mejor par entre dopante y morfología de la PANI, así como la compatibilización de la matriz de PDMS, combinando lo anterior con la apropiada dispersión de la carga dentro de la matriz.

### **1.5 Objetivos**

#### **1.5.1 Objetivo General**

Realizar un estudio sobre las propiedades mecánico-conductoras en un composito integrado por una matriz de polidimetilsiloxano (PDMS) y como carga cadenas de polianilina (PANI), modificando parámetros como polaridad de la matriz, tipo de dopante



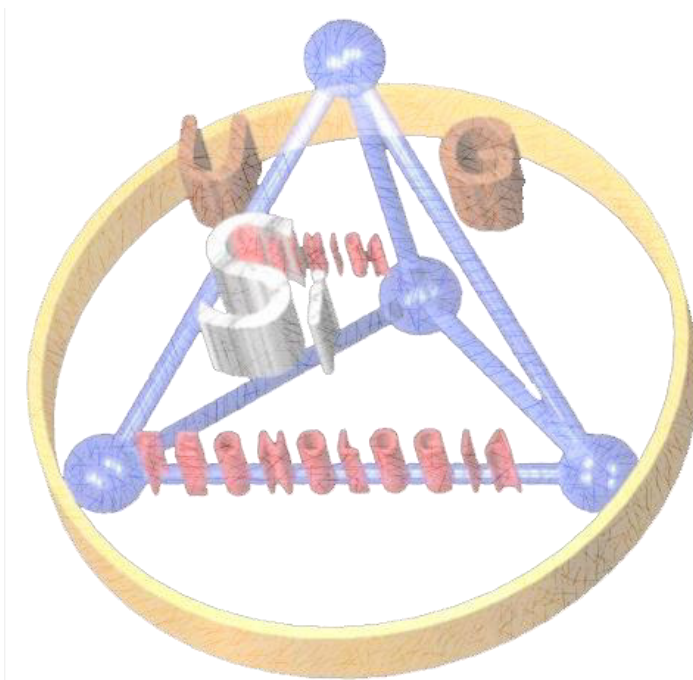
en la carga y dispersión de ésta dentro de la matriz, correlacionando todo lo anterior para obtener un material de vanguardia con potencial para ser utilizado como biosensor.

### 1.5.2 Objetivos Específicos

1. Sintetizar la matriz del PDMS, con un peso molecular de  $\sim 35,000$  Da, utilizando radiación- $\gamma$ , con el fin de conocer y analizar el efecto de la irradiación- $\gamma$  sobre la estructura y propiedades mecánicas en el PDMS.
2. Sintetizar un sistema nanométrico de PANI, con diferentes dopantes, así como caracterizar su morfología y conductividad, con el fin de obtener un sistema capaz de interactuar y presentar conductividad en una matriz de cadenas de PDMS.
3. Generar un método de síntesis mediante el cual se pueda homogeneizar la carga (PANI) eficientemente dentro de la matriz (PDMS) del composito, buscando su mejor dispersión dentro de la matriz.
4. Realizar la caracterización estructural y la determinación de propiedades del composito (PDMS/PANI), con el fin de conocer las propiedades mecánicas y conductoras del material para comprobar si existe efecto sinérgico en función de la diferente naturaleza de los dos componentes que integran el composito.

## CAPÍTULO II

### “ESTUDIO DE UN ELASTÓMERO BASADO EN POLIDIMETILSILOXANO (PDMS) OBTENIDO VÍA VULCANIZACIÓN A TEMPERATURA AMBIENTE (RTV) Y RADIÓLISIS GAMMA”



## **CAPÍTULO II. “ESTUDIO DE UN ELASTÓMERO BASADO EN POLIDIMETILSILOXANO (PDMS) OBTENIDO VÍA VULCANIZACIÓN A TEMPERATURA AMBIENTE (RTV) Y VÍA RADIÓLISIS GAMMA”**

En el presente capítulo, se expone la síntesis y caracterización de un elastómero basado en el polidimetilsiloxano (PDMS) generado a partir del entrecruzamiento químico vía vulcanización a temperatura ambiente (RTV por sus siglas en inglés). Así mismo, se exponen y discuten los resultados obtenidos para la formación de un elastómero de PDMS generado mediante química de radiación, en particular vía radiólisis- $\gamma$ . Se analiza, como a partir de esta vía, se generaron elastómeros con propiedades mecánicas y térmicas que rivalizan con materiales de alta tecnología, como los denominados materiales con cambio de forma (SCM por sus siglas en inglés).

### **2.1 Objetivos específicos del capítulo**

- ❖ Realizar la irradiación- $\gamma$  con diferentes dosis de radiación, de muestras de PDMS-OH de peso molecular conocido, con el fin de conocer el efecto de ésta sobre la estructura.
- ❖ Obtener elastómeros basados en PDMS a partir de la irradiación- $\gamma$  del polímero.
- ❖ Estudiar la estructura mediante técnicas espectroscópicas y las propiedades mecano-térmicas de dichos elastómeros.

### **2.2 Antecedentes**

En la actualidad, es ya común encontrar polisiloxanos, los cuales son los sistemas poliméricos inorgánicos más importantes y tecnológicamente desarrollados, en aplicaciones de uso diario; éstos son encontrados en diversas aplicaciones que van desde simples recubrimientos hasta materiales inteligentes (materiales que tienen la habilidad de modificar y recobrar su forma original debido a estímulos externos, tales como calor, corriente eléctrica o irradiación<sup>1</sup>).

El polidimetilsiloxano (PDMS) es el miembro más importante de la familia de los polisiloxanos. El PDMS tiene una cadena principal integrada por átomos de oxígenos y silicio alternados y concatenados, teniendo como grupos laterales metilos, los cuales están enlazados al silicio. A pesar de ser uno de los sistemas poliméricos mejor estudiados, este polímero sigue presentando un gran desarrollo y éxito comercial debido

a sus propiedades únicas, las cuales no son fácilmente imitadas por sus homólogos orgánicos<sup>2</sup>. Varias de estas propiedades surgen de las peculiaridades del enlace siloxano, el cual exhibe una longitud de enlace Si-O de 1.64 Å, un ángulo de enlace Si-O-Si de aproximadamente 143°, y un ángulo de enlace O-Si-O de 110°. Estos parámetros tienen un gran impacto en la reactividad y en las propiedades fisicoquímicas del polisiloxano<sup>2</sup>. Debido a sus propiedades estructurales, el PDMS puede ser fácilmente transformado a redes tridimensionales utilizando reacciones de entrecruzamiento, ya sea por métodos químicos convencionales o por el uso de fotones altamente energéticos (química de radiación). Altas dosis de irradiación son utilizadas generalmente para obtener estructuras elastoméricas con propiedades interesantes, tales como: una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) extremadamente baja, alta estabilidad térmica, resistencia a la oxidación y a los rayos ionizantes, buenas propiedades dieléctricas, biocompatibilidad y alta hidrofobicidad<sup>3</sup>. Entre las rutas sintéticas para obtener sistemas elastoméricos, el uso de la radiación ionizante representa una alternativa interesante.

Por otra parte, la radiación ionizante es capaz de alterar la estructura molecular básica de las cadenas poliméricas y como consecuencia la modificación de las propiedades macroscópicas<sup>4</sup>. Los tipos de radiación ionizante utilizada para realizar cambios estructurales en polímeros incluyen rayos de electrones y radiación- $\gamma$  generada por fuentes de  $^{60}\text{Co}$ . La radiación- $\gamma$ , en comparación con otros tipos de radiación ionizante, tiene las siguientes ventajas: alta penetración, así mismo, durante el proceso de irradiación la temperatura se mantiene estable. El producto irradiado puede ser utilizado inmediatamente después del proceso de irradiación, el control de ésta es relativamente simple (solo la dosis debe ser controlada), resultando en precisión y reproducibilidad<sup>5</sup>. La irradiación- $\gamma$  de estructuras poliméricas causa los siguientes dos tipos de procesos: entrecruzamiento y degradación<sup>6</sup>.

El entrecruzamiento y la degradación son eventos que ocurren simultáneamente cuando una muestra de PDMS es irradiada con radiación- $\gamma$  y depende de las características específicas estructurales del polímero irradiado, conduciendo así a la formación de un nuevo material. En el caso del PDMS, el entrecruzamiento es el proceso dominante, como ha sido demostrado en estudios previos relacionados con la estimación del valor G (rendimiento de eventos de entrecruzamiento, ruptura, dobles enlaces, etc., por cada 100 eV de energía<sup>5</sup>), el valor G de entrecruzamiento  $[G(X)]$  es mayor que el valor G para la degradación o ruptura  $[G(S)]$ . Por ejemplo, Hill et al., obtuvieron valores para entrecruzamiento de  $[G(X)=1.9-2.3]$  y para la degradación  $[G(S)=1.20]$ <sup>7,8</sup>.

Inicialmente, se pensaba que los entrecruzamientos macromoleculares estaban principalmente constituidos por estructuras originadas por los radicales generados de la ruptura del grupo funcional, sin la modificación de los enlaces en la cadena principal. Charlesby y Miller<sup>9,10</sup> sugirieron que el proceso consistía en la formación de los radicales  $-\text{Si}\cdot$  y  $-\text{CH}_2\cdot$  (Figura 11a). Posteriormente, Hill et al.<sup>10</sup>, a través de un estudio exhaustivo de la estructura química utilizando RMN de  $^{29}\text{Si}$ <sup>11</sup>, propusieron el tipo de entrecruzamiento generado por la ruptura de los grupos funcionales. En este caso, la ruptura de un hidrógeno en el grupo metilo (entrecruzamiento tipo-H) conduce a la formación de enlaces del tipo  $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-$ . Sin embargo, la ruptura en la cadena principal produce enlaces siloxano (entrecruzamientos tipo-Y); siendo este tipo de estructura la más favorecida en el proceso de irradiación (Figura 11b). Es importante mencionar que Hill et al., no reportaron la presencia de enlaces  $-\text{Si}-\text{Si}-$  y  $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$ <sup>10</sup>. Las muestras que han sido estudiadas en otros reportes fueron irradiadas con radiación- $\gamma$  al vacío.

En general, en la literatura, las referencias relacionadas con este tema están limitadas al análisis de los resultados relacionados con un proceso de gelación incipiente, esto es, cuando un grado reducido de entrecruzamiento se ha generado y un fluido viscoso aun soluble ha sido obtenido<sup>12</sup>. Cuando un elastómero es obtenido, éste es prácticamente imposible de solubilizar debido a sus nuevas características estructurales. Sin embargo, estudios sobre los efectos en el polidimetilsiloxano irradiado con altas dosis son escasos y, en general, están limitados a estudios estructurales de los sistemas irradiados. Hill et al.<sup>11</sup>, irradiaron muestras de PDMS utilizando dosis tan altas como 7000 kGy, con el propósito de estudiar las modificaciones estructurales generadas. En el mismo estudio, se efectuó un análisis estructural utilizando espectroscopía de RMN de  $^{29}\text{Si}$  y  $^{13}\text{C}$ , para obtener los rendimientos de entrecruzamiento (G) de las diferentes especies generadas por la irradiación de las cadenas de PDMS (entrecruzamientos tipo-H y tipo-Y).

Otros estudios fueron enfocados en la generación de sistemas híbridos. Gomes et al.<sup>13</sup>, irradiaron una muestra de PDMS-tetraetoxisilano con dosis de hasta 450 kGy, obteniendo un material monolítico, transparente y flexible. Estudios relacionados con la caracterización de las propiedades físicas se han enfocado exclusivamente a materiales compuestos. Por ejemplo, Maxwell et al.<sup>14</sup>, expusieron a radiación- $\gamma$  un material compuesto integrado por PDMS con refuerzos de sílice, a dosis que iban desde 30 hasta 3840 kGy. Sin embargo, Traeger et al.<sup>15</sup>, caracterizaron las propiedades mecánicas de elastómeros de PDMS reforzados con sílice, observando un incremento en el módulo

de almacenamiento y en la rigidez (desde 20 a un 84%) conforme la dosis de irradiación y fue incrementada.

Más recientemente, Satti et al.<sup>16,17</sup>, irradiaron PDMS lineal utilizando bajas dosis de radiación- $\gamma$ , de entre 0 a 124 kGy, bajo vacío y en presencia de  $O_2$ . Utilizando modelado matemático, calcularon el valor de G de las muestras irradiadas, mostrando que el entrecruzamiento tipo-H era producido en una mayor proporción [ $G(XH)=1.71$  vs.  $G(XY)=1.14$ ] bajo vacío. Por otro lado, bajo presencia de  $O_2$  el entrecruzamiento tipo-Y se favoreció [ $G(XY)=1.28$  vs.  $G(XH)=0.88$ ]. Sin embargo, el efecto del  $O_2$  sobre el PDMS no fue descrito. Labouriau et al.<sup>18</sup>, estudiaron el efecto del oxígeno en un sistema compuesto PDMS-co-PMPS/sílice. Primeramente, el compuesto fue curado utilizando peróxidos y el elastómero obtenido irradiado con  $\gamma$  (12.5, 50 y 200 kGy) bajo atmósfera de  $O_2$ . En las muestras irradiadas, el valor de la densidad de entrecruzamiento y la estabilidad térmica se incrementaron, mientras que otras propiedades como la cristalinidad (impartida por los monómeros de metil fenil siloxano y metil vinil siloxano), el punto de fusión, el hinchamiento a causa del disolvente, así como la rigidez disminuían por el efecto de la radiación- $\gamma$ .

Actualmente, la investigación sobre los polímeros entrecruzados sigue siendo de gran interés debido a las propiedades interesantes que pueden resultar de la correlación entre la densidad de entrecruzamiento y la estructura del elastómero, las cuales aún no son del todo bien entendidas. Mencionar, que existen muy pocos reportes de elastómeros de PDMS generados por irradiación  $\gamma$ . Por ello, uno de los principales objetivos de esta sección del trabajo doctoral es el estudio de la correlación entre las propiedades y la estructura de un elastómero de PDMS obtenido por radiación ionizante. Para este polímero, se encontró que el elastómero generado se encuentra integrado por entrecruzamiento tipo-Y y tipo-H. Adicionalmente, existe una importante correlación entre las propiedades y las estructuras generadas por la irradiación con altas dosis. Interesante resaltar, que, basándose en los resultados de éste indican que el elastómero obtenido pudiera poseer propiedades similares a las de un material con cambio de forma (SCM por sus siglas en inglés).

## **2.3 Síntesis del Elastómero de PDMS**

### **2.3.1 Obtención del Elastómero vía RTV**

Para la síntesis química del elastómero fueron empleados los siguientes reactivos : polidimetilsiloxano hidroxiterminado ( $\eta = 1,800 - 2,200$  cSt) adquirido a Sigma-Aldrich,

el cual presenta un peso molecular de aproximadamente 35 kDa; este valor fue obtenido a partir de la ecuación empírica 1, la cual es válida únicamente para el PDMS<sup>12,19</sup> y utilizando un valor de  $\eta = 2,000$  cSt. Como agente entrecruzante se usó tetraetoxisilano (TEOS) el cual fue adquirido a Sigma-Aldrich y como catalizador el di n-butil dilaurato de estaño (DBTL) adquirido de Gelest. Dichos reactivos fueron utilizados sin purificación previa.

#### Ecuación 1

$$\text{Log } \eta = 1 + 0.0123 M_w^{0.5}$$

La reacción química de entrecruzamiento de las cadenas del PDMS se describe como una reacción de condensación entre una cadena de polidimetilsiloxano hidroxiterminado con un agente entrecruzante. En este caso, para generar 1 g de elastómero se utilizaron 53  $\mu\text{L}$  de TEOS (0.24 mmoles correspondiente al 5% en peso del PDMS) y 9.39  $\mu\text{L}$  de DBTL (0.016 mmoles correspondiente al 1% en peso del PDMS). El orden de adición de los reactivos comienza con la incorporación del TEOS al PDMS-OH mediante agitación con varilla de vidrio, posterior a esto se adiciona el DBTL y la mezcla se vierte en un molde de PE con forma de prisma rectangular. La mezcla se deja reaccionar por 24 h. Posterior a este tiempo de gelificación, un elastómero de PDMS traslucido fue obtenido.

### 2.3.2 Obtención del elastómero vía radiólisis y

El reactivo utilizado es el PDMS-OH con una viscosidad intrínseca de 1,800-2,200 cSt adquirido a Sigma-Aldrich; el cual tiene un peso molecular de aproximadamente 35 kDa. El peso molecular promedio pesado ( $M_w$ ) fue calculado mediante la ecuación 1 (descrita en el apartado 2.3.1). Las irradiaciones de las muestras se llevaron a cabo en dos sets, uno correspondiente a dosis de irradiación baja, en este caso la irradiación se llevó a cabo en viales de vidrio, mientras que otro set fue irradiado a dosis altas, en este caso las muestras fueron expuestas a la radiación y en moldes de PE con geometría de prisma rectangular, esto con el fin de que las muestras obtuvieran una forma definida, la cual sería de importancia para pruebas posteriores.

El proceso de irradiación se llevó a cabo en un equipo Gammacell-220 Excel de MDS Nordion, con una fuente de  $^{60}\text{Co}$ , a una rapidez de dosis de 3.132 kGy/h. Este equipo fue facilitado por el Laboratorio de Física de Radiaciones de la Universidad de Sonora, México. Las dosis de irradiación- $\gamma$ , se dividieron en dosis bajas (hasta 100 kGy) y dosis altas (hasta 400 kGy), y fueron las siguientes (Tabla 2):

Tabla 2. Dosis irradiadas y tiempo de exposición de las muestras de PDMS-OH

DOSIS BAJAS	Dosis (kGy)	Tiempo de Irradiación (h)	DOSIS ALTAS	Dosis (kGy)	Tiempo de Irradiación (h)
	25	8		250	80
	50	16		300	96
	75	24		350	112
	100	32		400	14

Las dosis de irradiación-y a las cuales fueron expuestas las muestras son propuestas basadas en el reporte de Gomes et al.<sup>20</sup>, mientras que el tiempo irradiación fue determinado en función de la rapidez de dosis del equipo Gammacell-220 Excel de MDS Nordion.

Las muestras irradiadas a dosis bajas se transformaron en líquidos de alta viscosidad, mientras que las muestras irradiadas a dosis altas formaron elastómeros. Las muestras irradiadas a dosis bajas de irradiación fueron caracterizadas, pero al no presentar cambios estructurales importantes y al ser solubles en tolueno, solo se realizó la caracterización por GPC para determinar la modificación en el peso molecular (véase anexo A).

#### 2.4 Caracterización del grado de entrecruzamiento de las muestras de elastómeros de PDMS utilizando pruebas de hinchamiento con disolvente

El grado de entrecruzamiento es uno de los parámetros más importantes cuando se estudian sistemas elastoméricos, ya que una buena parte de las propiedades de estos sistemas estarán íntimamente relacionadas con este valor. Un método sencillo, mediante el cual se puede obtener el grado de entrecruzamiento es a partir del hinchamiento del elastómero en un buen disolvente<sup>21</sup>, que consiste en extraer las cadenas poliméricas no entrecruzadas en una muestra con peso conocido mediante la inmersión de éste en un buen disolvente (tolueno) durante 5 días, para permitir que se alcance el equilibrio entre las cadenas extraídas y el disolvente absorbido. Posteriormente, mediante la ecuación de Flory-Rehner (Ecuación 2)<sup>22</sup>, es posible calcular el número de puntos de entrecruzamiento en la muestra gelificada.



**Ecuación 2**

$$n^{FR} = - \frac{\ln(1 - v_2) + v_2^2 + \chi v_2}{v_0 \left( v_2^{\frac{1}{3}} - \frac{v_2}{2} \right)}$$

En donde  $v_0$  corresponde al volumen molar del disolvente (106.54 cm<sup>3</sup>/mol para el tolueno),  $\chi$  es el parámetro de interacción de Flory-Huggins para el PDMS-tolueno ( $\chi_{PDMS-Tolueno} = 0.465$ )<sup>23</sup> y  $v_2$  es la fracción-volumen del polímero lineal en el elastómero sumergido y en equilibrio, la cual puede ser calculada a través de la ecuación 3. En esta última ecuación,  $m_0$  corresponde a la masa de la muestra original,  $m_1$  corresponde a la masa de la muestra hinchada hasta que se logra el equilibrio,  $m_2$  la masa de la muestra extraída y seca,  $\rho_s$  y  $\rho_p$  son las densidades del disolvente ( $\rho_{Tolueno} = 0.865$  g/cm<sup>3</sup>) y del polímero ( $\rho_{PDMS-OH} = 0.94$  g/cm<sup>3</sup>), respectivamente.

**Ecuación 3**

$$v_2 = \frac{m_0}{m_0 + \frac{(m_1 - m_2)\rho_p}{\rho_s}}$$

Para las muestras elastoméricas, generadas a partir de radiólisis- $\gamma$ , se utilizó el método antes descrito para determinar el grado de entrecruzamiento de los elastómeros. Las pruebas de hinchamiento con disolvente fueron realizadas por triplicado.

## **2.5 Técnicas utilizadas para la caracterización estructural y de propiedades de los elastómeros de PDMS**

Con el fin de determinar la composición estructural de los elastómeros obtenidos, tanto de los obtenidos por vía química, así como los generados por radiólisis- $\gamma$ , se realizaron pruebas espectroscópicas tales como infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR-ATR), difracción de rayos X (DRX) y resonancia magnética nuclear de <sup>29</sup>Si en sólido (<sup>29</sup>Si MAS NMR). La espectroscopia infrarroja (Perkin-Elmer Spectrum 100) en modo ATR, con 21 barridos. Los difractogramas en un equipo Siemens D500 con una longitud de onda Cu K $\alpha$  (1.54 Å), utilizando muestras que fueron montadas en porta vidrios para minimizar las señales de interferencia generadas por el sustrato de silicio. Los espectros de RMN de sólidos (<sup>29</sup>Si) fueron obtenidos en un equipo Bruker Avance III de 400 MHz con nt = 4000, d1 = 40 s, para un tiempo de adquisición total de 23 h, usando una secuencia de pulso single-pulse.

En adición, las propiedades mecánicas y térmicas del elastómero obtenido vía radiólisis y fueron caracterizadas mediante análisis mecánico diferencial (DMA), calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC) y análisis termogravimétrico (TGA).

La caracterización mecánica de los elastómeros de PDMS se llevó a cabo por DMA en un equipo Perkin-Elmer DMA 800. Las pruebas se efectuaron con una geometría de compresión, 1 Hz de frecuencia, en un intervalo de temperatura de 30 °C a 250 °C y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

Finalmente, los termogramas fueron obtenidos por MDSC en un equipo TA Instruments Q2000 DSC acoplado a un sistema de enfriamiento 90 TA y un auto-muestreador. Los estudios termogravimétricos, se llevaron a cabo en un equipo TA Instruments SDT Q600 en atmósfera de nitrógeno, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

## **2.6 Caracterización estructural y de propiedades de los elastómeros de PDMS obtenidos vía RTV y por radiólisis y**

### **2.6.1 Caracterización estructural por IR, DRX y <sup>29</sup>Si NMR de las muestras de PDMS expuestas a irradiación-γ y por el mecanismo RTV**

Para las muestras obtenidas a partir de irradiación-γ, las dosis de irradiación para el proceso de exposición fueron determinadas utilizando como referencia el reporte de Gomes et al.<sup>20</sup>. En este reporte, se aplicaron altas dosis de irradiación-γ a muestras de PDMS con diferentes pesos moleculares. Las muestras irradiadas presentaron una morfología elastomérica posterior a ser desmoldadas de los contenedores de PE, la cual fue fácilmente detectable debido a un cambio en la rigidez; esta rigidez aumenta con el aumento de la dosis de irradiación-γ. Se asume por ello, que un aumento en la rigidez de las muestras de PDMS irradiadas, está relacionada con la densidad de entrecruzamiento inducida por la irradiación-γ. Por ello, es plausible que un aumento en la densidad de entrecruzamiento esté relacionado con un incremento en la rigidez del elastómero. En acuerdo con esta hipótesis, resultó de gran interés la cuantificación de los puntos de entrecruzamiento presentes en las cadenas poliméricas porque se esperaba que las propiedades del elastómero fuesen altamente dependientes de este valor. Es de importancia resaltar que el valor de densidad de entrecruzamiento es independiente del peso molecular inicial de la muestra de PDMS, en contraste a la dosis de irradiación requerida para el inicio de la gelación<sup>12</sup>. Los valores de la densidad de

entrecruzamiento ( $n^{FR}$ ) de las muestras irradiadas, obtenidas mediante la ecuación de Flory-Rehner, se muestran en la Tabla 3.

Por otro lado, el elastómero obtenido por vía química fue sintetizado utilizando la metodología descrita en el apartado anterior y la cual ha sido descrita previamente en la tesis de Meléndez-Zamudio M. et al<sup>24</sup>. Para dicho sistema, el valor del rendimiento de entrecruzamiento ( $X_y$ ) también resulta de interés, con el fin de realizar una comparación entre los sistemas obtenidos mediante irradiación- $\gamma$  y el generado a partir de RTV. El valor de  $X_y$  para el sistema obtenido por RTV es del 91%, lo que implica que prácticamente se está entrecruzando completamente el sistema.

**Tabla 3. Valores de Irradiación, A,  $X_y$  y  $n^{FR}$  de las muestras irradiadas**

<b>Dosis Irradiada (kGy)</b>	<b>Absorción (A) (g/g)</b>	<b>Rendimiento de Entrecruzamiento (<math>X_y</math>) (%)</b>	<b>*Densidad de Entrecruzamiento (<math>n^{FR}</math>) (mol/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Peso Molecular Promedio del Segmento de Cadena (<math>M_c</math>) (g/mol)</b>
250	9.7237	69.78	$2.4407 \times 10^{-5}$	38 513
300	7.5748	78.19	$3.2373 \times 10^{-5}$	29 037
350	6.2425	82.08	$4.3906 \times 10^{-5}$	21 409
400	4.7260	85.53	$7.2396 \times 10^{-5}$	12 984

Como se observa de la Tabla 3,  $n^{FR}$  incrementa con la dosis de irradiación, como se esperaba (Figura 8). El peso molecular promedio pesado del segmento de cadena ( $M_c$ ) depende del tamaño de la cadena lineal activa que se encuentra entre los puntos de entrecruzamiento. En la medida en que la dosis de irradiación aumenta,  $M_c$  decrece; los elastómeros con cadenas lineales más largas muestran un comportamiento opuesto. Por ello, los resultados mostrados se pueden interpretar de la siguiente manera: la muestra de PDMS irradiada a 250 kGy resultó menos rígida, mientras que la expuesta a 400 kGy es más rígida.

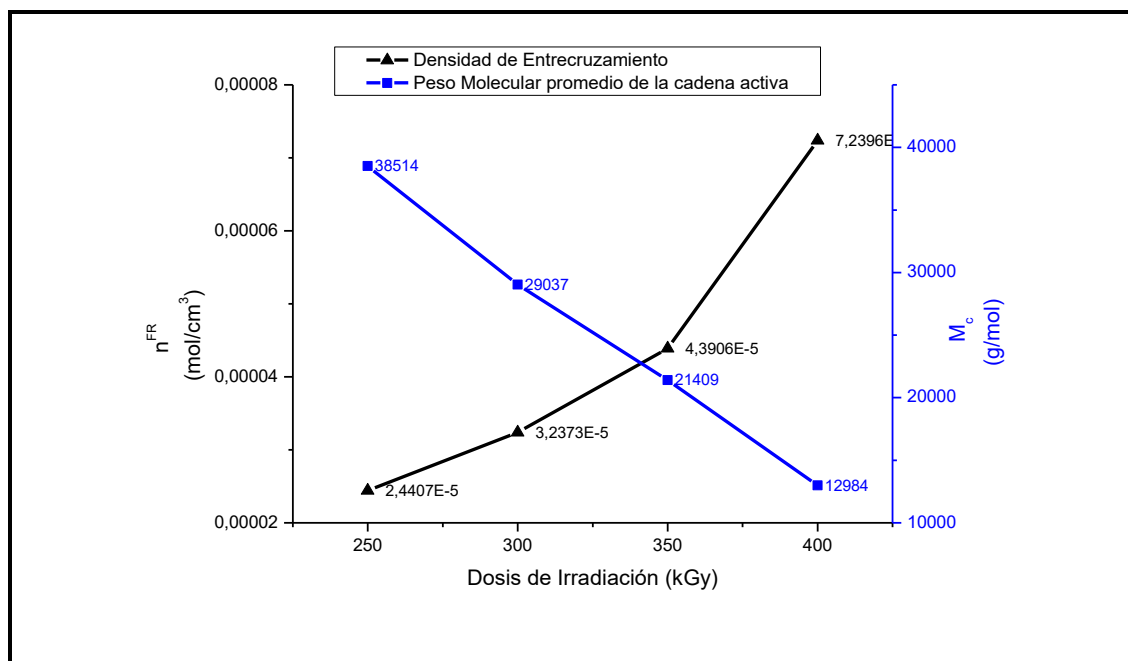


Figura 8. Cambio de  $n^{FR}$  y  $M_c$  con respecto a la dosis y irradiada

La caracterización de los elastómeros fue llevada a cabo mediante FTIR-ATR y RMN MAS de <sup>29</sup>Si. Los espectros IR (Figura 9), tanto del elastómero obtenido por RTV (PDMS-Q), así como de las muestras irradiadas con  $\gamma$  (PDMS-250, PDMS-300, PDMS-350, PDMS-400), presentan las mismas señales vibracionales. Por ejemplo, el espectro de la muestra irradiada a 250 kGy (PDMS-250) muestra señales a 2963 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la señal de elongación del grupo -CH<sub>3</sub> (alargamiento); a 1412 cm<sup>-1</sup>, causada por el grupo Si-CH<sub>3</sub>; a 1258 cm<sup>-1</sup>, debido a -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O- (deformación). Las bandas a 1079 y 1009 cm<sup>-1</sup> son atribuidas a -Si-O-Si- (alargamiento), mientras que aquellas observadas a 860 y 786 cm<sup>-1</sup> corresponden a -CH<sub>3</sub> (rocking). Las señales antes descritas, no muestran aparentes cambios estructurales entre las muestras irradiadas con  $\gamma$ , y así mismo no fue posible diferenciarlas de la muestra obtenida por método RTV<sup>25,26</sup>.

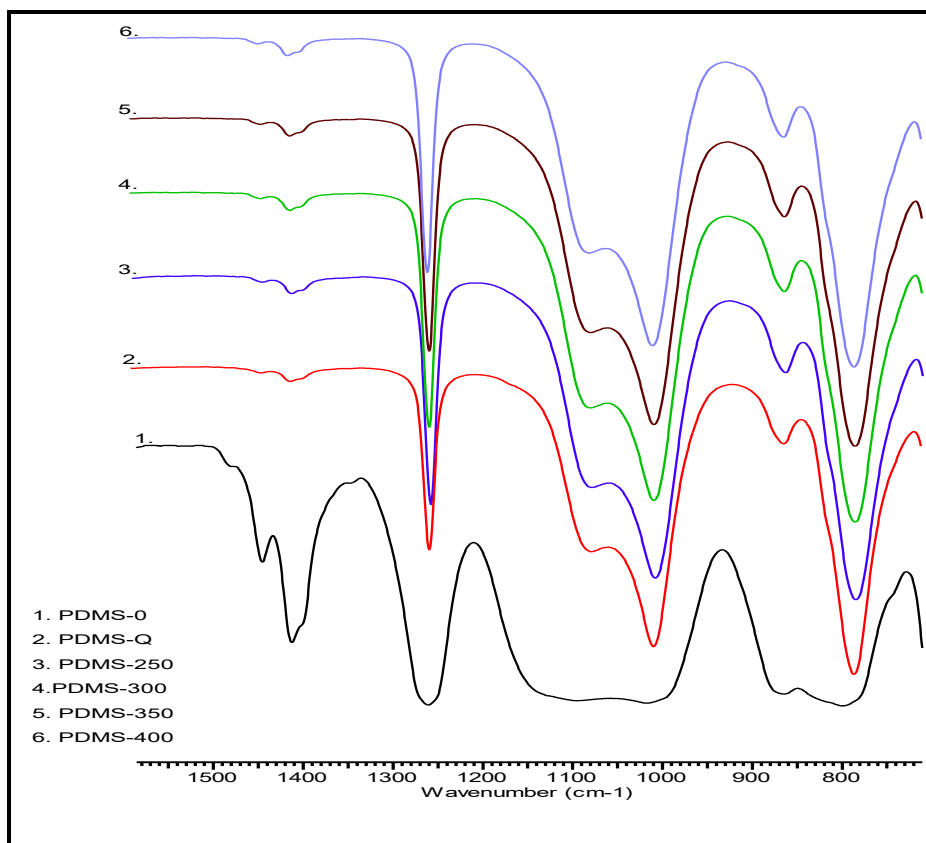


Figura 9. Espectro IR/ATR de las muestras irradiadas con  $\gamma$  (3. a 6.) y de la muestra obtenida por RTV (2.)

Para determinar de una forma más precisa la estructura de las muestras de PDMS irradiadas, se obtuvieron los espectros de RMN MAS de  $^{29}\text{Si}$  (Figura 10). A continuación, se muestran los desplazamientos químicos encontrados (Tabla 4)<sup>10,26,27</sup>: -12.6 ppm, asignado a las estructuras D cercanas a los puntos de entrecruzamiento; y -22.4 ppm, correspondiente a los grupos D de la cadena principal del polímero. Para las estructuras que integran la matriz, el desplazamiento químico a -29.1 ppm es asignado a los grupos  $\text{D}^{\text{CH}_2\text{R}}$  (entrecruzamientos tipo-H), -57 ppm corresponde a las unidades  $\text{D}^{\text{OH}}$  y -57.4 ppm a las estructuras T (entrecruzamientos tipo-Y).

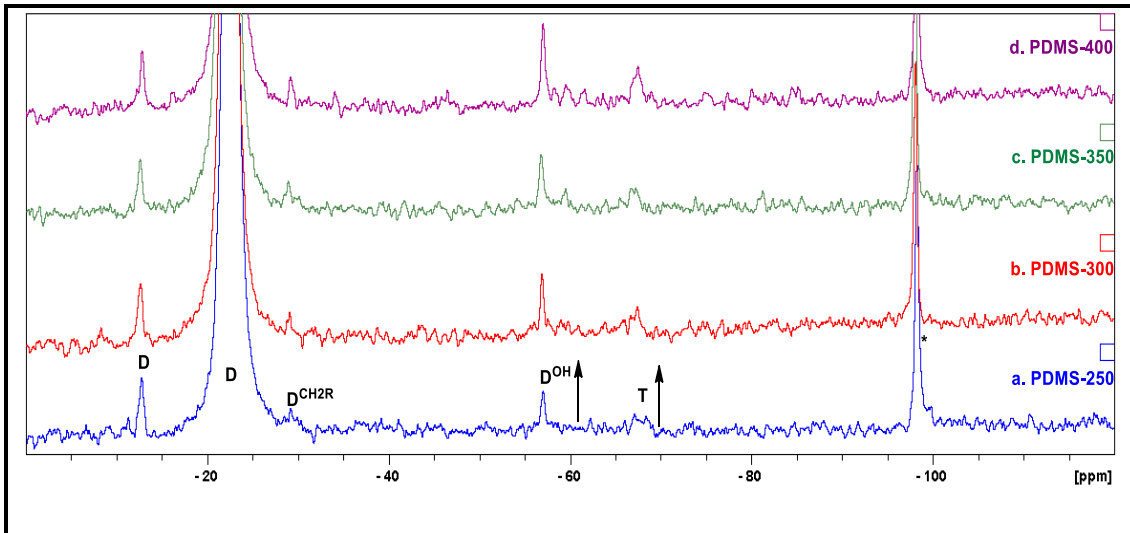


Figura 10. Espectros de RMN  $^{29}\text{Si}$ -MAS para las muestras irradiadas con rayos  $\gamma$  (a. PDMS-250, b. PDMS-300, c. PDMS-350 y d. PDMS-400). \*Satélites originadas por la rotación

Tabla 4. Asignación estructural de los desplazamientos químicos

Desplazamiento Químico (ppm)	Estructura Asignada	Unidad
-12.6		Grupos D adyacentes a los entrecruzamientos
-22.4		Grupos D de la cadena principal
-29.1		*Grupos $\text{D}^{\text{CH}_2\text{R}}$ (Entrecruzamiento tipo-H)
-57.0		Grupos $\text{D}^{\text{OH}}$
-67.4		*Grupos T (Entrecruzamiento tipo-Y)

\*Unidades identificadas por Hill et al.<sup>10</sup>

Como se puede observar de la Figura 10, con el incremento en la dosis de irradiación gamma, las señales que corresponden a las unidades  $D^{OH}$  y T incrementan su intensidad, donde la unidad  $D^{OH}$ , precursor de las unidades T, está relacionado con la formación del entrecruzamiento tipo-Y. Debido a las condiciones de irradiación del experimento (en presencia de  $O_2$ ), hay un incremento en las unidades  $D^{OH}$ <sup>28</sup>, debido a la transformación de  $-CH_2\cdot$  a la unidad  $D^{OH}$ , como ha sido previamente discutido por St. Pierre<sup>29</sup>.

El mecanismo a través del cual el oxígeno interacciona con el radical metileno es descrito en la Figura 11. El oxígeno al ser expuesto a la radiación- $\gamma$  se transforma en el radical peróxido, siendo una especie altamente reactiva, la cual reacciona con el radical metileno para formar las especies radicalarias (I.), y a su vez tiende a re-arreglarse para generar un aldehído (II.). Al mismo tiempo, el aldehído se oxida generando el ácido carboxílico (III.), el cual se descompone a través de un mecanismo de descarboxilización, desencadenado por la irradiación gamma, a un silanol (IV.). La unidad  $D^{OH}$  formada y otros radicales presentes forman los puntos de entrecruzamiento con la cadena polimérica, generando las unidades T. Cuando la irradiación- $\gamma$  se hace en presencia de oxígeno, la ruptura de la cadena principal y la formación de grupos  $D^{OH}$ , contribuyen a la población de entrecruzamientos tipo-Y.

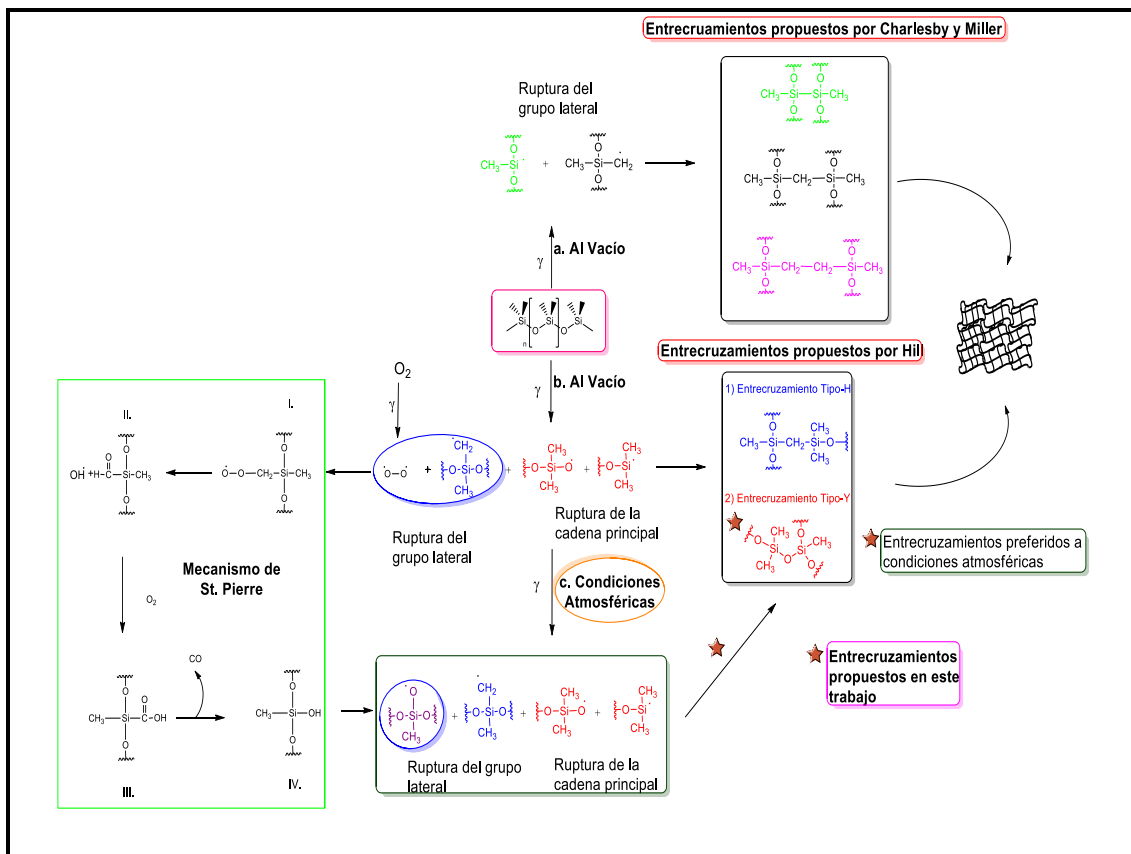


Figura 11. Mecanismo de entrecruzamiento propuesto cuando el PDMS es expuesto a radiólisis- $\gamma$  en el vacío (a. Charlesby y Miller y b. Hill) y en presencia de O<sub>2</sub> (St. Pierre y c. este trabajo)

La Figura 11c., muestra la diferencia que se presenta en el mecanismo de entrecruzamiento cuando la irradiación- $\gamma$  se lleva a cabo al vacío y en atmósfera de O<sub>2</sub>. En la misma figura, en base al estudio de RMN MAS de <sup>29</sup>Si, se incluye el mecanismo de entrecruzamiento propuesto en este trabajo.

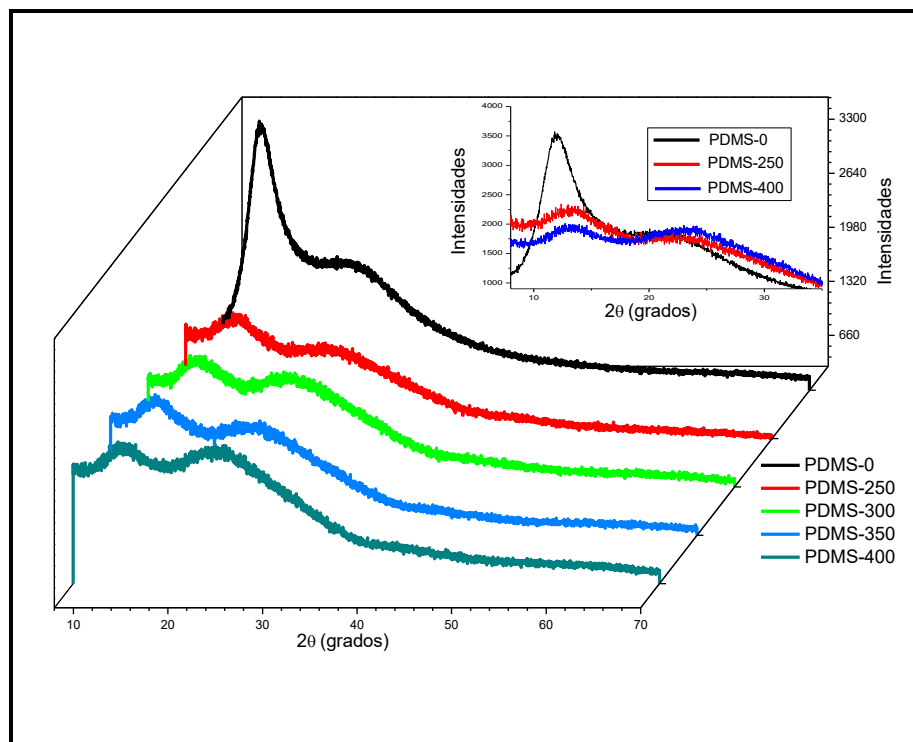
En el caso de la muestra obtenida por RTV, ésta presenta desplazamientos químicos a -23.83 ppm, el cual corresponde a las unidades D de la cadena principal<sup>24</sup>. Las estructuras que integran los entrecruzamientos, en este caso unidades tipo Q, se encuentran presentes a -110.11 ppm<sup>24</sup>. En este tipo de elastómero no se espera la presencia de otro tipo de estructuras, ya que el entrecruzamiento únicamente se da entre los grupos terminales de las cadenas de PDMS que presenta funcionalidades -OH y el agente entrecruzante (TEOS), generando mediante la condensación del TEOS con el grupo -OH la formación de unidades Q.

Los resultados estructurales anteriores demuestran que existen grandes diferencias entre los tipos de entrecruzamientos que integran los elastómeros. En el caso de los elastómeros obtenidos mediante irradiación- $\gamma$ , existen dos tipos de especies,



entrecruzamientos a través del grupo funcional (tipo-H) y entrecruzamiento a través de la ruptura de la cadena principal (tipo-Y), mientras que en el elastómero obtenido vía RTV solo es posible observar entrecruzamientos tipo Q. La diferencia en el tipo de especies que integran los entrecruzamientos probablemente esté relacionada con las propiedades finales que presenten estos materiales.

Probablemente, una de las propiedades más conocidas del PDMS es su semi-cristalinidad, la cual se ve modificada cuando se generan entrecruzamientos. Fue de sumo interés estudiar cómo esta propiedad se ve modificada cuando un elastómero ha sido obtenido a partir de radiólisis- $\gamma$  o bien a través de la vía RTV. Como se puede observar en los difractogramas de la muestra no irradiada (PDMS-0), así como en los de las muestras irradiadas, éstos muestran dos halos asociados con la naturaleza semi-cristalina de la cadena siloxano (Figura 12).



**Figura 12. Difractogramas de las muestras irradiadas (PDMS-250, PDMS-300, PDMS-350 y PDMS-400) y del polímero padre (PDMS-0). En el inset se muestra la variación de la anchura de los halos en las muestras irradiadas con respecto al polímero-padre**

En la muestra no irradiada (PDMS-0), se observan dos halos ubicados en  $2\theta = 11.98^\circ$  y  $2\theta = 21.16^\circ$ , mientras que en los polímeros irradiados, los halos se desplazan a  $2\theta = 13.10^\circ$  y  $2\theta = 23.56^\circ$ , con cambios en la intensidad y en el ancho. Para el primer halo, la intensidad decrece y se ensancha, conforme  $n^{FR}$  aumenta. Para el segundo halo, se

observa un incremento en intensidad y anchura. Dichos cambios se encuentran relacionados con la presencia de una alta densidad de entrecruzamiento en los elastómeros. Por ello, en el caso de PDMS-400, las cadenas están prácticamente inmobilizadas. Como consecuencia, la flexibilidad de la cadena siloxano se pierde. Tal situación restringe el alineamiento de las cadenas, conduciendo a la formación de cadenas ordenadas y dominios semi-cristalinos. De acuerdo con esto, la formación de estructuras altamente entrecruzadas no solo reduce significativamente las cadenas ordenadas, sino que también perturba la estabilidad de dichos micro-dominios<sup>30</sup>. En elastómeros que presentan valores bajos de densidad de entrecruzamiento, las cadenas poseen suficiente espacio para alinearse y re-arreglarse en estructuras ordenadas, lo cual es reflejado en los halos angostos observados en los difractogramas correspondientes a estas muestras<sup>31</sup>.

Un aspecto relevante que caracteriza a los polímeros entrecruzados mediante irradiación- $\gamma$  es la generación aleatoria de puntos de entrecruzamientos en la cadena polimérica. Lo anterior, tiene un efecto importante en la estructura ordenada, y este efecto es inclusive mayor cuando las cadenas del polímero son entrecruzadas a través de los grupos terminales<sup>30</sup>. El principal efecto de la irradiación- $\gamma$  es causar imperfecciones dentro de la región ordenada de la siguiente forma: conforme la irradiación- $\gamma$  aumenta, los micro-dominios ordenados originales en la estructura del polímero tienden a desaparecer, generando dominios amorfos. Este comportamiento es consistente con los valores de densidad de entrecruzamiento calculados a través de la ecuación de Flory-Rehner<sup>5</sup>.

En el caso de la muestra generada por RTV, los halos observados ( $2\theta=12.48^\circ$  y  $2\theta=22.98^\circ$ ) (Figura 13, PDMS-Q) no muestran cambios significativos en comparación con el polímero-padre, pero si en comparación con las muestras expuestas a irradiación- $\gamma$ . El primer halo presenta una ligera disminución en intensidad y un aumento en anchura, lo cual también es observado en el segundo halo. Lo anterior es resultado del entrecruzamiento a partir de los grupos terminales de la cadena de PDMS, en este caso la cadena polimérica, al conservar el mismo peso molecular y no presentar entrecruzamientos aleatorios, no pierde flexibilidad permitiendo conservar los dominios semi-cristalinos que caracterizan al PDMS, obteniendo un difractograma prácticamente idéntico al del polímero-padre, con solo ligeros cambios en la anchura del difractograma; la diferencia con respecto a las muestras obtenidas mediante irradiación- $\gamma$  con respecto a la anchura y la intensidad de los halos, es significativa debido al aumento del grado de entrecruzamiento con respecto a la dosis de irradiación- $\gamma$ .

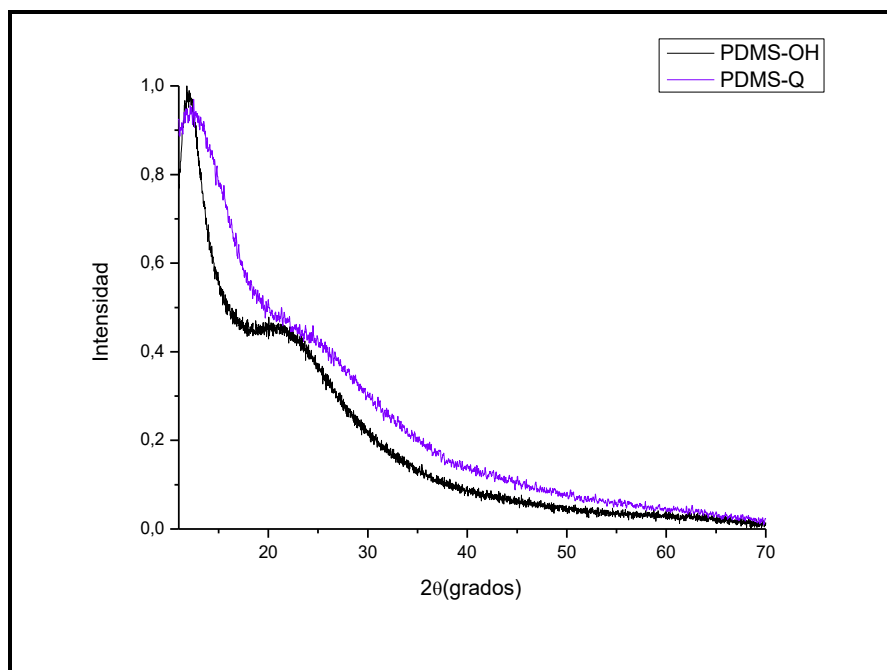


Figura 13. Difractograma de la muestra obtenida mediante entrecruzamiento químico (PDMS-Q) y del polímero padre (PDMS-0)

Como se puede observar por el estudio estructural llevado a cabo a profundidad, en las muestras de elastómeros obtenidas mediante irradiación- $\gamma$ , éstas al presentar dos tipos de entrecruzamiento, pueden tener propiedades interesantes y que no son propias de los elastómeros de PDMS obtenidos mediante métodos químicos, por ello se realizó un estudio exhaustivo de las propiedades mecánicas y térmicas. En el caso de la muestra obtenida mediante RTV, al ser un sistema altamente estudiado en cuanto a sus propiedades no se realizaron mayores caracterizaciones relacionadas a éstas, ya que la bibliografía es altamente rica en este tipo de estudios, en comparación con los sistemas obtenidos mediante irradiación- $\gamma$ , en los cuales este tipo de estudios es escaso y en el mejor de los casos muy antiguo.

### 2.6.2 Correlación entre la estructura y las propiedades de los elastómeros obtenidos vía irradiación $\gamma$

La correlación entre la estructura y las propiedades en los elastómeros de PDMS obtenidos mediante irradiación- $\gamma$  es de gran importancia, ya que dicha correlación permitirá un conocimiento integral del comportamiento de este tipo de elastómeros a ciertos estímulos, tales como temperatura, presión, etc. La respuesta de los elastómeros a estos agentes externos estará fuertemente relacionada al tipo de especies que

integran la estructura entrecruzada (entrecruzamientos tipo-Y y entrecruzamientos tipo-H).

Para analizar el efecto de los estímulos descritos en el párrafo anterior, se llevaron a cabo estudios de Análisis Mecánico Diferencial (DMA por sus siglas en inglés) y Calorimetría Diferencial de Barrido Modulada (MDSC por sus siglas en inglés). El DMA nos proporciona gráficos del módulo de almacenamiento (MA), medidos en Pascales (Pa) (Figura 14). Estos gráficos presentan un incremento significativo en el MA a  $T < 100$  °C. Sin embargo, a  $T > 100$  °, fueron observadas otras fases, mostrando un incremento en el MA cuando la dosis de irradiación se incrementó. Los valores del MA se muestran en la Tabla 5.

**Tabla 5. T° Inicial, T° Final y modificación en el MA como función de la dosis de irradiación**

Muestra	Dosis Irradiada (kGy)	Fases	T° (°C)	MA° (Pa)	T°f (°C)	MA°f (Pa)
PDMS-250	250	1	95	10280	109	29900
PDMS-300	300	2	147	50470	160	158100
PDMS-350	350	1	76	31090	88	60730
		2	112	59450	119	88290
		3	155	95950	165	183000
PDMS-400	400	1	93	19860	99	35910
		2	139	28120	157	63230
		3	176	60250	186	90610
		4	195	84070	211	187800

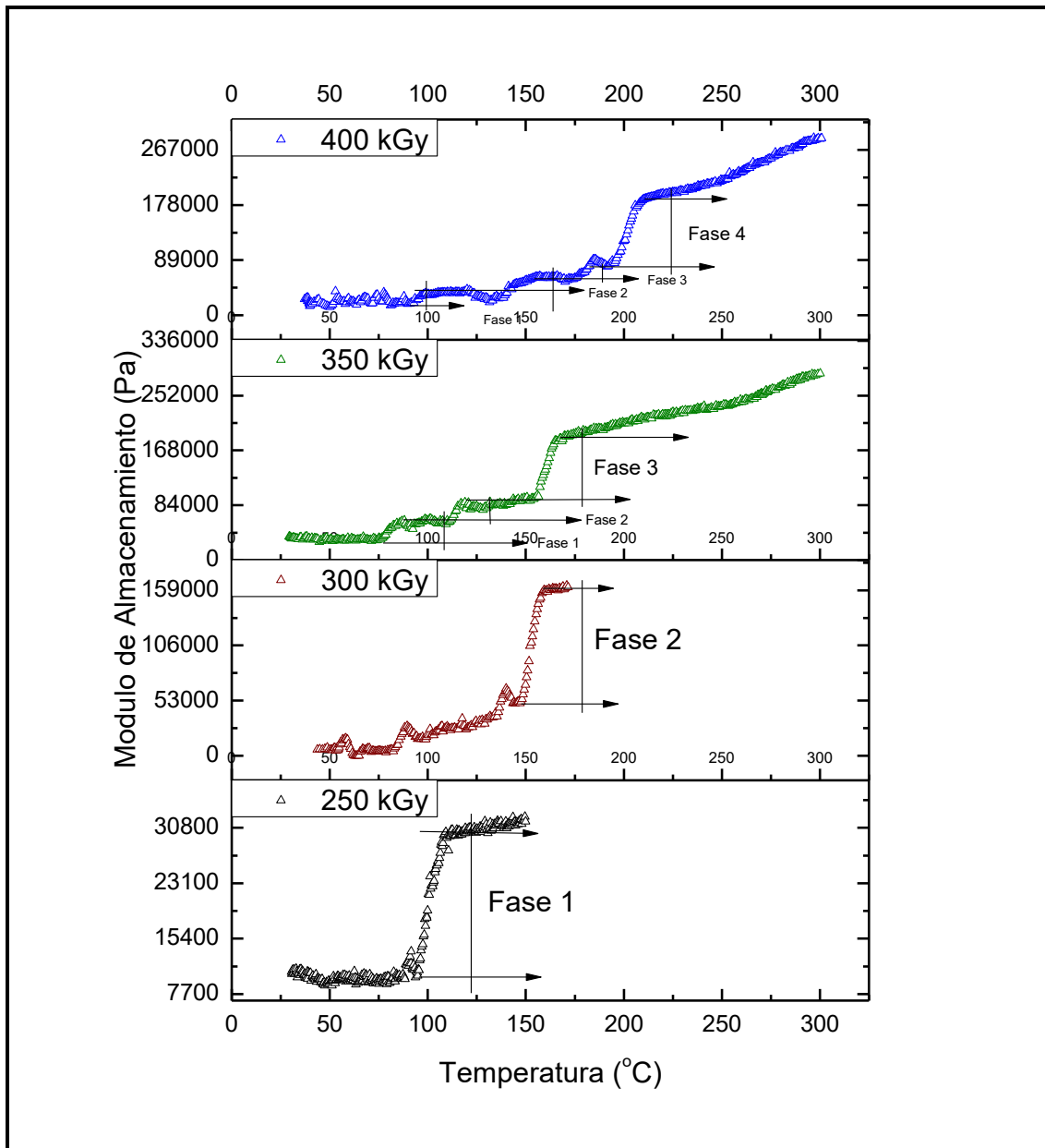
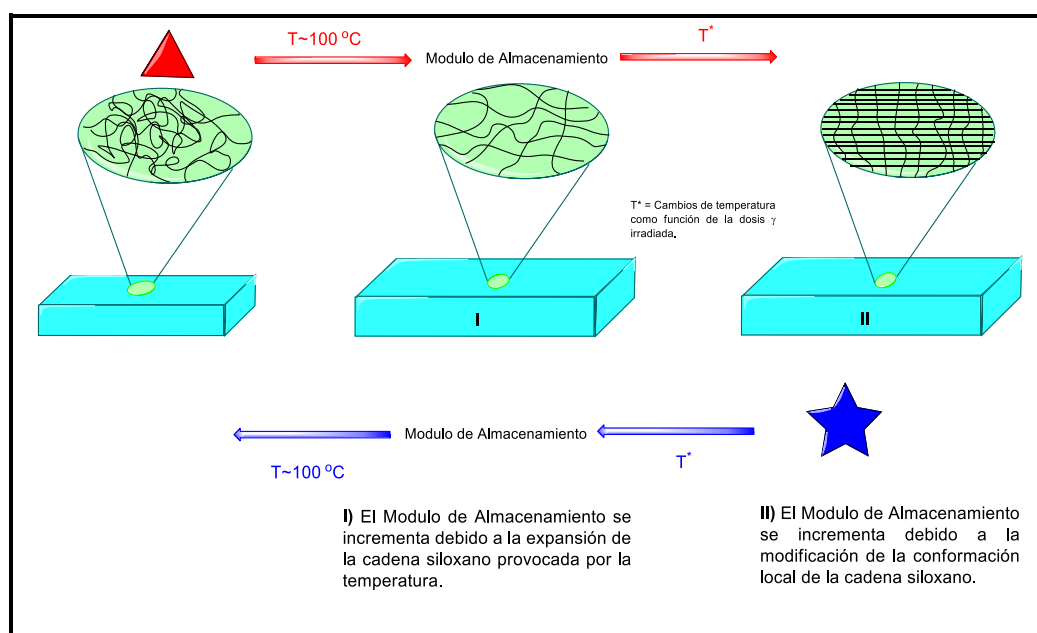


Figura 14. Incremento del MA (PA) como función de la Temperatura (°C) y de la irradiación-Y

En la literatura se han reportado sistemas poliméricos diferentes al de los elastómeros de PDMS que presentan comportamientos similares al descrito en el párrafo anterior<sup>32-35</sup>. En estos reportes se han analizado, sistemas poliméricos entrecruzados que exhiben modificaciones estructurales con el calentamiento, mostrando una disminución del MA. Las modificaciones estructurales han sido atribuidas a un desenvolvimiento de las cadenas poliméricas. Así mismo, cuando los polímeros son enfriados, es posible observar un aumento en el MA, acompañado de un reordenamiento estructural de la cadena polimérica, a un ordenamiento similar al original. Sorpresivamente, las muestras de PDMS-OH irradiadas a diferentes dosis, mostraron un comportamiento inverso, el

cual se puede describir como sigue: cuando son calentados, los materiales pasan a través de diferentes fases dependiendo de la dosis de irradiación, observándose un incremento en el MA en función de la dosis de irradiación. Por ejemplo, la muestra PDMS-250 muestra un MA menor comparado a la muestra PDMS-400. Estas modificaciones en el MA pueden estar relacionadas con el cambio en la conformación local de las cadenas siloxano. Este efecto es consecuencia de un efecto termoelástico desencadenado por el desdoblamiento de las cadenas que integran el elastómero debido al incremento en la temperatura<sup>36</sup>. Una propuesta esquemática del comportamiento del elastómero de PDMS es presentado en la Figura 15.



**Figura 15. Propuesta esquemática que ilustra el efecto de la temperatura en el módulo de almacenamiento**

El efecto anteriormente descrito consiste en un cambio en la conformación local de la cadena siloxano. Cuando el elastómero de PDMS se encuentra a temperatura ambiente, la conformación local de menor energía es all-trans debido a la gran diferencia entre los ángulos de enlace del O-Si-O y Si-O-Si el cual es de 35°. Debido a esta diferencia en los ángulos de enlace, las cadenas poliméricas de PDMS tienden a exhibir una conformación de tipo “hélice enroscada”, permitiendo a la cadena de PDMS adoptar una forma de macrociclo cuando la cadena de PDMS contiene más de 11 unidades monoméricas<sup>37,38</sup>. Cuando un estímulo externo es aplicado, en este caso temperatura, las cadenas del elastómero de PDMS tienden a elongarse y consecuentemente, aumenta su energía térmica, lo cual causa un incremento en el número de estados

gauche en la conformación local<sup>36</sup>. Es importante recordar que los estados gauche son más energéticos en comparación con los estados all-trans. Cuando el elastómero se enfría, la conformación local cambia y los estados gauche cambian a all-trans, sugiriendo que el proceso es reversible.

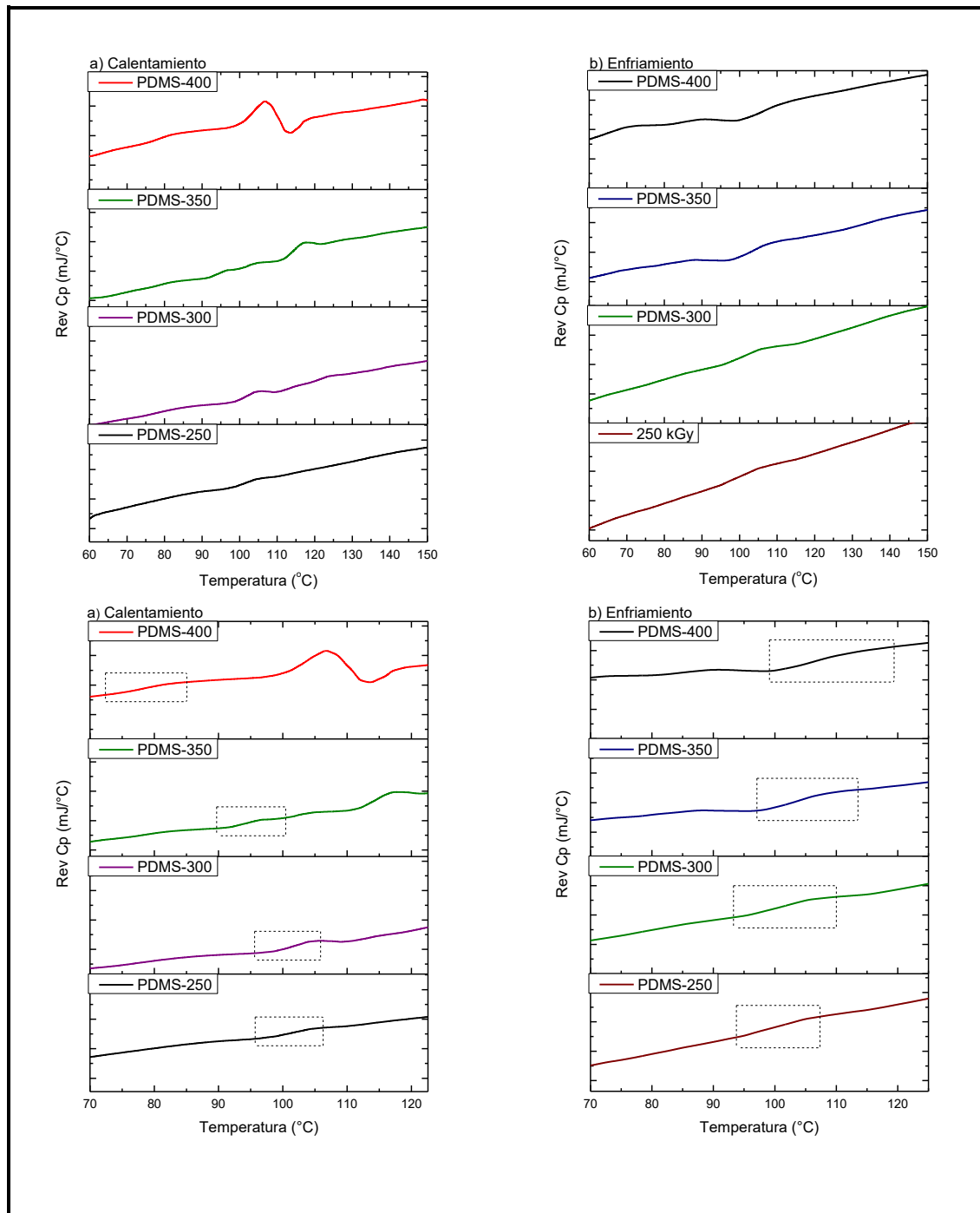


Figura 16. Termogramas Cp-Rev (mJ/°C) de los elastómeros de PDMS como función de la temperatura (°C), a) calentamiento y b) enfriamiento

Basándose en esta evidencia, se propone que la respuesta mecánica de los elastómeros estudiados es reversible y depende de la temperatura aplicada. Para confirmar lo anterior, se obtuvieron los termogramas de capacidad calorífica reversible (Cp-Rev) de los elastómeros de PDMS, los cuales son presentados en la Figura 16 (calentamiento en 16a. y enfriamiento en 16b.). Los termogramas muestran un proceso exotérmico (incremento de Cp), efecto que fue observado en todos los elastómeros de PDMS a una temperatura cercana a los 100 °C. Análogamente, este efecto puede tener relación con el comportamiento discutido para los gráficos de MA, y se sugiere que es consecuencia de la energía liberada como resultado del desdoblamiento de las cadenas poliméricas en el elastómero, el cuál es originado por la transición de las conformaciones locales, como se ha discutido previamente. Sin embargo, los termogramas Cp-Rev de enfriamiento (Fig. 16b) muestra un proceso endotérmico (disminución de Cp) el cual ocurre a temperaturas cercanas a 100 °C. Es de suma importancia resaltar que el proceso reversible de la modificación de la conformación local (extensión y compresión de la cadena polimérica) esté posiblemente correlacionado con la rigidez estructural del elastómero, la cual se incrementa durante el calentamiento y decrece durante el enfriamiento.

La estabilidad térmica de las muestras de PDMS expuestas a diferentes dosis de irradiación-y fue estudiado por TGA, y los termogramas son mostrados en la Figura 17. Los termogramas presentan el siguiente comportamiento general: cuando la irradiación-y aumenta, la temperatura de degradación de los elastómeros decrece. Un comportamiento similar ha sido reportado para sistemas diferentes a los elastómeros de PDMS<sup>39</sup>.



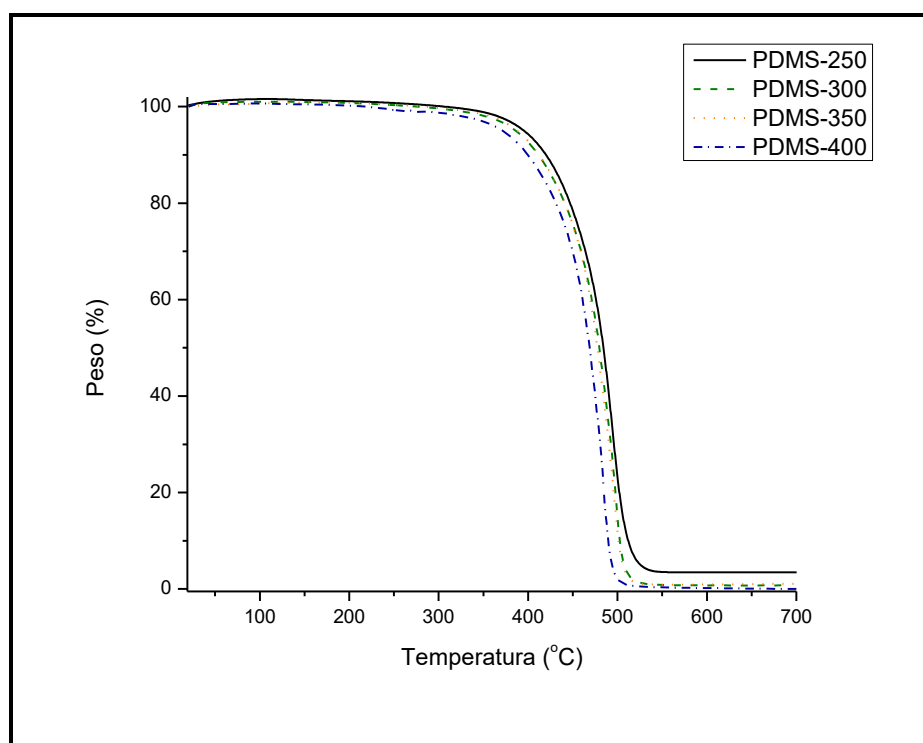


Figura 17. TGA de las muestras de PDMS irradiadas a diferentes dosis de irradiación- $\gamma$

El comportamiento térmico observado puede ser interpretado en base a la interacción de la radiación- $\gamma$  con la cadena polimérica, generando rupturas en los grupos funcionales y/o dentro de la cadena principal. Conforme la dosis de irradiación- $\gamma$  se incrementa, las cadenas poliméricas sufren un efecto degradativo. En el presente trabajo, el PDMS es irradiado con altas dosis de radiación- $\gamma$ , el valor de la densidad de entrecruzamiento aumenta debido a que el tamaño de la cadena activa entre los puntos de entrecruzamiento ( $M_c$ ) disminuye. De acuerdo con el comportamiento térmico observado, es posible que la reacción de ruptura de las cadenas debilite térmicamente al polímero y este efecto se vea reflejado en la temperatura de degradación de los materiales. De manera similar, es posible que exista una contribución debido a un efecto termo-responsivo asociado con el elastómero de PDMS; cuando el material es expuesto a un incremento de temperatura, la conformación de baja energía all-trans se modifica a una conformación del tipo gauche, la cual es mucho más energética. La importancia de especificar el tipo de conformación local que asume la cadena principal del polisiloxano es de interés. Sin embargo, la flexibilidad inusual del material hace problemático establecer con certeza el tipo de conformación adoptado. Posiblemente, los cambios conformacionales planteados impliquen que la estructura elastomérica libere el exceso de energía térmica. Por ello, para una identificación adecuada de las familias de conformaciones locales que puede adoptar la cadena siloxano, se requiere de un estudio adicional, que implique simulaciones teóricas.

Por otra parte, si la temperatura se incrementa y el tamaño de  $M_c$  es reducido con una pérdida en la movilidad debido a la proximidad de los puntos de entrecruzamientos en la cadena principal, esto posiblemente afecte la capacidad de un re-arreglo estructural. La consecuencia de este efecto es la reducción de la capacidad para disipar efectivamente la energía térmica, generada por la cercanía de los puntos de entrecruzamiento y siendo la causante de la degradación de la cadena polimérica a menores temperaturas.

Con respecto a los elastómeros de PDMS con tamaños de cadena activa altos ( $M_c$ ), se sabe que poseen cadenas lineales más largas. Por ello, los puntos de entrecruzamiento en la cadena principal presentan mayor separación entre ellos, proporcionando una mayor movilidad a las cadenas y posiblemente generando un arreglo estructural que permita una mayor disipación de la energía térmica. Como consecuencia, el polímero se degrada a mayores temperaturas. La discusión anterior proporciona una explicación del porque la PDMS-400 (alto valor de entrecruzamiento, bajo  $M_c$ ) comienza a degradar a temperaturas más bajas (360 °C), en comparación con la muestra PDMS-250 (baja densidad de entrecruzamiento, alto  $M_c$ ), el cual comienza su proceso de degradación a temperatura más altas (382 °C).

Inicialmente, se había considerado que el cambio en la conformación estaba asociado a un material con potencial memoria de forma<sup>40-43</sup>. Sin embargo, un análisis más detallado de las propiedades de los elastómeros de PDMS y de la literatura sugiere que estos materiales pueden considerarse como potenciales materiales con cambio de forma (SCM por sus siglas inglés). Los SCM son materiales inteligentes que pueden controlar el hinchado y el deshinchado de su matriz polimérica, a través de interruptores sensibles a estímulos externos<sup>44</sup>. Algunos estímulos que están reportados para los SCM son el calor, la luz y el campo electromagnético.

En esta investigación, los elastómeros de PDMS obtenidos vía irradiación y están integrados por entrecruzamientos (tipo-Y y tipo-H). Dichos entrecruzamientos trabajan como puntos de anclaje, los cuales definen la forma permanente en el elastómero de PDMS. Las cadenas de siloxano entre los entrecruzamientos funcionan como los interruptores sensibles a los estímulos, en este caso al calor, debido al cambio reversible de la conformación local exhibido por la cadena siloxano (all- trans a gauche). Son necesarios mayores estudios para comprobar este interesante comportamiento.

## 2.7 Conclusiones

Aunque los elastómeros basados en PDMS son obtenidos por varias rutas sintéticas y han sido estudiados por varios grupos, el enfoque de la presente investigación ha sido el análisis de la correlación entre las propiedades termo-mecánicas con la estructura (valor de la densidad de entrecruzamiento) de los elastómeros basados en PDMS generados por irradiación- $\gamma$ . En el presente capítulo, los elastómeros basados en PDMS fueron generados utilizando altas dosis de radiación- $\gamma$  (250-400 kGy) bajo O<sub>2</sub>. Los elastómeros obtenidos muestran una fuerte dependencia estructura-propiedades. Los resultados establecen que los elastómeros generados son potenciales candidatos para uso como materiales con cambio de forma y son de gran interés debido a sus potenciales propiedades biocompatibles y mecánicas. Este estudio realza las ventajas que puede ofrecer la irradiación- $\gamma$  de PDMS como una ruta alternativa para obtener nuevos materiales basados en siloxanos.

Este capítulo de la tesis doctoral está tomado del artículo publicado en "The Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials" cuya referencia es la siguiente: *Meléndez-Zamudio, M.; Villegas, A.; González-Calderón, J. A.; Meléndrez, R.; Meléndez-Lira, M.; Cervantes, J. J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2017, 27 (3), 622–632. DOI:10.1007/s10904-014<sup>45</sup>.*

## 2.8 Referencias

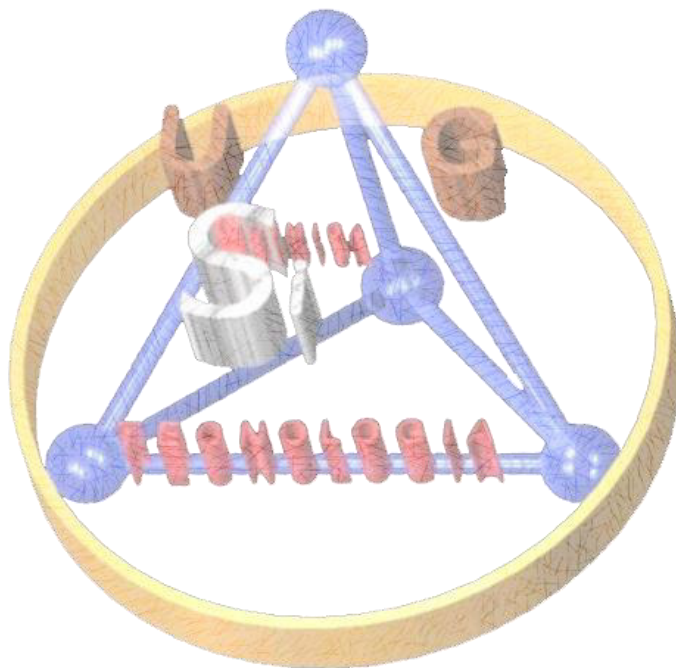
- (1) Luo, X.; Mather, P. T. *Macromolecules* **2009**, *42* (19), 7251–7253.
- (2) Jaeger, R.; Gleria, M. *Inorganic Polymers*, First Ed.; Nova Science Publisher, Inc.: New York, USA, 2007.
- (3) Stricher, A. M.; Rinaldi, R. G.; Barrès, C.; Ganachaud, F.; Chazeau, L. *RSC Adv.* **2015**, *5* (66), 53713–53725.
- (4) *Radiation Effects on Polymers for Biological Use*, First Ed.; Kausch, H., Ed.; Advances in Polymer Science; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 2003; Vol. 162.
- (5) Drobny, J. G. In *Ionizing Radiation and Polymers*; Elsevier, 2013; pp 3–4.
- (6) Palsule, A. S.; Clarson, S. J.; Widenhouse, C. W. *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2008**, *18* (2), 207–221.
- (7) Delides, C. G. *Radiat. Phys. Chem.* **1980**, *16* (5), 345–352.
- (8) Hill, D. J. T.; Preston, C. M. L.; Whittaker, A. K.; Hunt, S. M. *Macromol. Symp.* **2000**, *156* (1), 95–102.
- (9) Miller, A. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82* (14), 3519–3523.
- (10) Hill, D. J. .; Preston, C. M. .; Whittaker, A. K. *Polymer (Guildf)*. **2002**, *43* (4), 1051–1059.
- (11) Hill, D. J. T.; Preston, C. M. L.; Salisbury, D. J.; Whittaker, A. K. *Radiat. Phys. Chem.* **2001**, *62* (1), 11–17.
- (12) Charlesby, A. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1955**, *230*, 120–135.
- (13) Gomes, S. R.; Margaça, F. M. A.; Faria Silva, D.; Ferreira, L. M.; Miranda Salvado, I. M.; Falcão, A. N. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2008**, *266* (7), 1105–1108.
- (14) Maxwell, R. S.; Cohenour, R.; Sung, W.; Solyom, D.; Patel, M. *Polym. Degrad. Stab.* **2003**, *80* (3), 443–450.
- (15) Traeger, R. K.; Castonguay, T. T. *J. Appl. Polym. Sci.* **1966**, *10* (4), 535–550.
- (16) Satti, A. J.; Andreucetti, N. A.; Ressia, J. A.; Vallat, M. F.; Sarmoria, C.; Vallés,

- E. M. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44* (5), 1548–1555.
- (17) Satti, A. J.; Andreucetti, N. A.; Ciolino, A. E.; Vitale, C.; Sarmoria, C.; Vallés, E. *M. Radiat. Phys. Chem.* **2010**, *79* (11), 1137–1143.
- (18) Labouriau, A.; Cady, C.; Gill, J.; Stull, J.; Ortiz-Acosta, D.; Henderson, K.; Hartung, V.; Quintana, A.; Celina, M. *Polym. Degrad. Stab.* **2015**, *116*, 62–74.
- (19) Barry, A. J. *J. Appl. Phys.* **1946**, *17* (12), 1020–1024.
- (20) Gomes, S. R.; Margaça, F. M. A.; Miranda Salvado, I. M.; Ferreira, L. M.; Falcão, A. N. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2006**, *248* (2), 291–296.
- (21) Vera-Graziano, R.; Hernandez-Sanchez, F.; Cauich-Rodriguez, J. V. *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *55* (9), 1317–1327.
- (22) Sperling, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*, Fourth Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: USA, 2005.
- (23) Bueche, A. M. *J. Polym. Sci.* **1955**, *15* (79), 97–103.
- (24) Melendez-Zamudio, M.; Villegas, A. Síntesis y Caracterización de un Composito Polidimetilsiloxano + Polianilina (PDMS + PANI): Estudio de sus Propiedades Reológicas y Conductoras, Universidad de Guanajuato, 2013.
- (25) Larkin, P. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*, First Ed.; Elsevier: USA, 2011.
- (26) Smith, A. L. In *Analysis of Silicones*; John Wiley & Sons, Inc.: USA, 1974; pp 257–262.
- (27) Jancke, H. *J. Anal. Chem.* **1992**, *342* (10), 846–849.
- (28) Huszank, R.; Szikra, D.; Simon, A.; Szilasi, S. Z.; Nagy, I. P. *Langmuir* **2011**, *27* (7), 3842–3848.
- (29) St. Pierre, L. E.; Dewhurst, H. A. *J. Phys. Chem* **1960**, *64* (7), 1060–1062.
- (30) Roland, C. M.; Aronson, C. A. *Polym. Bull.* **2000**, *45* (4–5), 439–445.
- (31) Ramli, M. R.; Othman, M. B. H.; Arifin, A.; Ahmad, Z. *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96* (12), 2064–2070.

- (32) Shahrivar, K.; de Vicente, J. *Soft Matter* **2013**, 9 (48), 11451.
- (33) Oliveira, C. A. do N.; Gonzalez, C. H.; Olimpio Filho, O.; Silva, N. J. da; Guimarães, P. B.; Nuñez-Mendoza, E.; Cuéllar, E. M. L. *Mater. Res.* **2015**, 18 (Suppl 2), 17–24.
- (34) Rubert Perez, C. M.; Rank, L. A.; Chmielewski, J. *Chem Commun* **2014**, 50 (60), 8174–8176.
- (35) Wu, C.-L.; Lin, H.-C.; Hsu, J.-S.; Yip, M.-C.; Fang, W. *Thin Solid Films* **2009**, 517 (17), 4895–4901.
- (36) Clarson, S. J.; Semlyen, J. A. *Siloxane Polymers*, First Ed.; Prentice Hall: USA, 1993.
- (37) Chandrasekhar, V. *Inorganic and Organometallic Polymers*; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 2005.
- (38) Dahan, E.; Sundararajan, P. R. *Langmuir* **2013**, 29 (27), 8452–8458.
- (39) Banik, I.; Bhowmick, A. K.; Raghavan, S. V.; Majali, A. B.; Tikku, V. K. *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, 63 (3), 413–421.
- (40) Zhang, D. W.; Petersen, K. M.; Grunlan, M. A. *ACS Appl Mater Interfaces* **2013**, 5 (1), 186–191.
- (41) Zhu, G.; Xu, S.; Wang, J.; Zhang, L. *Radiat. Phys. Chem.* **2006**, 75 (3), 443–448.
- (42) Chan, B. Q. Y.; Liow, S. S.; Loh, X. J. *RSC Adv.* **2016**, 6, 34946–34954.
- (43) Hu, J.; Zhu, Y.; Huang, H.; Lu, J. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, 37 (12), 1720–1763.
- (44) Lendlein, A.; Kelch, S. *Angew. Chemie* **2002**, 41 (12), 2034–2057.
- (45) Meléndez-Zamudio, M.; Villegas, A.; González-Calderón, J. A.; Meléndrez, R.; Meléndez-Lira, M.; Cervantes, J. J. *Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2017**, 27 (3), 622–632.

## CAPÍTULO III

# “SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE POLIANILINA DOPADAS CON $H_2SO_4$ Y OBTENIDAS MEDIANTE EL USO DE UNA MICROEMULSIÓN”



## CAPÍTULO III. “SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE POLIANILINA DOPADAS CON H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Y OBTENIDAS MEDIANTE EL USO DE UNA MICROEMULSIÓN”

En el presente capítulo se exponen los métodos para la obtención de la polianilina (PANI), la cual es un polímero intrínsecamente conductor. El interés en este material radica en la facilidad de su síntesis, sus propiedades y potenciales aplicaciones. En este trabajo de investigación, se obtuvo polianilina a partir de dos rutas de síntesis que se discuten en este capítulo. Así mismo, se realizó la caracterización estructural de la PANI, así como la determinación de su conductividad eléctrica.

### 3.1 Objetivos específicos del capítulo

- ❖ Sintetizar un sistema nanométrico de PANI con morfología definida utilizando el método de microemulsión.
- ❖ Comprobar el efecto del ácido dopante dentro de la morfología de la PANI sintetizada.
- ❖ Realizar la caracterización estructural, morfológica y de conductividad del sistema obtenido.

### 3.2 Antecedentes

Los materiales poliméricos orgánicos en la actualidad son de gran uso debido a las propiedades que poseen como resistencia, durabilidad, bajo costo y fácil accesibilidad; lo anterior ha permitido que sus aplicaciones no se centren en una sola área, sino que se diversifiquen prácticamente a todas las áreas imaginables, sustituyendo a gran cantidad de materiales como madera, cerámicos y metales. Estos últimos han sido gradualmente reemplazados en algunas aplicaciones por los conocidos polímeros conductores.

Por otra parte, los metales inorgánicos poseen ciertas desventajas como son su alto costo, el no ser ambientalmente amigables, así como su alta toxicidad, propician que los “metales orgánicos”, como también son conocidos los polímeros conductores, hayan sido desarrollados, ya que estos no solo pueden competir en costo, sino que debido al gran arsenal de metodologías sintéticas que existen, es posible obtener materiales versátiles con propiedades similares a los polímeros orgánicos comunes llegando a



presentar valores de conductividad eléctrica cercanos a la de los metales inorgánicos. Debe reconocerse que estos sistemas orgánicos también poseen ciertas desventajas como la insolubilidad en agua, las propiedades mecánicas pobres y su baja biodegradabilidad; a pesar de ello, su estudio sigue siendo un tópico de actualidad<sup>1</sup>.

Si bien, existe una extensa variedad de sistemas poliméricos conductores, tres de ellos dominan esta área del conocimiento, estos son: el politiofeno, el polipirrol y la polianilina; este último, es considerado uno de los más estudiados debido a su interesante estructura, la versatilidad de su síntesis, su estabilidad al medio ambiente, su conductividad eléctrica modulable y sus propiedades redox<sup>2</sup>.

La polianilina (PANI) es una macromolécula obtenida a partir de la oxidación en medio ácido de la anilina, la cual está integrada por grupos bencenoides y quinooides en diferentes composiciones dependiendo del grado de oxidación que presente la cadena; la anterior puede encontrarse en seis formas estructurales de las cuales sólo la que corresponde a la esmeraldina (por cada tres formas benzoides una quinoide) es altamente conductora.

A pesar del gran interés que genera este polímero, su uso en diferentes aplicaciones está limitado debido a problemas enteramente relacionados con su estructura entre los que se pueden mencionar, la formación de macroestructuras debido a las interacciones físicas entre las cadenas de PANI (puentes de hidrógeno) lo cual propicia estructuras prácticamente imposibles de solubilizar o dispersar. Así mismo, la formación de defectos dentro de la cadena principal durante el proceso de síntesis debido a un control deficiente de la temperatura de reacción y un crecimiento desmedido de la cadena que lleva a la generación de PANI con baja o nula conductividad eléctrica.

Con la finalidad de solucionar algunos de estos problemas se ha recurrido al uso de la nanoquímica, ya que al generar sistemas nanométricos se abaten algunos de los problemas, antes mencionados. Actualmente, la investigación en el campo de las nanoestructuras conductoras basadas en PANI es intensa debido al aumento significativo en la procesabilidad y dispersión de las cadenas del polímero, así como una mejora sustancial en el desempeño en varias aplicaciones, en comparación con la PANI granular y coloidal (macroestructuras)<sup>3</sup>. Es posible encontrar nanoestructuras de PANI del tipo cero-dimensionales (0-D: nanoesferas sólidas), unidimensionales (1-D: nanofibras, nanovarillas, nanoagujas, nanotubos), bidimensionales (2-D: nanocintas, nanoláminas, nanoanillos) y tridimensionales (3-D: nanoesferas huecas, nanopartículas dendríticas y poliédricas)<sup>3</sup>.

En general, los estudios en este campo están centrados en la preparación, caracterización, procesamiento y aplicación de nanofibras de PANI (PANI-NFs) y nanotubos (PANI-NTs) debido a su síntesis sencilla, así como a su capacidad de generar nanoestructuras interconectadas con segmentos definidos, lo cual mejora la conductividad de estos sistemas<sup>3-6</sup>; mencionar, que no por ello el estudio de otro tipo de morfologías nanoestructuradas deja de ser interesante, debido a las propiedades especiales tanto físicas como químicas que presentan<sup>7</sup>.

El presente trabajo de investigación está basado en la obtención de nanoestructuras de PANI de forma esférica a partir de un método de polimerización en microemulsión. Las microemulsiones tienen la característica de ser transparentes, termodinámicamente estables, produciendo tamaños de gota de aproximadamente 10 nm, presentan polidispersidad muy baja y generan partículas con tamaño entre los 30-100 nm aproximadamente<sup>8</sup>. Por lo anterior, la polimerización en microemulsión es un método nuevo y efectivo para preparar partículas nanométricas de cierto polímero<sup>8</sup>, siendo el integrante clave el surfactante, ya que éste actuara como el micro reactor donde se llevará a cabo la polimerización, a la vez será quién determinará la forma de la nanopartícula.

Las nanopartículas de PANI obtenidas vía micro-emulsión están basadas en el método propuesto por Jang J. et al<sup>9</sup>, modificando en este reporte el tipo de ácido dopante con el fin de observar cómo afecta la selección del ácido dentro de la síntesis del nanomaterial, así como sus propiedades finales. El comportamiento conductor de la PANI estará íntimamente relacionado con la especie dopante de la estructura, ya que de éste dependerá en gran medida si su conductividad es alta o no, por ello es vital la selección adecuada del dopante<sup>10</sup>.

Por otra parte, este sistema de nanopartículas de PANI es desarrollado con el fin de ser utilizado dentro de un sistema composito que tendrá como matriz en elastómero de cadenas de PDMS, ya que, en el mismo reporte de Jang J. et al<sup>9</sup>, generan un composito entre las nanopartículas de PANI sintetizadas por este método y cadenas de policarbonato, produciendo un material con propiedades conductoras aceptables ( $0.7 \times 10^{-3}$  S/cm), así como una buena dispersión dentro de la matriz.

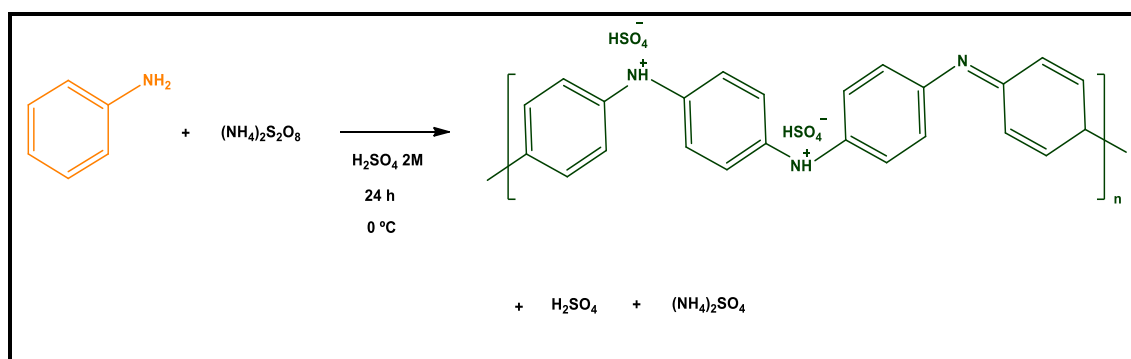
A continuación, se procede a describir tanto la síntesis, como la caracterización del sistema de nanopartículas desarrollado, con la finalidad de que formen parte de un sistema composito teniendo como matriz un elastómero basado en cadenas de PDMS.

### 3.3 Síntesis de la PANI

#### 3.3.1 Síntesis de la PANI por polimerización oxidativa

Para la síntesis de la PANI se emplearon los siguientes reactivos: anilina la cual fue adquirida de Sigma-Aldrich, persulfato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) como agente oxidante adquirido a Sigma-Aldrich y ácido sulfúrico al 98% obtenido de Karal. Los reactivos fueron utilizados sin purificación previa.

La reacción para la obtención de la PANI comienza a partir de la oxidación de la anilina, por parte del persulfato de amonio en medio ácido (en este caso se utilizó  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Para la obtención de 1 g de polianilina, se hizo reaccionar 1 g de anilina ( $1.2 \times 10^{-2}$  mol), 2.2 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ( $9.64 \times 10^{-3}$  mol) y 70 mL de disolución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M. El procedimiento experimental fue el siguiente: la anilina se disolvió en 30 mL de la solución ácida, esta disolución es puesta en un baño de hielo y puesta a agitar durante 30 minutos. Posterior a esto, el oxidante se pesó y disolvió en lo que resta de la disolución ácida; a continuación, la disolución que contiene el oxidante se añadió lentamente a la disolución de anilina en medio ácido que se encontraba a aproximadamente a  $0^\circ\text{C}$ ; una vez finalizada la adición del oxidante, la disolución de anilina que al principio era de coloración amarillenta, tomó una coloración verde, después una coloración azul, para regresar a ser verde una vez terminada la reacción (24 h) (Figura 18). Una vez finalizado el proceso de polimerización, la mezcla de reacción se filtró al vacío y el sólido retenido en el papel filtro fue lavado con soluciones ácidas 1.5 M, 0.5 M y agua destilada hasta que el filtrado se tornó transparente. Se obtuvo un sólido verde, el cual fue secado a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$  dentro de un horno durante un tiempo de 24 hrs<sup>11</sup>. Posterior a esto, el material fue caracterizado.

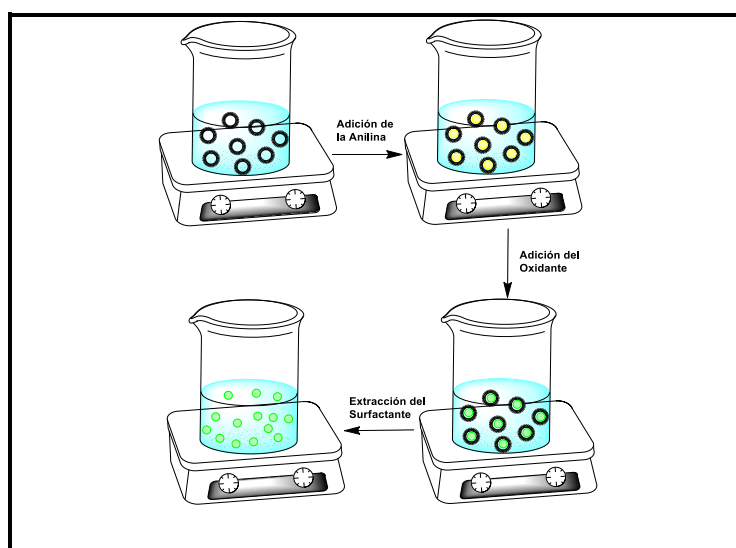


**Figura 18.** Reacción general para la obtención de la PANI mediante polimerización oxidativa

### 3.3.2 Síntesis de nanopartículas esféricas de PANI mediante el uso de una microemulsión.

Para la síntesis de la PANI los siguientes reactivos fueron empleados: anilina adquirida de Sigma-Aldrich, persulfato de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) adquirido a Sigma-Aldrich, ácido sulfúrico al 98% obtenido de Karal y bromuro de trimetiloctilamonio como surfactante para generar la microemulsión.

Para la obtención de 1 gramo de nanopartículas de PANI, se hizo reaccionar 1 g de anilina ( $1.2 \times 10^{-2}$  mol), 1.23 g de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  ( $5.39 \times 10^{-3}$  mol), 20 mL de disolución de HCl 1.5M (0.03 mol), 5 g de bromuro de trimetiloctilamonio (0.019 mol). Inicialmente se pesó el surfactante, posterior a esto se adicionaron 20 mL de agua destilada para disolver el surfactante mediante agitación; esta solución fue puesta en baño de hielo y se continuó con la agitación; se procedió a añadir gota a gota la anilina, una vez terminada la adición del monómero, el oxidante fue disuelto en 20 mL de la disolución ácida y fue añadido lentamente a la mezcla de reacción. La reacción se llevó a cabo durante 3 h. Posterior a esto, se realizaron extracciones con etanol y agua para eliminar el surfactante catiónico y precipitar las partículas de polianilina<sup>9</sup> (Figura 19). Una vez terminados los lavados, el producto fue secado a una temperatura de 60 °C por un tiempo de 24 h y finalmente es caracterizado. Adicionalmente se prepararon nanopartículas de PANI, empleando diferentes dopantes tales como ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).



**Figura 19. Síntesis de las nanopartículas de PANI mediante una microemulsión a partir de Bromuro de trimetiloctilamonio**

### 3.4 Técnicas utilizadas para la caracterización estructural de la PANI y de las N-PANI

A pesar de que es fácil distinguir el tipo de PANI que se está obteniendo de la reacción de polimerización debido a la coloración característica que presenta, es de importancia caracterizar la estructura polimérica, ya que como es bien sabido este polímero conductor puede presentar varias formas estructurales dependiendo del grado de oxidación que presente la cadena. Por ello, para conocer el tipo de especies que integran la cadena se realizó espectroscopia infrarroja (Perkin-Elmer Spectrum 100) utilizando pastilla de KBr para obtener los espectros y con 21 barridos; complementariamente se llevó a cabo espectroscopía Raman en un equipo micro-Raman Jovin – Ivon equipado con un microscopio Olympus BX40 y un láser de He – Ne de 632 nm (láser rojo) como fuente de excitación; la espectroscopía Raman es de interés ya que mediante ésta es posible distinguir el grado de dopaje en la PANI, ya que la base de la técnica es la polarización de los enlaces. Adicionalmente, se realizó espectroscopia UV-Vis utilizando un equipo Perkin-Elmer Lambda 25, el disolvente utilizado fue N-Metilpirrolidona (NMP), el cual tiene una línea de corte de disolvente de 285 nm, el anterior puede ser considerado uno de los mejores disolventes para la PANI. Por otra parte, mediante los espectros Uv/Vis fue posible distinguir si la PANI está desdopada o dopada, dependiendo de las transiciones que se presenten en dicho espectro.

En el caso de la N-PANI, para determinar la morfología que presentan las nanopartículas, así como para verificar de forma aproximada el tamaño de la partícula se realizó microscopia electrónica de barrido (TEM por sus siglas en inglés).

Complementario a lo anterior, se realizaron voltamperometrías cíclicas para determinar si las especies de PANI obtenidas eran electroactivas. El sistema utilizado se encuentra compuesto por tres electrodos; como electrodo de trabajo se probaron un electrodo de grafito y otro de carbón vítreo, como electrodo de referencia Ag/AgCl y como contraelectrodo alambre de platino, el electrolito utilizado fue una solución 0.5 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, la ventana de potencial fue de 1000 mV a -200 mV (intervalo usual para la PANI); se probaron 3 diferentes velocidades de barrido, 100, 50 y 20 mV/s, eligiendo la velocidad de barrido de 50 mV/s. El electrodo modificado con las nanopartículas de PANI fue el de carbón vítreo, mientras que el de grafito fue modificado con PANI obtenida por polimerización oxidativa con el fin de comparar los resultados obtenidos; ambos materiales poliméricos fueron disueltos en NMP, depositados en los electrodos vía goteo y posteriormente secados a 100 °C en el horno de vacío por 12 h.

### 3.5 Determinación del band gap óptico en muestras de N-PANI mediante método de absorción óptica utilizando el método de Tauc

El método de Tauc es utilizado para obtener la energía de banda prohibida la cual estará relacionada con la potencial conductividad de un material. Además, permite conocer si un material se comporta como un conductor, semiconductor o un aislante. Esta técnica permite obtener la energía de banda prohibida a partir de datos de absorbancia óptica graficados como función de la energía. Dicha técnica fue más desarrollada en los trabajos de Davis y Mott<sup>12-14</sup> aplicados a semiconductores amorfos. Mostraron que la intensidad de la absorción óptica por un material depende de la diferencia entre la energía del fotón y de la banda prohibida de la siguiente manera:

#### Ecuación 4

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

donde  $h$  es la constante de Planck ( $6.626 \times 10^{-34}$  J s),  $\nu$  es la frecuencia del fotón,  $\alpha$  es el coeficiente de absorción y  $A$  es una constante de proporcionalidad. El valor del exponente denota la naturaleza de la transición electrónica, ya sea permitida o prohibida; directa o indirecta.

Para las transiciones:

- Directas permitidas:  $n = 1/2$ ,
- Directas prohibidas:  $n = 3/2$ ,
- Indirectas permitidas:  $n = 2$ ,
- Indirectas prohibidas:  $n = 3$ .

Las transiciones dominantes típicas son  $n=1/2$  y  $n=2$ , para transiciones directas e indirectas<sup>14</sup>.

En el caso de la PANI y N-PANI sintetizadas, se obtuvieron los espectros UV/Vis de diferentes muestras con diferente grado de dopaje y concentración conocida, esto con el fin de estudiar cómo se modifica el ancho de la banda prohibida con la variación del dopaje. Los espectros obtenidos fueron tratados con el modelo de Tauc para obtener los valores de banda prohibida. Las ecuaciones utilizadas para el estudio fueron las siguientes:

#### Ecuación 5

$$\epsilon h\nu = A(h\nu - E_g)^n$$

Al ser transiciones directas permitidas  $n = 1/2$ ;

**Ecuación 6**

$$\varepsilon hv = A(hv - E_g)^{1/2}$$

**Ecuación 7**

$$(\varepsilon hv)^2 = A(hv - E_g)$$

El coeficiente de absorción molar y la E son calculadas mediante las siguientes ecuaciones:

**Ecuación 8**

$$\varepsilon = \frac{A}{bC}$$

**Ecuación 9**

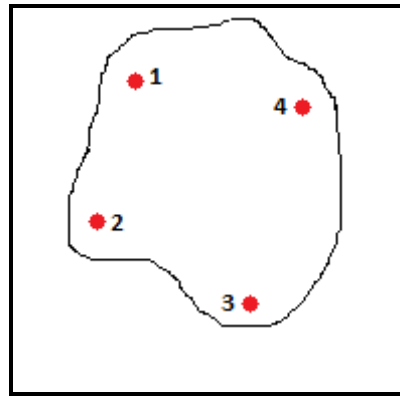
$$E = hv = \frac{hc}{\lambda}$$

donde, en la ecuación 8, A es la absorción, b es la distancia del paso óptico de la celda y C es la concentración de la muestra. En la ecuación 9, h corresponde a la constante de Planck, c es la velocidad de la luz ( $3 \times 10^{10}$  cm s) y  $\lambda$  es la longitud de onda en cm. Se obtendrá un gráfico de  $(\varepsilon hv)^2$  vs  $hv$  y la extrapolación de la línea recta generada en el gráfico a  $(\varepsilon hv)^2 = 0$  proporciona  $E_g$ <sup>15</sup>.

**3.6 Método de Van der Pauw para medición de conductividad eléctrica**

Las medidas de resistividad, por su naturaleza, son geoméricamente dependientes y bastante sensibles a las condiciones del entorno<sup>16</sup>. El método de Van der Pauw es una técnica que mide acertadamente la resistividad de un material de forma arbitraria sin conocer el patrón actual.

El fundamento teórico de las medidas en muestras con forma irregular está basado en el método de mapeo desarrollado por Van der Pauw. La resistividad específica de una muestra con forma arbitraria puede ser medida si las siguientes condiciones se cumplen: los contactos se encuentran en la circunferencia de la muestra, los contactos son lo suficientemente pequeños, la muestra es uniformemente delgada, y la superficie de la muestra es continua, esto es, la muestra no contiene huecos.



**Figura 20. Esquema de la muestra a ser medida mediante el método de Van der Pauw**

El método de Van der Pauw para medir la resistividad de una muestra con forma arbitraria (Figura 20) en una configuración dual, utiliza las siguientes ecuaciones:

**Ecuación 10**

$$R_l = \frac{\pi}{\ln(2)} \frac{R_{12,43} + R_{21,43}}{2} F$$

F se obtiene al resolver la ecuación:

**Ecuación 11**

$$\frac{R_r - 1}{R_r + 1} = \frac{F}{\ln(2)} \operatorname{arcosh} \left( \frac{1}{2} e^{\frac{\ln(2)}{F}} \right)$$

Donde,

**Ecuación 12**

$$R_r = \frac{R_{12,34}}{R_{23,41}}$$

Para una muestra simétrica  $R_r = 1$

**Ecuación 13**

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln(2)} R_{12,34}$$

Para una muestra uniformemente dopada, la resistencia de la lámina ( $R_l$ ) es:

**Ecuación 14**

$$R_l = \frac{\rho}{t} = \frac{\pi}{\ln(2)} R_{12,34}$$



Dicho método fue aplicado a pastillas de PANI, con un diámetro de 13.2 mm. Se obtuvieron gráficos del tipo I (A) Vs V (V), los cuales son ajustados a un modelo lineal en el cual la pendiente corresponde a la resistencia del material (R). Para obtener la resistividad ( $\rho$ ) del material la siguiente expresión fue utilizada:

**Ecuación 15**

$$\rho = R \frac{A}{L}$$

Donde R es la resistencia obtenida del gráfico, A es el área transversal de la pastilla y L el espesor; una vez obtenida la resistividad, la conductividad es calculada:

**Ecuación 16**

$$\sigma = \frac{1}{\rho}$$

El equipo utilizado para llevar a cabo las medidas de resistividad, mediante el método de Van der Pauw fue una fuente de poder PXI-1033 de National Instrument.

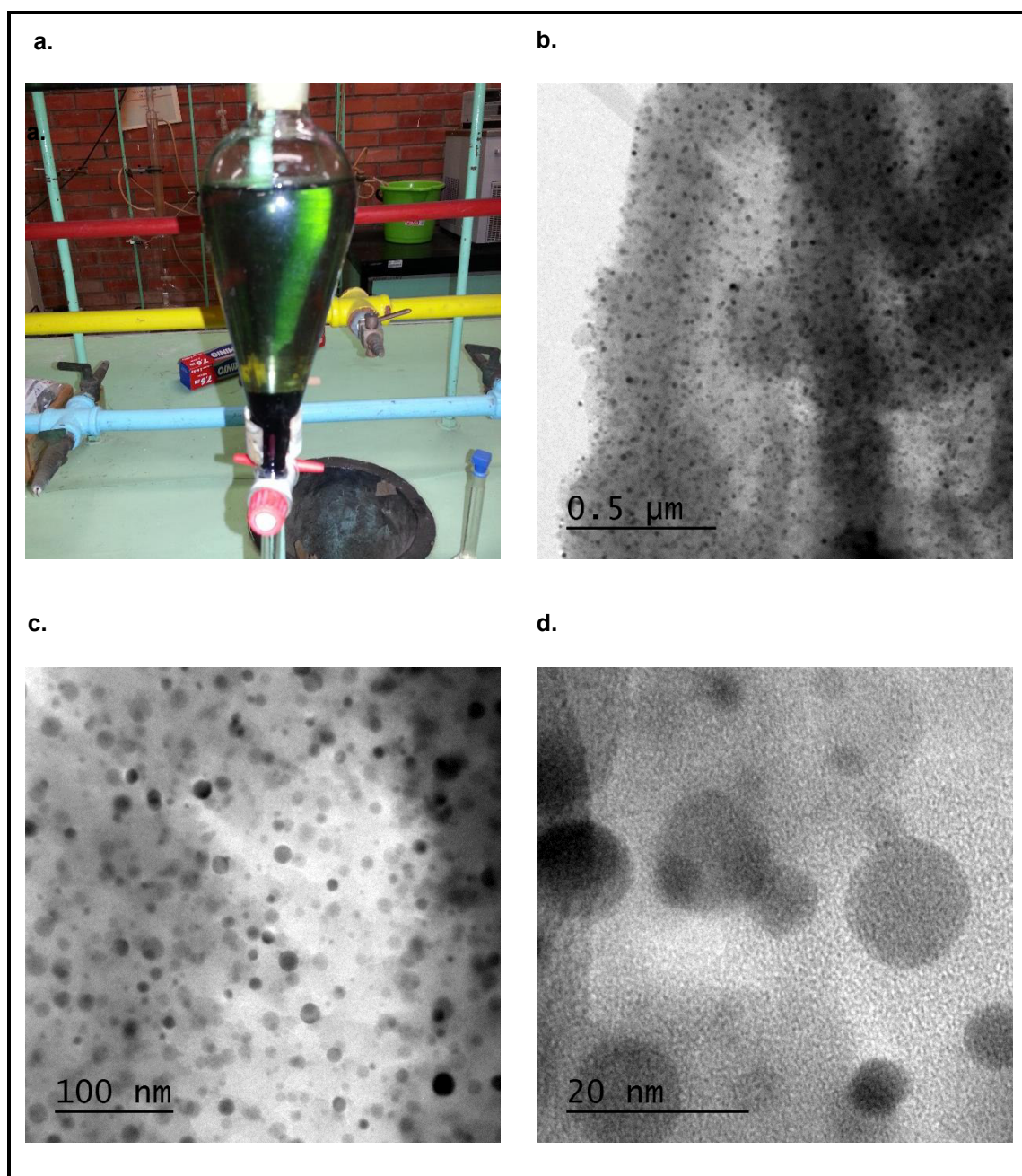
### 3.7 Caracterización morfológica y estructural de la N-PANI

#### 3.7.1 Caracterización Morfológica de las N-PANI

El material obtenido posterior a la síntesis, en ambos casos, fue un sólido que presenta coloración verde oscuro. En trabajos anteriores se realizó la caracterización a fondo de la PANI<sup>15</sup>, por ello esta discusión se centrará en la caracterización de la N-PANI, obtenidas a partir de una microemulsión. Como se mencionó en párrafos anteriores, la PANI puede presentar diversas formas estructurales, las cuales dependerán del grado de oxidación/reducción que presente la cadena; en este sentido, resulta de interés caracterizar la estructura y morfología obtenida.

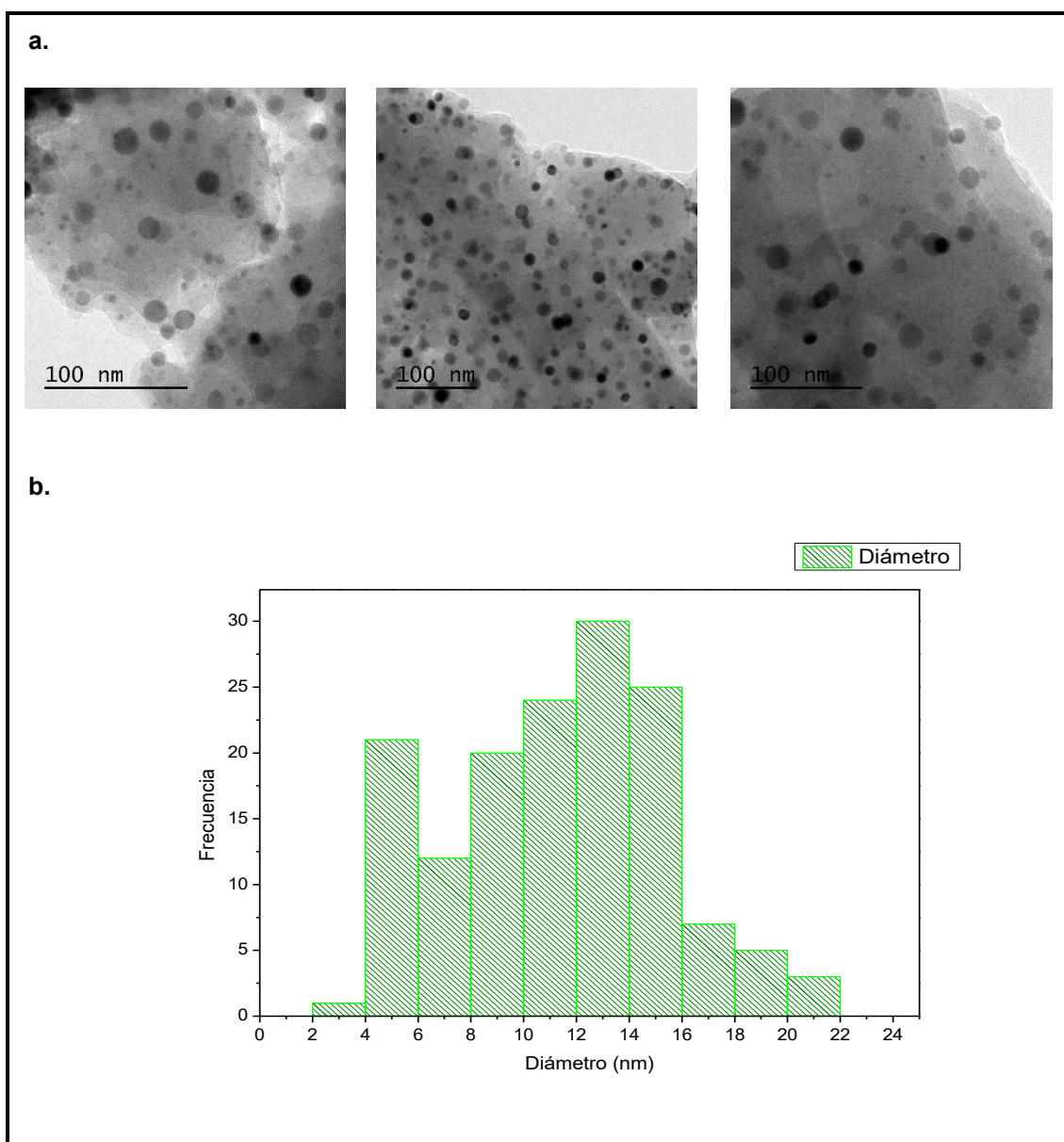
El uso de la microemulsión dentro de la polimerización de la PANI permite no solo controlar el tamaño de la partícula, sino también controlar la morfología que ésta presentará. Jang, J. et al.<sup>9</sup>, observaron, que conforme se aumenta la concentración del surfactante dentro de la síntesis de las nanopartículas de PANI a partir del surfactante catiónico, el tamaño de la partícula tendía a disminuir, por ello fue utilizada una concentración de 0.5 M de surfactante, con el fin de obtener tamaños de partícula menores a 10 nm.

El primer material obtenido fue caracterizado mediante TEM para verificar la obtención de los tamaños nanométricos, así como la morfología esférica. En la figura 21, se muestran las micrografías TEM obtenidas donde se muestra que se obtiene el material deseado, en este caso, las partículas se encuentran dopadas con ácido clorhídrico, tal y como se describe en la metodología propuesta por Jang, J. et al<sup>9</sup>.



**Figura 21. Sistema de N-PANICI (a.) obtenido vía microemulsión y micrografías TEM a diferentes acercamientos (b. 0.5 μm, c. 100nm y d. 20 nm)**

A simple vista, la micrografía TEM muestra que la morfología obtenida es esférica y con respecto al tamaño se puede observar un valor aproximado de 10 nm. Con el fin de obtener un intervalo aproximado de tamaños de las nanopartículas obtenidas en esta síntesis, se utilizó el software ImageJ con el fin de conocer los diámetros de las partículas que se muestran en las micrografías TEM. A continuación, se muestran las micrografías utilizadas para la obtención de los diámetros de las N-PANI. Además, se muestra un histograma generado a partir de los diámetros de 150 nanopartículas obtenidos a partir del software ImageJ y su diámetro aproximado (Figura 22).

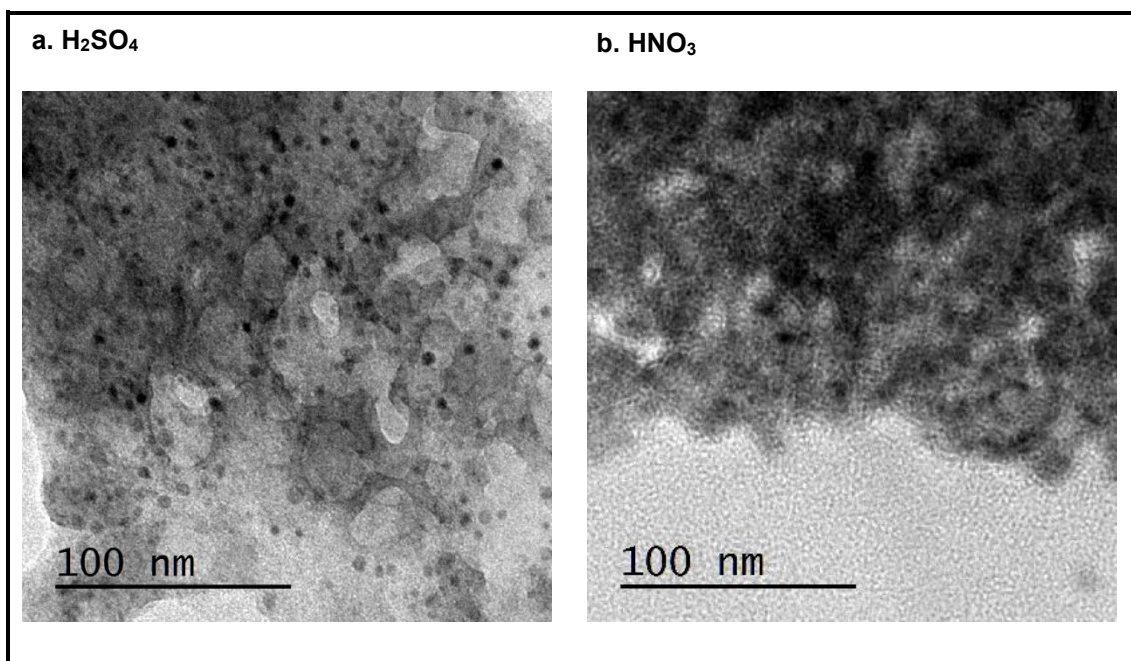


**Figura 22. Micrografías TEM (100 nm) utilizadas para determinar el diámetro de las N-PANI (a.) e histograma de los tamaños de nanopartícula obtenidos en la síntesis (b.)**

De la figura anterior se puede observar que existen partículas con diámetros que van desde los 2 nm hasta los 22 nm, siendo las que se encuentran con mayor presencia las que presentan un diámetro de 11 nm y las que se generan en menor medida son las que presentan diámetros de alrededor de los 3 nm. De los datos anteriores se pudo verificar que efectivamente se obtuvieron partículas de tamaño nanométrico, siendo de importancia recordar que para que un material se considere de escala nanométrica debe poseer un tamaño menor a los 100 nm en al menos una de sus dimensiones.

En general, para la síntesis de la PANI como ácido dopante se utiliza ácido clorhídrico, resultando de interés estudiar la tolerancia de la metodología propuesta cuando el ácido dopante se cambia. En este sentido, se realizó la síntesis de dichas partículas cambiando el ácido clorhídrico por ácido sulfúrico y ácido nítrico, con el fin de observar el efecto sobre el polímero.

Al cambiar los ácidos, la síntesis procedió de manera idéntica, obteniéndose al final del proceso un sólido verde. La diferencia se dio en la morfología observada de los materiales obtenidos, la cual fue estudiada utilizando TEM (Figura 23).



**Figura 23. Micrografías TEM de las nanopartículas de PANI obtenidas con diferentes ácidos, con ácido sulfúrico (a. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y con ácido nítrico (b. HNO<sub>3</sub>)**

De las micrografías anteriores, se puede observar que en el caso de las nanopartículas obtenidas utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se obtiene una morfología esférica parecida a la que se

obtiene con el HCl; en el caso de las nanopartículas obtenidas con el  $\text{HNO}_3$  no fue posible observar una estructura definida. Es importante destacar que el  $\text{HNO}_3$ , es un ácido altamente oxidante, por lo que probablemente, al existir una fuente oxidante adicional al persulfato de amonio, el efecto oxidante dentro de la síntesis fue más intenso, propiciando un crecimiento desproporcionado de la estructura polimérica y por lo tanto generando una estructura amorfa.

En el caso de las nanopartículas sintetizadas con el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , el diámetro medio dominante fue de 4.5 nm como se puede observar en el histograma, el cual fue obtenido gracias a las micrografías TEM (Figura 24).

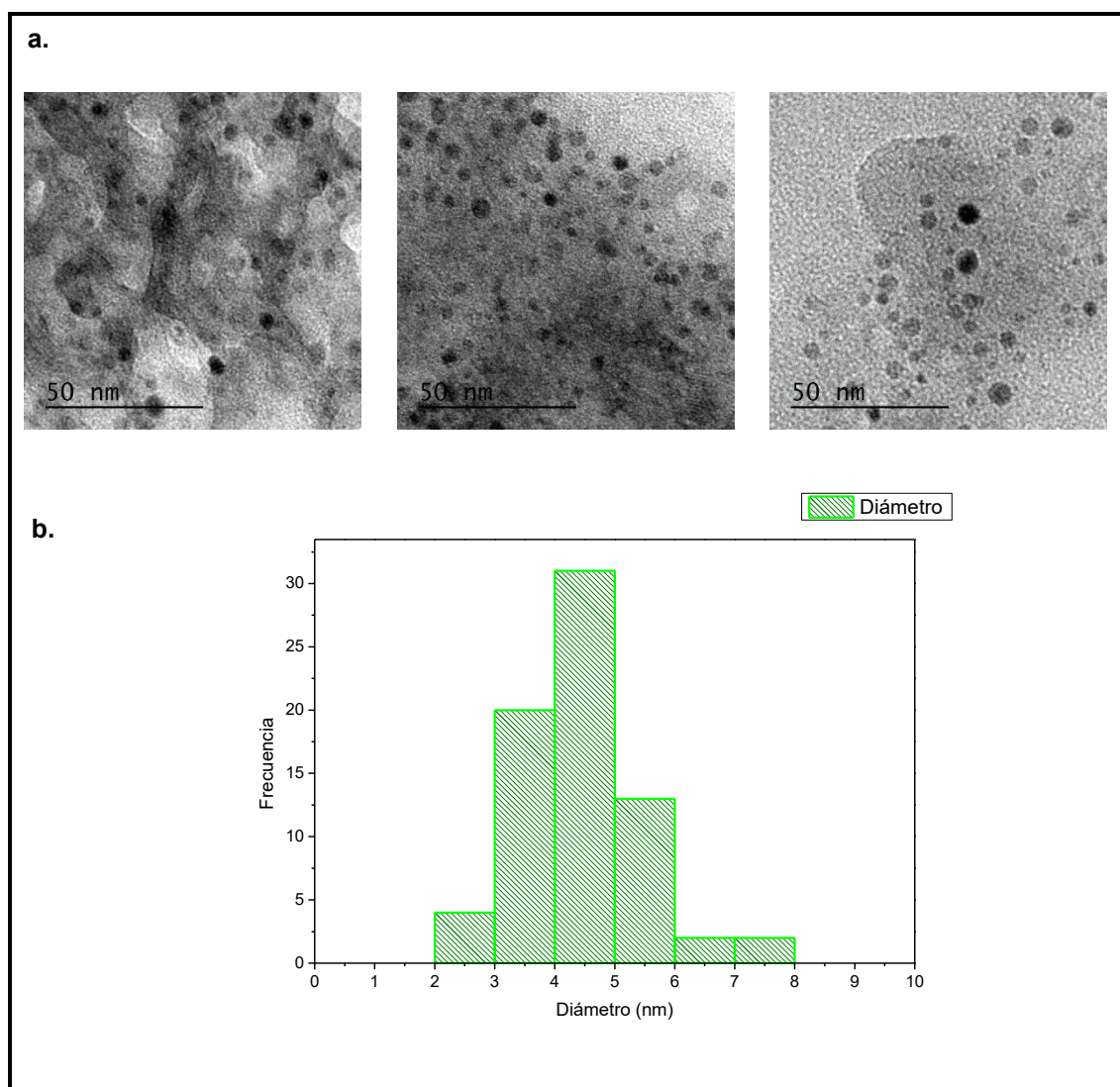


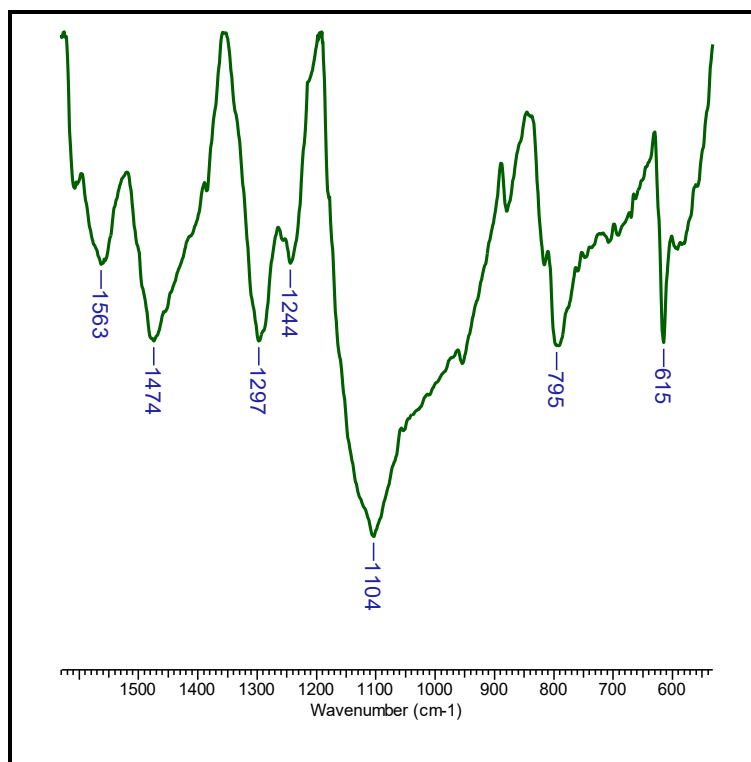
Figura 24. Micrografías TEM (50 nm) de las nanopartículas obtenidas utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como ácido dopante (a.) e histograma de los tamaños de partícula (b.)

De la figura anterior, se puede observar que la distribución del diámetro de las partículas obtenidas es más uniforme en comparación a las obtenidas en la primera síntesis que se realizó utilizando ácido clorhídrico; la diferencia en la uniformidad de los diámetros obtenidos, está relacionada con la concentración del surfactante, además, existe una dependencia en la velocidad de adición del monómero a la microemulsión, ya que en la primer síntesis éste se adicionó de manera continua, mientras que en la segunda síntesis con el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , el monómero fue adicionado gota a gota, lo que permitió una mejor incorporación del monómero dentro de los microreactores.

Importante mencionar, que el ácido utilizado para el dopaje de la PANI, está fuertemente correlacionado con la morfología final que presentará el material, pero en este caso, como se mencionó en el párrafo anterior, la morfología estará determinada por la concentración de los micro reactores del surfactante; en este sentido, el interés de poder generar las nanopartículas a partir de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fue debido a que este dopante aumenta la conductividad del material en comparación a la conductividad obtenida a partir del dopaje con HCl. Kulkarni et al.<sup>18</sup>, mostraron que la PANI dopada con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  muestra una conductividad de  $134.5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ , mientras que la PANI dopada con HCl muestra una conductividad de  $43.29 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ .

### 3.7.2 Caracterización estructural de las N-PANIS

A continuación, se presenta la caracterización estructural llevada a cabo a las nanopartículas dopadas con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (N-PANIS). El espectro infrarrojo de la N-PANIS es el siguiente (Figura 25).



**Figura 25. Espectro FT-IR de las N-PANIS**

En el espectro anterior se pueden observar las siguientes señales<sup>18-20</sup>: a  $1563\text{ cm}^{-1}$  y  $1474\text{ cm}^{-1}$  la cuales corresponden a las bandas de vibración de alargamiento de los grupos quinoides y bencenoides ( $\text{C}=\text{C}$ ), respectivamente. La señal a  $1297\text{ cm}^{-1}$  corresponde al alargamiento del  $\text{C}-\text{N}$  que indican una amina aromática secundaria,  $1244\text{ cm}^{-1}$  la cual está relacionada a un alargamiento de la estructura bipolaronica en el enlace  $\text{C}-\text{N}$ ,  $1104\text{ cm}^{-1}$  a una vibración de meneo dentro del plano del enlace  $\text{C}-\text{H}$ ,  $795\text{ cm}^{-1}$  que es característica de polímero que poseen anillos aromáticos enlazados en posición “para” y finalmente la señal a  $615\text{ cm}^{-1}$  la cual corresponde a una vibración de meneo del grupo  $\text{C}-\text{H}$  fuera del plano. El espectro anterior muestra las señales comunes para una polianilina del tipo esmeraldina el cuál es el polímero capaz de conducir dentro de la familia de polianilinas y que posee una coloración verde fuerte.

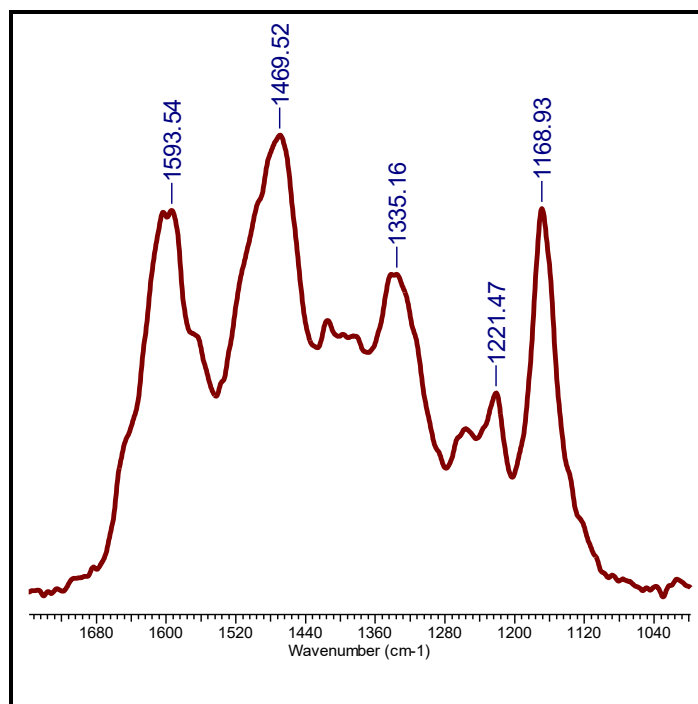
El efecto conductivo en un polímero no solo es un fenómeno basado en la alta conjugación estructural y deslocalización electrónica, sino también en la capacidad de incorporar a su estructura contraiones que permitan la formación de los acarreadores de carga, ya sea polarones o bipolarones, dependiendo del caso, por ello el dopante es de suma importancia. Con el fin de verificar la incorporación del dopante a la cadena polimérica, posterior a la síntesis, al lavado y al secado del material, se realizó una especiación utilizando EDS, en el cual se observa que la cadena no solo incorpora átomos de azufre, los cuales corresponden al dopaje generado por el  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sino que

también incorpora iones bromuro. Estos iones bromuro, son introducidos a la cadena a través del surfactante, ya que este está presente como contraión en el bromuro de trimetiloctilamonio.

La incorporación de dos contraiones de diferente naturaleza es conocido como dopaje doble o dopaje secundario. En general, un dopante secundario puede ser definido como una sustancia aparentemente inerte, que cuando es expuesta a un polímero que ya se encuentra dopado (dopaje primario), induce aún más cambios en las propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas y/o estructurales, así como un aumento en la conductividad; dichos cambios en las propiedades, son resultado de una modificación en la conformación estructural del polímero conductor, permitiendo que este pase de una conformación tipo ovillo a una conformación tipo ovillo-extendido y como resultado la deslocalización electrónica será mayor, que por supuesto se ve reflejado en altos valores de conductividad<sup>21</sup>. La incorporación del ion bromuro a la cadena polimérica no es un resultado esperado, y su interacción con la PANI, en comparación con el ion  $\text{HSO}_4^-$ , no es significativa por lo que más que ser considerado como un segundo dopante que sea determinante en la modificación y aumento de las propiedades antes mencionadas, sea más bien considerado como un contaminante.

Lo anterior es mencionado, ya que como es bien sabido, debido al principio en el que se basa la espectroscopía Raman, que es la modificación de la polaridad de los enlaces, es posible determinar si una PANI tiene un nivel alto o bajo de dopaje; en este sentido, el espectro Raman de la N-PANIS fue obtenido, mostrando que la señal relacionada al enlace  $\text{C-N}^+$ , observada a  $1335.16 \text{ cm}^{-1}$  para este material, es pequeña en comparación con otras señales observadas (Figura 26).



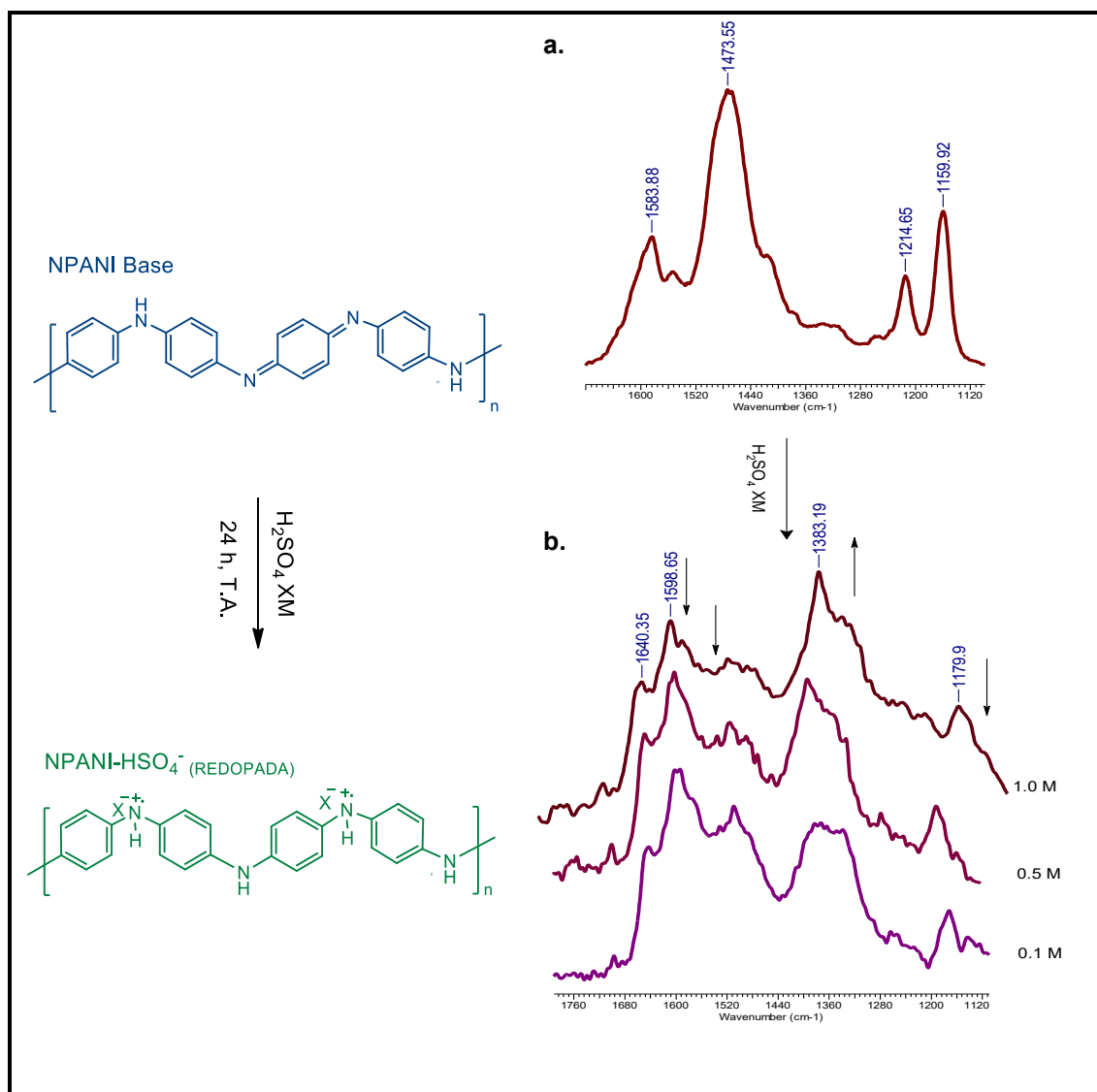


**Figura 26. Espectro Raman de las N-PANIS, obtenido posterior a la síntesis, lavado y secado del material**

Como se puede observar de la figura anterior, existen señales<sup>22,23</sup> más intensas en comparación con la mostrada para el enlace  $C-N^+$  y que está relacionada con la formación de los acarreadores de carga. La banda  $1168.93\text{ cm}^{-1}$  corresponde al meneo vibracional del enlace C-H del anillo quinoide. La banda a  $1121.47\text{ cm}^{-1}$  corresponde al alargamiento C-N de los anillos bencenoides, la de  $1469.52\text{ cm}^{-1}$  es producto del alargamiento del enlace C=N de las unidades quinoides y finalmente la banda a  $1593.54\text{ cm}^{-1}$  surge de alargamiento C=C vibracional del anillo quinoide.

Al hacer referencia a unidades bencenoides se está hablando de unidades de amina, mientras que al mencionar unidades quinoides se habla de unidades imina, por lo que en la esmeraldina existen por cada tres unidades de amina una unidad de imina; este tipo de estructuras son consideradas básicas debido al par electrónico libre que posee el nitrógeno, en el caso de la anilina, es menos básica que la imina, debido a que el par electrónico está deslocalizado en el sistema aromático, mientras que en el caso de las iminas, el par electrónico se encuentra en un orbital híbrido  $sp^2$  y no es parte del sistema aromático por lo que su basicidad es mayor; en este sentido al exponer la PANI a un sistema ácido, las unidades que son dopadas primeramente son las que corresponden a los nitrógenos tipo imina, por ello mientras más dopada se encuentre una PANI, las bandas correspondientes a los nitrógenos tipo imina tenderán a disminuir en intensidad.

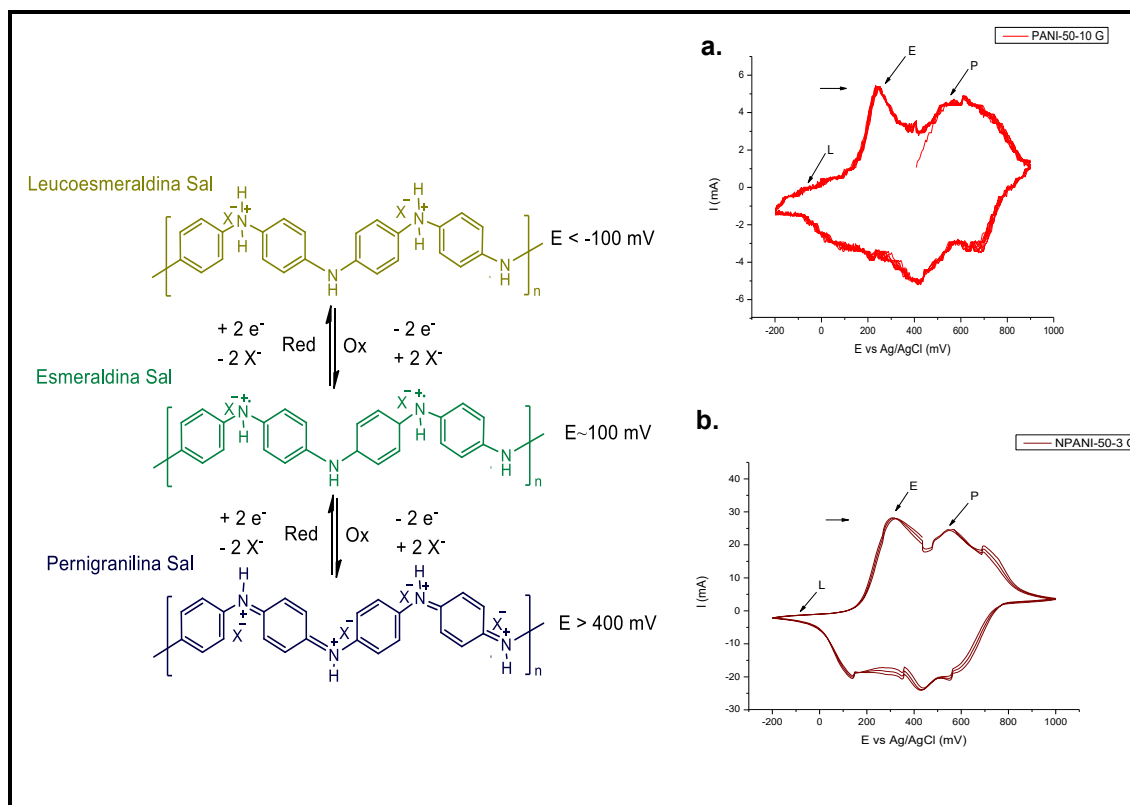
Como se puede observar de la figura 26, las N-PANIS poseen bandas relacionadas a las unidades quinoides con alta intensidad, por lo que probablemente la incorporación del ácido dopante no ha sido adecuada. Así mismo, se sugiere que hay contaminación por iones bromuro y al no poseer una mayor intensidad en la banda correspondiente a C-N<sup>+</sup> no puede ser considerado como un segundo dopante. Por lo que para observar cómo se modifican las bandas del espectro Raman en las N-PANIS, éstas fueron desdopadas utilizando una disolución 1M de NH<sub>4</sub>OH para obtener la N-PANI base, posterior a esto las nanopartículas fueron dopadas con diferentes concentraciones de disoluciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.1M, 0.5M y 1.0M). Los espectros Raman correspondientes fueron obtenidos y se muestran a continuación (Figura 27).



**Figura 27. Espectros Raman de las nanopartículas de PANI desdopadas con NH<sub>4</sub>OH (a.) y de las nanopartículas dopadas con diferentes concentraciones de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (b.)**

En la figura anterior se puede observar claramente que al llevar a cabo el proceso de desdopado de las N-PANIS el espectro Raman se ve modificado (Figura 27a.), desapareciendo la señal de  $1335.16\text{ cm}^{-1}$  relacionada con la banda de protonación o dopaje ( $\text{C-N}^+$ ), a la par se puede observar un aumento considerable en las señales correspondientes a las unidades quinoides,  $1583.28\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C=C}$ ) y  $1473.55\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C=N}$ ), por lo que dicho espectro está relacionado con la estructura de la esmeraldina base la cual no posee iones dopantes y por tanto no conduce. En la figura 27b., se observan los espectros Raman obtenidos para las muestras re-dopadas con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con diferentes concentraciones. En dicho espectro se puede observar que conforme se aumenta la concentración del ácido dopante algunas señales aumentan mientras que otras disminuyen; la señal correspondiente al enlace  $\text{C-N}^+$  se encuentra en  $1383.19\text{ cm}^{-1}$ , observándose una mayor intensidad y definición conforme se aumenta la concentración del ácido. Otra señal indicativa de un buen dopado de la estructura es el hombro que aparece en el espectro a  $1640.35\text{ cm}^{-1}$ , el cual aumenta con el grado de dopaje y está relacionado con la transformación de las estructuras quinoides a bencenoides debido a la formación de polarones. Así mismo, las señales a  $1179.9\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C-H}$  anillo),  $1459.62\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C=N}$ ) y  $1598.65\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C=C}$  anillo), todas relacionadas al anillo quinoide, disminuyen o prácticamente desaparecen debido a la interacción del ácido dopante con la imina y al aumento del número de acarreadores dentro de la cadena polimérica.

Con la finalidad de investigar si las nanopartículas de PANI sintetizadas son electroactivas, éstas fueron probadas en un sistema electroquímico, para ello se llevó a cabo la voltamperometría cíclica del material. Además, con el objetivo de comparar los resultados, se obtuvo el voltamperograma de una PANI sintetizada vía polimerización química. La ventana de potencial utilizada fue de  $-200$  a  $1000\text{ mV}$  eligiendo una velocidad de barrido de  $50\text{ mV/s}$ . Los resultados obtenidos se muestran a continuación (Figura 28):



**Figura 28. Especies formadas debido a la oxidación/reducción de la PANI ocasionado por el barrido de potencial e identificación en los voltamperogramas de la PANI (a.) y de la N-PANI (b.)**

De los voltamperogramas mostrados en la figura anterior, y que pertenecen a la N-PANI (Figura 28b.) y la PANI (Figura 28a.), se pueden observar tres señales, la primera comienza a aproximadamente a los 100 mV, la segunda comienza por encima de los 400 mV y terminando hasta los 1000 mV y por último aparece una señal entre -200 mV y 0 mV. Todas estas señales corresponden a las diferentes especies de PANI que se pueden obtener al reducir u oxidar la cadena polimérica; la primera señal (aproximadamente a los 100 mV) corresponde a la esmeraldina sal la cual estructuralmente se encuentra en estado semi-oxidado y semi-reducido, esto es, presenta la misma cantidad de unidades quinoides que bencenoides. El segundo pico (>400 mV a 1000 mV) corresponde a la pernigranilina, la cual es la estructura oxidada que puede presentar la polianilina, estando estructuralmente conformada en su mayoría por unidades quinoides y la última señal (-200 mV a 0 mV) corresponde a la leucoesmeraldina, la cual es la especie reducida de la PANI, la cual está constituida en su totalidad por unidades bencenoides<sup>24-26</sup>. Con lo anterior, queda demostrado que las N-PANIS son electroactivas, lo cual es de interés para este trabajo ya que los cambios en la oxidación o la reducción en la cadena de la PANI vienen acompañados de la

modificación de la coloración del material, posibilitando su potencial aplicación en materiales electrocrómicos.

### 3.8 Determinación del Band Gap óptico de las N-PANI mediante el método de Tauc

Dentro de los materiales que pueden conducir la corriente eléctrica, es bien sabido que existen tres tipos y que son conductores, semiconductores y aislantes; la posibilidad de que un flujo de electrones pueda ser conducido a través de ellos estará relacionado con el band gap o banda prohibida y esto a su vez permitirá su clasificación, todo ello con base en la conocida teoría de las bandas.

En términos comunes, el band gap es la distancia que existe entre la banda de valencia y la banda de conducción, o bien, en términos energéticos es la energía necesaria para que un electrón sea promovido del orbital HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital por sus siglas en inglés) al orbital LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital por sus siglas en inglés), la energía necesaria para esta transición estará relacionada con la posibilidad de conducir o no.

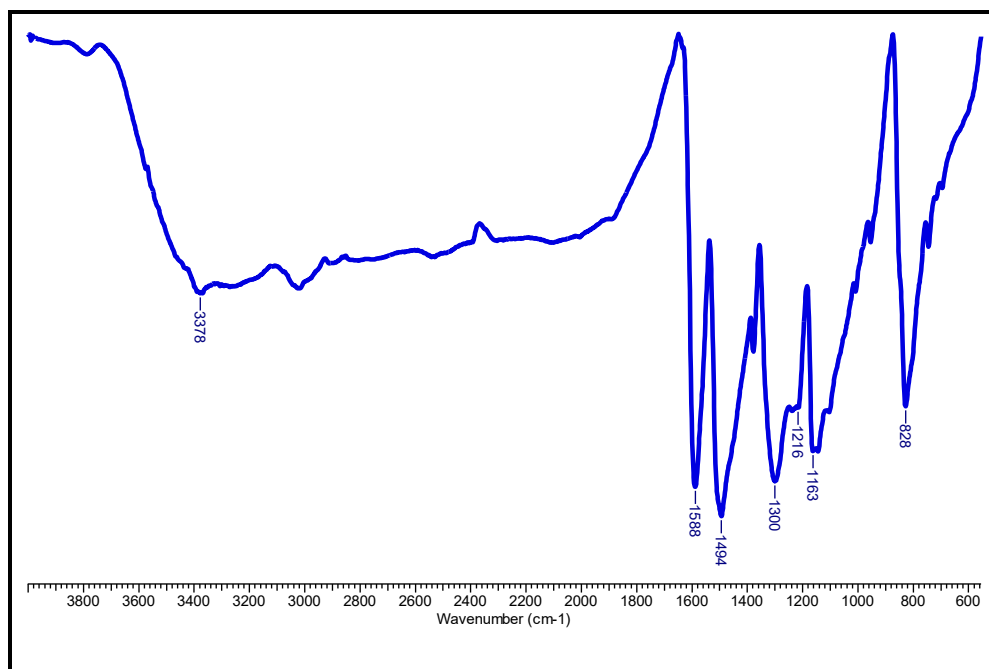
En los polímeros conductores, esta transición entre los diferentes niveles de energía se ve modificada gracias a la formación de los acarreadores de carga, ya sea de polarones o bipolarones, generados debido al dopaje de la cadena polimérica, y que gracias a ellos la transición del nivel HOMO al LUMO de los electrones se ve facilitada.

Una forma sencilla, y aplicable a la PANI<sup>15</sup>, para medir el band gap es a partir de la obtención de los espectros de absorción del material (espectros UV) y posterior a esto tratar los espectros mediante el modelo de Tauc<sup>14</sup>, el cuál es aplicable a semiconductores amorfos, y así poder obtener los valores correspondientes al band gap.

Dicho modelo fue aplicado a una PANI obtenida por método de polimerización oxidativa y a las nanopartículas de polianilina (N-PANI) obtenidas a partir de la microemulsión. En primer lugar, se presentará el estudio realizado para la PANI y posterior a esto los resultados obtenidos para las N-PANI.

Para este estudio, como se desea conocer el efecto de la concentración del dopante en el band gap, el desdopado de la PANI se debe llevar a cabo, mediante la exposición de la estructura polimérica a una solución de NH<sub>4</sub>OH 1M por 24 h, posterior a esto el material es filtrado y secado a una temperatura de 60 °C en horno de vacío, obteniéndose así un sólido azul oscuro.

Para verificar el desdopado de la PANI, se obtuvo el espectro IR de la muestra en pastilla de KBr, que se muestra a continuación (Figura 29).

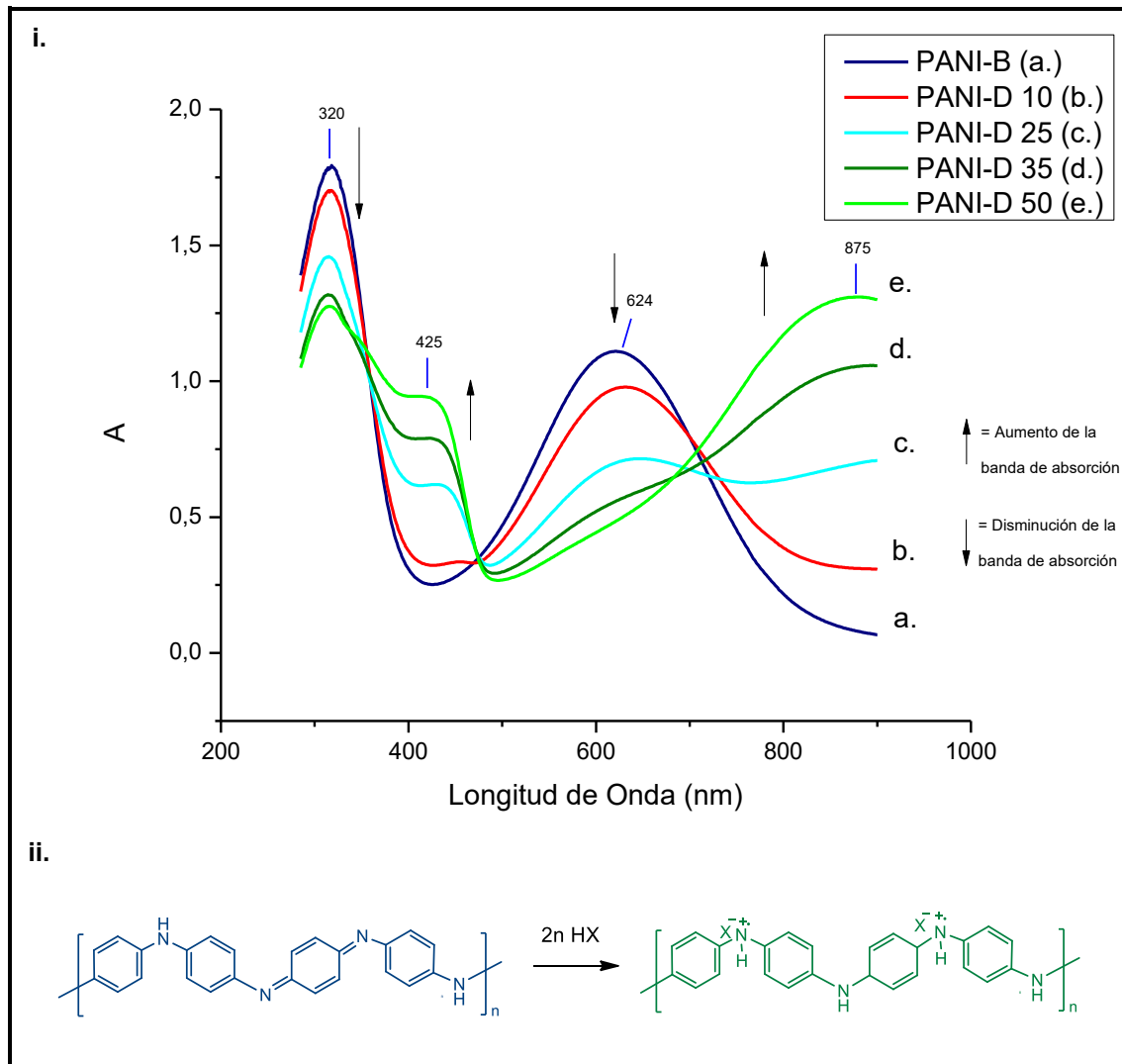


**Figura 29. Espectro FT-IR de la PANI base**

De la figura anterior, es posible observar que el desdopaje de la cadena polimérica se llevó a cabo, observándose las siguientes señales: la señal a  $1588\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al alargamiento del grupo C=C en el anillo quinoide, la señal a  $1494\text{ cm}^{-1}$  originada debido al alargamiento del enlace C=C en el anillo bencenoide. Debe señalarse de manera importante que la intensidad de las señales correspondientes a los grupos bencenoide y quinoide es casi idéntica, debido a que en la estructura de la esmeraldina existen mitad de grupos quinoide y bencenoide y que a comparación de la estructura dopada, la intensidad de los grupos quinoide es menor con respecto a la observada para los grupos bencenoide; así mismo, la señal observada para las estructuras polarónicas presente a  $1244\text{ cm}^{-1}$  y observada en la Figura 25, desaparece totalmente en este espectro. Las señales observadas a  $1300\text{ cm}^{-1}$  y a  $1216\text{ cm}^{-1}$  corresponden al alargamiento y flexión del enlace C-N en la amina, mientras que en  $1163\text{ cm}^{-1}$  y  $828\text{ cm}^{-1}$  se observan señales correspondientes a flexiones del enlace C-H. Lo anterior es indicativo de que se obtuvo la estructura base la PANI.

Ahora bien, una vez corroborada la obtención de la PANI base, se preparó una solución de ésta en N-Metilpirrolidona, obteniéndose una disolución de color azul oscuro con una

concentración de  $6.7818 \times 10^{-5}$  M. Para tomar los espectros UV/Vis y verificar como se modifica con el aumento del ácido dopante, se fueron adicionando entre cada toma del espectro, 10  $\mu$ L y 15  $\mu$ L de solución de  $H_2SO_4$  0.5 M. El resultado obtenido se muestra a continuación (Figura 30 y Tabla 6).



**Figura 30. Espectros UV/Vis de la PANI dopada con diferentes concentraciones de  $H_2SO_4$ , B indica la forma base de la PANI y DX indica dopaje con X cantidad de  $\mu$ L de  $H_2SO_4$ .**

**Tabla 6. Cantidades de ácido utilizado para generar los espectros UV/Vis de la PANI y cálculo aproximado del grado de dopaje. B indica la forma base de la PANI y DX indica dopaje con X cantidad de  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .**

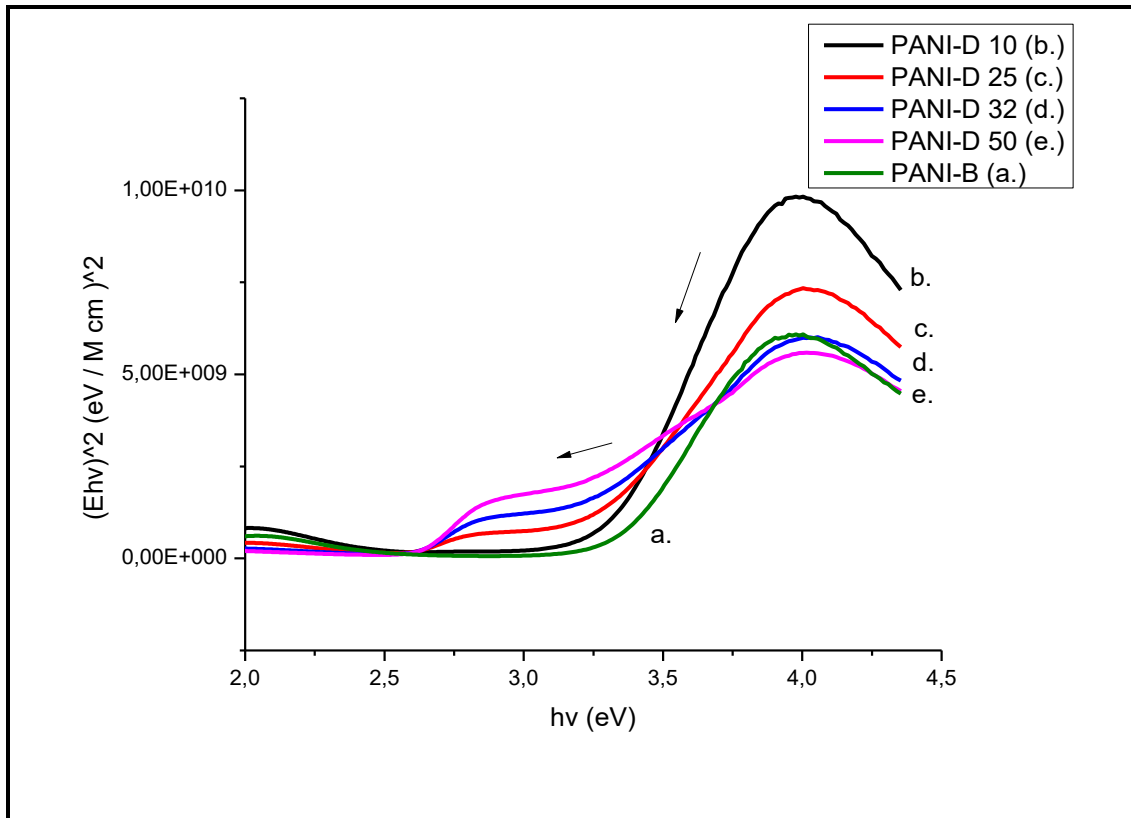
Muestra	Espectro UV	Moles de $\text{H}_2\text{SO}_4$ (mol)	Grado de dopaje aproximado (%)
PANI-B	A	0	0
PANI-D10	B	$5 \times 10^{-6}$	14
PANI-D25	C	$1.25 \times 10^{-5}$	35
PANI-D35	D	$1.75 \times 10^{-5}$	49
PANI-D50	E	$2.50 \times 10^{-4}$	69

La figura anterior (Figura 30i.) muestra los espectros UV/Vis, siendo el espectro "a." el correspondiente a la PANI base y los demás corresponden a PANI dopada a diferentes concentraciones de ácido; por otra parte, en la Tabla 6 se muestra el número de moles adicionado para obtener los diferentes espectros UV de las muestras, y se calculó un grado aproximado de dopaje tomando en cuenta que por cada 4 unidades dentro de la PANI se requieren 2 unidades de ácido para dopar la cadena (Figura 30ii.).

En el espectro UV/Vis obtenido para la PANI base (Figura 30ia.) se pueden observar 2 bandas a 320 nm y 624 nm, que corresponden a la transición  $\pi \rightarrow \pi^*$  de la unidad bencenoide y de la unidad quinoide, respectivamente. Se puede observar que conforme se aumenta la concentración del ácido estas bandas tienden a disminuir, apreciándose la aparición de otras y explicándose de la siguiente forma; conforme se aumenta el grado de dopaje en la cadena de la polianilina, las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  de las unidades bencenoides y quinoideas comienzan a disminuir, observándose la aparición de otras transiciones a 425 nm que corresponde a la transición de la banda polarón  $\rightarrow \pi^*$  y a 875 nm que pertenece a la cola del acarreador. Estas dos bandas aumentan de intensidad conforme se incrementa el grado de dopaje dentro de la cadena polimérica, como consecuencia de esto se presenta una total disminución en la señal correspondiente a las transiciones por el grupo quinoide cuando se alcanzan altos niveles de dopaje.



Una vez obtenidos los espectros de absorción, estos fueron tratados para obtener gráficas del tipo  $(\epsilon hv)^2$  vs  $hv$ , (Figura 31) y extrapolando  $(\epsilon hv)^2=0$  para así obtener la energía de banda prohibida.



**Figura 31. Gráficas de Tauc obtenidas a partir del análisis de los espectros UV/Vis de la PANI**

De la figura anterior (Figura 31), podemos observar que conforme se aumenta el grado de dopaje en la cadena de la polianilina, la pendiente en el gráfico de Tauc va inclinándose (señalado con las flechas); ahora bien, al realizar la extrapolación de  $(\epsilon hv)^2=0$ , se pudieron obtener los siguientes valores de banda prohibida (Figura 32).

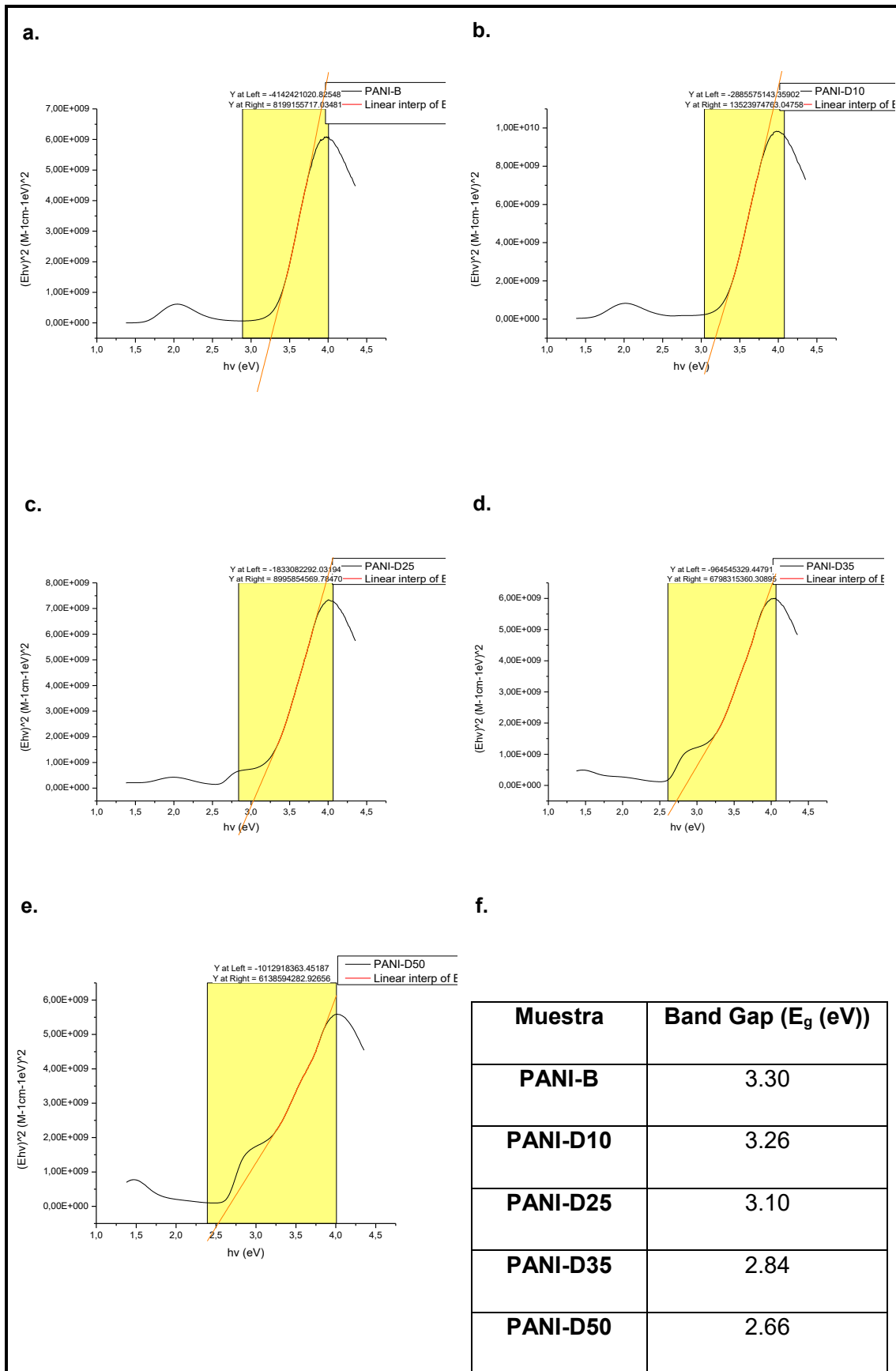
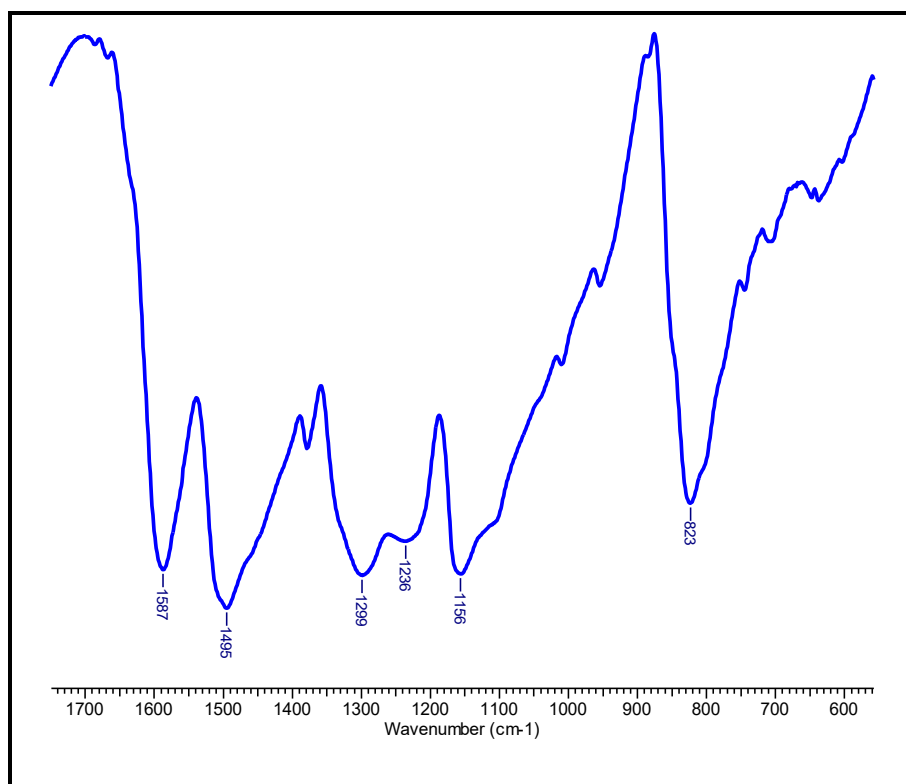


Figura 32. Extrapolación de los gráficos obtenidos por el modelo de Tauc (a., b., c., d., e.,) para obtener el valor de banda prohibida en las muestras de PANI (f.), donde B indica la forma base de la PANI y DX indica dopaje con X cantidad de  $\mu\text{L}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

De la figura anterior, se puede observar que el valor del band gap disminuye conforme se aumenta la cantidad de ácido dentro de la muestra estudiada, debido a la formación e incremento de especies acarreadoras de carga (polarones) como consecuencia del aumento del dopaje dentro de la cadena de la PANI, pasando de 3.30 eV en la PANI base que corresponde a un aislante y que pasa hasta un valor de 2.66 eV que son valores de banda prohibida inherentes a sistemas semiconductores.

La prueba anterior fue aplicada a las nanopartículas de PANI, para obtener el valor de su banda prohibida; se realizó el desdopado de la muestra con el procedimiento descrito en párrafos anteriores y se obtuvo el espectro IR de la muestra de N-PANI base (Figura 33).

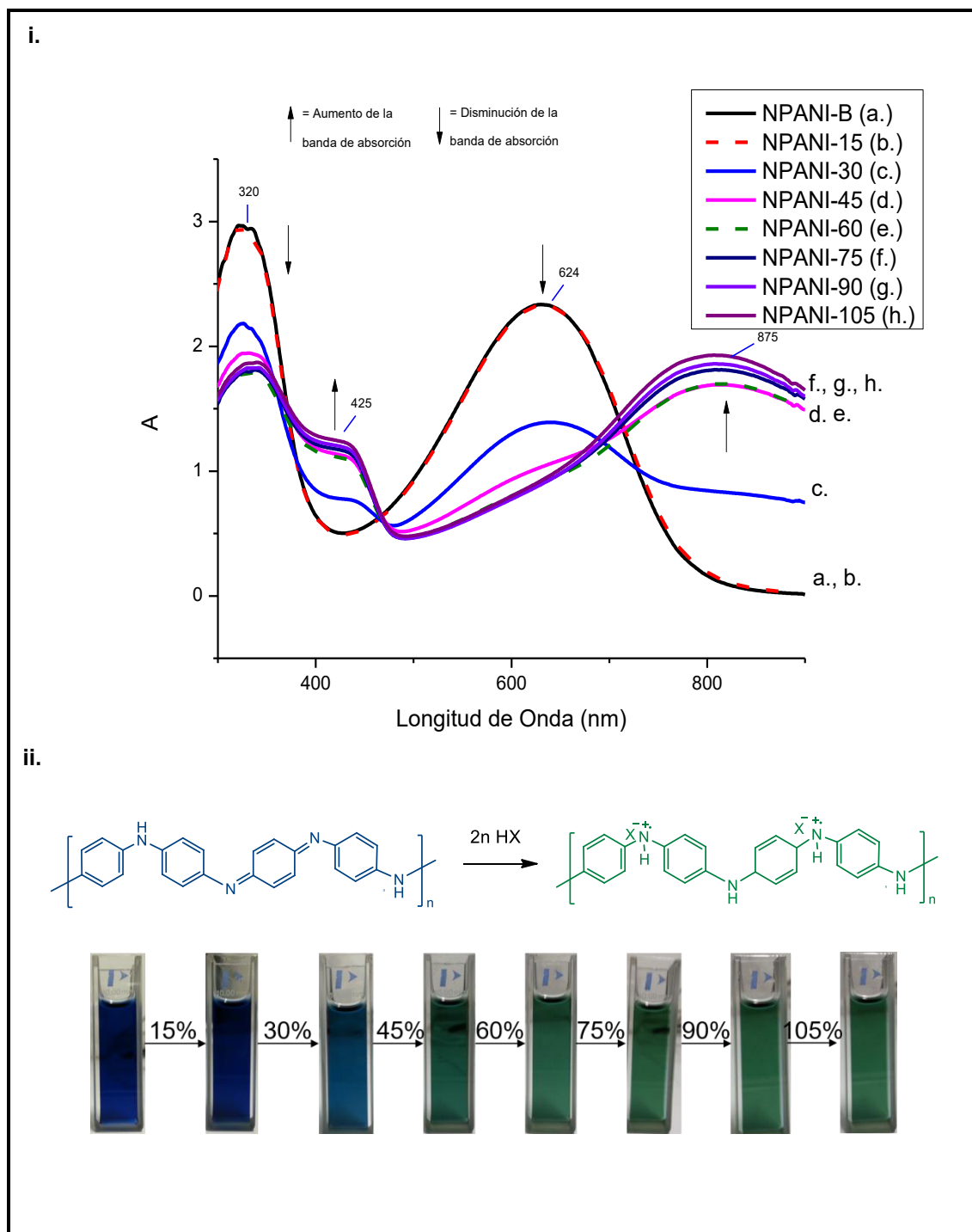


**Figura 33. Espectro FT-IR de las N-PANI base**

En la figura anterior, se muestra el espectro IR correspondiente a la N-PANI base, en donde se pueden observar las bandas características a esta especie, siendo  $1587\text{ cm}^{-1}$  y  $1495\text{ cm}^{-1}$  corresponden a los alargamientos de los enlaces C=C de los anillos quinoide y bencenoide respectivamente, las demás señales han sido asignadas previamente.

En el caso de las N-PANI, se preparó una solución en NMP con una concentración de  $5.0236 \times 10^{-4}\text{ M}$ . Para obtener los espectros UV y verificar como se modifica con el

aumento del ácido dopante, entre cada toma de espectro se adicionaron 15  $\mu\text{L}$  de solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M. El resultado obtenido se muestra a continuación (Figura 34 y Tabla 7):



**Figura 34. Espectros UV/Vis de las N-PANI dopadas con diferentes cantidades de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (i.), y seguimiento del cambio de coloración conforme se aumenta la cantidad de dopante (ii.), B indica la forma base de la N-PANI y X indica el grado aproximado de dopaje**

**Tabla 7. Moles de ácido utilizado para generar los espectros UV/Vis de la PANI y cálculo aproximado del grado de dopaje. B indica la forma base de la N-PANI y X indica el grado aproximado de dopaje**

<b>Muestra</b>	<b>Espectro UV</b>	<b>Moles de Ácido (mol)</b>	<b>Grado de dopaje aproximado (%)</b>
<b>NPANI-B</b>	a	0	0
<b>NPANI-15</b>	b	$5.27 \times 10^{-7}$	15
<b>NPANI-30</b>	c	$1.05 \times 10^{-6}$	30
<b>NPANI-45</b>	d	$1.58 \times 10^{-6}$	45
<b>NPANI-60</b>	e	$2.10 \times 10^{-6}$	60
<b>NPANI-75</b>	f	$2.63 \times 10^{-6}$	75
<b>NPANI-90</b>	g	$3.16 \times 10^{-6}$	90
<b>NPANI-105</b>	h	$4.69 \times 10^{-6}$	105

En la figura 34i, se muestran los espectros UV/Vis obtenidos para la N-PANI, se observa que conforme se aumenta la concentración del ácido, las señales correspondientes a las transiciones de  $\pi \rightarrow \pi^*$  de los anillos bencenoide (320 nm) y quinoide (624 nm) comienzan a decrecer debido al dopaje de las muestras, y, en forma paralela, comienzan a sobresalir bandas correspondientes a las especies acarreadoras 425 nm y 875 nm. Así mismo, en la figura 34ii., se realizó un seguimiento del cambio de coloración; esta modificación en la coloración es debido al aumento en el grado de dopaje, así como de la formación de las bandas polarones, pasando de un azul oscuro cuando el polímero esta desdopado a un verde esmeralda cuando esta dopado por encima del 45%.

Los espectros UV/Vis fueron tratados para obtener los gráficos de Tauc, mediante los cuales fue posible obtener el band gap de las muestras de N-PANI (Figura 35).

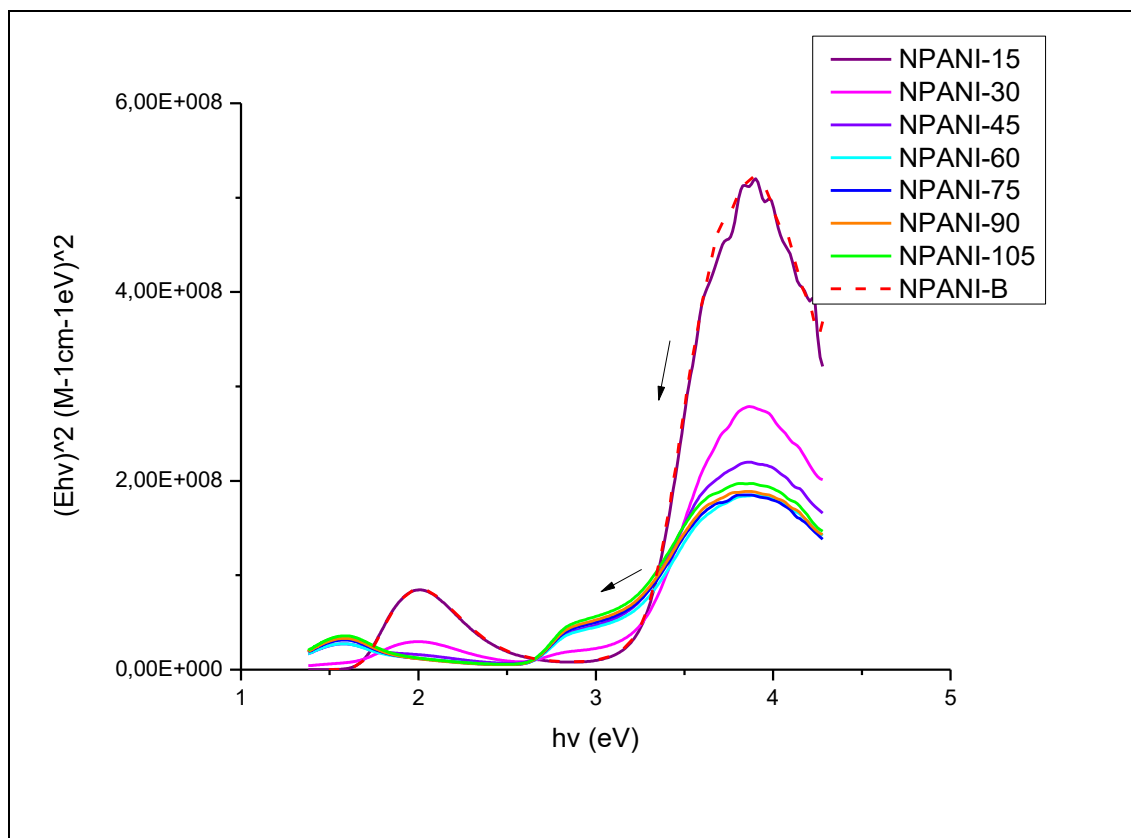


Figura 35. Gráficos de Tauc obtenidos a partir del análisis de los espectros UV/Vis de la N-PANI

Para obtener los band gaps de las muestras de N-PANI se realizó la extrapolación de  $(\epsilon hv)^2=0$  de los gráficos de la figura 35, tal y como se obtuvieron para las muestras de PANI (Figura 32), habiéndose generado los siguientes resultados (Tabla 8).

Tabla 8. Band Gap calculado a partir del modelo de Tauc para las N-PANI, donde B indica la forma base de la N-PANI y X indica el grado aproximado de dopaje

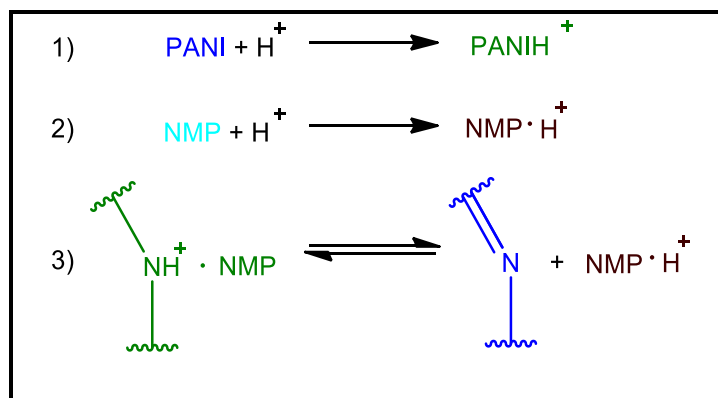
Muestra	Dopaje (%)	Band Gap ( $E_g$ (eV))
NPANI-B	0	3.21
NPANI-15	15	3.21
NPANI-30	30	3.16
NPANI-45	45	2.93
NPANI-60	60	2.91

<b>NPANI-75</b>	75	2.87
<b>NPANI-90</b>	90	2.82
<b>NPANI-105</b>	105	2.82

De la tabla anterior, se observa que el valor del band gap aumenta conforme se incrementa el grado de dopaje dentro de la cadena. El valor del band gap disminuye debido a la aparición de las bandas polarónicas entre los orbitales HOMO y LUMO<sup>27</sup>, lo cual disminuye la energía necesaria para que el electrón sea promovido hacia la banda polarón y se dé el proceso de conducción dentro de la cadena polimérica.

Huang et al.<sup>28</sup>, reportan un valor para el band gap de la esmeraldina sal de 1.5 eV, el cual es un band gap mucho menor al obtenido en los experimentos aquí presentados, donde el valor de band gap para la PANI es de 2.66 eV y para la N-PANI es de 2.82 eV; en este sentido probablemente la gran diferencia de los resultados obtenidos con los publicados en la literatura, sea debido a las condiciones en las que se realizaron los experimentos. Para la obtención de los espectros UV/Vis de la PANI y de la N-PANI, se utilizó NMP como disolvente; la NMP es un disolvente altamente polar y además por la presencia de nitrógeno en su estructura llega a tener un carácter básico. Por otra parte, se ha reportado que la NMP puede llegar a tener un efecto desdopante dentro de la estructura de la PANI. El dopaje de la PANI se origina debido a una reacción ácido-base entre el ácido dopante y la PANI base, por ello el desdopado de la esmeraldina sal se puede explicar, ya que la NMP al ser un disolvente polar y básico tiene interacciones fuertes con los ácidos, por ello en las soluciones de PANI realizadas con este disolvente se presenta la competencia entre el dopaje de la PANI base (Figura 36 (1)) o bien la interacción del ácido con la NMP a partir de un puente de hidrógeno (Figura 36 (2))<sup>29-</sup>

31.



**Figura 36. Reacciones de dedopamiento ocasionado por la NMP a la cadena de PANI**

Entonces, mediante el método de Tauc fue posible calcular el band gap de una muestra de PANI y de N-PANI, mencionar, que es una manera sencilla de obtener tales datos. Adicionalmente, fue necesario obtener los valores de conductividad en sólido de las muestras, ya que el uso de dicho material será como carga en el compuesto con PDMS, por lo que se propuso el empleo de la técnica de Van der Pauw para la obtención de los valores de conductividad, lo cual es presentado más adelante en el capítulo.

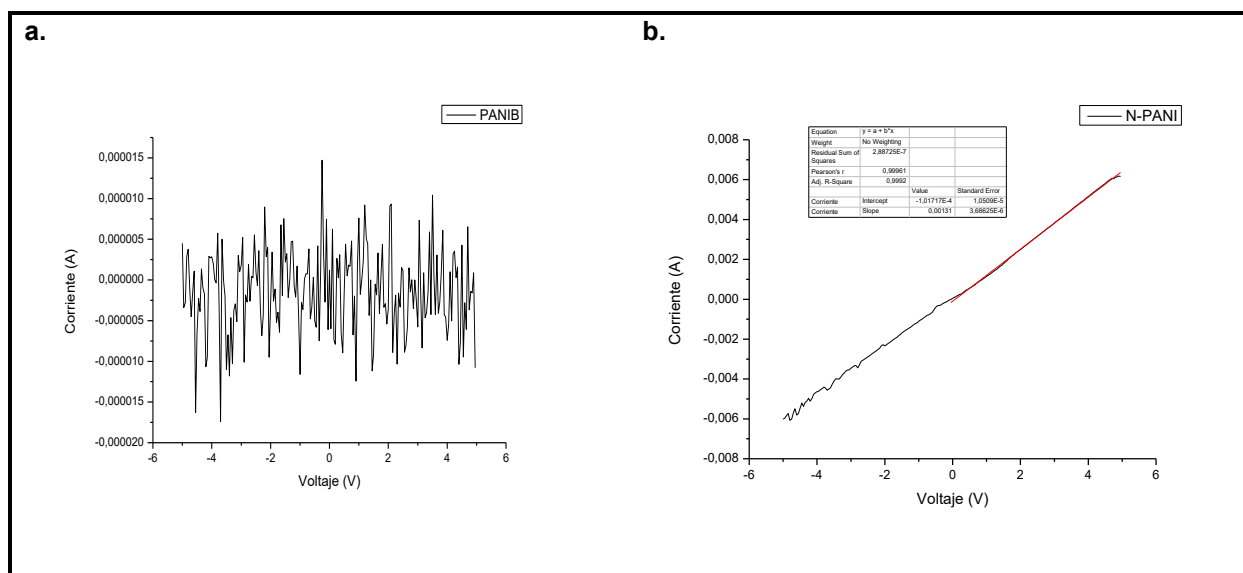
Otro factor por considerar es la capacidad de dispersión de la PANI y de la N-PANI en diferentes disolventes. Es bien conocido que la polianilina posee solubilidad en un número muy limitado de disolventes, generalmente en aquellos altamente polares que son capaces de interactuar fuertemente con la cadena de la PANI, entre ellos está la N-Metilpirrolidona (NMP), la dimetilformamida (DMF), el m-cresol; en otros como por ejemplo el cloroformo y dependiendo del dopante, genera dispersiones. En general, conforme se aumente el peso molecular de la cadena de la PANI, las interacciones entre las cadenas de PANI se vuelven mucho más intensas debido a la formación de puentes de hidrógeno entre ellas generando aglomerados de cadenas, por ello el intentar dispersarlas en otros disolventes resulta difícil o prácticamente imposible.

En el caso de la N-PANI, a pesar de poseer prácticamente las mismas características estructurales de la PANI, éstas tienden a formar dispersiones en un buen número de disolventes; por ejemplo, para el caso del sistema obtenido para este reporte, las N-PANIS sintetizadas, fueron capaces de dispersarse en etanol, iso-propanol que son disolventes polares; para el caso de sistemas orgánicos apolares, la dispersión de estos sistemas se logró en cloroformo, diclorometano y tolueno, siendo este último de gran interés, ya que esto permite pensar en una potencial compatibilización y alta dispersión en materiales apolares, como es el caso del polidimetilsiloxano.



### 3.9 Determinación de la conductividad de muestras de PANI y de las N-PANI en estado sólido utilizando método de Van der Pauw

Del arreglo de Van der Pauw utilizado para medir la conductividad en las muestras, se obtuvieron gráficos del tipo Corrientes Vs Voltaje (Figura 37).



**Figura 37. Gráficos de  $I$  Vs  $V$  obtenidos a partir del arreglo de Van der Pauw para una muestra no conductora (a. PANIB) y una muestra conductora (b. N-PANI)**

El gráfico que se muestra en la figura 37a., corresponde a un sistema no conductor de PANI base (desdopada), la cual no genera señal alguna. En el caso de la muestra conductora, figura 37b., correspondiente a las nanopartículas de PANI dopadas con  $H_2SO_4$  una gráfica lineal es obtenida, permitiendo el cálculo de la pendiente y por consiguiente el conocimiento de la resistencia.

Se estudio la conductividad de dos muestras de polímero conductor, una correspondiente a las nanopartículas de PANI y otra a la PANI granular, ambos dopados con una solución de  $H_2SO_4$  2M. Los resultados se presentan en la siguiente tabla (Tabla 9).

**Tabla 9. Resultados de conductividad obtenidos a partir de un arreglo de Van der Pauw**

Muestra	Área (mm <sup>2</sup> )	Espesor (mm)	Resistencia (Ω)	Resistividad (Ω·mm)	Conductividad (S·cm <sup>-1</sup> )
PANI granular	136.85	1.2	0.898 x 10 <sup>-3</sup>	0.102	97.6
N-PANI	136.85	1.7	1.31 x 10 <sup>-3</sup>	0.105	94.8

Como es posible observar de la tabla 9, los valores correspondientes a conductividad son altos en ambas polianilinas, estando por encima del nivel de semiconductor, lo cual indica que el proceso de dopado es eficiente en ambas muestras; en adición, se observa que la morfología del polímero no tiene una fuerte influencia el valor de la conducción eléctrica. Los estudios anteriores demuestran que las nanopartículas de PANI son candidatos interesantes para su incorporación dentro del composito PDMS/PANI.

### 3.10 Conclusiones

El uso de la nanociencia para resolver algunos problemas comunes durante la síntesis de materiales está obteniendo gran impulso debido a las interesantes propiedades que pueden obtener debido a su tamaño, como es el caso de los sistemas nanométricos de PANI.

La síntesis de este tipo de sistemas nanométricos no solo es sencilla, sino que versátil permitiéndonos obtener morfologías variadas con solo modificar el ácido dopante, y que pueden ir desde fibras hasta partículas esféricas, los cuales poseen características estructurales, electroquímicas y conductoras similares a las de una polianilina granular, pero que gracias a su tamaño nanométrico éstas resuelven algunos de los problemas más comunes que presenta este polímero, como lo es la baja dispersabilidad en medios apolares, la aglomeración y la formación de estructuras anómalas dentro de la cadena principal del polímero.

En adición, fue posible calcular mediante el método de Tauc el band gap óptico del polímero, lo cual es de interés ya que permite un mayor control de la conductividad del polímero utilizando una técnica espectroscópica básica como lo es la espectroscopía UV/Vis.

Dicho sistema de nanopartículas será utilizado como carga en el composito PDMS/PANI el cual será descrito en el siguiente capítulo.

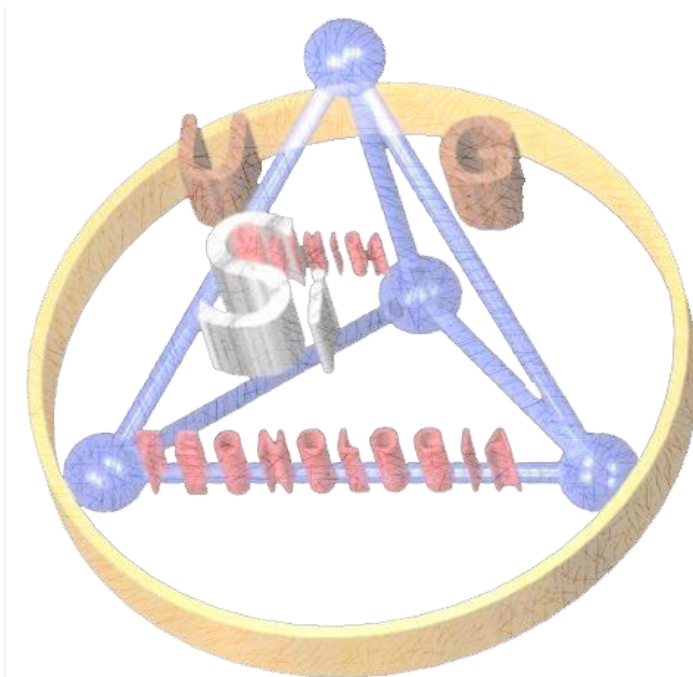
### 3.11 Referencias

- (1) Skotheim, T. A.; Reynolds, J. R. *Handbook of Conducting Polymers*, 3rd ed.; CRC Press: Boca Raton, 2007.
- (2) Borriello, A.; Guarino, V.; Schiavo, L.; Alvarez-Perez, M. A.; Ambrosio, L. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2011**, *22* (4), 1053–1062.
- (3) Ćirić-Marjanović, G. In *Nanostructured Conductive Polymers*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2010; pp 19–98.
- (4) Li, D.; Huang, J.; Kaner, R. B. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42* (1), 135–145.
- (5) Wang, H.; Yang, P.; Cai, H.-H.; Cai, J. *Synth. Met.* **2012**, *162* (3–4), 326–331.
- (6) Chaudhari, S.; Sharma, Y.; Archana, P. S.; Jose, R.; Ramakrishna, S.; Mhaisalkar, S.; Srinivasan, M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *129* (4), 1660–1668.
- (7) Kan, J.; Zhou, S.; Zhang, Y.; Patel, M. *Eur. Polym. J.* **2006**, *42* (9), 2004–2012.
- (8) Rao, J. P.; Geckeler, K. E. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36* (7), 887–913.
- (9) Jang, J.; Ha, J.; Kim, S. *Macromol. Res.* **2007**, *15* (2), 154–159.
- (10) Catedral, M. D.; Tapia, A. K. G.; Sarmago, R. V. *Sci. Diliman* **2004**, *16* (2), 41–46.
- (11) Stejskal, J.; Gilbert, R. G. *Pure Appl. Chem. Russia J. Janca (France); N. Gospod. (France); M. Helmstedt (Germany); I. Krivka (Czech Republic); P. Mokreva (Bulgaria J. Prokes (Czech Republic); A. Riede (Germany); E. Rozova (Russia); I. Sapurina (Russia); T. Shishkanova (France);* **2002**, *74* (5), 857867.
- (12) Davis, E. A.; Mott, N. F. *Philos. Mag.* **1970**, *22* (179), 0903–0922.
- (13) Mott, N. F.; Davis, E. A.; Weiser, K. *Phys. Today* **1972**, *25* (12), 55–55.
- (14) Viezbicke, B. D.; Patel, S.; Davis, B. E.; Birnie, D. P. *Phys. Status Solidi* **2015**, *252* (8), 1700–1710.
- (15) Chaturvedi, S.; Das, R.; Poddar, P.; Kulkarni, S. *RSC Adv.* **2015**, *5* (30), 23563–23568.
- (16) Ramadan, A. A.; Gould, R. D.; Ashour, A. *Thin Solid Films* **1994**, *239* (2), 272–275.
- (17) Melendez-Zamudio, M.; Villegas, A. Síntesis y Caracterización de un Composito Polidimetilsiloxano + Polianilina (PDMS + PANI): Estudio de sus Propiedades

- Reológicas y Conductoras, Universidad de Guanajuato, 2013.
- (18) Kulkarni, M. V.; Viswanath, A. K.; Marimuthu, R.; Seth, T. *Polym. Eng. Sci.* **2004**, *44* (9), 1676–1681.
- (19) Wang, S.; Tan, Z.; Li, Y.; Sun, L.; Zhang, T. *Thermochim. Acta* **2006**, *441* (2), 191–194.
- (20) Khiew, P. S.; Huang, N. M.; Radiman, S.; Ahmad, M. S. *Mater. Lett.* **2004**, *58* (3–4), 516–521.
- (21) MacDiarmid, A. G.; Epstein, A. J. *Synth. Met.* **1995**, *69* (1–3), 85–92.
- (22) Tao, S.; Hong, B.; Kerong, Z. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2007**, *66* (4–5), 1364–1368.
- (23) Larkin, P. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*, First Ed.; Elsevier: USA, 2011.
- (24) Elkais, A. R.; Gvozdenović, M. M.; Jugović, B. Z.; Stevanović, J. S.; Nikolić, N. D.; Grgur, B. N. *Prog. Org. Coatings* **2011**, *71* (1), 32–35.
- (25) Kolla, H. S.; Surwade, S. P.; Zhang, X.; Macdiarmid, A. G.; Manohar, S. K. *Communication* **2005**, *127* (November), 16770–16771.
- (26) Geniès, E. M.; Lapkowski, M.; Penneau, J. F. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, *249* (1–2), 97–107.
- (27) Furukawa, Y.; Sakamoto, A.; Tasumi, M. *Macromol. Symp.* **1996**, *101* (1), 95–102.
- (28) Huang, W. S.; MacDiarmid, A. G. *Polymer (Guildf)*. **1993**, *34* (9), 1833–1845.
- (29) Shreepathi, S.; Holze, R. *Langmuir* **2006**, *22* (11), 5196–5204.
- (30) Geng, Y.; Li, J.; Jing, X.; Wang, F.; Academy, C. *Synth. Met.* **1997**, *84*, 97–98.
- (31) Angelopoulos, M.; Liao, Y.-H.; Furman, B.; Graham, T. *MRS Proc.* **1995**, *413*, 637.

## **CAPÍTULO IV**

# **SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS BASADOS EN UN COMPOSITO POLIDIMETILSILOXANO/NANOPARTÍCULAS DE POLIANILINA (PDMS/N-PANI); DIFERENTES RUTAS DE FORMACIÓN**



## **CAPÍTULO IV. “SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SISTEMAS BASADOS EN UN COMPOSITO POLIDIMETILSILOXANO/NANOPARTÍCULAS DE POLIANILINA (PDMS/N-PANI); DIFERENTES RUTAS DE FORMACIÓN”**

En este capítulo se abordan las diferentes metodologías empleadas para la obtención del composito integrado por una matriz de polidimetilsiloxano (PDMS) y como carga nanopartículas de polianilina (N-PANI). Igualmente, en este capítulo, se detallan varias propuestas, que fueron planteadas para su síntesis.

### **4.1 Objetivos específicos del capítulo**

- ❖ Generar matrices elastoméricas con diferentes polaridades basadas en cadenas del polidimetilsiloxano (PDMS) con el fin de obtener un composito PDMS/PANI.
- ❖ Realizar el estudio estructural de dichas matrices elastoméricas, utilizando espectroscopía IR/ATR, Raman, NMR de  $^{29}\text{Si}$  y microscopia SEM.
- ❖ Generar los composito PDMS/PANI y corroborar si existe interacción entre la matriz y la carga, así como verificar las propiedades conductoras de dicho sistema.

### **4.2 Antecedentes**

En la actualidad la demanda de materiales con múltiples propiedades, y de alta tecnología, es uno de los motivos que ha desencadenado la investigación de los llamados compositos. Como se ha descrito con anterioridad, un composito es un material que se encuentra integrado por diferentes fases de las cuales se espera una interacción y por lo tanto un efecto sinérgico, esto es, un efecto cooperativo entre los diversos componentes del material. En general los composito están integrados por una matriz y una carga dispersada en dicha matriz, siendo la primera la que se encargara de proteger y dar soporte estructural a ésta última, la cual otorgara otro tipo de propiedades como resistencia térmica, conductividad eléctrica, entre otras.

En particular, se ha dado gran énfasis a la investigación de materiales compositos que sean capaces de conducir la electricidad, que presenten buenas propiedades mecánicas y sean materiales flexibles, debido a las grandes implicaciones tecnológicas que estos podrían tener, siendo capaces de ser utilizados desde aplicaciones

convencionales como baterías, pantallas hasta su uso como biosensores que faciliten la detección de ciertas variables cuyas alteraciones pueden ser peligrosas para el cuerpo humano.

En este proyecto, en particular se tiene interés en generar un composito utilizando como matriz cadenas entrecruzadas de polidimetilsiloxano (PDMS) y como carga nanopartículas de polianilina (N-PANI). El PDMS fue seleccionado como matriz debido a las interesantes propiedades que posee, que van: desde alta inercia química, resistencia UV, alta resistencia mecánica y flexibilidad, mientras que, por otra parte, la PANI es de interés como carga debido a su versatilidad, facilidad de síntesis, bajo costo, alta conductividad y en particular, en los dos casos, debido a la propiedad de biocompatibilidad que poseen.

La asociación entre PDMS y PANI en materiales compositos es un tópico que ha sido explorado con anterioridad, pero los reportes relacionados con este son escasos. Con el fin de conocer el estado del arte de estos materiales se darán a conocer algunos reportes obtenidos de la literatura.

Murugesan S. et al.<sup>1</sup>, desarrollaron un sistema conformado por un elastómero de cadenas de PDMS en el cual posteriormente se sintetizaban, in situ, las cadenas de la PANI. Las cadenas del polímero conductor se unían a la matriz del PDMS en la superficie de ésta. Este sistema fue probado con los diferentes tipos de polianilina conocidos, mostrando que la esmeraldina dopada presentaba mejor conductividad eléctrica, aunque ésta presentaba una disminución notable de su conductividad debido al efecto aislante del PDMS.

Posteriormente, Hiamtup P. et al.<sup>2</sup>, sintetizaron un composito PDMS/PANI, en donde la PANI fue dopada con ácido canforsulfónico (CSA por sus siglas en inglés). Investigando la electroreología de dicho material, demostraron que existía un aumento en el módulo elástico de entre un 10-15% cuando se aplicaba un campo eléctrico de 2 kV/mm.

Del Castillo T. et al.<sup>3</sup>, elaboraron un sistema PDMS/PANI en el cual la PANI es sintetizada en forma independiente a la matriz del PDMS y posteriormente los componentes son integrados mediante mezclado mecánico, obteniendo así un elastómero de PDMS que contiene partículas de PANI dopada con ácido clorhídrico. En este mismo trabajo, se estudió la posibilidad de su uso como un sensor piezo-resistivo, debido a la interesante capacidad de disminuir, la de por si baja conductividad de la PANI en el sistema, cuando se aplica presión mecánica al composito.



Más recientemente, Leyva-Egurrola S. et al.<sup>4</sup>, obtuvieron un compuesto ternario compuesto de polidimetilsiloxano/polianilina/nanotubos de carbono (PDMS/PANI/CNTs). La mezcla se generó con la finalidad de aumentar la conductividad para así poder utilizarlo como material piezoresistivo, esto es, en cierta medida una evolución del sistema propuesto por Del Castillo T. et al.<sup>3</sup>

Si bien los reportes anteriores resultan de gran interés y ponen en evidencia las potenciales aplicaciones de estos composites, los sistemas anteriores no dejan de ser simples mezclas heterogéneas que, en esencia, no cumplen con el concepto de composite. Destacar, que en los reportes arriba mencionados, no se realizó un diseño de material, así como, en prácticamente en todos ellos, omiten el concepto de compatibilización que es de gran importancia cuando se trabaja este tipo de materiales y que, finalmente, permitirá generar el tan buscado efecto sinérgico entre las diferentes fases que integran al composite.

En este trabajo de tesis doctoral, se diseñan varios sistemas elastoméricos con diferente polaridad, todos ellos basados en el PDMS-OH, con el fin de generar un composite en el cual, tanto la matriz como la carga (N-PANI) sean capaces de interactuar y generar el tan importante efecto sinérgico traducido como conductividad, sin necesidad de sacrificar las propiedades mecánicas de la matriz o la conductividad eléctrica proporcionada por la carga; además, la incorporación de una carga nanométrica se piensa puede solventar algunos problemas relacionados con la dispersión de las cadenas de la PANI, como se observó en el reporte de Meléndez M. et al<sup>5</sup>., en el cual está basado este trabajo.

### **4.3 Síntesis del Composite PDMS/PANI**

#### **4.3.1 Sistema basado en elastómeros de cadenas de PDMS obtenidos vía irradiación-γ**

Debido a las interesantes propiedades encontradas para este tipo de elastómeros obtenidos vía irradiación-γ en este trabajo de investigación (ver capítulo II), estos sistemas basados en cadenas de PDMS, se consideraron como candidatos idóneos para generar el composite de interés (PDMS/PANI). Sin embargo, la incorporación tanto de la PANI como de las cadenas del PDMS dentro del composite generaron un buen número de incógnitas.

El elastómero de cadenas de PDMS, una vez obtenido por vía irradiación- $\gamma$ , no fue capaz de interactuar con la PANI, por lo que existen dos vías de formación del composito. La primera es la formación in-situ de la PANI dentro del elastómero de cadenas del PDMS partiendo de la anilina, siendo muy importante de resaltar que no existen reportes de irradiación- $\gamma$  de la anilina, ni de polimerización de ésta mediante este tipo de irradiación, pero es muy probable que, debido a la alta atmósfera oxidante, se puedan generar especies aromáticas diferentes a las buscadas (cadenas de PANI).

La segunda vía consiste en generar la mezcla PANI-cadenas de PDMS e irradiar dicha mezcla con radiación- $\gamma$ . Sin embargo, debido a los largos tiempos de irradiación necesarios para generar el elastómero basado en el PDMS, la PANI tiende a precipitar formando un sistema de dos fases generando un material no deseado y diferente al buscado. Así mismo, en los escasos reportes que existen sobre irradiación- $\gamma$  de la PANI, se habla de una estabilidad de ésta hacia la radiación ionizante, otorgada por el gran número de grupos aromáticos que existen dentro de las cadenas de dicho polímero conductor<sup>6-8</sup>. Por ello, al irradiar la mezcla PDMS-PANI, puede presentarse un fuerte impedimento al entrecruzamiento de las cadenas de PDMS, debido a que la PANI actúa como un inhibidor de radicales. Se realizaron algunas pruebas preliminares, a dosis bajas de irradiación- $\gamma$  a elastómeros de cadenas de PDMS que contenían anilina. Posterior a su irradiación, no se observó modificación alguna en su aspecto físico, ya que, si se hubiera presentado algún mecanismo de polimerización de la anilina in-situ dentro del elastómero, la coloración del material debe de tornarse a un verde oscuro, lo cual no sucede.

A pesar de que el sistema composito generado vía irradiación- $\gamma$  es complicado de obtener, el estudio alternativo de las matrices elastoméricas generadas a partir de esta ruta de síntesis es de gran motivación e interés, debido a que como se demostró en el capítulo anterior los materiales obtenidos por esta vía pueden tener propiedades poco convencionales, y hasta donde se ha podido indagar en la literatura no reportadas para los sistemas elastoméricos basados en cadenas de PDMS. Por ello su uso potencial en otro tipo de aplicaciones no se descarta. Considerando lo anterior, se decidió explorar rutas de síntesis por la vía química como otra alternativa para la obtención final del material composito PDMS/PANI.

### 4.3.2 Sistema basado en elastómeros de cadenas de PDMS obtenidos por vía química

Para la obtención del composito se exploraron varias alternativas a las propuestas anteriormente planteadas, en este caso varias matrices basadas en cadenas de PDMS fueron obtenidas con el fin de generar dicho sistema, siendo las siguientes (Tabla 10):

**Tabla 10. Matrices de PDMS generadas para el composito PDMS/PANI**

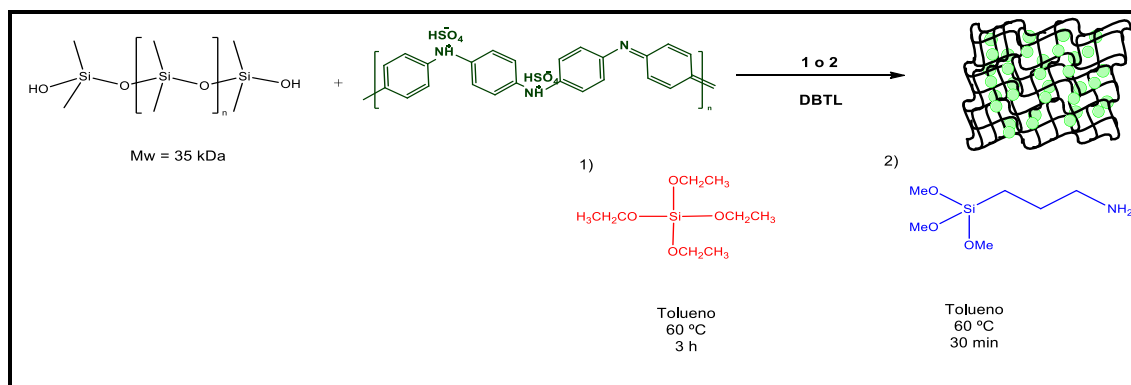
Sistema	Componentes de la Matriz	Entrecruzante	Catalizador
1	Polidimetilsiloxano hidroxiterminado (PDMS-OH)	Tetraetoxisilano (TEOS)	Di-n-butil dilaurato de estaño (DBTL)
2	Polidimetilsiloxano hidroxiterminado (PDMS-OH)	3-Aminopropil trimetoxisilano (3-APTMS)	Di-n-butil dilaurato de estaño (DBTL)
3	Polidimetilsiloxano hidroxiterminado (PDMS-OH) Agua (H <sub>2</sub> O) Surfactante Silmer ACR A008-UP (ACR)	Tetraetoxisilano (TEOS) 2-Hidroxietilmetacrilato (HEMA)	Di-n-butil dilaurato de estaño (DBTL) 2,2'-Dimetoxi-2-fenilacetofenona (DMPA)
4	Poli(dimetil-co-(3-aminopropilmetil)siloxano (PDMcoAS)	Ácido Oxálico (A.O.)	N.A.
5	Poli(dimetil-co-(3-aminopropilmetil)siloxano (PDMcoAS) Polidimetilsiloxano hidroxiterminado (PDMS-OH)	Ácido Oxálico (A.O.) Tetraetoxisilano (TEOS)	Di-n-butil dilaurato de estaño (DBTL)

De la tabla anterior se puede observar que se realizaron distintas variaciones de la matriz basada en el PDMS con el fin de obtener una buena dispersión de la PANI dentro de ésta; con respecto a la carga en este caso solo se utilizaron nanopartículas dopadas con ácido sulfúrico las cuales fueron caracterizadas y descritas en el capítulo anterior. La integración de las nanopartículas de PANI en las matrices de PDMS, en general se llevó a cabo dispersando éstas en tolueno o THF (Sistemas 1, 2, 4 y 5) y adicionándolas a la matriz, bajo agitación magnética, antes de que ésta fuera entrecruzada. En el sistema 3, la PANI fue adicionada a la microemulsión y se dispersó en ésta utilizando agitación magnética. La concentración de las nanopartículas variaba según el sistema, pero su concentración no sobrepasó un 20% en peso en todos los casos, debido a que se presentaban problemas de gelación cuando se rebasó esa concentración.

#### 4.3.2.1 Síntesis de los sistemas 1 y 2

Los materiales utilizados para la síntesis de estas matrices fueron los siguientes: PDMS-OH con  $M_w = 35$  kDa, como agente entrecruzante TEOS (1) o 3-APTMS (2) obtenidos de Sigma-Aldrich, DBTL adquirido de Gelest y tolueno comprado a Karal; todos los reactivos fueron utilizados sin purificación previa.

La síntesis de los sistemas 1 y 2 se realizó conforme al siguiente esquema (Figura 38).



**Figura 38. Esquema de reacción para la obtención de una matriz basada en PDMS entrecruzada a partir de TEOS (1) o 3-APTMS (2)**

Para generar la matriz del composito se utilizaron 2 g de PDMS-OH ( $5.71 \times 10^{-5}$  mol), de entrecruzante, 25.4  $\mu$ L ( $1.14 \times 10^{-4}$  mol) de TEOS (1) o 20  $\mu$ L ( $1.14 \times 10^{-4}$  mol) de 3-APTMS (2) y 10  $\mu$ L de DBTL como catalizador. La reacción se llevó a cabo en 0.5 mL tolueno con el fin de permitir una mejor incorporación del entrecruzante y el catalizador

con las cadenas del polímero. La cantidad de N-PANI fue variada; este punto, será discutido más adelante.

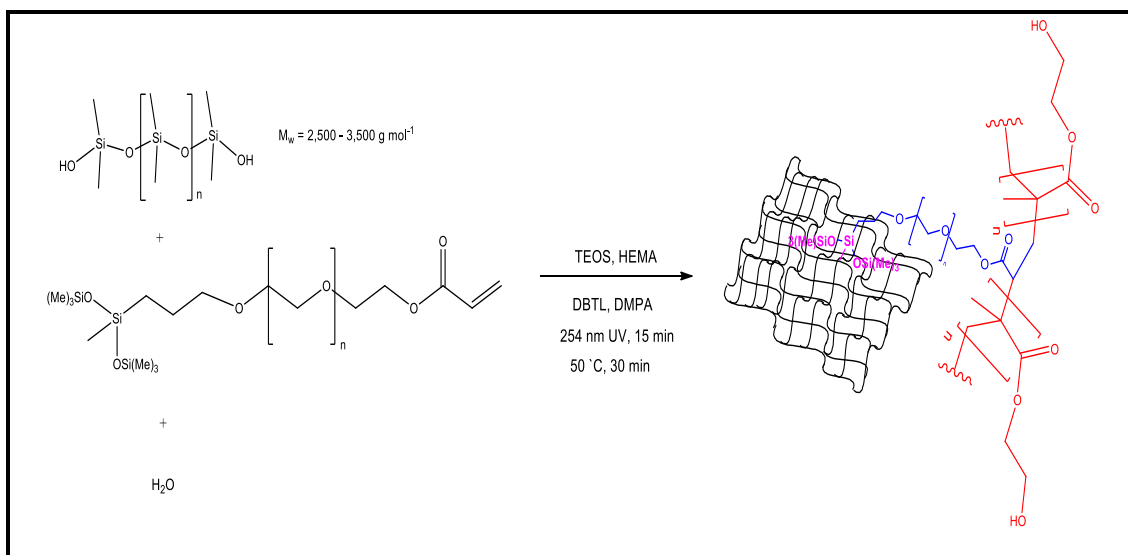
#### 4.3.2.2 Síntesis de los sistemas 3

Los materiales utilizados para la formación de la microemulsión y posterior síntesis de las matrices fueron los siguientes: PDMS-OH con  $M_w = 2,500-3,500$  Da, surfactante Silmer ACR 008-UP obtenidos de Gelest. Para el entrecruzamiento de ambas microemulsiones se utilizó TEOS y HEMA, como catalizadores DBTL y DMPA adquiridos a Sigma-Aldrich.

Las cantidades utilizadas fueron las siguientes (Tabla 11):

**Tabla 11. Cantidades utilizadas para generar el sistema 3**

<b>Reactivos</b>	<b>Cantidad 1g</b>
PDMS-OH	40 %
ACR	40 %
Agua	20 %
TEOS	5 %
HEMA	10 %
DBTL	0.5 %
DMPA	0.5 %



**Figura 39. Esquema de reacción para la obtención de un hidrogel a base de PDMS-OH a partir de una microemulsión (Sistema 3)**

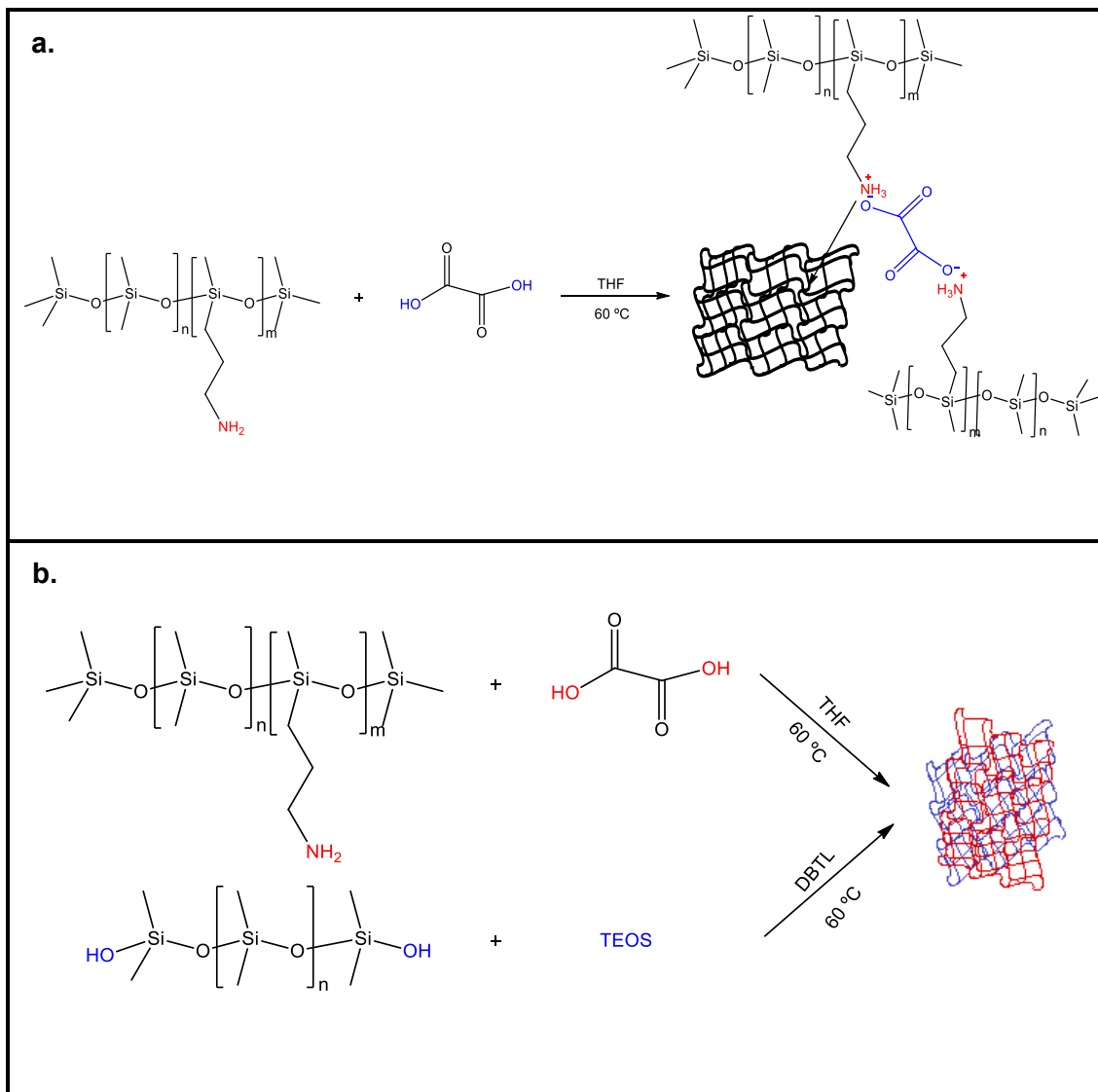
Para generar el sistema descrito en la figura 39, se utilizaron 0.4 g de PDMS-OH, 0.4 g de surfactante (ACR) y 0.2 g de Agua; el orden de adición es indiferente, posterior a esto se agitó durante 15 minutos y se generó una disolución transparente, que corresponde a la microemulsión; en dicha mezcla de reacción y en agitación, se adicionó el HEMA en 10% con respecto al peso de la fase acuosa, en segundo lugar se agregó el TEOS en 5% con respecto a la fase del PDMS-OH. Para el entrecruzamiento de la microemulsión, el DMPA se adicionó y se agitó durante 15 minutos con el fin de disolver dicho catalizador; posterior a esto se añadió el DBTL y la mezcla de reacción se transfirió a cajas de Petri para su curado. La mezcla de reacción fue expuesta durante 15 minutos a una lámpara UV con longitud de onda de 254 nm para polimerizar el HEMA, transcurrido el tiempo de curado UV la mezcla fue puesta en un horno a 50 °C para finalizar el entrecruzamiento.

Es importante mencionar, que la PANI se incorporó a la microemulsión antes de que las fases se entrecruzaran para formar la matriz, la cantidad adicionada de dicho material se discute más adelante.

#### 4.3.2.3 Síntesis de los sistemas 4 y 5

Los materiales utilizados para la síntesis de estos sistemas fueron los siguientes: PDMcoAS, PDMS-OH con  $M_w = 1047 \text{ Da}$  obtenidos de Sigma-Aldrich. Como agentes entrecruzantes fueron utilizados A.O. dihidratado obtenido de J.T. Baker y TEOS

obtenido de Sigma-Aldrich, como catalizador fue utilizado DBTL obtenido de Gelest y THF como medio dispersante. No se realizó purificación alguna de los reactivos.



**Figura 40. Esquema de reacción para la obtención de un gel basado en un copolímero de PDMS (Sistema 4 (a.)) y de un elastómero basado en un sistema interpenetrado (Sistema 5 (b.))**

El sistema 4 (Figura 40) es generado a partir de la interacción de 1 g de copolímero de PDMS (PDMcoAS) con 50 mg de ácido oxálico en 1 mL de tetrahidrofurano (THF), posterior al mezclado, el sistema es agitado a una temperatura de 25 °C durante 30 minutos, una vez terminado el tiempo de agitación el disolvente es retirado a una temperatura de 60 °C durante un periodo de 24 h, formándose un gel el cual presentó una coloración café. En el sistema 5, PDMS-OH de bajo peso molecular fue utilizado para reforzar el gel formado en el sistema 4; con el fin de evitar la formación de sílice

debido a la hidrólisis del TEOS, tanto el sistema RTV, así como el sistema basado en el ácido oxálico fueron pre-curados por 30 min por separado y posteriormente mezclados para terminar el curado en un tiempo de 24 h y una temperatura de 60 °C, generándose así los sistemas elastoméricos.

Las N-PANI fueron adicionadas al sistema 4 durante la formación del gel, generándose un gel con coloración verde oscuro. Para el caso del sistema 5, los sistemas elastoméricos con diferentes contenidos de N-PANI fueron formados y estudiados.

#### **4.4 Técnicas de caracterización utilizada en los sistemas compositos PDMS/PANI**

Los diferentes sistemas de matrices, así como los compositos generados con éstas fueron caracterizadas con el fin de conocer su estructura, así como determinar si existía algún tipo de interacción entre las fases que lo constituyen.

Para la determinación estructural fueron utilizadas las siguientes técnicas: se obtuvo espectroscopía IR utilizando un espectrómetro Perkin-Elmer Spectrum 100 utilizando el aditamento de ATR con 16 barridos; como complemento se obtuvo espectroscopía Raman en un equipo micro-Raman Jovin – Ivon equipado con un microscopio Olympus BX40 y un láser de He – Ne de 632 nm (láser rojo) como fuente de excitación. Cabe destacar, que la espectroscopia Raman fue una herramienta útil en la caracterización del composito, ya que debido a su fundamento (polarización de los enlaces) es capaz de diferenciar entre las fases que integran al composito.

Con el fin de observar la distribución de la carga dentro de la matriz, se obtuvo SEM, utilizando un equipo SEM Jeol modelo JSM 7401F, la muestra no tuvo preparación alguna; además, se empleó la microscopía estereoscópica y las imágenes fueron obtenidas a través del microscopio Olympus BX40 el cual se encuentra acoplado al sistema micro-Raman.

Debido a las propiedades que presentan algunas matrices (sistema 4 y 5), se obtuvo la espectroscopía de emisión fluorescencia, utilizando un espectrofotómetro FS5 Spectrofluorometer de Edinburgh Instruments, utilizando un intervalo desde 300 nm hasta 700 nm y una fuente de excitación de 300 nm y 16 barridos.

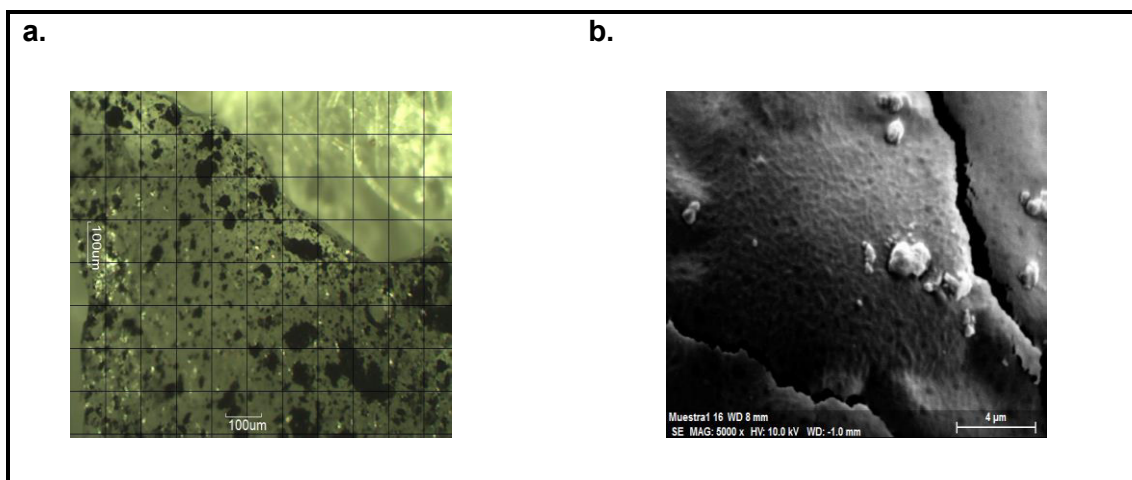
Para comprobar si las muestras presentaban conductividad se utilizó el método de Van der Pauw para determinar conducción eléctrica en el material, el procedimiento fue idéntico al utilizado para determinar la conductividad de las muestras de PANI obtenidas en el capítulo III.



## 4.5 Caracterización de los compositos PDMS/N-PANI

### 4.5.1 Compositos PDMS/N-PANI basados en el sistema 1 & 2 (elastómeros obtenidos vía vulcanización a temperatura ambiente (RTV))

En general, cuando se habla del sistema PDMS/PANI un concepto que se obvia y es menospreciado es la compatibilización, así como la potencial interacción entre la matriz y la carga. El sistema PDMS/PANI en general presenta cúmulos de cadenas de PANI embebidos en la matriz elastomérica del PDMS como se puede observar a continuación (Figura 41):



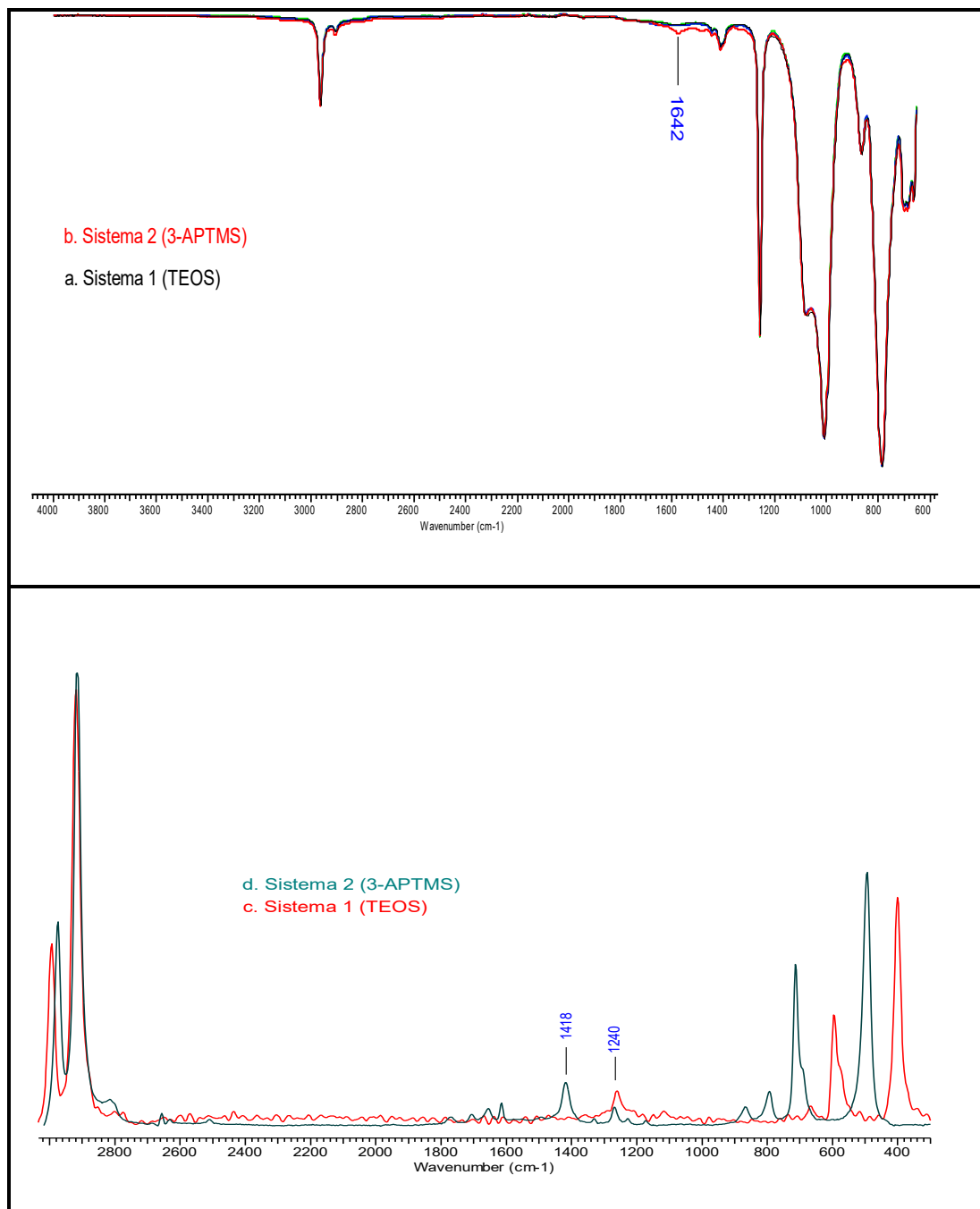
**Figura 41. Micrografía estereoscópica (a.) y SEM (b.) de un sistema PDMS/PANI**

La formación de cúmulos<sup>3</sup> es considerada la forma en la que las cadenas de la PANI interaccionan o bien se depositan dentro de la matriz de PDMS; en realidad la formación de cúmulos está más relacionada con la mala compatibilización del sistema y con la naturaleza opuesta de los integrantes del composito, siendo la PANI un material totalmente polar que presenta cargas dentro de su cadena debido al dopaje a la que fue sometida para aumentar su conductividad eléctrica, mientras que, la matriz integrada por cadenas de PDMS entrecruzadas utilizando TEOS presenta una naturaleza apolar. La formación de cúmulos dentro de la matriz de PDMS no es deseable, ya que tiende a mermar las propiedades mecánicas que éste presenta, por ello, una alta dispersión de la PANI es deseable.

Con el fin de aumentar la dispersión de la carga dentro de la matriz se optó por utilizar nanopartículas de PANI dopadas con ácido sulfúrico, las cuales como se ha demostrado en el capítulo anterior son capaces de dispersarse en medios apolares como tolueno,

cloroformo, entre otros<sup>9</sup>. Así mismo, el tamaño nanométrico que presentan puede contribuir a una mejor dispersión dentro de la matriz, así como disminuir la formación de aglomerados dentro del material.

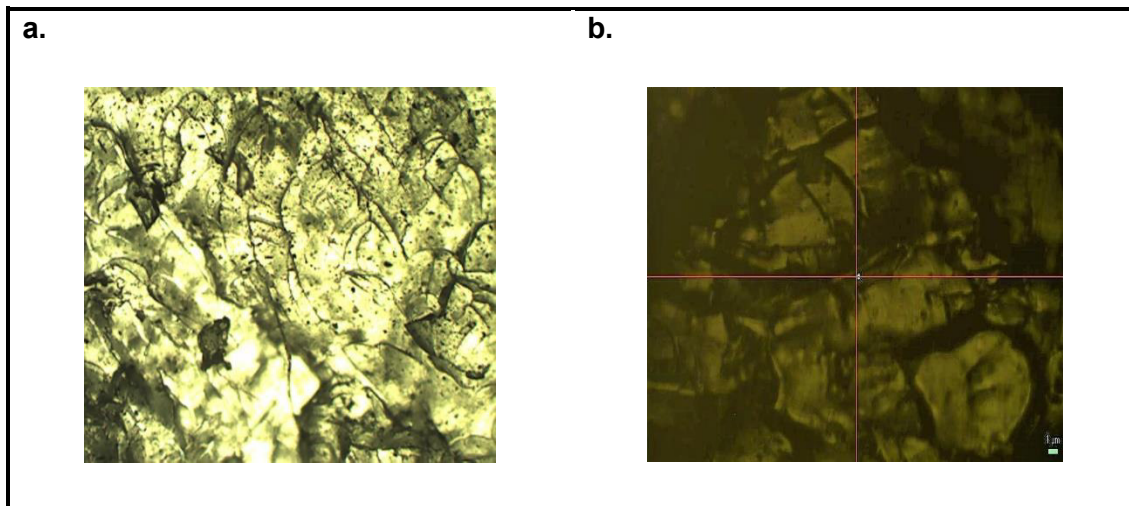
Las matrices para los sistemas 1 & 2 (Figura 42) fueron caracterizadas utilizando espectroscopía Raman e IR/ATR con el fin de verificar los grupos presentes dentro de las matrices de PDMS.



**Figura 42. Espectros IR/ATR (a y b) y Raman (c y d) de las matrices de PDMS correspondientes al sistema 1 y 2**

De la figura anterior, los espectros IR de los sistemas 1 y 2 (Figura 42a y 42b), muestran señales comunes como las vibraciones<sup>10</sup> correspondientes al alargamiento simétrico del enlace Si-O-Si a 1079 y 1009  $\text{cm}^{-1}$ , en 1256  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente al grupo  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-O}$ ; debido a la deformación y alargamiento asimétrico del grupo  $-\text{CH}_3$  en 1412  $\text{cm}^{-1}$  y 2963  $\text{cm}^{-1}$ ; por otra parte, la principal diferencia es posible encontrarla a aproximadamente 1642  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro del sistema 2 (Figura 42b) la cuál corresponde al grupo  $-\text{NH}_2$  presente en el 3-APTMS. De manera complementaria, los espectros Raman (Figura 42c y 42d) de estos sistemas, muestran cambios en la región de 1500 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ , en la cual se puede observar la señal correspondiente al  $-\text{CH}_2-$  del 3-APTMS a 1418  $\text{cm}^{-1}$  (Figura 42d)<sup>11</sup>, en adición a las señales correspondientes al  $-\text{CH}_3$  las cuales aparecen a 1240  $\text{cm}^{-1}$  y 1266  $\text{cm}^{-1}$  para el sistema 1 & 2 respectivamente (Figura 42c y 42d).

Una vez caracterizadas las matrices de los sistemas 1 y 2, se generaron los composites empleando como carga las N-PANI. Los materiales compuestos basados en los sistemas 1 & 2 fueron preparados inicialmente con un 2% en peso de N-PANI para observar como se dispersaba la carga dentro de las matrices, obteniéndose los siguientes resultados (Figura 43).

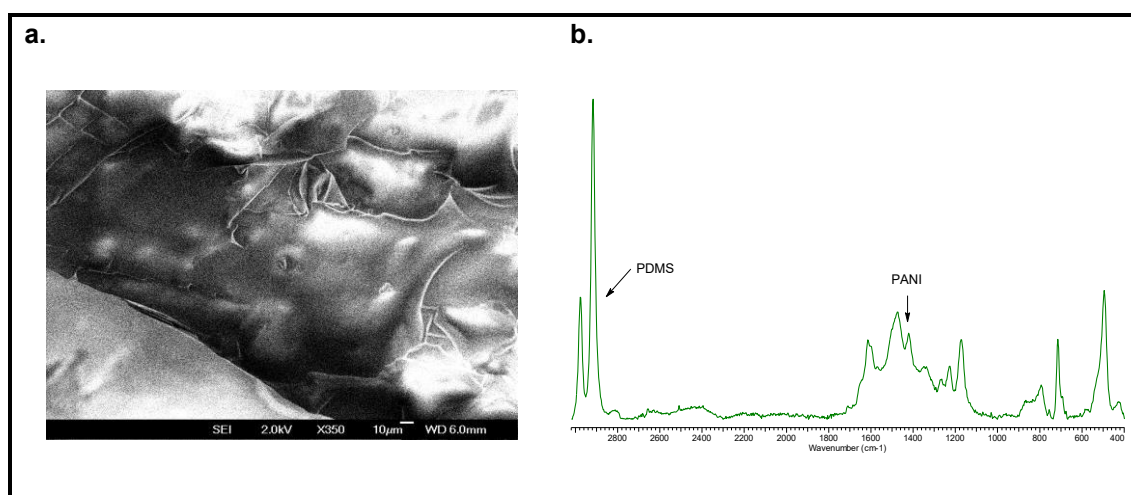


**Figura 43. Micrografías estereoscópicas de los composites PDMS/N-PANI utilizando el sistema elastomérico 1 (a.) y 2 (b.)**

En la figura 43a., es posible observar que a pesar del uso de las N-PANI dentro del sistema 1 aún siguen existiendo algunos cúmulos dentro de la matriz de PDMS; para el caso de la matriz utilizada para el sistema 2 (Figura 43b.), la cual está entrecruzada utilizando 3-APTMS, la micrografía no muestra la presencia de cúmulos de N-PANI

dentro de la matriz, en adición, se percibe un oscurecimiento de la micrografía debido a una mayor dispersión de la carga dentro de la matriz elastomérica de PDMS.

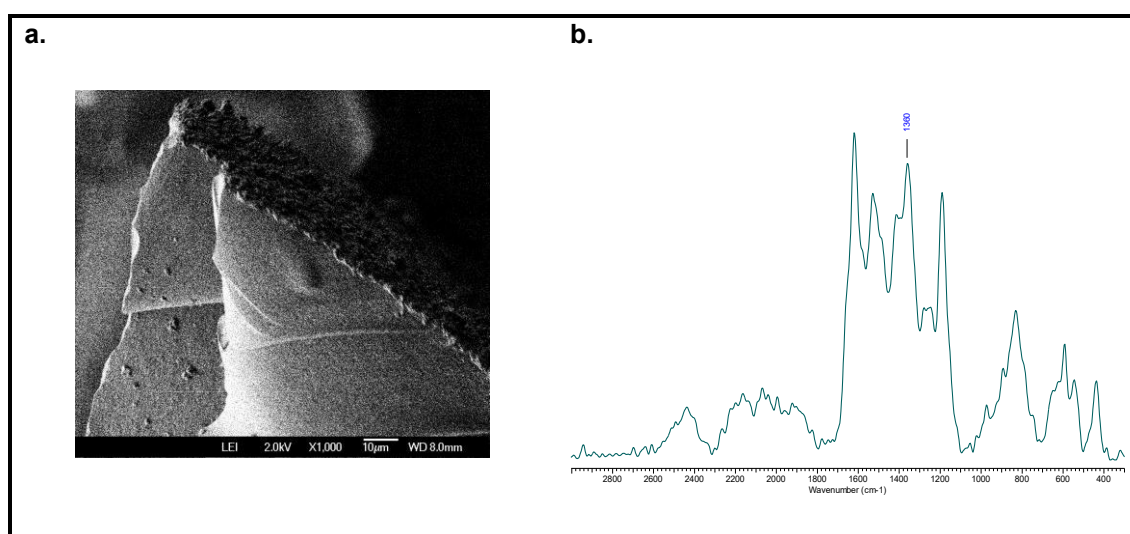
Por lo anterior, se decidió generar un compuesto con mayor cantidad de N-PANI (10%) basado en el sistema 2, obteniéndose el espectro Raman de dicho material, así como su micrografía SEM con el fin de observar cómo se depositaba una mayor cantidad de carga dentro de la matriz.



**Figura 44. Micrografía SEM (a.) y espectro Raman (b.) del compuesto generado a partir del sistema 2 con 10% de N-PANI**

La micrografía SEM del compuesto (Figura 44a), muestra que a pesar de tener una mayor cantidad de nanopartículas dispersas dentro de la matriz (10% N-PANI), no se observa la formación de agregados y no es posible distinguir la carga de PANI dentro de la matriz, lo cual está correlacionado con el tamaño nanométrico de la carga. Así mismo, el espectro Raman del material (Figura 44b), muestra en los extremos de éste, señales correspondientes a la matriz elastomérica de PDMS. En particular es posible identificar las señales a  $2978\text{ cm}^{-1}$  y  $2916\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones simétricas y asimétricas del grupo  $-\text{CH}_3$ ; a  $714\text{ cm}^{-1}$  la señal del grupo  $\text{Si-CH}_3$  y a  $495\text{ cm}^{-1}$  la señal de los enlaces  $\text{Si-O-Si}$  de la cadena principal; adicionalmente es posible identificar en la sección de  $1700$  a  $1100\text{ cm}^{-1}$  señales correspondientes a la carga de PANI. Es interesante mencionar que existe una disminución de las señales en la región de  $1380$  a  $1320\text{ cm}^{-1}$  en la cual se presentan las vibraciones de los enlaces del tipo  $\text{C-N}^+$  en la PANI, relacionadas con las especies acarreadoras de carga, observándose únicamente una pequeña señal a  $1349\text{ cm}^{-1}$ ; probablemente existe un efecto de apantallamiento o disipación de las cargas por parte de la matriz de PDMS.

Con el fin de determinar si podría existir algún tipo de interacción entre la matriz de PDMS generada a partir del sistema 2 y las N-PANI, se optó por cortar un fragmento del elastómero entrecruzado con el 3-APTMS y dejarlo hinchar en una dispersión de nanopartículas de PANI en cloroformo por tres días dentro de la dispersión con agitación lenta para evitar la precipitación de las nanopartículas. Al pasar los tres días el elastómero fue extraído de la dispersión y secado a una temperatura de 60 °C en la estufa de vacío, obteniéndose un material de coloración verde oscuro, el cual fue caracterizado mediante SEM y espectroscopía Raman (Figura 45).

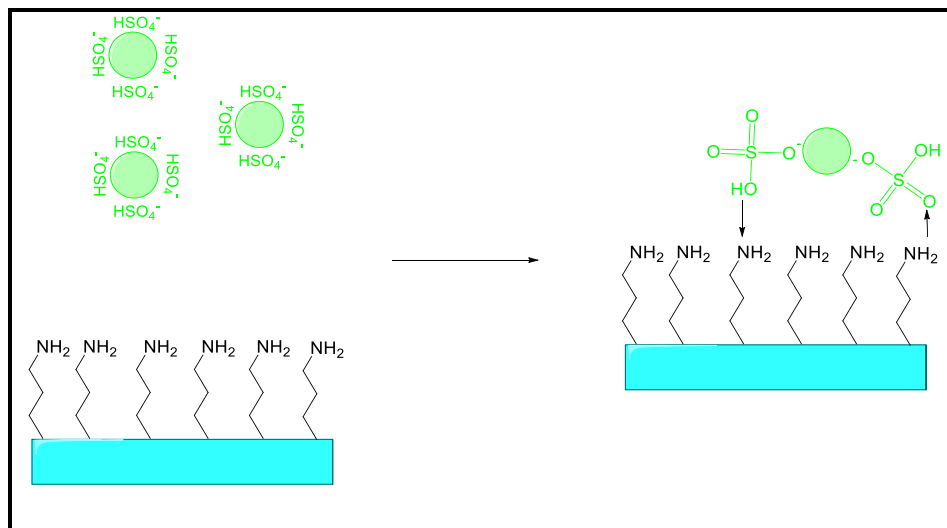


**Figura 45. Micrografía SEM (a.) y espectro Raman (b.) del elastómero basado en el sistema 2 posterior al hinchado en una dispersión de N-PANI**

La micrografía SEM del sistema hinchado en la dispersión de N-PANI muestra que existen algunas incrustaciones dentro de la matriz elastomérica de PDMS, las cuales corresponden a un depósito superficial de nanopartículas de PANI; además, el espectro Raman del elastómero expuesto a la dispersión de N-PANI muestra únicamente señales correspondientes al polímero conductor, siendo la señal correspondiente a la especie acarreadora ( $C-N^+$ ,  $1360\text{ cm}^{-1}$ ) una de las más intensas. El hecho de que el espectro Raman únicamente muestre señales de la PANI puede deberse a que la carga interactuó fuertemente con la superficie del elastómero, dando como resultado un depósito superficial de nanopartículas sobre el mismo.

La interacción que permite que las nanopartículas de PANI se depositen superficialmente sobre el elastómero está relacionada con la formación de puentes de

hidrógeno entre el dopante de las nanopartículas de PANI y los grupos amino superficiales del elastómero basado en el sistema 2 (Figura 46).



**Figura 46. Representación esquemática de la interacción entre los grupos amino superficiales y el dopante en las nanopartículas de PANI**

El dopante elegido en este sistema de nanopartículas fue el ácido sulfúrico, que al interactuar con la PANI se transforma en el ion sulfato ácido, que a su vez es capaz de interactuar con el par electrónico libre del grupo amino presente en el 3-APTMS superficial mediante la generación de puentes de hidrógeno<sup>12</sup>, por otra parte, es probable que algunas partículas hayan penetrado dentro de la matriz elastomérica gracias al tamaño nanométrico que éstas presentan, quedando así embebidas dentro de ella.

Lo anterior demuestra la importancia de realizar un diseño previo de los materiales a utilizar para la conformación del compuesto, ya que la elección adecuada del dopante, para el caso de las N-PANI permitió aumentar la interacción con la matriz elastomérica, lo cual nunca se había reportado en la literatura.

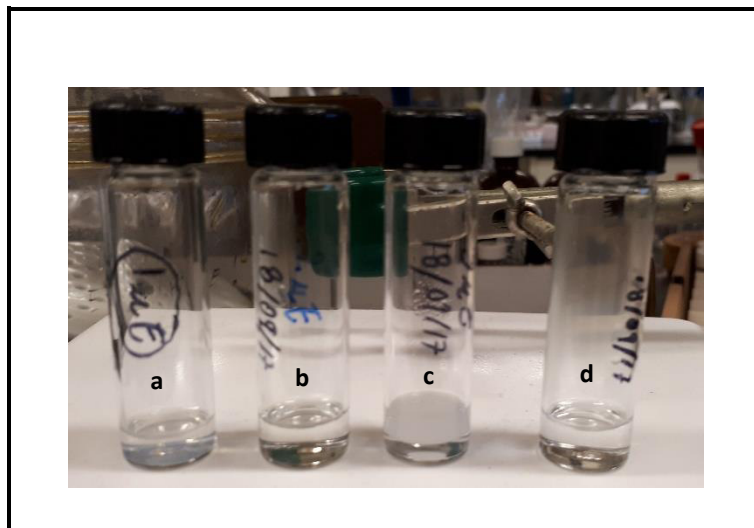
Ahora bien, una vez comprobado que tanto la matriz elastomérica como la carga interactúan, se generaron, en adición al compuesto que contenía 10% de N-PANI, composites con contenidos de carga del 15% y 20%, con el fin de determinar si estos presentaban conductividad eléctrica; es importante destacar que el límite de contenido de carga dentro de las matrices es del 20% de N-PANI, lo cual fue corroborado al generar el compuesto que contenía esta concentración de N-PANI, debido a que

posterior a esto pierden la morfología elastomérica, generan sólidos quebradizos o simplemente el proceso de entrecruzamiento no procede.

Un resultado relevante, es que los sistemas fueron probados mediante la técnica de Van der Pauw y ninguno de ellos presento conductividad eléctrica, muy probablemente lo anterior sea resultado de las propiedades aislantes que presentan las cadenas del PDMS, así como al carácter apolar que se presenta dentro de la matriz elastomérica, a pesar de la incursión de algunos grupos polares.

#### 4.5.2 Composito PDMS/N-PANI basado en el sistema 3 (elastómeros obtenidos vía entrecruzamiento de microemulsiones de PDMS-OH)

Con el fin de aumentar la polaridad dentro de la matriz de PDMS, se optó por utilizar una microemulsión entrecruzable basada en el PDMS-OH, inspirada por el reporte de Brook M. et al.<sup>13</sup>, en donde se genera un sistema integrado por agua, un surfactante a base de silicio con terminaciones acrílicas y PDMS-OH de bajo peso molecular ( $M_w = 2,500-3,500 \text{ g mol}^{-1}$ ). A continuación, se muestran sistemas generados con diferentes porcentajes de los componentes de la microemulsión (Figura 47).



**Figura 47. Microemulsiones generadas con diferentes contenidos de agua, surfactante y PDMS-OH, a partir del reporte de Brook M. et al.<sup>13</sup>**

En la figura 47a., se observa una microemulsión generada con exceso de PDMS-OH, lo cual da lugar a un sistema blanquecino traslucido, en la figura 47c., se obtuvo una muestra con exceso de agua, lo que permitió dar lugar a un sistema blanquecino

totalmente opaco, lo anterior, ya no es considerado una microemulsión debido a que contiene en exceso alguna de las fases, eliminando la traslucidez del sistema y que en cuestión de horas se fracciona en dos fases. En la figura 47b. y 47d., se observan dos viales que contienen una solución traslúcida, las cuales son estables. El vial correspondiente a la figura 47b., contiene 15% en peso de agua; con el fin de generar un sistema con mayor polaridad se decidió utilizar el sistema 47d., el cual contiene una mayor cantidad de agua (20% de cantidad en peso).

Una vez seleccionado el sistema de microemulsión a utilizar (Tabla 11), se realizó el entrecruzamiento de está. Con el fin de polimerizar la fase acuosa del sistema se adiciono 30% de HEMA en peso con respecto a la fase acuosa y como catalizador se empleó la 2,2'-dimetoxi-2-fenilacetofenona, el cual es el fotoiniciador para la polimerización radicalaria<sup>14</sup> entre el HEMA y la terminación acrílica del surfactante de silicio debido a que genera un aumento en la formación de radicales, formándose así una fase capaz de retener agua gracias a los grupos hidroxilo presentes en el HEMA; posteriormente, se adicionó 5% de TEOS en peso con respecto a la fase de PDMS-OH. Con el fin de propiciar el entrecruzamiento de la fase del siloxano, como catalizador se utilizó DBTL, lo cual genera un sistema RTV común y dicho entrecruzamiento, de la fase siloxano, imparte importantes propiedades mecánicas al sistema.

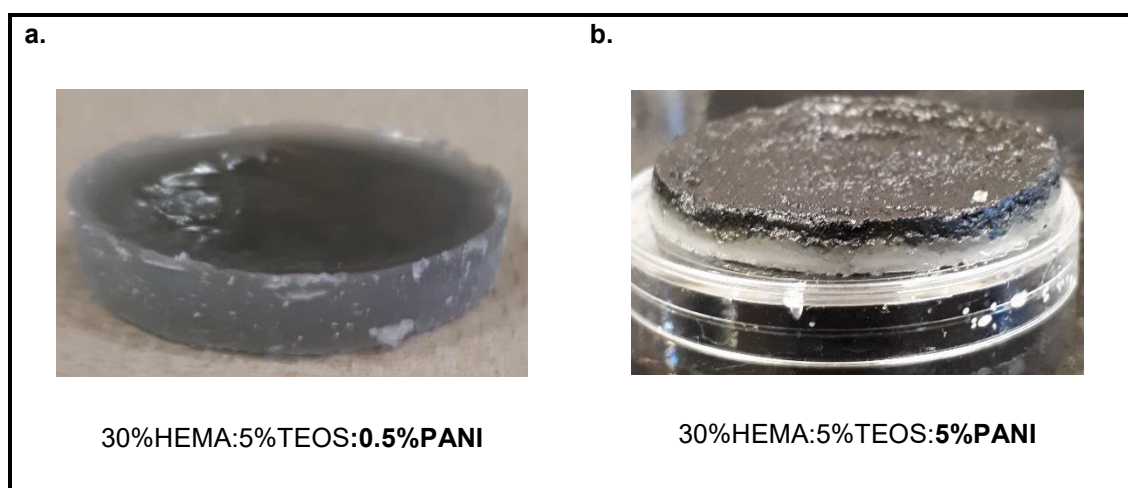
La polimerización de la fase acuosa se llevó a cabo durante un tiempo de 15 minutos exponiendo el sistema a una lámpara UV con longitud de onda de 254 nm, esto generó un material sólido traslúcido. Posterior a esto el hidrogel fue llevado a un horno a una temperatura de 50 °C durante 30 minutos con la finalidad de aumentar la velocidad de entrecruzamiento del elastómero de silicio, generando un material blanquecino (Figura 48).



**Figura 48. Matriz basada en el entrecruzamiento de un microemulsión PDMS-OH/Surfactante/Agua (Sistema 3)**



Una vez generado el sistema entrecruzado, se adiciono PANI a la microemulsión con el fin de verificar su comportamiento. Se observó que con bajos contenidos de PANI (<0.5% en peso con respecto a la fase acuosa) se generaban microemulsiones estables, lo cual permitía llevar a cabo el entrecruzamiento de la microemulsión, mientras que con altos contenidos del polímero conductor (>5% en peso con respecto a la fase acuosa) la estabilidad de la microemulsión se rompía en unas cuantas horas; no solo la estabilidad termodinámica de la microemulsión se vio afectada por la adición de la PANI, sino también la velocidad de polimerización del HEMA en la fase acuosa, la cual paso de polimerizar en un tiempo de 15 minutos a tardar 4 horas con bajos contenidos de PANI (aprox. 0.5% en peso) y con altos contenidos de PANI (aprox. 5% en peso) hasta un tiempo de 8 horas (Figura 49). Es necesario recordar que la PANI, debido a los grupos aromáticos presentes en su cadena principal, absorbe fuertemente en la región-UV por lo que la modificación, en los tiempo de polimerización de la fase acuosa, están estrechamente relacionado con el aumento del polímero conductor en la microemulsión, ya que este absorbe la mayor parte de radiación-UV, permitiendo que muy poca fuese absorbida por el fotoiniciador y, por lo tanto, la velocidad de polimerización de la fase acuosa disminuyó drásticamente.

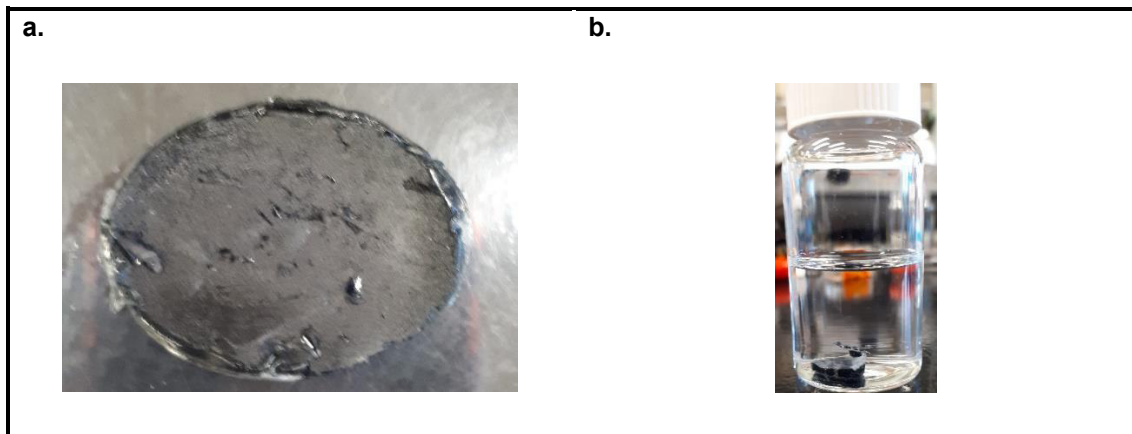


**Figura 49. Compositos PDMS/PANI obtenidos a partir del entrecruzamiento de una microemulsión para la obtención de un hidrogel a base de PDMS-OH (Sistema 3)**

En la figura 49, es posible observar el efecto de la PANI en la formación del hidrogel a base del PDMS-OH. La figura 49a muestra un compuesto con bajo contenido de PANI, el cual gela en un tiempo aproximadamente 4 h., habiéndose generado un material

elastomérico de coloración verde oscuro aparentemente homogéneo; por otra parte, la figura 49b., ilustra un compuesto generado con altas cantidades de PANI (aproximadamente 5% en peso), el cual tarda en gelificar aproximadamente 8 h., observándose en este caso la ruptura de la microemulsión y la formación de dos fases, una correspondiente a la fase del polisiloxano (apolar) y otra fase correspondiente a la fase acuosa polimerizada (PHEMA:agua:PANI, fase polar); mencionar, que las fases se encuentran unidas por medio del surfactante, el cual tiene un extremo apolar e interacciona con el elastómero de PDMS, mientras que el extremo polar interacciona con el HEMA, polimerizándose mediante vía radicalaria.

La ruptura de la microemulsión que contiene altos contenidos de PANI es un resultado no deseado, ya que el efecto cooperativo que se espera entre la fase acuosa y la fase del elastómero en la microemulsión desaparece, siendo la fase acuosa la que contiene la PANI quebradiza, mientras que la otra fase se comporta como un sistema elastomérico común. Con el fin de comprobar el efecto de la disminución del HEMA dentro del sistema, se sintetizó otra matriz, la cual contenía un 10% de HEMA (Figura 50).



**Figura 50. Compuesto PDMS/PANI obtenido a través de la microemulsión (a.), y estabilidad en un sistema acuoso (b.)**

En la figura 50, se observa un sistema homogéneo en comparación con el que se muestra en la figura 49b. En este caso la disminución del HEMA al 10% resultó benéfica para la incorporación de la PANI dentro de la microemulsión. Con el fin de verificar su estabilidad, un fragmento de dicho material fue puesto en agua por un periodo de dos semanas sin detectarse desintegración alguna de la matriz ni lixiviación de la carga.

Con el fin de determinar si este sistema podría presentar, potencialmente, propiedades conductoras, se le midió la resistividad utilizando un multímetro, observándose que la matriz seca poseía una alta resistividad, que resultó imposible medir con este instrumento; se observó, que al humedecerla durante un tiempo de 5 minutos en agua, se logró que la resistividad bajaría hasta el orden de los k $\Omega$ ; por ello, se decidió probar el composito PDMS/PANI generado por esta vía, observando que el material seco también poseía una alta resistividad, que al ser expuesto a agua esta disminuía al orden de los k $\Omega$ . Lo anterior, mostraba que la PANI no generaba una diferencia en el sistema, ya que no incrementaba de manera importante la conductividad de éste e inclusive era necesario un electrolito para disminuir la resistividad del material, efecto no buscado en este trabajo. Por esta razón, este sistema fue descartado, así mismo por la incapacidad de soportar mayor cantidad de PANI dentro de la microemulsión, ya que a cantidades mayores del 5% en peso de ésta, la microemulsión se rompía en cuestión de minutos.

#### **4.5.3 Composito PDMS/N-PANI basado en el sistema 4 y 5 (elastómeros generados a través de entrecruzamientos físicos)**

El uso de entrecruzantes para la formación de elastómeros, en general está dominado por especies basadas en organosilanos, como el tetraetoxisilano, el 3-aminopropiltriethoxisilano, entre otros, los cuales cuentan con terminaciones alcoxi, siendo estas fácilmente hidrolizables y obteniéndose como subproducto alcoholes; tales agentes entrecruzantes le confieren al elastómero principalmente buenas propiedades mecánicas, estabilidad, rigidez, pero no otro tipo de propiedades.

Por ello el uso de entrecruzantes poco convencionales es de interés, ya que a partir de ellos el elastómero puede desarrollar propiedades nuevas y diferentes; tomemos como ejemplo, el uso de 1,3,5-triformilbenceno como agente entrecruzante de un polidimetilsiloxano bis(3-aminopropil) terminado, reportado por Zhang B. et al.<sup>15</sup>, en el cual gracias a la capacidad de formar bases de Schiff entre los grupos amino terminales en el polímero y los grupos aldehídos en el 1,3,5-triformilbenceno, es posible generar un elastómero con alta transmitancia óptica (80%), gran capacidad de estiramiento (700%) y con excelentes capacidades de auto-reparación, siendo poco probable obtener este tipo de propiedades con los entrecruzantes clásicos.

Por lo anterior, y tomando como base la naturaleza básica de las aminas, se desarrolló un sistema entrecruzado a partir de ácidos dicarboxílicos, con el fin de no solo generar una matriz con una polaridad media, sino con la capacidad de interactuar con la carga

de N-PANI a través de los extremos ácidos remanentes en los ácidos dicarboxílicos no entrecruzados, propiciando interacciones físicas a partir de la formación de puentes de hidrogeno.

El polímero utilizado para generar estos elastómeros fue un poli(dimetil-co-(3-aminopropilmetil)siloxano) (PDMcoAS), que posee en su cadena principal 4 grupos 3-aminopropilo, siendo lo anterior corroborado mediante  $^{29}\text{Si}$  RMN en solución utilizando acetoacetato de cromo como agente de relajamiento (Figura 51).

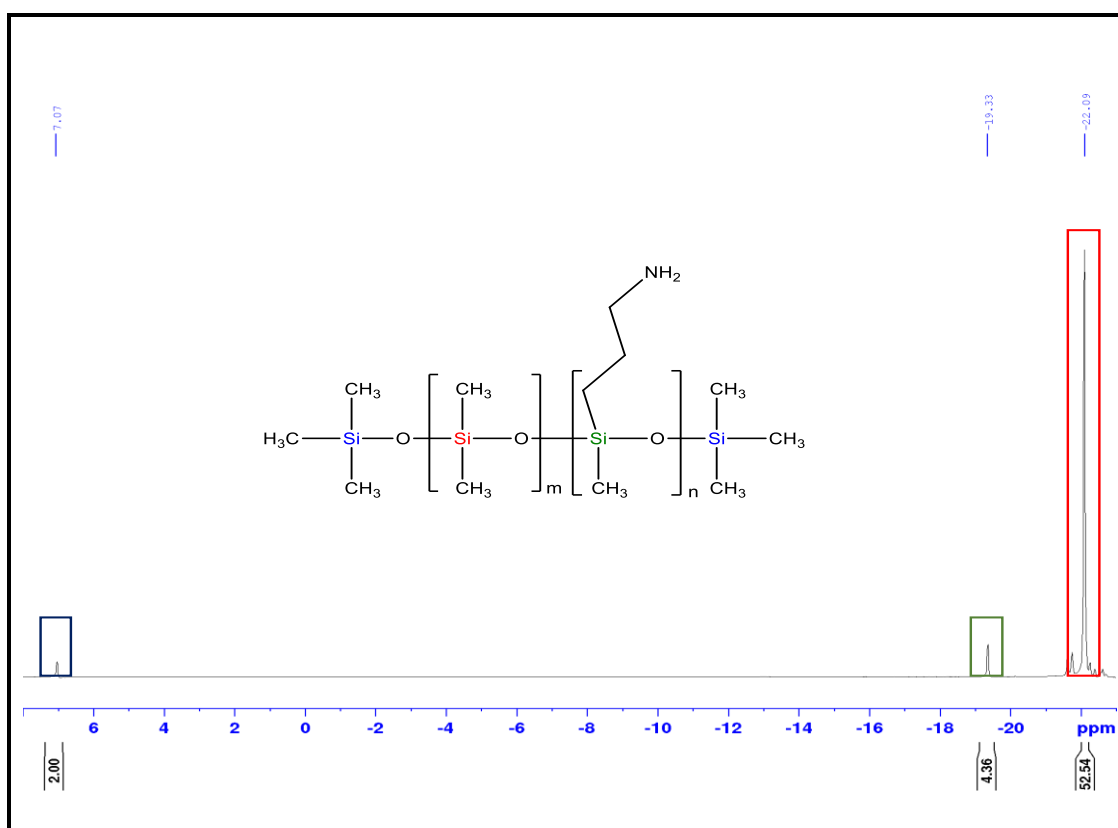
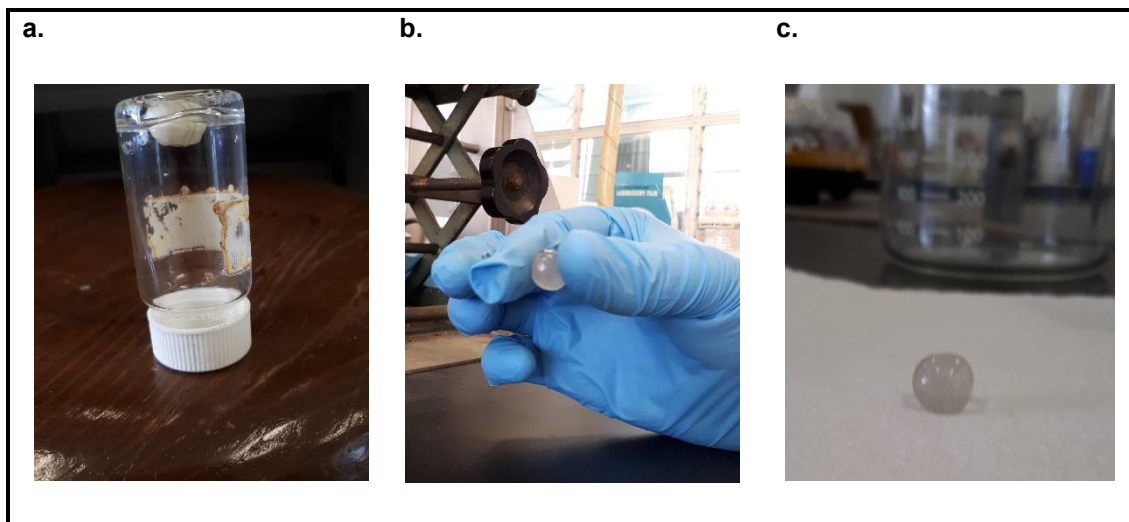


Figura 51. Espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  del poli(dimetil-co-(3-aminopropilmetil)siloxano)

De la figura anterior (Figura 51), la señal a -22.09 ppm corresponde a los grupos D del bloque correspondiente al dimetilsiloxano, el desplazamiento químico a -19.33 ppm corresponde a los grupos D en el bloque correspondiente al 3-aminopropilmetilsiloxano y, por último, a 7.07 ppm se observar la señal de los bloqueadores de cadena. El espectro anterior integra para 2:4:52, para los grupos bloqueadores de cadena, los grupos D del 3-aminopropilmetilsiloxano y los grupos D del dimetilsiloxano, respectivamente.

Una vez conocida la relación de grupos amino presentes en el copolímero se realizó un primer intento para generar un elastómero utilizando como agente entrecruzante ácido oxálico (Figura 52) a temperatura ambiente y como disolvente cloroformo durante 48 h.



**Figura 52. Formación de un gel de PDMcoAS utilizando ácido oxálico como agente entrecruzante**

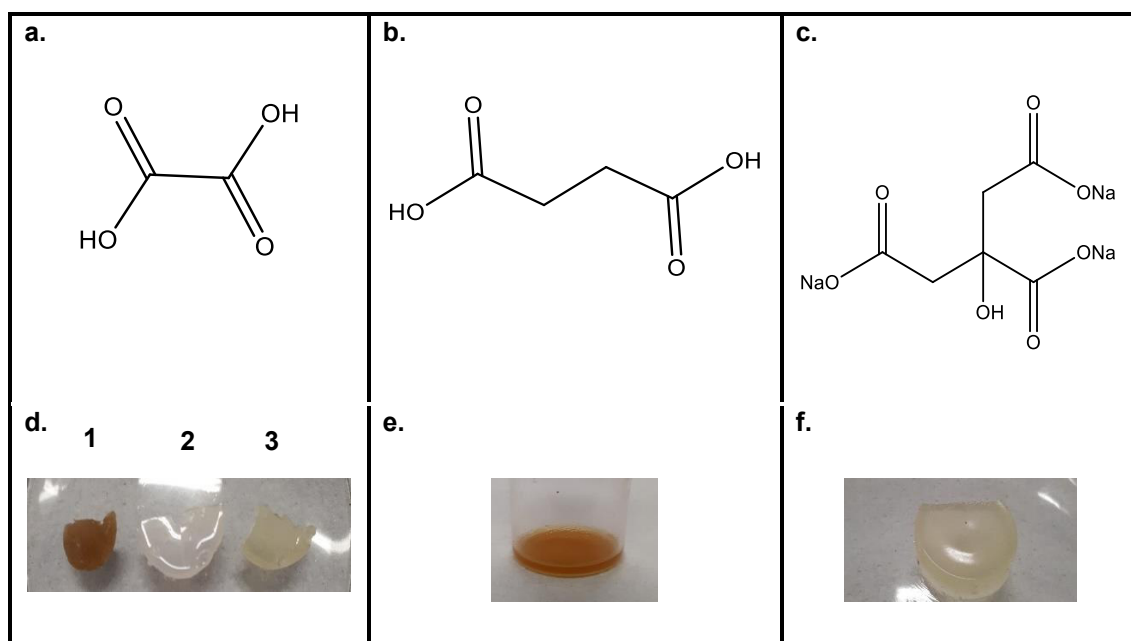
Como se observa en la figura anterior (Figura 52), al voltear el vial en el cual se mezcló el PDMcoAS con el ácido oxálico éste ya no fluía, lo cual es indicativo de que el polímero se gelificó. El material fue desmoldado del vial, obteniéndose un material débil, con alta moldeabilidad, pero baja flexibilidad ya que al ser estirado o comprimido este se fragmentaba, así mismo, se percibían aún cristales de ácido oxálico.

Zhong, D. et al.<sup>16</sup>, generaron una serie de geles basados en derivados de ácido succinámico, teniendo estos derivados la característica de poseer terminaciones ácido carboxílicas que al ser expuestas a aminas generaban geles; importante destacar, que para que ocurra la gelación es necesario que todos los componentes estén totalmente disueltos con el fin de que se incrementen las interacciones físicas, por lo que el disolvente inicialmente usado, el  $\text{CHCl}_3$ , fue sustituido por THF ya que, este al ser más polar, puede disolver fácilmente el ácido oxálico.

El gel obtenido a partir de PDMcoAS con ácido oxálico en THF a una temperatura de 60 °C presentó una coloración café en comparación con el sistema obtenido en  $\text{CHCl}_3$  el cual es transparente; el cambio en la coloración, muy probablemente, sea resultado de la interacción intermolecular entre los grupos aminos en la cadena del copolímero y el ácido dicarboxílico, resultando en un aumento de la conjugación del sistema.

Este tipo de sistemas generados y que están basados en el concepto ácido-base, al presentar interacciones físicas intermoleculares débiles producen materiales con pobres propiedades mecánicas<sup>17</sup>; por lo anterior, con el fin de aumentar la resistencia mecánica del gel se generó un probable sistema de redes interpenetradas combinando el gel con un elastómero obtenido vía entrecruzamiento RTV (Sistema 5).

Tomando como base el sistema 5, se obtuvieron elastómeros con mejores propiedades mecánicas gracias al entrecruzamiento de RTV de una de las redes, lo que permitió obtener sistemas con diferentes ácidos dicarboxílicos y propiedades más cercanas a la de los elastómeros comunes de silicio (Figura 53).



**Figura 53. Ácidos dicarboxílicos utilizados (a., b., c.) para los entrecruzamientos físicos, así como los elastómeros obtenidos basados en el sistema 5 (d., e., f.)**

La figura 53, muestra diferentes ácidos dicarboxílicos con los cuales se intentó realizar un gel con el PDMcoAS, siendo los ácidos empleados el oxálico (53a.), el succínico (53b.) y el citrato de sodio (53c.); de estos, el único que dio lugar a un gel es el ácido oxálico, a pesar de ello existe interacción entre las terminaciones ácidas del ácido succínico, del citrato de sodio y los grupos amino dentro del PDMcoAS, lo cual fue observado debido al cambio de coloración que presentaron los materiales.

Con el fin de aumentar las propiedades mecánicas, los tres sistemas fueron reforzados utilizando un PDMS-OH de bajo peso molecular, el cual fue entrecruzado utilizando TEOS y como catalizador DBTL generando un sistema RTV (Figura 53d., 53e, 53f.). Si

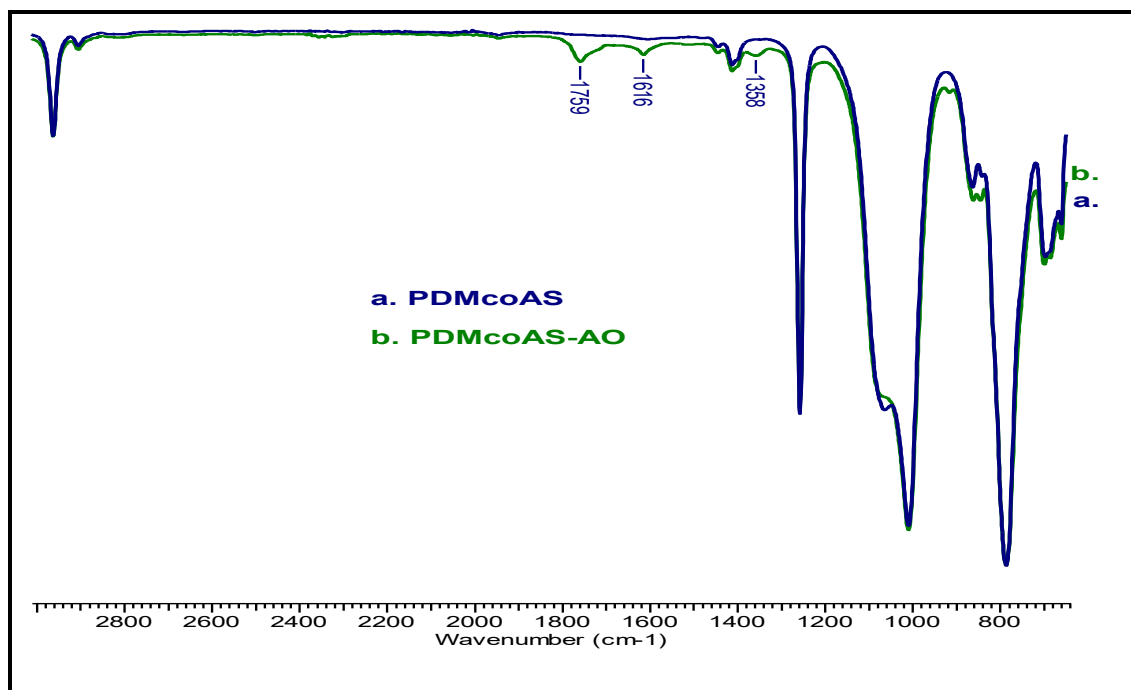
bien los 3 sistemas obtenidos son interesantes, se eligió el obtenido mediante ácido oxálico ya que este fue capaz de generar un gel. En la figura 53d., es posible observar 3 elastómeros generados con diferente cantidad de PDMS-OH (Tabla 12).

**Tabla 12. Contenido de polisiloxanos en los elastómeros generados a partir de ácido oxálico**

<b>Figura</b>	<b>Contenido PDMcoAS (g)</b>	<b>Contenido PDMS-OH (g)</b>
16d1	1	0.2
16d2	1	0.3
16d3	1	0.5

En la tabla 12 se describen las cantidades de PDMS-OH utilizadas, el que contiene 0.2 g fue un sistema en el que aún dominaban las propiedades del gel original, y no presentaba un curado completo; el que contiene 0.3 g presentó características más parecidas a las de un elastómero, siendo flexible, deformable y capaz de regresar a su morfología original; mientras que el sistema que contiene 0.5 g de PDMS-OH es un sólido que al ser desmoldado es quebradizo. Por lo anterior el sistema seleccionado para reforzar el gel obtenido a partir del ácido oxálico fue el que contenía 0.3 g de PDMS-OH, es importante mencionar, que se eligió un PDMS-OH de bajo peso molecular ( $M_w = 1047$  Da), ya que estos sistemas generan elastómeros rígidos<sup>18</sup>, propiedad de la que carecía el gel.

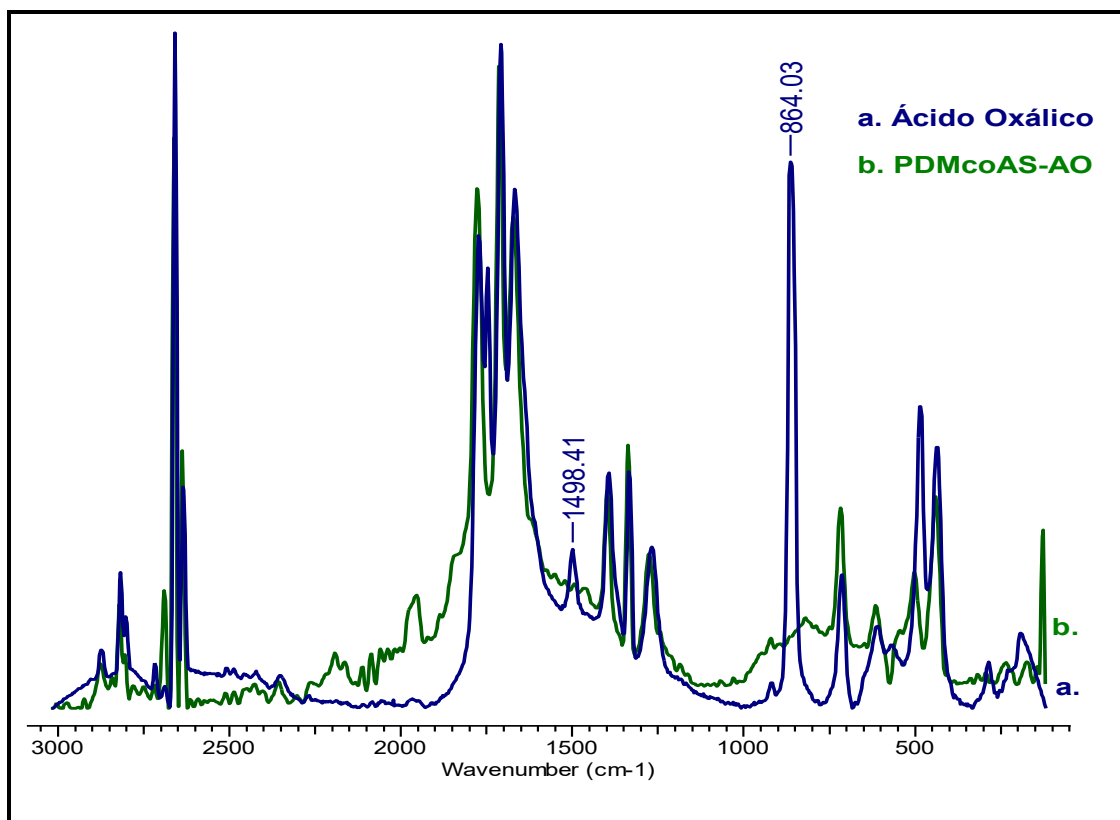
El sistema elegido, reforzado con 0.3 g de PDMS-OH, fue caracterizado mediante la técnica IR/ATR (Figura 54) y Raman (Figura 55).



**Figura 54. Espectro IR/ATR del poli(dimetil-co-(3-aminopropilmetil))siloxano (a. PDMcoAS) y del elastómero basado en el sistema 5 (b.PDMcoAS-AO)**

En la figura anterior, el espectro IR correspondiente al copolímero-padre (Figura 54a.), presentó todas las señales básicas, que identifican a un sistema polisiloxano, en cambio la figura 54b., la cual corresponde al elastómero basado en el sistema 5, presentó tres señales diferentes para estos sistemas, y que corresponden a la interacción física entre los ácidos dicarboxílicos y las aminas en el copolímero, a  $1358\text{ cm}^{-1}$  y  $1616\text{ cm}^{-1}$  encontrándose vibraciones relacionadas al ion carboxilato ( $-\text{COO}^-$ )<sup>19</sup>, a  $1759\text{ cm}^{-1}$  la vibración de alargamiento correspondiente al grupo carbonilo presente en el ácido oxálico. La aparición de las señales anteriores es indicativa de que existe interacción entre el ácido carboxílico y el grupo amino.



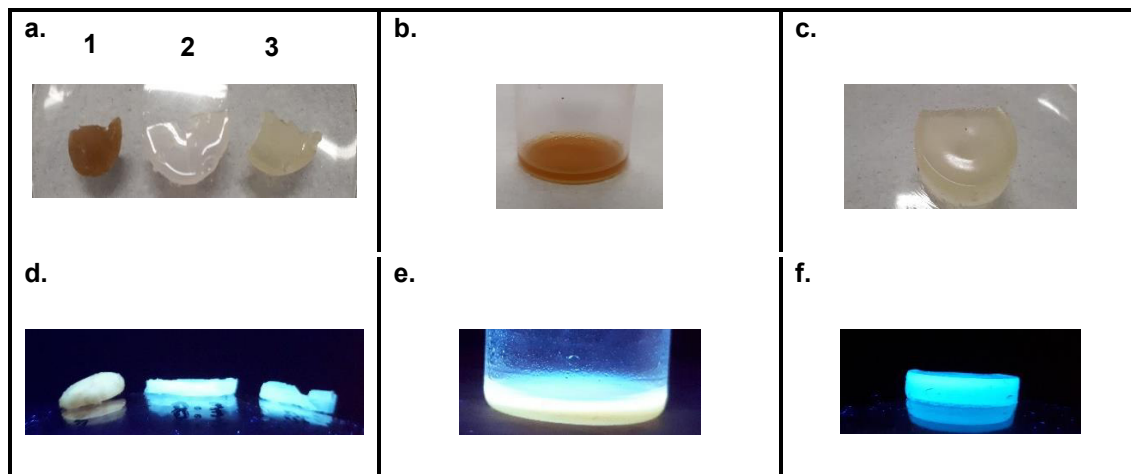


**Figura 55. Espectro Raman del ácido oxálico (a.) y del elastómero basado en el sistema 5 (PDMcoAS/Ácido Oxálico/PDMS-OH)(b.)**

El espectro Raman del ácido oxálico (Figura 55a.), presenta un patrón de señales complicadas de asignar, pero si este es comparado con el espectro Raman del elastómero (Figura 55b.), es posible observar la desaparición de dos señales a  $1498\text{ cm}^{-1}$  y  $864\text{ cm}^{-1}$ , las cuales están relacionados con vibraciones de las moléculas de agua presentes en el cristal del ácido oxálico<sup>20</sup> y que están presentes en su espectro Raman. Debe recordarse que el ácido oxálico utilizado es dihidratado por lo que la presencia de estas moléculas está relacionada con el arreglo cristalino de este ácido dicarboxílico. Analizando el espectro Raman del elastómero fue posible observar que las señales referidas desaparecen, por lo que las moléculas de agua de cristalización no intervienen en la formación de puentes de hidrogeno. Además, se observa que hay un ensanchamiento de las señales en la región que va de  $2250$  a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , lo cual implica que hay un aumento en el desorden estructural que puede estar relacionado con la interacción entre el ácido dicarboxílico y los grupos amino del copolímero y la eliminación de las moléculas de agua de cristalización.

Ahora bien, con los estudios estructurales anteriores se ha comprobado que existen interacciones físicas entre el ácido dicarboxílico y los grupos amino, como resultado de ello y debido al aumento de la deslocalización electrónica, se ha encontrado una

propiedad, hasta el momento, no reportada para estos sistemas, la cual es la emisión de fluorescencia (Figura 56).

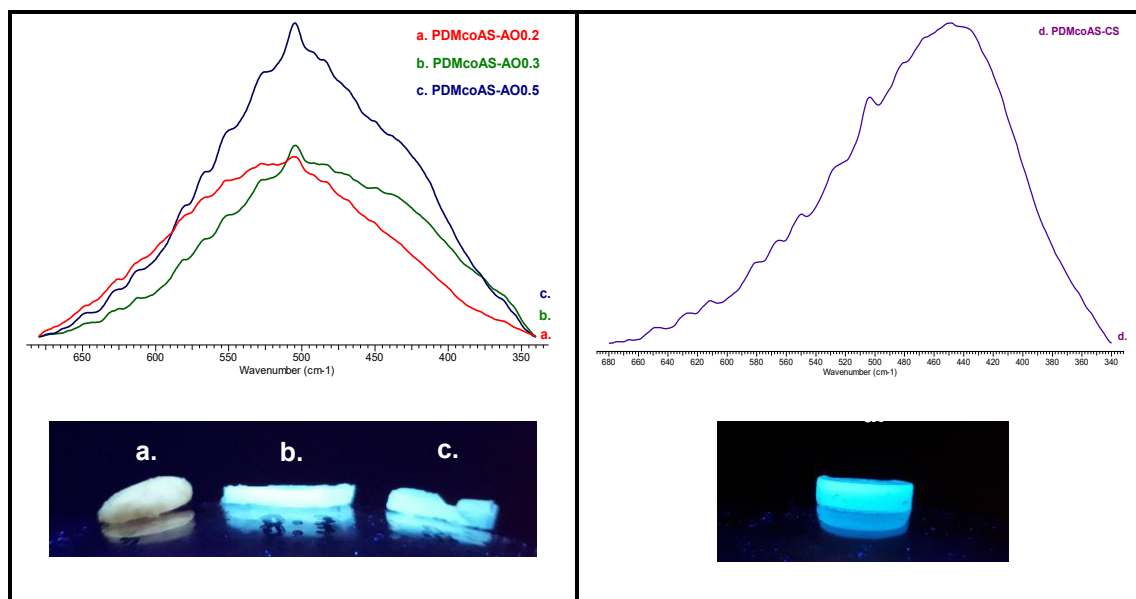


**Figura 56. Elastómeros basados en el sistema 5 entrecruzados con diferentes ácidos dicarboxílicos (a., b., y c.) y presencia de fluorescencia en dichos sistemas (d., e., f.)**

La emisión de fluorescencia en los polisiloxanos se considera prácticamente imposible debido a las características estructurales que estos poseen; recordar, que en estos no está presente una alta deslocalización electrónica debido a que la cadena principal únicamente posee enlaces tipo sigma, pero al interactuar la cadena con otro tipo de moléculas orgánicas es posible generar otro tipo de propiedades como la referida.

Para comenzar a describir la inusual propiedad encontrada en estos sistemas, es indispensable definir el concepto de luminiscencia. La luminiscencia es la emisión de luz por parte de cualquier sustancia y ocurre a través de estados electrónicamente excitados<sup>21</sup>; entonces, la fluorescencia es un tipo de luminiscencia al igual que la fosforescencia, las cuales dependerán de la naturaleza de los estados excitados singulete o triplete. Por otra parte, el tiempo de vida del fenómeno de fluorescencia es cercano a los 10 ns ( $10 \times 10^{-9}$  s), mientras que para la fosforescencia son típicamente del orden de los milisegundo a los segundos<sup>21</sup>. En general, el fenómeno de fluorescencia está reservado típicamente a moléculas aromáticas, esto por la alta deslocalización electrónica que poseen; por ello, los materiales aquí presentados, resultan anómalos y de gran interés.

Con el fin de comprobar que los sistemas poseen luminiscencia se obtuvo el espectro de emisión de fluorescencia utilizando una fuente de excitación de 300 nm (Figura 57).



**Figura 57. Espectros de fluorescencia de los elastómeros basados en el sistema 5 que contienen ácido oxálico (a., b., y c.) y citrato de sodio (d.) como entrecruzante**

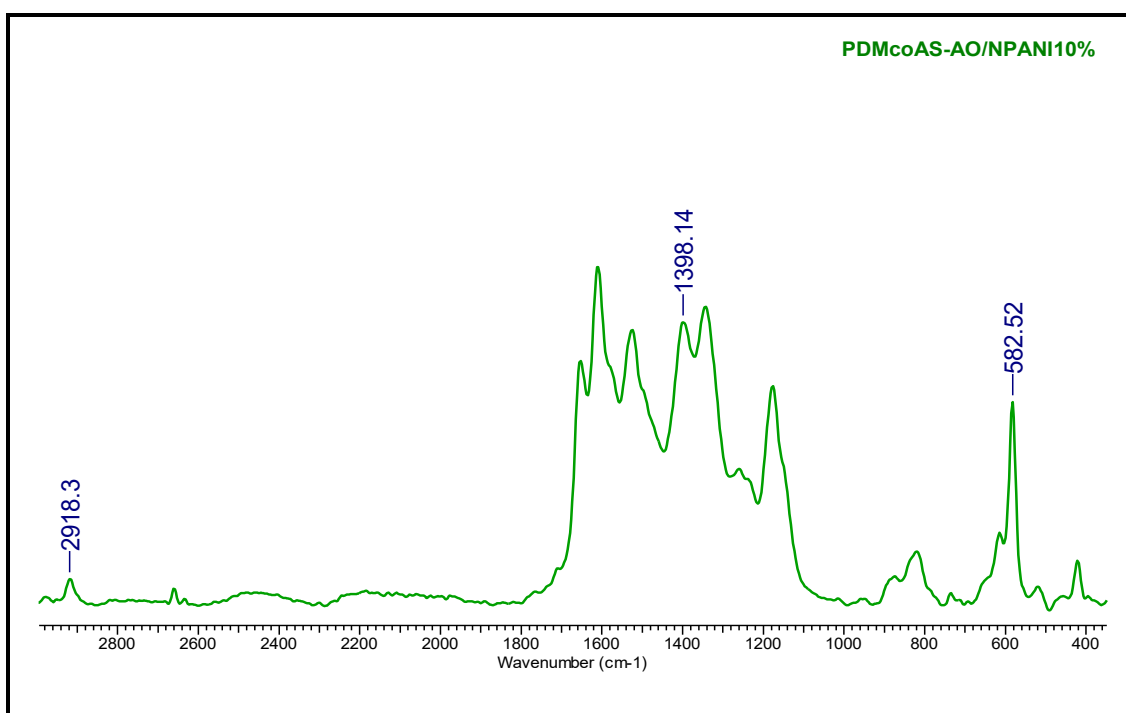
De los sistemas sintetizados se obtuvieron únicamente los espectros de emisión de fluorescencia de los elastómeros obtenidos a partir del ácido oxálico y del citrato de sodio. Como es posible observar en la figura anterior, el espectro del citrato de sodio presenta emisión máxima a los 452 nm (Figura 57d). En el caso de los elastómeros obtenidos utilizando ácido oxálico, estos presentan una emisión máxima a los 502 nm; los espectros de fluorescencia de los sistemas que contenían diferentes concentraciones de PDMS-OH, muestran que conforme se aumenta la concentración, el espectro modifica su intensidad y anchura, lo que puede deberse a la mayor formación de redes lo que seguramente beneficia el estiramiento de la red generada en base a los entrecruzamientos físicos; permitiendo así, una mejor emisión de fluorescencia. Las caracterizaciones anteriores muestran que los elastómeros basados en el sistema 5 poseen propiedades fuera de lo convencional.

Ahora bien, esta matriz fue desarrollada con el fin de provocar interacción con la carga de N-PANI en el compuesto PDMS/N-PANI. Por lo que los sistemas 4 y 5 se utilizaron para generar dicho material.

Con respecto a la formación del compuesto con el sistema 4, el cual está conformado únicamente por el PDMcoAS-ácido oxálico al mezclarlo con N-PANI el gel aún era generado, se adicionaron varias cantidades de N-PANI a la matriz, observándose que el límite de contenido de N-PANI dentro de la matriz era el 10%. Al incrementar ese porcentaje de N-PANI, la matriz no gelificaba, dando lugar a una mezcla líquida de color verde oscuro con alta viscosidad, siendo de importancia mencionar que las propiedades

mecánicas del material fueron en extremo bajas. Así mismo, la exposición del material a temperaturas superiores a 60 °C transformaba al producto gelificado nuevamente en un líquido.

A continuación, se presenta el espectro Raman correspondiente a un composito generado utilizando el sistema PDMcoAS-ácido oxálico (Sistema 4) con 10% de carga de N-PANI (Figura 58).



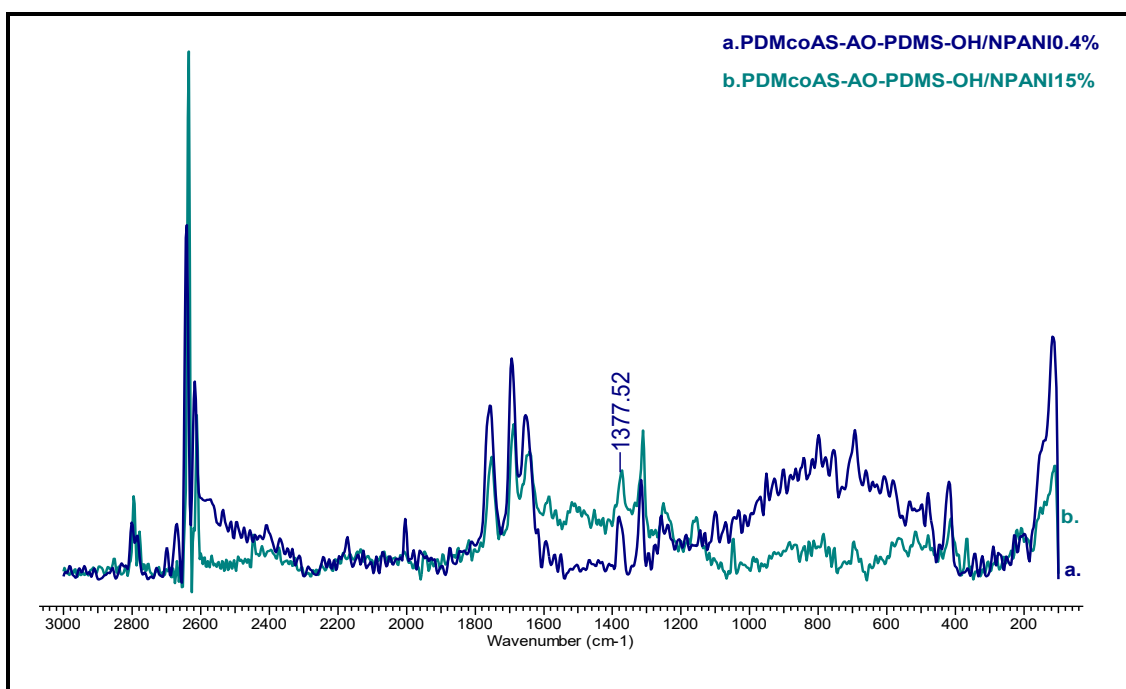
**Figura 58. Espectro Raman del composito PDMcoAS-AO/N-PANI el cual contiene 10% de carga**

El espectro Raman del composito generado a partir del sistema 4 (Figura 58) muestra señales correspondientes a la N-PANI y al elastómero de PDMS. Las señales correspondientes a 2918  $\text{cm}^{-1}$  y 583  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones del grupo  $-\text{CH}_3$  y del  $-\text{Si-O-Si-}$  presentes en la matriz, mientras que las señales observadas entre 1800 y 1000  $\text{cm}^{-1}$  corresponden el polímero conductor y al ácido dicarboxílico; es de interés destacar la señal a 1398  $\text{cm}^{-1}$ , la cual probablemente esté relacionada con los grupos acarreadores de carga presentes en la N-PANI ( $-\text{CN}^+$ ). En comparación con otros sistemas (Figura 44), este material muestra una señal intensa y definida lo cual puede ser efecto de la interacción entre algunos de los extremos ácidos del entrecruzante (ácido oxálico) y las nanopartículas de PANI, generando una mayor cantidad de especies acarreadoras de carga.

El sistema descrito presenta bajas propiedades mecánicas, y a la vez no permite la obtención de una morfología definida, lo cual complica la medición de conductividad. Como prueba preliminar se utilizó un multímetro para verificar, primeramente, si existía baja resistividad, no siendo posible registrar respuesta por parte del multímetro. Lo que fue indicativo de que la resistividad es muy alta.

Con el fin de solucionar el problema de las pobres propiedades mecánicas y de la morfología que presenta el sistema anteriormente descrito, se generaron composites PDMS/N-PANI utilizando el sistema 5, el cual está reforzado con PDMS-OH. Es importante destacar que en este caso la carga que es capaz de soportar la matriz aumenta teniendo un límite de hasta 15%. Si se incrementaba, el material tardaba más en entrecruzar e inclusive la matriz ya no entrecruzaba a un 20% de carga.

A continuación, se muestran los espectros Raman para los composites PDMS/PANI obtenidos utilizando como matriz el sistema 5 del que se obtuvieron dos sistemas, conteniendo 0.4% y un 15% de N-PANI (Figura 59).



**Figura 59. Espectro Raman del compuesto sintetizado utilizando la matriz del sistema 5, con carga de 0.4% (a.) y 15% (b.)**

En la figura anterior (Figura 59) es posible observar los espectros obtenidos para dos sistemas composites generados con diferentes cantidades de N-PANI; conforme se aumentó la concentración de nanopartículas dentro de la matriz elastomérica, la sección

que va desde 1800 hasta 1000  $\text{cm}^{-1}$  mostró algunos cambios. En general, fue posible observar la disminución de algunas señales asociadas con el ácido dicarboxílico, mientras que otras señales como las que corresponden a la PANI aumentaron. La señal observada a 1378  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al enlace  $-\text{CN}^+$ ; al comparar los espectros entre este sistema y el generado en la figura 58, se observó que hay un cambio radical en la intensidad de la señal relacionada con las especies acarreadoras, lo cual puede estar correlacionado con el aumento en la cantidad de cadenas de PDMS en la matriz elastomérica.

Con respecto a la fluorescencia que presentan los elastómeros basados en el sistema 5, esta se ve aniquilada por efecto de la PANI, ya que está tiende a absorber fuertemente la radiación-UV; se realizó una prueba preliminar para determinar la resistividad del material utilizando un multímetro, observándose una respuesta nula, lo que significa que el material posee un valor muy alto de resistividad.

#### **4.5.4 ¿Por qué la PANI no presenta conductividad en el material compuesto que posee como matriz elastomérica cadenas de PDMS?**

La intención de obtener materiales en base al PDMS capaces de conducir la corriente eléctrica ha sido uno de los grandes desafíos impuestos, debido a las altas propiedades aislantes que éste presenta; este interés está justificado debido a las buenas e interesantes propiedades mecánicas, de resistencia y flexibilidad que poseen los elastómeros basados en el PDMS.

En este proyecto se decidió utilizar nanopartículas de PANI con el fin de generar conductividad eléctrica dentro de la matriz elastomérica de PDMS. Si bien el efecto no fue generado, existen varios factores que pueden contribuir a una baja o nula conductividad de la PANI. A continuación, se procede a describir dichos fenómenos.

El dopado es uno de los factores clave en la capacidad de conducción en los polímeros conductores, ya que es el proceso mediante el cual se generan los acarreadores de carga dentro de la cadena polimérica (polarones y bipolarones), por ello un dopado deficiente del polímero puede verse traducido en una considerable disminución de la conductividad eléctrica. En el caso de la PANI, fue fácil darse cuenta si existe un dopado deficiente dentro de la estructura, para ello fue utilizada la espectroscopía Raman y la técnica de UV-Vis. En los espectros de Raman de la PANI utilizada, se han observado señales correspondientes a los acarreadores de carga, las cuales aparecen desde 1320

hasta  $1390\text{ cm}^{-1}$ . Por otro lado, en la región en UV-Vis fue posible observar una banda muy intensa que comienza a los 600 nm y se extiende hasta 900 nm, correspondiendo a la formación de los grupos acarreadores de carga. Debido a las evidencias espectroscópicas anteriores el factor relacionado con el dopado fue descartado.

Otro factor por considerar es la formación de defectos en la cadena principal. Lo anterior, puede ser efecto de un deficiente control de la temperatura durante el proceso de síntesis del polímero conductor. A la vez, la formación de PANI de alto peso molecular no solo afecta la solubilidad del polímero, sino que también puede aumentar la probabilidad de encontrar defectos estructurales dentro de la cadena. Este tipo de defectos es posible identificarlos utilizando espectroscopía IR/ATR y Raman; por lo que concierne al polímero conductor sintetizado (Capítulo III), no se presentaron indicios de defectos en la cadena de la PANI; así mismo, al tener una morfología definida el peso molecular no representó un factor.

El último factor, de gran relevancia, por considerar es la conformación que presenta la cadena de la PANI dentro de la matriz elastomérica de PDMS. Los polímeros conductores tal como la PANI muestran una fuerte relación entre su estructura electrónica y sus características geométricas tales como la conformación de la cadena polimérica, por lo que la conformación de las cadenas de PANI también tiene un efecto importante en su conductividad<sup>22</sup>. Cuando la PANI es dopada, además de la generación de los acarreadores de carga, existe un cambio en la conformación, ya que cuando se encuentra en la forma base adopta una conformación tipo ovillo que al ser dopada se extiende debido a la formación de cargas positivas dentro de las cadenas de la PANI<sup>23</sup>. La conformación de cadena extendida que adopta la PANI es en extremo benéfica para la deslocalización de los electrones a lo largo de la cadena y por lo tanto se manifiesta en un aumento de la conductividad<sup>24</sup>. Por lo tanto, es probable que exista un cambio en la conformación de las cadenas de la PANI, debido al ambiente no polar que existe dentro de la matriz de PDMS, propiciando un retorno a una conformación del tipo ovillo, conformación en la cual la conductividad decrece, y siendo probablemente la razón del por qué la PANI no es capaz de conducir dentro de la matriz elastomérica de PDMS; esto se ve reflejado en los espectros Raman, en donde el espectro de la PANI no muestra señales muy intensas que corresponden al acarreador de carga.

En adición, los elastómeros de cadenas de PDMS tienen altas propiedades aislantes. Estos no son conductores debido a su naturaleza química y mantienen su fuerza dieléctrica inclusive a temperaturas extremas (altas o bajas) que otros materiales no pueden soportar. La muy baja permitividad dieléctrica de las metilsiliconas (2.4 – 2.75),

así como su alta fuerza dieléctrica (13.7 – 15.8 kV/mm) y su volumen de resistividad (cerca de  $1 \times 10^{15} \Omega \text{ cm}$  a 20 °C) hacen que estos materiales sean excelentes aislantes<sup>25,26</sup>.

Si bien, en este trabajo de investigación no se logró generar un efecto conductor en el material compuesto, se establecen las bases para la generación de nuevos sistemas basados en el PDMS y la PANI, ya que se lograron obtener sistemas con propiedades poco conocidas y convencionales, que esencialmente fueron las contribuciones al conocimiento de estos materiales.

#### 4.6 Conclusiones

En este capítulo se desarrollaron varias matrices elastoméricas basadas en el PDMS-OH las cuales fueron utilizadas en la formación del compuesto PDMS/N-PANI. Dichos sistemas elastoméricos fueron diseñados con el fin de variar la polaridad del sistema obteniendo una mejor compatibilización e integración entre la matriz y la carga. Los objetivos fueron parcialmente cumplidos, ya que la carga (N-PANI) mejoró su interacción con la matriz conforme se aumentaba la presencia de grupos polares dentro de la matriz. En adición, se comprobó que en un sistema altamente polar (sistema 3), el cual se basa en una microemulsión, la PANI rompe dicho sistema y se integra en su totalidad con la parte polar, por lo que debe existir un equilibrio en el sistema.

En adición, se desarrollaron sistemas elastoméricos basados en entrecruzamientos físicos y redes interpenetradas (mayores estudios son necesarios para su comprobación), los cuales tienen la interesante propiedad de fluorescencia, lo cual es poco convencional y probablemente sea el primer reporte de fluorescencia en elastómeros de siloxanos generados por entrecruzamientos físicos. El compuesto generado a partir de este sistema requiere mayores estudios ya que presentaba potenciales propiedades para ser considerado un material inteligente.

Los compuestos aquí generados fueron evaluados con el fin de verificar si poseían propiedades conductoras, pero desafortunadamente ninguno presentó dicho comportamiento, lo cual es efecto de cambios conformacionales de la PANI ocasionados por la matriz de PDMS, lo cual no permite que exista una deslocalización adecuada de la carga, en adición a las excelentes propiedades aislantes que presenta el PDMS, son factores que no permiten que exista conductividad eficiente dentro del sistema, inclusive en los ejemplos altamente polares.

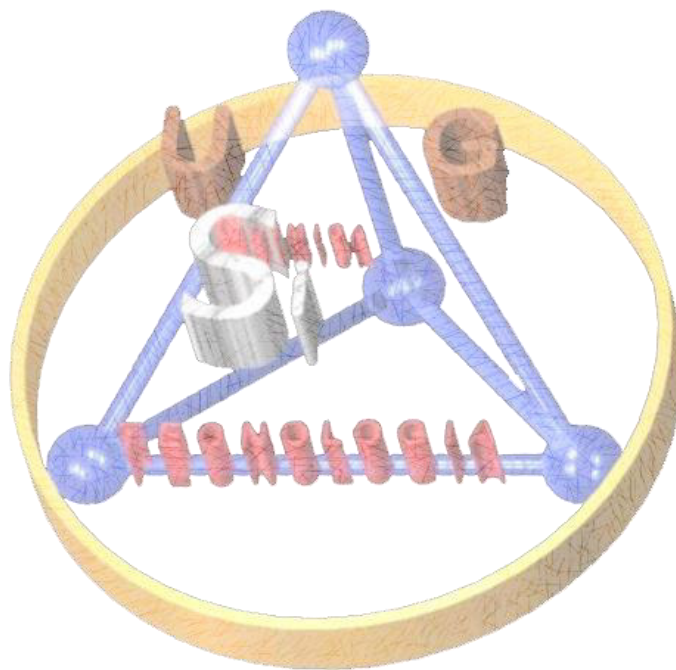


#### 4.7 Referencias

- (1) Murugesan, S.; Sur, G. S.; Beaucage, G.; Mark, J. E. *Silicon Chem.* **2005**, 2 (5–6), 217–221.
- (2) Hiamtup, P.; Sirivat, A.; Jamieson, A. M. *Mater. Sci. Eng. C* **2008**, 28 (7), 1044–1051.
- (3) Del Castillo-Castro, T.; Castillo-Ortega, M. M.; Encinas, J. C.; Herrera Franco, P. J.; Carrillo-Escalante, H. J. *J. Mater. Sci.* **2012**, 47 (4), 1794–1802.
- (4) Leyva Egurrola, S.; del Castillo Castro, T.; Castillo Ortega, M. M.; Encinas, J. C.; Herrera Franco, P. J.; Bonilla Cruz, J.; Lara Ceniceros, T. E. *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, 134 (18), 1–9.
- (5) Melendez-Zamudio, M.; Villegas, A. Síntesis y Caracterización de un Composito Polidimetilsiloxano + Polianilina (PDMS + PANI): Estudio de sus Propiedades Reológicas y Conductoras, Universidad de Guanajuato, 2013.
- (6) Remya Devi, P. S.; Bhatt, H.; Deo, M. N.; Verma, R.; Reddy, A. V. R. *Radiat. Phys. Chem.* **2014**, 96, 75–80.
- (7) de Azevedo, W. M.; da Costa Lima, A. P.; de Araujo, E. S. *Radiat. Prot. Dosimetry* **1999**, 84 (1), 77–82.
- (8) Yao, Q.; Liu, L.; Li, C. *Polym. Bull.* **1993**, 31 (5), 601–605.
- (9) Jang, J.; Ha, J.; Kim, S. *Macromol. Res.* **2007**, 15 (2), 154–159.
- (10) Smith, A. L. In *Analysis of Silicones*; John Wiley & Sons, Inc.: USA, 1974; pp 257–262.
- (11) Liu, B.; Fu, J. *J. Micromechanics Microengineering* **2015**, 25 (6), 065006.
- (12) Tezuka, T.; Tadanaga, K.; Hayashi, A.; Tatsumisago, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (51), 16470–16471.
- (13) Brook, M. a; Whinton, M.; Gonzaga, F.; Li, N. *Chem. Commun. (Camb)*. **2011**, 47, 8874–8876.
- (14) Fisher, J. P.; Dean, D.; Engel, P. S.; Mikos, A. G. *Annu. Rev. Mater. Res.* **2001**, 31 (1), 171–181.
- (15) Zhang, B.; Zhang, P.; Zhang, H.; Yan, C.; Zheng, Z.; Wu, B.; Yu, Y. *Macromol.*

- Rapid Commun.* **2017**, *38* (15), 1700110.
- (16) Zhong, D.-C.; Liao, L.-Q.; Wang, K.-J.; Liu, H.-J.; Luo, X.-Z. *Soft Matter* **2015**, *11* (32), 6386–6392.
- (17) Rocha-García, D.; Guerra-Contreras, A.; Reyes-Hernández, J.; Palestino, G. *Eur. Polym. J.* **2017**, *89* (February), 42–56.
- (18) Goswami, K.; Skov, A. L.; Daugaard, A. E. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20* (30), 9230–9233.
- (19) Vaidhyanathan, R.; Natarajan, S.; Rao, C. N. R. *J. Mol. Struct.* **2002**, *608* (2–3), 123–133.
- (20) Hibben, J. H. *J. Chem. Phys.* **1935**, *3* (11), 675–679.
- (21) Demchenko, A. P. In *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Springer US: Boston, MA, 2006; pp 1–26.
- (22) Ghasemi-Mobarakeh, L.; Prabhakaran, M. P.; Morshed, M.; Nasr-Esfahani, M. H.; Ramakrishna, S. *Tissue Eng. Part A* **2009**, *15* (11), 3605–3619.
- (23) Balint, R.; Cassidy, N. J.; Cartmell, S. H. *Acta Biomater.* **2014**, *10* (6), 2341–2353.
- (24) Kulszewicz-Bajer, I.; Wielgus, I.; Proń, A.; Rannou, P. *Macromolecules* **1997**, *30* (23), 7091–7095.
- (25) Jaeger, R.; Gleria, M. *Inorganic Polymers*, First Ed.; Nova Science Publisher, Inc.: New York, USA, 2007.
- (26) Clarson, S. J.; Semlyen, J. A. *Siloxane Polymers*, First Ed.; Prentice Hall: USA, 1993.

# CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS DEL TRABAJO DOCTORAL



## CONCLUSIONES GENERALES

Las principales contribuciones de este trabajo se resumen a continuación:

1. Se obtuvieron sistemas elastoméricos utilizando radiólisis- $\gamma$  de alta dosis, partiendo de cadenas de PDMS con un peso molecular inicial de 35 kDa. Se realizó la caracterización estructural de los nuevos materiales obtenidos y se determinaron sus propiedades mecánicas observándose que existe una correlación muy importante entre la estructura generada debido a la irradiación- $\gamma$  (entrecruzamiento tipo-Y y entrecruzamiento tipo-H) con las propiedades mecánicas, lo cual permite catalogarlos como materiales con cambio de forma (SCM por sus siglas en inglés). Este interesante comportamiento se explica por un aumento en el módulo de almacenamiento generado por un cambio en la conformación local de la cadena siloxano cuando los materiales son expuestos a altas temperaturas. Los sistemas elastoméricos sintetizados, fueron considerados en un principio como potenciales matrices para conformar el composito PDMS/PANI. Tomando en cuenta los resultados obtenidos, es importante puntualizar las ventajas que representa el método de síntesis de materiales elastoméricos en base a silicio utilizando irradiación- $\gamma$  ya que es una excelente alternativa en función de las condiciones de síntesis empleadas al no utilizar ni catalizadores ni disolventes como es el caso de los métodos tradicionales.
2. Se sintetizaron nanopartículas de PANI con tamaño promedio de 4.5 nm y con morfología esférica mediante el método de microemulsión utilizando como dopantes el HCl, HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. El sistema estudiado, dopado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, presentó la estructura y comportamiento común de la PANI granular, al contar con una alta conductividad eléctrica demostrado con el método de Van der Pauw, así como una buena dispersión en medios no polares, por lo que se consideraron como carga para el composito. Así mismo, la elección del sistema dopado con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, responde a la necesidad de generar un sistema capaz de presentar interacciones de tipo físico y que permitan una mejor relación entre la matriz y la carga en el composito.
3. Se propusieron dos métodos para la obtención del composito PDMS/PANI. El primero basado en la radiólisis- $\gamma$ , fue de gran interés, pero debido a la gran cantidad de variables a controlar durante el proceso de síntesis, se optó como

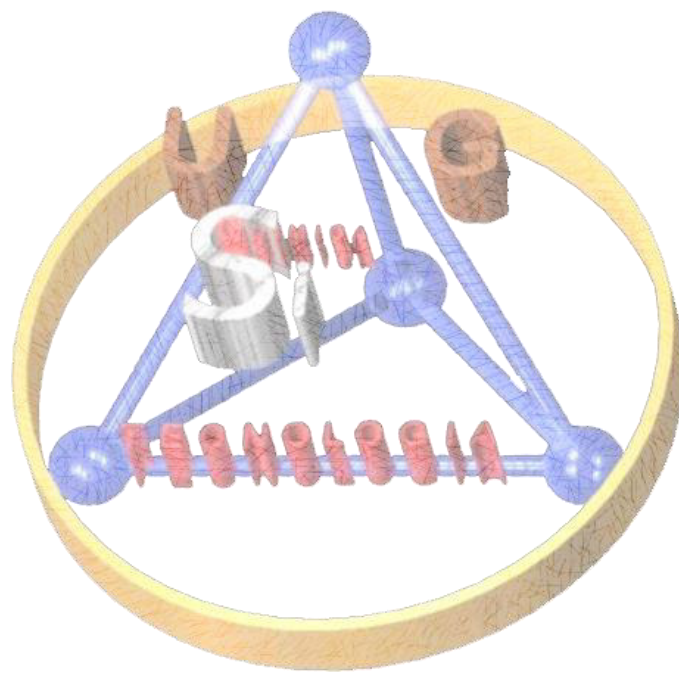
segundo método el de utilizar vías químicas. Debido a lo anterior, se generaron matrices elastoméricas basadas en cadenas de PDMS, con diferente polaridad con el fin de que existiera una mejor interacción de la PANI con la matriz de cadenas de PDMS. A pesar de que el material no presentó conductividad, ello atribuido al comportamiento conformacional de las cadenas de la PANI dentro del elastómero de cadenas de PDMS, las matrices generadas cuentan con propiedades muy interesantes por si solas, como lo es la emisión de fluorescencia. Así mismo, a partir de las rutas químicas que se diseñaron, fue posible obtener sistemas en los que se demostró que existe interacción entre la carga y la matriz, lo cual es consecuencia de haber logrado la compatibilización.

4. La ausencia de conductividad en el composito está relacionada a una modificación en la conformación de la PANI, en la cual la cadena del polímero conductor que se encuentra en forma extendida por efecto del dopaje, al ser embebida en el elastómero de PDMS regresa a una forma de ovillo a pesar del dopaje, debido al carácter apolar que presentan las cadenas de PDMS, lo cual dificulta el correcto transporte de electrones a través del polímero conductor, nulificando cualquier posible efecto conductor generado por la PANI. Es importante recordar que para que exista conducción en la cadena de un polímero conductor la conformación que éste adopte será crucial para generar dicho efecto.

## PERSPECTIVAS

1. El presente trabajo de investigación permitió generar sistemas de gran interés y sirve como parteaguas para que en un futuro se puedan generar compositos elastoméricos basados en cadenas de PDMS, considerando otros polímeros conductores como cargas, empleando diferentes rutas de síntesis, lo cual puede dar lugar a la obtención de nuevos sistemas de alta tecnología con interesantes propiedades considerando las grandes posibilidades que siguen ofreciendo los sistemas poliméricos basados en el silicio.
2. Con el fin de solventar el problema conformacional de la PANI dentro del elastómero de cadenas de PDMS, se propone la síntesis de dopantes ácidos que contengan átomos de silicio y que sean capaces de interactuar con la forma básica de la PANI, con la intención de imitar el ambiente químico de la matriz de PDMS. Como estrategia para la síntesis, se propone el uso de la reacción de Piers-Rubinsztajn que debido a su versatilidad se podría emplear para la obtención de la familia de dopantes.
3. El sistema composito PDMS/PANI es de gran interés debido a las propiedades de biocompatibilidad que presentan los dos polímeros. Debido a ello, puede ser posible generar biosensores que presenten buenas propiedades mecánicas, alta flexibilidad y conductividad eléctrica, siendo ésta última la que podría ser la respuesta que potencialmente se podría cuantificar en el biosensor.

# ANEXOS



## ANEXO A

### ESTUDIO DEL CAMBIO DEL PESO MOLECULAR EN MUESTRAS DE PDMS IRRADIADAS CON BAJAS DOSIS DE RADIACIÓN- $\gamma$

La radiólisis del PDMS se llevó a cabo con irradiación- $\gamma$  a diferentes dosis, las cuales fueron divididas en dosis bajas y en dosis altas. La determinación de la dosis a utilizar fue en base a la literatura disponible consultada sobre el tema.

Es importante señalar, que en la mayoría de la bibliografía consultada, solo se muestra un interés en llegar a lo que llaman una gelación incipiente, es decir, a un grado reducido de entrecruzamiento, en el cual muchas de las moléculas iniciales se unen en pares o tripletes, obteniéndose así un fluido más viscoso pero que aún es soluble por lo que prácticamente todas las macromoléculas siguen teniendo un tamaño finito aunque muchas de ellas, estén ramificadas, lo cual para el caso de este estudio no es de total utilidad, ya que el interés va en el sentido de generar un gel con mayor grado de entrecruzamiento, es decir, que deje de comportarse como un fluido y comience a hacerlo más como una goma<sup>1</sup>.

Para poder determinar cuál era la dosis a la que iniciaba la gelación incipiente del PDMS, se obtuvo el siguiente modelo matemático, a partir de datos obtenidos de la Tabla 1A, obteniendo en primer término una gráfica de  $R_g$  Vs  $\ln M_w$ , de la que se derivó la siguiente ecuación (1A):

#### Ecuación 1A 1

$$R_g = -0.1391 (\text{Log } M_w) + 0.735$$

#### Ecuación 1A 2

$$R_g = -0.1391 (\text{Log } 35\ 000) + 0.735 = 0.10$$

A través de esta ecuación se calculó, que es necesario utilizar una dosis mínima de radiación ( $R_g$ ) de 0.10. El problema de este resultado obtenido es que las unidades están referenciadas a la fuente de irradiación gamma utilizada por los autores del estudio consultado.

Con el fin de solventar el problema, se buscó una forma alternativa de obtener la dosis mínima a partir de los datos reportados, lo cual se logró con el siguiente modelo (2A):



## Ecuación 2A 1

$$R_g = -8.2822 (\text{Log } M_w) + 43.621$$

Viscosidad Intrínseca (cS)	Peso Molecular Promedio Pesado ( $M_w$ )	Grado de Polimerización (n)	Dosis mínima de radiación para formación del gel ( $R_g$ )	$R_g n$	$100/R_g n$
100,000	106,000	1,430	.037	53	1.9
30,000	80,000	1,080	.051	55	1.8
12,500	62,000	840	.07	59	1.7
2,000	35,000	472	.10	47	2.1
1,000	26,400	360	.12	43	2.3

## Ecuación 2A 2

$$R_g = -8.2822 (\text{Log } 35\,000) + 43.621 = 5.99 \text{ Mrad} = 59.9$$

Tabla 1A. Datos Utilizados para la Obtención del Modelo Matemático<sup>1</sup>

El resultado obtenido es poco confiable debido a la naturaleza de los datos del cual se obtuvo el modelo<sup>1</sup>, pero permite contar con un valor aproximado de la dosis necesaria para la gelación incipiente, que es de 59.9 kGy.

Los valores del peso molecular promedio pesado ( $M_w$ ) de las muestras irradiadas a dosis bajas fueron obtenidos mediante cromatografía de permeación en gel (GPC por sus siglas en inglés) utilizando una serie de estándares de PDMS. El análisis referido fue posible llevarlo a cabo debido a que las muestras aún pueden ser disueltas en tolueno. GPC es una técnica que se basa en el principio de exclusión por tamaños hidrodinámico<sup>2</sup>, que consiste en hacer pasar la muestra de polímero, disuelta en un buen disolvente (fase móvil), a través de una columna cromatográfica con diferente tamaño de poro. Las cadenas poliméricas grandes eluyen primero a través de los poros grandes observándose un volumen de elución más bajo, mientras que las cadenas poliméricas más pequeñas tendrán una interacción más fuerte con los poros y como consecuencia los volúmenes de elución serán más alto.

Para realizar el estudio se utilizó un equipo de GPC/LS acoplado con los siguientes componentes: un dispersor de luz estática a multiángulo de Wyatt Technology ( $k=632.8$

nm), un detector de índice de refracción (IR) Waters-2410, y una bomba Varian 9012Q. La velocidad de flujo utilizada fue de 1 mL/min. Cabe mencionar, que para el análisis por GPC solo se empleó el detector de IR puesto que el de LS no fue necesario. Para la preparación de las muestras ( $c = 6 \times 10^{-3}$  g/mL), se utilizó tolueno filtrado utilizando filtros con tamaño de poro de 0.20  $\mu\text{m}$ . Posterior a esto, las muestras se pusieron en agitación para solubilizar el polímero en el disolvente. Posteriormente, las muestras se filtran con un filtro de tamaño de poro de 0.45  $\mu\text{m}$  para eliminar impurezas presentes en la disolución. La cantidad de muestra inyectada por corrida al equipo de GPC fue de 30  $\mu\text{L}$ .

Los resultados obtenidos de la caracterización fueron los siguientes (Tabla 2A):

Dosis (kGy)	Volumen Máximo de Elución (mL)	*Peso Molecular Promedio Pesado Calculado ( $\overline{M}_w$ )(Da)
0	5.302	38 307
25	5.163	84 452
50	5.116	110 332
75	5.000	213 414
100	4.977	250 255

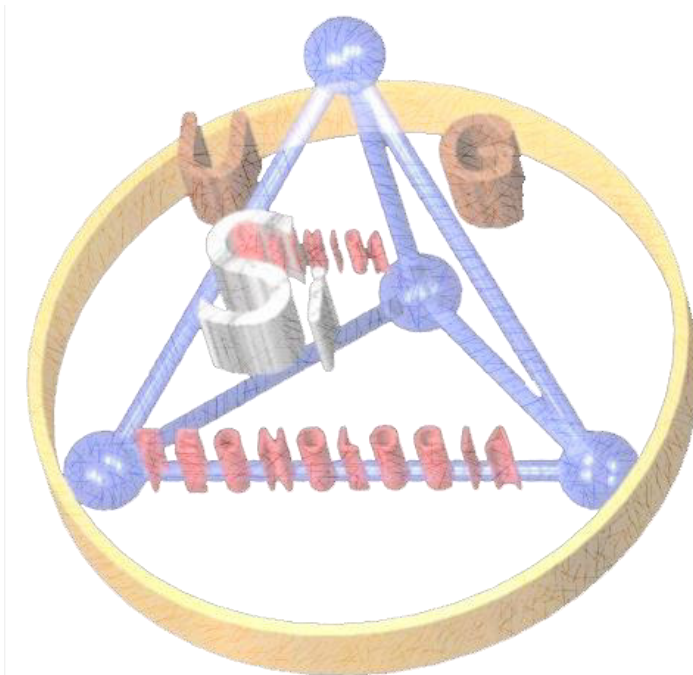
\*Los  $\overline{M}_w$  fueron obtenidos a través de una curva de calibración obtenida por GPC de estándares de PDMS disueltos en tolueno.

De la tabla anterior, es posible observar un aumento en el peso molecular conforme se aumenta la radiación- $\gamma$  a la que es expuesta la muestra. Dichos sistemas aún son fluidos, pero la viscosidad aumenta considerablemente; lo anterior, debido a la formación de ramificaciones o principios de entrecruzamiento.

## Referencias

- (1) Charlesby, A. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1955**, 230, 120–135.
- (2) Sperling, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*, Fourth Ed.; John Wiley & Sons, Inc.: USA, 2005.

**MATERIAL COMPLEMENTARIO**  
**PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS Y PUBLICACIONES**



## MATERIAL COMPLEMENTARIO

### Participación en congresos

Los resultados del presente trabajo de tesis fueron presentados en los siguientes congresos:

- ❖ 49th Silicon Symposium. CSC 2018, Edmonton, Alberta, Canadá. Mayo 2018. **M. Meléndez-Zamudio**, A. Villegas & J. Cervantes. "Synthesis and Characterization of Polydimethylsiloxane/Polyaniline (PDMS/PANI) Composite". Presentación en Póster.
- ❖ 4to. Encuentro Anual de Estudiantes: Innovación e Investigación en la DCNE. Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Guanajuato, México. Octubre 2017. **Miguel Meléndez Zamudio**, Antonio Villegas, Amir González-Calderón, Rodrigo Meléndrez, Miguel Meléndez-Lira y Jorge Cervantes. "Estudio Estructural y Mecánico de una Matriz Elastomérica de Polidimetilsiloxano (PDMS) Obtenida Mediante Radiólisis Gamma de Alta Dosis". Presentación en Póster.
- ❖ 48th Silicon Symposium. Temple University, Philadelphia, Pennsylvania, USA. Junio 2017. **M. Meléndez-Zamudio**, A. Villegas, J.A. González-Calderón, R. Meléndrez, M. Meléndez-Lira y J. Cervantes. "Study of a Polydimethylsiloxane (PDMS) Elastomer Generated by  $\gamma$  Irradiation: Correlation Between Properties (Thermal and Mechanical) and Structure (Crosslink Density Value)". Presentación Oral.
- ❖ 3er. Encuentro Anual de Estudiantes: Innovación e Investigación en la DCNE. Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Guanajuato, México. Octubre 2016. **Miguel Meléndez-Zamudio**, Antonio Villegas, Amir González-Calderón, Rodrigo Meléndrez y Jorge Cervantes. "Estudio Mecánico de una Matriz Elastomérica de Polidimetilsiloxano (PDMS) Obtenida Mediante Radiólisis Gamma de Alta Dosis". Presentación Oral.
- ❖ 47th Silicon Symposium. Portland State University, Portland, Oregon, USA. Junio 2016. **Miguel Meléndez-Zamudio**, Antonio Villegas, Amir González-Calderón, Rodrigo Meléndrez y Jorge Cervantes. "CHARACTERIZATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF A POLYDIMETHYLSILOXANE ELASTOMERIC MATRIX OBTAINED BY HIGH DOSE GAMMA RADIOLYSIS". Presentación Oral.
- ❖ 46th Silicon Symposium. University of California, Davis, California, USA. Junio 2015. **Miguel Meléndez-Zamudio**, Antonio Villegas, Rodrigo Meléndrez y Jorge Cervantes. "A Polydimethylsiloxane/Polyaniline Composite: Study of the

Elastomeric Matrix Obtained by Gamma Radiolysis and a Common Chemical Route”. Presentación Oral corta (Si-Slam) y en Póster.

- ❖ XII Encuentro Participación de la Mujer en la Ciencia. Centro de Investigaciones en Óptica, León, Guanajuato, México. Mayo 2015. **Meléndez Zamudio Miguel Ángel**, Villegas Gasca José Antonio, Meléndrez Amavizca Rodrigo y Cervantes Jauregui Jorge. “Polisiloxanos: Materiales para aplicaciones de alta tecnología”. Presentación en Póster.
- ❖ 1er. Encuentro Anual de Estudiantes: Innovación e Investigación en la DCNE. Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Guanajuato, México. Octubre 2014. **Meléndez Zamudio, M.A.**; Villegas Gasca, J.A.; Cervantes Jauregui, J. “Estudio de la Correlación entre las Propiedades del Polidimetilsiloxano y la Polianilina en un Composito (PDMS + PANI)”. Presentación en Póster.

## Publicaciones

Los resultados de este trabajo de tesis generaron las siguientes publicaciones:

- ❖ M. Meléndez-Zamudio, A. Villegas, J.A. González-Calderón, R. Meléndrez, M. Meléndez-Lira, J. Cervantes. **Study of a Polydimethylsiloxane (PDMS) Elastomer Generated by  $\gamma$  Irradiation: Correlation Between Properties (Thermal and Mechanical) and Structure (Crosslink Density Value).** *The Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. Meléndez-Zamudio, M.; Villegas, A.; González-Calderón, J. A.; Meléndrez, R.; Meléndez-Lira, M.; Cervantes, J. J. *Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **2017**, 27 (3), 622–632.

# Study of a Polydimethylsiloxane (PDMS) Elastomer Generated by $\gamma$ Irradiation: Correlation Between Properties (Thermal and Mechanical) and Structure (Crosslink Density Value)

M. Meléndez-Zamudio<sup>1</sup> · A. Villegas<sup>1</sup> · J. A. González-Calderón<sup>1</sup> · R. Meléndrez<sup>2</sup> · M. Meléndez-Lira<sup>3</sup> · J. Cervantes<sup>1</sup>

Received: 29 September 2016 / Accepted: 11 January 2017  
© Springer Science+Business Media New York 2017

**Abstract** The present study investigates the structural modification of polydimethylsiloxane (PDMS) with a molecular weight of 35 kDa, using varying high doses of gamma irradiation. Elastomeric structures with different crosslinked density values were obtained as a function of the gamma irradiation dose (250, 300, 350 and 400 kGy). The structural characterization of the obtained elastomers was performed by employing Fourier Transform Infrared, <sup>29</sup>Si Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance and X-Ray Diffraction (FTIR, <sup>29</sup>Si MAS NMR and XRD), showing integration with the polymer chains by siloxane crosslinks (Type-Y) and methylene crosslinks (Type-H). The mechanical and thermal characterizations were carried out by employing dynamical-mechanical analysis (DMA) and modulated differential scanning calorimetry (MDSC). The results showed an important correlation between the thermo-mechanical behavior and the irradiation dose. The thermal stability, analyzed by a thermo-gravimetric analysis (TGA), exhibited interesting behavior that suggested

a direct correlation between the decomposition temperature and the structure generated by the gamma irradiation. These results suggest that the obtained elastomers could potentially be considered shape changing materials (SCM).

**Keywords** Polydimethylsiloxane · Gamma radiation · Elastomer · Crosslinking density

## 1 Introduction

It is currently common to find polysiloxanes, which may be the most important and technologically developed class of inorganic polymers, in daily applications. Polysiloxanes are found in diverse applications from simple coatings to intelligent materials (materials that have the ability to modify and recover their original shape due to an external stimulus, such as heat, electrical current or irradiation [1]).

Polydimethylsiloxane (PDMS) is a major member of the family of polysiloxanes. PDMS has a back bond integrated by concatenated and alternating atoms of silicon and oxygen, with methyl groups as side groups on silicon. Despite being one of the best-studied systems, this polymer continues to enjoy great development and commercial success because of its unique properties, which are not easily imitated by organic homologues [2]. Several of these properties come from the peculiarities of the siloxane bond, which exhibits a Si–O bond length of 1.64 Å, a Si–O–Si bond angle of approximately 143°, and an O–Si–O bond angle of 110°. These parameters have a great impact on the reactivity and physicochemical properties of the polysiloxane [2]. Because of its structural properties, PDMS can be easily transformed into tridimensional networks using crosslinking reactions, either by conventional chemical methods or the

---

J. A. González-Calderón—Postdoctoral position, Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, Guanajuato, Gto., México.  
M. Meléndez-Lira—Sabbatical leave, Departamento de Física, Cinvestav-IPN, Ciudad de México, México.

---

✉ M. Meléndez-Zamudio  
ma.melendezzamudio@ugto.mx

<sup>1</sup> División de Ciencias Naturales y Exactas, Departamento de Química, Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, Guanajuato, Gto., México

<sup>2</sup> Departamento de Física, Cuerpo Académico de Física de Irradiaciones, Universidad de Sonora, Hermosillo, Son., México

<sup>3</sup> Departamento de Física y Matemáticas, Instituto de Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Ciudad Juárez, Chih., México

use of high-energy photons (radiation chemistry). High doses of irradiation are generally used to generate elastomeric structures with interesting properties such as: an extremely low vitreous transition temperature ( $T_g$ ), high thermal stability, resistance to oxidation and ionizing rays, good dielectric properties, biocompatibility and high hydrophobicity [3]. Among the synthetic routes to obtain elastomeric systems, ionizing radiation represents an interesting alternative.

Ionizing radiation is capable of altering the basic molecular structure of polymer chains and, as a consequence, the macroscopic properties [4]. The types of ionizing radiation used to achieve structural changes in polymers include electron beams and  $\gamma$  radiation generated by  $^{60}\text{Co}$  sources.  $\gamma$  Radiation, in comparison with other types of ionizing radiation, has the following advantages: high penetration and a stable temperature during the irradiation process. The product can be used immediately after irradiation, and it is relatively simple to control the irradiation process (only the dose has to be controlled), resulting in precision and reproducibility [5].  $\gamma$  Irradiation of polymeric structures causes the following two types of processes: crosslinking and degradation [6].

Crosslink and degradation are events that occur simultaneously when the PDMS sample is irradiated with gamma radiation and depends on the specific structural characteristics of the irradiated polymer, leading to the formation of a new material. In the case of PDMS, crosslink is the dominant process, as has been demonstrated by previous studies related to the estimation of the G-value (event yield of crosslinks, scissions, double bonds, etc., per 100 eV of energy [5]), the G-value for crosslink [G(X)] is higher than the G-value for scission (G(S)) for example Hill et al., obtained for crosslinking [G(X)=1.9–2.3] and for degradation [G(S)=1.20] [7, 8].

Initially, it was thought that the macromolecular crosslinks were principally constituted by structures originating from radicals generated by the rupture of the functional group, without modification of the bonds in the main chain due to irradiation. Charlesby and Miller [9, 10] suggested that the process consists of the formation of  $-\text{Si}$ - and  $-\text{CH}_2\cdot$  radicals (Fig. 2a). Afterward, Hill et al. [10], through an exhaustive study of the chemical structure using  $^{29}\text{Si}$  NMR [11], proposed the type of crosslink generated by the rupture of the functional groups. In this case, rupture of the hydrogen in the methyl group (type-H crosslink) leads to the formation of  $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{Si}-$  bonds. However, scission in the backbones gives rise to siloxane bonds (type-Y crosslinks), this type of structure being most favored in the irradiation process (Fig. 2b). It is worth mentioning that the authors do not report the presence of  $-\text{Si}-\text{Si}-$  and  $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}-$  bonds [10]. The samples of the previous reports have been  $\gamma$  irradiated under vacuum.

In general, the references related to this topic are limited to analyzing the results of an incipient gelation process, namely, when a reduced grade of crosslinking is generated and a viscous yet soluble fluid is obtained [12]. When the elastomer is obtained, it is practically impossible to solubilize due to the new structural characteristics. However, studies of the effects on irradiated polydimethylsiloxane at high doses are scarce and, in general, are limited to structural studies of the irradiated system. Hill et al. [11] irradiated samples of PDMS using doses as high as 7000 kGy, with the final purpose of studying the structural modifications generated. In the same study, a structural analysis was performed using  $^{29}\text{Si}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR, to obtain the crosslinking yields (G) of different species formed by irradiation of the PDMS chains (type-Y and type-H crosslinks).

Other studies are focused on the generation of hybrid systems. Gomes et al. [13] irradiated a PDMS-tetraethyl-orthosilicate sample with up to 450 kGy, obtaining a monolithic, transparent, and flexible material. Studies related to the characterization of physical properties have been focused exclusively on composite materials. For example, Maxwell et al. [14], exposed to  $\gamma$  radiation a composite material integrating PDMS with silica reinforcements, to doses from 30 up to 3840 kGy. However, Traeger et al. [15], characterized the mechanical properties of PDMS elastomers with silica reinforcements, noticing an increment in the storage modulus and rigidity (from 20 to 84%) as the irradiation dose was increased.

More recently, Satti et al. [16, 17], irradiated linear PDMS using low doses of  $\gamma$  radiation, from 0 to 124 kGy, under vacuum and  $\text{O}_2$ . Using a mathematical modeling, they calculated the G-value for the irradiated samples, showing that crosslink type-H are produced in high proportion [G(XH)=1.71] vs. G(XY)=1.14] under vacuum. On the other hand, under  $\text{O}_2$  the type-Y is preferred [G(XY)=1.28] vs. G(XH)=0.88], although the effect of  $\text{O}_2$  over the PDMS is not described. Labouriau et al. [18], studied the effect of oxygen in a composite system PDMS-co-PMPS/silica. In a first stage, the composite was cured using peroxides and the elastomers obtained where  $\gamma$  irradiated (12.5, 50 and 200 kGy) under  $\text{O}_2$  atmosphere. In the irradiated samples, the crosslinking density value and the thermal stability increase, while other properties like crystallinity (imparted by the methyl phenyl siloxane and the methyl vinyl siloxane monomers), melting point, swelling of solvent and rigidity decrease by effect of the  $\gamma$  radiation.

At present, the investigation of crosslinking polymers is still of great interest because important properties resulting from the correlation between crosslinking density and elastomer structure are still not understood. There are very few reports of PDMS elastomers generated by  $\gamma$  irradiation. Therefore, the principal aim of these work is to study the correlation between the properties and structure of a PDMS



elastomer obtained by ionizing  $\gamma$  radiation. For this polymer, it was found that the elastomer structures are integrated by crosslinks Type-Y and Type-H. Additionally, there is an important correlation between the properties and structures generated by irradiation with high doses. The reported results indicate that the elastomer obtained could possess properties similar to those of a shape changing material (SCM).

## 2 Experimental Section

The radiated material was hydroxy-terminated polydimethylsiloxane (PDMS-OH), purchased from Sigma-Aldrich (Toluca, Mexico), with a reported intrinsic viscosity ( $\eta$ ) in the interval of 1800–2200 cSt. The weight-averaged molecular weight ( $M_w$ ) was calculated using the following empirical equation [12, 19]:

$$\text{Log } \eta = 1 + 0.0125 M_w^{0.5} \quad (1)$$

Giving  $M_w$  of 35 kDa.

Rectangular prism molds of polyethylene (PE) were used for irradiation of the samples of PDMS-OH [20], allowing the irradiated samples to have a defined geometry, for use in subsequent tests. The irradiation process was performed in a Gammacell-220 Excel instrument from MDS Nordion, with a  $^{60}\text{Co}$  source-to-dose rate of 3.132 kGy/h. This equipment was provided by the Radiation Physics Laboratory from the University of Sonora, Hermosillo, Sonora, Mexico. The irradiation doses employed are reported in Table 1.

The crosslinking density in the irradiated samples of PDMS-OH was quantified using swelling tests [21], consisting of the extraction of non-crosslinked polymer chains of a known weight through immersion in a good solvent (toluene) over 5 days, to achieve an equilibrium between the extracted chains and the adsorbed solvent. Afterward, the crosslinking density in the gelled sample was calculated using the following Flory–Rehner [22] expression (2):

$$n^{FR} = - \frac{\ln(1 - v_2) + v_2^2 + \chi v_2}{v_0 \left( v_2^{\frac{1}{3}} - \frac{v_2}{2} \right)} \quad (2)$$

**Table 1** Irradiation doses and exposition time for the PDMS-OH samples

Sample	Doses (kGy)	Irradiation time (h)
PDMS-250	250	80
PDMS-300	300	96
PDMS-350	350	112
PDMS-400	400	144

where  $v_0$  corresponds to the molar volume of the solvent (106.54 cm<sup>3</sup>/mol for toluene),  $X$  is the Flory–Huggins parameter of interaction for the PDMS-toluene system ( $X_{PDMS-Toluene}=0.465$ ) [23], and  $v_2$  is the volume fraction of the linear polymer in the elastomer swelled and in equilibrium, which can be calculated from Eq. (3). In this equation,  $m_0$  is the mass of the original sample,  $m_1$  is the mass of the swollen sample in equilibrium,  $m_2$  corresponds to the mass of the extracted and dried sample, and  $\rho_s$  and  $\rho_p$  are the densities of the solvent ( $\rho_{Toluene}=0.865$  g/cm<sup>3</sup>) and the polymer ( $\rho_{PDMS-OH}=0.94$  g/cm<sup>3</sup>), respectively.

$$v_2 = \frac{m_0}{m_0 + \frac{(m_1 - m_2)\rho_p}{\rho_s}} \quad (3)$$

Several analytical techniques were used to determine the structural composition of the irradiated samples, namely, FTIR-ATR, XRD, and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR. Infrared spectroscopy was carried out in a Perkin-Elmer Spectrum 100 system in the ATR mode, using 21 scans. The diffractograms were obtained in a Siemens D500 equipment employing the  $K\alpha$  wavelength of Cu (1.54 Å). The samples were supported on a glass slide to rule out any spurious diffraction.  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra were acquired in a 400 MHz Bruker Avance III equipment with  $nt=4000$  and  $d1=40$  s for a total acquisition time of 23 h, using a single-pulse sequence.

Mechanical characterization of the PDMS elastomers was carried out by Dynamic Mechanical Analysis (DMA) in a Perkin-Elmer DMA 800 equipment. The tests were performed with a compression geometry, 1 Hz frequency, in the temperature range from 30 to 250 °C, and at a heating speed of 5 °C/min.

Finally, thermograms were obtained by Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC), in a TA Instruments Q2000 DSC equipment coupled to a 90 TA cooling system and an auto sampler. The heating and cooling speeds were 5 °C/min and 10 °C/min, respectively. Thermogravimetric (TGA) studies were carried out in a TA Instruments SDT Q600 equipment in a nitrogen atmosphere, with a heating speed of 10 °C/min.

## 3 Results and Discussion

### 3.1 Structural Characterization by IR, XRD, $^{29}\text{Si}$ NMR of the PDMS Samples Exposed to $\gamma$ Radiation

The irradiation dose for the exposure process was determined using the report by Gomes et al. as a reference [20]. In this report, high doses of  $\gamma$  irradiation were applied to PDMS samples with different molecular weights. The irradiated samples displayed an elastomeric morphology

after extraction from the PE containers, which was simply detected from the change in rigidity; this rigidity increases with the  $\gamma$  irradiation dose. The assumption is that such a change in the rigidity of irradiated PDMS samples is related to the crosslinking density value induced by the  $\gamma$  irradiation. Therefore, it is plausible that a higher crosslinking density value induces an increase in the elastomer rigidity. According to this observation, it becomes of great relevance to quantify the number of crosslinking points present in the polymer chains because it is expected that the elastomer properties will be strongly dependent on this value. It is worth noting that the crosslinking density value is independent of the initial molecular weight of the PDMS sample, in contrast to the irradiation dose required to start the gelation process [12]. The crosslinking density ( $n^{\text{FR}}$ ) values of the irradiated samples obtained from the Flory–Rehner equation are shown in Table 2.

As shown in Table 2,  $n^{\text{FR}}$  increases with the irradiation dose, as expected. The average molecular weight of the chain segment ( $M_c$ ) depends on the size of the active linear chain found between crosslinking points. As the irradiation dose increases,  $M_c$  decreases; elastomers with longer linear chains show the opposite behavior. Therefore, it is considered that the obtained results are consistent as follows: the PDMS sample irradiated at 250 kGy is less rigid while the one at 400 kGy is most rigid. According to the results, the properties of the PDMS elastomer matrices are intimately related to the crosslinking density. In addition, an important relationship exists with the type of species (type-Y and type-H) integrated into the elastomeric structure.

The characterization of elastomers was performed using FTIR-ATR and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR. The IR spectra of the irradiated PDMS samples displayed the same bands. For example, the PDMS sample irradiated at 250 kGy present bands at  $2963\text{ cm}^{-1}$ , corresponding to the elongation of the  $\text{Si}-\text{CH}_3$  (stretching) group; at  $1412\text{ cm}^{-1}$ , caused by the  $\text{Si}-\text{CH}_3$  group; at  $1258\text{ cm}^{-1}$ , due to  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$  (deformation). The bands at  $1079$  and  $1009\text{ cm}^{-1}$  are attributed to  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  (stretching), while those at  $860$  and  $786\text{ cm}^{-1}$  correspond to  $\text{Si}-\text{CH}_3$  (rocking) [24, 25]. The other spectra of the irradiated samples at different doses are included as supporting information.

For a more concise determination of the structure, the  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR spectra of the PDMS samples irradiated at different doses were obtained (Fig. 1). The chemical shifts [10, 25, 26] displayed are the following (Table 3):  $-12.6\text{ ppm}$ , assigned to the D structures near the crosslinking points; and  $-22.4\text{ ppm}$ , corresponding to the D group of the polymer backbone. For the structures integrated to the network, the chemical shifts at  $-29.1\text{ ppm}$  assigned to  $\text{D}^{\text{CH}_2\text{R}}$  (crosslink type-H),  $-57\text{ ppm}$  corresponding to  $\text{D}^{\text{OH}}$  units and  $-67.4\text{ ppm}$  to T structures (crosslink type-Y).

As can be seen from Fig. 1, with the increment in the gamma dose, the signals corresponding to  $\text{D}^{\text{OH}}$  and T units increase, where  $\text{D}^{\text{OH}}$  unit, as the T unit precursor, is related to the formation of type-Y crosslink. Due to the conditions of the irradiation experiment (presence of  $\text{O}_2$ ), there is an increment in  $\text{D}^{\text{OH}}$  unit [27], due to transformation of the  $-\text{CH}_2\cdot$  to  $\text{D}^{\text{OH}}$  group as has been previously discussed by St. Pierre [28].

The mechanism through which oxygen interacts with the methylene radical is described in Fig. 2. The methylene radical reacts with the peroxide radical to form the radical species (I.), which tends to rearrange to generate the aldehyde (II.). At the same time, the aldehyde is oxidized to obtain the carboxylic acid (III.), which decomposes through decarboxylation to a silanol (IV.). The formed  $\text{D}^{\text{OH}}$  unit and other radicals present are the origins of the crosslinking points in the polymer chain, generating T units. When the  $\gamma$  irradiation is done in presence of  $\text{O}_2$ , the chain scission and the  $\text{D}^{\text{OH}}$  groups contributes to the type-Y crosslink population.

Figure 2c displays the different crosslinking mechanism when the  $\gamma$  irradiation is performed under vacuum and  $\text{O}_2$ . The same figure, on the basis of the  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR study, includes the proposed crosslinking mechanism derived from this work.

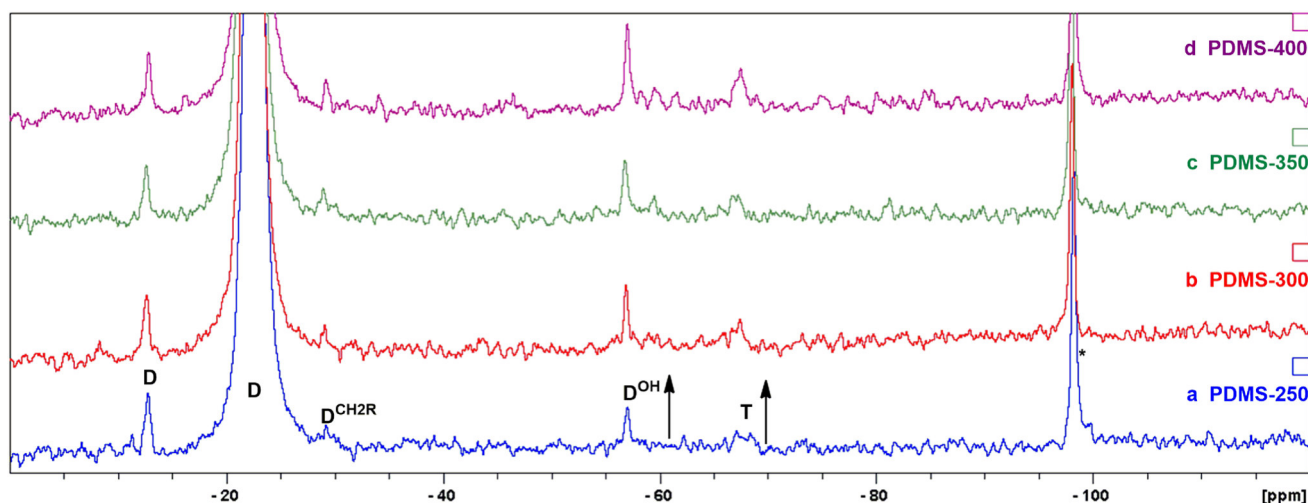
The diffractograms of the non-irradiated (PDMS-0) and irradiated samples display two halos associated with the semi-crystalline nature of the siloxane chain (Fig. 3).

In the non-irradiated sample (PDMS-0), halos are observed at  $2\theta = 11.98^\circ$  and  $21.16^\circ$ , while in the irradiated samples, the halos are displaced to  $2\theta = 13.10^\circ$  and  $23.56^\circ$ , with changes in intensity and broadness. For the first halo,

**Table 2** Irradiation doses, A,  $X_y$ ,  $n^{\text{FR}}$  of the irradiated PDMS samples

Doses (kGy)	Absorption (A) (g/g)	Crosslinking yield ( $X_y$ ) (%)	Crosslinking density <sup>a</sup> ( $n^{\text{FR}}$ ) ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )	Average molecular weight of the chain segment ( $M_c$ ) (g/mol)
250	9.7237	69.78	$2.4407 \times 10^{-5}$	38 514
300	7.5748	78.19	$3.2373 \times 10^{-5}$	29 037
350	6.2425	82.08	$4.3906 \times 10^{-5}$	21 409
400	4.7260	85.53	$7.2396 \times 10^{-5}$	12 984

<sup>a</sup>Calculated from the Flory–Rehner equation



**Fig. 1**  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR for the samples irradiated with  $\gamma$  rays (*a* PDMS-250, *b* PDMS-300, *c* PDMS-350 and *d* PDMS-400). \*Spinning sidebands

**Table 3** Identification of the chemical species as a function of the  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR chemical shift

Chemical shift (ppm)	Assigned structure	Unit
-12.6		D groups adjacent to the crosslinks
-22.4		D groups of the backbone
-29.1		$\text{D}^{\text{CH}_2\text{R}}$ groups (Type-H crosslink) <sup>a</sup>
-57.0		$\text{D}^{\text{OH}}$ groups
-67.4		T groups (Type-Y crosslink) <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Units identified by Hill et al. [10]

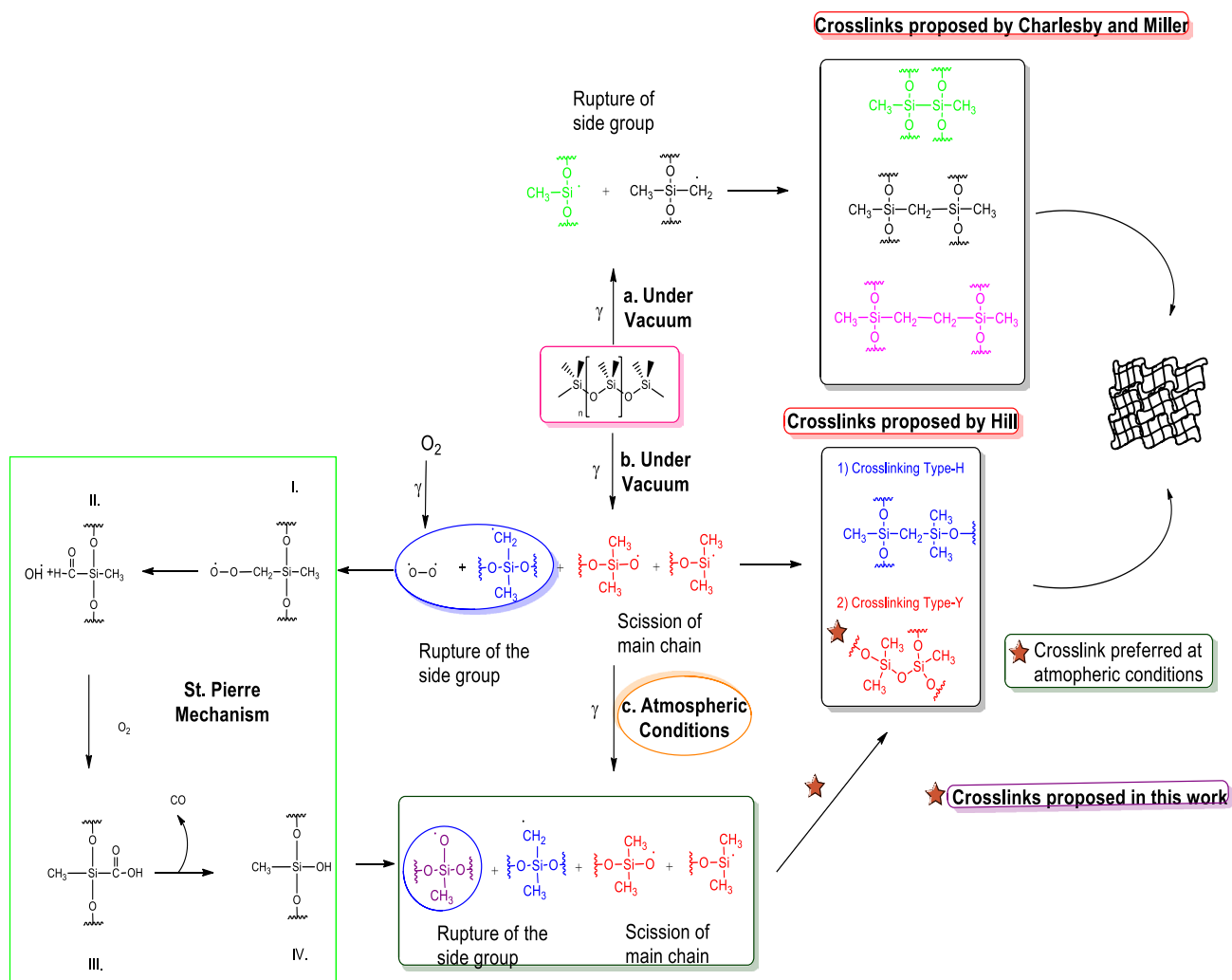
the intensity decreases while broadness, as  $n^{\text{FR}}$ , increases. For the second halo, an increment in both intensity and broadness is observed. The observed changes are related to the presence of a high crosslinking density in the elastomers. For instance, in the case of PDMS-400, the chains are

practically immobilized. As a consequence, the flexibility of the siloxane chains is lost. Such a situation restricts the alignment of the chains, leading to the formation of ordered chains and semi-crystalline domains. In accordance with this statement, the formation of highly crosslinked chains networks not only reduces the ordered chains significantly but also disturbs the stability of such micro domains [29]. In elastomeric polymers that present low crosslinking density values, the chains possess sufficient space to align and rearrange into ordered structures, which is reflected in the narrow peaks observed in the corresponding diffractogram [30].

A relevant aspect that characterizes the crosslinked polymers generated by  $\gamma$  irradiation is the random generation of crosslinking points in the polymer chain. This has an important effect on the ordered structure, and this effect is even greater when the polymer chains are crosslinked through their terminal groups [29]. The principal effect of  $\gamma$  irradiation is to cause imperfections inside the ordered region as follows: as the  $\gamma$  radiation dose increases, the original ordered micro domains in the polymer structure tend to disappear generating amorphous domains [5]. This behavior is consistent with the crosslinking density values calculated from the Flory–Rehner equation.

### 3.2 Correlation Between Properties and Structure of the Gamma-Irradiated PDMS

Structure–property correlation in the PDMS elastomers obtained from  $\gamma$  radiolysis is an aspect of central importance in this work. Such a correlation would allow an integral knowledge of the PDMS elastomer behavior in response to stimuli, such as temperature, pressure, etc. It is



**Fig. 2** Crosslinking mechanism proposed when PDMS is exposed to  $\gamma$  radiation under vacuum (a Chalesby-Miller and b Hill [11]) and under  $\text{O}_2$  (St. Pierre [28] and c this work\*)

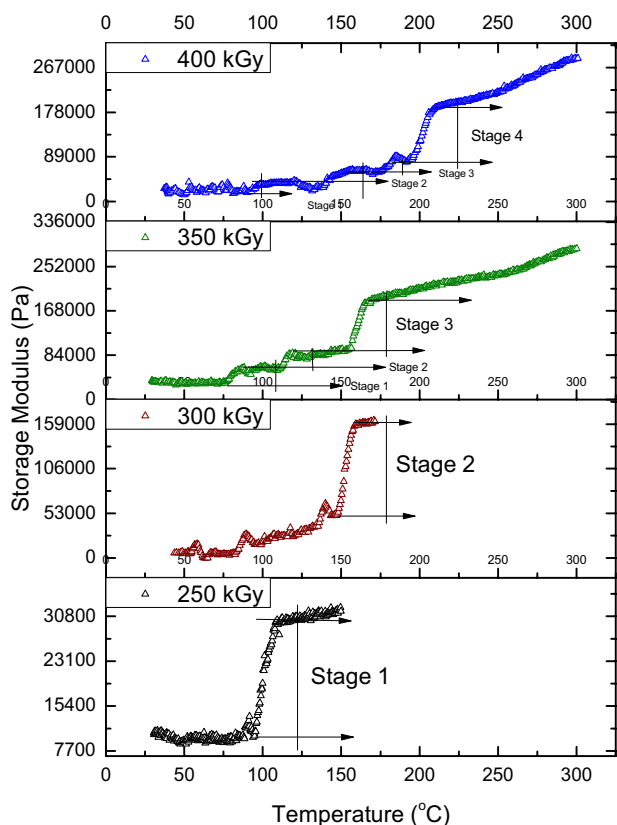
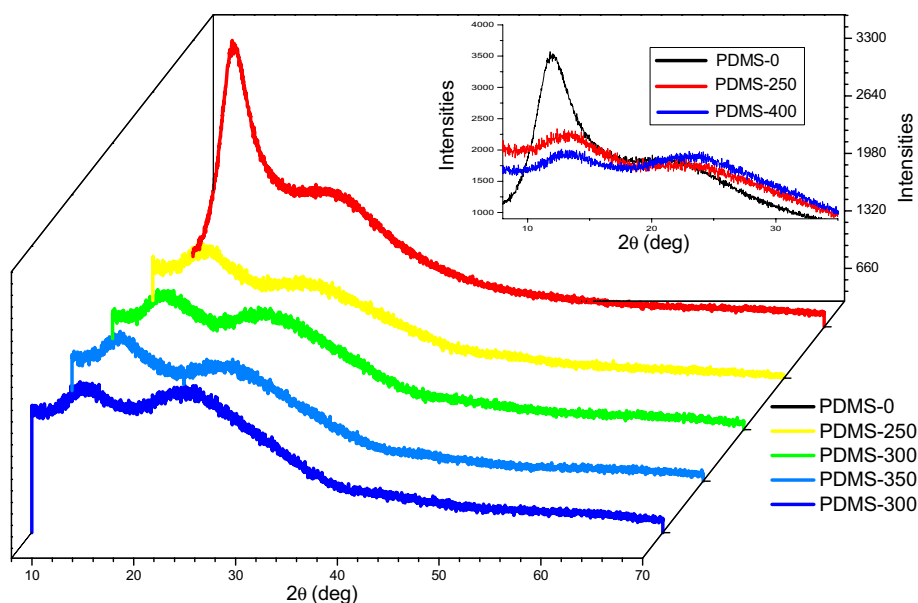
suggested that such elastomer behavior could be strongly correlated with the type of species (type-Y and type-H crosslinks).

To analyze the effects described above, Dynamic Mechanical Analysis (DMA) and Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC) studies were performed. DMA provides storage modulus (SM) graphs, measured in Pascals (Pa) (Fig. 4). These graphs display a significant increase in the SM at  $T < 100^\circ\text{C}$ . However, at  $T > 100^\circ\text{C}$ , other stages are observed, showing an increment in the SM as the irradiation dose is increased. The values of SM are shown in Table 4.

Systems with similar behavior but different from siloxane elastomers have been reported in previous studies [31–34]. In these reports, crosslinked polymeric systems that exhibit structural modifications upon heating, showing a decrease in the SM, were analyzed. The structural

modifications were attributed to an unfolding of the polymeric chains. In addition, when the polymers were cooled down, it was possible to observe an increase in the SM, accompanied by a structural reordering of the polymer chain, of a similar order to the original polymer. Surprisingly, the irradiated PDMS-OH samples at different doses display inverse behavior as follows: when heated, the materials go through different stages depending on the irradiation dose, presenting an increase in the SM as a function of the irradiation dose. For instance, the PDMS-250 sample shows a lower SM compared to the PDMS-400 sample. These modifications in the SM could be related to a change in the local conformation of the siloxane chains. This effect is the consequence of a thermoelastic effect triggered by the unfolding of the elastomer chain due to the increase in temperature [35]. A schematic proposal of the PDMS elastomer behavior is presented in Fig. 5.

**Fig. 3** Diffractograms of the irradiated samples (PDMS-250, PDMS-300, PDMS-350, PDMS-400) and the non-irradiated sample (PDMS-0). The variation in width of the halos is shown in the inset



**Fig. 4** Incremental effect in SM (Pa) as function of temperature and  $\gamma$  irradiation dose

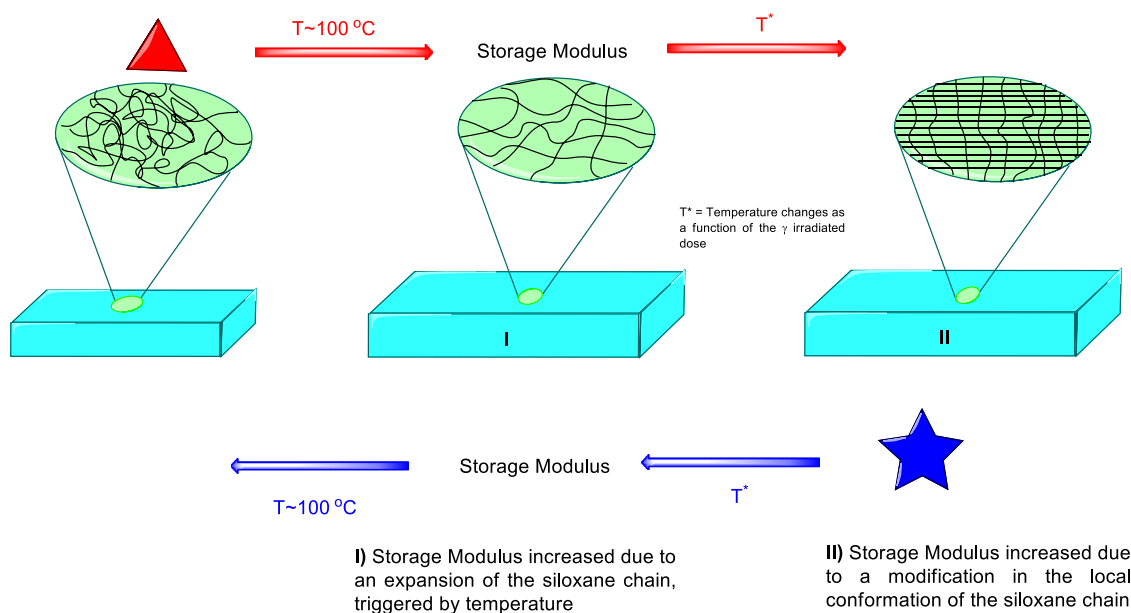
The effect described above consists of a change in the local conformation of the siloxane chain. In the case of the PDMS elastomer at room temperature, the low-energy local conformation is all-trans because of the great

difference between the O–Si–O and Si–O–Si bond angles which is  $35^\circ$ . Because of this difference in bond angles, the PDMS polymer chains tend to exhibit a helical coiled conformation, allowing the chain to adopt a macrocycle shape when the PDMS chain contains more than 11 monomeric units [36, 37]. When an external stimulus is applied, in this case temperature, the  $M_c$  chains of the PDMS elastomer tend to undergo elongation and consequently, an increase in the thermal energy, which causes an increase in the number of gauche states in the local conformation [35]. It is important to remember that the gauche states are higher in energy than the all-trans states. When the elastomer cools down, the local conformation undergoes a change from the gauche to the all-trans state, suggesting a reversible process.

According to this evidence, we propose that the mechanical response of the studied elastomers is reversible and depends on the applied temperature. To confirm this, we recorded the reversible heat capacity ( $C_p$ -Rev) thermograms of the PDMS elastomers, which are presented in Fig. 6 (heating in 6a and cooling in 6b). The thermograms display an exothermic process ( $C_p$  increment), an effect that is observed in all of the PDMS elastomers at a temperature near  $100^\circ\text{C}$ . Analogously, this effect can be related to the one previously discussed for the SM graphs, and suggests that it is a consequence of the energy liberated as a result of the unfolding originating in the local conformational transitions previously described. However, the  $C_p$ -Rev thermogram of cooling (Fig. 6b) illustrates an endothermic process ( $C_p$  decrement) that also occurs at a temperature near  $100^\circ\text{C}$ . This highlights that the reversible process of the change in local conformation (stretching and compression of the polymer chain) is possibly correlated

**Table 4** Initial  $T^{\circ}$ , Final  $T^f$  and modification in the SM as a function of the  $\gamma$  irradiation dose

Sample	Irradiated dose (kGy)	Stages	$T^{\circ}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\text{SM}^{\circ}$ (Pa)	$T^f$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\text{SM}^f$ (Pa)
PDMS-250	250	1	95	10,280	109	29,900
PDMS-300	300	2	147	50,470	160	158,100
PDMS-350	350	1	76	31,090	88	60,730
		2	112	59,450	119	88,290
		3	155	95,950	165	183,000
PDMS-400	400	1	93	19,860	99	35,910
		2	139	28,120	157	63,230
		3	176	60,250	186	90,610
		4	195	84,070	211	187,800

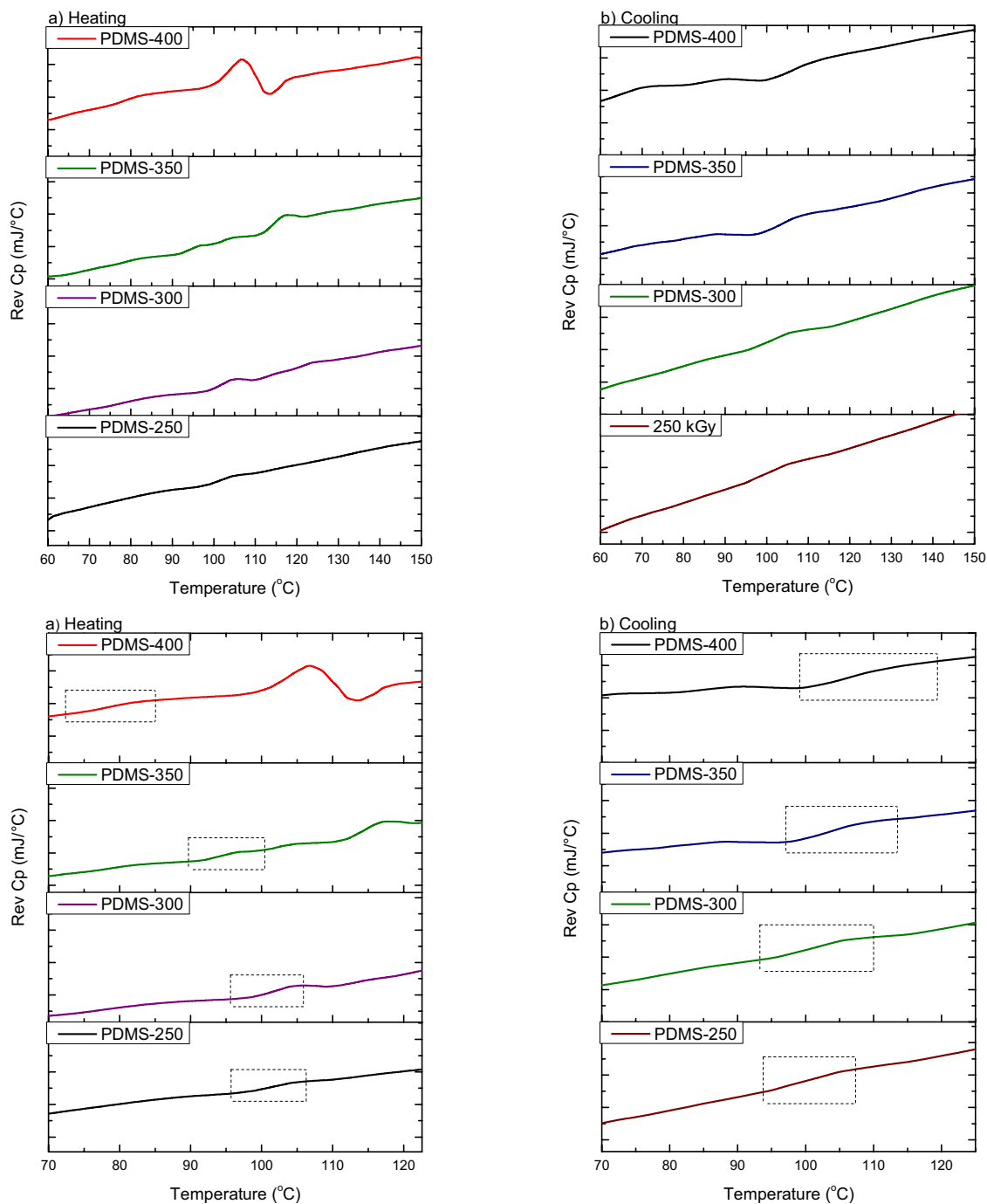
**Fig. 5** Schematic proposal illustrating the effect of temperature on the storage modulus

with the structural rigidity of the elastomer, increasing during heating and decreasing while cooling.

The thermal stability of the PDMS samples exposed to different doses of  $\gamma$  radiation was studied by TGA, and the thermograms are shown in Fig. 7. The thermograms depict the following general behavior for all the elastomers: when the  $\gamma$  irradiation increases, the degradation temperature of the elastomers decreases. Similar behavior has been reported in systems different to PDMS elastomers [38].

The observed thermal behavior can be interpreted on the basis of the interaction of  $\gamma$  radiation with the polymeric chain, generating ruptures in the functional groups and/or inside the backbone. As the  $\gamma$  irradiation dose is increased, the polymer chains are degraded. In the present work, when PDMS is irradiated with high doses of  $\gamma$  radiation, the crosslinking density value increases because the size of the active chain between crosslinking

points ( $M_c$ ) diminishes. In accordance with the observed thermal behavior, it can be said that scission reactions thermally weakened the polymer [38] and this effect is reflected in the degradation temperature. Similarly, it is possible that a contribution exists due to the thermo-responsive effect associated with the PDMS elastomer; when this material is exposed to an increment in temperature, the low-energy, all-trans conformation is modified to the more energetic gauche conformation [35]. The importance of specifying the type of local conformation assumed by the polysiloxane backbone should be noted. However, its unusual flexibility makes it difficult to establish these conformations. Possibly, the referred conformational change implies that the structure liberates the excess of thermal energy. Thus, for an adequate identification of all the elements of the family of local conformations accessible to the siloxane chain, an additional study



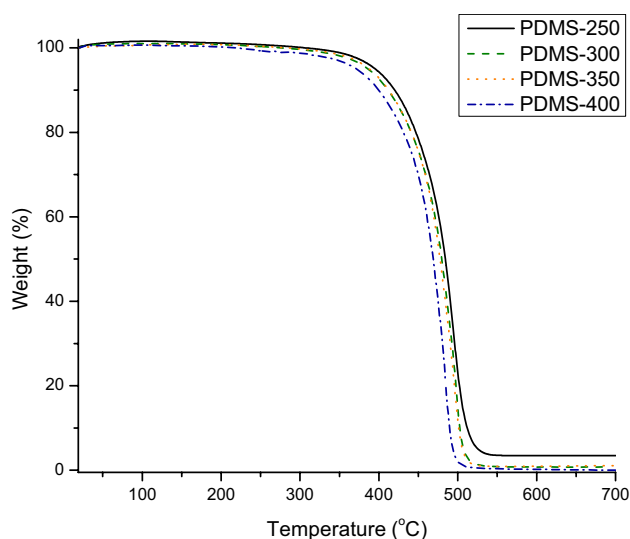
**Fig. 6** Cp-Rev (mJ/°C) thermograms of the PDMS elastomers as a function of temperature (°C), **a** heating and **b** cooling process

is required, which may well consist of theoretical simulations. Such a study is the objective of future work.

On the other hand, if the temperature is increased, the size of  $M_c$  is reduced with a loss in mobility due to the proximity of the crosslinking points in the backbone, possibly affecting the capacity for a structural rearrangement. The consequence of this effect is a reduction in the effective thermal energy dissipation in the siloxane chain, generated

by the nearness of the crosslinking points and causing the degradation of the polymer chain at lower temperatures.

With respect to the PDMS elastomers with higher active chain sizes ( $M_c$ ), it could be said that they contain longer linear chains. Thus, the backbone crosslinking points between them will be separated by longer distances, giving more mobility to the chains and possibly generating a structural arrangement that allows greater dissipation of



**Fig. 7** TGA of the PDMS samples irradiated at different  $\gamma$  irradiation doses

thermal energy. As a consequence, the polymer degrades at higher temperatures. The above discussion explains why the PDMS-400 sample (high crosslinking density value, but low  $M_c$ ) starts to degrade at a lower temperature (360 °C) in comparison with the PDMS-250 sample (low crosslinking density value, higher  $M_c$ ), which starts the degradation process at a higher temperature (382 °C).

Initially, it was considered that the conformation change was associated with a potential shape memory material [39–42]. However, an analysis in more detail of the PDMS elastomers properties suggest that better fit as a shape changing polymer (SCP). SCP are intelligent materials that can control the swelling and deswelling of the polymer network with stimuli sensitive switches [43]. Some stimulus that are reported for the SCP are heat, light and electromagnetic fields.

In this investigation, the PDMS elastomers obtained by  $\gamma$  irradiation are integrated by crosslinks (Type-Y and Type-H). Such crosslinks work as the net-points that define the permanent shape in the PDMS elastomer. The siloxane chains between the crosslinks function like stimuli sensitive switches to heat, due to the local conformation reversible change (all-trans to gauche) exhibited by the siloxane chain. More studies are necessary to prove this behavior. To the best of our knowledge, there are no reports related to PDMS elastomers as a SCP.

## 4 Conclusions

While PDMS elastomers obtained from several synthetic routes have been widely studied by several groups, the

focus of the present investigation has been the detailed analysis of the correlation between the thermo-mechanical properties with the structure (crosslinking density value) of PDMS elastomers generated by  $\gamma$  irradiation. We consider that the studies performed have not been addressed by other authors. In this research, PDMS elastomers were generated using high doses of  $\gamma$  irradiation (250–400 kGy) under  $O_2$ . The obtained elastomers show a strong structure–property dependence (crosslinking density value). The results establish that the obtained elastomers are potential candidates for use as shape changing materials and are of great interest because of their potential mechanical and biocompatibility properties. This study also highlights the advantages that  $\gamma$  irradiation of PDMS can offer as an alternative route to obtain new siloxane-based materials.

**Acknowledgements** The authors want to thank M. Guerrero and C. Álvarez from Departamento de Física, Cinvestav-IPN, Ciudad de Mexico, Mexico. V. Reyes and R. Zárraga from DCNE, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Mexico. A. Almendárez from Instituto Tecnológico de Celaya, Guanajuato, Mexico. M. Meléndez-Zamudio wishes to thank CONACyT-Mexico and the Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Mexico.

## References

1. X. Luo, P.T. Mather, *Macromolecules* **42**, 7251 (2009)
2. R. Jaeger, M. Gleria, in *Inorganic Polymers*, 1st edn. (Nova Science Publisher, Inc., New York, 2007)
3. A.M. Stricher, R.G. Rinaldi, C. Barrès, F. Ganachaud, L. Chazeau, *RSC Adv.* **5**, 53713 (2015)
4. H. Kausch (ed.), in *Radiation Effects on Polymers for Biological Use*, 1st edn. (Springer-Verlag, Berlin, 2003)
5. J.G. Drobny, in *Ionizing Radiation and Polymers*. (Elsevier, 2013), pp. 3–4
6. A.S. Palsule, S.J. Clarson, C.W. Widenhouse, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **18**, 207 (2008)
7. C.G. Delides, *Radiat. Phys. Chem.* **16**, 345 (1980)
8. D.J.T. Hill, C.M.L. Preston, A.K. Whittaker, S.M. Hunt, *Macromol. Symp.* **156**, 95 (2000)
9. A.A. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 3519 (1960)
10. D.J. Hill, C.M. Preston, A.K. Whittaker, *Polymer* **43**, 1051 (2002)
11. D.J.T. Hill, C.M.L. Preston, D.J. Salisbury, A.K. Whittaker, *Radiat. Phys. Chem.* **62**, 11 (2001)
12. A. Charlesby, *Proc. R. Soc. Lond. A* **230**, 120 (1955)
13. S.R. Gomes, F.M.A. Margaça, D. Faria Silva, L.M. Ferreira, I.M. Miranda Salvado, A.N. Falcão, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms* **266**, 1105 (2008)
14. R.S. Maxwell, R. Cohenour, W. Sung, D. Solyom, M. Patel, *Polym. Degrad. Stab.* **80**, 443 (2003)
15. R.K. Traeger, T.T. Castonguay, *J. Appl. Polym. Sci.* **10**, 535 (1966)
16. A.J. Satti, N.A. Andreucetti, J.A. Ressoa, M.F. Vallat, C. Sarmoria, E.M. Vallés, *Eur. Polym. J.* **44**, 1548 (2008)
17. A.J. Satti, N.A. Andreucetti, A.E. Ciolino, C. Vitale, C. Sarmoria, E.M. Vallés, *Radiat. Phys. Chem.* **79**, 1137 (2010)
18. A. Labouriau, C. Cady, J. Gill, J. Stull, D. Ortiz-Acosta, K. Henderson, V. Hartung, A. Quintana, M. Celina, *Polym. Degrad. Stab.* **116**, 62 (2015)



19. A.J. Barry, *J. Appl. Phys.* **17**, 1020 (1946)
20. S. R. Gomes, F.M.A. Margaça, I.M. Miranda Salvado, L.M. Ferreira, A.N. Falcão, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. Atoms* **248**, 291 (2006)
21. R. Vera-Graziano, F. Hernandez-Sanchez, J.V. Cauich-Rodriguez, *J. Appl. Polym. Sci.* **55**, 1317 (1995)
22. L.H. Sperling, in *Introduction to Physical Polymer Science*, 4th edn. (Wiley, New York, 2005)
23. A.M. Bueche, *J. Polym. Sci.* **15**, 97 (1955)
24. P. Larkin, in *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*, 1st edn. (Elsevier, New York, 2011)
25. A.L. Smith, in *Anal. Silicones*. (Wiley, New York, 1974), pp. 257–262
26. H. Jancke, *J. Anal. Chem.* **342**, 846 (1992)
27. R. Huszank, D. Szikra, A. Simon, S.Z. Szilasi, I.P. Nagy, *Langmuir* **27**, 3842 (2011)
28. L.E. Pierre, H.A. Dewhurst, *J. Phys. Chem.* **64**, 1060 (1960)
29. C.M. Roland, C.A. Aronson, *Polym. Bull.* **45**, 439 (2000)
30. M.R. Ramli, M.B.H. Othman, A. Arifin, Z. Ahmad, *Polym. Degrad. Stab.* **96**, 2064 (2011)
31. K. Shahrivar, J. de Vicente, *Soft Matter* **9**, 11451 (2013)
32. C.A. do, N. Oliveira, C.H. Gonzalez, O. Olimpio Filho, N.J. da Silva, P.B. Guimarães, E. Nuñez-Mendoza, E.M.L. Cuéllar, *Mater. Res.* **18**, 17 (2015)
33. C.M. Rubert Perez, L.A. Rank, J. Chmielewski, *Chem. Commun.* **50**, 8174 (2014)
34. C.-L. Wu, H.-C. Lin, J.-S. Hsu, M.-C. Yip, W. Fang, *Thin Solid Films* **517**, 4895 (2009)
35. S.J. Clarson, J.A. Semlyen, in *Siloxane Polymers*, 1st edn. (Prentice Hall, New York, 1993)
36. E. Dahan, P.R. Sundararajan, *Langmuir* **29**, 8452 (2013)
37. V. Chandrasekhar, in *Inorganic and Organometallic Polymers*. (Springer, Berlin, 2005)
38. I. Banik, A.K. Bhowmick, S.V. Raghavan, A.B. Majali, V.K. Tikku, *Polym. Degrad. Stab.* **63**, 413 (1999)
39. D. Zhang, W.L. Burkes, C.A. Schoener, M.A. Grunlan, *Polym. (United Kingdom)* **53**, 2935 (2012)
40. D.W. Zhang, K.M. Petersen, M.A. Grunlan, *ACS Appl Mater Interfaces* **5**, 186 (2013)
41. Y.J. Yu, S. Infanger, M.A. Grunlan, D.J. Maitland, *J. Appl. Polym. Sci.* **132**, 1 (2014)
42. G. Zhu, S. Xu, J. Wang, L. Zhang, *Radiat. Phys. Chem.* **75**, 443 (2006)
43. A. Lendlein, in *Shape-Memory Polymers*. (Springer, Berlin, 2010)