



Universidad Nacional Autónoma de México

**Programa de Maestría y Doctorado en
Ingeniería**

Facultad de Química

**Nano-estructura y Orden Cristalino en Nano-híbridos
Poliméricos con Memoria de Forma**

T E S I S

Que para obtener el grado de:

DOCTOR EN INGENIERÍA

Ingeniería Química – Materiales

Presenta:

M.C. Bonifacio Alvarado Tenorio

Tutor:

Dr. Ángel Romo Uribe



Mayo 2011



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO

Presidente

Dr. Joaquín Palacios Alquisira
Facultad de Química UNAM

Secretario

Dr. Ángel Enrique Chávez Castellanos
Facultad de Química UNAM

Vocal

Dr. Roberto Olayo González
Universidad Autónoma Metropolitana

Primer suplente

Dra. Lorena Eugenia Sánchez Cadena
Universidad de Guanajuato

Segundo suplente

Dr. Ángel Romo Uribe
Instituto de Ciencias Físicas UNAM

Lugar donde se realizó la tesis:

Instituto de ciencias Físicas – UNAM
Laboratorio de Nanopolímeros y Coloides

Syracuse Biomaterials Institute and Department of Biomedical
and Chemical Engineering, Syracuse University, USA

Tutor de Tesis

Dr. Ángel Romo Uribe

Agradecimientos

Institucional

- Universidad Nacional Autónoma de México
- Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería-UNAM
- Facultad de Química-UNAM
- Instituto de Ciencias Físicas-UNAM
- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)
- Syracuse Biomaterials Institute and Department of Biomedical and Chemical Engineering, Syracuse University, USA.

Tutor:

- Dr. Ángel Romo Uribe

Colaboración:

- Dr. Patrick T. Mather

Contribuciones:

- Dr. Simon Hanna
- Dr. Roberto Olayo González
- Dr. Bernardo Campillo Illanes

Revisión:

- Dr. Ángel Romo Uribe, Dr. Joaquín Palacios Alquisira, Dr. A. Enrique Chávez Castellanos, Dr. Roberto Olayo González, Dra. Lorena E. Sánchez Cadena.

Agradecimientos

Agradezco de manera infinita al Dr. Ángel Romo Uribe la oportunidad permitida para realizar esta investigación bajo su tutoría con resultados extraordinarios en el campo de nanocompuestos poliméricos biodegradables e inteligentes. Su valiosa guía me permitió desarrollar el sentido crítico requerido para realizar las nuevas aportaciones a nuestro campo de estudio. Gracias al Dr. Romo me fue posible presentar gran parte de esta investigación en foros nacionales e internacionales, obteniendo en uno de los eventos el primer lugar. Aunado a ello, agradezco su apoyo y asesoría para la publicación de cinco manuscritos con arbitraje internacional que resultaron de mi formación científica en la trayectoria hacia la obtención del grado académico.

Un agradecimiento particularmente invaluable es para el Dr. Patrick T. Mather por permitirme realizar una estancia de investigación en su laboratorio (Syracuse Biomaterials Institute & Department of Biomedical & Chemical Engineering, Syracuse University) como parte de este trabajo de tesis doctoral, y además por su colaboración para potencializar el desarrollo de esta investigación, así como su apoyo y colaboración para la publicación de los resultados correspondientes.

Un agradecimiento muy profundamente agradezco al Dr. Simon Hanna de la Universidad de Bristol (United Kingdom, UK) por su contribución y conocimientos en cristalografía de polímeros aportados a esta investigación; y al Dr. Roberto Olayo González por sus recomendaciones y asesoría en la discusión de resultados.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) el apoyo por la beca otorgada para permanecer durante el periodo de tres años en el Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería de la UNAM. Sumado a este apoyo también agradezco la beca que se me otorgó bajo el Proyecto CIAM 2006, 58646. En el mismo contexto de importancia, agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por medio de la Facultad de Química el haberme permitido el ingreso al Programa de Maestría y Doctorado para cumplir los requerimientos para optar por el Grado de Doctor en Ingeniería.

Extiendo de manera especial mi agradecimiento al Dr. Bernardo Campillo Illanes tanto en el aspecto académico como personal para realizar las sugerencias y recomendaciones oportunas para la finalización de la presente tesis doctoral. En el mismo sentido, agradezco al Dr. Osvaldo Flores por su contribución en parte del análisis superficial realizado en esta tesis, y de igual forma expreso mi agradecimiento al Químico Iván Puente Lee por su participación en la caracterización por microscopía electrónica de barrido.

Con gran alegría quiero agradecer las recomendaciones realizadas a mi tesis doctoral a la Dra. Cynthia Valerio C., y a los integrantes que conforman el Laboratorio de Nanopolímeros y Coloides: M.C. Estefanía Huitrón R., M.C. Maraolina Domínguez D., Ing. Adriana Reyes M., Q. Haydee Vargas V., Ing. Mireya Hernández V., Ing. Rubén Castillo P., Ing. Elvia Terán S., Ing. Heriberto Villanueva P., Ing. Edgar Castillo P., Ing. Agustín Parada S., Ing. J. Luis Piza B., Ing. Martín Martínez, y al Ing. Oscar Rodríguez.

Índice

Resumen	i
Abstract	ii
Objetivos	iii
Lista de abreviaturas	iv

página

Capítulo 1. Introducción	1
---------------------------------	---

Capítulo 2. Antecedentes:

Propiedad-estructura en polímeros con memoria de forma

2.1 Aplicación de la relación propiedad-estructura en polímeros y recientes avances	13
2.2 Concepto de la propiedad de memoria de forma en polímeros	17
2.2.1 Aspecto macroscópico	17
2.2.2 Aspecto molecular	24
2.2.3 Aplicaciones de la propiedad de memoria de forma	28
2.3 Polímeros biodegradables con memoria de forma	31
2.4 Compuestos poliméricos no biodegradables con memoria de forma	36
2.5 Nanobloques de POSS y sus nanocompuestos poliméricos	38
2.6 Polímeros biodegradables con memoria de forma incorporando nanobloques de POSS: Sistema POSS-PGA	45

Capítulo 3. Desarrollo experimental

3.1	Métodos de análisis	48
3.1.1	Calorimetría diferencial de barrido	
3.1.2	Difracción de rayos X a ángulo grande y ángulo pequeño en forma simultánea	
3.1.3	Análisis mecánico dinámico	

Capítulo 4. Nanocompuestos híbridos POSS diol/Policaprolactona.

4.1	Experimental	69
4.2	Resultados	81
4.2.1	Identificación molecular	
4.2.2	Propiedades térmicas	
4.2.3	Estructura cristalina y nanométrica	
4.2.4	Morfología	
4.2.5	Propiedades dinámico mecánicas	
4.2.6	Propiedad de memoria de forma	
4.3	Discusión	140

Capítulo 5. Nanocompuestos híbridos POSS tiol/Policaprolatona

5.1	Experimental	146
5.2	Resultados	154
5.2.1	Identificación molecular	
5.2.1	Propiedades térmicas	
5.2.2	Estructura cristalina y nanométrica	
5.2.3	Morfología	
5.2.4	Propiedades dinámico mecánicas	
5.2.5	Propiedades de memoria de forma	
5.3	Discusión	186

Capítulo 6. Conclusiones generales	189
Perspectivas	195
Referencias	196
Artículos y memorias en revistas	210

Resumen

En esta investigación, se realizaron una serie de estudios moleculares, estructurales, térmicos, mecánicos y morfológicos en dos diferentes redes híbridas covalentes de POSS/Policaprolactona dirigidos a establecer una correlación de su arreglo espacial con su propiedad de memoria de forma. Una superestructura cúbica simple en la escala nanométrica y una estructura romboédrica en la escala cristalina mostrada por nanobloques de POSS-diol (-OH) fue determinada en los nanocompuestos de red covalente POSS-PCL red, y fue esta nanofase la que se usó para fijar la forma temporal en los ciclos de memoria de forma. Por otra parte, nanobloques de POSS-tiol (-SH) a distintas concentraciones fueron incapaces de cristalizar dentro de la estructura de red covalente de nanocompuestos PCL3K(T[100-x]-P[x]). Extraordinariamente se descubrió por medio de difracción de rayos X a ángulo pequeño (SAXS) que a las más altas concentraciones molares de POSS-tiol existe una orientación anisotrópica sobre las láminas de PCL en las redes híbridas PCL3K(T[100-x]-P[x]). La fase cristalina de PCL sirvió para obtener la forma temporal en las redes híbridas PCL3K(T[100-x]-P[x]). Los nanobloques de POSS en cada una de las redes híbridas muestran una distinta contribución invaluable, pero también poseen excelentes parámetros de memoria de forma como la recuperación de la forma permanente y el ajuste de la forma temporal. La forma temporal para los nanocompuestos híbridos PCL3K(T[100-x]-P[x]) es mantenida en un intervalo extenso de 40°C, hasta una caída drástica en módulo de 2 ordenes de magnitud alrededor de 60°C debido a la fusión de la fase cristalina de PCL.

La influencia de la nanoarquitectura de los precursores y los intermediarios de reacción sobre las redes POSS/Policaprolactona fue analizada mediante su cristalización e interacción intramolecular e intermolecular. La variación del peso molecular del precursor POSS diol ayudó a seleccionar aquel que mostró dos distintas fases cristalinas (POSS y PCL). EL precursor seleccionado fue de 2,600 g/mol. Sorprendentemente, la modificación de los grupos alcohol de las terminales de POSS-PCL-diol por grupos acrilato interrumpe estructuralmente sobre la celda romboédrica de las moléculas de POSS y contrariamente la intensidad de la celda ortorrómbica de las cadenas de PCL aumenta enormemente. Así, las cadenas de PCL con grupos acrilato terminales aumentó el orden cristalino solo para la fracción de cadenas de PCL.

Abstract

In this research, we performed a series of molecular, structural, thermal, mechanical and morphological studies focused in to correlate the spatial arrangement of two different sets of covalent POSS/Polycaprolactone crosslinked networks with their shape memory effect each case. Simple cubic super-structure at nano-scale and rhombohedral crystal structure at crystalline scale for POSS-diol nanobuilding blocks was observed into the POSS-PCL-net hybrid nanocomposites, and this nanophase was used to fixing the temporary shape when shape memory cycles were programmed. POSS-thiol nanobuilding blocks into the PCL3K(T100-P[100-x]) hybrid nanocomposites were suppressed to crystallize for almost all POSS-thiol molar concentrations formulated here. Strikingly contribution was discovered for POSS-thiol when SAXS diffraction patterns revealed PCL lamellar anisotropic orientation for hybrid covalent networks having highest POSS-thiol molar concentrations. Crystalline phase of PCL lamellae was the temporary shape for the case of PCL3K(T100-P[100-x]) hybrid nanocomposites. Taking into account each one configuration of nanobuilding blocks of POSS reach distinct invaluable structural contribution into the networks, they both exhibited excellent shape memory parameters for shape recovery and shape fixing. A high stability of the temporary shape for all PCL3K(T100-P[100-x]) hybrid nanocomposites is maintained over a temperature range spanning 40°C, until a sharp drop in modulus of roughly 2 orders of magnitude is observed near 60 °C due to PCL crystals melting.

In order to study the influence of the nanoarchitecture of the precursors and the intermediates over the POSS/Polycaprolactone crosslinked networks, we analyzed the crystallization behavior and their intra and inter-molecular interaction. Variation of molecular weight of POSS-PCL-diol precursors help us to select that of possessing two distinct crystalline nanophases (POSS and PCL nanophases). The selected precursor was a molecular weight of 2,600 g/mol. Surprisingly, the modification of the end terminals of functional group of the POSS-PCL diols per acrylate chemical groups gives a disruption of the rhombohedral crystal lattice of the POSS molecules and conversely the intensity of the orthorhombic crystal lattice of PCL chains increased notably. Telling us POSS-PCL chains with acrylate end terminal groups improved the spatial arrangement only for the fraction of PCL chains.

Objetivos

Realizar la síntesis química de nanocompuestos poliméricos biodegradables conteniendo cadenas poliméricas dobles del monómero ϵ -caprolactona unidas a la molécula poliédrica oligosilsesquioxano (POSS, por sus siglas en inglés) de tamaño nanométrico (2-3 nm).

Controlar sistemáticamente las características macromoleculares de los nanocompuestos poliméricos en la etapa de síntesis variando el peso molecular y su grado de entrecruzamiento covalente.

Establecer en los sistemas híbridos covalentemente entrecruzados POSS-Policaprolactona la conexión estructural del orden molecular cristalográfico y nanométrico con el efecto macroscópico de memoria de forma.

Abreviaturas

<i>POSS</i>	Polyhedral oligosilsesquioxane	E'	Módulo elástico
<i>PCL</i>	Policaprolactona	E''	Módulo viscoso
<i>PCL3K</i>	Diacrilato de policaprolactona de 3,000 g/mol	Tan	Tangente
<i>SMP</i>	Shape memory polymer	δ	Ángulo delta
\bar{M}_n	Peso molecular promedio numeral	ν_e	Densidad promedio de entrecruzamiento
T_g	Temperatura de transición vítrea		
T_m	Temperatura de fusión		
T_c	Temperatura de cristalización		
<i>NMR</i>	Nuclear magnetic resonance		
<i>FTIR-ATR</i>	Fourier transform infrared-attenuated totally reflectance		
<i>DSC</i>	Differential scanning calorimetry		
<i>WASX</i>	Wide angle X ray scattering		
<i>SAXS</i>	Small angle x ray scattering		
<i>AFM</i>	Atomic force microscopy		
<i>DMA</i>	Dynamic mechanical analysis		
<i>TMA</i>	Thermomechanical analysis		
ΔH_m	Entalpía de fusión		
ΔH_c	Entalpía de cristalización		
χ	Cristalinidad relativa		
λ	Longitud de onda		
d	Distancia interplanar		
θ	Ángulo de difracción		
q	Magnitud de la dispersión		
L	Periodo de longitud		
$P(r)$	Función de distribución par		
%G	Fracción gel		

Capítulo 1

Introducción

En la presente investigación se unieron por enlace covalente dos materiales que pertenecen cada uno a su campo a lo más promisorio en aplicación tecnológica de la última década. Esta unión covalente tuvo el propósito de formar nanocompuestos poliméricos híbridos, biodegradables e inteligentes.

El primer campo refiere a los materiales poliméricos con memoria de forma^[1-10] (SMP, por sus siglas en inglés). Estos polímeros se diseñan para almacenar una forma temporal y volver a su forma original por la simple aplicación de un estímulo externo. Esta propiedad los ha llevado a incursionar en áreas que van desde suturas biodegradables e inteligentes que actúan con una fuerza de contracción controlada^[1,7-8] hasta estructuras con geometría cilíndrica para ejercer ciclos de expansión y contracción para evacuar arterias obstruidas por colesterol^[9-10]. El segundo campo lo agrupan materiales poliédricos oligosilsequioxano^[19] generalmente llamados POSS y que se distinguen por sus estructuras poliédricas de sílice (-Si-O-Si) cuyo tamaño promedio proporcionado por la compañía que los sintetiza Hybrid Plastics Inc es de 1.5 a 3 nanómetros con un módulo mecánico de 1 GPa. La aplicación más destacable de los nanobloques de POSS viene dada por la compatibilidad molecular orgánica diseñada en su estructura poliédrica y su consecuente incorporación en matrices poliméricas. Las primeras investigaciones mostraron que los nanobloques de POSS pueden aumentar la temperatura de descomposición de la matriz polimérica con tan solo un 10% en mol de POSS^[11] y aumentar la rigidez de la fase polimérica por el aumento en el valor de la transición vítrea T_g de hasta

100°C^[11,12,13]. Otras ventajas observadas han sido el aumento en la resistencia a la oxidación en ambientes extremos^[14,15], resistencia a la flama^[16,17], y como reforzante mecánico de la matriz polimérica a nivel molecular^[16,18]. Posterior a estos primeros resultados, un gran número de investigaciones se han reportado sobre la incorporación de POSS en una gran variedad de matrices poliméricas (lineales y redes covalentes) de diversa naturaleza química. La estrategia de incorporar los nanobloques de POSS a las cadenas poliméricas puede ser covalentemente o físicamente. En la incorporación o conexión covalente los nanocompuestos POSS-polímero han mostrado una arquitectura más ordenada y en la incorporación física de los nanobloques donde sólo se obtiene una mezcla con las cadenas poliméricas se ha observado una arquitectura molecular menos ordenada. Sumado a esto, J. Wu y P.T. Mather^[19] puntualizan la presencia constante de ciertas relaciones propiedad-estructura a pesar de la variedad en arquitectura de estos sistemas POSS-polímero. Una de estas relaciones propiedad-estructura son los estados de agregación o cristalización de los nanobloques de POSS en la matrices poliméricas que impactan en las propiedades físicas como la viscosidad y elasticidad en el estado fundido. La otra relación importante y que compite con las interacciones POSS-POSS de agregación y cristalización es la interacción de los nanobloques de POSS con las cadenas poliméricas. Bhardawaj^[20] mostró en sus resultados un efecto de anclaje sobre las cadenas poliméricas por parte de los nanobloques de POSS pero sin que estos presentaran estados de agregación o cristalización. Es importante enfatizar que hasta ahora los resultados obtenidos sobre estas relaciones propiedad-estructura provienen de análisis a nivel cristalográfico, es decir, en la escala de distancias interatómicas por lo que las relaciones propiedad-estructura a escala nanométrica donde se puede determinar si existe o no superestructura aún no ha sido explorada. El establecimiento de correlaciones propiedad-estructura entre las escalas cristalina, nanométrica y

micrométrica para los nanocompuestos POSS-polímero será fundamental en el desarrollo de nuevas aplicaciones. Sumado a la falta de estudios profundos y detallados sobre la relación propiedad-estructura a corto (cristalográfico) y largo alcance (nanométrico y micrométrico), sorprendentemente hasta la presente tesis los nanobloques de POSS no habían sido incorporados o combinados con polímeros biodegradables con propiedad de memoria de forma. Así, en este sentido y en el contexto expuesto es como se fundamenta la presente tesis de investigación.

Los principales objetivos de esta investigación doctoral fueron dos, el primero fue crear dos sistemas de nanocompuestos poliméricos híbridos biodegradables capaces de mostrar propiedad de memoria de forma. El segundo objetivo fue elucidar el arreglo espacial de estos nanocompuestos en las escalas cristalina, nanométrica y micrométrica con el propósito de establecer la correspondiente correlación propiedad-estructura en ambos sistemas.

La arquitectura molecular de redes covalentes fue adoptada para nuestros dos sistemas de nanocompuestos ya que con esta arquitectura molecular se asegura un efecto óptimo de memoria de forma. Cualitativamente, la naturaleza de la fase polimérica para ambos sistemas fue segmentos biodegradables de policaprolactona (PCL) de bajo peso molecular (sistema I: 2,600 g/mol y sistema II: 3,000 g/mol). Sin embargo, la conexión de los nanobloques de POSS a las cadenas de PCL fue distinta en cada sistema por lo que se debería esperar arquitecturas de red molecular diferentes. En el sistema I, los nanobloques de POSS con grupo orgánico diol bifuncional sirvieron como iniciadores para hacer crecer dos cadenas cortas de PCL. Así, los nanobloques de POSS quedarían localizados en la parte central de ambas cadenas de PCL. En el sistema II, los nanobloques de POSS con grupo orgánico tiol monofuncional formaron enlace covalente con uno de

los dos grupos metileno (-C=C-) de la parte terminal de las cadenas de PCL. La configuración estructural de los nanobloques de POSS para este sistema fue de tipo colgante sobre las cadenas poliméricas ya que el otro extremo de PCL estaría formando parte de la estructura de red covalente entrecruzada. Cabe mencionar que en este sistema los nanobloques de POSS tiol monofuncional fueron puestos en competencia con moléculas entrecruzantes de tetratiol para conectarse a las cadenas de PCL.

En el caso del sistema I, la síntesis de redes covalentes requirió de tres etapas de reacción. El primer paso formar cadenas cortas de PCL por apertura de anillo de monómeros de ϵ -caprolactona utilizando como iniciador al grupo diol bifuncional de los nanobloques de POSS. Así el nanocompuesto híbrido formado consistió de un nanobloque de POSS centrado y covalentemente unido a dos cadenas lineales cortas de PCL cada una con terminación de grupo alcohol (-OH). El segundo paso consistió en sólo substituir los grupos alcohol terminales de las cadenas dobles de PCL por grupos acrilato ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}$) obteniendo un nanohíbrido POSS-PCL acrilato. En el tercer y último paso se obtuvieron estructuras de red covalente por fotocurado de las cadenas POSS-PCL acrilato utilizando moléculas de tetratiol entrecruzante con cuádruple funcionalidad química. Para explorar la influencia de la densidad de entrecruzamiento (ν_e) en la arquitectura de la red covalente se varió la razón molar del tetratiol respecto a un número fijo de moles de POSS-PCL acrilato.

Respecto al sistema II y a diferencia del sistema I, la síntesis del nanocompuesto con memoria de forma constituido por nanobloques POSS tiol y PCL bifuncional fue obtenido en un solo paso. La estrategia consistió en preparar mezclas molares de POSS tiol monofuncional y moléculas tetratiol tetrafuncional para hacerlas reaccionar a los extremos de las cadenas de PCL. Así, se hizo variar la concentración molar de POSS tiol monofuncional respecto a la de su competidor tetratiol

tetrafuncional. Las combinaciones molares en porcentaje de tetratiol y POSS tiol fueron 100/0, 97.5/2.5, 95/5, 90/10, 80/20 respectivamente. En todas las combinaciones aplicadas a reaccionar con PCL las moléculas de tetratiol fueron las responsables de formar la estructura de red covalente debido a su capacidad tetrafuncional de interconectar covalentemente a 4 cadenas de PCL y extender esta conexión en función de la concentración de ambas moléculas. Así, al aumentar la concentración de POSS tiol se tendría a un mayor número de nanobloques colgando sobre los extremos de las cadenas de PCL lo que resultaría en una variedad de nanocompuestos con diversas arquitecturas moleculares de red covalente. A diferencia de los nanocompuestos del sistema I, los del sistema II no mostraron ser transparentes a simple vista por lo que estos nanocompuestos mostraron ser opacos con tonalidad amarillo claro. Los resultados, las discusiones y las conclusiones tanto del sistema I como del sistema II se agruparon para cada uno en los capítulos 4 y 5 de esta tesis respectivamente.

En relación al número de capítulos desarrollados en esta tesis se estableció la siguiente secuencia: el capítulo 1 abarca la introducción de la tesis describiendo brevemente el propósito, la estrategia y los logros alcanzados. El capítulo 2 contiene los antecedentes del campo de los materiales poliméricos biodegradables con propiedad de memoria de forma reversible y el campo de los nanobloques de POSS desde sus características básicas hasta su enfoque en la formación de nanocompuestos poliméricos. En este mismo capítulo se enfatiza sobre el número de trabajos que se han aportado al entendimiento del efecto de memoria de forma en la escala macroscópica y la carencia que hay desde el punto de vista en la escala nanométrica que identifica la formación de superestructura. En el capítulo 3 se expone el desarrollo experimental y el análisis de las propiedades para ambos sistemas POSS-Policaprolactona. En los subcapítulos 3.1.1 a 3.1.7 se tratan los conceptos básicos de las técnicas de análisis de los nanocompuestos híbridos sintetizados, resonancia magnética nuclear

(NMR), espectroscopía infrarroja con reflectancia total atenuada (FTIR-ATR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), difracción de rayos X a ángulo grande y ángulo pequeño en forma simultánea (WAXS-SAXS), microscopía de fuerza atómica (AFM), análisis mecánico dinámico (DMA), análisis termomecánico (TMA).

Respecto a la contribución científica de la presente investigación, el capítulo 4 contiene los resultados y análisis para el sistema I formado por los precursores POSS-PCL diol, el intermediario POSS-PCL acrilato y las redes moleculares covalentes POSS-PCL red. La influencia y la correlación entre el precursor, el intermediario y las redes covalentes se estableció mediante los análisis molecular y estructural, el comportamiento térmico y el dinámico-mecánico, las morfologías, y las propiedades de memoria de forma que a continuación se resumen.

El cálculo estequiométrico realizado en la síntesis química para obtener un peso molecular aproximado de 2,600 g/mol para el precursor POSS-PCL diol se ajustó muy bien al peso molecular calculado por $^1\text{H-NMR}$. Este procedimiento de análisis por $^1\text{H-NMR}$ quedó avalado al determinar los pesos moleculares de otros POSS-PCL diol (3,200 g/mol, 3,300 g/mol y 3,600 g/mol). Luego, la sustitución química de los grupos alcohol terminales en las cadenas dobles del POSS-PCL diol por grupos acrilato ($\text{CH}_2=\text{CH-CO-O}$) fue comprobada por FTIR-ATR. De acuerdo al análisis por FTIR-ATR la formación de puentes de hidrógeno intramolecular ($3,535\text{ cm}^{-1}$) ocurre en ambos precursor e intermediario. Sin embargo, la diferente forma de establecer los puentes de hidrógeno intramolecular en cada nanocompuesto causado por los grupos alcohol en uno y los grupos acrilato en el otro llevó a las cadenas dobles de PCL a interactuar en forma distinta. En el nanocompuesto POSS-PCL diol los puentes de hidrógeno se forman entre las partes terminales de las dos cadenas. Esto genera que las dos cadenas de PCL formen un plegamiento. Para el nanocompuesto POSS-PCL acrilato los

puentes de hidrógeno intramolecular se forman dentro de cada cadena de PCL en las partes terminales por medio de deslocalización de electrones π provenientes de la estructura acrilato. Esta posible deslocalización de electrones π genera átomos de oxígeno con carga parcial negativa en ambas cadenas terminales de PCL provocando repulsión electrostática entre ellas. Por tanto, se esperaría una estructura abierta para el arreglo de las cadenas de PCL en el POSS-PCL acrilato. Esta situación de diferencia a nivel molecular se vio reflejada cuando se determinaron las estructuras cristalina y superestructura (escala nanométrica) mediante difracción de rayos X a ángulo grande y ángulo pequeño (WAXS-SAXS). De acuerdo al análisis de WAXS, hay una coexistencia de estructuras cristalinas de los nanobloques de POSS (celda cristalina romboédrica) y de cadenas de PCL (celda cristalina ortorrómbica) tanto en la forma POSS-PCL diol como al pasar a la forma POSS-PCL acrilato. Pero a pesar de que ambos nanocompuestos comparten esta característica, se observó que el cambio de grupos alcohol (diol) a grupos acrilato (diacrilato) afecta la cristalinidad de las fases de POSS y PCL. La cristalinidad disminuye para POSS y aumenta para PCL por observación directa de la intensidad normalizada en el patrón de difracción del nanocompuesto POSS-PCL acrilato. Así, se observa un efecto dominante de PCL sobre POSS al modificar los grupos terminales de alcohol a acrilato. La influencia del puente intramolecular en las cadenas de POSS-PCL diol y en POSS-PCL acrilato también se vio reflejado por la superestructura determinada por SAXS. En POSS-PCL diol se observaron dos tipos de superestructura, una relacionada con el periodo de longitud característico de nanofase de PCL a 150 Å y otra correspondiente a una superestructura creada por nanobloques de POSS a 66 Å. En cambio para POSS-PCL acrilato solo se observó un tipo de superestructura a 117 Å que resulta ser un valor intermedio de los periodos de longitud de las nanofases de POSS y las nanofases de PCL. Este análisis de superestructura es el primero que logra identificar periodo de

longitud en nanobloques de POSS y también la formación de superestructura de nanobloques de POSS dentro de nanocompuestos poliméricos. Las diferencias hasta ahora descritas entre POSS-PCL diol y POSS-PCL acrilato también se confirmaron claramente por el análisis térmico de las nanofases cristalinas y semicristalinas de POSS y PCL respectivamente. Los termogramas de calentamiento obtenidos por calorimetría diferencial de barrido muestran que la endoterma de la nanofase de PCL en POSS-PCL acrilato a $T_m = 45^\circ\text{C}$ es muy aguda y fuerte y en cambio en POSS-PCL diol la endoterma es más ancha y débil. Además la cristalinidad relativa de PCL en POSS-PCL-Acrilato ($\chi_{\text{PCL}} = 82\%$) es dos veces más alta que en POSS-PCL diol ($\chi_{\text{PCL}} = 34\%$). De forma similar el valor de la entalpía para la fracción de PCL fue más del doble en POSS-PCL acrilato ($\Delta H_m = 62 \text{ J/g}$) que en POSS-PCL-Diol ($\Delta H_m = 26 \text{ J/g}$). En una situación contraria, los nanobloques de POSS disminuyen su cristalinidad al pasar de la forma POSS-PCL diol a POSS-PCL acrilato. El último paso de síntesis fue obtener redes poliméricas covalentes por fotocurado del nanocompuesto POSS-PCL acrilato y moléculas entrecruzantes de tetratiol tetrafuncional. En esta etapa de síntesis se varió la concentración de la molécula tetratiol que entrecruza a las cadenas dobles de POSS-PCL acrilato. Las relaciones molares utilizadas para las mezclas del entrecruzante tetratiol y POSS-PCL acrilato fueron 2:2, 2:1.5 y 2:1, y las fracciones gel resultantes fueron 67%, 75% y 87% respectivamente. Sin embargo, la diferencia en fracción gel no afectó drásticamente la estructura cristalina en las tres redes covalentes. La estructura cristalina determinada por WAXS en las redes covalentes fue una reflexión para celda romboédrica y un pico amorfo que se sitúa alrededor de la región 2θ de reflexiones cristalinas de PCL. En el análisis de los patrones de SAXS sólo la red covalente con concentración 2:1 que es la concentración ideal para obtener una red totalmente interconectada mostró dos máximos en intensidad a 75\AA y 45\AA en una curva q vs lq^2 . El cálculo de estos valores se ajustó para una

superestructura cúbica simple. Las otras redes covalentes con razón molar 2:1.5 y 2:2 sólo mostraron el valor a 45Å. La formación de superestructura cúbica simple se atribuiría a agregados de POSS ya que así lo apoyan los datos de WAXS. Para nuestra satisfacción, la formación de superestructura en redes nanohíbridas biodegradables covalentemente entrecruzadas es reportada por primera vez en el campo de los nanocompuestos poliméricos.

Al igual que en WAXS, el análisis térmico por calorimetría diferencial de barrido mostró sólo una fase cristalina para cada red covalente y ésta fue asignada a nanofases cristalinas de POSS. Los valores de temperatura de fusión para las nanofases cristalinas para las razones molares 2:2, 2:1.5 y 2:1 fueron $T_{m,2:2} = 36^{\circ}\text{C}$, $T_{m,2:1.5} = 32^{\circ}\text{C}$, y $T_{m,2:1} = 30^{\circ}\text{C}$ respectivamente. Es de notar que variando la concentración de la molécula entrecruzante tetratiol se puede alcanzar la temperatura de fundido de los cristales de POSS a 36°C en la red covalente, este resultado puede utilizarse para adaptar esta característica a la temperatura del cuerpo humano para aplicaciones biomédicas. En el análisis dinámico mecánico para las redes covalentes se obtuvieron los valores de módulo de tensión E' , los máximos de $\tan \delta$, los módulos de disipación de energía E'' , y las densidades promedio de entrecruzamiento ν_e , así como también los módulos de tensión en la región tipo hule a 70°C. En la región tipo hule (70°C) se nota la influencia de la fracción gel sobre los módulos de tensión de las redes covalentes. A mayor valor de fracción gel, es decir a mayor densidad de cadenas entrecruzadas le corresponde el mayor módulo de tensión E' en la región tipo hule. Las temperaturas de transición de fundido de las fases cristalinas de POSS en las redes covalentes obtenidas por DMA coincide con la tendencia observada por calorimetría diferencial de barrido.

Ahora, del capítulo 5 se describen brevemente los resultados obtenidos para el sistema II POSS-tiol/Policaprolactona. Como se mencionó al inicio de la introducción, la ruta de síntesis para preparar redes covalentes a partir de nanobloques de POSS-tiol y cadenas de PCL con peso molecular de 3,000 g/mol consintió de un solo paso. La estrategia para formar una variedad de arquitecturas de red covalente fue mediante la utilización de mezclas molares de nanobloques POSS-tiol monofuncionales y moléculas tetratiol tetrafuncionales. En la mezcla se varió el porcentaje en mol de los nanobloques POSS-tiol obteniendo las siguientes relaciones molares de tetratiol/ POSS-tiol: 100/0, 97.5/2.5, 95/5, 90/10 y 80/20.

La identificación molecular de todos los nanocompuestos de PCL3k/POSS-tiol se llevó a cabo por espectroscopia infrarroja con reflexión total atenuada FTIR-ATR. Para identificar con mayor facilidad los grupos funcionales de POSS-tiol y de PCL3k en los nanocompuestos se procedió a obtener los espectros FTIR-ATR de ambas moléculas. El espectro de FTIR-ATR para los nanobloques de POSS-tiol generó las bandas principales de los enlaces silicio-oxígeno en Si-O-Si ($1,083\text{ cm}^{-1}$), silicio-carbono en Si-CH₂ (775 cm^{-1}) y carbono-hidrógeno para C-H₂ ($2,950\text{ cm}^{-1}$ y $2,867\text{ cm}^{-1}$). En el espectro del polímero de PCL (PCL3k) con peso molecular de (3,000 g/mol) también se identificaron las bandas de infrarrojo para carbono-hidrógeno C-H₂ ($2,950\text{ cm}^{-1}$, $2,867\text{ cm}^{-1}$), doble enlace carbono-oxígeno C=O ($1,725\text{ cm}^{-1}$), doble enlace carbono-carbono -C=C- ($1,650\text{ cm}^{-1}$), carbono-oxígeno en el enlace -C-O-C- ($1,100\text{ cm}^{-1}$) y enlace sencillo carbono-oxígeno en O-C=O ($1,183\text{ cm}^{-1}$). Las bandas de vibración infrarroja de la estructura de red covalente del nanocompuesto PCL3k(T100-P0) con ausencia de POSS tiol dieron origen a una resolución muy clara de la banda C=O localizada a $1,183$ proveniente de grupos éster (-O-C=O), y por el contrario la banda asignada a C-O de grupos éter (O-C-O) se minimizó en intensidad. La banda de vibración del enlace doble carbono-carbono C=C que

estuvo ausente en este nanocompuesto PCL3k(T100-P0) fue la clave para suponer que efectivamente se había formado una estructura de red covalente con enlaces -C-S-C- donde los átomos de carbono son los que se encuentran en la parte terminal de las cadenas de PCL3k. Por otra parte, se observó una banda muy aguda e intensa a $1,041\text{ cm}^{-1}$ respecto al espectro de PCL3k y que se asigna a la formación del enlace carbono-azufre, -C-S-C-, responsable de la estructura de red covalente en este nanocompuesto PCL3k(T100-P0). Para los nanocompuestos de red covalente conteniendo la mezcla molar POSS-tiol/tetratiol (T97.5/P2.5, T95/P5, T90/P10, T80/P20) se obtuvieron espectros con bandas infrarrojas muy similares a todas las bandas de la red covalente PCL3k/tetratiol. Esto es razonable para estos nanocompuestos, ya que la formación del enlace covalente carbono-azufre originado del átomo de azufre de POSS tiol y los carbonos terminales de PCL tendrían el mismo valor que el enlace formado entre tetratiol y PCL3k ya que también se forman enlaces carbono-azufre, C-S. Sin embargo, no resulta tan claro afirmar en los nanocompuestos POSS-PCL tiol que la banda que aparece a $1,100\text{ cm}^{-1}$ corresponde solamente al enlace carbono-oxígeno (C-O) de grupos éter o a silicio-oxígeno (Si-O) de grupos Si-O-Si provenientes de POSS tiol, o que más bien ambas bandas infrarrojas se traslapan formando una sola.

El análisis térmico de los nanocompuestos de red covalente conteniendo nanobloques de POSS tiol las arquitecturas obtenidas sólo permitieron observar temperaturas de fusión y cristalización para las fracciones cristalinas de PCL3k en un intervalo de 46°C a 48°C . Este comportamiento térmico similar en todos los nanocompuestos PCL3k/POSS-tiol parece no ser afectado por la fracción gel ya que en ésta sí se observó una tendencia a disminuir cuando se aumenta el porcentaje molar de POSS tiol.

A pesar de que el análisis térmico no detectó fase cristalina aún en la muestra con mayor porcentaje molar de POSS tiol, en el análisis por difracción de rayos X a ángulo grande (WAXS) sí se observó

una reflexión pequeña en el valor 2θ que corresponde a la reflexión principal de la estructura cristalina de POSS tiol. Sin embargo el ancho de la reflexión e intensidad disminuida para POSS tiol en el nanocompuesto con mayor porcentaje de POSS tiol lleva a establecer que la estructura es poco cristalina. En el análisis de la superestructura mediante SAXS se observó algo inusual no antes reportado en la literatura, el aumento del porcentaje de POSS tiol promovió cierto grado de orientación de las superestructuras lamelares de PCL3k. Esta orientación de las lámelas de PCL3k conectadas covalentemente a POSS tiol fue observada desde las posiciones ecuatoriales en los patrones de SAXS.

Por otra parte, en la determinación de la propiedad de memoria de forma de los nanocompuestos PCL3k/POSS tiol particularmente para el caso del nanohíbrido PCL3K(T90-P10) se logró establecer un protocolo de ciclos termomecánicos de memoria de forma. El resultado para esta red molecular mostró parámetros de ajuste de forma y recuperación de la forma permanente del 99%.

Capítulo 2

Antecedentes:

Propiedad-estructura en polímeros con memoria de forma

2.1. Aplicación de la relación propiedad-estructura en polímeros y recientes avances

El estudio y análisis de la correlación propiedad-estructura en la investigación de polímeros ha sido determinante para la creación de nuevos materiales con mejores propiedades [21,22]. El conocimiento generado por esta correlación ha permitido el diseño de materiales poliméricos mostrando mayor rigidez, mayor resistencia al ataque químico, mayor resistencia a la flama, conductividad eléctrica y biodegradabilidad. Se entiende que estas propiedades son influenciadas no sólo por la forma en cómo los monómeros están unidos en forma covalente a lo largo de las cadenas poliméricas sino también como estas cadenas se arreglan espacialmente e interactúan entre sí^[23]. Históricamente, la importancia de la correlación propiedad-estructura en polímeros implícitamente tomó gran relevancia durante el desarrollo empírico de los primeros polímeros semisintéticos derivados de la celulosa en 1846^[22] como el acetato de celulosa y nitrato de celulosa^[24] que actualmente tiene gran potencial de aplicación. No obstante, uno de los descubrimientos más extraordinarios por su aplicación hoy en día y que tiene una relación con el tipo estrategia utilizado en la presente tesis fue la modificación de la goma natural con azufre en calentamiento^[22,25] (Charles Goodyear 1848). En este experimento empírico se observó el fortalecimiento de la estructura de la goma natural debido a la formación de

puentes covalentes disulfuro entre las cadenas poliméricas naturales. Con este último se reconoce el nacimiento del primer producto comercial exitoso en la investigación de polímeros. Así, la goma natural vulcanizada representa al primer material semisintético con memoria elástica. Esta característica de elasticidad y su correlación con su estructura molecular atrajo la atención de un gran número de investigadores de diferentes áreas (Flory, 1953; Treloar, 1975; Erman y Mark, 1997; Graessley, 2003)^[26-29].

En el mismo contexto y de importancia crucial, un respaldo fundamental para indagar en la correlación propiedad-estructura de los polímeros ha sido la técnica de difracción de rayos X. Los primeros en evidenciar por medio de esta técnica la existencia de un tipo de estructura cristalina en polímeros naturales como el algodón y seda fueron Nishikawa y Onno en 1913^[30]; este hecho fue confirmado más tarde por Herzog y Polanyi^[30]. Alrededor de 1976, Bernhard Wunderlich^[31] describió y resumió que otras técnicas como la difracción de electrones, la microscopía de electrones, la difracción de rayos X a ángulo pequeño (*SAXS, Small angle X ray scattering*), y la dispersión de luz láser (*SALS, Small angle light scattering*) han contribuido a validar o refutar los modelos que han tratado de describir el orden estructural de las cadenas poliméricas. Esto ha ayudado a que actualmente se entienda que la estructura semicristalina o amorfa en un material polimérico impacte directamente en sus propiedades mecánicas, térmicas y ópticas. Así, a la par de las técnicas de elucidación estructural en los polímeros y los métodos de síntesis de polímeros^[32-35], la ciencia de materiales ha sido testigo en la última década del repunte del concepto de diseñar nuevos materiales con estructuras moleculares en la escala nanométrica mejor conocido como nanotecnología. Uno de los objetivos principales de la nanotecnología es tomar ventaja de los nuevos fenómenos generados por los

materiales a esta escala para la obtención de nuevas aplicaciones tecnológicas (sensores ópticos, sensores químicos, estructuras para portar y liberar fármacos, materiales adaptativos).

Formalmente se ha establecido que un material nanoestructurado para ser considerado como tal debe tener tamaños de fase en el intervalo de 1 a 100 nm en al menos una dimensión^[36-38]. Una ventaja de crear materiales nanoestructurados respecto a los creados con elementos de tamaño en la escala micrométrica reside en la capacidad de modificar las propiedades de los materiales como lo son sus propiedades magnéticas, propiedades ópticas, temperatura de fusión entre otras. Por supuesto, la investigación en polímeros no ha quedado fuera de este nuevo concepto y la combinación de materiales poliméricos con elementos de tamaño micro y nanométrico está resultando ser un campo altamente atractivo^[36] desde el punto de vista tecnológico y científico. El resultado de combinar un polímero de naturaleza orgánica con un material de naturaleza inorgánica coloca a estos nuevos materiales en la clasificación de materiales híbridos^[39]. Por otra parte, las razones del éxito de la combinación de ambas fases polimérica e inorgánica^[36] (poliedros oligosilsesquioxanos (POSS), montmorilonita, nanofibras de carbono, nanopartículas de sílice, óxido de aluminio, óxido de titanio, nanotubos de carbono) es el incremento cuantitativo de las propiedades de la matriz polimérica^[40]. Sin embargo se ha observado que la combinación de partículas de tamaño nanométrico con matrices poliméricas representan una alternativa superior en propiedades respecto a la inclusión de micro y macropartículas^[40]. La hipótesis sobre las extraordinarias propiedades en los nanocompuestos se basa en el modo de interacción que ocurre a nivel molecular y nanométrica tanto en las interfaces como en las fases polimérica e inorgánica. No obstante, aún falta por demostrar que esto así ocurre en estos nuevos materiales nanoestructurados. De esta forma es como actualmente puede haber una

especial extensión para la clasificación de los polímeros combinados con partículas nanométricas recientemente referidos como nanocompuestos poliméricos^[36].

Respecto a su aplicación tecnológica, los nanocompuestos en general pueden ser clasificados como estructurales, funcionales, inteligentes^[37-38] o una combinación de estos. El primer tipo, los nanocompuestos estructurales son diseñados tomando en cuenta el desempeño de sus propiedades mecánicas, y un ejemplo de ello son nanocompuestos poliméricos y nanocompuestos metálicos donde las propiedades mecánicas pueden mejorarse cuando incluyen reforzantes de tamaño nanométrico. El segundo tipo, los materiales nanofuncionales se enfocan más en su desempeño adaptativo caracterizados para actuar a través de efectos como el eléctrico, magnético y termoeléctrico. Los materiales nanofuncionales tienen futuro inmediato en aplicaciones de tecnología avanzada incluyendo dispositivos magnéticos, termoplásticos conductores, sensores, superficies protectoras, membranas, etc. El tercer tipo, son los materiales inteligentes, aquéllos que responden dinámicamente a estímulos ambientales. Actualmente la comunidad científica augura que los materiales inteligentes tomarán un papel importante en áreas de gran interés que cubrirán campos desde la medicina hasta la aeronáutica. Un ejemplo reciente de estos materiales son los llamados polímeros con memoria de forma y que son la parte central de la presente tesis de investigación. Cabe mencionar que un aspecto importante en el desarrollo de nanocompuestos tanto estructurales, como funcionales e inteligentes será la correlación que deberá establecerse entre sus propiedades (aplicación tecnológica) y su estructura en la escala nanométrica y cristalina. Particularmente en el caso de nanocompuestos poliméricos, una de las cuestiones principales que deberá responderse es si la fase polimérica conservará sus características semicristalinas o amorfas mismas que impactan en las propiedades viscoelásticas y ópticas o si éstas se modificarán por haber incluido nanopartículas

o nanobloques híbridos de POSS. Así, queda un campo abierto y extenso en el que se lleven a cabo análisis con técnicas que permitan determinar la dimensión de las fases en la escala nanométrica y cristalina presentes en los nanocopuestos poliméricos.

2.2. Concepto de la propiedad de memoria de forma en polímeros

2.2.1 Aspecto macroscópico

Al final de la sección 2.1 se mencionó que los polímeros con memoria de forma (*SMP*, por sus siglas en inglés) responden dinámicamente por la aplicación de un estímulo para ir de una forma permanente A hacia una forma temporal B y viceversa, tal como se ejemplifica en la Figura 2.1. Ahora corresponde en esta sección cubrir este concepto desde el aspecto macroscópico y microscópico así como los recientes avances en este campo, es decir, sus aplicaciones tecnológicas.

El término “polímero con memoria de forma” describe a una clase de polímero que tiene la habilidad de memorizar una forma macroscópica permanente, ajustarse a una forma temporal por condiciones específicas de esfuerzo (deformación) y temperatura y luego regresar a su forma permanente (original) al aplicar un estímulo mediante el cual se produce la liberación o relajación del esfuerzo acumulado. Los modos de deformación pueden ser tensión, compresión, doblamiento, etc.

Sorprendentemente, en muy pocos años ha habido un enorme avance en cuanto a las opciones de activar o estimular la recuperación de la forma permanente (original). Los varios estímulos desarrollados para recuperar la forma permanente de un polímero con efecto de memoria elástica son temperatura^[1,3,5,6-8,19], luz infrarroja^[41-43], luz ultravioleta^[44-45], campo eléctrico^[46-48], campo magnético^[49], soluciones^[50-51].

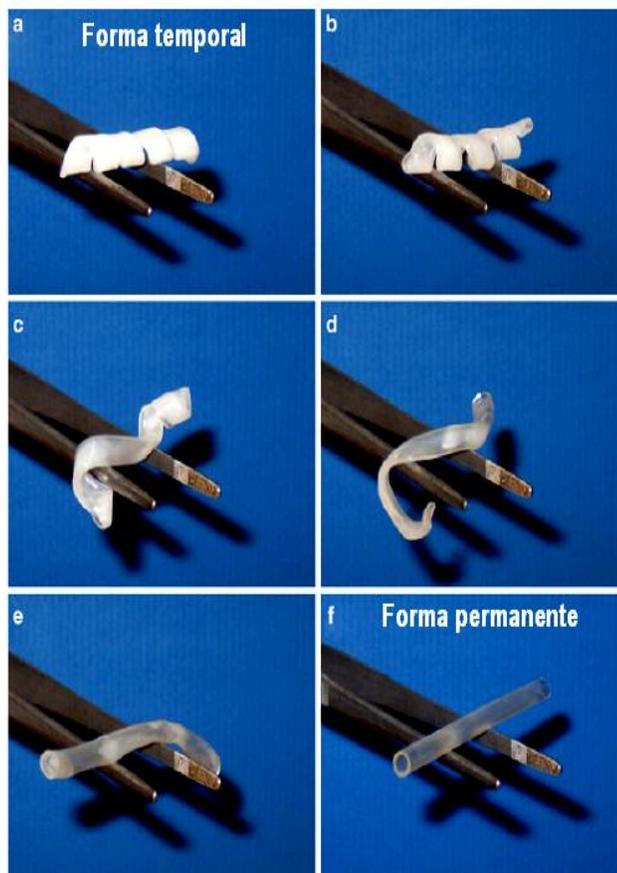


Figura 2.1. Serie de fotografías (a-f) que muestran la recuperación de la forma y tamaño original de un tubo que tiene efecto de memoria de forma. El tiempo de recuperación es de 10 segundos aplicando 50°C. El tubo fue creado con dimetacrilato de policaprolactona ($M_n=1 \times 10^4$ g/mol) [referencia 52].

Sin embargo, la gran mayoría de los reportes sobre polímeros con memoria de forma reversible son del grupo de los activados o estimulados por temperatura (*Thermoresponsive polymers*). Actualmente están disponibles un número considerable de artículos^[53-58] sobre conceptos básicos, avances y aplicaciones respecto a materiales poliméricos con efecto de memoria de forma reversible.

Es importante destacar que el efecto de memoria de forma no es una propiedad intrínseca de los materiales poliméricos, es más bien el resultado de combinar la estructura molecular y morfología polimérica (fase amorfa o semicristalina) junto con un proceso termomecánico llamado "programación". En la forma más simple, el proceso termomecánico consiste en calentar el material por arriba de una temperatura en la que fluya, deformarlo y luego enfriarlo, así la forma temporal habrá sido obtenida. Después, calentando el material por arriba de una temperatura de transición se inducirá el efecto de memoria de forma, es decir se recuperará la forma original del material.

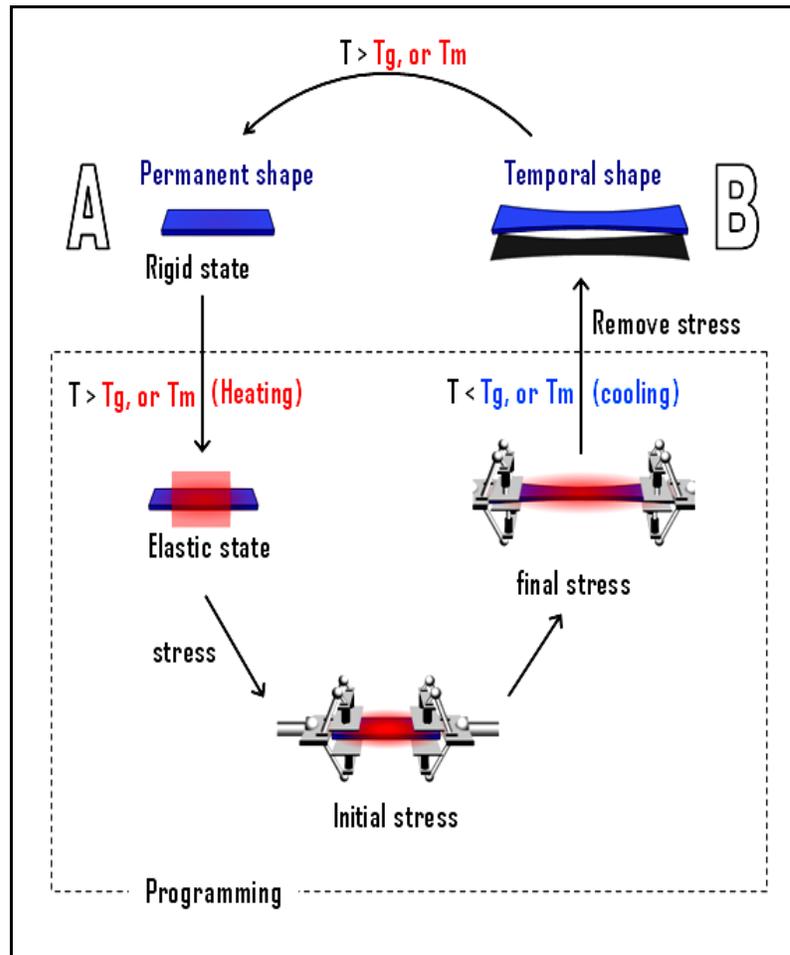


Figura 2.2. Descripción termomecánica del efecto macroscópico de memoria de forma en polímeros [referencia 54].

En la Figura 2.2 se muestran los pasos de un ciclo termomecánico en que se observa el efecto de memoria de forma reversible. El concepto macroscópico de memoria de forma es respaldado tanto por el análisis termomecánico como por el análisis térmico.

En el análisis termomecánico los parámetros macroscópicos establecidos para la propiedad de memoria de forma en polímeros son la *recuperación de forma permanente* (R_r) y *ajuste de la forma temporal* (R_t). La recuperación de forma califica la habilidad del material para "memorizar" su forma permanente. En tanto, el ajuste de la forma temporal describe la habilidad de los segmentos poliméricos para mantener estable la deformación mecánica cada vez que se completa un ciclo termomecánico.

El efecto de memoria de forma en polímeros puede describirse en una gráfica tridimensional en el que se observa la deformación aplicando un esfuerzo controlado con un barrido de temperatura tal como se observa en la Figura 2.3. En esta gráfica se puede observar el efecto de memoria de forma reversible. Al comportamiento de la evolución del esfuerzo, la deformación y la temperatura en el ciclo termomecánico de la figura 2.3 se le ha llamado ciclo termomecánico de memoria de forma.

Al inicio de este ciclo, el material polimérico es calentado desde temperatura ambiente a una temperatura más alta que su temperatura de transición (T_g o T_m) en el que el material deba encontrarse en un estado tipo hule (señalado con un asterisco * en la gráfica), y en esta situación el material es deformado hasta un valor determinado y en este punto se mantiene el esfuerzo constante (etapa i). En el siguiente paso, con el esfuerzo constante aplicado el material es sometido a un enfriamiento hasta una temperatura ($T < T_g$ o T_m) que cause en el material un estado de rigidez (etapa ii). Lo que sucedería en este paso es que se "congelarían" las cadenas poliméricas y almacenarían una energía originada por este estiramiento. Subsecuentemente, al remover el esfuerzo aplicado a

una temperatura por debajo de su temperatura de transición T_g o T_m (etapa iii) se observa una muy mínima contracción instantánea del material y que en este caso correspondería a un efecto mínimo de recuperación hacia la forma original.

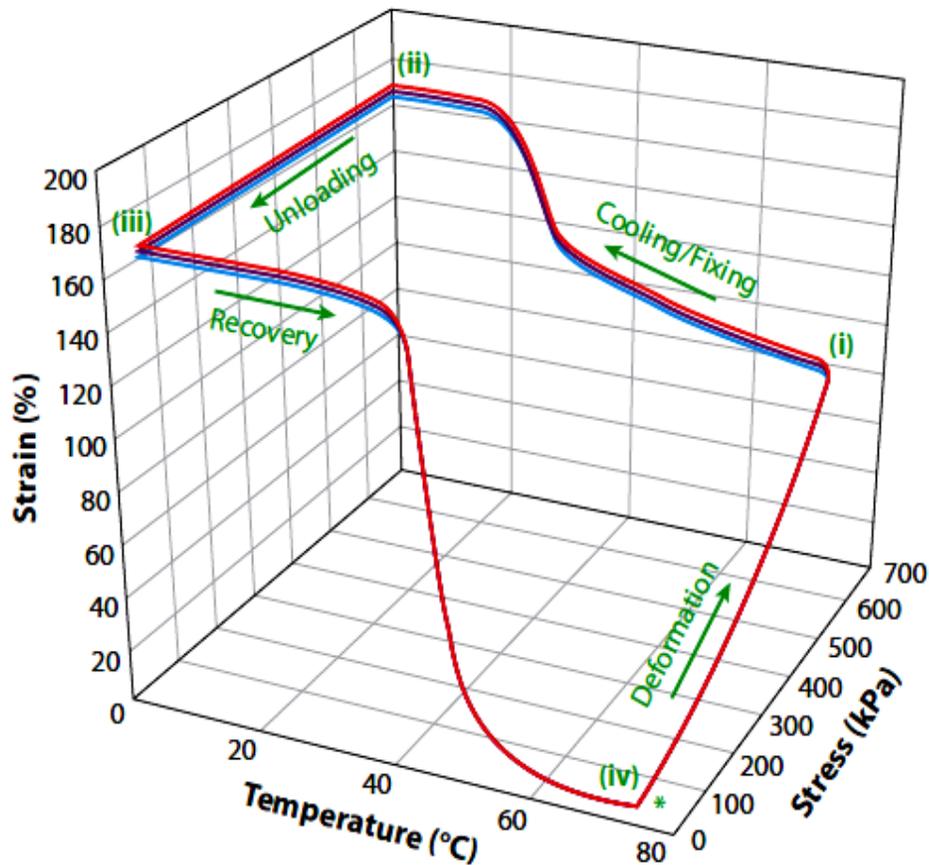


Figura 2.3. Ciclos termomecánicos de poli(cicloocteno) entrecruzado mostrando la propiedad de memoria de forma. La muestra de poli(cicloocteno) entrecruzado es calentado (asterisco) hasta el estado (i) y luego es enfriado hasta una temperatura T para alcanzar el estado (ii), después se remueve el esfuerzo para llegar al estado (iii) donde se ha obtenido una forma temporal y finalmente se completa el ciclo termomecánico al recuperarse de la deformación volviendo al estado inicial (estado iv) [referencia 59].

Sin embargo en este paso el tamaño de la forma temporal obtenida se conserva por arriba de un 95% aproximadamente. La forma temporal obtenida en la etapa iii es estable mecánicamente en polímeros con memoria de forma reversible. En el siguiente paso (etapa iv) se obtiene la recuperación de la forma original o permanente del material por aplicación de temperatura mayor a la de su temperatura de transición (T_g o T_m). En este paso ocurre la liberación de energía almacenada por estiramiento provocando una ganancia de movilidad de las cadenas poliméricas en el material. El principal factor de recuperación de la forma de los polímeros con memoria de forma es de naturaleza entrópica, lo que significa que es más favorable regresar a su estado de conformación más desordenado que mantenerse en el estado de orientación provocado por el estiramiento. Como se mencionó anteriormente lo que distingue a los polímeros con memoria de forma de los polímeros convencionales son los parámetros de *recuperación de la forma permanente* (R_r) y *ajuste de la forma temporal* (R_t). Ambos parámetros se obtienen de una grafica 2D de esfuerzo versus deformación derivada del ciclo de memoria termomecánico. Un ejemplo de esta gráfica se muestra en la Figura 2.4^[60]. El procedimiento para obtener los parámetros de *recuperación de la forma permanente* (R_r) y *ajuste de la forma temporal* (R_t) tiene los siguientes pasos: una muestra es estirada aplicando un esfuerzo hasta una deformación fija ϵ_m a una velocidad de deformación constante. Mientras se mantiene la deformación en ϵ_m , la muestra es enfriada a temperatura baja y en un siguiente paso se retira el esfuerzo aplicado. Ahora en la condición de temperatura baja y sin esfuerzo la muestra puede experimentar una recuperación ϵ_u de la deformación aplicada. Luego, la muestra es calentada por arriba de su temperatura de activación T_a y se mantiene así hasta recuperar la forma permanente. Esto completa un ciclo termomecánico obteniendo de la muestra una deformación residual ϵ_p . La R_r y R_t para el N -ésimo ciclo se determinan a partir de las siguientes expresiones matemáticas:

$$R_r(N) = \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_p(N)}{\varepsilon_m - \varepsilon_p(N-1)}$$

y

$$R_f(N) = \frac{\varepsilon_u(N)}{\varepsilon_m}$$

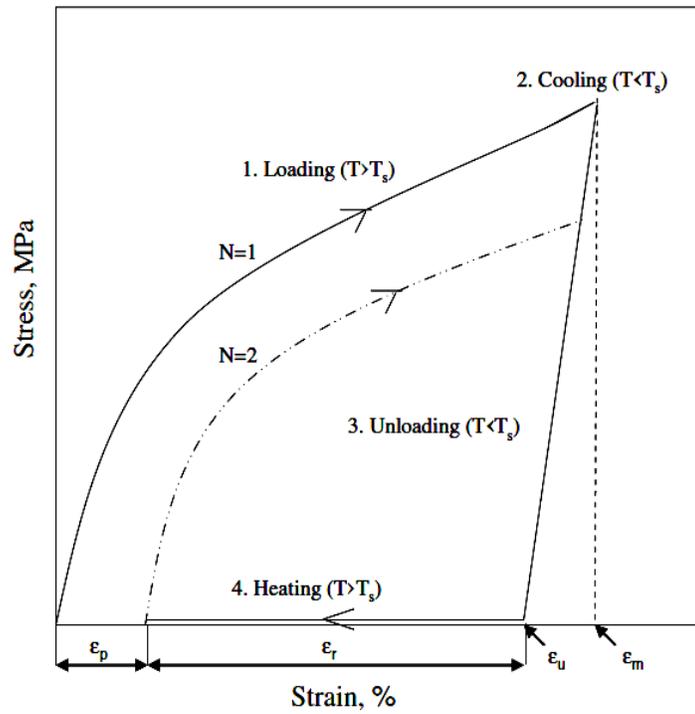


Figura 2.4. Descripción gráfica de un ciclo termomecánico para la obtención de los parámetros R_r y R_f [referencia 60].

2.2.2 Aspecto molecular

Como se ha descrito en la sección 2.2.1, actualmente el efecto de memoria de forma se ha entendido a nivel macroscópico por estudios termomecánicos, es decir, el conocimiento de este efecto ha avanzado en términos de sus propiedades viscoelásticas.

Extraordinariamente, el estudio y análisis del efecto de memoria de forma basado en su orden estructural a nivel molecular y microscópico como morfología en las escalas cristalina (celda unitaria), nanométrica (superestructura) y micrométrica (lamelar) no ha sido explorado. Sólo algunas pocas investigaciones han reportado estudios sobre la estructura cristalina en polímeros con memoria de forma, aunque esta información queda aislada al no correlacionarse con las escalas nano y micro en donde pueda determinarse si existe longitud de periodicidad (superestructura) y estructura lamelar, y con ello determinar la influencia de la morfología en el efecto de memoria de forma. El estudio del orden estructural a corto y largo alcance contribuirá al entendimiento sobre este efecto inducido en polímeros. Además el establecimiento de un mecanismo estructural en las diferentes escalas para el efecto de memoria de forma toma gran relevancia debido a que este efecto se ha diseñado en polímeros con diversas arquitecturas moleculares. La gran variedad de arquitecturas moleculares en polímeros que presentan memoria de forma abarcan a polímeros lineales (copolímeros bloque)^[61-63], polímeros ramificados^[64], polímeros injertados^[65] y polímeros formados por redes covalentes^[66-72]. Así, se ha determinado que bajo las condiciones termomecánicas apropiadas cada uno de estos polímeros diferentes en arquitectura molecular exhiben mayor o menor estabilidad de la forma temporal y mayor o menor porcentaje en la recuperación de la forma permanente. Actualmente, las diversas investigaciones han llevado a resumir los requisitos para el diseño molecular de polímeros con

memoria de forma con óptimo desempeño. Estos requisitos los podemos encontrar en las más recientes publicaciones y consisten en los siguientes:

- Formación de estructura de red molecular polimérica física o químicamente entrecruzada
- Establecer preferentemente un grado apropiado de densidad de entrecruzamiento de las cadenas moleculares poliméricas.

Los puntos moleculares que forman los entrecruzamientos físicos en los polímeros con memoria de forma físicamente entrecruzados pueden ser microcristales lamelares, fases vítreas, interacciones iónicas y puentes de hidrógeno o una combinación de ellos. Los puntos de entrecruzamiento en los polímeros con memoria de forma químicamente entrecruzados lo forman enlaces covalentes formados entre las cadenas moleculares. En ambos casos, los segmentos de cadenas poliméricas química o físicamente entrecruzadas determinan la forma permanente en un polímero con memoria de forma. Estos segmentos de cadenas deben permitir una cierta orientación para obtener la deformación requerida, esta característica depende de la longitud de las cadenas y la flexibilidad de las mismas. La recuperación de la forma permanente es posible por el enrollamiento de los segmentos de cadena química o físicamente entrecruzada. Por otra parte, la forma temporal es determinada por la fase con la segunda más alta temperatura de transición. Los segmentos de las cadenas poliméricas asociados con esta fase son activadores moleculares que permiten ajustar una deformación temporal que es reversible (Figura 2.5). La forma temporal es reversible debido a que está formada por interacciones físicas o enlaces covalentes.

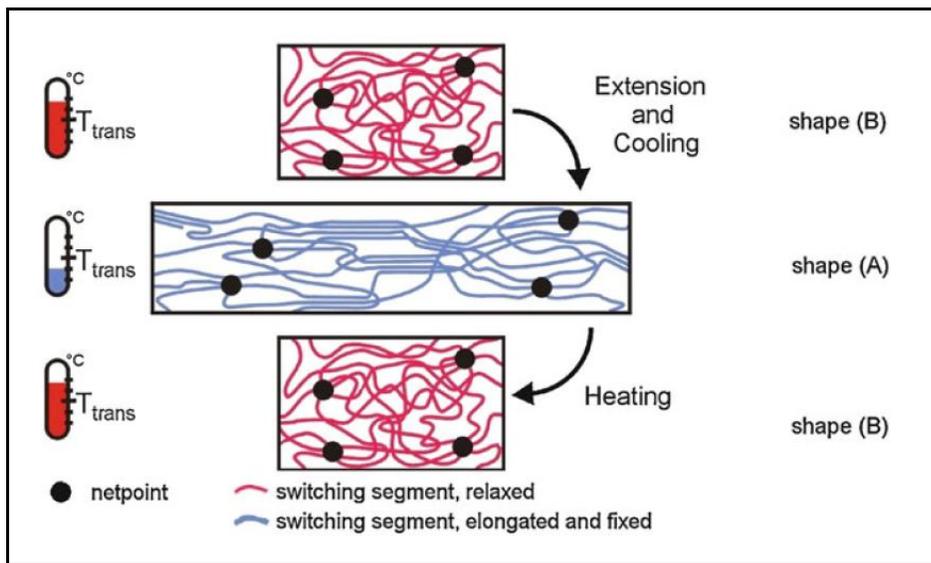


Figura 2.5. Mecanismo molecular de los polímeros con memoria de forma activado por temperatura. T_{trans} es la temperatura de transición térmica para activar la fase del polímero con efecto de memoria de forma. [Reproducida de la referencia 73].

Algunos ejemplos de arquitecturas adecuadas para exhibir memoria de forma reversible se muestran en la figura 2.6^[74-79].

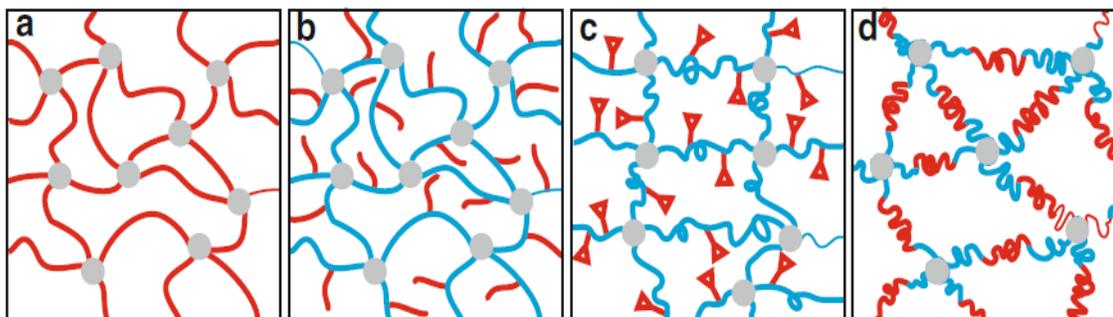


Figura 2.6. Ejemplos de redes poliméricas diseñadas para exhibir efecto de memoria de forma, los activadores moleculares están en color rojo (cadenas en color oscuro) y los puntos fijos de la red en forma circular están en gris. A continuación se describen las arquitecturas moleculares de cada una de las redes: (a) segmentos de activación ligados a los puntos de red, (b) cadenas laterales como segmentos de activación, (c) grupos funcionales como activadores moleculares que son capaces de formar un enlace covalente reversible, y finalmente (d) segmentos tribloque ABA ligados a los puntos fijos de red [Referencias 74-79].

El sistema de la figura 2.6a es una red covalentemente entrecruzada, en ésta la forma temporal es obtenida por la solidificación de los dominios de activación^[74-76]. Si la temperatura de transición es la de transición vítrea T_g el material existe en su forma temporal así como en su forma permanente, es decir hay una sola fase. Cuando los segmentos de activación son cristalizables, la red polimérica consistirá de dos fases. La red polimérica de la figura 2.6b contiene cadenas laterales en comparación al esquema de la figura 2.6a^[77]. Si las cadenas laterales y las cadenas que forman la estructura de red son inmiscibles habrá segregación de fases y entonces será una red covalente multifase. Ambos tipos de segmentos de cadenas pueden actuar como segmentos activadores y capaces de estabilizar una forma temporal por agregación o solidificación.

La estrategia de utilizar enlaces químicos reversibles como activadores moleculares permite controlar la formación o escisión de enlaces covalentes por exposición de luz y permite además extender la tecnología de memoria de forma a otros estímulos de activación (Figura 2.6c)^[78].

Las redes poliméricas conteniendo estructuras tribloques ABA (Figura 2.6d) pueden formar morfologías multifase en función de la miscibilidad de los diferentes bloques^[78]. Si una mezcla de fases es obtenida, de igual forma se pueden utilizar como dominios de activación. Por otra parte, se debe tomar en cuenta que los segmentos de activación para la forma temporal y los puntos de red para la forma permanente no necesariamente deben estar conectados covalentemente. Un ejemplo de este tipo de polímeros con memoria de forma son las redes poliméricas interpenetradas o las mezclas poliméricas^[80].

2.2.3 Aplicaciones de la propiedad de memoria de forma

Los polímeros con memoria de forma tienen muchas ventajas en comparación a las aleaciones con memoria de forma^[81]. Los polímeros con memoria de forma son ligeros y pueden deformarse más allá del 100%, permitiendo que sus propiedades tengan un rango amplio de aplicaciones. La variación de los parámetros estructurales sobre la arquitectura molecular permite adecuarlos a aplicaciones específicas (Figura 2.7), por ejemplo el ajuste de la temperatura de activación T_a . Históricamente el desarrollo de los polímeros dinámicamente activos comenzó con el polietileno al ser irradiado y fotocurado para obtener un material autoenrollable activado por calentamiento, éste se ha usado como material de empaque o cable aislante.

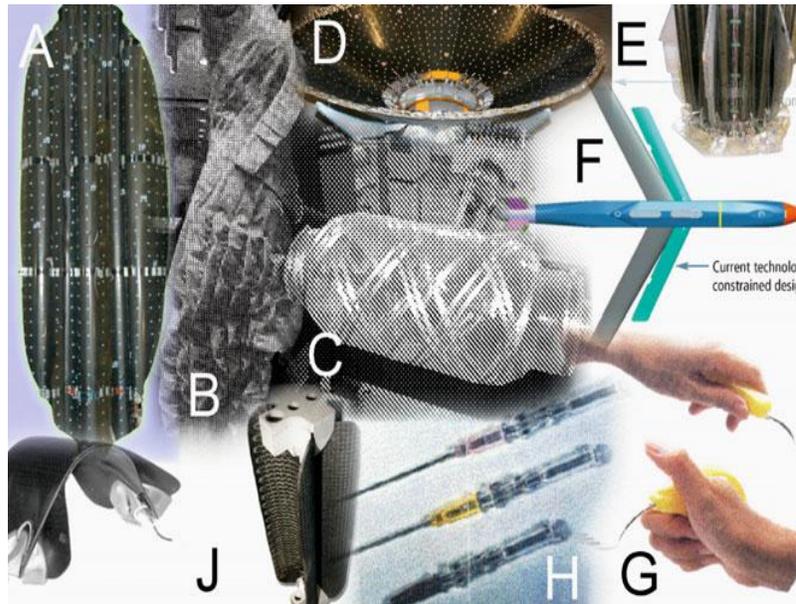


Figura 2.7. Ejemplos de aplicación de polímeros con memoria de forma (A) Antena reflectora autodesempacable; (B) Funda textil de fibras autoajustables^[82]; (C) Mandril reutilizable para maquinado^[83]; (D) Antena satelital autodesplegable en forma abierta y (E) en forma cerrada; (F) Avioneta con alas autotransformables; (G) Cucharas para gente minusválida^[84]; (H) cánula intravenosa^[84]; (J) bisagra hecha de compuesto polimérico con memoria de forma. A, D, E, F, y J, son propiedad de CTD Composite Technology Development.

El principio detrás del efecto de memoria de forma fue entendido como segregación de fases en poliuretanos en los años de la década de 1980. Por la naturaleza termoplástica de estos materiales se logró procesarlos fácilmente. Una motivación importante en esos días fueron las aplicaciones en automóviles. Actualmente, los campos de aplicación son diversos para los polímeros con memoria de forma, cubriendo campos como el textil, médico y aeroespacial. La importancia de la tecnología de polímeros con memoria de forma es confirmada por el aumento en el número de aplicaciones y la enumeración de sus patentes. El número de artículos científicos publicados se ha incrementado constantemente en los últimos años. Las referencias identificadas durante los años de la década de 1980 y muchos de los artículos a partir de 1990 son de origen japonés. El desarrollo de estos materiales inteligentes también fue marcado para esos años principalmente por la compañía japonesa Mitsubishi Heavy Industries. El aumento notable en artículos publicados sobre polímeros con memoria de forma al inicio del año 2000 se correlaciona con la combinación del efecto de memoria y una o más diferentes funciones y la activación por medio de otro tipo de estímulo distinto al de calor. El desarrollo de productos también se intensificó particularmente en el área de textiles.

Es comprobable que los geles con memoria de forma abarcan un mayor número en la literatura de patentes que en la literatura científica. Sin embargo el grueso de aplicaciones en el mercado son los rollos para empaquetado y los tubos para cables. Cuando se calientan estos materiales se contraen adoptando prácticamente cualquier forma, dando protección mecánica y aislamiento.

Un desarrollo reciente fue la creación de adhesivos inteligentes a partir de polímeros con memoria de forma, estos materiales son capaces de autodespegarse por aplicación de un estímulo externo^[85]. También en el campo de los juguetes, así como en el campo aeroespacial en el autodesplegamiento de paneles solares o antenas para satélites^[86,87]. La ventaja de los polímeros con memoria de forma

se origina del hecho que no requiere de una fuente de energía extra para el desplegamiento como el requerir de una batería lo que reduce el peso del material^[88].

La impregnación de estructuras de fibras de carbono en resinas con memoria de forma ha servido para coordinar la operación de paneles solares^[89]. En la industria de la aviación los polímeros con memoria de forma son candidatos novedosos para la autotransformación en estructuras de ala sobre los aviones^[90]. Estas alas inteligentes, cambiarán de forma de acuerdo a las condiciones de despegue o aterrizaje.

El cambio en las propiedades mecánicas por pasar a la forma temporal puede ser monitoreado por la incorporación de cromóforos mecanosensitivos lo que permite obtener su aplicación en sensores^[91].

Otra aplicación utilizando la propiedad reversible de los polímeros con memoria de forma es la ropa con transpiración controlada^[92-94]. Estas estructuras inteligentes pueden controlar la humedad que hay en el espacio entre el cuerpo y la tela. A baja temperatura las estructuras son menos permeables y retienen el calor del cuerpo, pero a altas temperaturas la permeabilidad del vapor aumenta y el calor es liberado. Además, el efecto de memoria de forma de las fibras puede tener aplicación en el diseño de ropa libre de arrugas o en el diseño de ropa ajustable.

Las fibras con memoria de forma también pueden aplicarse al uso de suturas inteligentes. Estas suturas pueden ejercer una fuerza controlada sin dañar el tejido sobre el cual se está suturando^[95]. Esta aplicación es un ejemplo con enorme potencial en el campo de la medicina^[96]. Por otra parte, existe otra aplicación potencial sobre implantes en el cuerpo humano; un implante comprimido en su forma temporal puede insertarse mediante una pequeña incisión lo que se conoce como cirugía de invasión mínima y luego cambiar a su forma permanente inducido por el calor del cuerpo humano^[97,98].

Cuando los materiales poliméricos son adicionalmente degradables por hidrólisis, se llega a obtener materiales multifuncionales^[99,100]. Así, en este caso, una segunda cirugía no sería necesaria para extraer el material polimérico. El espectro de aplicación podría ampliarse aún más si estos polímeros pueden ser manipulados a control remoto después de haber sido implantados^[101] u ofrecer la posible liberación de fármacos de manera controlada^[102,103].

Los sistemas capaces de modificar su forma pueden desarrollar grandes fuerzas y contraerse o expandirse en respuesta a un estímulo, tener potencial aplicación como músculos artificiales^[104-106] o exoesqueletos.

Así, la plataforma tecnológica de los polímeros con memoria de forma esta actualmente evolucionando desde su demostración en el laboratorio hasta sus aplicaciones altamente sofisticadas, proveyéndonos de una mejor calidad de vida^[107].

2.3. Polímeros biodegradables con memoria de forma

Desde el reporte de Lendlein y Langer^[1] sobre polímeros con memoria de forma biodegradables basados en policaprolactona se demostró el gran potencial que pueden tener estos materiales inteligentes en el campo de la medicina, específicamente en el área de cirugía de mínima invasión.

Los actuales reportes de polímeros con memoria de forma biodegradables han abarcado a polímeros como el poliglicol (PGA), polilacturo (L-Lactida)(PLLA) y policaprolactona (PCL)^[109,110]. Sin embargo, la ventaja de los polímeros de memoria de forma a base de policaprolactona radica en que la recuperación de la forma permanente puede ajustarse a un intervalo cerca de la temperatura del cuerpo humano (37-40°C); es decir, la temperatura del cuerpo humano podría utilizarse como activador de la forma permanente.

La estrategia para la síntesis de polímeros con memoria basados en PCL consiste en convertir a este polímero en el correspondiente diol tal y como lo muestra la figura 2.8.

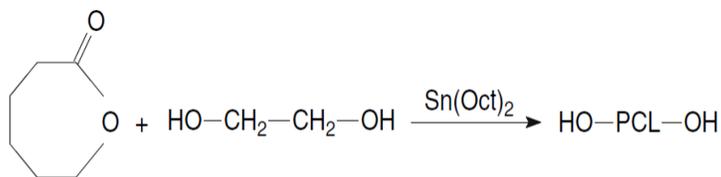


Figura 2.8. Esquema de reacción para la síntesis de PCL-diol [reproducido de Ratna et al, referencia 55].

La policaprolactona con terminación diol puede reaccionar con un monómero acrílico para preparar el dimetacrilato de policaprolactona cuyo fotocurado lleva a la obtención de una red covalente entrecruzada con memoria de forma^[111,112], y en otra ruta de síntesis los dioles pueden reaccionar con un isocianato para sintetizar un poliuretano^[113]. Estas dos vías de conversión se ilustran en la figura 2.9.

Se puede enumerar a varios grupos de investigación que han sintetizado y estudiado polímeros con memoria de forma basándose en la utilización de PCL como única fase o en sistemas multifase^[114,115]. Por ejemplo, la síntesis de sistemas como PCL/PEG con memoria de forma ha llevado a obtener una variedad combinada de propiedades como hidrofobicidad, permeabilidad y degradabilidad^[116,117,118]. En este estudio se determinó que la biodegradabilidad aumenta con el incremento del contenido de PEG.

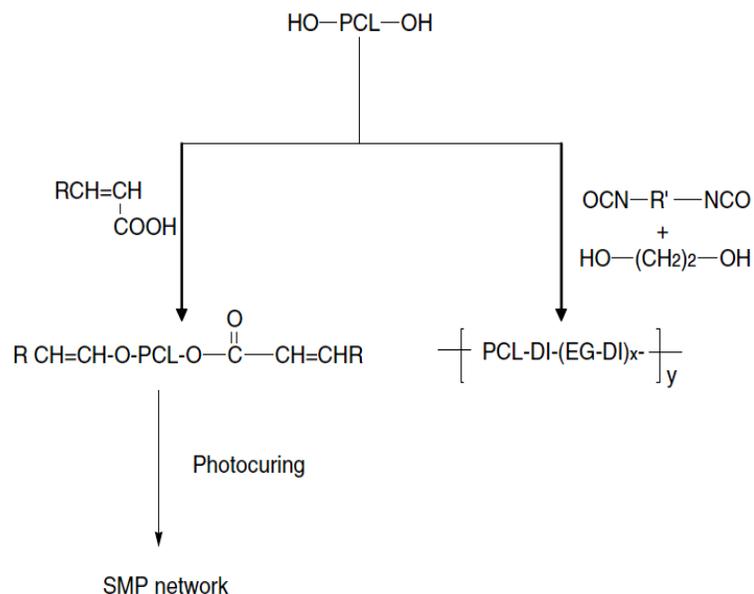


Figura 2.9. Descripción de las estrategias de síntesis de polímeros con memoria de forma basados en policaprolactona biodegradable [reproducido de Ratna et al, referencia 55].

Por su parte, Lendlein y colaboradores^[111] se enfocaron en las propiedades mecánicas y propiedades de memoria de forma en redes covalentes variando el peso molecular de los dimetacrilatos a fotocurar. Las propiedades mecánicas y de memoria de forma se despliegan en la tabla 2.1 mostrando parámetros aceptables de memoria de forma.

Las principales limitaciones de los polímeros con memoria de forma basados en PCL son su bajo valor de módulo mecánico y su baja tasa de biodegradabilidad. Así, el problema de la biodegradación en PCL ha sido atacado por grupos de investigación formando copolímeros bloque con ácido poliláctico (PLA) ^[119]. El PLA permite variar la velocidad de degradación en el copolímero formado con PCL.

Tabla 2.1. Propiedades mecánicas y de memoria de forma de redes moleculares de PCL [reproducido de Lendlein et al, referencia 53].

PCL Mol. wt g/mole	E^a Mpa	ϵ_m^a %	$R_r(2)$ %	$R_f(2)$ %
1500	1.84	50	93.3	93.9
2000	2.20	50	96.3	93.9
3500	3.01	50	93.8	92.5
4500	2.30	50	98.6	86.3
6500	1.25	50	98.7	93.2
7000	1.91	150	98.1	95.0
10000	0.70	200	94.5	95.5

^a At 70 °C; $R_r(2)$ and $R_f(2)$ indicate optimum values of shape fixity and shape recovery, respectively, after the second cycle

Otros sistemas biodegradables con memoria de forma también se han reportado, tales como: PLA/poli(glicol-co-caprolactona)^[120], Poli(rac-lacturo)^[121] y poli[(rac-lacturo)-co-glicol]^[121].

Recientemente Lendlein y colaboradores^[69] reportaron la síntesis, caracterización térmica, análisis dinámico mecánico y ciclos de memoria de forma de un copolímero con triple memoria de forma capaz de ir de una forma A hacia una forma B y luego a una forma C (Figura 2.10). Las formas A y B se fijan por entrecruzamientos físicos mientras la forma C es definida por entrecruzamientos químicos por formación de enlace covalente. De acuerdo a Lendlein y colaboradores esta tecnología permitiría el diseño de un tubo cilíndrico removible (*stent*), en donde se insertaría en una forma A comprimida, para después situar el tubo en una forma B expandida y luego llevarla a una forma C para facilitar su remoción.

En otra investigación realizada por Alteheld y colaboradores^[5], mostraron que una serie de redes poliméricas formadas por copolímeros de oligo[rac-lacturo-co-glicol] con memoria de forma y transparentes son candidatos potenciales en el campo de la oftalmología al aplicarse en cirugías de mínima invasión.

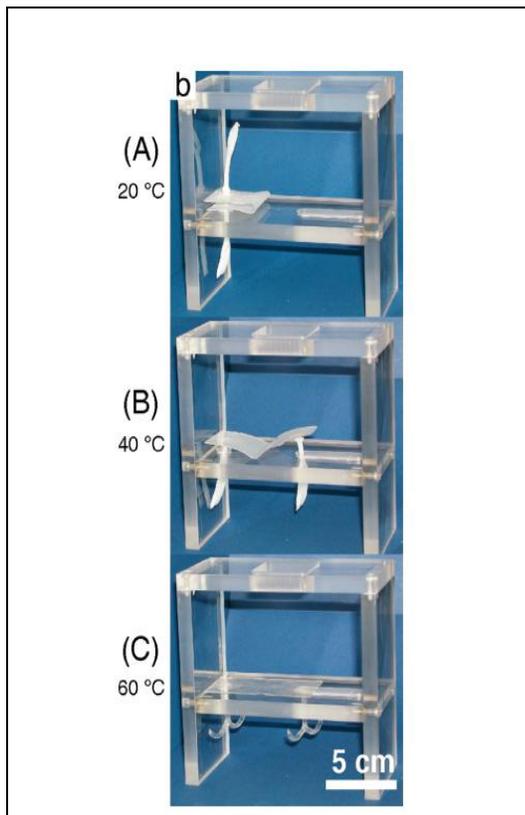


Figura 2.10. Serie de fotografías exhibiendo el efecto de triple memoria de forma. Esta serie muestra la recuperación de las formas permanentes B y C por calentamiento a 40°C y 60°C a partir de la forma A (20°C) [referencia 69].

Por su parte T. Neffe y colaboradores^[67] sintetizaron y estudiaron termo-mecánicamente un copolímero biodegradable con memoria de forma con capacidad de liberación controlada de fármacos y su biodegradabilidad. Su estrategia consistió en transportar a las moléculas con función farmacológica en la fase amorfa del material. Así, para evitar que las moléculas con función farmacológica afectaran el desempeño de memoria de forma y la tasa de degradación, ellos seleccionaron apropiadamente los pesos moleculares de los segmentos cristalizables e hidrolizables sintetizando dos diferentes sistemas de redes moleculares con memoria de forma. Neffe y

colaboradores^[67] seleccionaron pesos moleculares para sintetizar redes covalentes que resultaran con temperaturas de transición por debajo de los 30°C y ligeramente por arriba (38°C) de la temperatura del cuerpo humano. En este caso, la incorporación de bloques de policaprolactona en las redes moleculares interconectadas covalentemente tienen la ventaja sobre otras redes biodegradables con memoria de forma, de ser la fase que se use para recuperar la forma permanente (37-40°C) y ser capaz de ajustar la temperatura a la del cuerpo humano.

2.4 Compuestos poliméricos no biodegradables con memoria de forma

Una de las claras desventajas que tienen los polímeros con memoria de forma frente a las aleaciones con memoria de forma es un menor módulo mecánico y un menor esfuerzo de recuperación de la forma permanente. Por ejemplo, el esfuerzo mecánico promedio de la aleación NiTi con memoria de forma es de 700-1,100 MPa cuando ha sido templado y de 1,300-2,000 MPa sin haber sido templado. Contrario al caso de los polímeros con memoria de forma que se ubican en valores por arriba de los 5 MPa y por debajo de los 100 MPa dependiendo del tipo y composición del polímero mostrando este efecto^[122-124]. Así, una de las estrategias inmediatas para reforzar a los polímeros con memoria de forma es el uso de reforzantes orgánicos e inorgánicos con altos módulos mecánicos. Con este método, se ha iniciado la investigación sobre el mejoramiento en las propiedades mecánicas y diversificar las aplicaciones de los polímeros con memoria de forma^[125,126].

Liang y colaboradores^[127] investigaron el efecto reforzante de fibras de vidrio y de kevlar en polímeros con memoria de forma y observaron un aumento en la rigidez del material pero una disminución en el parámetro de la recuperación de la forma permanente. En otra investigación, Gall y colaboradores^[128] observaron un aumento del módulo elástico en un factor de 3 aproximadamente por la incorporación

de 40% en peso de carburo de silicio SiC. Otra diversificación de los compuestos con memoria agrupa a aquellos que logran conducir la electricidad y como ejemplo es el reporte de las mezclas de micropartículas de humo negro de carbón con un polímero con propiedad de memoria de forma o un polímero conductor eléctrico con otro de memoria de forma^[129, 130]. Recientemente, ha sido estudiado el reforzamiento con nanofibras de carbono^[131], su incorporación con un 3% en peso dio como resultado un aumento del 200% en el esfuerzo de recuperación en los compuestos con efecto de memoria de forma.

Mención aparte tienen los nanocompuestos con memoria de forma no biodegradables ya que, ejemplo de ello, se ha observado que algunos poliuretanos reforzados con nanotubos de carbono^[132] muestran un aumento en el ajuste de la forma temporal casi del 100% respecto a sus análogos que no contienen estas nanopartículas. La diferencia marcada por los nanotubos de carbono se atribuye a la interacción de estos nanotubos anisotrópicos con las regiones cristalinas del poliuretano según los autores de la investigación. La conductividad eléctrica en estos nanocompuestos es adecuada para poder manipularse a control remoto; el procedimiento en términos generales consiste en aplicar una corriente eléctrica aprovechando la precolación de nanotubos de carbono en la matriz del polímero.

Otro tipo de nanocompuesto polimérico con memoria de forma activado por campo magnético ha sido reportado usando nanobloques de óxido de hierro II (Fe_3O_4) cubiertos por una capa de oligo(caprolactona)^[133], o partículas de Ni-Zn^[134]. En estos compuestos magnéticos la temperatura de la muestra es incrementada por calentamiento inductivo de las nanopartículas al aplicar un campo magnético ($f = 258 \text{ kHz}$, $H = 7\text{--}30 \text{ kAm}^{-1}$). Este efecto ha sido demostrado para un copolímero multibloque con segmentos cristalizables de PCL con efecto de memoria de forma.

2.5 Nanobloques de POSS y sus nanocompuestos poliméricos

Los polímeros reforzados con bloques o estructuras con tamaño nanométrico en al menos una dimensión, son referidos como nanocompuestos poliméricos. Este tipo de materiales nanoestructurados representan una alternativa radical en propiedades respecto a los compuestos poliméricos convencionales^[135-141]. Las propiedades de los nanocompuestos poliméricos están determinadas principalmente por la interacción entre las fases y entre las interfases de los componentes. Por ser bloques o estructuras reforzantes de tamaño nanométrico su interacción con las cadenas poliméricas se establece a nivel molecular y por tanto el reforzamiento es altamente eficiente. Además, el área superficial de estos nanoreforzantes es mucho mayor que los reforzantes convencionales permitiendo una mayor interacción entre los nanoreforzantes y las cadenas poliméricas. Así, el mejoramiento de las propiedades mecánicas podría obtenerse a una concentración más baja comparada con el uso de concentraciones de reforzantes convencionales. Por tanto se esperaría que el mecanismo de reforzamiento fuera totalmente diferente al mecanismo de los reforzantes convencionales por lo que este tema de investigación apenas se encuentra en su etapa inicial.

Muchos de los bloques o estructuras reforzantes en los nanocompuestos poliméricos son de naturaleza inorgánica excepto aquellos descritos en la sección 2.4 que se refiere a compuestos poliméricos no biodegradables con memoria de forma. La combinación de un material orgánico como los polímeros, y un material inorgánico, como los nanoreforzantes inorgánicos lleva a la definición de nanocompuestos híbridos.

La aparición y utilización de un tipo de nanobloques reforzantes como los poliedros oligosilsesquioxano^[142-150] comúnmente referidos como POSS (Figura 2.11) han marcado desde hace

una década una ventaja enorme en versatilidad al combinarse con matrices poliméricas en comparación a nanoreforzantes como las arcillas, fibras de carbono, y nanotubos de carbono. Las ventajas de los nanobloques de POSS inician por su distribución monodispersa de tamaño, baja densidad, y además pueden ser modificados químicamente para generar inmediatamente una variedad de sustituyentes químicos (figura 2.12) y de esta manera enlazarse químicamente a las cadenas poliméricas o estar presente en forma no reactiva.

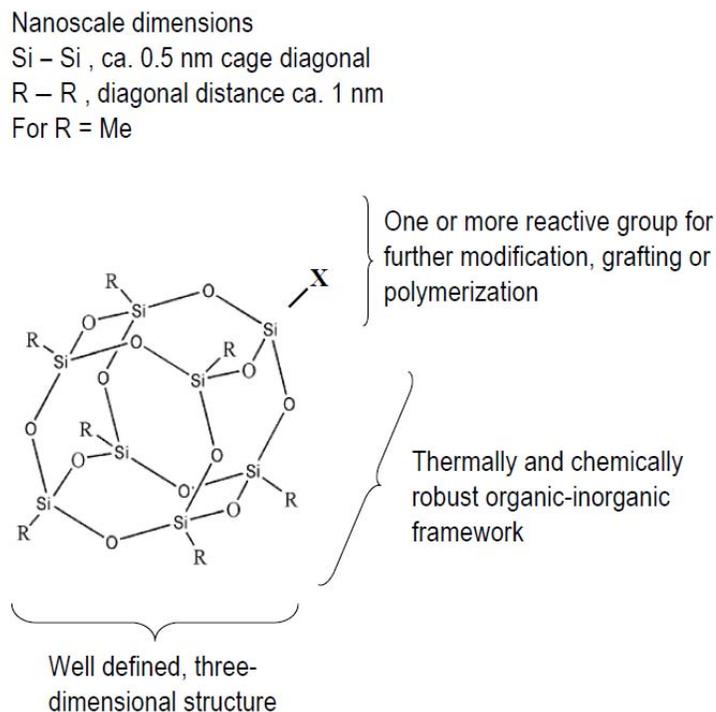


Figura 2.11. Características generales de los nanobloques de POSS [referencia 148].

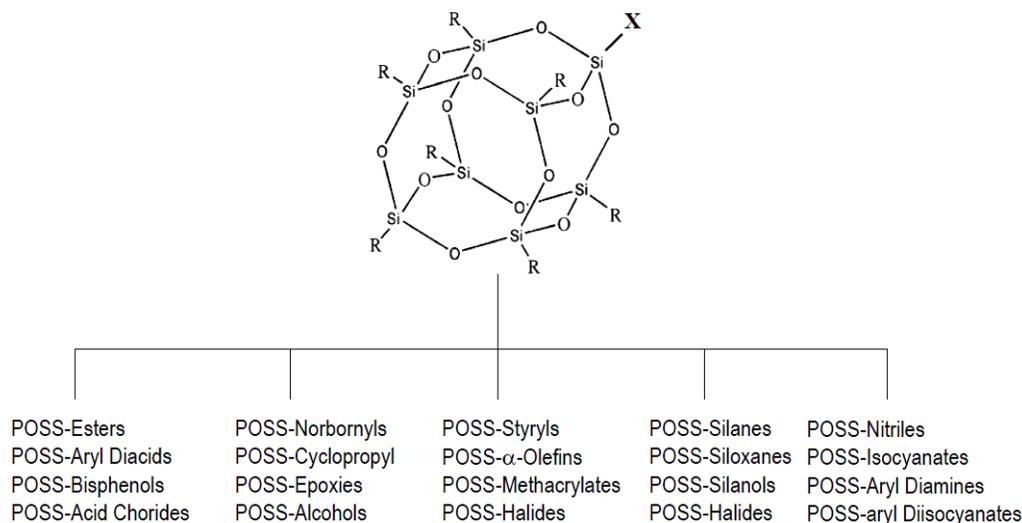


Figura 2.12. Funcionalidades que pueden ser preparadas sobre los nanobloques de POSS partiendo de precursores POSS-trisilanol [referencia 148].

Por su aproximada forma esférica, los nanobloques de POSS pueden reducir la viscosidad de las cadenas poliméricas actuando en forma de plastificantes. Los polímeros conteniendo nanobloques de POSS muestran mayor dureza y mayor humectabilidad sobre superficies fibrosas. Los nanobloques de POSS modifican las propiedades viscoelásticas de los polímeros obstruyendo el relajamiento de las cadenas poliméricas y cambiando así la microestructura.

La estructura molecular de una unidad individual de POSS se muestra en la figura 2.11. Estas estructuras tipo caja tienen un arreglo de unidades Si_8O_{12} . Este tipo de poliedros oligosilsesquioxano (POSS) es un tipo de moléculas silsesquioxano cuya estructura química sigue la composición básica $\text{R}_n\text{Si}_n\text{O}_{1.5n}$, por ejemplo $\text{R}_8\text{Si}_8\text{O}_{12}$. La arquitectura molecular de los silsesquioxano se pueden clasificar en dos categorías: (a) estructuras tipo caja incompleta y (b) tipo caja completa. Los silsesquioxanos de tipo caja completa usualmente se les nombra poliedros oligosilsequioxano y en forma abreviada como POSS. Debido a sus dimensiones nanoscópicas (1-3 nm) posiblemente

sean las partículas de sílice más pequeñas que existan. Una diversidad de sustituyentes orgánicos se puede sintetizar en cada estructura esférica de POSS. Generalmente, siete de estos grupos orgánicos son idénticos y tienen el propósito de controlar el grado de compatibilidad de POSS con la matriz polimérica, mientras que la posición restante es ocupada por un grupo reactivo para poder conectarse covalentemente a las cadenas poliméricas. De esta forma, una gran variedad de nanocompuestos POSS-polímero se han sintetizado por la versatilidad química de estos nanobloques. Los nanobloques de POSS pueden dispersarse en la matriz polimérica como partículas aisladas o como formar agregados. Diferentes autores han atribuido el mejoramiento de propiedades de las matrices poliméricas debido a la dispersión y agregación de los nanobloques de POSS, sin embargo existe poca investigación sobre las características estructurales de estos nanobloques en las matrices poliméricas.

En las investigaciones de copolímeros de POSS, los nanobloques se han incorporado como estructuras colgantes en polinorborno, poli(4-metilestireno), polimetacrilato, como parte de polímeros de siloxano, en poli-epóxidos, como núcleo de dendrímeros y en polímeros con estructura de red altamente porosos conteniendo nanobloques de POSS. A diferencia de las nanoarcillas, las nanofibras de carbono y los nanotubos de carbono que se dispersan físicamente en matrices poliméricas, la mayor investigación de los nanocompuestos poliméricos conteniendo nanobloques de POSS se ha enfocado y centrado para que POSS sea parte integral de las cadenas poliméricas por homo-copolimerización o copolimerización en bloque. Por otra parte, solo muy pocos estudios se han ocupado sobre la dispersión de POSS de manera física (mezcla) en matrices poliméricas, por ejemplo por mezclado en fundido u otras técnicas.

De manera general, hay tres tipos de nanocompuestos POSS/polímero:

- a) Tipo estrella: Estos se preparan utilizando nanobloques de POSS con grupos orgánicos múltiples en donde inicia la polimerización.
- b) Tipo perla: Nanobloques de POSS con dos grupos orgánicos funcionales son incorporados en las columnas de las cadenas poliméricas.
- c) Tipo colgante: Aquí las moléculas de POSS con un solo grupo funcional puede utilizarse para polimerizar.
- d) No reactivo: Nanobloques de POSS con grupos orgánicos no reactivos se dispersan físicamente en la matriz polimérica.

Ju y P.T. Mather^[147] recientemente también han resumido el tipo de sistemas de nanocompuestos POSS/Polímero de acuerdo a su tipo de arquitectura molecular. Ellos los clasifican como a) POSS amfifílicos (*telechelics*), b) copolímeros bloque, c) mezclas poliméricas (*blends*) incorporando POSS y d) copolímeros aleatorios conteniendo POSS. Estos autores argumentan que en la investigación de los sistemas POSS/polímero ciertas relaciones propiedad-estructura prevalecen en la variada creación de estos sistemas. Particularmente un estado de agregación o cristalización de nanobloques de POSS juega un rol importante para determinar propiedades físicas como la viscosidad y elasticidad en el estado fundido. De esta forma se han preparado una variedad de nanocompuestos poliméricos y cuyos ejemplos se muestran en seguida (Figuras 2.13-2.17).

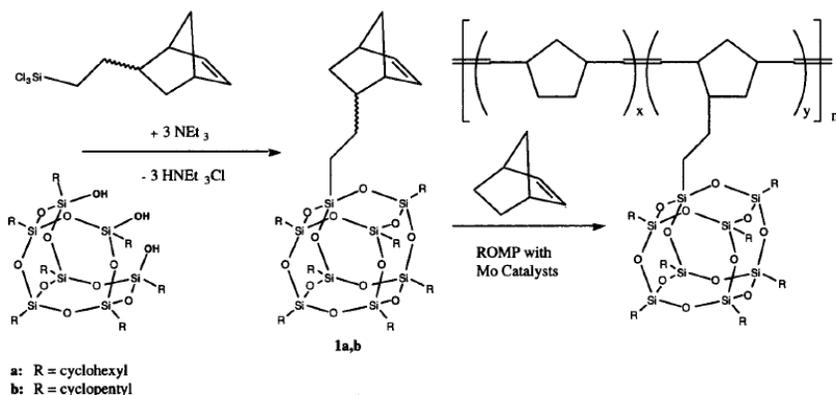


Figura 2.13. Síntesis de macromeros de POSS-Norbornyl y copolimerización con norborneno [P.T. Mather et al, referencia 177].

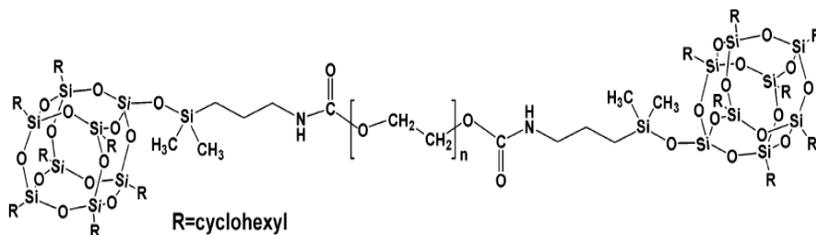


Figura 2.14. Estructura química de un pre-polímero bifuncional de POSS [B.S Kim y P.T. Mather, referencia 209].

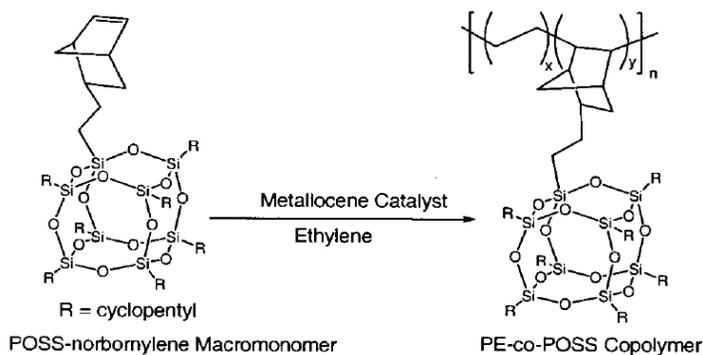


Figura 2.15. Síntesis de copolímeros PE-co-POSS [L. Zheng et al, referencia 178].

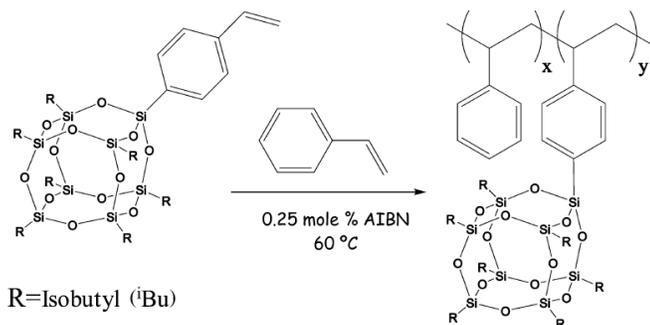


Figura 2.16. Síntesis de copolímeros aleatorios obtenidos de estireno y estiril-isobutil-POSS. [Wu et al, referencia 19].

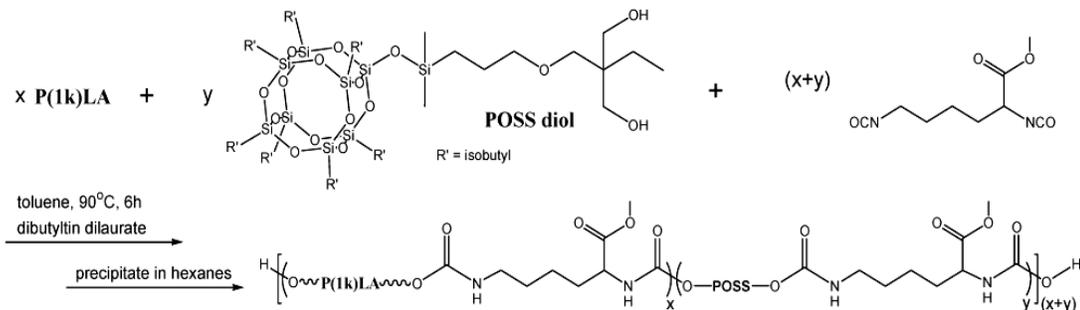


Figura 2.17. Preparación de termoplásticos poliuretanos de POSS (POSS-TPUs) sintetizados a partir de POSS diol, poliol P(1k)LA con lisina derivado de diisocianato [Knight et al, referencia 8].

2.6 Polímeros biodegradables con memoria de forma incorporando nanobloques de POSS: POSS/PLA

Como se mencionó en la sección 2.3, los polímeros biodegradables con memoria de forma se proyectan con un alto potencial en aplicaciones médicas. Motivados por incursionar en este tema, el grupo de investigación de P.T. Mather inicio la creación de polímeros biodegradables con memoria de forma incorporando nanobloques de POSS. Uno de los sistemas reportados contiene redes moleculares dobles de naturaleza física y química formadas por POSS y policaprolactona respectivamente. El otro sistema involucra polimerización in situ de POSS diol, polilacturo con terminación diol (PLA) y diisocianato derivado de lisina en una ruta de síntesis de dos pasos, tal como se muestra en la figura 2.18.

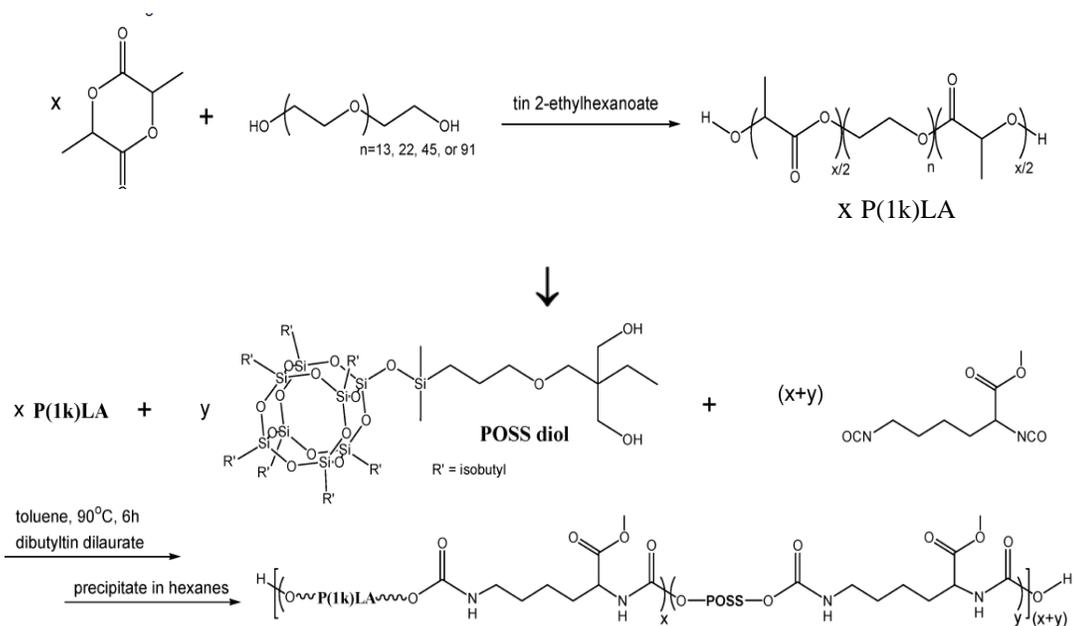


Figura 2.18. Preparación de POSS-TPUs a partir de Polioli P(1k)LA con diisocianato derivado de lisina y POSS diol [referencia 8].

La manipulación de la transición vítrea T_g correspondiente a los segmentos de lacturo fue posible al controlar la inclusión de los segmentos de PEG. La subsecuente síntesis de poliuretano (PU) utilizó a POSS como la fase dura para proveer de estabilidad mecánica por la formación de dominios cristalinos de POSS llamados entrecruzamientos físicos.

Los nanocompuestos PU/POSS mostraron un módulo de tensión mayor a los 2 GPa a bajas temperaturas (Figura 2.19-a). Luego, los valores de los módulos cayeron por un valor aproximado de los 10 MPa cuando la temperatura sobrepasó la temperatura de transición vítrea de la fase de activación. Por otra parte, los poliuretanos sin POSS fundieron a una temperatura mayor a la T_g , es decir, no se observó una región plana a temperaturas mayores que la T_g .

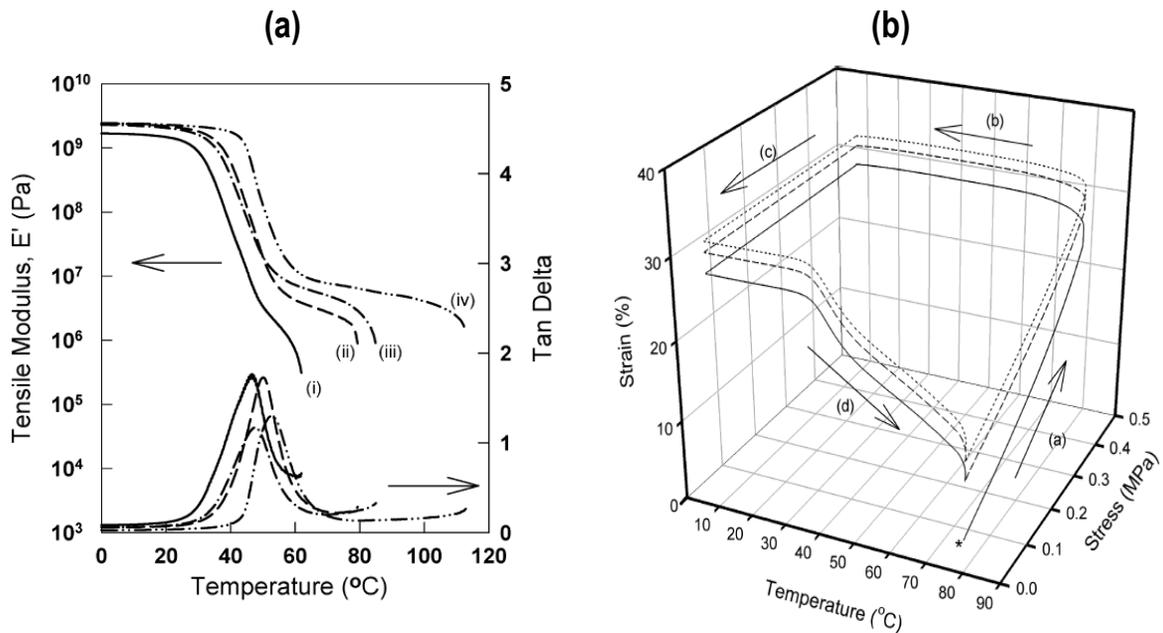


Figura 2.19. (a) Módulo de tensión E' y Tan delta en función de la temperatura para los poliuretanos con memoria de forma a diferentes razones POSS/Poliol: (i) 0, (ii) 0.98, (iii) 1.67, y (iv) 2.63. (b) Ciclos termomecánicos de memoria de forma para los PU/POSS (POSS/poliol =2.623). El asterisco marca el inicio del ciclo y las flechas denotan las varias etapas, específicamente (1) deformación, (2) enfriamiento/ajuste de la forma temporal, (3) remoción del esfuerzo aplicado, y (4) recuperación de la forma permanente. [Knight et al, referencia 8].

La recuperación elástica fue posible por el establecimiento de entrecruzamientos físicos formados por nanobloques de POSS tal como lo reveló el análisis por WAXD. El aumento de la concentración de POSS en los poliuretanos con memoria de forma aumentó el grado de cristalinidad y la rigidez del material.

Los ciclos termomecánicos de memoria de forma fueron mostrados en esta investigación para los nanocompuestos de POSS/Poliol con razón 2.623 (Figura 2.19-b). Primero la muestra fue calentada a 80°C ($T > T_g$) y deformada (etapa 1) con una rampa de carga de 0.3 N. Luego la muestra fue enfriada a esta carga constante (etapa 2) hasta 10°C para estabilizar la forma temporal extendida. Una vez que se remueve la carga constante (etapa 3) la muestra se calienta (etapa 4) hasta 80°C para recuperar la forma permanente.

El primer ciclo mostró 5% de deformación permanente del nanocompuesto entre la etapa de elongación y el paso de ajuste de la forma temporal por un tiempo de 5 minutos. Un parámetro de ajuste de la forma temporal, alrededor del 99%, fue observado para el primero y subsecuentes ciclos. Sin embargo, el parámetro de recuperación de la forma permanente apenas alcanzó un 71% en el primer ciclo. Luego, la deformación permanente y la recuperación de la forma permanente mejoraron en cada ciclo, la deformación permanente disminuyó de 3% a 2.5% y el parámetro de la recuperación de la forma permanente aumentó de 89% a 93%.

Capítulo 3

Desarrollo Experimental

3.1 Métodos de Análisis

3.1.1 Calorimetría diferencial de barrido

La calorimetría diferencial de barrido (*DSC*, por sus siglas en inglés) es una técnica que se emplea para estudiar lo que ocurre cuando un polímero es calentado o enfriado. Esta técnica se basa en observar el comportamiento del flujo de calor en una muestra para un rango de temperaturas en una atmósfera específica. Se utiliza también para analizar las *transiciones térmicas* de un polímero^[151]. Las transiciones térmicas son cambios que tienen lugar en un polímero al calentarlo o enfriarlo y un ejemplo de ello es la temperatura de fusión de un polímero. La transición vítrea es también una transición térmica.

El típico dispositivo experimental de un calorímetro se muestra en la figura 3.1, en esta se describe la forma en como se coloca la muestra y la ubicación del platillo de referencia. Cada platillo se apoya sobre la parte superior de un calefactor. Por medio del software en la computadora se activan los calefactores controlando el calentamiento de los platillos a una velocidad específica, comúnmente se utiliza una rampa de 10°C por minuto. El software en la computadora asegura que la velocidad de calentamiento sea exactamente la misma a lo largo de todo el experimento. Es decir, se asegura que los dos platillos separados, con sus dos calefactores separados, se calienten a la misma velocidad. Lo anterior se debe a que los dos platillos son diferentes, uno contiene un polímero y el otro no. La

muestra polimérica implica que hay material extra en el platillo. Así, al tener material extra en el platillo hará falta más calor para lograr que la temperatura del platillo de la muestra aumente a la misma velocidad que la del platillo de referencia. De modo que el calefactor situado debajo del platillo de la muestra, debe trabajar más intensamente que el calefactor que está debajo del platillo de referencia para suministrar más calor. En un experimento de calorimetría, se mide la cantidad de calor que debe suministrarse adicionalmente. Sobre el eje x se gráfica la temperatura y sobre el eje y la diferencia de producción de calor entre los dos calefactores a una cierta temperatura.

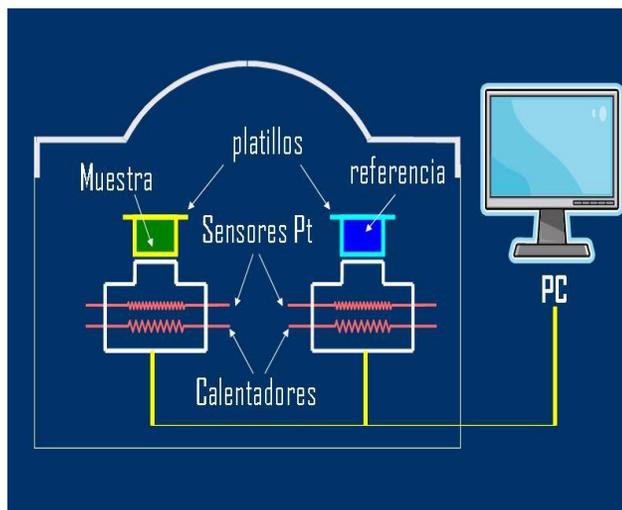


Figura 3.1. Esquema de un calorímetro diferencial de barrido [referencia 152].

Capacidad calorífica

Cuando inicia el calentamiento de los dos platillos, uno de ellos con la muestra del polímero, la computadora comienza a registrar la diferencia de calor producido entre los dos calefactores en función de la temperatura. Al principio, la curva se verá como se muestra en la figura 3.2.

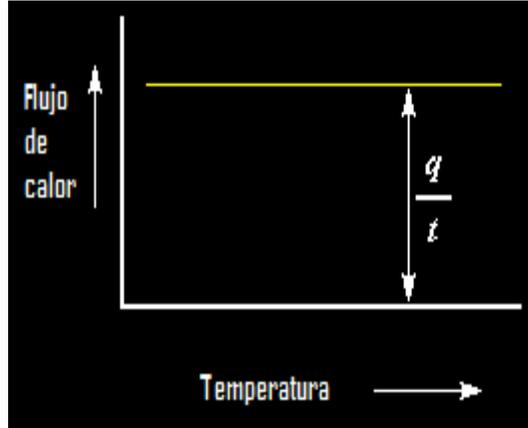


Figura 3.2. Flujo de calor con respecto a la temperatura [referencia 152].

El flujo de calor será:

$$\frac{\text{calor}}{\text{tiempo}} = \frac{q}{t} = \text{calor} \cdot \text{flujo}$$

Esta relación expresado en unidades de calor q , suministrado por unidad de tiempo, t . La velocidad de calentamiento es el incremento de temperatura T , por unidad de tiempo, t . Si ahora se divide el flujo de calor q/t por la velocidad de calentamiento T/t , se tendrá el calor suministrado dividido por el incremento de temperatura:

$$\frac{\frac{q}{t}}{\frac{\Delta T}{t}} = \frac{q}{\Delta T} = C_p$$

Cuando se agrega una cierta cantidad de calor a un objeto, su temperatura se incrementará en una cierta cantidad y a la cantidad de calor necesaria para producir ese determinado incremento se le llama *capacidad calorífica*, o C_p . Se obtiene la capacidad calorífica dividiendo el calor suministrado por el incremento resultante de temperatura. Es decir, se puede deducir la capacidad calorífica a partir de la gráfica de calorimetría.

Temperatura de Transición Vítrea

Mediante calorimetría diferencial de barrido se puede averiguar más que la capacidad calorífica de un polímero^[152]. Cuando se calienta el polímero, luego de una cierta temperatura, la curva puede dar un salto brusco, como se muestra en la figura 3.3. Esto se atribuye a que hay un mayor flujo de calor. También significa que se ha obtenido un incremento en la capacidad calorífica del polímero. Esto sucede porque el polímero ha experimentado la transición vítrea.

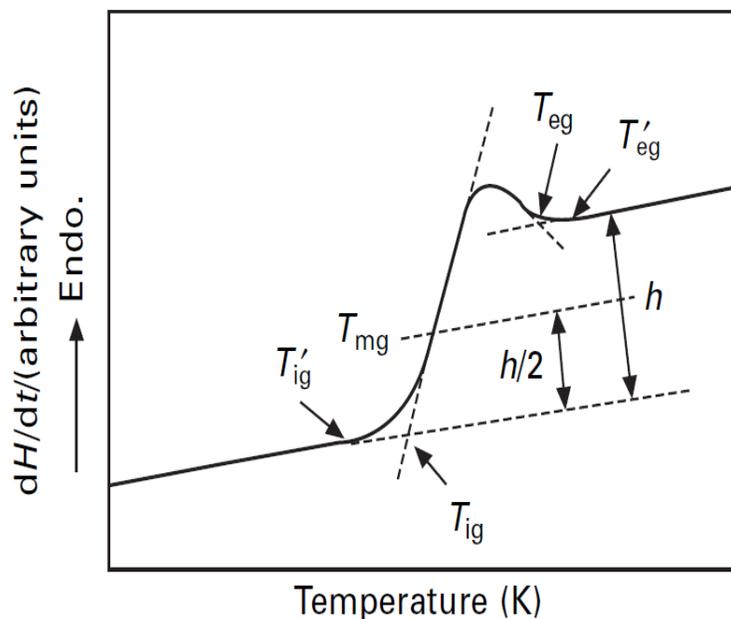


Figura 3.3. Después de un tiempo de calentar la muestra se produce una transición vítrea T_g . [referencia 152].

Los polímeros poseen una mayor capacidad calorífica por encima de la temperatura de transición vítrea que por debajo de esta. Se puede apreciar que el cambio no ocurre repentinamente, sino que tiene lugar a través de un rango de temperatura. Esto hace que resulte un poco arbitrario asignar una

temperatura de transición T_g , pero generalmente se toma como T_g el punto medio de la región inclinada, tal como lo marca T_{mg} en la figura 3.3.

Temperatura de Cristalización

Por encima de la transición vítrea, los polímeros poseen una gran movilidad. Existen modos de vibración y torsión (crank-shaft, término usado en inglés) y no permanecen en una misma conformación molecular durante mucho tiempo. Cuando se enfría un polímero a una temperatura determinada ha ganado suficiente energía como para adoptar una disposición sumamente ordenada, esto resulta en la formación de cristales. Cuando los polímeros se disponen en esos ordenamientos cristalinos, liberan calor y cuando este calor se pierde, el pequeño calefactor no tiene que suministrar más calor para hacer que la temperatura del platillo aumente. Esta caída en el flujo de calor se observa como una depresión en la curva flujo de calor versus temperatura tal como lo exhibe la figura 3.4.

La temperatura en el punto más bajo de la misma, se considera generalmente como la temperatura de cristalización del polímero, T_c . También se puede medir el área bajo la curva, lo cual proporciona la energía latente de cristalización del polímero. Si se analizará un polímero 100 % amorfo, no se observaría ninguna depresión, ya que estos materiales no contienen estructura cristalina. Además, dado que el polímero entrega calor cuando cristaliza, se dice que la cristalización es una *transición exotérmica*. La temperatura en el punto más bajo de la misma, se considera generalmente como la temperatura de cristalización del polímero, T_c . También se puede medir el área de la depresión, lo

cual proporciona información sobre la *energía latente de cristalización* del polímero. Pero, lo que es más importante de esta depresión es que nos dice que el polímero es capaz de cristalizar.

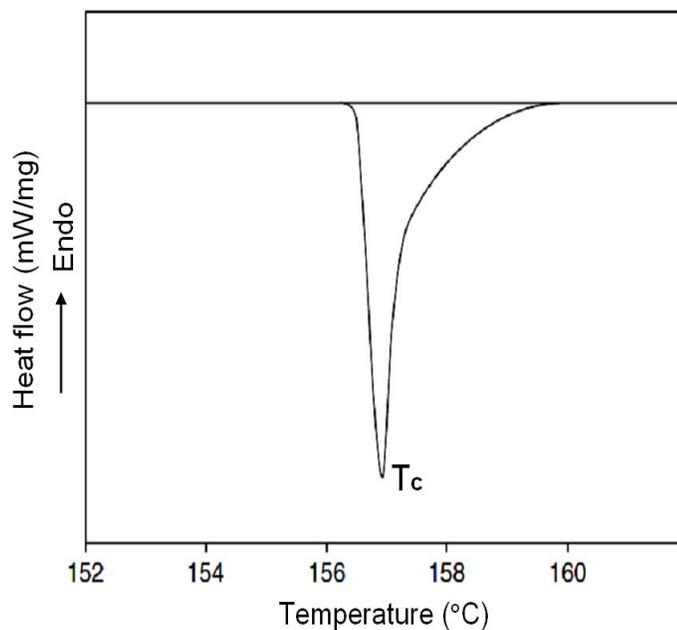


Figura 3.4. Temperatura de cristalización del polímero T_c . [referencia 152].

Temperatura de Fusión

El calor puede permitir que se formen cristales en un polímero, pero si se suministra en exceso, puede causar su destrucción. Cuando se calienta un polímero más allá de su T_c , se alcanza otra transición térmica que se denomina temperatura de fusión. Cuando se alcanza la temperatura de fusión del polímero T_m , los cristales poliméricos comienzan a separarse. Las cadenas poliméricas abandonan sus arreglos ordenados y comienzan a moverse libremente. Cuando los cristales poliméricos funden, deben absorber calor para poder hacerlo. La fusión es una transición de primer orden.

Esto quiere decir que cuando se alcanza la temperatura de fusión, la temperatura del polímero no se incrementará hasta que hayan fundido todos los cristales. Es decir, el pequeño calefactor que está debajo del platillo de la muestra deberá suministrar una gran cantidad de calor al polímero para fundir los cristales y para que la temperatura siga aumentando a la misma velocidad que lo hace la del platillo de referencia. Este calor extra durante la fusión aparece como un pico ancho en la curva del calorímetro, similar al de la figura 3.5. Se puede medir el *calor latente de fusión* midiendo el área de este pico. La temperatura en la parte superior del pico se considera como la temperatura de fusión del polímero, T_m . Puesto que ha habido un suministro de energía para que el polímero funda, se dice que la fusión es una *transición endotérmica*.

Estos eventos térmicos se resumen en el caso de un polímero semi-cristalino como el tereftalato de polietileno (PET), figura 3.6. De hecho, no todos estos eventos térmicos estarán presentes en cada gráfica de calorimetría. La depresión que forma la cristalización y la fusión sólo aparecerá en los polímeros capaces de formar cristales. Los polímeros completamente amorfos, no exhibirán ni cristalización ni fusión.

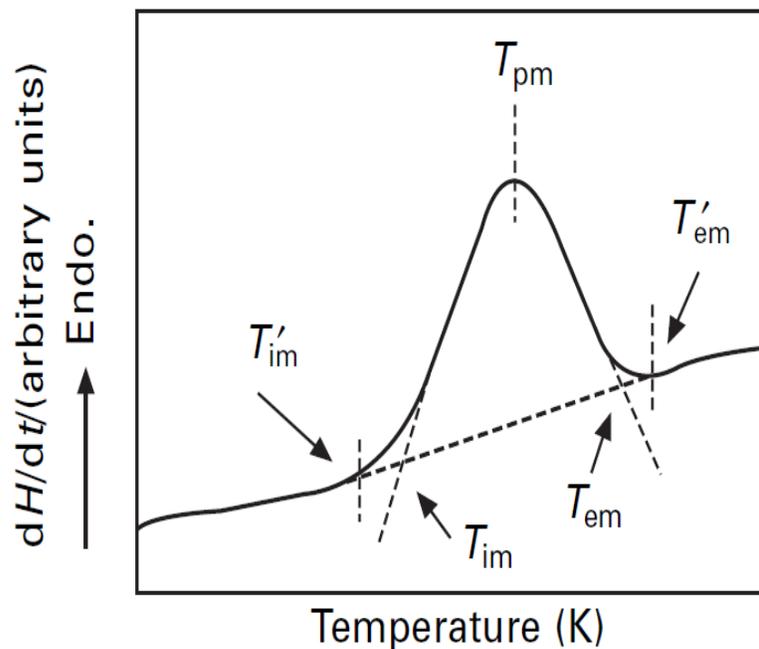


Figura 3.5. Temperatura de fusión del polímero T_m . [referencia 152].

Pero los polímeros que contengan dominios tanto cristalinos como amorfos (semicristalinos), mostrarán todas las características que vemos en la figura 3.6. Si se observa atentamente la curva de calorimetría del PET, se puede apreciar una gran diferencia entre la transición vítrea y las otras dos transiciones térmicas, cristalización y fusión. En el caso de la transición vítrea, no hay ninguna depresión, así como ningún pico. Esto es porque durante la transición vítrea, no hay calor latente entregado o absorbido. Pero la fusión y la cristalización sí involucran entrega o absorción de calor. Lo único que se observa en la temperatura de transición vítrea es un cambio en la capacidad calorífica del polímero. Puesto que hay un cambio de capacidad calorífica, pero no hay calor latente involucrado en la transición vítrea, se dice que ésta es una *transición de segundo orden*. Las transiciones como la fusión y la cristalización, que sí tienen calores latentes, son denominadas *transiciones de primer orden*.

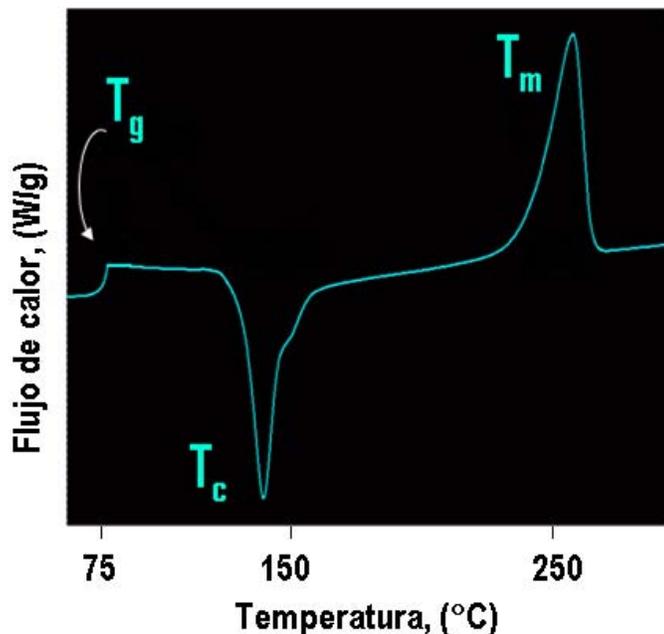


Figura 3.6. Termograma de tereftalato de polietileno (PET) enfriado rápidamente y calentando a 20°C/min bajo atmósfera de nitrógeno seco [referencia 152].

3.1.2 Difracción de rayos X a ángulo grande y ángulo pequeño.

La gran versatilidad de los materiales poliméricos para tener aplicación como plásticos, películas, capas protectoras y fibras se debe a la estructura tan compleja que llegan a formar. A esto, la difracción de rayos X ha venido a utilizarse exitosamente en el estudio de estructuras complejas, particularmente en polímeros semicristalinos. En este grupo de polímeros semicristalinos se encuentran los termoplásticos, los elastómeros y los cristales líquidos poliméricos.

Los polímeros exhiben estructuras complejas a diferentes escalas de longitud^[155,156] tal y como se ve en la figura 3.12. Cuando un polímero es enfriado desde su estado fundido, una fracción de las cadenas poliméricas (0.5 nm en diámetro) cristaliza en láminas o pequeños cristales (~10 nm) y otra

fracción permanece amorfa. La organización de estos cristales en el siguiente nivel de jerarquía depende de un control externo. Entonces, las lámelas son organizadas en hebras (~ 100 nm) las cuales forman filamentos (~ 5 μm) y al final llegar a constituirse como fibras poliméricas (~ 0.5 mm). En la ausencia de una fuerza orientadora, las lámelas se organizan en esferulitas (1 μm a 10 μm en diámetro).

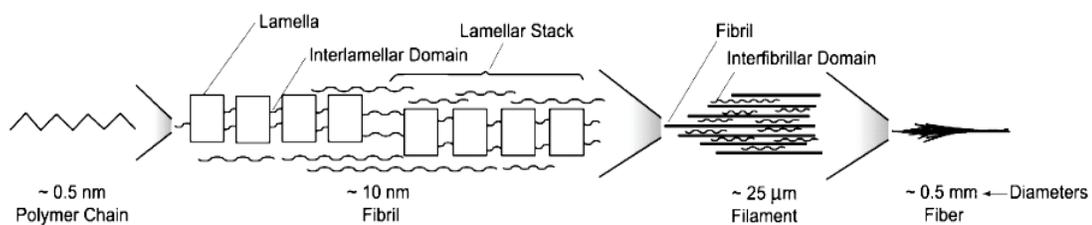


Figura 3.7. Modelo de polímeros semicristalinos con orientación en diferentes escalas de longitud. [referencia 169].

Un continuo de estructuras ligadas con fase amorfa y fase cristalina están presentes en polímeros semi-cristalinos cuya complejidad es modelada en términos de valores promedio de estas dos fases. La fracción cristalina, grado de cristalinidad o índice cristalino son los parámetros principales que se obtienen de este modelo de dos fases. El valor del grado de cristalinidad utilizando difracción a ángulo grande (WAXS, por sus siglas en inglés) se determina comparando el área bajo los picos cristalinos con respecto al área total de la intensidad difractada^[157]. La precisión de estas mediciones se establece al introducir una línea base y un templado de fase amorfa y la elección adecuada de las reflexiones cristalinas^[158,159].

Por otro lado, el desorden en el dominio cristalino se evalúa por medio de la ecuación de Scherrer. En este caso se mide el tamaño del cristal mismo que está relacionado a los anchos radiales (2θ) de las reflexiones a un ángulo de difracción 2θ . En realidad, hay dos contribuciones a la anchura radial, una

es el tamaño y la otra es la paracristalinidad^[160,161]. El desorden en el dominio cristalino también es observado por las dimensiones de la celda unitaria. Aunque el cálculo de los parámetros de la celda unitaria requiere una medición precisa de las posiciones de todos los picos cristalinos, en la práctica, las posiciones relativas de estos picos seleccionados se usan para determinar los cambios en los parámetros de la celda unitaria^[162,163]. La estructura a mayor escala que la celda unitaria (~1 nm hasta ~10 nm) es investigada por difracción de rayos x a ángulo pequeño (SAXS, por sus siglas en inglés). La metodología de este análisis se ha extendido y es accesible en la literatura de difracción de rayos X^[159, 164-168]. Mientras la difracción a ángulo grande es útil para estudiar la orientación de los cristales y empaquetamiento dentro de estos, la difracción a ángulo pequeño es ampliamente utilizada para el estudio de estructura lamelar, así como el espesor de la capa transitoria entre el dominio amorfo y dominio cristalino. Por ejemplo, en el análisis de fibras, la difracción a ángulo pequeño proporciona información de los detalles de la morfología fibrillar, así como el diámetro de las hebras y su orientación.

Así, las técnicas de difracción de rayos X a ángulo bajo (SAXS) y ángulo grande (WAXS) resultan ser la forma más práctica de obtener información estructural en tres escalas de longitud: 1 nm, 10 nm y 100 nm.

El principio de este método combinado es relativamente simple^[171]. Durante el experimento dos detectores altamente sensibles se sitúan a diferente distancia mediante el cual deberán cubrir un amplio espacio angular (~100 μ rad $< \theta < 0.5$ radianes). Esto significa que se podrán obtener alrededor de cuatro órdenes de magnitud en el vector de onda q , donde q se define como:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right)$$

En donde λ es la longitud de onda y 2θ es el ángulo de difracción. Muchos problemas en polímeros como cristalización, fundido, transformación de fase, formación de coloides y geles por mencionar algunos, pueden estudiarse por medición simultánea de WAXS-SAXS.

A continuación se muestra la configuración del equipo de difracción de rayos X con detección simultánea a ángulo pequeño y ángulo grande (SAXS-WAXS) de la compañía RIGAKU cuyo modelo es *S-max3000*. La configuración del haz viene dada de la siguiente manera: una fuente generadora de rayos X, tres aperturas micrométricas (pinholes), una cámara con translación vertical para la muestra y dentro de esta misma se ubica el detector de rayos X a ángulo grande (WAXS). En la sección más alejada de la fuente de rayos X se encuentra posicionado un detector de rayos X a ángulo pequeño y un círculo de plomo (*beam-stop*) que atrapa al haz incidente y protege al detector.

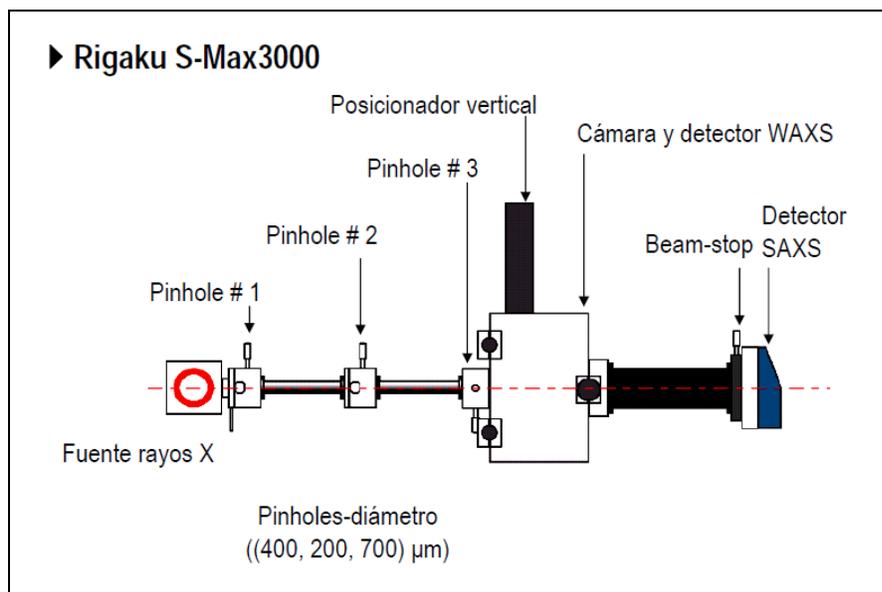


Figura 3.8. Configuración de un equipo de difracción de rayos X Rigaku S-Max3000 con detección simultánea a ángulo grande y pequeño (WAXS-SAXS). Rigaku Americas Corp.

Como ya se mencionó la difracción a ángulo pequeño (SAXS) incluye difracción de espacios reticulares con órdenes de magnitud de 10, 100, o incluso 1000 Å mientras que para WAXS se aplica la ecuación de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right)$$

Donde 2θ es el ángulo de difracción, λ es la longitud de onda del haz de rayos X, y d es el espacio interplanar.

Como se mencionó anteriormente, una medida cualitativa de la cristalinidad en materiales semicristalinos isotrópicos es directamente obtenida del espectro de WAXS^[172], la figura 3.14 es un ejemplo de ello. Este espectro pertenece al polímero de tereftalato de polietileno (PET), la línea más gruesa del espectro muestra muchas reflexiones. Estas reflexiones o picos indican que se trata de un material con alta cristalinidad. La delgada línea continúa corresponde a un material completamente amorfo que solo muestra dos picos muy anchos llamados de primer y segundo orden. Obviamente el material semicristalino contiene su fracción amorfa el cual generalmente aparece a ángulos de difracción más grandes^[158].

El cambio de la cristalinidad en materiales isotrópicos a partir de reflexiones de ángulo grande puede determinarse calculando el área bajo la curva de difracción del material. Primero se encuentra la frontera entre las reflexiones de primer orden y segundo orden del halo amorfo.

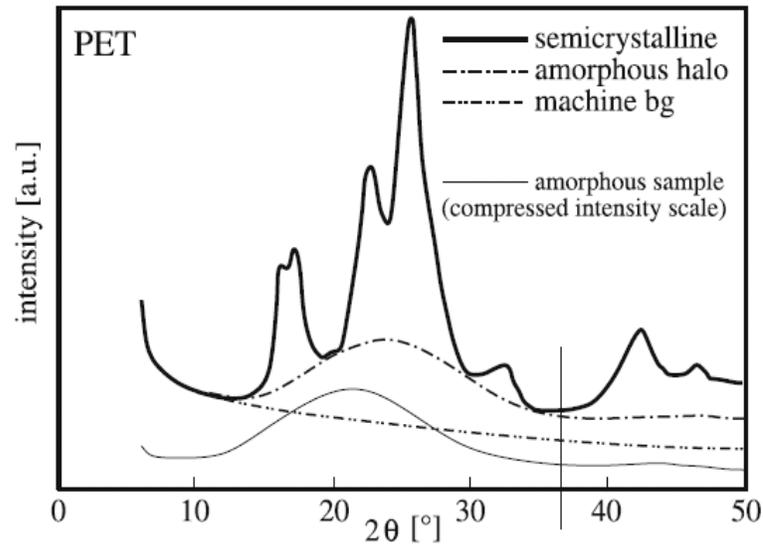


Figura 3.9. Espectros de difracción de rayos x a ángulo grande (WAXS) del tereftalato de polietileno (PET) amorfo y semicristalino. En este esquema se observa la diferencia en intensidad de las fracciones cristalina, amorfa y el del background en la medición (laboratory goniometer Philips PW 1078, symmetrical-reflection geometry). [referencia 172].

Por ejemplo, en la figura 3.14 del material de PET, la frontera se asigna para $2\theta \approx 37^\circ$ (línea vertical en la gráfica), luego se integra el área entre el halo amorfo y el background utilizado en el experimento de difracción, y designado a esta área integrada como I_{am} . El siguiente paso es integrar el área entre las reflexiones cristalinas y el halo amorfo llamando a esta I_{cr} , y por ultimo se puede calcular el índice de cristalinidad X_c :

$$X_c = \frac{I_{cr}}{I_{am} + I_{cr}}$$

3.1.3 Análisis mecánico dinámico.

El análisis mecánico dinámico^[151,153,154] es una técnica en la que se aplica un esfuerzo o deformación a un material, y la respuesta de este proporciona información sobre su rigidez y amortiguamiento mecánico el cual se reporta como módulo elástico, módulo viscoso y tangente delta ($\tan \delta$). Debido a que se aplica una fuerza sinusoidal, es posible expresar a la componente que esta en fase como el módulo elástico (módulo de almacenamiento de energía) y la componente fuera de fase como el módulo viscoso (módulo de disipación de energía), ver figura 3.10. El cociente del módulo viscoso y el módulo elástico es la tangente delta ($\tan \delta$) y este cociente puede calcularse directamente del ángulo de fase. La tangente delta es una medida de la fricción interna del material e indica la cantidad de energía perdida en forma de calor. Esto permite predecir cuanto un material amortiguará vibraciones mecánicas o acústicas.

Además esta técnica es muy sensible a movimientos de cadenas poliméricas, por lo que también se denomina espectroscopía mecánica y es una herramienta poderosa para medir transiciones en materiales poliméricos. Se estima que es 100 veces más sensible en las transiciones vítreas comparado con la técnica de calorimetría diferencial de barrido, así como también de que en el análisis mecánico dinámico se pueden detectar otras transiciones, por ejemplo los relajamientos mecánicos α , β , y γ ^[151,154].

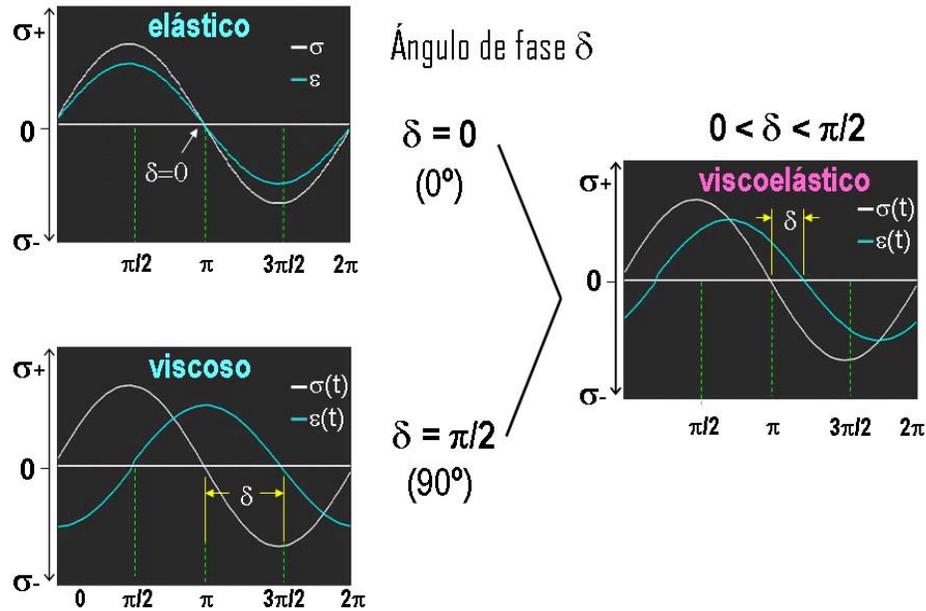


Figura 3.10. Esquema que ejemplifica el comportamiento de materiales elásticos y viscosos y lo que resulta de la combinación de estos dos tipos de materiales al aplicar en todos los casos un esfuerzo oscilante de tipo sinusoidal (σ). En los materiales elásticos la respuesta sinusoidal de deformación estará en fase ($\delta=0$), mientras que en los viscosos la respuesta esta fuera de fase ($\delta=90^\circ$), y la combinación de ambos comportamientos dará una respuesta cuya fase este entre 0 y 90° , y recibirán el nombre materiales viscoelásticos, [referencia 154].

Los valores de los módulos viscoelásticos en los materiales poliméricos cambian con la temperatura y las transiciones pueden observarse como cambios en las curvas del modulo elástico E' (o modulo viscoso) y tangente delta ($\tan \delta$). Esto incluye no solo la transición vítrea y transición de fundido sino también otras transiciones dentro las regiones vítreas o tipo hule (rubbery) como se muestra en la figura 3.11.

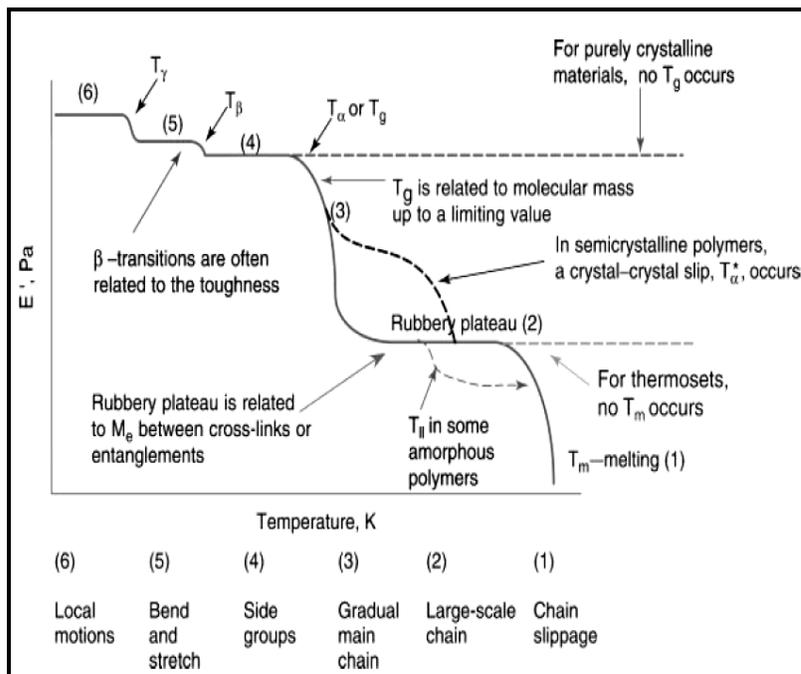


Figura 3.11. Variación del módulo de almacenamiento con la temperatura y aparición de las transiciones que pueden ser observadas por cambios en las curvas de E' vs T . [referencia 151].

Tabla 3.1. Tamaño sugerido de la muestra para cada uno de los modos de caracterización termomecánico a utilizar. Perkin Elmer Inc. 2008.

Best Choice	Sample Modulus/Pa	Preferred Geometry (for indicated sample size)	Sample Thickness/mm	Free Length /mm	Ideal Heating/Cooling Rate/°C/min
	10^{10} to 10^6	Tension	<0.02	2	5
X	10^{10} to 10^5	Tension	0.02 to 1	2 to 10	5
X	10^{10} to 10^6	Single cantilever	1 to 2	5 to 10	3
X	10^{10} to 10^6	Single cantilever	2 to 4	10 to 15	2
	10^{10} to 10^6	Single cantilever	>4	15 to 20	1
X*	10^{10} to 10^6	Dual cantilever	2 to 4	10 to 15	2
<i>*for highly orientated samples that are likely to retract above Tg.</i>					
X	10^{12} to 10^8	Three-point bending	1 to 3	10 to 20	3
	10^{11} to 10^7	Three-point bending	>4	15 to 20	2
X	10^7 to 10^2	Simple shear	0.5 to 2	5 to 10 (dia)	≤ 2
	10^7 to 10^2	Compression (good for irregularly shaped samples and any others that are difficult to mount)	0.5 to 10 (height or thickness)	5 to 10 (dia)	≤ 2
width	Generally sample width is uncritical and 5 mm is recommended (a wider sample may not be held uniformly in the clamps). A smaller value should be used for stiff sample in tension (1 to 2 mm).				

La elección de la geometría para caracterizar una muestra viene determinada por el estado físico de la muestra en el inicio de la medición. Por ejemplo, una barra rígida de polímero puede medirse en todos los modos de flexión. La mayoría de los equipos cubre un amplio rango de modos de medición: triple punto de flexión, cantiliver simple, cantiliver doble, tensión, compresión y de corte. En la tabla 3.1 se muestra información extraída de una hoja técnica de Perkin Elmer que contiene datos sobre la geometría adecuada respecto al modo de caracterización de la muestra.

► Métodos de análisis para evaluar el módulo elástico y viscoso, $\tan \delta$ y transiciones térmicas en un material.

En esta sesión se describirán los métodos para evaluar la transición vítrea e inmediatamente se tratará sobre la evaluación de los picos (transiciones) en la gráficas de los módulos elástico y viscoso, y tangente delta ($\tan \delta$).

a) Transición vítrea

Para evaluar de la transición vítrea existen los siguientes métodos:

1. Método de escalón, como el utilizado para curvas de calorimetría diferencial de barrido
2. Método del punto de inflexión
3. Método de la tangente
4. Método del 2%

El método de escalón utilizado para determinar el intervalo de temperatura de transición vítrea está basado en el método estandarizado de calorimetría diferencial de barrido (ISO 11357-1) e involucra una temperatura inicial, una temperatura intermedia y una temperatura final. En la figura 2.9 se ilustra la forma en como se obtienen estas temperaturas.

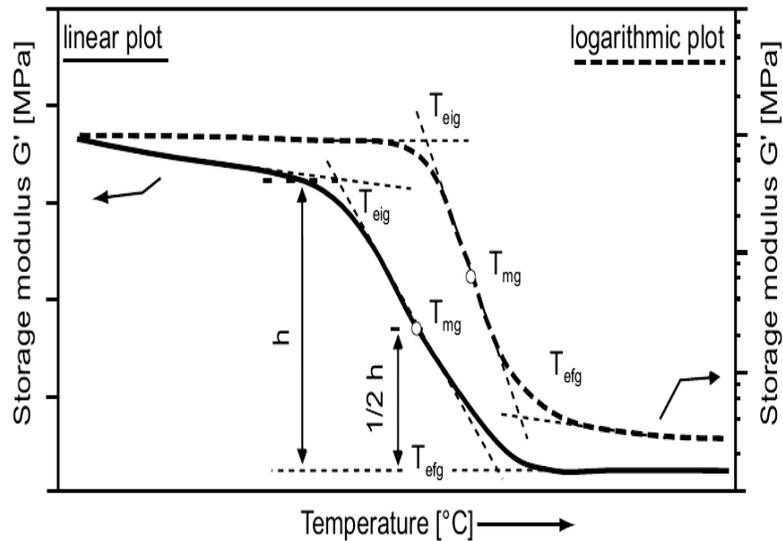


Figura 3.12. Método de evaluación de la transición vítrea basado en el método estandarizado (ISO 11357-1) de calorimetría diferencial de barrido.

La temperatura inicial asignada como T_{eig} se obtiene de la tangente inicial y tangente de inflexión de la curva. La temperatura intermedia es determinada por la altura media de la parte escalón en la curva. Por último, la temperatura final es obtenida de la tangente de inflexión y tangente final de la curva. Cabe mencionar que para los métodos de evaluación de la temperatura de transición es altamente recomendable utilizar graficas de las curvas en forma logarítmica. Siendo T_g las de mayor valor numérico en gráficas de tipo logarítmico.

En el método de punto de inflexión (figura 3.10), la temperatura de transición vítrea es identificada matemáticamente por el punto de inflexión en la parte escalón de la curva módulo elástico-temperatura. La figura 3.13 contiene de manera esquemática lo que de manera calculada resulta de realizar la primera derivada de la curva. Sin embargo, este método puede producir diferentes valores de T_g porque los diversos software usan diferentes algoritmos para efectuar este cálculo. En el método de tangente (figura 3.13), se procede de la siguiente manera, las tangentes son obtenidas de la primera y segunda porción lineal de la curva G vs T y en el punto de intersección es donde se define la temperatura de transición vítrea, designada como T_{g0} .

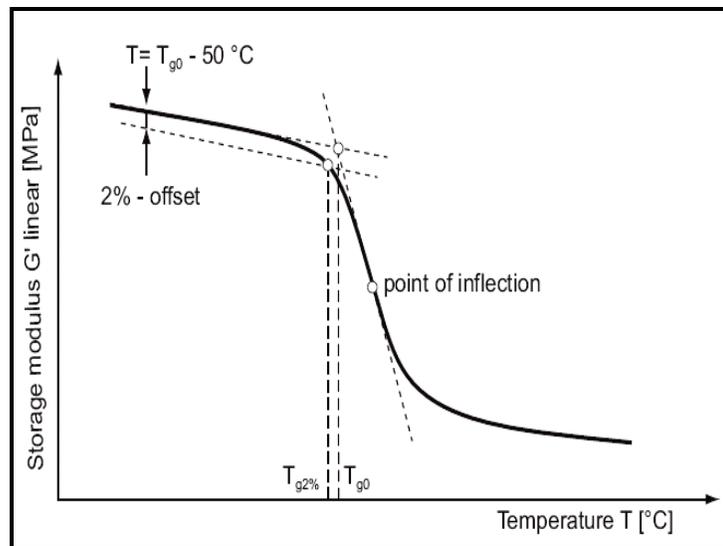


Figura 3.13. Tres métodos que ilustran como obtener la transición vítrea. En T_{g0} inicia la transición vítrea por el método de tangente, en $T_{g2\%}$ inicia la transición vítrea por el método de 2%. (ISO 11357-1).

Como método alternativo al de tangente, se encuentra el método del 2% el cual es útil para el caso específico de polímeros reforzados con fibras (por ejemplo, fibras de vidrio o carbono). Se traza una línea paralela a la tangente de la porción lineal inicial de la curva a una temperatura de $[T_{g0} - 50^{\circ}\text{C}]$,

expresado en términos del módulo elástico, que resulta ser 2% por debajo de la tangente. Las intersecciones de estas paralelas con la curva son definidas como el inicio de la transición vítrea $T_{g2\%}$, como se puede ver en la figura 3.12.

b) Evaluación del módulo viscoso G'' y tangente delta ($\tan \delta$) en los puntos máximos.

Otra manera de evaluar la temperatura de transición vítrea es mediante los máximos (picos) del módulo viscoso G'' (módulos de disipación E'' o G'') o el máximo de tangente delta (módulo de amortiguamiento mecánico $\tan \delta$), ASTM D 4065-2001 y Rieger^[170]. Ambos picos en las curvas, figura 3.11, son prácticamente más fáciles de evaluar que en el método de escalón.

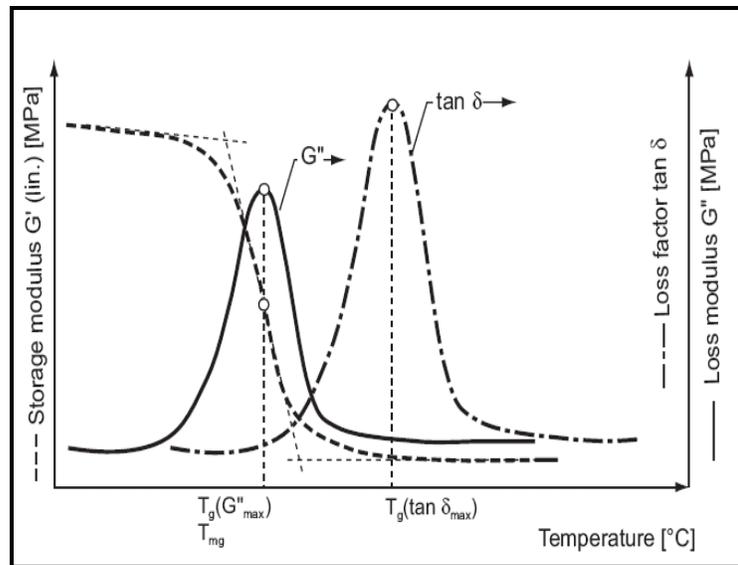


Figura 3.14. Identificación de la temperatura de transición vítrea mediante los máximos del módulo viscoso E'' o G'' , y de la tangente delta ($\tan \delta$). ASTM D 4065-2001.

Capítulo 4

Nanocompuestos híbridos biodegradables POSS-diol/Policaprolactona

4.1. Sección experimental

Síntesis de nanocompuestos híbridos biodegradables POSS-PCL

El monómero de ϵ -caprolactona fue adquirido de Sigma Aldrich y destilado al vacío y almacenado en un matraz con atmósfera de nitrógeno antes de usarse. El catalizador 2-etil-hexanoato de estaño (II) también adquirido de Sigma Aldrich fue guardado bajo atmósfera de nitrógeno antes de utilizarse. Los nanobloques de POSS con nomenclatura 2-etil-2-[3-[[[heptaisobutilpentaciclo-[9.5.1.1.1.1] octasiloxanil) oxil] dimetilsilil] propoxil]metil]-1,3-propanodiol, nombrados en esta investigación como POSS diol^[177,179,181,182,183,184] fueron adquiridos de Hybrid Plastics Inc con una pureza mayor al 99%. El benceno anhidro, la trietilamina, el cloruro de acrilolil, el disolvente 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona y el entrecruzante pentaeritritol tetrakis(3-mercaptopropionato) fueron adquiridos de Sigma Aldrich y utilizados tal como se recibieron de la compañía.

La síntesis de los precursores POSS-PCL diol, intermediario POSS-PCL diacrilato y redes moleculares híbridas POSS-PCL fue basada en el método diseñado por Lee et al^[173]. El esquema completo de la ruta de síntesis es mostrado en la figura 4.1. Esta ruta de síntesis consiste de tres pasos de reacción y a continuación se describen a detalle.

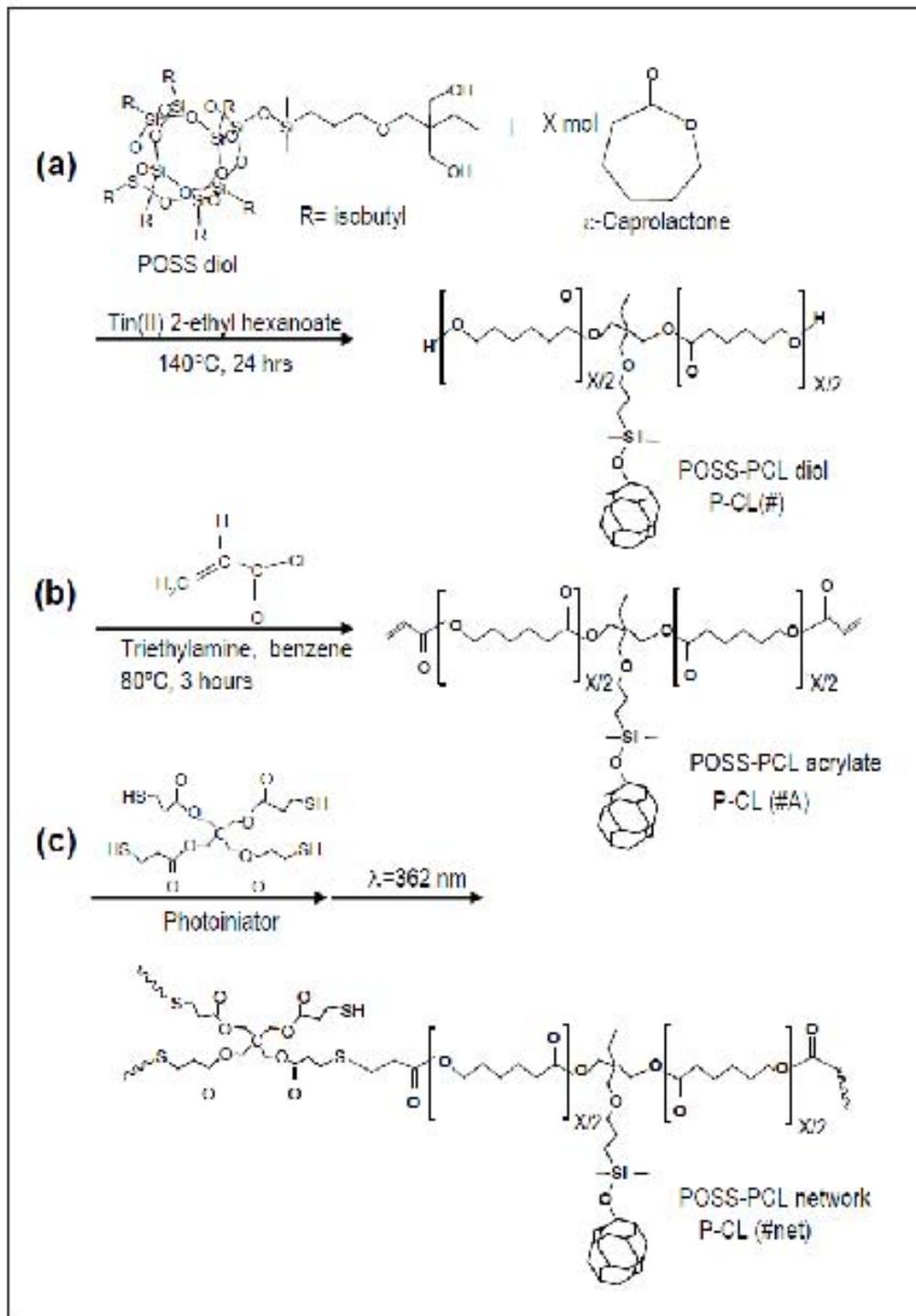


Figura 4.1. Ruta de síntesis de nanohíbridos formados por POSS y policaprolactona: (a) Síntesis de POSS-PCL diol (b) POSS-PCL acrilato y (c) redes moleculares híbridas con efecto de memoria de forma [referencia 173].

a) Síntesis de POSS-PCL diol

La síntesis de los precursores nanohíbridos POSS-PCL diol se basa en la reactividad bifuncional de los nanobloques de POSS diol que sirven de iniciadores del crecimiento lateral de cadenas poliméricas de policaprolactona (figura 4.2). Así, para obtener los pesos moleculares promedio aproximados a 2,600; 3,200; 3,300; y 3,600 g/mol se tomó en cuenta la razón molar ϵ -caprolactona/POSS iniciador (CL/I). Los pesos moleculares de ϵ -caprolactona y POSS diol iniciador son 114.14 g/mol y 1052 g/mol respectivamente.

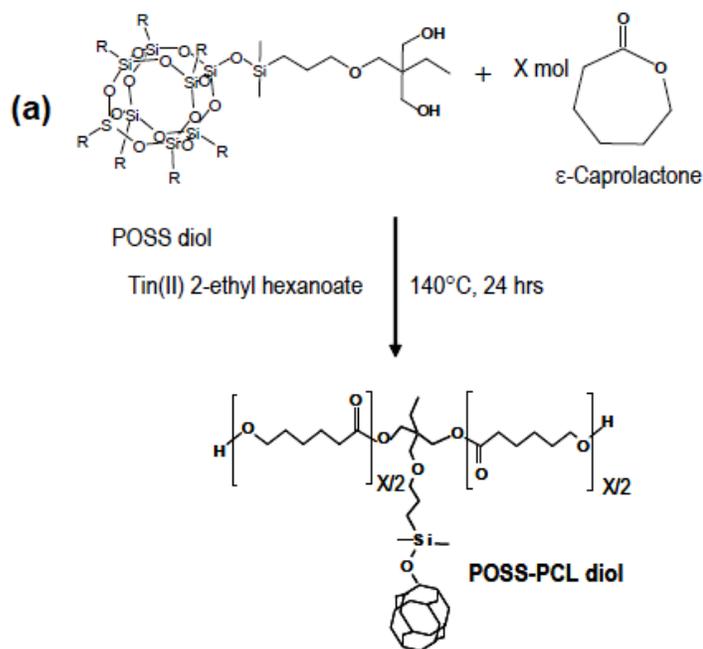


Figura 4.2. Primera etapa de reacción para sintetizar redes moleculares híbridas covalentes con memoria de forma: nanobloques de POSS diol y ϵ -caprolactona en THF con un catalizador de titanio (II) a 140°C por 24 horas [referencia 173].

Por ejemplo, para la síntesis de POSS-PCL diol con peso molecular de 2,536 g/mol se utilizaron 0.5 g (0.336 mmol) de ϵ -caprolactona que formarán las cadenas poliméricas de PCL, 0.354 g (0.026 mmol) de POSS, y aproximadamente 15 mg de 2-etil-hexanoato de estaño (II) como catalizador de la reacción. Estos tres componentes son colocados en un matraz al cual se le extrae el aire aplicando vacío y después nitrógeno en forma alternada. En la tabla 4 se muestran los valores de las masas de POSS y PCL que es formada por monómeros de ϵ -caprolactona.

Tabla 4. Relación de las masas utilizadas de PCL (monómeros de ϵ -caprolactona) y POSS para obtener un rango de pesos moleculares entre 2,600 g/mol y 3,600 g/mol.

X= [CL]/[POSS]	POSS-PCL diol M_n, g/mol (estequiométrico)	PCL M_n, g/mol	PCL masa (g)	POSS M_n, g/mol	POSS masa (g) $m_{\text{POSS}}=(n_{\text{PCL}})(M_{\text{nPOSS}})$
13	2,536	1,484	0.5	1,052	0.354
18	3,106	2,054	0.5	1,052	0.255
20	3,282	2,230	0.5	1,052	0.236
22	3,563	2,511	0.5	1,052	0.210

Donde n es el número de moles, y X es la razón mol a mol de ϵ -caprolactona (CL) y POSS.

En la tabla 4.1 se resumen los valores de los pesos moleculares por cálculo estequiométrico y por el cálculo de resonancia magnética nuclear de hidrógeno $^1\text{H-RMN}$. En la figura 4.10 del subcapítulo 4.2.1 se muestran los espectros de resonancia magnética nuclear de los POSS-PCL diol y se proporcionan los valores de los respectivos desplazamientos químicos.

Tabla 4.1. Comparación entre el cálculo estequiométrico y por resonancia magnética nuclear de los pesos moleculares para los nanohíbridos POSS-PCL diol y su respectiva nomenclatura.

X= [CL]/[POSS]	M_n, g/mol Cálculo estequiométrico	M_n, g/mol Cálculo por ¹ -RMN	Nomenclatura
13	2,540	2,617 (~2,600)	P-CL2.6
18	3,106	3,246 (~3,200)	P-CL3.2
20	3,282	3,322 (~3,300)	P-CL3.3
22	3,563	3,592 (~3,600)	P-CL3.6

Aunque se sintetizaron los POSS-PCL diol con peso molecular promedio de 3,200 g/mol, 3,300 g/mol y 3,600 g/mol, sólo el peso molecular promedio de 2,600 g/mol fue utilizado para formar las redes moleculares covalentes híbridas.

En la primera etapa de reacción se requiere la apertura de anillo del monómero de ϵ -caprolactona por medio del catalizador de titanio (2-etil exanoato de estaño (II)) para iniciar el crecimiento de las cadenas de policaprolactona. Se requirió de vacío al inicio de la reacción y una atmósfera de nitrógeno y se utilizó una línea de vacío y nitrógeno como se muestra en la figura 4.3. La temperatura de reacción a la cual inicia esta primera etapa es de 140°C por 24 horas. Al final de la reacción se obtienen nanocompuestos de POSS-policaprolactona con grupos hidroxilo terminal en las cadenas de PCL. El POSS-PCL diol sintetizado tuvo características de polvo blanco y suave al tacto.

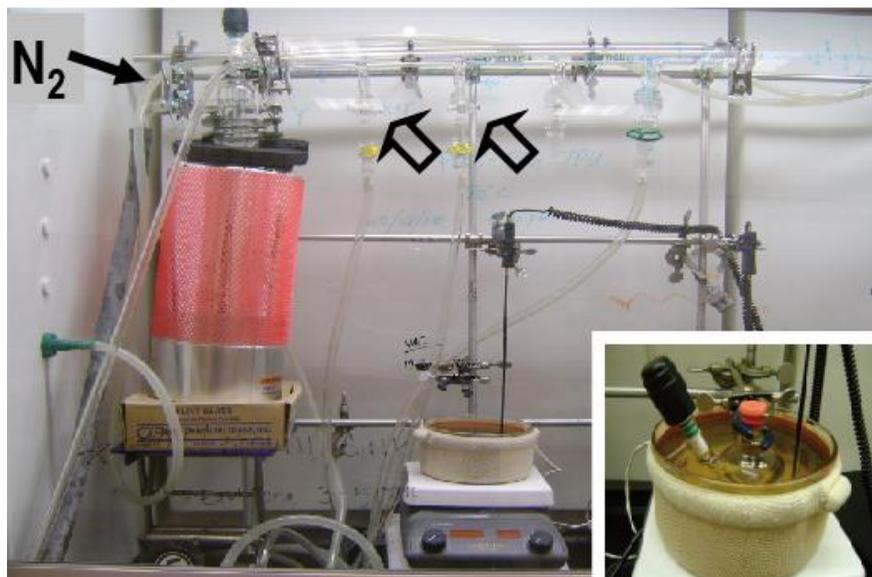


Figura 4.3. Arreglo de la línea de vacío y nitrógeno para preparar el matraz de reacción de la síntesis de los nanohíbridos POSS-PCL diol.

b) Síntesis de POSS-Acrilato

El nanohíbrido POSS-PCL acrilato fue sintetizado de acuerdo al procedimiento descrito por Kim et al^[173]. Se colocó el POSS-PCL diol en benceno anhidro bajo atmósfera de nitrógeno y adicionando trietilamina. Inmediatamente se agregó cloruro de aciloil con agitación lenta de esta disolución y se dejó reaccionar a una temperatura de 80°C por 3 horas en reflujo (figura 4.4). Para llevar a cabo a reacción se requirió de un matraz y un dispositivo de reflujo y este arreglo se colocó en una parrilla de calentamiento tal como se muestra en la figura 4.5. El porcentaje de rendimiento obtenido de POSS-PCL acrilato fue de 90%. El espectro de resonancia magnética de hidrógeno ¹H-RMN para POSS-PCL acrilato muestra similares desplazamiento químicos a los espectros caracterizados por Lee et al^[173].

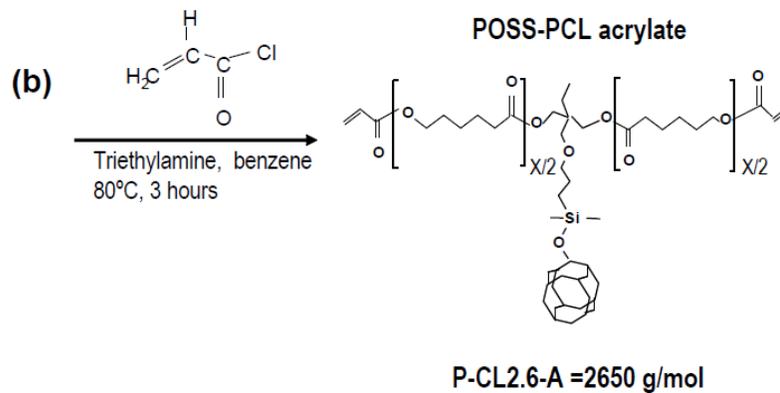


Figura 4.4. Segunda etapa de reacción para la síntesis de nanohíbridos POSS-PCL acrilato (P-PCL-2.6-A) a partir de POSS-PCL diol (P-PCL-2.6) con cloruro de acrililoil y trietilamina en benceno a 80°C por 3 horas [referencia 173].

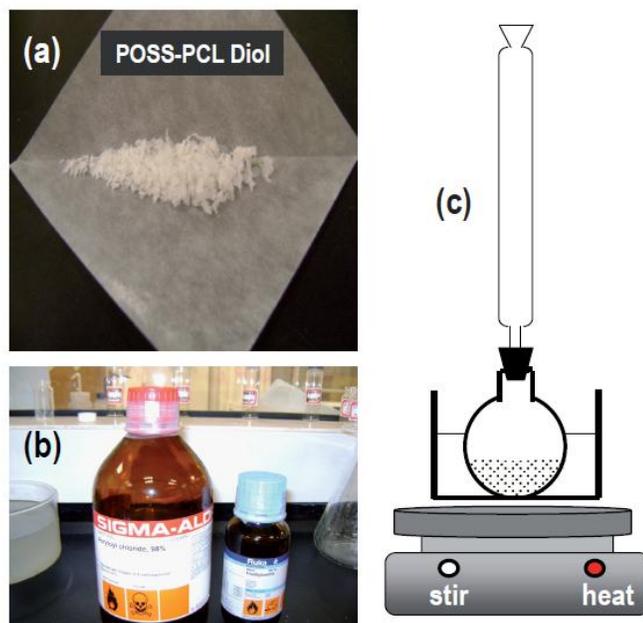


Figura 4.5. (a) Polvo de nanohíbrido POSS-PCL diol 2,600 g/mol (b) Trietilamina y cloruro de acrililoil (c) Arreglo experimental de reflujo para la obtención de POSS-PCL acrilato.

c) Síntesis de POSS-PCL redes híbridas covalentes

La última etapa de síntesis consistió en fotocurar las cadenas poliméricas con terminación de grupo acrilato (doble enlace) referido aquí como POSS-PCL acrilato utilizando moléculas de tetratiol como entrecruzante y un fotoiniciador (generador de radicales libres) con radiación de luz ultravioleta de longitud de onda $\lambda = 632$ nm, figura 4.1 inciso (c). En esta etapa se utilizaron tres distintas mezclas molares de POSS-PCL acrilato y tetratiol (2:1, 2:1.5 y 2:2) para obtener tres diferentes arquitecturas con estructura de red covalente y en la tabla 4.2 se ejemplifica esta estrategia. En la síntesis de cada una de las redes covalentes se adicionó 0.5 g (1.77 mmol) de POSS-PCL acrilato a un vial y se disolvió con 1 mL de diclorometano, figura 4.6 inciso (a) y (b). Después, para el caso de sintetizar la red covalente con mezcla molar 2:1; a la solución de POSS-PCL acrilato en diclorometano se agregó 0.337 mL (0.885 mmol) de tetratiol entrecruzante y 2% en masa del generador de radicales libres 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona.

Tabla 4.2. Nomenclatura y variación de la razón molar POSS-PCL acrilato : tetratiol entrecruzante para obtener redes moleculares híbridas por fotocurado.

Nomenclatura	Mezcla molar	
	POSS-PCL Acrilato	Tetratiol
P-CL2.6 red 2:1	2	1
P-CL2.6 red 2: 1.5	2	1.5
P-CL2.6 red 2:2	2	2

La solución transparente resultante fue irradiada con luz ultravioleta ($1200 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) desde una distancia, por arriba y por debajo de 5 cm, por una hora (ver figura 4.6 inciso (c)). Al final de la etapa de fotocurado, las redes moleculares covalentes sintetizadas fueron sumergidas en diclorometano a un intervalo de temperatura de $35\text{-}40^\circ\text{C}$ durante la noche y después secadas en un horno con vacío a 50°C antes de proceder a su análisis. Este paso tuvo el propósito de extraer las moléculas de POSS-PCL acrilato que no lograron entrecruzarse para formar parte de la estructura de red covalente. El aumento de la razón molar de tetratiol para fotocurar las cadenas de POSS-PCL acrilato afectó dramáticamente el valor de la fracción gel de las redes covalentes sintetizadas. De acuerdo a la razón molar utilizada de POSS-PCL acrilato y tetratiol entrecruzante 2:1, 2:1.5 y 2:2 se obtuvieron los siguientes valores de fracción gel 87%, 75% y 67% respectivamente.

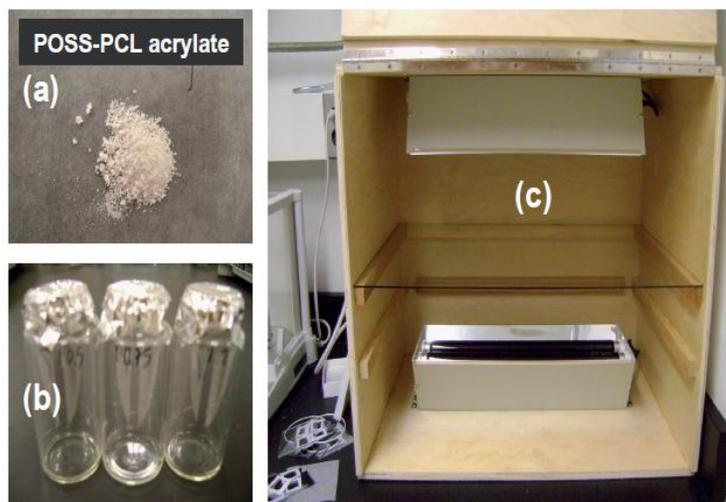


Figura 4.6. (a) Polvo del nanohíbrido POSS-PCL acrilato, (b) Viales utilizados para la reacción de fotocurado (c) Cámara de fotocurado con lámparas de luz ultravioleta a 5 cm de distancia de la base de cristal en donde se colocan los viales con disolución a fotocurar.

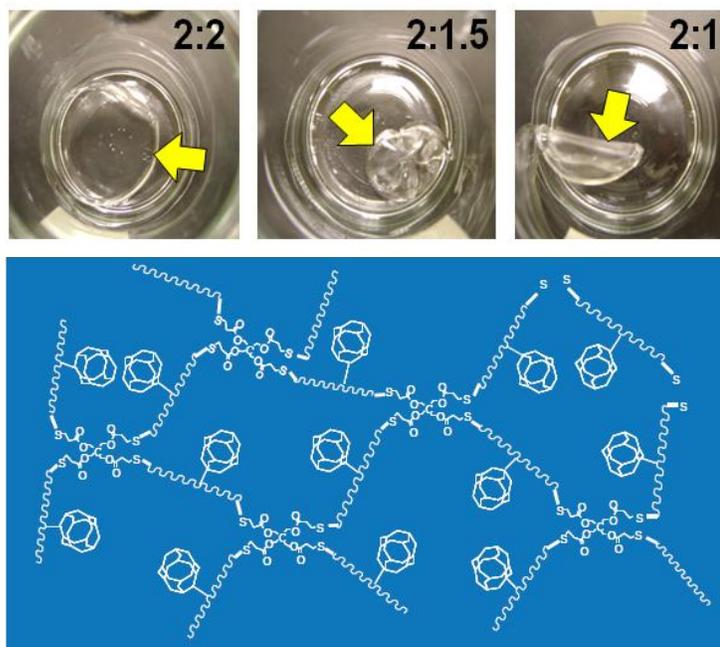


Figura 4.7. Arriba: Apariencia de las redes moleculares covalentes híbridas obtenidas después de la etapa de fotocurado. Abajo: Esquema de la estructura de las redes covalentes POSS-PCL por fotocurado.

Por otra parte, una característica en común observada para todas las redes covalentes híbridas fue la transparencia y suavidad al tacto a temperatura ambiente, ver figura 4.7(arriba). A continuación, en la figura 4.8 se muestran los pasos experimentales para determinar el valor de la fracción gel, es decir, la fracción de cadenas poliméricas que llegan a formar la estructura tridimensional molecular covalentemente entrecruzada.

En este esquema, el primer paso muestra al nanomaterial POSS-PCL red que viene de la cámara de radiación ultravioleta. Después de colocar al nanomaterial fotocurado en un vaso de precipitados se adiciona disolvente, en este caso diclorometano (DCM). Lo que sucede al agregar DCM es el aumento de volumen de estas redes nanoestructuradas. Este aumento de volumen se debe a que el disolvente ha penetrado en la estructura de la red covalente, esto permite la separación de las

cadena polimérica entrecruzadas que no son solubles en ningún disolvente de las que quedaron sin entrecruzarse, lo cual implica que pueden extraerse debido a que podrán ser solubles en un buen disolvente.

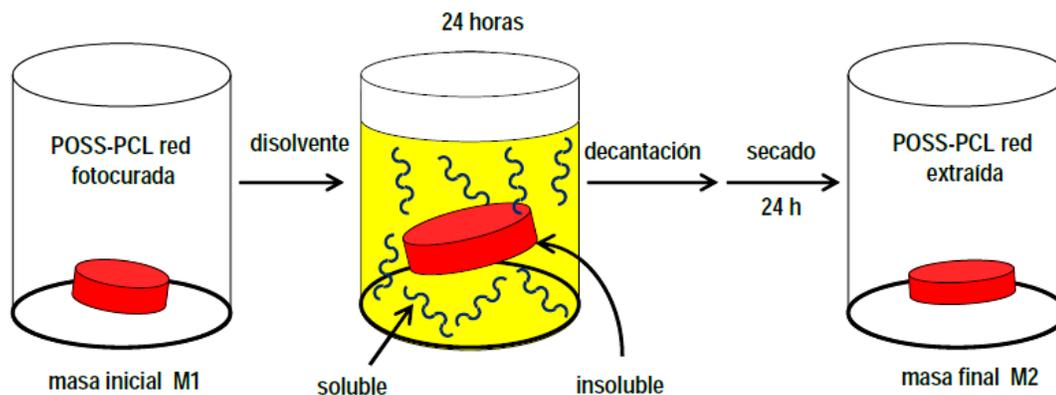


Figura 4.8. Procedimiento experimental para determinar la fracción masa de las cadenas poliméricas entrecruzadas que llegan a formar la red tridimensional covalente: fracción gel.

Al cabo de 24 horas se decanta la disolución para separar a las cadenas de POSS-PCL acrilato que no se entrecruzaron y se procede a secar el nanohíbrido covalentemente entrecruzado por 24 horas y así es como se ha realizado la extracción del nanohíbrido covalentemente entrecruzado POSS-PCL red con masa M2. Por tanto, el valor de la fracción gel en porcentaje se obtiene directamente de los valores de masa M1 y M2 del nanomaterial POSS-PCL red con la siguiente expresión:

$$\text{Fracción Gel} = \left(\frac{M_2}{M_1} \right) \times 100$$

Donde M1 es la fracción que contiene la mezcla de cadenas poliméricas entrecruzadas (estructura red covalente) y aquella sin entrecruzar (POSS-PCL acilato) y M2 es la fracción que consiste únicamente de la cadenas poliméricas entrecruzadas, es decir el nanohíbrido con estructura de red covalente.

En la figura 4.9, se muestran las redes nanohíbridas POSS-PCL con diferente mezcla molar de tetratiol entrecruzante. Claramente se observa la transparencia a la luz visible de estos materiales nanoestructurados.



Figura 4.9. Transparencia óptica a la luz visible de las redes moleculares covalentes híbridas que están señaladas con las flechas: POSS-PCL 2:1, 2:1.5 y 2:2. Las películas transparentes de las redes moleculares se muestran colocadas encima del logotipo de la Universidad Nacional Autónoma de México.

4.2. Resultados

4.2.1 Identificación molecular

i) Resonancia magnética nuclear de nanohíbridos POSS-PCL diol

Los pesos moleculares promedio ($\bar{M}_n = 2,600; 3,200; 3,300; \text{ y } 3600 \text{ g/mol}$) diseñados para los nanohíbridos POSS-PCL diol fueron determinados por resonancia magnética nuclear de hidrógeno $^1\text{H-NMR}$ que se exhiben en la figura 4.10. Se utilizó a POSS diol como el estándar para la calibración (Lee et al, referencia 173).

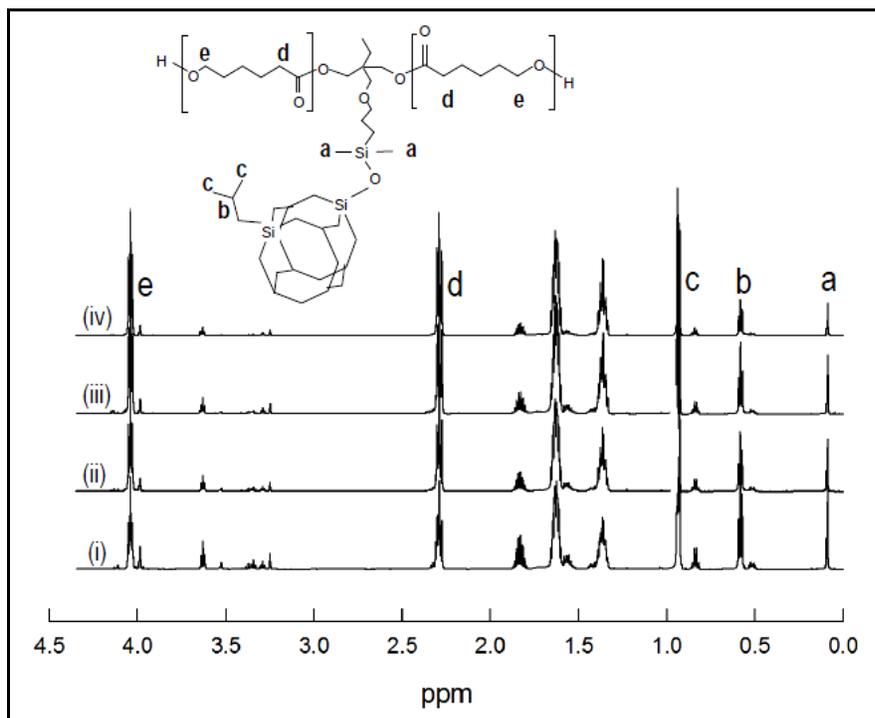


Figura 4.10. Espectros de resonancia magnética nuclear de hidrógeno $^1\text{H-NMR}$ de los POSS-PCL diol: (i) P-PCL2.6 (2,600 g/mol), (ii) P-PCL3.2 (3,200 g/mol), (ii) P-PCL3.3 (3,300 g/mol), y (iv) P-PCL3.6 (3,600 g/mol).

Los desplazamientos químicos del diol POSS-PCL-2.6 (figura 4.10, inciso i) en tetracloruro de carbono mono-deuterado (CDCl_3) fueron: 0.106 (s, **6H**, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.607 (q, **14H**, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}-$), 0.950 (q, **42H**, $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.39 (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1.65 (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), 1.85 (m, **7H**, $-\text{CH}-\text{CH}_2$), 2.31 (t, $-\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3.34 (m, $-\text{CCH}_2-\text{OOC}-$), 3.66 (t, $-\text{CH}_2-\text{OH}$), 4.06 (t, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$). Los espectros de $^1\text{H-NMR}$ para los dioles se muestran en la figura 4.10. Los pesos moleculares calculados por integración del área de los picos de resonancia resultaron en 2,617; 3,246; 3,322; y 3,592 g/mol que se aproximaron por practicidad a 2,600; 3,200; 3,300 y 3,600 respectivamente.

Es notable destacar que a pesar de que los valores de peso molecular de los POSS-PCL diol son tan cercanos uno de otro, pudo verificarse en ellos una polidispersidad de 1.1 a 1.3, lo que respalda el argumento de que significativamente pueden distinguirse entre valores cercanos de peso molecular. El resultado de la polidispersidad fue realizado por Lee et al^[71] por cromatografía de permeación en gel para pesos moleculares de POSS-PCL diol de 2,130 g/mol a 4,560 g/mol. En la figura 4.10-a se muestran las curvas unimodales y simétricas del análisis por cromatografía de permeación en gel.

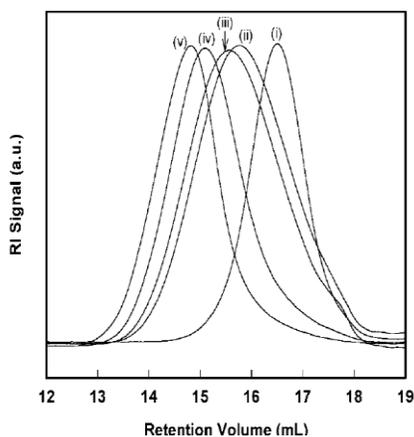


Figura 4.10-a. Curvas de cromatografía de permeación en gel para los pesos moleculares de POSS-PCL diol: i) 2,130 g/mol, ii) 2,720 g/mol, iii) 2,900 g/mol, iv) 3,550 g/mol y v) 4,560 g/mol [referencia 71].

ii) Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier con reflexión totalmente atenuada (FTIR-ATR).

Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos mediante el equipo de espectroscopia Varian 660-IR-FT-IR equipado con un accesorio ATR (Attenuated total reflectance) de cristal de diamante (PIKE MIRacle™ ATR accesory).



Figura 4.11. Accesorio ATR MIRacle[®] configurado con una prensa de alta presión para obtener un mayor contacto entre la muestra y el cristal ATR de diamante.

El accesorio ATR tiene configurado una prensa de alta presión la cual provee un excelente contacto entre la muestra a analizar y el cristal del dispositivo ATR (ver figura 4.11). Los nanohíbridos POSS-PCL sintetizados en forma de polvo sólido y película delgada se colocaron en el cristal de ATR y con la prensa se ejerció una presión hacia el cristal de ATR para que hubiera un buen contacto entre la muestra y el cristal y así proceder a obtener el espectro de infrarrojo. Todos los espectros ATR-FTIR fueron obtenidos a 64 barridos a una resolución de 4 cm^{-1} y en un intervalo de número de onda (ν) de 500 a $4,000\text{ cm}^{-1}$. Cabe resaltar que los nanohíbridos en polvo o película delgada no requirieron de

preparación alguna para realizar la medición del espectro de infrarrojo. En la figura 4.12 se muestran los espectros de transmisión de infrarrojo por FTIR-ATR para (a) los nanobloques de POSS diol, (b) el diacrilato de policaprolactona PCL3k de peso molecular promedio 3,000 g/mol que fue adquirido de sigma Aldrich, (c) el nanohíbrido POSS-PCL diol de peso molecular 2,600 g/mol, (d) el nanohíbrido POSS-PCL acrilato y las redes moleculares covalentes híbridas: (e) POSS-PCL red 2:1, (f) POSS-PCL red 2:1.5 y (g) POSS-PCL red 2:2. En la tabla 4.3 se resumen las bandas de infrarrojo para todos estos nanohíbridos y en los siguientes párrafos se describe a detalle el análisis de estos espectros de infrarrojo.

En la figura 4.12, el espectro de infrarrojo para los nanobloques de POSS diol generó las bandas principales de los enlaces silicio-oxígeno en Si-O-Si ($1,083\text{ cm}^{-1}$) que corresponden a la vibración asimétrica de estiramiento ν_{as} ; el enlace silicio-carbono en Si-CH₂ (1225 , y 775 cm^{-1}) y el enlace carbono-hidrógeno C-H₂ ($2,950\text{ cm}^{-1}$ y $2,867\text{ cm}^{-1}$) con dos bandas con asignación para el estiramiento asimétrico ν_{as} y simétrico ν_s respectivamente. Hay una pequeña banda a 1458 cm^{-1} que también corresponde a enlace C-H pero para la vibración de doblamiento, y otro tipo de vibración vaivén para este enlace C-H a $1,333$ y $1,366\text{ cm}^{-1}$.

En la región mayor a $3,000\text{ cm}^{-1}$ (ver figura 4.15) se observa una banda ancha y débil localizada aproximadamente entre $3,000$ y $3,600\text{ cm}^{-1}$ que se asigna una banda de infrarrojo de hidroxilo (-O-H) formando puente de hidrogeno intermolecular. En la figura 4.13 se ejemplifica la forma en cómo los nanobloques POSS-diol pueden estar formando los puentes de hidrógeno intermolecular por efecto de los grupos hidroxilo (-OH) en la estructura de los nanobloques de POSS.

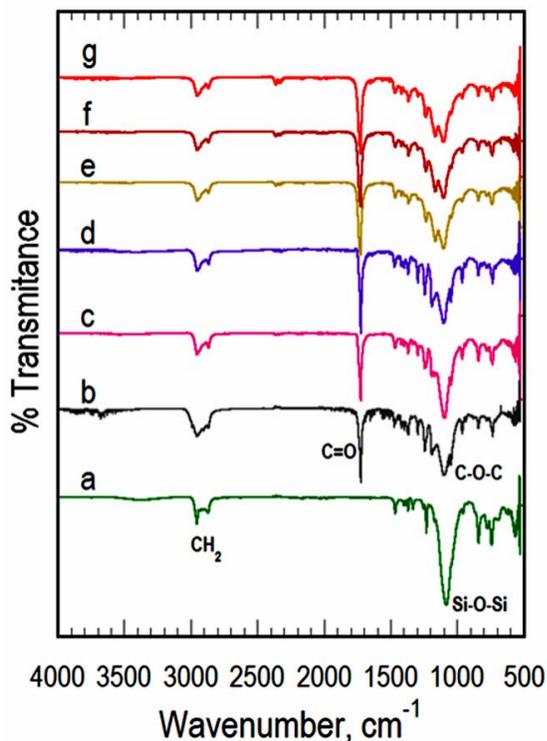


Figura 4.12. Espectros de infrarrojo (FTIR-ATR) para (a) Nanobloques de POSS diol, (b) diacrilato de policaprolactona PCL3k, (c) POSS-PCL2.6 diol, (d) POSS-PCL acrilato, y POSS-PCL redes moleculares (e) POSS-PCL red 2:1, (f) POSS-PCL red 2:1.5 y (g) POSS-PCL red 2:2.

En el inciso (b) de esta misma figura 4.12, el diacrilato de policaprolactona PCL3k con grupos terminales acrilato ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}$) muestra bandas de infrarrojo para carbono-hidrógeno C-H₂ (2,950 cm^{-1} y 2,867 cm^{-1}) para el estiramiento asimétrico ν_{as} y simétrico ν_{s} respectivamente. Se observa también una banda de doble enlace carbono-oxígeno de estiramiento ν C=O (1,725 cm^{-1}) para el grupo carbonilo de grupos éster.

Tabla 4.3. Bandas de infrarrojo por ATR-FTIR de POSS diol, diacrilato de policaprolactona (PCL3k), nanohíbrido POSS-PCL diol (2,600 g/mol), POSS-PCL acrilato (2,650 g/mol) y de las redes POSS-PCL redes covalentes híbridas.

Molécula	Grupo funcional	Número de onda ν (cm ⁻¹)	Vibración	Referencias
a POSS diol	-OH (alcohol)	3,390	ν , -OH ... H- (inter-molecular)	174, 175,176
	C-H ₂ , C-H ₃	2,950; 2,865	ν_{as} , ν_s	
	C-H	1460	δ	
	C-H	1,325; 1,365; 840; 730	Wagging	
	C-Si	1,230; 775	ν	
	Si-O-Si	1083	ν_{as}	
	Si-O-Si	565	ν_s	
b Policaprolactona PCL3K	-OH (ác. Carbox.)	3,670	-O ... H- (intramolecular)	174, 175,176
	C-H ₂ , C-H ₃	2,950; 2,865	ν_{as} , ν_s	
	C=O	1,725 (éster)	ν	
	CH ₂ =CH-	1,655; 1470	ν	
	C-H	1,365	Wagging	
	C-O	1293 (éster)	ν	
	C-O-C	1240 (éster)	ν_{as}	
	OC-O	1190 (éster)	ν	
	C-O-C	1100 (éter)	ν_{as}	
C-H	840; 730	Wagging		
c POSS-PCL diol (2,600 g/mol)	-OH (alcohol)	3,530	-OH ... H- (intramolecular e Intermolecular)	174, 175,176
		3,438		
	C-H ₂ , C-H ₃	2,950; 2,865	ν_{as} , ν_s	
	C=O	1,720 (éster)	ν	
	C-H	1,460	δ	
	C-H	1,365	Wagging	
	C-O	1290 (éster)	ν	
	C-O-C	1240 (éster)	ν_{as}	
	OC-O	1190 (éster)	ν	
	Si-O-Si; C-O-C	1090 (éster)	ν_{as}, ν_{as}	
C-H	840; 730	Wagging		
d POSS-PCL acrilato (2,650 g/mol)	-OH (ác. Carbox.)	3,530	-O... H- (intra-molecular)	174, 175,176
	C-H ₂ , C-H ₃	2,950; 2,865	ν_{as} , ν_s	
	C=O	1,720 (éster)	ν	
	CH ₂ =CH-	1,650; 1470	ν	
	C-H	1,365	Wagging	
	C-O	1290 (éster)	ν	
	C-O-C	1240 (éster)	ν_{as}	
	OC-O	1190 (éster)	ν	
	Si-O-Si; C-O-C	1100 (éster)	ν_{as}, ν_{as}	
C-H	840; 730	Wagging		
e,f,g POSS-PCL Redes covalentes híbridas 2:1, 2:1.5, 2:2	C-H ₂ , C-H ₃	2,950; 2,865	ν_{as} , ν_s	174, 175,176
	C=O	1,734 (éster)	ν	
	C-H	1,462	δ	
	C-H	1,355	Wagging	
	C-O	1290 (éster)	ν	
	C-O-C	1240 (éster)	ν_{as}	
	OC-O	1160 (ác. Carbox.)	ν	
	Si-O-Si; C-O-C	1100 (éster)	ν_{as}, ν_{as}	
	C-H	840; 730	Wagging	
C-S	665	ν		

También se distinguen dos bandas de vibración para el doble enlace carbono-carbono -C=C- (1,650 cm⁻¹ y 840 cm⁻¹) del grupo acrilato terminal de la columna de policaprolactona existe además el enlace sencillo carbono-oxígeno en el enlace -C-O-C- (1100 cm⁻¹) de grupos éter.

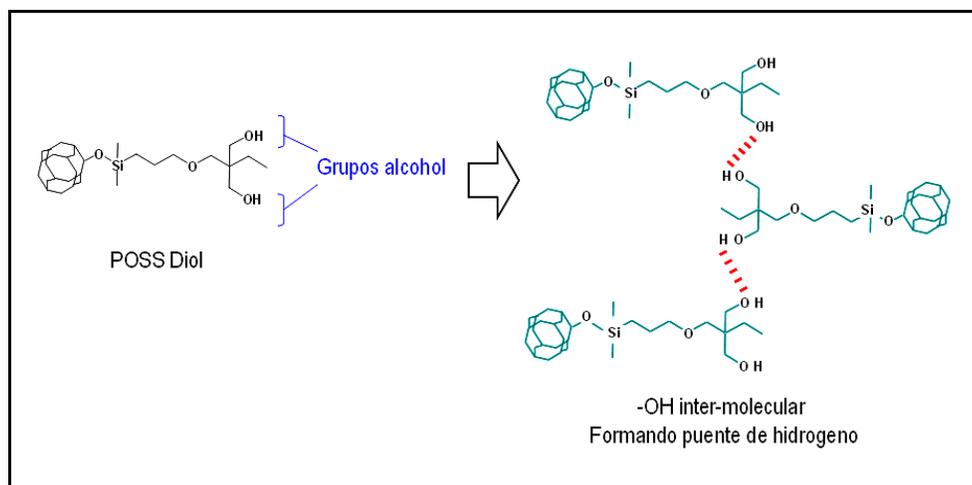


Figura 4.13. Mecanismo propuesto de interacción intermolecular de nanobloques de POSS diol por puente de hidrógeno.

El enlace sencillo carbono-oxígeno de estiramiento ν en O-C=O (1183 cm⁻¹) correspondiente a grupos éster. Los grupos orgánicos del diacrilato de policaprolactona PCL3K se pueden identificar en la figura 4.14.

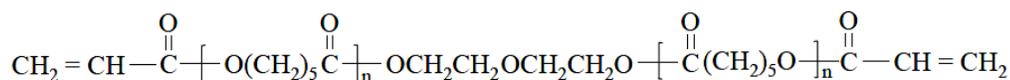


Figura 4.14. Estructura química del diacrilato de policaprolactona PCL3k: grupos acrilato CH₂=CH₂-CO-O, grupos éster -CO-O-CH₂- , grupos éter -CH₂-O-CH₂-, grupos metilo -CH₂- y grupos metileno CH₂=CH-.

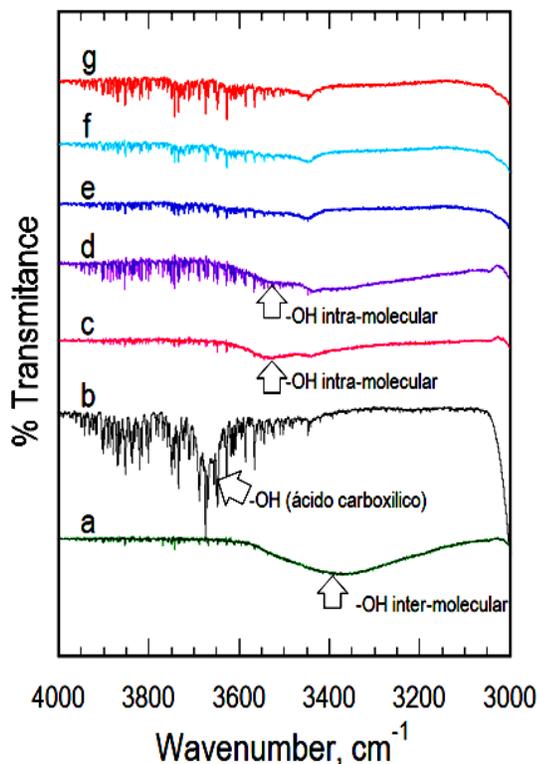


Figura 4.15. Espectros de infrarrojo en el intervalo de 3,000 a 4,000 cm^{-1} para (a) Nanobloques de POSS diol, (b) diacrilato de policaprolactona PCL3k, (c) POSS-PCL2.6 diol, (d) POSS-PCL acrilato, y POSS-PCL redes moleculares (e) POSS-PCL red 2:1, (f) POSS-PCL red 2:1.5 y (g) POSS-PCL red 2:2.

Para el espectro del nanohíbrido POSS-PCL diol (2,600 g/mol) se observó una banda para el grupo hidroxilo -OH a 3,530 cm^{-1} (figura 4.15 inciso c) que se encuentra formando puente de hidrógeno intramolecular. Las demás bandas observadas en el POSS-PCL diol corresponden a las estructuras de policaprolactona y POSS diol: vibración asimétrica ν_{as} C-H₂ y simétrica ν_{s} C-H₃ (2,950 cm^{-1} y 2,865 cm^{-1} respectivamente), vibración de estiramiento ν de éster C=O (1,720 cm^{-1}), vibración de doblamiento δ C-H (1,460 cm^{-1}), vibración de vaivén C-H (1,365 cm^{-1}), vibración ν C-O (1,290 cm^{-1}), vibración asimétrica ν_{as} de éter C-O-C (1,240 cm^{-1}), ν de ácido carboxílico OC-O (1,190 cm^{-1}),

vibración asimétrica ν_{as} de éster C-O-C ($1,090\text{ cm}^{-1}$) y en esta misma región también debe encontrarse la vibración asimétrica ν_{as} Si-O-Si ($1,090\text{ cm}^{-1}$) y finalmente la vibración vaivén C-H (840 cm^{-1} y 730 cm^{-1}).

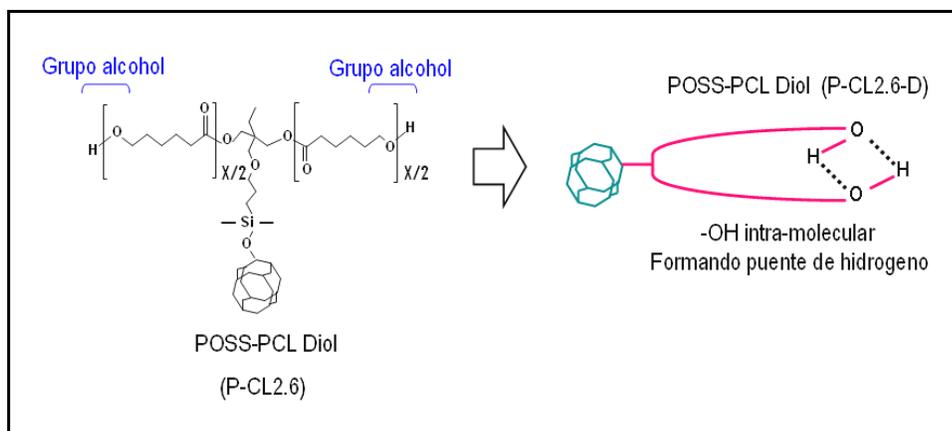


Figura 4.16. Mecanismo propuesto de interacción intramolecular del nanohíbrido POSS-PCL diol por puente de hidrógeno.

En el nanohíbrido POSS-PCL acrilato también se forma un puente de hidrógeno intramolecular entre el oxígeno de un carbonilo y un hidrógeno vecino de la misma molécula nanohíbrida (ver figura 4.17), y su banda de vibración corresponde a $3,530\text{ cm}^{-1}$ para el grupo hidroxilo OH. En el esquema 4.17 se muestra el mecanismo por el cual el nanohíbrido POSS-PCL acrilato puede estar formando puente de hidrógeno intramolecular. La evidencia de formación del nanohíbrido POSS-PCL acrilato a partir de su molécula predecesora POSS-PCL diol es la aparición de la banda de vibración para el doble enlace carbono-carbono ($\text{CH}_2=\text{CH}$ -) que muestra valores a $1,650$ y $1,470\text{ cm}^{-1}$. Las demás vibraciones de este acrilato corresponden a los enlaces C-H (vaivén), C-O (estiramiento ν), C-O-C (estiramiento ν_a), OC-O (estiramiento ν), C-O-C (estiramiento ν_a), y C-H (vaivén).

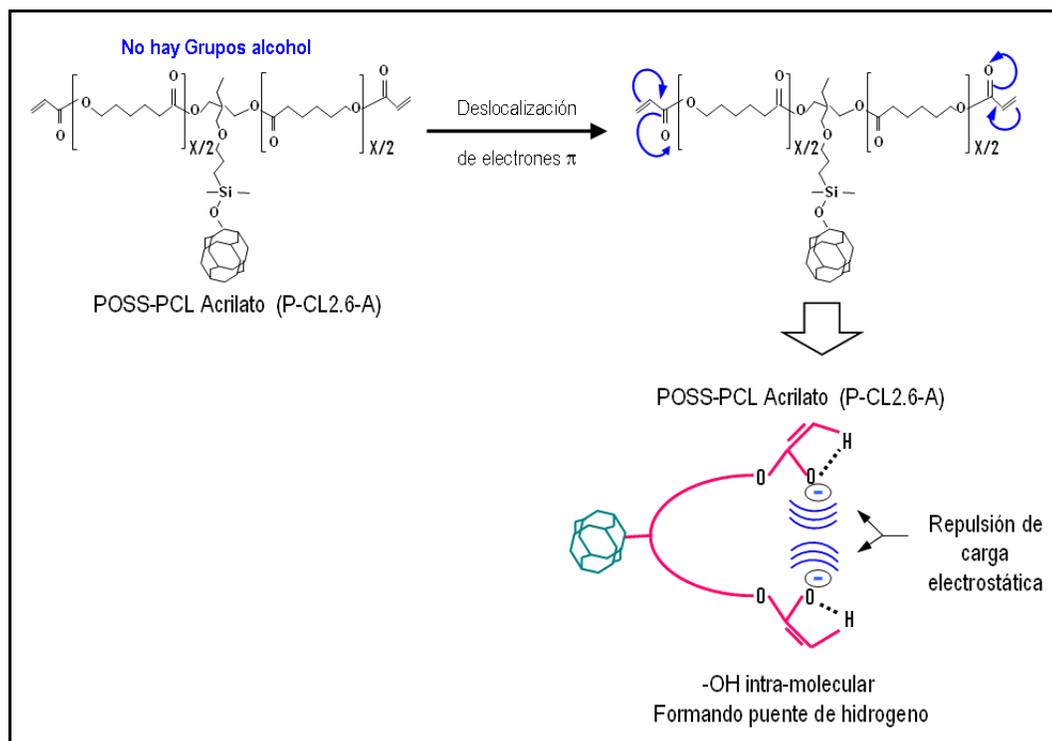


Figura 4.17. Mecanismo propuesto de interacción intramolecular del nanohíbrido POSS-PCL acrilato por puente de hidrógeno.

La formación de las redes híbridas covalentes se demostró por análisis infrarrojo al observar la desaparición de las bandas de vibración de los grupos metileno ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) y por otra parte la aparición del enlace carbono-azufre ($-\text{C}-\text{S}-$) a 665 cm^{-1} obtenido de la reacción entre el tetratiol y los grupos metileno terminales del POSS-PCL acrilato. Cabe mencionar que la banda de vibración para los grupos OH no aparecen para el tipo de arquitectura de red covalente (ver figura 4.15).

En la figura 4.18 se exhiben a mayor detalle los espectros de infrarrojo de los nanohíbridos POSS-PCL diol y POSS-PCL acrilato con el propósito de comparar el resultado al substituir los grupos alcohol por grupos acrilato. Así, en la figura 4.19 se da una interpretación del posible arreglo estructural por medio de las interacciones por puente de hidrógeno determinadas por el puente de hidrógeno.

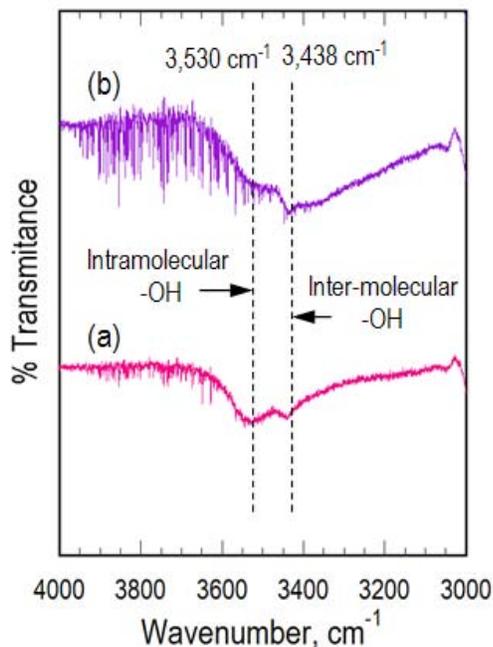


Figura 4.18. Espectros de infrarrojo en el intervalo de 3,000 a 4,000 cm^{-1} para los nanohíbridos (a) POSS-PCL diol y (b) POSS-PCL diacrilato que muestran las bandas de OH que forman puente de hidrógeno inter e intramolecular.

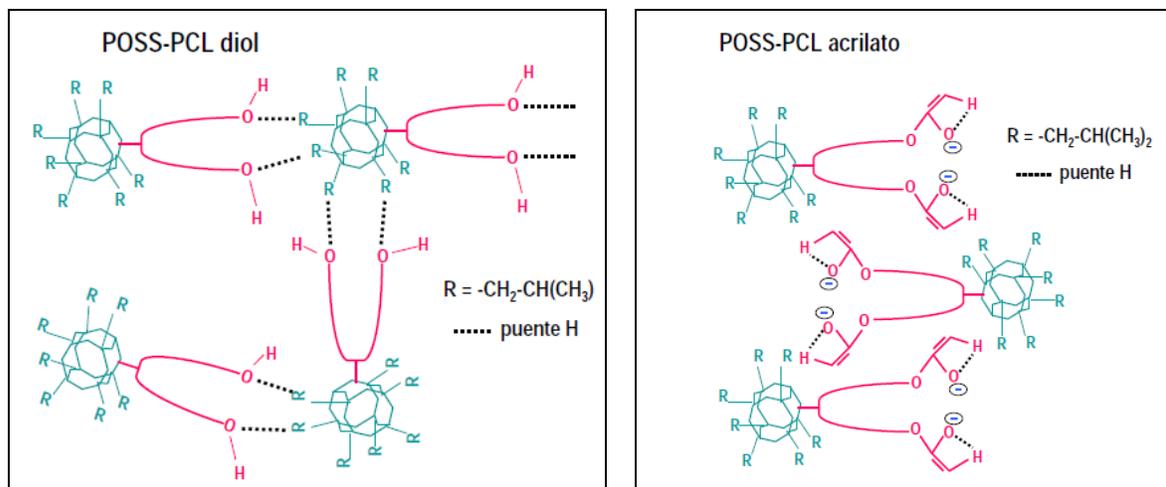


Figura 4.19. Esquema sobre los posibles arreglos de interacción por puente de hidrógeno de los nanohíbridos POSS-PCL diol y POSS-PCL acrilato determinado por espectroscopía infrarroja.

4.2.2 Propiedades térmicas

a) POSS-PCL diol

Los termogramas de primer enfriamiento y segundo calentamiento de los nanohíbridos POSS-PCL diol se grafican en la figura 4.18. Las curvas de segundo calentamiento fueron obtenidas con una rampa de 10°C/min y las curvas de enfriamiento con una rampa de 5°C/min. Todos los POSS-PCL diol diferentes en peso molecular mostraron transiciones de fusión (T_m) tanto para la fase de policaprolactona ($T_{m,PCL}$) como para la fase de nanobloques de POSS diol ($T_{m,POSS}$); temperaturas que se pueden observar en la tabla 4.4. Ambas fases PCL y POSS están bien separadas en todos los POSS-PCL diol y el intervalo de separación en temperatura más extenso ($T_{m,POSS} - T_{m,PCL} = 60^\circ\text{C}$) lo mostró el nanohíbrido con peso molecular de 2,600 g/mol la cual contiene mayor porcentaje en peso de nanobloques de POSS (40 w%).

Por otra parte, el aumento de porcentaje en peso de PCL dentro de los nanohíbridos POSS-PCL diol provocó que el intervalo de temperatura entre las fases de PCL y nanobloques de POSS disminuyera debido al enriquecimiento de la fase PCL (ver tabla 4.4). Así, la temperatura de fusión de la fase PCL en los nanohíbridos POSS-PCL diol pueden seleccionarse de forma controlada en un intervalo que va de 20°C a 33°C.

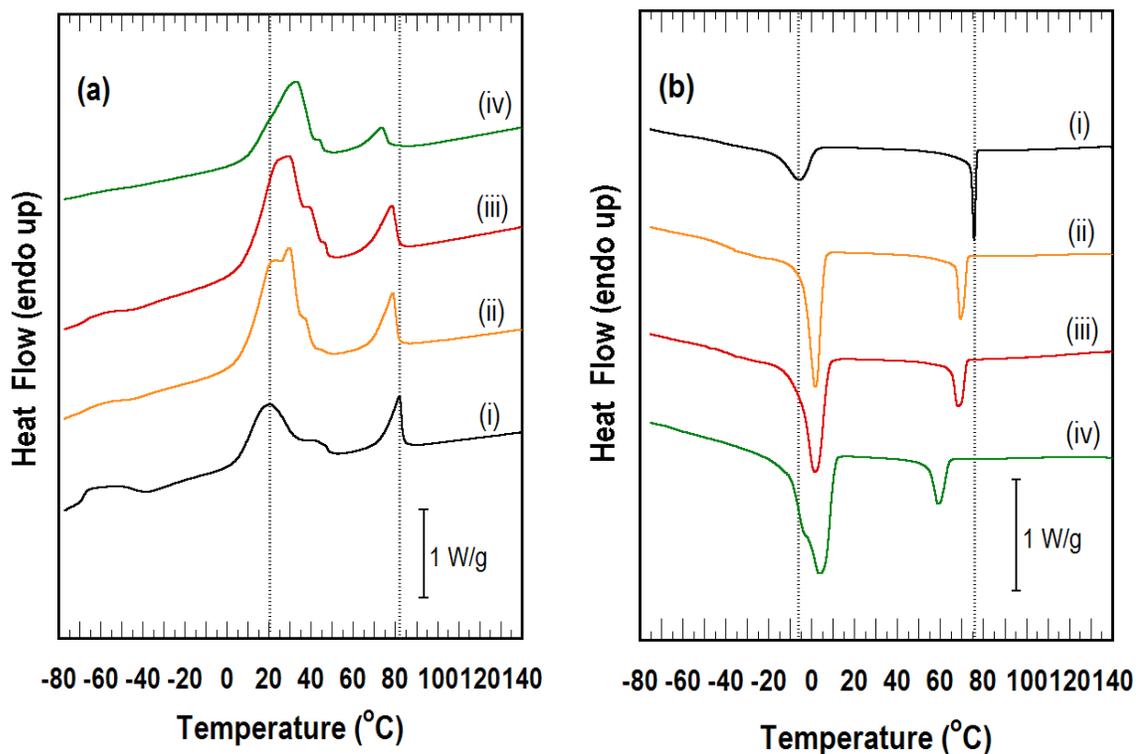


Figura 4.18. Termogramas de calorimetría diferencial de (a) calentamiento y (b) enfriamiento para los dioles (i)P-CL2.6, (ii) P-CL3.2, (iii) P-CL3.3 y (iv) P-CL3.6.

Tabla 4.4. Propiedades moleculares y térmicas de los nanohíbridos POSS-PCL diol

Nanocompuesto Diol	M_n (g/mol)	POSS diol (wt %)	$T_{m,PCL}$ (°C) [ΔH_m (J/g)]	$T_{m,POSS}$ (°C) [ΔH_m (J/g)]	$T_{c,PCL}$ (°C) [ΔH_c (J/g)]	$T_{c,POSS}$ (°C) [ΔH_c (J/g)]
P-CL2.6	2600	40	20 [26]	82 [6.7]	-6 [18]	76 [8]
P-CL3.2	3200	33	30 [39]	79 [6.4]	2 [38]	69 [7]
P-CL3.3	3300	32	30 [40]	78 [6.2]	2 [39]	69 [6.7]
P-CL3.6	3600	29	33 [40]	74 [5.1]	4 [40]	59 [6]

En los termogramas del segundo calentamiento para los POSS-PCL diol, las endotermas correspondientes a las fases de POSS diol fueron más agudas y con mayor altura cuando el porcentaje en peso de POSS se incrementó. Las temperaturas de transición para la fusión de los nanobloques de POSS ($T_{m,POSS}$) y sus entalpías de fusión ($\Delta H_{m,POSS}$) ambas disminuyeron con el aumento en el porcentaje en peso de PCL. En este segundo calentamiento se observaron picos dobles y triples de fusión dentro de cada una de las endotermas de PCL sugiriendo una secuencia de etapas de fusión/cristalización/fusión lo cual es posible en sistemas con cristalización secundaria^[185,186] que puede indicar diferentes situaciones como la presencia de diferentes tamaños de cristal de PCL, transiciones cristal-cristal o la coexistencia de dos estructuras cristalinas^[187].

Respecto al primer enfriamiento de los POSS-PCL dioles, se observó que estos nanohíbridos experimentaron superenfriamiento cuyas temperaturas se pueden comparar en la tabla 4.4. De las exotermas del primer enfriamiento y los valores de entalpías de cristalización, se determina claramente que a mayor porcentaje en peso de nanobloques de POSS se mejora la cristalinidad de esta fase. Así, al pasar de un peso molecular de 2,600 g/mol a 3,600 g/mol lo cual implica un aumento de ocho monómeros de ϵ -caprolactona es suficiente para impedir la cristalización de los nanobloques de POSS diol.

La cristalinidad relativa de la fracción de policaprolactona en cada uno de los POSS-PCL diol con peso molecular $\bar{M}_n = 2,600; 3,200; 3,300; \text{ y } 3,600$ g/mol fue calculada en 34%, 45%, 45% y 46% respectivamente. El cálculo se hizo tomando en cuenta la entalpía de fusión de la fracción cristalizable de PCL en cada uno de los dioles considerando que la entalpía de fusión del homopolímero de PCL es 126 J/g^[188].

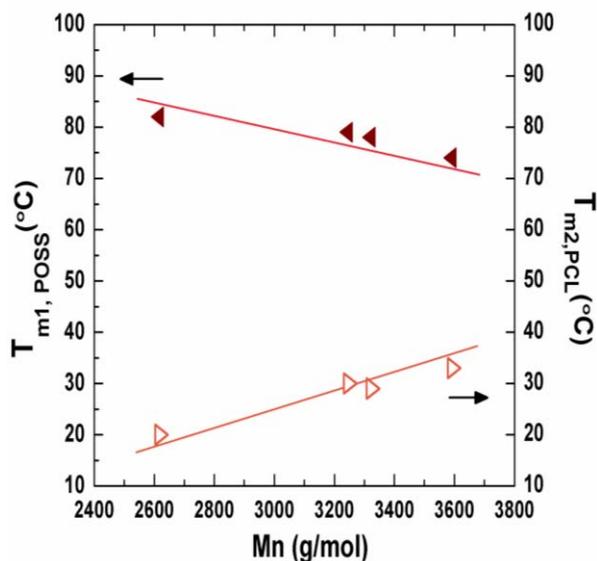


Figura 4.19. Comportamiento de las transiciones de fusión de los POSS-PCL diol en función del peso molecular.

En la figura 4.19, se exhiben las tendencias de las temperaturas de fusión tanto para la fracción de PCL como para la fracción de nanobloques de POSS en función del peso molecular promedio para los POSS-PCL diol. En ambas fases, PCL y POSS, se observan líneas de referencia de comportamiento lineal de las temperaturas de fusión para el intervalo de peso molecular 2,600 a 3,600 g/mol. Respecto a las temperaturas de cristalización se determinó el mismo comportamiento tal y como se puede apreciar en la figura 4.20. Al igual que en la fusión, en la cristalización el intervalo con mayor separación de temperatura lo mostró el nanohíbrido POSS-PCL diol con peso molecular de 2,600 g/mol.

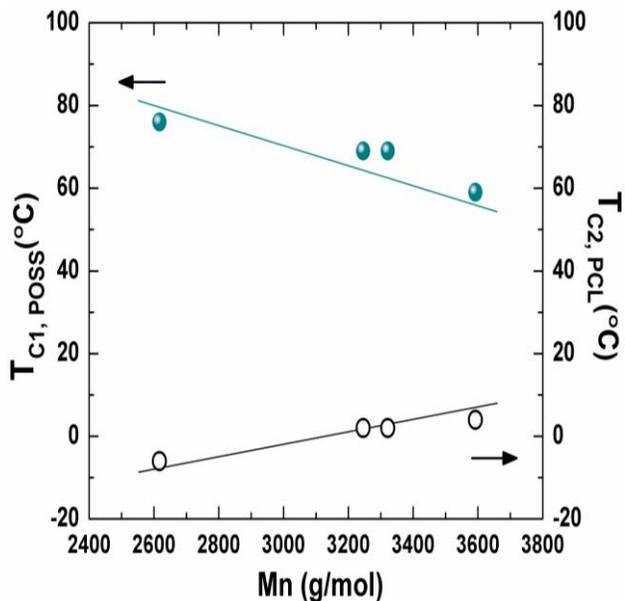


Figura 4.20. Comportamiento de las transiciones de cristalización de los POSS-PCL diol en función del peso molecular.

b) POSS-PCL acrilato

Las temperaturas de fusión y cristalización del nanohíbrido POSS-PCL acrilato de peso molecular promedio 2,650 g/mol se compararon con su predecesor POSS-PCL diol en la figura 4.21. La traza del segundo calentamiento (figura 4.21a) del POSS-PCL acrilato mostró una endoterma muy pronunciada y aguda que corresponde a la fracción semicristalina de PCL a un valor de $T_m = 45^\circ\text{C}$ ($\Delta H = 62 \text{ J/g}$). Muy cerca de esta endoterma de PCL aparece una muy pequeña endoterma a 54°C y se atribuye a la fusión de cristales de POSS.

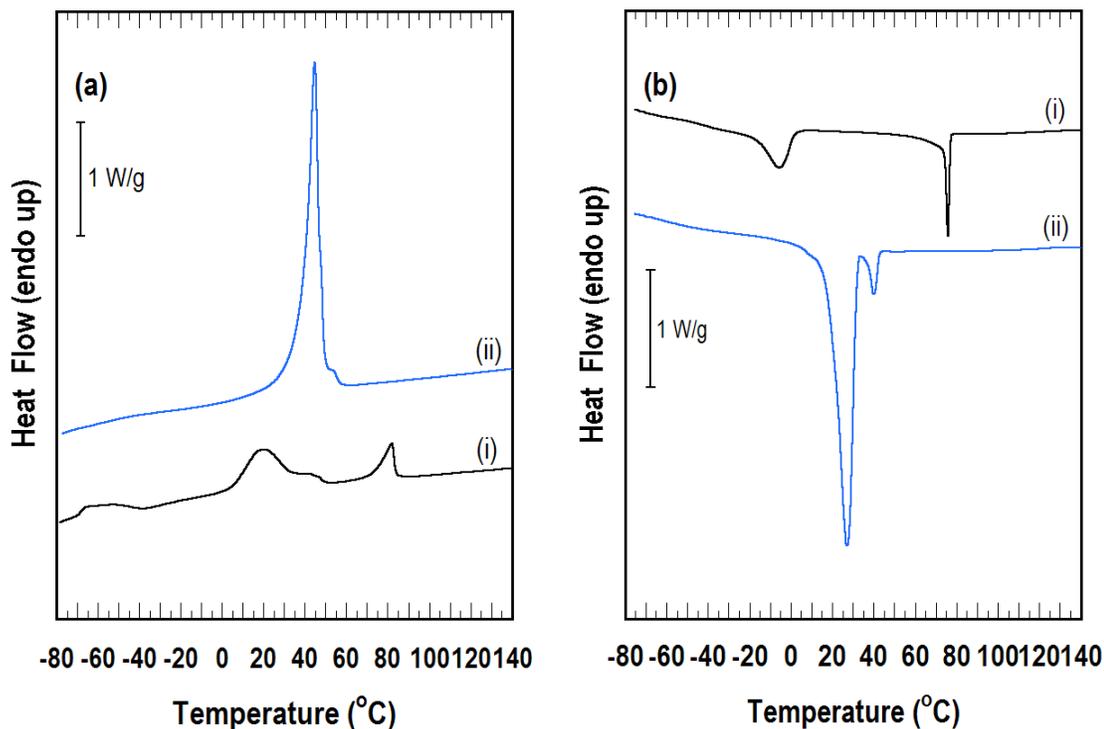


Figura 4.21. Termogramas de calorimetría diferencial de (a) calentamiento y (b) enfriamiento para el nanohíbrido de POSS-PCL acrilato (P-CL2.6-A).

De estos resultados se puede afirmar la influencia que tienen los grupos terminales a en las cadenas de PCL sobre la cristalinidad relativa en los nanohíbridos POSS-PCL acrilato (grupos terminales acrilato) y su predecesor POSS-PCL diol (grupos terminales alcohol). En el nanohíbrido con grupos acrilato la cristalinidad de PCL es alrededor de 80%, lo cual es mayor a la de PCL en el nanohíbrido POSS-PCL diol con grupos alcohol que tiene una cristalinidad aproximada de 35%.

En la traza de enfriamiento a una rampa de 5°C/min, se observó claramente lo argumentado en el calentamiento para el POSS-PCL acrilato, es decir se formó un pico exotérmico asignado a la fracción cristalina de POSS a una temperatura de $T_{c,POSS} = 40^{\circ}\text{C}$ ($AH_{c,POSS} = 3.2 \text{ J/g}$), y que en este caso si se observó una separación del pico de cristalización de PCL. Por su parte, el pico exotérmico para PCL

fue observado a $T_{c,PCL} = 27^{\circ}\text{C}$ ($\Delta H_{c,POSS} = 55 \text{ J/g}$). Ambas fases del nanohíbrido acrilato mostraron superenfriamiento (ver tabla 4.5).

Tabla 4.5. Propiedades térmicas de POSS-PCL diol (2,600 g/mol), POSS-PCL acrilato (2,650 g/mol) y las redes covalentes POSS-PCL red (P-CL2.6 red), y fracción gel de las redes moleculares covalentes híbridas (P-CL2.6 red).

Nanocompuesto						
Diol Acrilato Redes covalentes	Razon molar P-CL2.6-A: crosslinker	Fracción Gel %	$T_{m,PCL} (^{\circ}\text{C})$ [ΔH_m (J/g)]	$T_{m,POSS} (^{\circ}\text{C})$ [ΔH_m (J/g)]	$T_{c,PCL} (^{\circ}\text{C})$ [ΔH_c (J/g)]	$T_{c,POSS} (^{\circ}\text{C})$ [ΔH_c (J/g)]
P'CL2.6 (Diol)	-	-	20 [26]	82 [6.7]	-6 [18]	76 [8.0]
P-CL2.6-A (Acrilato)	-	-	45 [62]	54	27 [55]	40 [3.2]
P-CL2.6-red-2:1	2:1.0	87	-	30 [3.3]	-	16 [2.2]
P-CL2.6-red-2:1.5	2:1.5	75	-	32 [3.0]	-	18 [2.2]
P-CL2.6-red-2:2	2:2.0	66	-	36 [2.5]	-	21 [2.2]

c) POSS-PCL redes híbridas covalentes

La figura 4.22 contiene los termogramas de las redes moleculares covalentes híbridas POSS-PCL red preparadas a partir del nanohíbrido POSS-PCL acrilato ($\bar{M}_n = 2,655 \text{ g/mol}$). A diferencia del nanohíbridos POSS-PCL diol y POSS-PCL acrilato que exhibieron coexistencia de fases cristalinas de POSS y PCL, en las redes covalentes híbridas POSS-PCL sólo aparece una endoterma de cristalización para cada red. Las correspondientes temperaturas de fusión de las redes moleculares en base a la razón molar de fotocurado 2:1, 2:1.5 y 2:2 fueron: $T_{m,2:1} = 30^{\circ}\text{C}$, $T_{m,2:1.5} = 32^{\circ}\text{C}$ y $T_{m,2:2} = 36^{\circ}\text{C}$ respectivamente.

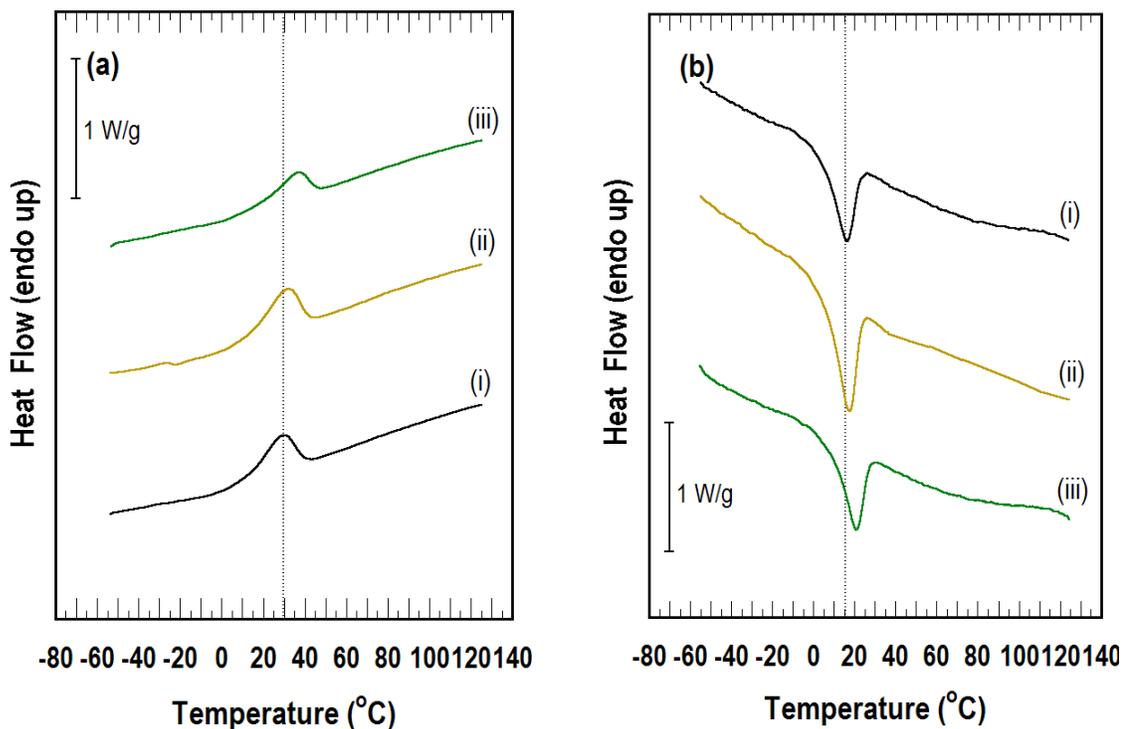


Figura 4.22. Termogramas de calorimetría diferencial de barrido: (a) calentamiento y (b) enfriamiento para las redes moleculares covalentes (i) P-CL2.6-net-2:1, (ii)P-CL2.6-net-2:1.5, (iii)P-CL2.6-net-2:2.

La concentración molar del entrecruzante tetratiol en la mezcla molar 2:2 que es la más alta de estas mezclas para fotocurar las cadenas de POSS-PCL acrilato resultó con la más alta temperatura de fusión. Por tanto, tomando en cuenta que las cadenas de PCL conectadas entre sí mediante moléculas tetratiol y siendo parte de una estructura de red covalente tridimensional esperaríamos que las cadenas poliméricas mostraran una estructura amorfa. Así, el pico endotérmico (figura 4.22a) mostrado en cada uno de los termogramas de las redes moleculares debe corresponder a la fase cristalina de moléculas de POSS. La temperatura de transición a 36°C mostrada por la red molecular POSS-PCL red 2:2 tiene potencial aplicación en el área de cirugía mínimamente invasiva.

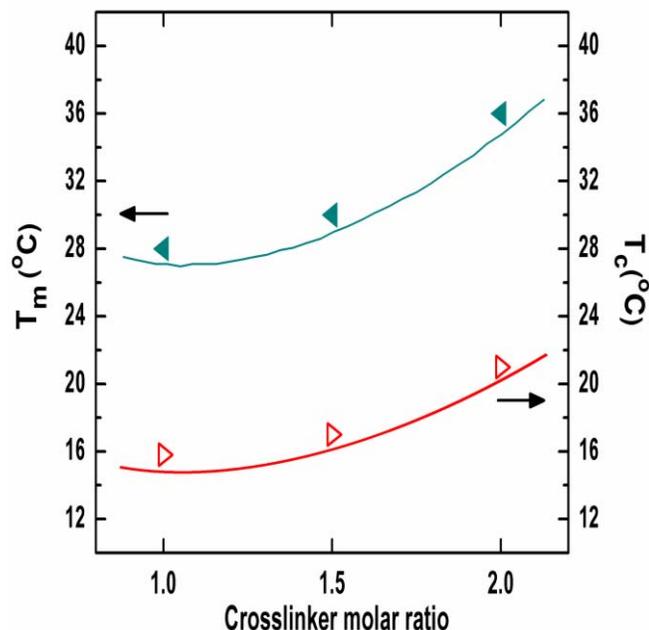


Figura 4.23. Comportamiento de las transiciones de fusión en función de la concentración molar entrecruzante.

La trascendencia de este resultado se debe a que este nanocompuesto híbrido funde a la temperatura del cuerpo humano (36°C), y es por primera vez observado en polímeros con memoria de forma donde la fase de transición de fundido no corresponde a una fase polimérica sino más bien a una inorgánica. Sin embargo, el alcance de la red molecular POSS-PCL red 2:2 a la temperatura de transición del cuerpo humano de 36°C tiene asociada la fracción gel más baja lo que implica que la red molecular tridimensional sea una estructura menos interconectada y por tanto provee a las cadenas de PCL menor restricción a la deformación cuando se le aplica una fuerza. La figura 4.23 contiene las exotermas del enfriamiento de las redes moleculares híbridas. Al igual que en el calentamiento donde sólo apareció un pico de transición térmica, en el enfriamiento también apareció solo una exoterma para cada una de las redes moleculares híbridas.

El resultado de las temperaturas de cristalización para las razones molares 2:1, 2:1.5 y 2:2 fueron $T_{m,2:1}= 16^{\circ}\text{C}$, $T_{m,2:1.5}= 18^{\circ}\text{C}$ y $T_{m,2:2}= 21^{\circ}\text{C}$. La tabla 4.5 contiene la información térmica de las redes moleculares y de ella se puede observar que los valores correspondientes a las entalpías de fusión y cristalización son casi idénticos entre sí. Por otra parte, la figura 4.23 muestra que la variación molar del tetratiol influye en las temperaturas tanto de fusión como de cristalización. Así, se observó que la temperatura de fusión de los cristales de POSS puede manipularse en un intervalo de temperatura muy corto cuya extensión fue de 30°C a 36°C (tabla 4.5).

4.2.1 Superestructura (escala nanométrica) y cristalinidad (celda unitaria)

Los patrones bidimensionales de rayos X a ángulo grande (WAXS) y ángulo pequeño (SAXS) fueron obtenidos simultáneamente mediante un equipo de rayos X Shimadzu S-Max3000 manufacturado por Rigaku (figura 4.24 izquierda). Utiliza una fuente de radiación de cobre con una longitud de onda $\lambda_{\text{Cu-}\kappa\alpha}= 1.54 \text{ \AA}$ en condiciones de 45kV y 0.88 mA. El tiempo de exposición para la obtención simultánea de datos a ángulo grande (WAXS) y pequeño (SAXS) fue de 40 minutos.

Difracción a ángulo grande (WAXS)

Los patrones a ángulo grande (WAXS) se obtuvieron mediante placas de imagen Fuji y una cámara para placas horizontales (ver figura 4.24 derecha). La distancia entre la muestra a analizar y el detector fue de 6 cm. El intervalo de detección de la intensidad en 2θ fue 2.24° a 73.5° . Los patrones de WAXS fueron analizados usando el software POLAR v2.6 (Stonybrook Technology Inc., Stonybrook, NY).

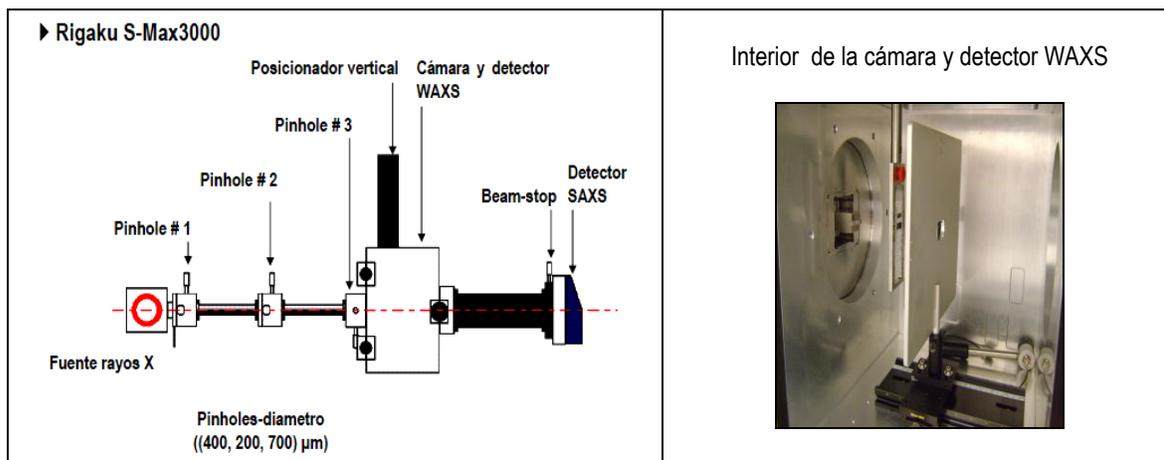


Figura 4.24. Izquierda: Equipo de difracción de rayos X Rigaku S-Max3000 con detección simultánea a ángulo alto y ángulo bajo (WAXS-SAXS). Derecha: Interior de la cámara del Rigaku S-Max3000 que contiene el detector WAXS.

La determinación de las distancias interplanares d de las trazas 2θ versus Intensidad fue mediante la ecuación de Bragg, $n\lambda = 2d (\text{Sen } \theta)$, donde n es la reflexión principal del plano, λ es la longitud de onda del haz de rayos X ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$), d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de difracción.

Difracción a ángulo pequeño (SAXS)

El detector de SAXS (figura 4.25 izquierda) está configurado a un intervalo de ángulo $0.038^\circ < \theta < 1.12^\circ$ que corresponde al intervalo de la magnitud del vector q de dispersión $0.0054 \text{ nm}^{-1} < q < 0.16 \text{ nm}^{-1}$. La relación entre la magnitud del vector q de dispersión y θ en difracción a ángulo pequeño (SAX) viene dada por $q = 4\pi(\text{Sen } \theta) / \lambda$. A las trazas azimutales promediadas para cada muestra se les aplicó la corrección de Lorentz resultando en gráficas de la forma q^2I versus $I^{[199-203]}$, donde q es la magnitud del vector de dispersión e I es la intensidad detectada. El análisis de los patrones de SAXS se realizó utilizando el software Rigaku-Gui[®] (Figura 4.25 derecha).

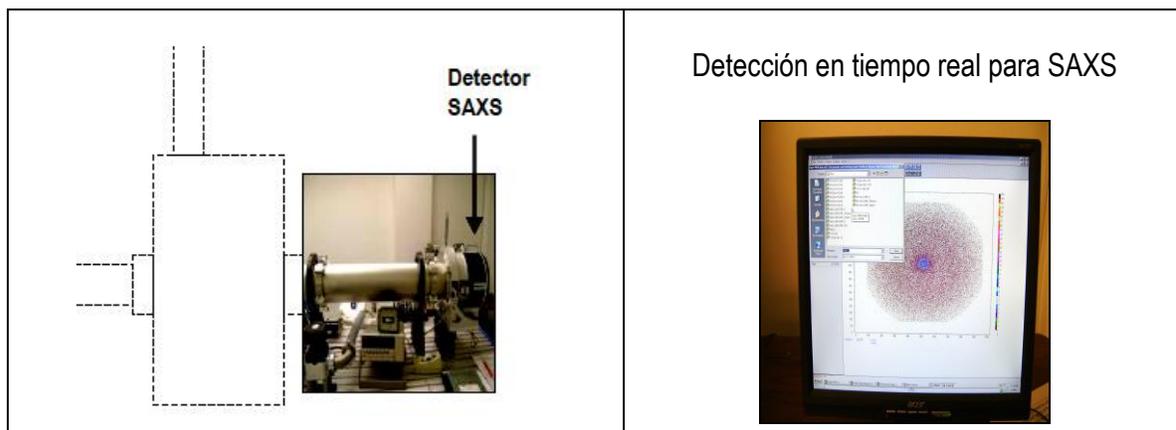


Figura 4.25. Izquierda: detector de rayos X a ángulo pequeño (SAXS), derecha: monitor de la detección en tiempo real del patrón de difracción de rayos X.

ia) Análisis de WAXS para POSS diol, diacrilato de PCL y nanohíbrido POSS-PCL diol

Los patrones de difracción WAXS para los nanobloques de POSS diol, el diacrilato de PCL ($\bar{M}_n = 3,000$ g/mol) y el nanohíbrido POSS-PCL diol ($\bar{M}_n = 2,600$ g/mol) se agrupan en la figura 4.26(a-c). Los nanobloques de POSS diol revelan agudas reflexiones cristalinas (figura 4.27) a valores de 2θ igual a 7.9° (11.2 Å), 10.6° (8.3 Å), y 18.62° (4.8 Å), los cuales corresponden a una celda unitaria romboédrica^[178] o su equivalente a celda unitaria hexagonal^[179]. La traza para el homopolímero PCL (figura 4.27b) muestra pronunciadas reflexiones a valores de 2θ de 21.4° y 23.6° , que corresponden a los planos (110), y (200) respectivamente y para una celda ortorrómbica^[189-194]. Las distancias interplanares d equivalentes a los valores 2θ son $d_{110} = 7.47\text{Å}$ y $d_{200} = 17.26\text{Å}$. La traza de WAXS para el nanohíbrido POSS-PCL diol (P-CL2.6) muestra reflexiones cristalinas tanto para la fracción de PCL como para la fracción de nanobloques de POSS. Comparando las reflexiones del diacrilato PCL con las de la fracción de PCL en el nanohíbrido se observa que las reflexiones de este último experimenta ensanchamiento y disminución en intensidad en la traza de POSS-PCL diol.

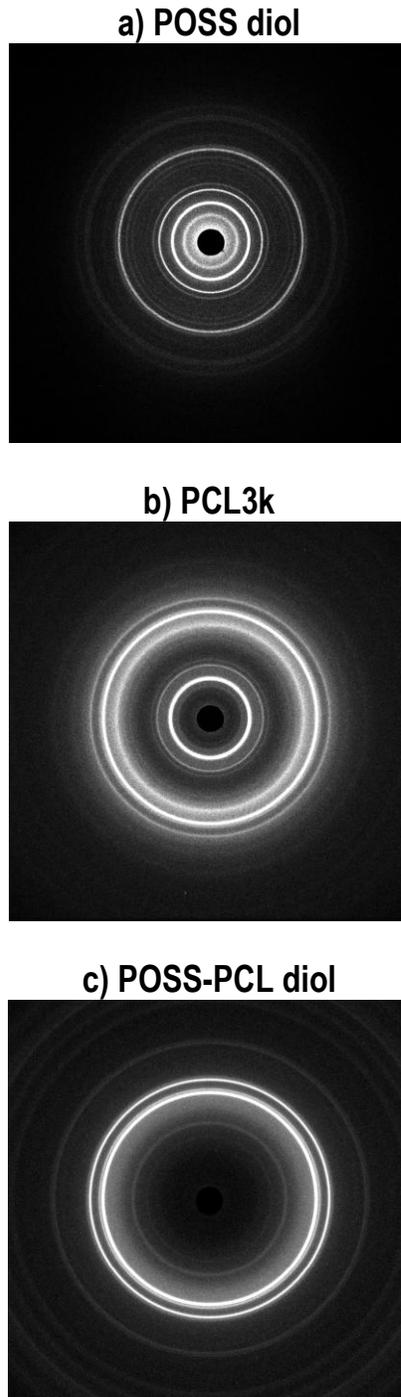


Figura 4.26. Patrones de difracción de rayos X a ángulo grande (WAXS) para: a) POSS-diol, b) diacrilato PCL3K y c) nanohíbrido POSS-PCL diol (P-CL2.6 diol).

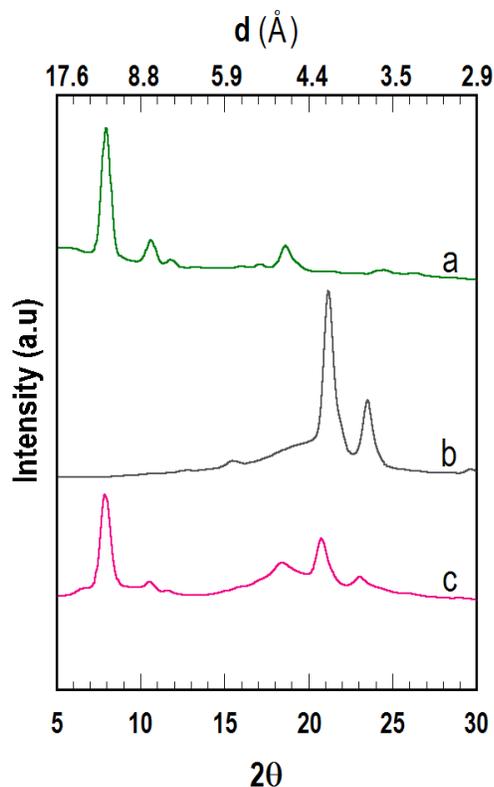


Figura 4.27. Trazas de difracción de rayos X a ángulo grande (WAXS) para a) POSS-diol, b) diacrilato de PCL3K y c) nanohíbrido P-CL2.6 diol.

Por otra parte, la fracción de nanobloques de POSS en el nanohíbrido POSS-PCL diol (figure 4.27c) exhibe tres reflexiones características que son la “huella digital” de la fase cristalina de estos nanobloques.

De estos resultados es claro que se obtienen dos tipos de estructuras cristalinas en el nanohíbrido POSS-PCL diol cuyo peso molecular promedio es de apenas 2,600 g/mol. En base a las reflexiones cristalinas mostradas por las trazas de WAXS, se realizaron los esquemas correspondientes para los

nanobloques de POSS (figura 4.28I), el diacrilato de policaprolactona (figura 4.28II), y el nanohíbrido POSS-PCL diol (figura 4.28III).

El cálculo del tamaño promedio del cristal a partir de los patrones de difracción de WAXS se puede llevar a cabo mediante la ecuación de Scherrer $L = \lambda/\beta \cos \theta$, donde L es el tamaño promedio del cristal, λ es la longitud de onda del haz de rayos X, y β es el ancho total a la mitad del pico máximo (*FWHM*, full width at half-maximum) en radianes. Todos los patrones de difracción fueron normalizados para determinar el tamaño promedio del cristal. Midiendo el *FWHM* en la reflexión principal de los nanobloques de POSS a $2\theta = 7.9^\circ$ la ecuación de Scherrer determinó un tamaño de cristal de 286 Å. Este valor es muy cercano al tamaño del cristal para los nanobloques POSS diol cuando se encuentran enlazados covalentemente a las cadenas de PCL en el nanohíbrido POSS-PCL diol cuyo tamaño calculado para la fracción de nanobloques de POSS diol fue de 258 Å. Los tamaños promedio de cristal para el diacrilato PCL3k (3,000 g/mol) y la fracción de PCL en el nanohíbrido POSS-PCL diol también fueron calculados y se observó que los valores de los tamaños promedio del cristal eran muy cercanos entre sí. Un valor de tamaño de cristal promedio de 261 Å fue determinado para el diacrilato de PCL y un valor de 218 Å para la fracción de PCL en el nanohíbrido POSS-PCL diol (2,600 g/mol).

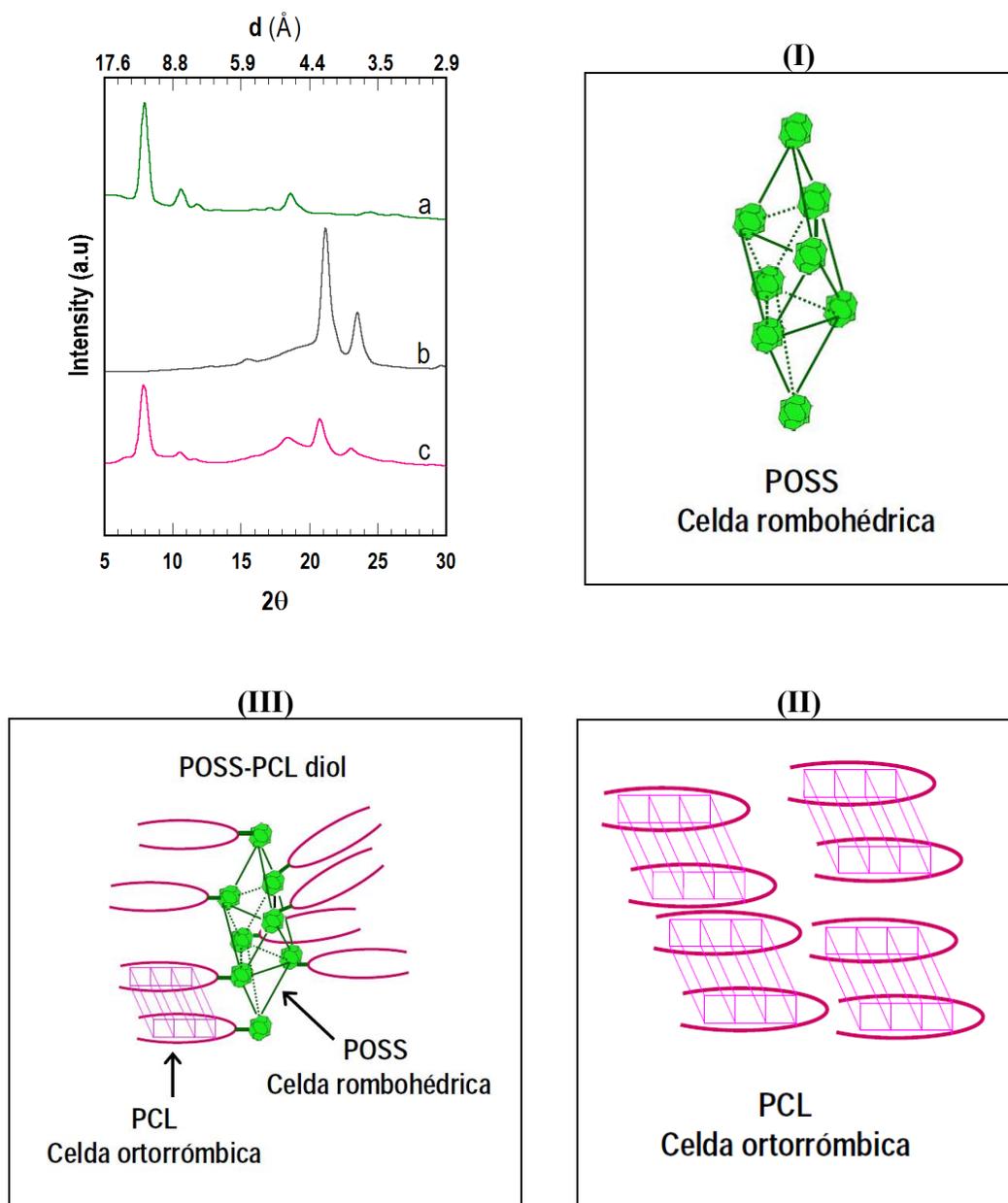


Figura 28. Arriba-derecha: Trazas de difracción de rayos X a ángulo grande (WAXS) para a) POSS-diol, b) diacrilato de policaprolactona PCL3K y c) nanohíbrido P-CL2.6 diol. (I) Celda cristalina romboédrica para los nanobloques POSS, (II) Modelo estructural para las cadenas plegadas de PCL3K formando celdas ortorrómbicas elucidadas por el valor de las reflexiones cristalinas, (III) Modelo estructural sobre la formación de celda cristalina ortorrómbica para las cadenas de PCL y celda cristalina rombohédrica para los nanobloques de POSS.

En resumen, se ha analizado que en el nanocompuesto híbrido POSS-PCL diol con peso molecular promedio de 2,600 g/mol existen dos fases cristalinas de distinta naturaleza que están conectadas mediante enlace covalente, una de ellas formada por la fracción de nanobloques de POSS diol cuyo tamaño de cristal promedio es de 286 Å y la otra fracción formada por cadenas de PCL que promedian un tamaño de cristal de 218 Å.

ib) Análisis de SAXS para POSS diol, diacrilato de PCL y nanohíbrido POSS-PCL diol

La figura 4.29 muestra los patrones de difracción de POSS y las correspondientes graficas por corrección de Lorentz (q vs q^2I) para (a) nanobloques de POSS diol, (b) diacrilato PCL3k (3,000 g/mol), y (c) POSS-PCL diol (2,600 g/mol). El perfil de la curva de SAXS para los nanobloques (4.30 a) tiene un máximo de intensidad que corresponde a un periodo de longitud de 45 Å.

Este periodo de longitud se ajusta a cuatro distancias interplanares $d_{hkl} = 11.2$ Å, mismas que corresponden a cinco celdas unitarias romboédricas del plano (101) el cual es observado en su patrón de WAXS. De acuerdo a este resultado, se asume un arreglo tipo varilla con 45 Å en longitud para los nanobloques de POSS, y un esquema de estos hallazgos experimentales se exhibe en la figura 31(II). Cabe mencionar lo extraordinario de este resultado debido a que es la primera vez que se elucida y reporta la superestructura para los nanobloques de POSS en la literatura de estas moléculas. Por otra parte, el homopolímero PCL exhibe dos máximos de intensidad correspondientes a periodos de longitud de 151 Å y 50 Å (figura 4.30b).

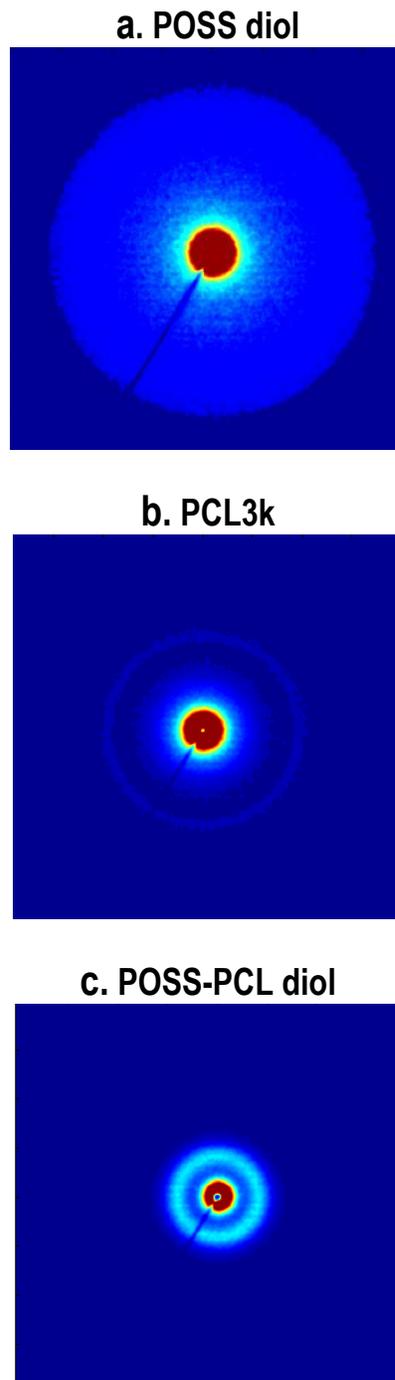


Figura 4.29. Patrones de difracción de rayos X a ángulo pequeño (SAXS) para: a) POSS-diol, b) diacrilato de policaprolactona PCL3K y c) nanohíbrido P-CL2.6 diol

Estos máximos corresponden al primer y tercer órdenes de reflexión que se ajustan a una morfología de tipo lamelar^[204-207]. Se ha determinado en la literatura de estructura en proteínas que en algunos patrones de SAXS se generan dos máximos en las curvas de difracción debido a la formación de plegamiento de la estructura proteínica^[204].

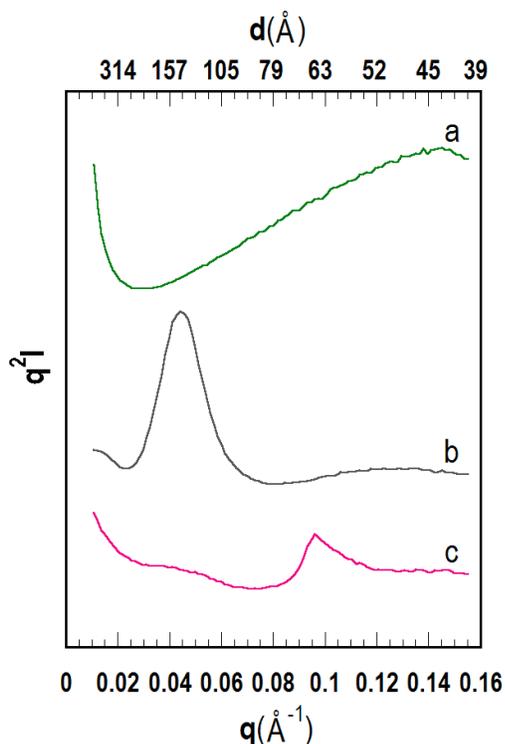


Figura 4.30. Trazas de difracción de rayos X a ángulo pequeño (SAXS) para (a) POSS-diol, (b) diacrilato de policaprolactona PCL3K, y (c) POSS-PCL-diol.

Basado en el peso molecular del diacrilato de PCL, se sugiere que la lámina cristalina está plegada solo una vez debido a su peso molecular de 3,000 g/mol que contiene aproximadamente 182 átomos de carbono a lo largo de su columna, y que también es respaldado por Lord et al^[205] quienes realizaron estudios en estructuras de alcanos con similar número de átomos de carbono, y

comparando una estructura netamente hidrocarbonada como la del polietileno con su homólogo policaprolactona, ambos tienen redes cristalinas ortorrómbicas y sus parámetros de red son muy cercanos, logrando así que ambos puedan co-cristalizar. Un esquema del diacrilato PCL derivado del análisis de SAXS se muestra en la figura 31(IV). Este esquema ilustra que el periodo de longitud de 150 \AA viene de la contribución amorfa y cristalina de la estructura lamelar de PCL.

Extraordinariamente, el nanohíbrido P-CL2.6 diol formado por nanobloques de POSS con unión covalente a cadenas de PCL exhibió dos máximos de intensidad (4.30c). El primer máximo débil y ancho en intensidad corresponde a un periodo de longitud de 150 \AA que se ajusta sin ninguna duda a la fase lamelar de PCL. Luego, a valores más altos de la magnitud q de dispersión hay un segundo máximo que es fuerte en intensidad y que corresponde a un periodo de longitud de 66 \AA . Este último valor en periodo de longitud (66 \AA) se ajusta muy bien a seis distancias interplanares (101) de POSS con valor de 11.2 \AA ($d_{101}=11.2 \text{ \AA}$), lo que equivale a cinco celdas romboédricas del plano (101). En la figura 30(III) se ilustra el posible arreglo del nanohíbrido P-CL2.6 diol cuyos periodos de longitud de 150 \AA corresponde a la fracción lamelar cristalina y amorfa de PCL, y el periodo de longitud de 66 \AA que corresponde a la fracción cristalina y amorfa de los nanobloques de POSS. Estos resultados exhiben en el nanohíbrido P-CL2.6 diol tanto la coexistencia de dos distintas fases cristalinas como la coexistencia de dos tipos de nanoestructuras a partir de agregados de POSS y láminas de PCL.

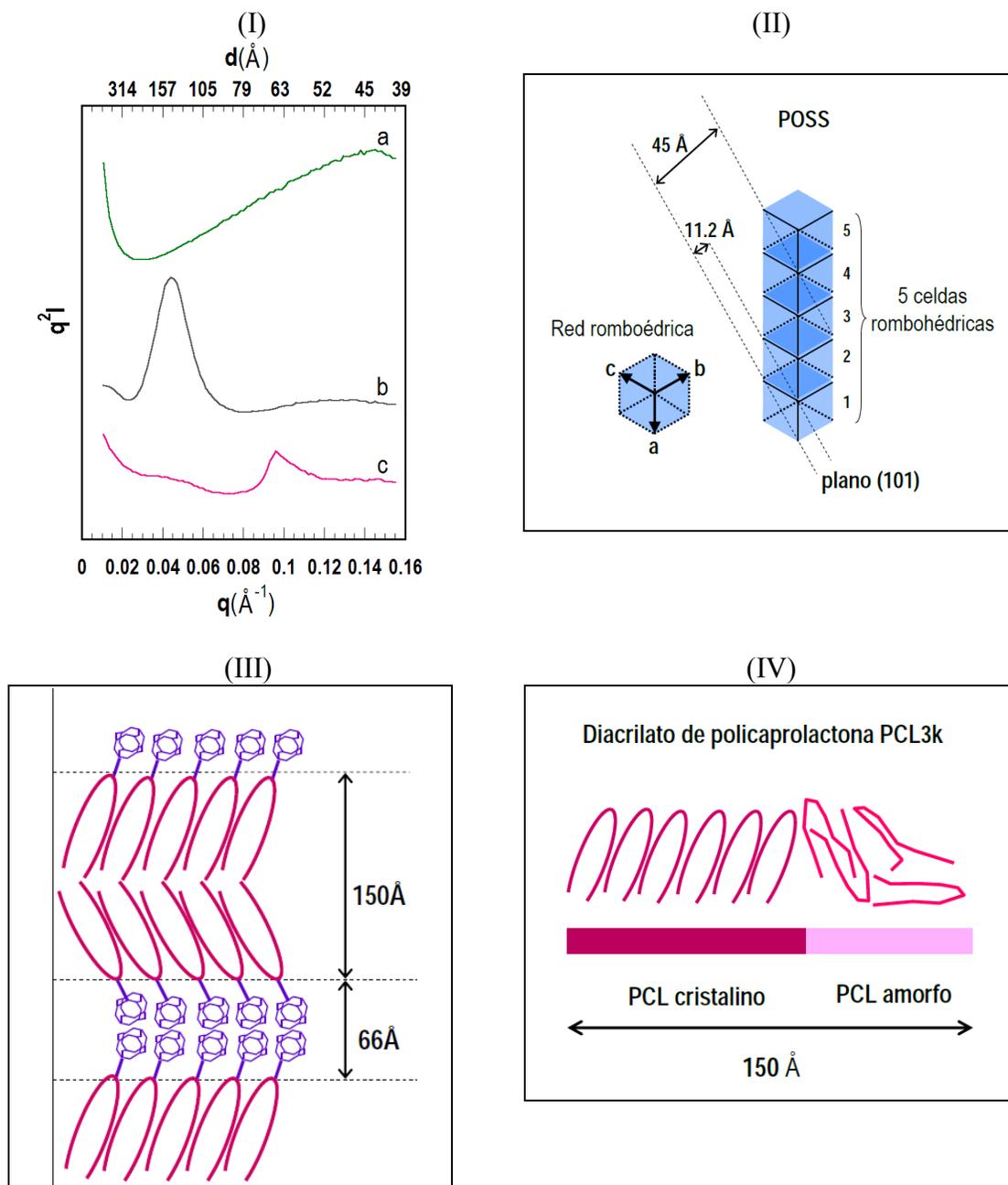


Figura 31. (I) Trazas de difracción de rayos X a ángulo pequeño (SAXS) para (a) POSS diol, (b) PCL3K, y (c) POSS-PCL-diol. (II) superestructura tipo varilla para los nanobloques POSS basada en el análisis de WAXS y SAXS. (III) Superestructura lamelar y tipo varilla para la fracción de PCL3K y POSS respectivamente en los nanohíbridos POSS-PCL-diol. (IV) Superestructura lamelar para el diacrilato PCL3K.

Con el objetivo de estudiar la nanoestructura de los nanocompuestos híbridos, se procedió a aplicar la *Función de Distribución Par* $P(r)$ a los patrones de difracción de SAXS^[197-198].

La *Función de Distribución Par* $P(r)$, es una función de autocorrelación determinada directamente por aplicar la transformada indirecta de Fourier a cada patrón de difracción de SAXS en un intervalo finito de intensidad dispersada. Actualmente se ha demostrado que $P(r)$ proporciona información sobre las distancias entre los electrones de las partículas que forman a la muestra, donde $P(r)$ es cero en el origen para $r=0$ y se vuelve cero nuevamente al final de la curva de r vs $P(r)$ para la condición $r \geq D_{max}$, donde D_{max} corresponde a la máxima dimensión lineal de las partículas que forman la muestra en estudio.

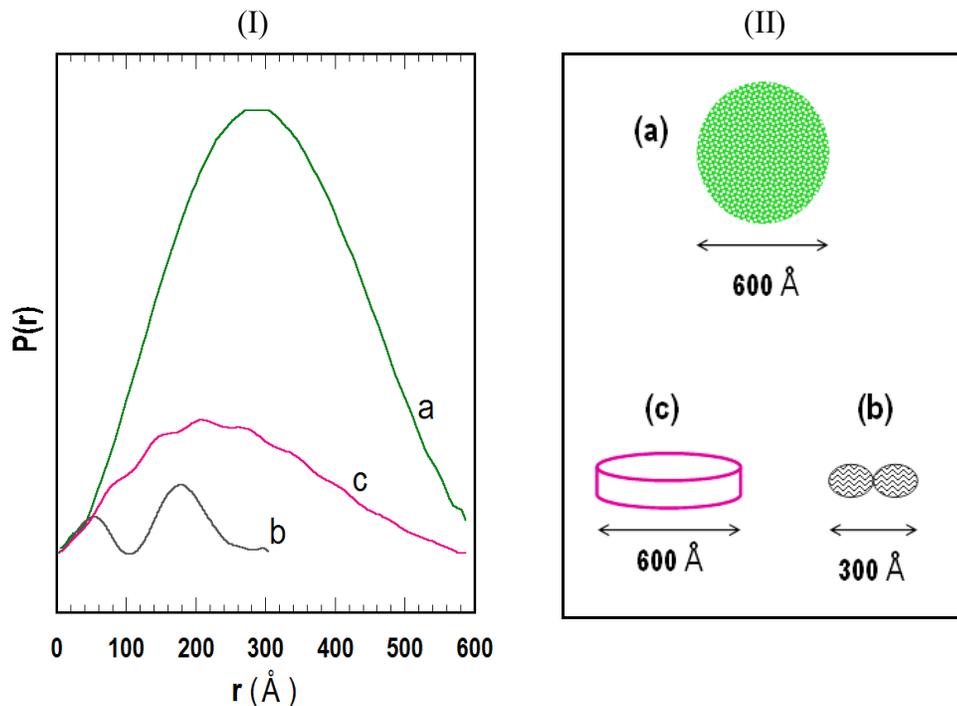


Figura 4.32. (i) Gráficas de Función de distribución par $P(r)$ obtenidas de los patrones de difracción de SAXS para (a) POSS, (b) diacrilato PCL3K, y (c) POSS-PCL-diol. (ii) Forma geométrica de la partícula elucidada por el perfil de la curva de distribución par $P(r)$ para (a) POSS, (b) PCL3K, y (c) POSS-PCL diol.

La figura 4.32 (I) exhibe las *Funciones de Distribución Par* $P(r)$ para (a) los nanobloques de POSS, (b) el diacrilato de PCL 3k, y (c) el nanocompuesto híbrido POSS-PCL diol. En la figura 4.32(II) se muestran las respectivas formas geométricas determinadas a partir de $P(r)$. La máxima dimensión lineal y el radio de giro R_g derivado de los datos de SAXS para cada muestra es para los nanobloques POSS diol $D_{max,POSS}=592 \text{ \AA}$ ($R_{g,POSS}= 117 \text{ \AA}$); diacrilato de PCL $D_{max,PCL}= 305 \text{ \AA}$ ($R_{g,PCL}= 86.5 \text{ \AA}$) y el nanohíbrido POSS-PCL diol $D_{max,P-CL2.6}= 582 \text{ \AA}$ ($R_{g,P-CL2.6}= 200 \text{ \AA}$).

• Substitución de grupos terminales diol a grupos terminales acrilato en el nanohíbrido POSS-PCL diol

Las determinaciones por WAXS y SAXS se realizaron para analizar el efecto de sustitución del grupo diol (alcohol) por el grupo di-acrilato en el nanohíbrido POSS-PCL-acrilato (Figuras 4.33 y 4.35 respectivamente) respecto a su orden cristalino y nanoestructurado. La figura 4.34(a-b) muestra las trazas azimutales promedio de WAXS para el diol y el acrilato. En estos resultados aun se observan las reflexiones cristalinas asociadas a POSS (4.34b) a ángulo grande WAXS, sin embargo estas reflexiones se debilitaron y se ensancharon significativamente. En una meticulosa inspección, el ancho total a la mitad del pico máximo (*FWHM*, full width at half-maximum) de la reflexión 101 ($2\theta = 7.9^\circ$) aumentó de 0.3° en diol a 0.66° en el acrilato. Por medio de la ecuación de Scherrer y utilizando los valores de *FWHM* se logró calcular los espesores promedio de los cristales de POSS tanto para el nanohíbrido POSS-PCL-diol como para POSS-PCL acrilato cuyos valores calculados fueron de 258 \AA y 142 \AA respectivamente. De este resultado se observa una reducción del espesor del cristal aproximadamente del 50% al pasar de POSS-PCL diol a POSS-PCL acrilato.

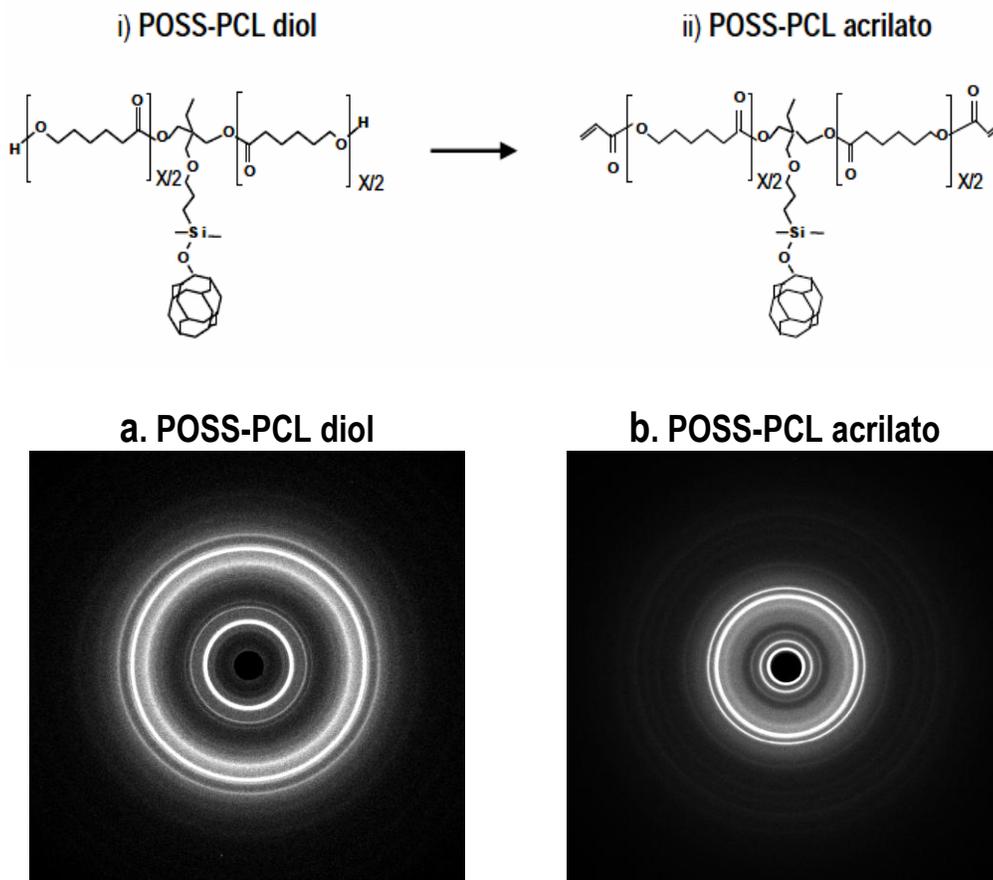


Figura 4.33. Patrones de difracción de rayos X a ángulo grande (WAXS) para los nanohíbridos (a) POSS-PCL diol, y (b) POSS-PCL acrilato.

El debilitamiento de las reflexiones cristalinas de POSS son consistentes con las débiles transiciones de fusión exhibidas en los termogramas de calorimetría de la figura 4.21-a. Los resultados de WAXS también muestran que la cristalización de las cadenas de PCL domina la microestructura en el nanocompuesto POSS-PCL acrilato. La reflexión *110* de PCL siendo tres veces más intenso que la reflexión *101* de POSS en el nanohíbrido POSS-PCL acrilato difiere para el caso del nanohíbrido POSS-PCL diol donde la reflexión *101* de POSS fue solo dos veces más intenso que la reflexión *110* de PCL. Estos resultados nuevamente son consistentes con la fuerte intensidad del pico endotérmico

de PCL observado por DSC (Figura 4.21a). Los valores de *FWHM* para la reflexión 110 de PCL se utilizaron para calcular los espesores promedio de los cristales de PCL, y así se observó una reducción de los cristales lamelares al pasar de 218 Å en el POSS-PCL diol a 172 Å en el POSS-PCL acrilato.

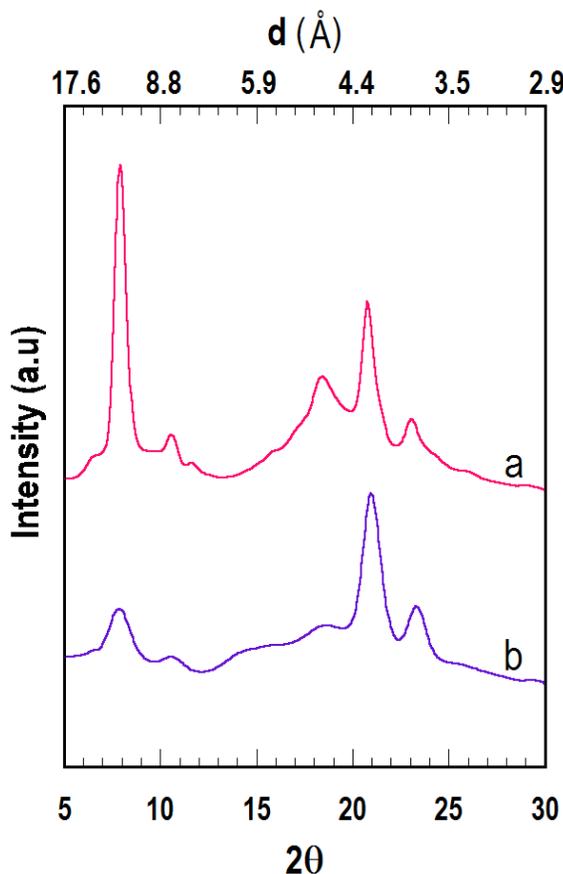


Figura 4.34. Trazas de difracción de rayos X a ángulo grande (WAXS) para los nanohíbridos a) POSS-PCL diol, y (b) POSS-PCL-acrilato.

Respecto al estudio del orden en la escala nano (periodicidad en longitud) se procedió a obtener el patrón de difracción a ángulo pequeño SAXS del nanohíbrido POSS-PCL acrilato. La traza de intensidad promedio azimutal por corrección de Lorentz (q vs q^2) se muestra en la figura 4.35

(izquierda-derecha). El resultado exhibe un halo claramente definido que corresponde a un periodo de longitud de 117 Å. A diferencia del nanohíbrido POSS-PCL diol que exhibió dos tipos de nanoestructura (lamelar para PCL y agregados para POSS), para el caso del POSS-PCL acrilato sólo un tipo de nanoestructura fue determinado.

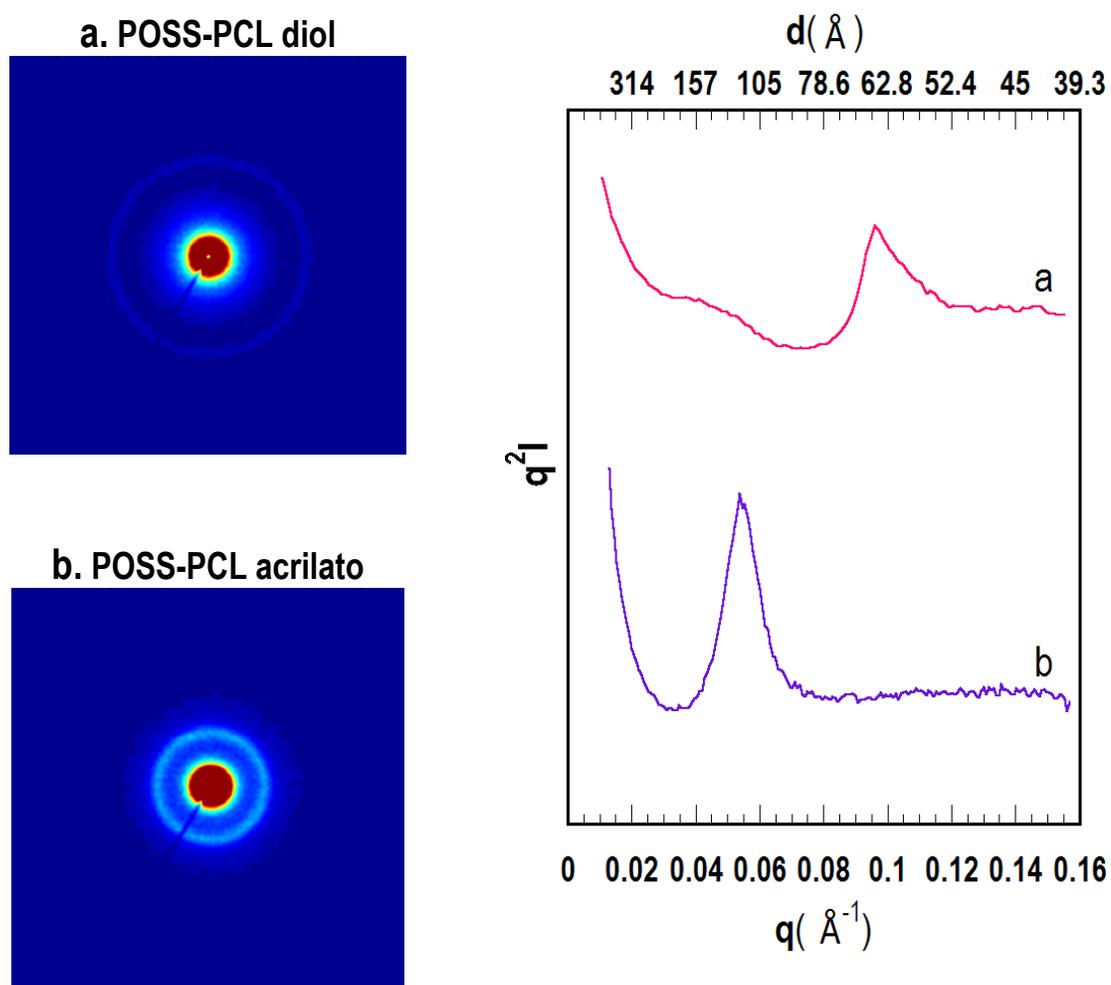


Figura 4.35. Izquierda: Patrones de difracción de rayos X a ángulo pequeño (SAXS) para (a) POSS-PCL diol, y (b) POSS-PCL acrilato. Derecha: Trazas de difracción de rayos X a ángulo pequeño (SAXS) con corrección de Lorentz para (a) POSS-PCL diol, y (b) POSS-PCL acrilato.

De la estructura cristalina lamelar de PCL es posible determinar la nanoestructura que da origen al orden a largo alcance (longitud periódica). Por tanto, se establece que PCL con peso molecular de 2,650 g/mol logra un plegamiento en su estructura molecular. Una investigación que apoya este hallazgo experimental es el realizado por Lord et al^[205] sobre alcanos que cristalizan en estructuras lamelares con uno, dos o tres plegamientos en función del peso molecular con un ángulo de 35° con respecto a la normal de la lámina. Así, en nuestro caso, el espesor promedio de la lámina del nanohíbrido POSS-PCL acrilato de 95 \AA determinado de SAXS puede deducirse que se obtiene del producto $(\cos 35^\circ * 117 \text{ \AA}) = 95 \text{ \AA}$. Se observa de este cálculo una diferencia de 22 \AA del cual se asume que se deriva de la formación de dos distancias interplanares 101 de los nanobloques de POSS, un esquema de esta morfología se despliega en la figura 4.35-1.

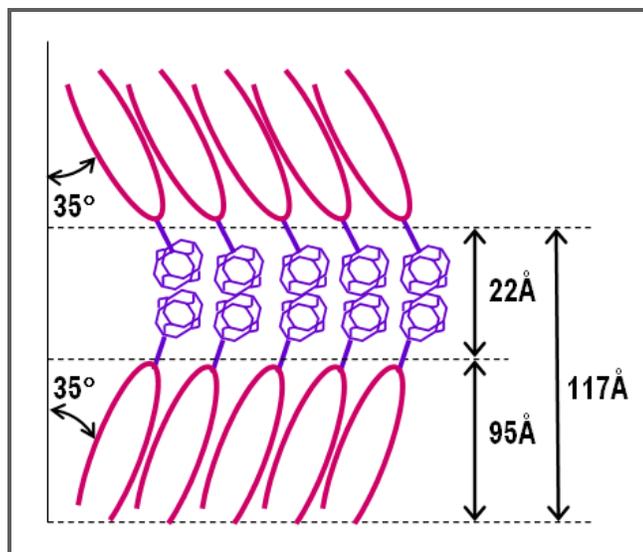


Figura 4.35-1. Orden a largo alcance para el nanohíbrido POSS-PCL acrilato cuya longitud de periodicidad resulto en 117 \AA .

El hecho de asumir que ambas nanopartículas tanto PCL como POSS se combinan para formar una sola nanoestructura significaría que ambas deberían fundir a temperaturas muy cercanas una de otra, tal y como se observó en el termograma de DSC para el nanohíbrido POSS-PCL acrilato (figura 4.21-a).

Para analizar la nanoestructura del nanohíbrido POSS-PCL acrilato de manera más detallada se recurrió a la determinación de su *Función de Distribución Par* $P(r)$ a partir del patrón de difracción de SAXS. De aquí se encontró que $P(r)$ del acrilato no intercepta al eje en el origen, lo que significa una excelente resolución de la traza de difracción de SAXS. De la grafica $P(r)$ se calculó la Dimensión máxima lineal D_{max} y el Radio de giro R_g del nanohíbrido POSS-PCL acrilato, resultando en $D_{max,P-CL-A} = 592 \text{ \AA}$ and $R_{g,P-CL-A} = 228 \text{ \AA}$. De aquí se nota que no hay una reducción significativa en D_{max} y R_g respecto al nanohíbrido POSS-PCL diol.

II) Análisis por WAXS y SAXS para las redes híbridas covalentes POSS-PCL red

La figura 4.36 contiene los patrones de difracción de WAXS para cada una de redes moleculares covalentes entrecruzadas por fotocurado. Las trazas azimutales promedio para las tres redes moleculares se exhiben en la figura 4.37(a, b y c). El patrón obtenido para la red P-CL2.6-red-2:1 tiene reflexiones cristalinas internas y la parte más externa muestra un halo amorfo, y estas características claramente pueden apreciarse de las trazas de intensidad radial en la figura 4.37(a). Las trazas de intensidad de la figura 4.37 corresponden a (a) P-CL2.6-red-2:1, (b) P-CL2.6-red-2:1.5, y (c) P-CL2.6-red-2:2.

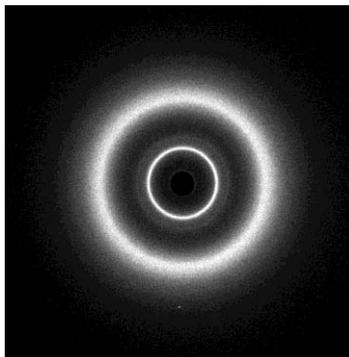
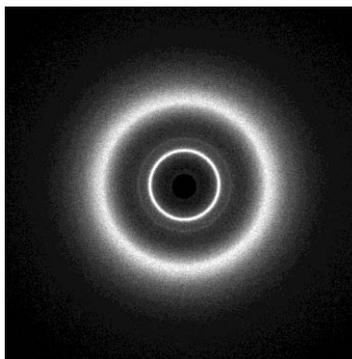
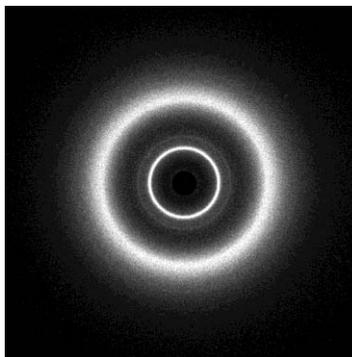
a. POSS-PCL red 2:1**b. POSS-PCL red 2:1.5****c. POSS-PCL red 2:2**

Figura 4.36. Patrones de difracción de rayos X a ángulo grande (WAXS) para las redes híbridas moleculares POSS-PCL red: a) P-CL2.6-red-2:1, b) P-CL2.6-red-2:1.5, y c) P-CL2.6-red-2:2.

La reflexión cristalina mas intensa en todas las trazas de WAXS para las redes moleculares corresponde a la reflexión 101 de POSS (indexada para una celda cristalina romboédrica). Por otra parte, el extenso halo amorfo centrado alrededor de $2\theta = 19^\circ$ evidentemente esta en correspondencia a la fase amorfa de PCL.

Resumiendo, los resultados de WAXS indican que existen cristales de POSS embebidos en una fase amorfa de PCL (Figura 4.38), y que el pico endotérmico observado por calorimetría (figura 4.22a-b) par todas las redes moleculares P-CL2.6 red corresponden a la temperatura de fusión de los cristales de POSS.

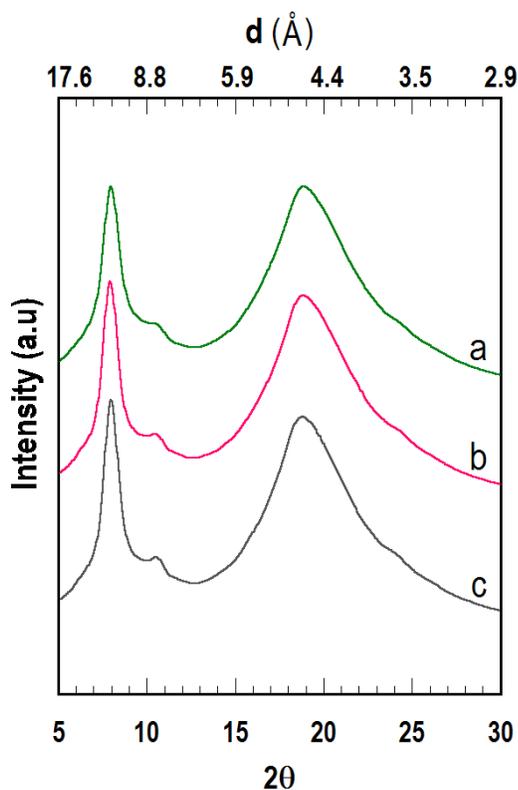


Figura 4.37. Trazas de difracción de rayos X a ángulo grande (WAXS) para las redes híbridas moleculares POSS-PCL red: a) P-CL2.6-red-2:1, b) P-CL2.6-red-2:1.5, y c) P-CL2.6-red-2:2.

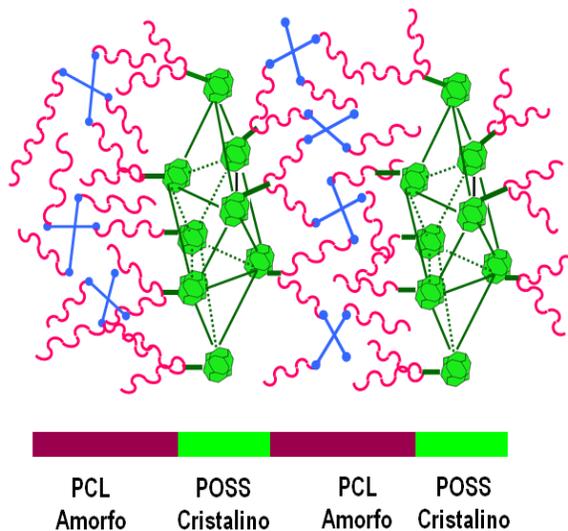


Figura 4.38. Arreglo cristalino de las redes moleculares híbridas POSS-PCL red.

Con el propósito de inspeccionar la nanoarquitectura^[208] de las redes moleculares en la escala nanométrica se procedió a obtener los patrones de SAXS exhibidos en la figura 4.39. Las trazas de intensidad de SAXS fueron corregidas por tratamiento de Lorentz convirtiendo los perfiles de las curvas q vs I , a perfiles de curvas q vs q^2I (Figura 4.40). Extraordinariamente, las trazas de intensidad muestran estructura a largo alcance. La red híbrida molecular P-CL2.6-red-2:1 (traza i) claramente exhibe dos máximos de intensidad posicionados a $q_{max} = 0.0839 \text{ \AA}^{-1}$ y 0.13837 \AA^{-1} , las cuales corresponden a periodos de longitud de $d=75 \text{ \AA}$ y $d=46 \text{ \AA}$ calculadas de la relación $q_{max}=2\pi/d$. Estos datos fueron considerados para ajustarse a una super celda cúbica simple para las distancias interplanares $d_{111}=a/\sqrt{3}$, $d_{200}=a/2$, y $d_{220}=a/(2\sqrt{2})$. El parámetro a sería de 130 \AA , y considerando las razones de las distancias interplanares $1:\sqrt{3}/2:\sqrt{3}/2$ respectivamente, se puede observar que las distancias interplanares $d=75 \text{ \AA}$ and $d=46 \text{ \AA}$ se ajustan exactamente a una estructura cúbica.

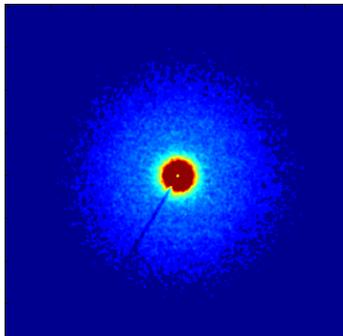
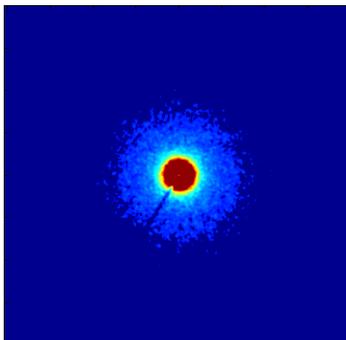
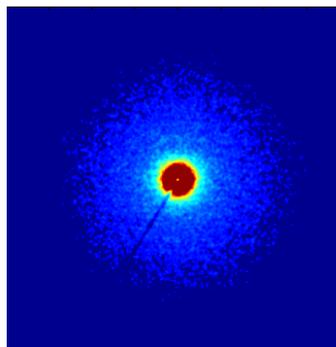
a. POSS-PCL red 2:1**b. POSS-PCL red 2:1.5****c. POSS-PCL red 2:2**

Figura 4.39. Patrones de difracción de rayos X a ángulo pequeño (SAXS) para las redes híbridas covalentes: a) P-CL2.6-red-2:1, b) P-CL2.6-red-2:1.5, y c) P-CL2.6-red-2:2.

Las razones de las distancias interplanares resultaron ser 75Å: 65 Å: 46 Å, donde $d_{200} = 65$ Å esta probablemente traslapado en la traza de SAXS. Este resultado sugiere que los cristales de POSS tienen un arreglo de superestructura cúbica simple rodeado por una fase amorfa de PCL; este argumento es respaldado por los datos de las reflexiones cristalinas de WAXS. Así, un esquema en base a este hallazgo es propuesto en la figura 4.41. Las Funciones de distribución par $P(r)$ se determinaron de los datos de SAXS y las correspondientes Dimensiones máximas lineales D_{max} y Radios de giro R_g fueron calculados para cada muestra: $D_{max,PCL2.6-net-2:1} = 586$ Å ($R_{g,PCL2.6-net-2:1} = 213$ Å), $D_{max,PCL2.6-net-2:1.5} = 589$ Å ($R_{g,PCL2.6-net-2:1.5} = 216$ Å, y $D_{max,PCL2.6-net-2:2} = 586$ Å ($R_{g,PCL2.6-net-2:2} = 215$ Å).

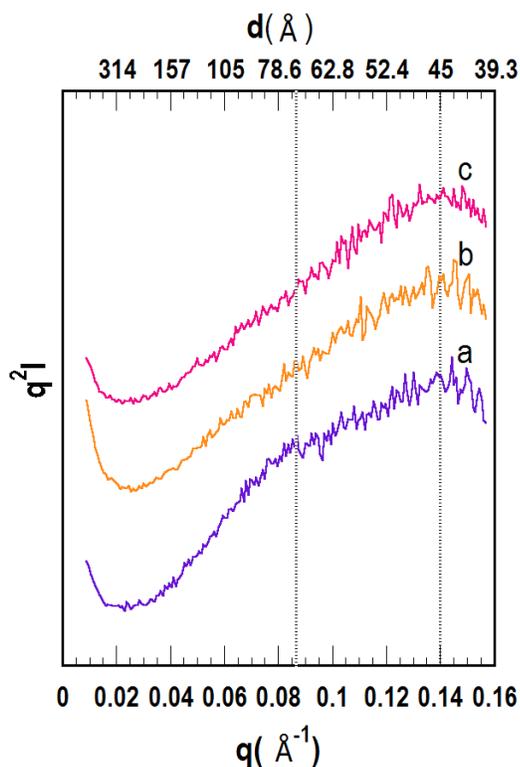


Figura 4.40. Trazas de difracción de rayos X a ángulo pequeño (SAXS) con corrección de Lorentz para las redes híbridas covalentes: a) P-CL2.6-red-2:1, b) P-CL2.6-red-2:1.5 y c) P-CL2.6-red-2:2.

Para un cristal cúbico $a=b=c$

$$\frac{1}{d^2_{hkl}} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

Distancias interplanares d_{111} , d_{200} y d_{220} :

$$d_{111} = \frac{a}{\sqrt{3}} ; d_{200} = \frac{a}{2} ; d_{220} = \frac{a}{2\sqrt{2}}$$

$$\frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{a}{2} = \frac{a}{2\sqrt{2}}$$

$$\frac{1}{\sqrt{3}} = \frac{1}{2} = \frac{1}{2\sqrt{2}}$$

$$1 = \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{\sqrt{3}}{2\sqrt{2}}$$

$$75 \text{ \AA} : 65 \text{ \AA} : 45 \text{ \AA}$$

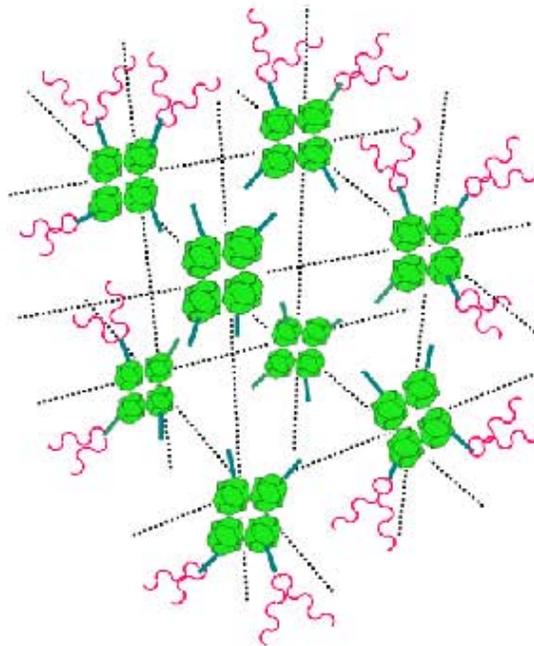
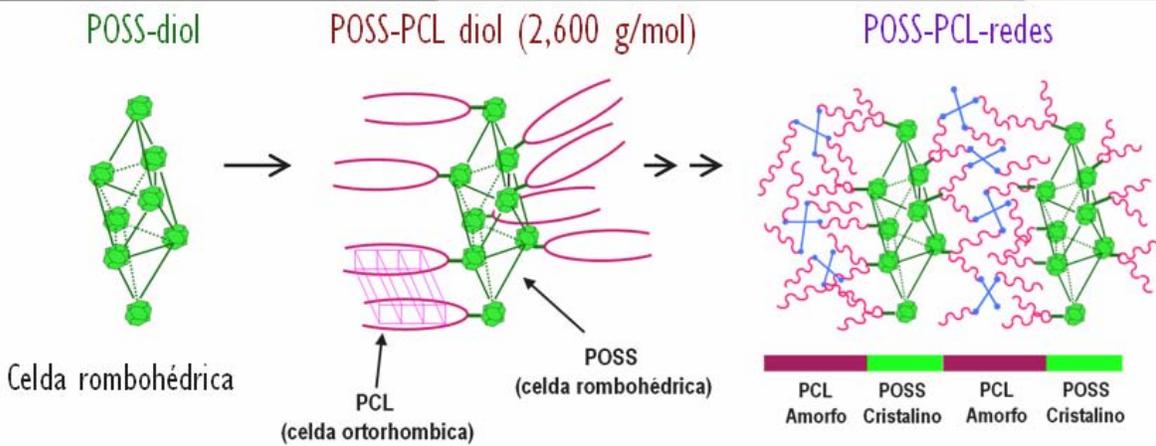


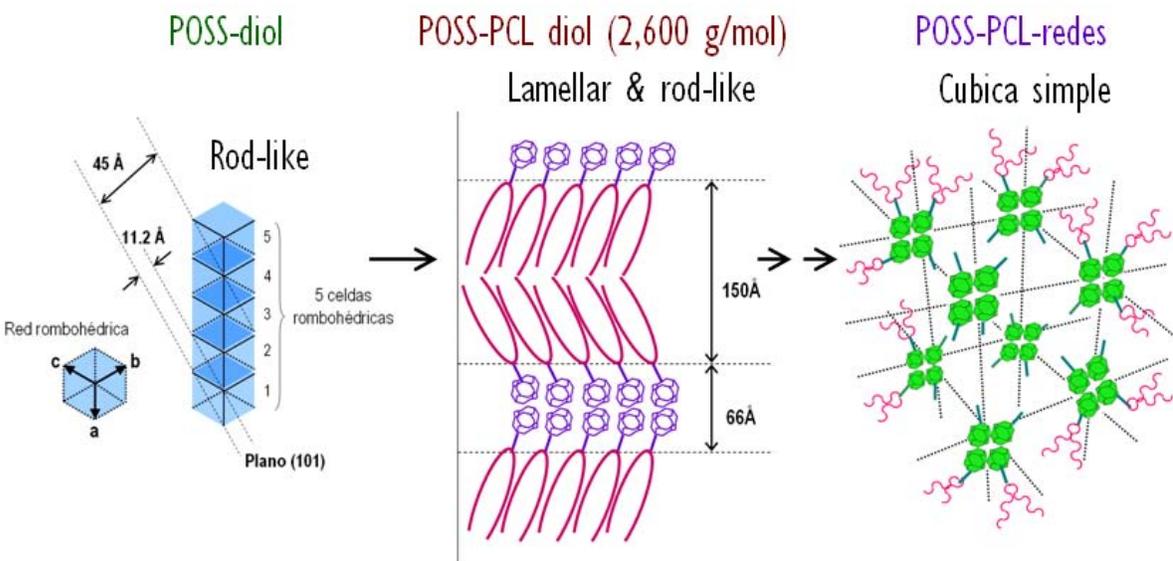
Figura 4.41. Esquema de superestructura cúbica simple para las redes POSS-PCL red.

A continuación se resume con dos esquemas los resultados de los análisis de difracción de rayos X a ángulo grande obteniendo el estudio del orden cristalino y a ángulo pequeño donde se demuestra el tipo de superestructura elucidado en los nanohíbridos POSS-PCL:

Orden cristalino



Super-estructura



En la tabla siguiente se resumen los datos obtenidos por difracción de rayos X a ángulo grande y ángulo pequeño en forma simultánea:

NAoestructura	WAXS		SAXS			
	$L_{PCL}^a(\text{Å})$	$L_{POSS}^a(\text{Å})$	$d_{PCL}^b(\text{Å})$	$d_{POSS}^b(\text{Å})$	$D_{max}^c(\text{Å})$	$R_g^c(\text{Å})$
POSS		286		45	592	228
PCL3k	261		151		305	117
P-CL2.6	218	258	150	66	582	200
P-CL2.6-DA	172	142	117		592	228
P-CL2.6-net-2:1		131		75, 45	586	213
P-CL2.6-net-2:1.5		127		45	589	216
P-CL2.6-net-2:2		127		45	586	215

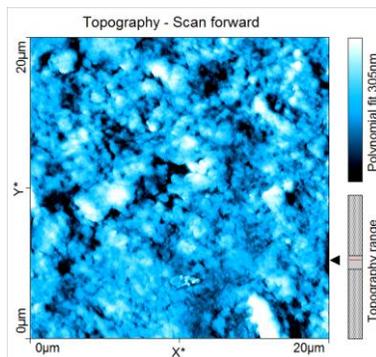
^aEspesor promedio del cristal calculado por la ecuación de Scherrer, ^bPeriodo de longitud o distancia interlamelar obtenido del pico de la curva de corrección de Lorentz $q^2I(q)$ vs q , ^cParámetros obtenidos de la Función de Distribución Par, $P(r)$ vs r .

4.2.4. Morfología

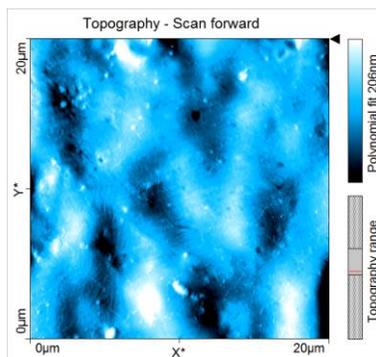
La caracterización morfológica de las redes moleculares híbridas covalentes se realizó mediante Microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés), usando un equipo Nanosurf easyScan 2 (nanosurf) en modo de contacto pulsado. Las mediciones se realizaron en aire, a temperatura ambiente. El cantiliver usado fue NCLR (NanoWorld), de longitud de $225\ \mu\text{m}$, fuerza constante $48\ \text{N/m}$ y frecuencia de resonancia de $190\ \text{kHz}$. El análisis de rugosidad se realizó mediante el software del equipo (easyScan versión 2.2.2).

En la figura 4.42 se presenta la topografía de las redes moleculares a) POSS-PCL red 2:1, b) POSS-PCL red 2:1.5, y c) POSS-PCL red 2:2. En la figura 4.42(a) se observa formación de agregados distribuidos aleatoriamente en el barrido tomada de la muestra para un área $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$. La diversidad en tamaños de grano propició que la topografía de la superficie presentará una rugosidad media cuadrática de $53.10\ \text{nm}$. La imagen 3D de topografía para la red POSS-PCL red 2:1 que se observa en la figura 4.43(a) y su perfilometría lineal observada en la figura 4.43(a') muestran una rugosidad muy pronunciada. En tanto las redes moleculares POSS-PCL red 2:1.5, y POSS-PCL red 2:2 disminuyeron sus valores de rugosidad siendo de $43.38\ \text{nm}$ y $39.36\ \text{nm}$ respectivamente. Además el número de valles y crestas en las topografías 3D y perfiles lineales tienen una correlación con sus valores de densidad de entrecruzamiento molecular covalente, es decir, a menor densidad de entrecruzamiento se va obteniendo una superficie más suavizada. Esta afirmación es claramente observada de las figuras 4.42 (b, c) y 4.43 (b', c').

a. POSS-PCL red 2:1



b. POSS-PCL red 2:1.5



c. POSS-PCL red 2:2

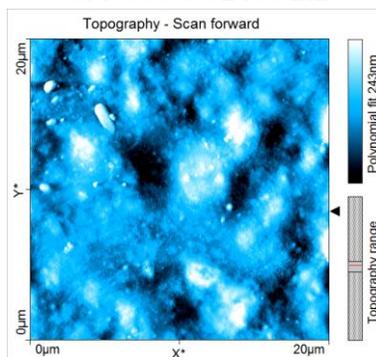


Figura 4.42. Topografía de las redes moleculares POSS-PCL-red

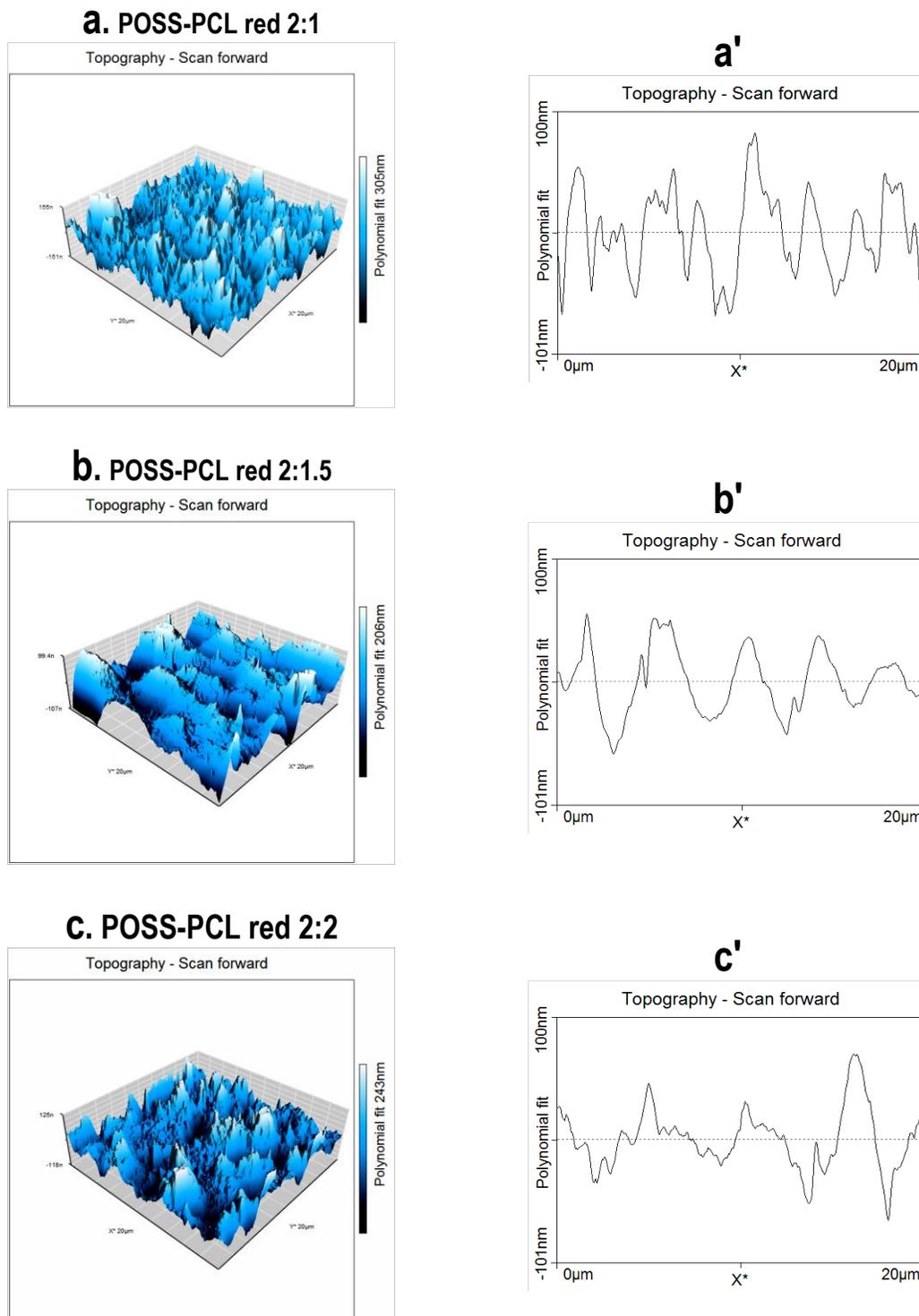


Figura 4.43. Topografía 3D de las redes moleculares POSS-PCL-red y su perfilometría nanométrica respectiva.

4.2.5. Propiedades mecánico dinámicas

Las transiciones viscoelásticas de los nanohíbridos POSS-PCL red con estructura de red covalente fueron determinadas por análisis mecánico dinámico. Así, un analizador mecánico dinámico *TA Instruments Q800* fue utilizado en modo tensión con una fuerza inicial de 5 mN para sujetar a la muestra en la posición requerida. La muestra fue sometida a una amplitud de oscilación de 5 μm y una frecuencia de 1 Hz. Las muestras fotocuradas se cortaron con las siguientes dimensiones 10 mm x 2 mm x 0.3 mm. El espesor de las muestras de 0.3 mm estuvo determinado por las condiciones de síntesis (volumen de disolución). Después de colocar cada muestra en forma tensionada, se procedió a enfriar a -90°C , equilibrar térmicamente y finalmente calentar a 120°C con una rampa de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

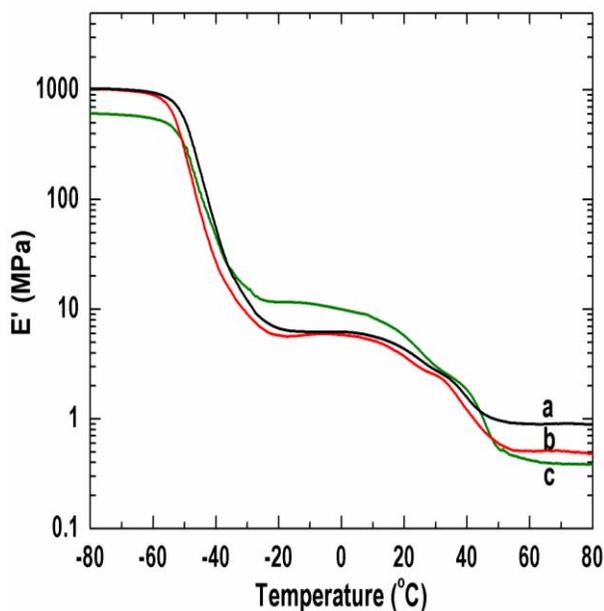


Figura 4.44. Módulo E' vs temperatura para las redes híbridas covalentes POSS-PCL red en función de la concentración molar del entrecruzante tetraol. (a) P-PCL2.6 red 2:1, (b) P-PCL2.6 red 2:1.5, y (c) P-PCL2.6 red 2:1.5.

En la figura 4.44 se presenta la gráfica de temperatura versus módulo E' para las tres redes covalentes híbridas POSS-PCL red. Además de determinar el módulo elástico en modo tensión E' también se logró extraer de este análisis el módulo E'' , los máximos de la tangente delta (δ), y las densidades de entrecruzamiento que se resumen en la tabla 4.6.

Tabla 4.6. Parámetros del análisis mecánico dinámico ($T_{g,PCL}$, $T_{m,POSS}$, y E') y densidad de entrecruzamiento par alas redes híbridas covalentes POSS-PCL-red.

Nomenclatura	Fraccion Gel %	$T_{g,PCL}$ (°C)	$T_{m,POSS}$ (°C)	E' (MPa) 70°C	ν (mol/cm ³)
P-CL2.6-net-2:1	87	-48 ^a , -40 ^b	34	0.90	10.5 x 10 ⁻⁵
P-CL2.6-net-2:1.5	75	-51 ^a , -43 ^b	34	0.50	5.84 x 10 ⁻⁵
P-CL2.6-net-2:2	66	-49 ^a , -40 ^b	40	0.39	4.55 x 10 ⁻⁵

^aDeterminado por el pico máximo de T vs E' , ^bDeterminado por el pico máximo de T vs Tan delta.

De la figura 4.44 se observa que cada una de las redes moleculares híbridas POSS-PCL red con diferente concentración molar de entrecruzante tetratiol exhibe una transición vítrea alrededor de -50°C correspondiente a las cadenas de PCL entrecruzadas covalentemente. También aparece en cada red una transición de fusión de cristales atribuida a los nanobloques de POSS para una temperatura alrededor de los 40°C dando lugar a dos regiones planas tipo hule. En temperaturas menores a T_g todas las redes covalentes son vítreas con un módulo de 1 GPa aproximadamente. Al aumentar la temperatura y sobrepasar la temperatura de transición vítrea T_g el valor de los módulos caen a valores aproximados de 10 MPa. De este resultado se nota que la variación de densidad de entrecruzamiento (ν_e) de las cadenas de PCL realmente no modifica de manera significativa las transiciones vítreas en las estructuras de red híbridas covalentes. El valor del módulo elástico de 10

MPa se mantuvo constante (región plana) desde la temperatura de -20°C hasta 20°C . Después del valor de 20°C empieza a observarse una caída nuevamente del módulo mecánico alrededor de 30°C debido a la fusión de la fase nanocrystalina de los nanobloques de POSS (34°C - 40°C). La determinación de las transiciones térmicas para los nanobloques POSS en las estructuras de red covalente coincide para el mismo intervalo con los valores obtenidos por calorimetría. En la figura 4.45 se muestra la tangente delta en función de la temperatura para las redes POSS-PCL red. Mediante esta curva se puede determinar las temperaturas de transición vítrea. En el análisis de la tangente delta, el máximo en la temperatura es el valor indicativo de la temperatura de transición vítrea T_g en un material polimérico (también es posible determinarlo mediante E'').

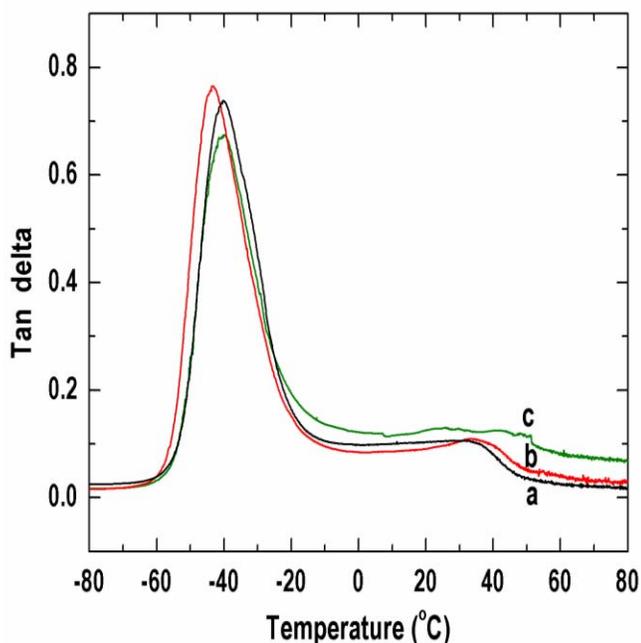


Figura 4.45. Curvas de tangente delta en función de la temperatura para las redes híbridas covalentes (a) P-CL2.6-red-2:1, (b) P-CL2.6-red-2:1.5, y (c) P-CL2.6-red-2:2. Frecuencia de 1 Hz.

Los valores de T_g así determinados para las redes POSS-PCL red por ambas curvas se encuentran en la tabla 4.6. Cabe notar que la T_g indicada por la curva de Tan delta es alrededor de los 40°C y mediante la curva del módulo viscoso E'' es de 50°C. La figura 4.46 despliega los valores de los módulos mecánicos E' en el estado tipo hule a 70°C para las redes covalentes híbridas POSS-PCL red en función de la concentración molar del entrecruzante tetratiol. La densidad promedio de entrecruzamiento ν_e de cada una de las redes covalentes fue calculada del módulo elastomérico en el estado tipo hule a 70°C. La teoría de elasticidad proporciona la relación del módulo elastomérico con la densidad promedio de entrecruzamiento $E' = 3\nu_e RT$, donde R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta, ν_e es la densidad promedio de entrecruzamiento y E' es el módulo en estado tipo hule. La disminución del módulo con el aumento de la concentración de las moléculas entrecruzantes tetratiol ésta directamente relacionado con la disminución de la densidad de entrecruzamiento ν_e . Cuando disminuye la densidad de entrecruzamiento hay una mayor movilidad de las cadenas de PCL en la estructura de red covalente. Eso se puede apreciar para la red P-CL2.6-red-2:2 con la menor densidad de entrecruzamiento (4.55×10^{-5}). En la tabla 4.46 se pueden comparar los valores de densidad promedio de entrecruzamiento dado en mol/cm³.

Por otra parte, el análisis mecánico dinámico demostró que la temperatura de fusión de la fase de los nanobloques POSS en la estructura de red covalente aumenta con la disminución de la densidad de entrecruzamiento y esto coincide completamente con los resultados obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido.

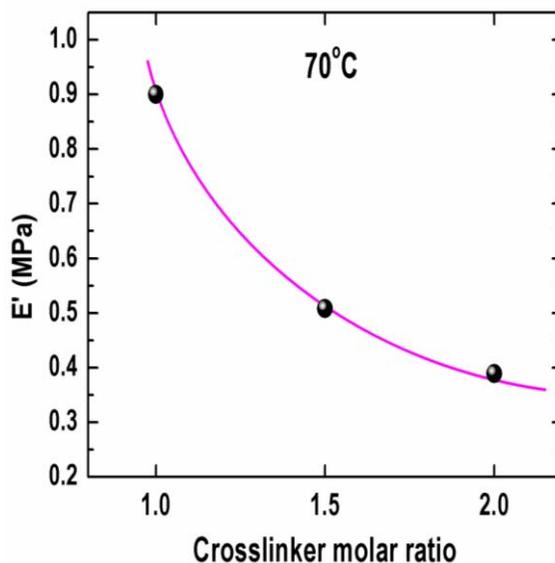


Figura 4.46. Módulo E' de las redes híbridas covalentes en el estado elástico a 70°C en función de concentración molar del entrecruzante tetraiol.

4.2.6 Propiedad de memoria de forma

Tomando en cuenta que los polímeros con memoria tienen una forma permanente establecida y una forma temporal, se logró establecer el protocolo de ciclos de memoria de forma para las redes híbridas covalentes POSS-PCL red.

Las características estructurales diseñadas en las redes híbridas covalentes POSS-PCL red (2:1, 2:1.5 y 2:2) hacen posible realizar la determinación de su propiedad de memoria de forma. La obtención de las formas temporales es posible por la existencia de la fase cristalina ($T_m = 32\text{-}36^{\circ}\text{C}$) de nanobloques de POSS en las estructuras de red híbrida covalente. Cabe mencionar que es la primera vez que se reporta la fijación de una forma temporal por un tipo de fase distinta a la fase de naturaleza polimérica. En este caso la forma permanente viene dada por la formación de entrecruzamiento

químico de cadenas de PCL cuyo valor de transición vítrea T_g (-50°C) le permite ser deformada a temperatura ambiente pero no le permite alcanzar una forma temporal estable por lo que el estado elástico tiene que ser alcanzado a una temperatura por arriba ($T > 36^{\circ}\text{C}$) de la fusión de los cristales de POSS y después fijar esta forma temporal a esfuerzo constante y con el enfriamiento a la temperatura correspondiente. El protocolo de los ciclos de una memoria de forma fue realizado en un analizador mecánico dinámico *TA Instruments Q800* para la muestra P-CL2.6-red-2:2 (ver figura 4.47).

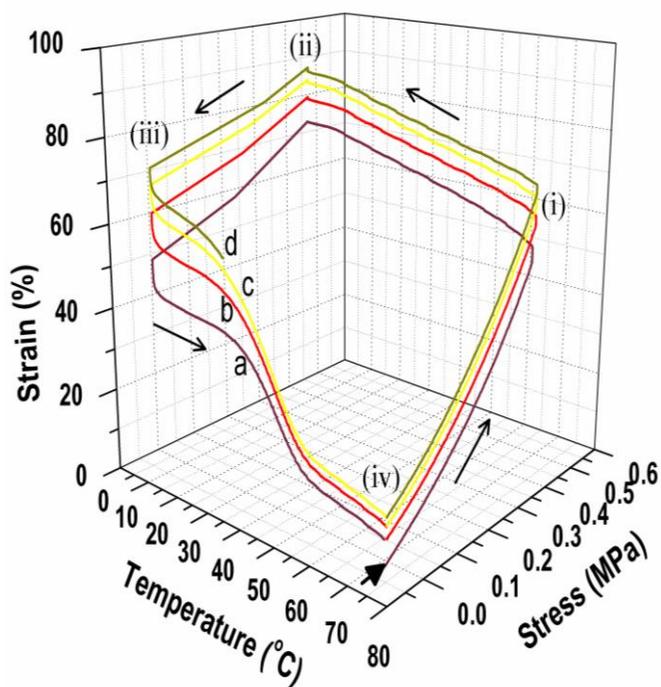


Figura 4.47. Ciclos de una memoria de forma para la red POSS-PCL-net_2:2. La flecha indica el inicio del experimento. (i) El nanocompuesto POSS-PCL-net-2:2 es deformado aplicando un esfuerzo a una temperatura de 70°C . (ii) se enfría manteniendo el esfuerzo aplicado, (iii) después se remueve el esfuerzo resultando en una forma temporal y finalmente (iv) la recuperación de la forma original es obtenida calentando el nanocompuesto a una temperatura mayor a T_m .

El nanomaterial fue cortado en geometría rectangular con dimensiones de 5.0 mm x 2.5 mm x 0.3 mm. La muestra fue colocada y tensionada por las mordazas superior e inferior del dispositivo en el analizador. Los ciclos de una memoria de forma para la red P-PCL2.6-red-2:2 fueron diseñados y agrupados en un proceso termomecánico de cuatro pasos que empieza a una temperatura muy arriba de la temperatura de fusión T_m (36°C) de la red P-PCL2.6-red-2:2. Así el proceso se describe en (i) Deformación, (ii) Ajuste de la forma temporal, (iii) Remoción del esfuerzo aplicado y (iv) Recuperación de la forma permanente, mismos que a continuación se describen. (i) *Deformación*: Al haber llevado la tira del nanomaterial a un estado elástico a una temperatura mayor a la temperatura de fusión T_m se procede a deformarla aplicando una fuerza de 0.1 a 0.15 N/min y una temperatura constante de 70°C. (ii) *Ajuste de la forma temporal*: la muestra es enfriada a una tasa de 2°C/min a una temperatura por debajo de la T_m a esfuerzo constante. (iii) *Remoción del esfuerzo aplicado*: El esfuerzo es removido a una tasa constante de 0.05 N/min y en este paso se observa la calidad del ajuste de la forma temporal. (iv) *Recuperación de la forma permanente*: Finalmente, la recuperación hacia la forma permanente inducida por calentamiento fue llevada a cabo aplicando una temperatura por arriba de la T_m de las redes moleculares a una rampa de 2°C/min.

La proyección en dos dimensiones del ciclo de memoria de forma tridimensional son las curvas Temperatura vs Longitud que se muestran en la figura 4.48. Este tipo de curvas son necesarias para determinar los parámetros de memoria de forma: Ajuste de la forma temporal y recuperación de la forma permanente. La determinación de estos parámetros de la propiedad de memoria de forma implica cinco etapas en una curva Temperatura vs Longitud. Estas cinco etapas quedan entendidas y descritas de la curva 3D de los ciclos de memoria de forma (Figura 4.47). Sin embargo dentro de este tipo de curva Temperatura vs Longitud se definen unos parámetros para

la obtención del ajuste de la forma temporal y el de recuperación de la forma permanente. Estos parámetros son: L_i = Longitud inicial, L_t = Longitud temporal, L_u = Longitud después de remover el esfuerzo, L_r = Longitud final recuperada. Las expresiones para el cálculo del parámetro del ajuste de la forma temporal y recuperación de la forma permanente son las siguientes.

Ajuste de la forma temporal:

$$\frac{L_u - L_i}{L_t - L_i} \times 100\%$$

Recuperación de la forma permanente:

$$= \frac{L_u - L_r}{L_t - L_i} \times 100\%$$

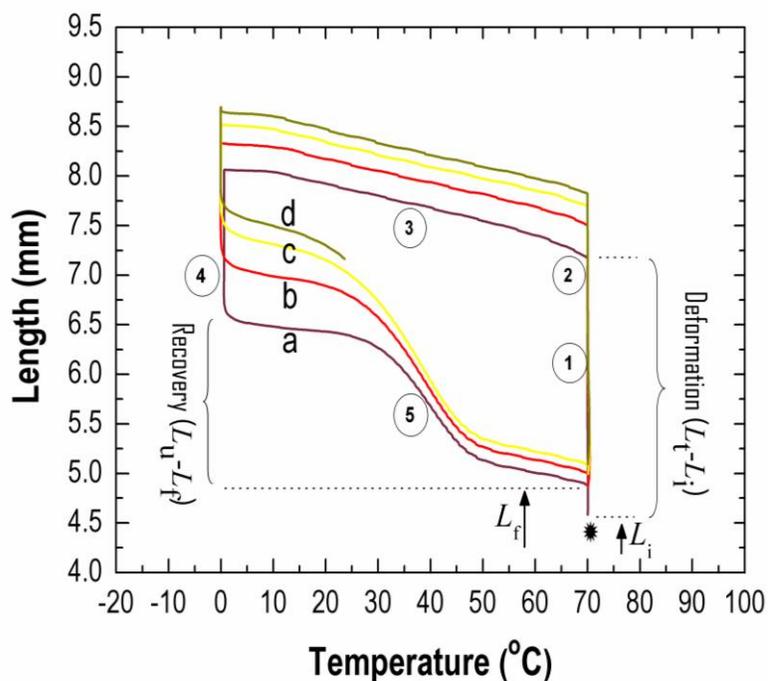


Figura 4.48. Curvas Temperatura vs Longitud obtenida de los ciclos de memoria de forma para la red molecular POSS-PCL2.6-red-2:2.

Determinación de los parámetros de ajuste y recuperación de la forma permanente a partir de la curva Temperatura vs Longitud en cada uno de los ciclos analizados:

1er ciclo:

$$\text{Ajuste} = (L_u - L_i / L_t - L_i) \times 100 = (6.6 \text{ mm} - 4.9 \text{ mm}) / (7.2 \text{ mm} - 4.6 \text{ mm}) \times 100 = 67 \%$$

$$\text{Recuperación} = (L_u - L_f / L_t - L_i) \times 100 = (6.62 \text{ mm} - 4.86 \text{ mm}) / (7.17 \text{ mm} - 4.57 \text{ mm}) \times 100 = 68 \%$$

2do ciclo:

$$\text{Ajuste} = (L_u - L_i / L_t - L_i) \times 100 = (7.16 \text{ mm} - 4.88 \text{ mm}) / (7.51 \text{ mm} - 4.88 \text{ mm}) \times 100 = 91.5 \%$$

$$\text{Recuperación} = (L_u - L_f / L_t - L_i) \times 100 = (7.16 \text{ mm} - 5.02 \text{ mm}) / (7.51 \text{ mm} - 4.88 \text{ mm}) \times 100 = 81 \%$$

3er ciclo:

$$\text{Ajuste} = (L_u - L_i / L_t - L_i) \times 100 = (7.48 \text{ mm} - 5 \text{ mm}) / (7.7 \text{ mm} - 5 \text{ mm}) \times 100 = 92 \%$$

$$\text{Recuperación} = (L_u - L_f / L_t - L_i) \times 100 = (7.48 \text{ mm} - 5.1 \text{ mm}) / (7.7 \text{ mm} - 5 \text{ mm}) \times 100 = 88 \%$$

El desempeño de este nanocompuesto inteligente se exhibe a continuación en la figura 4.49, en la cual una película transparente de la red molecular híbrida POSS-PCL-2.6-red-2:2 se autodespliega desde la forma temporal (25°C) a la forma permanente (45°C) al activarlo por temperatura.

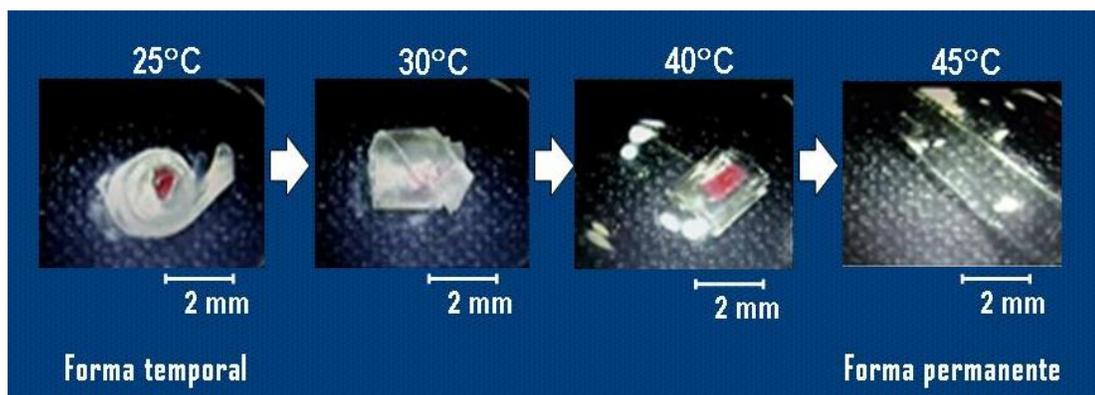


Figura 4.49. Funcionamiento autodesplegable del nanohíbrido POSS-PCL-2.6-red-2:2 con estructura de red molecular covalente. La activación de la memoria de forma es a partir de la temperatura de 40°C.

4.3. Discusión

- Nanohíbridos POSS-PCL diol

La identificación de las estructuras moleculares POSS-PCL diol, POSS-PCL acrilato y POSS-PCL red híbrida que pertenecen al tipo de nanocompuestos POSS/Policaprolactona fue determinada claramente por espectroscopía infrarroja.

Respecto a los nanohíbridos POSS-PCL diol que se obtienen en la primera etapa de síntesis, estos fueron identificados por las bandas de infrarrojo de los grupos alcohol (-OH; 3,565 cm^{-1}) que están situados en las terminales de las cadenas de PCL, los grupos carbonilo (-CO-; 1,725 cm^{-1}) del grupo éster que pertenecen también a la estructura de PCL y los enlaces silicio-oxígeno (-Si-O-Si-; 1,083 cm^{-1}) que caracterizan a la estructura poliédrica de POSS.

La síntesis de los nanohíbridos POSS-PCL diol con un corto rango de pesos moleculares de 2,600 g/mol a 3,600 g/mol fue verificado por resonancia magnética nuclear de hidrógeno (^1H -RMN) y los cálculos por esta técnica se ajustaron muy bien a los cálculos estequiométricos establecidos para obtener tales valores de pesos moleculares.

El análisis térmico de los nanohíbridos POSS-PCL diol determinó un comportamiento de segregación de fases cristalinas de nanobloques de POSS y de PCL. Además, la variación del peso molecular de PCL en los nanohíbridos POSS-PCL diol (2,600 g/mol - 3,600 g/mol) influyó sobre las temperaturas de fusión de PCL y POSS para cada nanohíbrido. A medida que aumentó el peso molecular de las cadenas de PCL en el nanohíbrido POSS-PCL diol la temperatura de fusión de su fase cristalina se acercó a la temperatura de fusión del homopolímero de PCL ($T_m = 60^\circ\text{C}$).

De este resultado, se observa que el aumento del peso molecular de PCL obstaculiza la cristalización de POSS en estos nanohíbridos, pero a bajo peso molecular de PCL se favorece enormemente la cristalización de POSS.

Cabe destacar que esta investigación dio lugar a un hallazgo extraordinario respecto al arreglo estructural en nanocompuestos POSS-Polímero y es reportado por primera vez en la literatura mediante nuestro sistema de nanocompuestos POSS/Policaprolactona.

El orden estructural en la escala cristalina y nanométrica para todos los nanocompuestos POSS-Policaprolactona fue analizado por difracción simultánea de rayos X a ángulo grande y ángulo pequeño.

En la escala cristalina (1-10 Å), los nanobloques de POSS en conexión covalente con cadenas dobles de PCL en los nanohíbridos POSS-PCL diol exhibieron reflexiones cristalinas para el tipo de celda romboédrica ($d_{101}=11.2$ Å), pero en la escala nanométrica (10-1000 Å) estos nanobloques se ordenaron en una superestructura tipo varilla con una longitud periódica de 66 Å.

Por su parte, la fase de PCL en los nanohíbridos POSS-PCL diol mostró reflexiones cristalinas para el tipo de celda ortorrómbica ($d_{110}=4.15$ Å) en la escala cristalina y la elucidación de una superestructura lamelar en la escala nanométrica por apilamiento periódico de cadenas plegadas de PCL que exhibió aunque bastante disminuido un máximo de difracción correspondiente a distancias periódicas interlamelares de 150 Å.

Así, el hallazgo de dos diferentes tipos de fase cristalina en los precursores POSS-PCL diol (primera etapa de síntesis) los postula como buenos candidatos para la síntesis de redes moleculares con propiedad de memoria que puedan activarse mediante estos dos tipos de dominio cristalino. Sin embargo, en la presente investigación se utilizó únicamente al nanohíbrido POSS-PCL diol con peso

molecular de 2,600 para obtener el diacrilato y las subsecuentes redes moleculares con memoria de forma. El motivo por el cual fue seleccionado este nanohíbrido con el peso molecular mas bajo radicó en que el comportamiento cristalino de la fase de PCL no es tan dominante sobre la fase de POSS como si ocurre cuando aumenta el peso molecular de PCL. Además, hay otra ventaja del nanohíbrido POSS-PCL diol de 2,600 g/mol sobre los otros de mayor peso molecular, esta es que las temperaturas de fusión de las fases POSS ($T_m = 82^\circ\text{C}$) y PCL ($T_m = 20^\circ\text{C}$) presentan mayor intervalo de separación ($T_{m,POSS} - T_{m,PCL} = 60^\circ\text{C}$). Esta última característica es relevante ya que de conservar las propiedades cristalinas de ambas fases POSS y PCL en una estructura de red covalente con memoria de forma esta podría activarse a dos diferentes temperaturas.

- Nanohíbrido POSS-PCL diacrilato

La ruta de síntesis para obtener redes moleculares con memoria de forma requirió modificar los grupos alcohol (-OH) terminales de los nanohíbridos POSS-PCL diol por grupos acrilato ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}$). Esta sustitución de grupo químico impactó en las propiedades térmicas y cristalinas de las fases POSS y PCL en la síntesis del nanohíbrido POSS-PCL acrilato.

Primero se observó que la fase segregada de los nanobloques de POSS en el nanohíbrido con terminación acrilato disminuyó su temperatura de fusión a 54°C respecto al valor de los nanobloques en su forma diol ($T_m = 82^\circ\text{C}$). Además, el espesor promedio del cristal (χ) de los nanobloques de POSS calculado por la ecuación de Scherrer también se modificó al pasar de 258 \AA en su forma diol a 142 \AA en su forma acrilato. La sustitución del grupo diol por el grupo acrilato significó una reducción del espesor promedio del cristal casi del 50%.

La sustitución del grupo acrilato por el grupo diol en el nanohíbrido POSS-PCL también tuvo notable consecuencia del arreglo estructural en la escala nanométrica. Sorprendentemente en la forma acrilato solo se observó un tipo de superestructura y no dos como ocurrió con la forma diol donde se observó superestructura para la fase de POSS y de PCL. En el POSS-PCL acrilato se determinó una longitud periódica de 117 Å y apoyado por los resultados de análisis térmico en donde ambas fases de POSS y PCL funden casi a la misma temperatura ($\sim 50^{\circ}\text{C}$) se propone que esta longitud periódica es originada por una nanoestructura compuesta por estas dos fases. De este arreglo combinado de fases se determinó que la fracción lamelar de PCL tiene una inclinación de 35° con respecto a la normal de la lámina resultando un valor de distancia de la lamela de 95 Å y un valor de 22 Å para la fracción de POSS.

La diferencia de comportamiento cristalino observado en los nanobloques de POSS en su forma diol o acrilato podría explicarse en términos de las interacciones inter e intramoleculares que se generan en cada uno de estos nanohíbridos tal como lo mostró el análisis por espectroscopia infrarroja.

El tipo de interacciones observadas en los nanohíbridos diol y acrilato consiste en la formación de puentes de hidrógeno. En el intervalo de $3,000\text{ cm}^{-1}$ – $4,000\text{ cm}^{-1}$ del espectro de infrarrojo para el diol (4.15-c) y el diacrilato (4.15-d) aparece en ambos una banda de hidroxilo (-OH) a $3,530\text{ cm}^{-1}$ que indica la formación de puente de hidrógeno intramolecular y otra banda de hidroxilo a $3,438\text{ cm}^{-1}$ el cual correspondería a puente de hidrogeno intermolecular. Sin embargo, uno de los dos tipos de puente de hidrogeno intra o inter-molecular podría estar favoreciendo la cristalización de POSS o de PCL en cada nanohíbrido.

De este análisis espectroscópico se propone que el puente de hidrogeno intermolecular es la interacción dominante en el nanohíbrido POSS-PCL diol y cuyo origen proviene de la interacción de

los grupos hidroxilo y los hidrógenos de los grupos isobutil inertes de los poliedros de POSS. Este tipo de interacción provocaría que las cadenas de PCL estuvieran restringidas para poder ordenarse adecuadamente y esta suposición se correlaciona con lo observado en los datos de análisis térmico y difracción de rayos X para el nanohíbrido POSS-PCL diol. Por otra parte, el nanohíbrido POSS-PCL diacrilato tiene enlaces π de metileno que se conjugan o deslocalizan con un grupo carbonilo adyacente y esto lleva a que pueda formarse un puente de hidrógeno intramolecular formando una estructura cerrada de cinco átomos como se ejemplifica en la Figura 4.17. El tipo de arreglo intramolecular en el diacrilato favorecería un arreglo ordenado para PCL tanto a nivel cristalino (celda ortorrómbica) como a largo alcance formando láminas como lo demuestran los datos de análisis térmico y difracción de rayos X.

- Nanohíbridos POSS-PCL red

El estudio del grado de entrecruzamiento de los nanohíbridos POSS-PCL diacrilato llevado a cabo por variación de la concentración molar de tetratiol con capacidad de entrecruzar a 4 cadenas de PCL con terminación doble enlace resultó en la creación de redes moleculares covalentemente entrecruzadas con diferente valor de fracción gel. De las razones molares utilizadas POSS-PCL acrilato : tetratiol (2:1, 2:1.5 y 2:2) se observó que a mayor concentración de tetratiol (mezcla molar 2:2) el entrecruzamiento de las cadenas de PCL se ve obstaculizado dando como resultado un valor muy bajo de Fracción gel.

En cuanto a las propiedades térmicas en las redes covalentemente entrecruzadas, cabe destacar que las temperaturas de fusión de fase cristalina se observaron en un intervalo de 30°C a 36°C con

simplemente modificar la concentración del entrecruzante tetratiol. Sin embargo, este análisis solo nos indica que hay un tipo de fase cristalina en estas redes pero esta información no era suficiente para asegurar si pertenecía a la fase de PCL o a la fase de POSS. Por tanto, realizamos experimentos en difracción de rayos X que nos podrían conducir a la respuesta. En el sentido de aplicación de estos resultados, es importante destacar que la red covalente preparada con la más alta concentración molar de tetratiol (mezcla molar 2:2) funde a una temperatura muy cercana a la temperatura del cuerpo humano (37°C) y por tanto se vuelve potencialmente atractivo en aplicaciones medicas.

Capítulo 5

Nanocompuestos híbridos biodegradables POSS-tiol/Policaprolactona

5.1. Sección experimental

Síntesis de nanocompuestos híbridos biodegradables POSS-tiol/PCL

Los nanobloques POSS-tiol fueron adquiridos de la compañía Hybrid Plastics Inc con nomenclatura POSS-tiol [1-(3-mercapto) propil-3,5,7,9,11,13,15-Isobutilpentaciclo[9.5.1.1.1.17,13]octasiloxano]. El diacrilato de policaprolactona (PCL3K) con peso molecular promedio $\overline{M}_n = 3,000$ g/mol, las moléculas entrecruzantes tetratiol (pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate)), el fotoiniciador 2,2-dimethoxy-2-fenilacetofenona (DMPA) y el disolvente tetrahidrofurano fueron adquiridos de Aldrich y se utilizaron sin purificación o tratamiento alguno. Otros solventes requeridos provinieron de Fisher Scientific y se usaron sin purificación alguna.

La enorme ventaja de esta ruta de síntesis de redes moleculares híbridas y biodegradables (figura 5.1) se debe a que consiste de un solo paso de reacción. La estrategia consistió en formar una gran variedad de arquitecturas de redes moleculares híbridas mediante el uso de mezclas molares de nanobloques POSS-tiol y moléculas entrecruzantes tetratiol (Figura 5.1). Cabe resaltar que la funcionalidad reactiva de los nanobloques POSS-tiol es monofuncional ya que en la molécula existe un grupo tiol (-SH), es decir, cuentan solamente con un sitio reactivo y las moléculas tetratiol son tetrafuncionales por contar con cuatro grupos reactivos tiol (-SH), ver figura 5.1. La relación en porcentaje de las mezclas molares tetratiol/POSS-tiol fueron 0/100, 2.5/97.5, 5/95, 10/90 y 20/80 (Tabla 5.1).

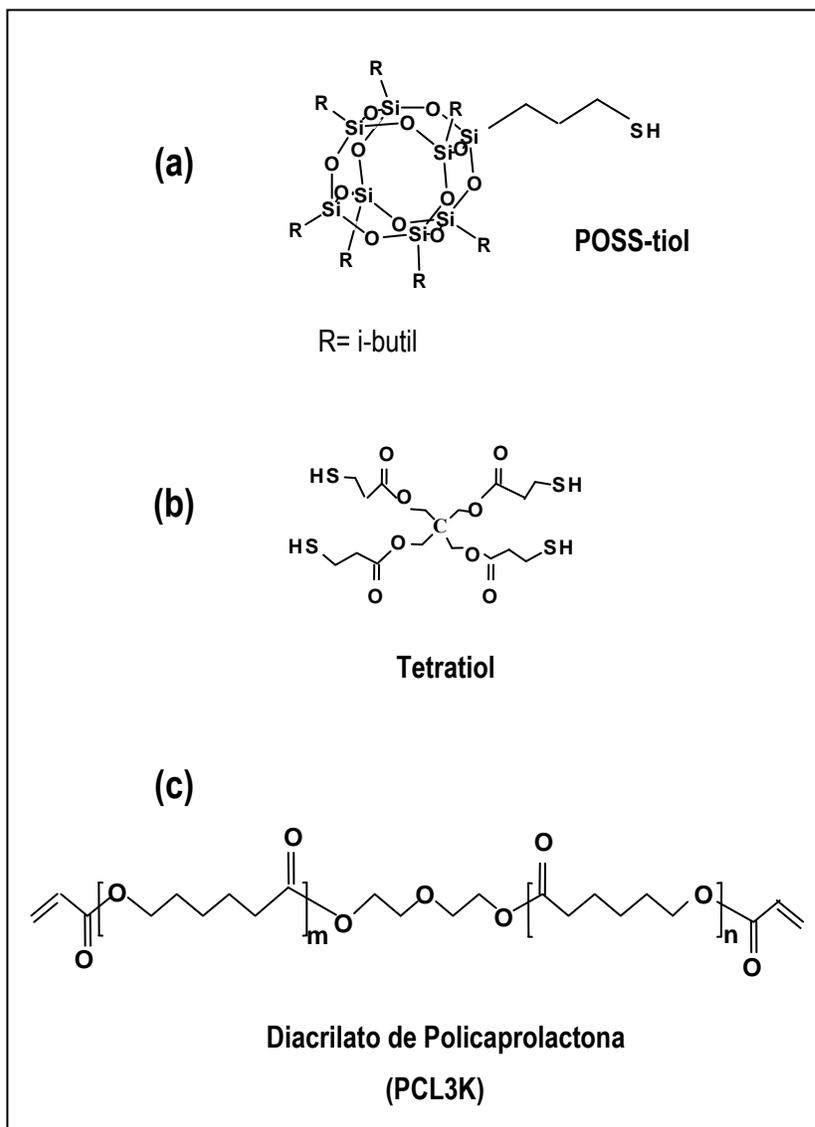


Figura 5.1. Moléculas para la ruta de síntesis de redes moleculares híbridas covalentes con propiedad de memoria de forma (a) POSS tiol, (b) tetratiol, y (c) diacrilato de policaprolactona PCL3K ($\bar{M}_n = 3,000$ g/mol).

A cada mezcla molar tetratiol/POSS-tiol se le adicionó 0.25 g del diacrilato de policaprolactona previamente disuelto en 5 mL de tetrahidrofurano. Después se agregó 2% en peso del generador de radicales libres DMPA a cada mezcla molar. La disolución transparente fue irradiada con luz

ultravioleta cuya longitud de onda de 365 nm a una distancia de 5 cm tal y como se muestra en la figura 5.2 en condiciones de temperatura ambiente por una hora.

Tabla 5.1. Composición molar para la síntesis de las redes moleculares covalentes e híbridas.

Nomenclatura red molecular	PCL3k mol	Mezcla molar de tioles	
		Tetratiol mol	POSS-tiol mol
PCL3K(T100-P0)	1	0.500 (100%)	0.000 (0%)
PCL3K(T97.5-P2.5)	1	0.475 (97.5%)	0.025 (2.5%)
PCL3K(T95-P5)	1	0.450 (95%)	0.050 (5%)
PCL3K(T90-P10)	1	0.425 (90%)	0.075 (10%)
PCL3K(T80-P20)	1	0.400 (80%)	0.1 (20%)



Figura 5.2. Cámara de fotocurado con lámparas de luz ultravioleta a 5 cm de distancia de la base de cristal en donde se colocan los viales con disolución a fotocurar.

El porcentaje molar mas bajo de POSS-tiol en la mezcla molar debiera resultar en una red molecular entrecruzada con nanobloques de POSS-tiol colgando sobre una de las dos terminales como se trata de ejemplificar en la figura 5.3.

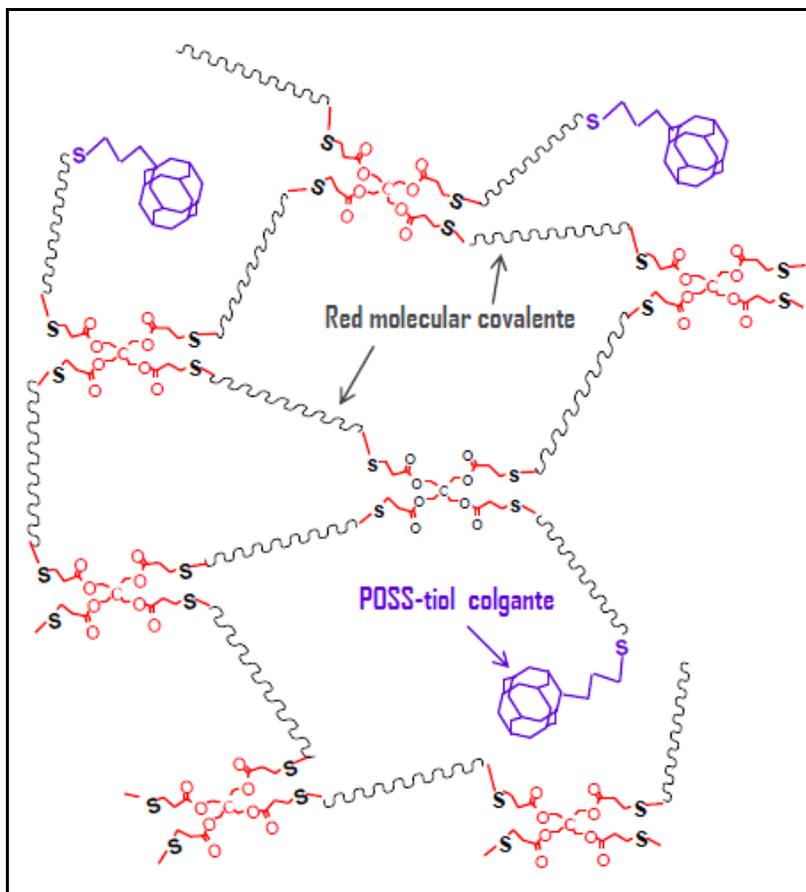


Figura 5.3. Esquema que representa a la red molecular con la más baja concentración de POSS-tiol en la mezcla molar tetratiol/POSS-tiol.

Es necesario destacar que para todas las mezclas molares tetratiol/POSS-tiol realizadas a reaccionar con la disolución de PCL las únicas moléculas responsables de formar la arquitectura de red molecular covalentemente entrecruzada se atribuye a las moléculas de tetratiol por la capacidad de interconectar covalentemente a cuatro cadenas de PCL, ver figura 5.3. Así, al aumentar la

concentración molar dada en porcentaje se esperaría un mayor número de nanobloques colgantes sobre las cadenas de PCL formando la estructura de red covalentemente entrecruzada como se trata de ejemplificar con la figura 5.4.

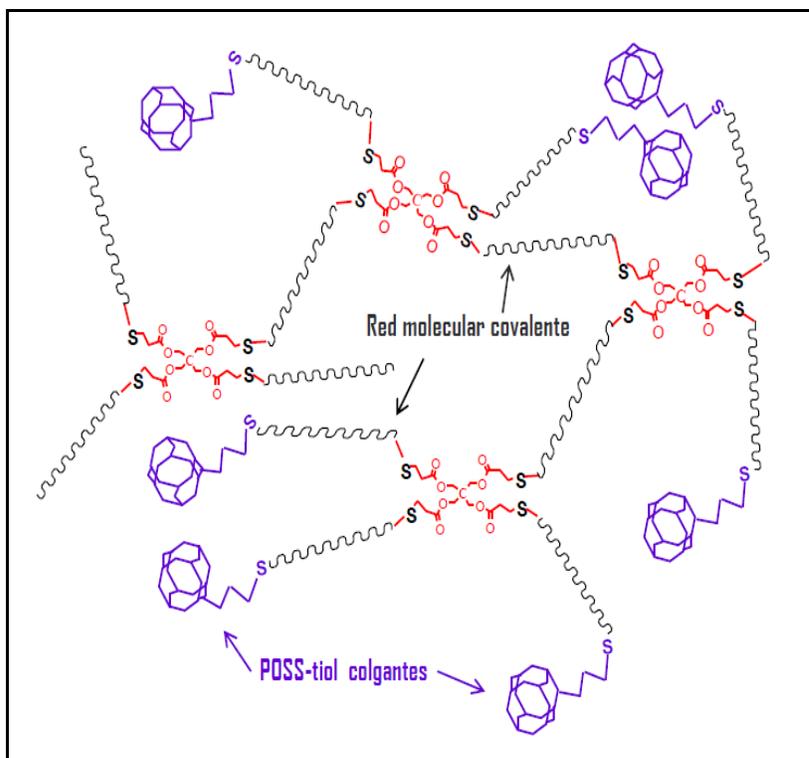


Figura 5.4. Esquema que representa a la red molecular con la más alta concentración de POSS-tiol en la mezcla molar tetratiol/POSS-tiol.

En la figura 5.5 se muestran las redes moleculares formadas por diacrilato de policaprolactona PCL3k y las mezclas molares tetratiol/POSS-tiol después de haber finalizado una hora de fotocurado por radiación ultravioleta. Todas las redes moleculares covalentes muestran una tonalidad amarillenta clara y a medida que aumenta la concentración de los nanobloques POSS-tiol en las mezclas molares se obtiene mayor rigidez al tacto.

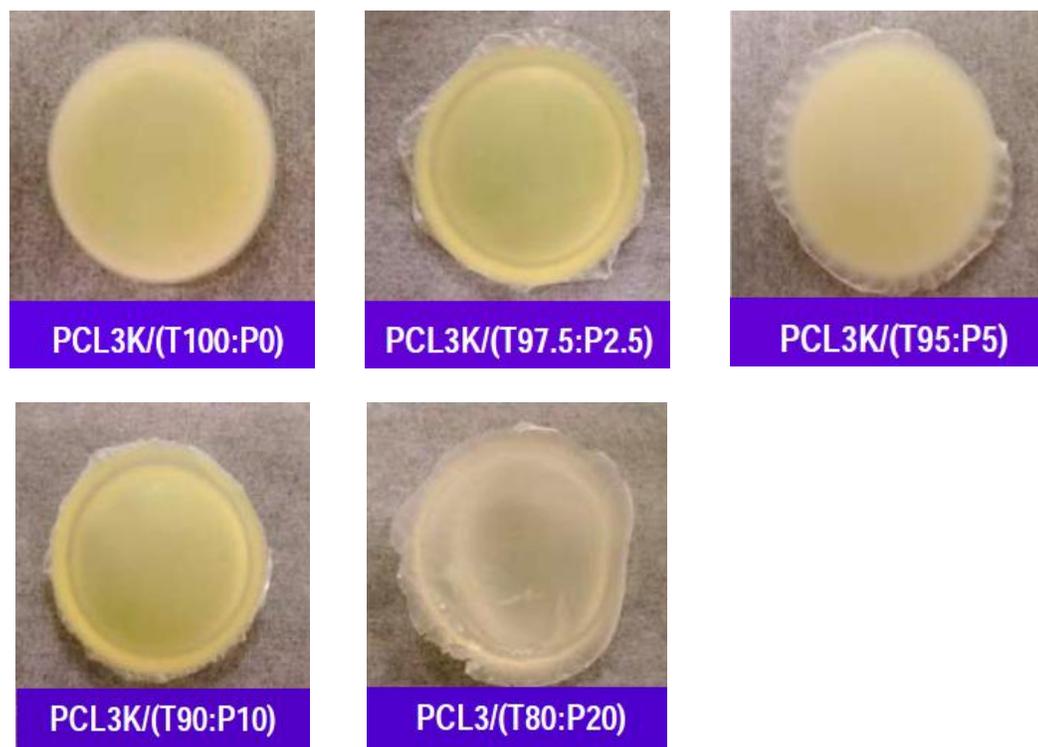


Figura 5.5. Fotografías de las redes moleculares formadas por el diacrilato de PCL3K y las mezclas molares tetraol/POSS-tiol etiquetadas con la nomenclatura correspondiente.

Determinación de la fracción gel de las redes moleculares PCL3K(T[100-x]-P[x])

Después de haber fotocurado las disoluciones de diacrilato PCL3K con las mezclas molares tetraol/POSS-tiol, se procedió a sumergirlas en diclorometano a un intervalo de temperatura de 35°C-40°C durante la noche y después secadas en un horno con vacío a 50°C antes de proceder a su análisis. Este paso tuvo el propósito de extraer las moléculas de POSS-tiol y PCL3K que no lograron formar parte de la estructura de red covalente. En la figura 5.6 se proporciona un esquema sobre el procedimiento de determinar la fracción gel. En este esquema, el primer paso muestra al nanomaterial POSS-PCL red que viene de la cámara de radiación ultravioleta. Después de colocar al nanomaterial fotocurado en un vaso de precipitados se adiciona solvente, en este caso diclorometano

(DCM). Lo que sucede al agregar DCM es el aumento de volumen de estas redes nanoestructuradas. Este aumento de volumen se debe a que el disolvente ha penetrado en la estructura de la red covalente, esto permite la separación de las cadenas poliméricas entrecruzadas que no son solubles en ningún solvente de las que quedaron sin entrecruzarse lo cual implica que pueden extraerse debido a que podrán ser solubles en un buen disolvente.

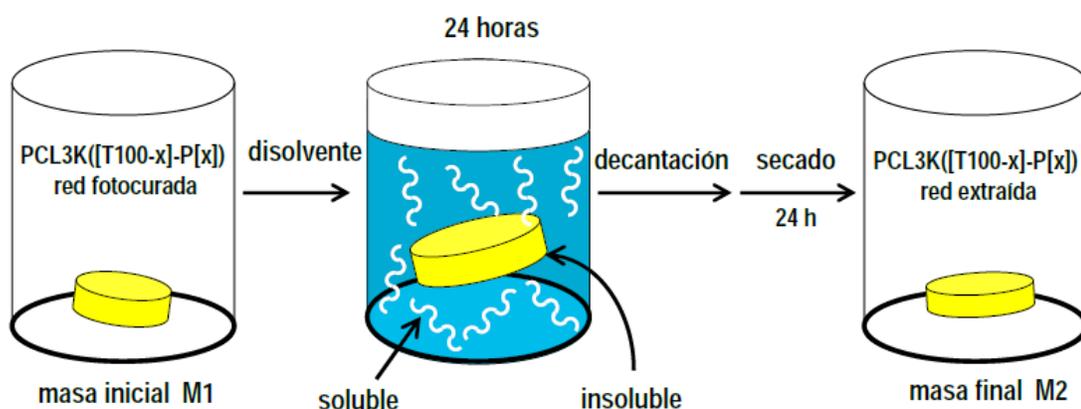


Figura 5.6. Procedimiento práctico para determinar la fracción masa de las cadenas poliméricas entrecruzadas que llegan a formar la red tridimensional covalente: fracción gel.

Al cabo de 24 horas se decanta la disolución para separar a las cadenas de POSS-PCL acrilato que no se entrecruzaron y se procede a secar el nanohíbrido covalentemente entrecruzado por 24 horas y así es como se ha realizado la extracción del nanohíbrido covalentemente entrecruzado POSS-PCL red con masa M2. Por tanto, el valor de la fracción gel en porcentaje se obtiene directamente de los valores de masa M1 y M2 del nanocompuesto POSS-PCL red con la siguiente expresión:

$$\text{Fracción Gel} = \left(\frac{M_2}{M_1} \right) \times 100$$

Donde M1 es la fracción que contiene la mezcla de cadenas poliméricas entrecruzadas (estructura red covalente) y aquellas moléculas sin entrecruzar (POSS-tiol y PCL3K), y M2 es la fracción que consiste únicamente de la cadenas poliméricas entrecruzadas, es decir el nanohíbrido con estructura de red covalente.

En la tabla 5.2 se da el valor de la fracción gel para las redes PCL3K([T100-x]-P[x]) sintetizadas en un solo paso de reacción. De este resultado se observa que la fracción Gel disminuye a medida que aumenta la concentración de POSS en la mezcla tetratiol/POSS-tiol. Ello implicaría que en el valor mas bajo de fracción Gel se encuentra un menor numero de cadenas de PCL3K entrecruzadas covalentemente causado probablemente a que un mayor numero de nanobloques POSS-tiol se estan enlazando covalentemente a las terminales de PCL3K provocando un menor entrecruzamiento.

Tabla 5.2. Fracción gel de las redes moleculares PCL3K([T100-x]-P[x]).

Nomenclatura red molecular	fracción gel G (%)
PCL3K(T100-P0)	97.4
PCL3K(T97.5-P2.5)	95.8
PCL3K(T95-P5)	94.2
PCL3K(T90-P10)	91.8
PCL3K(T80-P20)	87.5

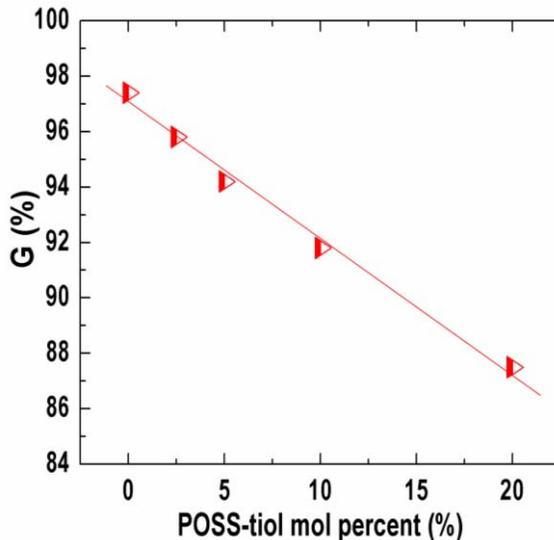


Figura 5.7. Variación de la fracción Gel de las redes moleculares covalentes PCL3K([T100-x]-P[x]) respecto a su concentración molar POSS-tiol en porcentaje.

5.2. Resultados

En esta sección primero se presenta la caracterización molecular por espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR) de las redes moleculares híbridas covalentes sinterizadas PCL3K([T100-x]-P[x]), así como de sus materiales de partida (POSS tiol y diacrilato de policaprolactona). Después se analizan las propiedades térmicas en donde sólo se detecta una endoterma y la correspondiente exoterma en cada una de las redes moleculares cuyo grado de cristalinidad relativa se mantiene casi constante con el aumento en el porcentaje molar de POSS tiol, excepto para aquella con mayor concentración. En el siguiente análisis se elucida el orden cristalino a nivel molecular y la arquitectura en la escala nanométrica mediante difracción de rayos X a ángulo grande (WAXS) y ángulo pequeño (SAXS) respectivamente. Por análisis atómico elemental (Energy difraction X ray, EDX) se observó la

presencia de silicio atómico correspondiente a POSS-tiol en las redes híbridas moleculares PCL3K(T90-P10) y PCL3K(T80-P20). Combinando el resultado de WAXS con el de análisis elemental para la red híbrida PCL3K(T90-P10) se puede establecer que los nanobloques colgantes POSS-tiol sobre las cadenas de diacrilato de PCL3K no forman estructura cristalina en su respectiva arquitectura de red covalente pero sí ocurre presencia cristalina de POSS-tiol en la red híbrida PCL3K(T80-P20) debido a que hay mayor concentración de estos nanobloques.

El estudio de la morfología por medio de microscopía de fuerza atómica (AFM) fue determinada para la red molecular sin POSS-tiol y aquella que contenía POSS-tiol con más alta concentración con el propósito de obtener una comparación contrastante entre las superficies de ambas redes covalentes.

El análisis mecánico dinámico (DMA) proporcionó información sobre las transiciones térmicas (T_g , T_m), los módulos elástico (E') y viscoso (E''), la densidad de entrecruzamiento ν_e de las redes moleculares covalentes y la influencia de la concentración molar POSS-tiol sobre el módulo elástico en el estado tipo hule a 80°C.

Finalmente se demuestra por análisis termomecánico (TMA) la propiedad de memoria de forma para la red molecular que contiene un 10% en mol de POSS-tiol. Los ciclos de memoria de forma para esta red híbrida mostraron parámetros de ajuste de la forma temporal del 99% y parámetros de recuperación de la forma permanente que alcanzaron un valor de 100% al llegar al tercer ciclo de memoria de forma.

5.2.1 Identificación molecular

Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier con reflexión totalmente atenuada (FTIR-ATR).

La identificación molecular de las redes moleculares híbridas PCL3K([T100-x]-P[x]) fue realizada mediante espectroscopía infrarroja con reflexión totalmente atenuada (FTIR-ATR), ver esquema del dispositivo FTIR-ATR en la figura 4.11 del capítulo 4. Los espectros de infrarrojo fueron obtenidos mediante el equipo de espectroscopía Varian 660-IR-FT-IR equipado con un accesorio ATR (Attenuated total reflectance) de cristal de diamante (PIKE MIRacle™ ATR accesorio).

Las redes moleculares híbridas PCL3K([T100-x]-P[x]) en película delgada, los nanobloques POSS tiol en polvo y el polvo sólido del diacrilato PCL3K se colocaron en el cristal de ATR y con la prensa se ejerció una presión hacia el cristal para que hubiera un buen contacto. Todas las muestras no requirieron de preparación alguna para realizar la medición. Los espectros FTIR-ATR fueron obtenidos mediante 64 lecturas a una resolución de 4 cm⁻¹ y en un intervalo de número de onda (ν) de 500 a 4,000 cm⁻¹.

La figura 5.8 contiene los espectros de infrarrojo, y están etiquetados de la siguiente forma: (a) nanobloques de POSS-tiol, (b) diacrilato de policaprolactona (PCL3k) de peso molecular promedio 3,000 g/mol (c) red molecular híbrida covalente de PCL3k, (d) red molecular híbrida covalente de PCL3k(T97.5-P2.5) y (e) red molecular híbrida covalente de PCL3k(T80-P20). Una vez obtenidos los espectros se procedió a identificar y a agrupar las bandas de absorción infrarroja en la tabla 5.3.

Respecto a las bandas asignadas en cada espectro se determinó que en los nanobloques POSS tiol se generan las bandas para los enlaces silicio-oxígeno en Si-O-Si (1,083 cm⁻¹) que corresponde a la vibración asimétrica de estiramiento ν_{as} ; el enlace silicio-carbono en Si-CH₂ (1,225; y 775 cm⁻¹), el

enlace carbono-hidrógeno C-H₂ (2,950 cm⁻¹ y 2,865 cm⁻¹) con asignación para el estiramiento asimétrico ν_{as} y simétrico ν_s respectivamente. Hay una pequeña banda a 1,458 cm⁻¹ que también corresponde a enlace C-H pero para la vibración de doblamiento (bending), y otros tipos de vibración como el de vaivén (wagging) para este enlace C-H a 1,333; 1,366; 840 y 740 cm⁻¹. Como era de esperarse la banda de infrarrojo para el grupo tiol C-SH y para el grupo sulfuro -S-H de los nanobloques POSS-tiol no es posible detectarla debido a la débil señal de estas bandas en espectroscopía infrarroja. Para el inciso (b) de la figura 5.8, el diacrilato de policaprolactona (PCL3k) con grupos terminales acrilato (CH₂=CH-CO-O) muestra bandas de infrarrojo para carbono-hidrógeno C-H₂ (2,950 cm⁻¹ y 2,865 cm⁻¹) para el estiramiento asimétrico ν_{as} y simétrico ν_s respectivamente; se observa una banda de doble enlace carbono-oxígeno de estiramiento ν C=O (1,725 cm⁻¹) para el grupo carbonilo de grupos éster. También se distinguen dos bandas de vibración para el doble enlace carbono-carbono -C=C- (1,655 cm⁻¹ y 1,470 cm⁻¹) del grupo acrilato terminal de la columna de policaprolactona; además existe el enlace sencillo carbono-oxígeno en el enlace -C-O-C- de grupos éter (1,100 cm⁻¹) y el enlace sencillo carbono-oxígeno de estiramiento ν en O-C=O (1,190 cm⁻¹) correspondiente a grupos éster.

Tabla 5.3. Bandas de infrarrojo por FTIR-ATR de (a) POSS-tiol, (b) diacrilato de policaprolactona PCL3k, (c) la red molecular covalente PCL3K(T100-P0), y las redes moleculares híbridas covalentes (d) PCL3K(T97.5-P2.5) y (e) PCL3K(T80-P20).

Material	Grupo funcional	Número de onda ν (cm ⁻¹)	Vibración	Referencias
a POSS-tiol	C-H ₂ , C-H ₃	2,950; 2,865	V _{as} ; V _s	174,175,176
	C-H	1458	δ	
	C-H	1,333; 1,366; 840; 740	Vaivén (Wagging)	
	C-Si	1,225; 775	v	
	Si-O-Si	1083	V _{as}	
	Si-O-Si	567	V _s	
	-OH (ác. Carbox.)	3,670	-O ... H- (intra-molecular)	
b Policaprolactona PCL3K	C-H ₂ , C-H ₃	2,950; 2,865	V _{as} ; V _s	174,175,176
	C=O	1,725 (éster)	v	
	CH ₂ =CH-	1,655; 1470	v	
	C-H	1,365	Vaivén (Wagging)	
	C-O	1293 (éster)	v	
	C-O-C	1240 (éster)	V _{as}	
	OC-O	1190 (éster)	v	
	C-O-C	1100 (éter)	V _{as}	
C-H	840; 730	Vaivén (Wagging)		
c PCL3K(T100-P0) Red molecular covalente	C-H ₂ , C-H ₃	2,950; 2,865	V _{as} ; V _s	174,175,176
	C=O	1,725 (éster)	v	
	C-H	1,466	δ	
	C-H	1,366	Vaivén (Wagging)	
	C-O	1300 (éster)	v	
	C-O-C	1240 (éster)	V _{as}	
	C-O	1175 (éster)	v	
	C-O-C	1100 (éter)	V _{as}	
C-S-C	1041	V _{as}		
C-H	840, 740	Vaivén (Wagging)		
d PCL3K(T97.5-P2.5) Red molecular híbrida covalente	C-H ₂ , C-H ₃	2,950; 2,865	V _{as} ; V _s	174,175,176
	C=O	1,725 (éster)	v	
	C-H	1466	δ	
	C-H	1,366	Vaivén (Wagging)	
	C-O	1290 (éster)	v	
	C-O-C	1240 (éster)	V _{as}	
	C-O	1175 (éster)	v	
	Si-O-Si; C-O-C	1108 (éter)	V _{as} , V _{as}	
	C-S-C	1041	V _{as}	
C-H	833; 725	Wagging		
Si-O-Si	575	V _s		
e PCL3K(T80-P20) Red molecular híbrida covalente	C-H ₂ , C-H ₃	2,950; 2,865	V _{as} ; V _s	174,175,176
	C=O	1,725 (éster)	v	
	C-H	1466	δ	
	C-H	1,366	Vaivén (Wagging)	
	C-O	1290 (éster)	v	
	C-O-C	1240 (éster)	V _{as}	
	C-O	1175 (éster)	v	
	Si-O-Si; C-O-C	1108 (éter)	V _{as} , V _{as}	
	C-S-C	1041	V _{as}	
C-H	833; 725	Vaivén (Wagging)		
Si-O-Si	575	V _s		

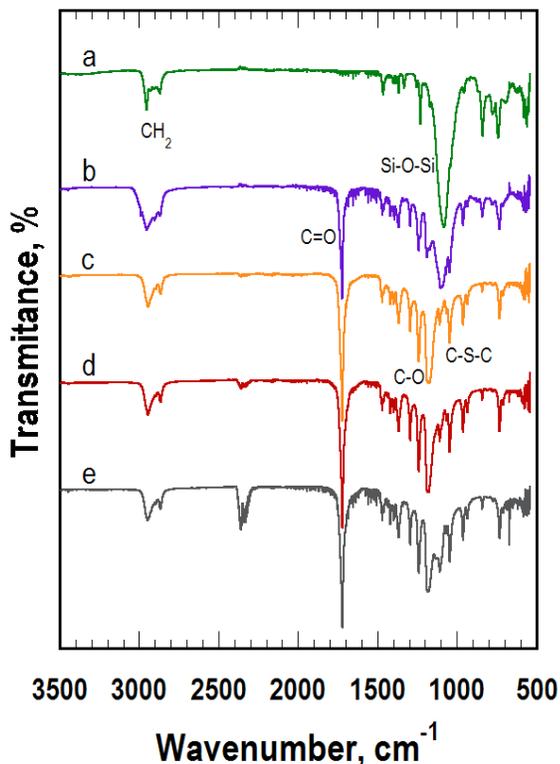


Figura 5.8. Espectros de infrarrojo para (a) Nanobloques POSS-tiol, (b) diacrilato de policaprolactona PCL3k, (c) red molecular covalente PCL3K(T100-P0), y las redes moleculares híbridas covalentes (d) PCL3K(T97.5-P2.5) y (e) PCL3K(T80-P20).

Los espectros de infrarrojo ayudaron a confirmar la formación de la estructura de red covalente para PCL3K(T100-P0) y redes híbridas covalentes PCL3K(T97.5-P2.5) y PCL3K(T80-P20) por la desaparición de la banda de etileno ($\text{CH}_2=\text{CH}-$) del grupo acrilato terminal ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}$), ver tabla 5.3. Así, con la desaparición de la banda de metileno en $1,655 \text{ cm}^{-1}$ se da la formación del enlace C-S-C responsable de originar la estructura de red covalente y cuya banda de infrarrojo se observó a un valor de $1,041 \text{ cm}^{-1}$. Al igual que en la red molecular covalente de PCL3K(T100-P0) que no contiene moléculas POSS-tiol, todas las bandas correspondientes a grupos carbonilo de éster ($\text{C}=\text{O}$), enlaces carbono-oxígeno C-O de grupos éter y enlaces C-S-C aparecen en las redes moleculares híbridas

covalentes PCL3K(T97.5-P2.5) y PCL3K(T80-P20) al mismo valor de número de onda. La diferencia entre ambos tipos de redes moleculares covalentes radica en la aparición de la banda de absorción en $1,108\text{ cm}^{-1}$ y 575 cm^{-1} que corresponde al enlace Si-O-Si para aquellas redes moleculares que contienen POSS-tiol. Cabe notar el aumento en intensidad de la banda Si-O-Si en $1,108\text{ cm}^{-1}$ para la red molecular con mayor porcentaje molar de los nanobloques POSS-tiol (figura 5.8 inciso e).

Análisis elemental por energía dispersiva de rayos X (EDX)

La presencia de POSS-tiol con 10 y 20% en mol en las redes moleculares híbridas covalentes fue demostrada por la identificación de los átomos de silicio (en porcentaje atómico y porcentaje en masa) que forman parte de la molécula POSS-tiol mediante el análisis elemental por energía dispersiva de rayos X (EDX), ver figura 5.9(A1-A3). Se obtuvo también las micrografías por microscopía electrónica de barrido que muestran la morfología superficial tanto en la red molecular sin POSS-tiol como en aquellas con 10 y 20 % en mol de POSS-tiol, ver figura 5.9(B1-B3). Los estándares utilizados para la identificación de carbono, oxígeno, silicio y azufre fueron CaCO_3 , cuarzo (O y Si), y FeS_2 respectivamente.

La figura 5.9.A-1 muestra el pico de azufre a 2.25 keV en la muestra de red molecular entrecruzada y formada únicamente por el diacrilato de PCL3K y las moléculas entrecruzantes de tetratiol. En las figuras 5.9.A2 y A3 se observa a 1.75 keV el pico de silicio atómico que confirma la presencia de los nanobloques POSS-tiol que se encuentra colgando sobre las terminales de las cadenas de PCL3K las cuales son responsables de formar la red molecular entrecruzada.

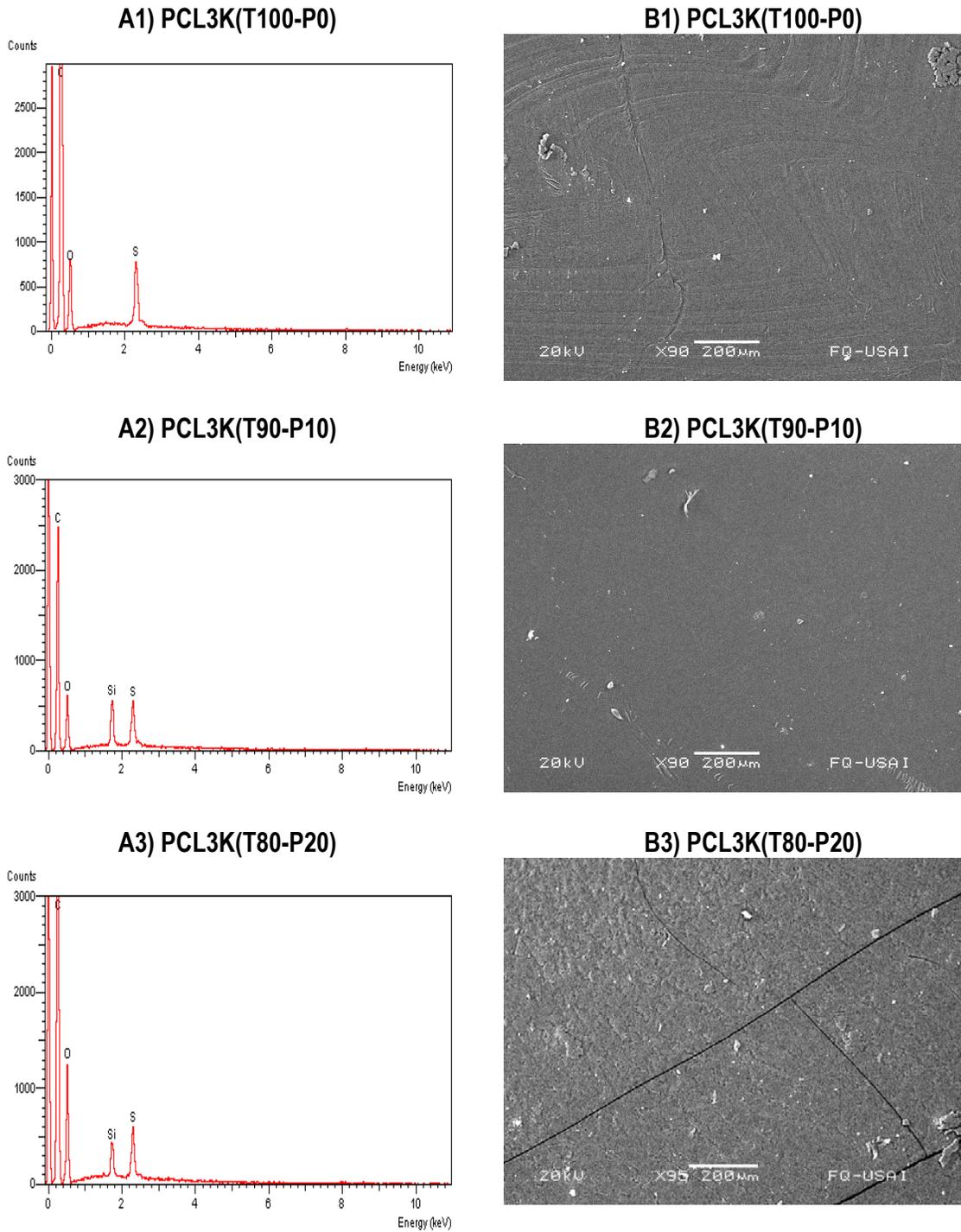


Figura 5.9. Análisis elemental de las redes covalentes entrecruzadas.

Tabla 5.4. Análisis elemental de las redes covalentes entrecruzadas.

Nomenclatura	Elemento							
	C		O		S		Si	
	%peso	%atómico	%peso	%atómico	%peso	%atómico	%peso	%atómico
PCL3K(T100-P0)	70.37	76.87	26.79	21.97	2.84	1.16	----	----
PCL3K(T90-P10)	62.53	69.89	34.15	28.65	2.11	0.88	1.21	0.58
PCL3K(T80-P20)	62.72	70.96	30.69	26.06	3.55	1.51	3.05	1.47

Respecto a la superficie observada por microscopía electrónica para las redes covalentes sin POSS-tiol y aquellas que si lo contienen se establece una clara diferencia en morfología entre las tres redes covalentes a una escala de 200 micrómetros. Incluso hay una diferencia notable cuando se hace la comparación entre las redes que contienen POSS-tiol, habiendo una morfología muy suavizada en la superficie de la red con 10% en mol de POSS-tiol que contrasta con la superficie bastante rugosa de la red que contiene 20% en mol. En la figura 5.10 se esquematizan unos modelos simples de las superficies obtenidas por microscopia electrónica, resumiendo que la variación de concentración adecuada de POSS-tiol puede lograr una variación de la morfología en la escala micrométrica.

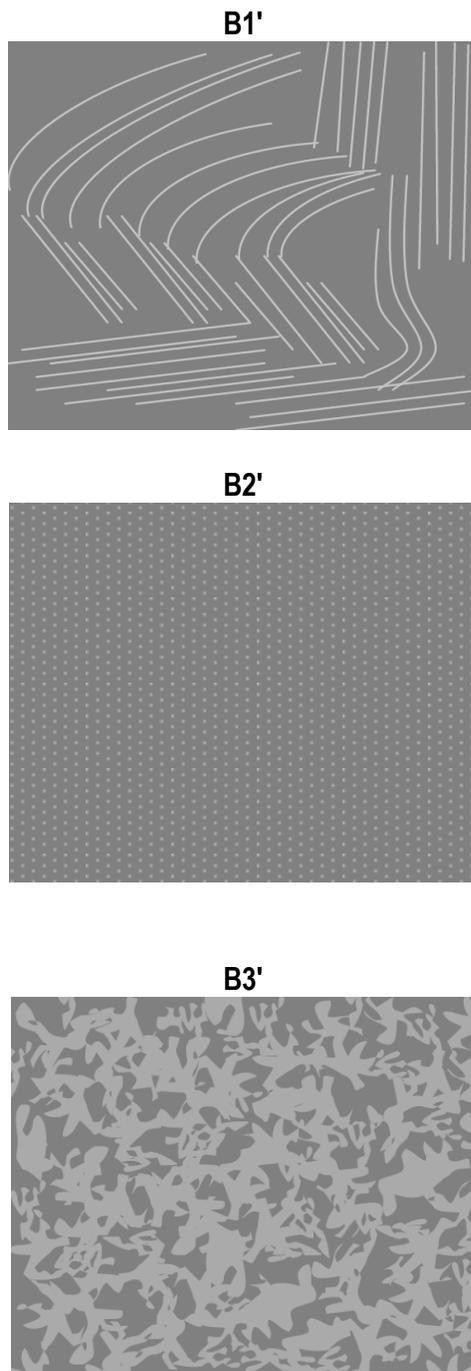


Figura 5.10. Modelos de la morfología superficial en las redes moleculares **A1'**) PCL3K(T100-P0), **A2'**)PCL3K(T90-P10), y **A3'**) PCL3K(T80-P20).

5.2.2 Propiedades térmicas

El comportamiento térmico de las redes moleculares covalentes e híbridas fue investigado por calorimetría diferencial de barrido (DSC). En la figura 5.11(a) y (b) se despliegan los termogramas de los calentamientos y enfriamientos respectivamente. La endoterma de la red entrecruzada PCL3K(T100-P0) que consiste únicamente de cadenas de diacrilato de PCL3K muestra una fase cristalina cuya temperatura de fusión se encuentra en 45°C. Por tanto es posible sintetizar una red molecular covalentemente entrecruzada biodegradable de policaprolactona de bajo peso molecular (3,000 g/mol) con fracciones cristalizables. La cristalinidad relativa puede calcularse mediante la entalpía de fusión de la fracción cristalizable de PCL3K en la estructura de la red covalente PCL3K(T100-P0) considerando que la entalpía de fusión del homopolímero lineal de PCL es 126 J/g. Así, la cristalinidad relativa resultante para la fracción de PCL3K fue de 42.5% en la estructura de red covalente.

En la figura 5.11(a) en el inciso (i) se observa una endoterma a 31°C que corresponde a la fase cristalina de nanobloques de POSS-tiol. Por otra parte, la variación del porcentaje en mol de POSS-tiol al agregarse covalentemente a las terminales de PCL3K semicristalinas influye ligeramente en la temperatura de fusión T_m para cada una de las redes de policaprolactona. Por tanto se observa que la estructura de red covalente pasa de una temperatura de fusión T_m de 45°C sin POSS-tiol a temperaturas con valores alrededor de los 49°C en un intervalo de concentraciones de van del 2.5% al 10% en mol, ver tabla 5.5. Por tanto, el grado de cristalinidad relativa para las redes covalentes con variación de POSS-tiol se mantiene en valores cercanos entre sí de 42%. En la figura 5.11(b) se muestran las exotermas de los enfriamientos correspondientes de los nanobloques de POSS-tiol, el diacrilato de PCL3K, y las redes moleculares covalentes respectivas.

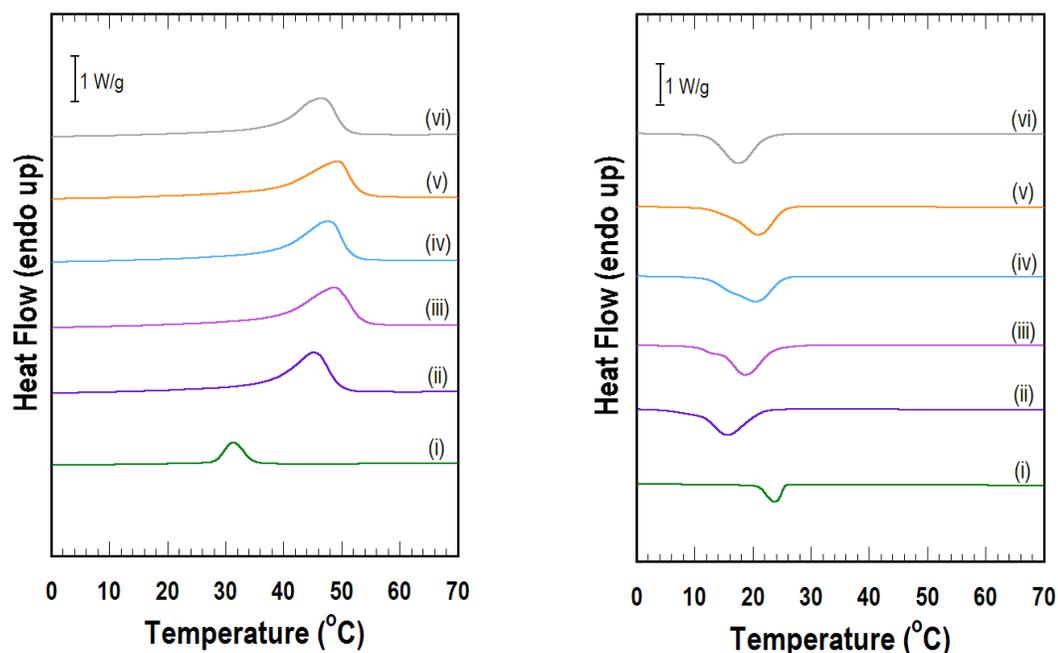


Figura 5.11. Termogramas de calorimetría diferencial: (a) calentamiento y (b) enfriamiento para: i) nanobloques POSS tiol, ii) PCL3K(T100-P0), iii) PCL3K(T97.5-P2.5), iv) PCL3K(T95-P5), v) PCL3K(T90-P10), y vi) PCL3K(T80-P20).

Tabla 5.5. Propiedades térmicas de POSS-tiol, PCL3K y las redes PCL3K([T100-x]-P[x]).

Nomenclatura	Razon molar tetratiol/POSS-tiol (%)	Fraccion Gel (%)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
POSS-tiol	-	-	31	12.8	24	14.3
PCL3K	-	-	48	81.5	28	81.3
PCL3K(T100-P0)	100/0	97.4	45	53.7	16	51.9
PCL3K(T97.5-P2.5)	97.5/2.5	95.8	49	55.7	19	54.7
PCL3K(T95-P5)	95/5	94.2	48	56.0	20	51.9
PCL3K(T90-P10)	90/10	91.8	49	53.4	21	50.3
PCL3K(T80-P20)	80/20	87.5	47	48.9	17	46.6

De las exotermas se observa un superenfriamiento para todas las redes covalentes en un intervalo de temperaturas de cristalización que va de los 16 a los 21°C. En la figura 5.12 se resume la tendencia de las temperaturas de fusión y de cristalización con respecto a la variación del porcentaje en mol de POSS-tiol. Se nota un comportamiento de temperatura de fusión casi constante al aumentar el porcentaje en mol de POSS-tiol (0, 5, 10 y 20%). Sin embargo, en el enfriamiento la red molecular con mayor porcentaje en POSS-tiol no sigue la tendencia marcada de incremento en entalpía por su precedente concentración de 10% en mol debido a que pasa de 53.4 J/mol a 48.9 J/mol. Este resultado puede suponer que un mayor número de nanobloques de POSS-tiol

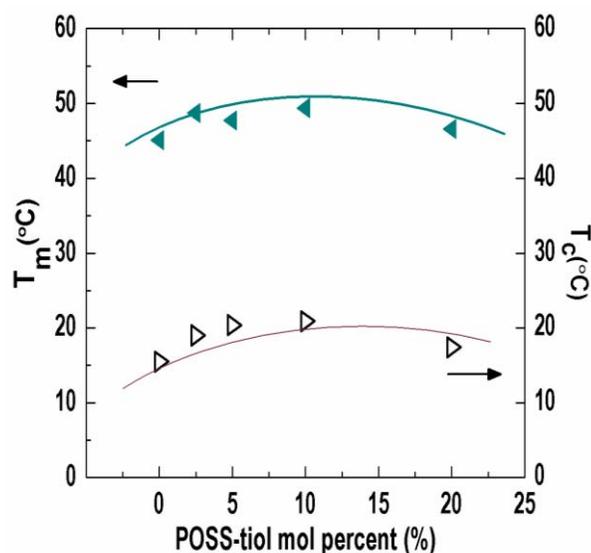


Figura 5.12. Comportamiento de las transiciones de fusión y cristalización en función de la concentración molar en porcentaje de POSS tiol.

5.2.3. Superestructura (escala nanométrica) y orden cristalino (celda unitaria)

Los patrones bidimensionales de rayos X a ángulo grande (WAXS) y ángulo pequeño (SAXS) obtenidos simultáneamente fueron obtenidos mediante un equipo de rayos X Shimadzu S-Max3000 manufacturado por Rigaku, ver figura del capítulo 4.2.3. Este sistema utiliza una fuente de radiación de cobre con una longitud de onda $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$ en condiciones de 45kV y 0.88 mA. El tiempo de exposición para la obtención simultánea de datos a ángulo grande (WAXS) y pequeño (SAXS) fue de 40 minutos.

I) Difracción a ángulo grande (WAXS)

Los patrones a ángulo grande (WAXS) se obtuvieron mediante placas de imagen Fuji y una cámara para placas horizontales (ver figura 4.24). La distancia entre la muestra a analizar y el detector fue de 6 cm. El intervalo de detección de la intensidad en 2θ fue 2.24° a 73.5° . Los patrones de WAXS fueron analizados usando el software POLAR v2.6 (Stonybrook Technology Inc., Stonybrook, NY). La determinación de las distancias interplanares d de las trazas 2θ versus Intensidad fue mediante la ecuación de Bragg $n\lambda = 2d (\text{Sen } \theta)$, donde n es la reflexión principal del plano, λ es la longitud de onda del haz de rayos X ($\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$), d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de difracción.

A continuación, en la figura 5.13 se agrupan los patrones de difracción de rayos x a ángulo grande (WAXS) de los nanobloques de POSS-tiol y de las redes covalentes PCL3K/POSS-tiol.

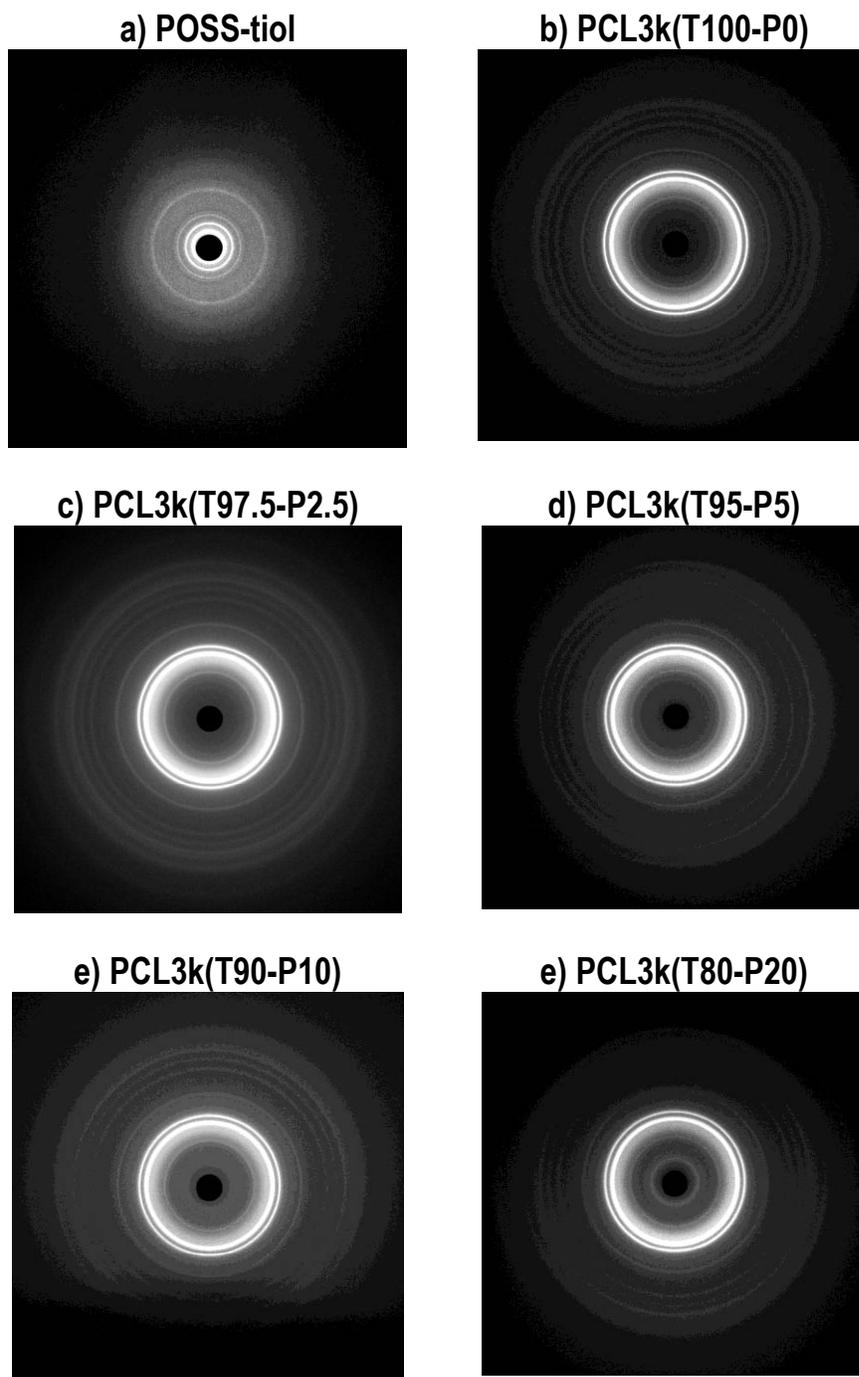


Figura 5.13. Patrones de difracción de rayos X a ángulo grande (WAXS) para las redes híbridas covalentes PCL3K([T100-x]-P[x]), nanobloques POSS-tiol y red covalente PCL3k(T100-P0).

En el inciso (a) el patrón de POSS-tiol tiene tres reflexiones cristalinas claramente distinguibles para valores de 2θ en 7.84° (11.2 \AA), 10.59° (8.3 \AA), y 18.54° (4.8 \AA), y que corresponden a cristales ortorrómbicos orientados isotrópicamente. La estructura de red covalente formada únicamente por cadenas de PCL3K (inciso ii) genera dos reflexiones muy intensas a 2θ en 21.04° (2.14 \AA), y 23.3° (1.95 \AA) en acuerdo con el tipo de celda ortorrómbica y también se observa una fracción amorfa alrededor de estas reflexiones. La red PCL3K(T97.5-P2.5) con un 2.5 % en peso de POSS-tiol no presenta alteración sobre los valores en la estructura ortorrómbica de PCL3K y no es detectada la reflexión principal de los nanobloques de POSS-tiol.

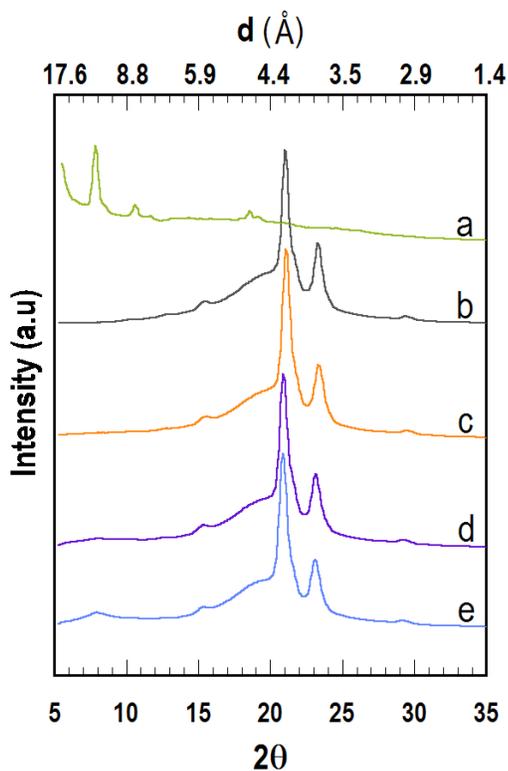


Figura 5.14. Trazas de difracción de rayos X a ángulo grande (WAXS) para: a) nanobloques POSS tiol, b) PCL3K(T100-P0), c) PCL3K(T97.5-P2.5), d) PCL3K(T95-P5), d) PCL3K(T90-P10), y e) PCL3K(T80-P20).

No obstante, para el 10% y 20% en mol de POSS-tiol interaccionando con en la estructura de red molecular de PCL3K entrecruzada altera en dos décimas el valor de la principal reflexión 2θ para PCL3K que pasa de 21.04° a 20.87° . Pero solamente en la red con 20% en mol de POSS-tiol es la única que exhibe un pico apenas distinguible para la reflexión principal de POSS-tiol lo cual indica un intento de estos nanobloques por cristalizar en la estructura de red covalente híbrida.

II) Difracción a ángulo pequeño (SAXS)

El detector de SAXS esta configurado a un intervalo de ángulo $0.038^\circ < \theta < 1.12^\circ$ que corresponde al intervalo de la magnitud q de dispersión $0.0054 \text{ nm}^{-1} < q < 0.16 \text{ nm}^{-1}$. La relación entre la magnitud q de dispersión y θ en difracción a ángulo pequeño (SAX) viene dada por $q = 4\pi(\text{Sen } \theta) / \lambda$. La obtención del periodo de longitud L a partir de las trazas de difracción fue mediante la relación $L=2/q_m$ donde q_m es el valor máximo del vector q de intensidad en la curva q vs I . Las trazas azimutales promediadas de las redes covalentes de PCL3K/POSS tiol fueron graficadas de la forma q versus I (figura 5.16). Pero debido a que en la traza de POSS-tiol no se presenta y no se distingue ningún pico de periodo de longitud se procedió a realizar la corrección de Lorentz para detectar la posibilidad de un periodo de longitud en gráficas del tipo q versus qI^2 (figura 5.19). El análisis de los patrones de SAXS se realizo utilizando el software Rigaku-Gui[®]. En la figura 5.15 se muestran los patrones de difracción de rayos X a ángulo pequeño (SAXS) de los nanobloques de POSS-tiol (a), diacrilato de PCL3K (b) y de las redes moleculares covalentes (c)-(f). Los nanobloques de POSS-tiol despliegan un halo difuso que se extiende hasta un valor de la magnitud q aproximado a 0.15 \AA^{-1} el cual es leído desde el software SAXS-Gui[®].

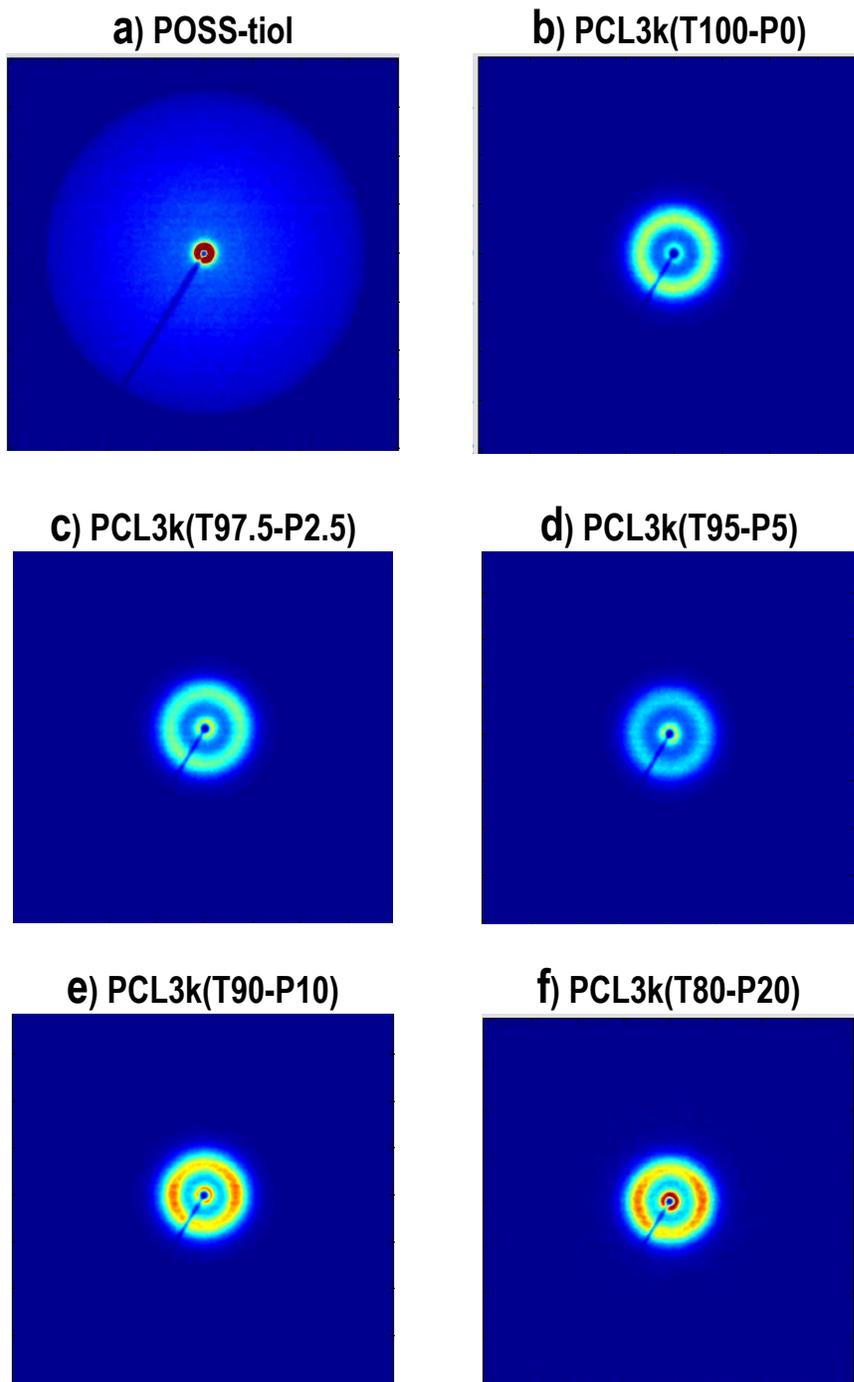


Figura 5.15. Patrones de difracción de rayos X a ángulo pequeño (SAXS) para las redes híbridas covalentes PCL3K([T100-x]-P[x]), nanobloques POSS tiol y red covalente PCL3k(T100-P0).

Cabe notar que por primera vez en el estudio de la superestructura de los nanobloques de POSS se muestra un patrón de difracción de rayos X a ángulo pequeño (SAXS). El patrón de SAXS para la red covalente del diacrilato PCL3K (PCL3K(T100-P0)) muestra un máximo de intensidad a $q = 0.035 \text{ \AA}^{-1}$. Los valores q para las redes con POSS-tiol con concentración 0, 2.5, 5, 10 y 20% fueron 0.0373 \AA^{-1} , 0.0373 \AA^{-1} , 0.0333 \AA^{-1} , y 0.0355 respectivamente. Los valores de periodos de longitud L respecto a la concentración en porcentaje de POSS-tiol se resumen en la figura 5.17.

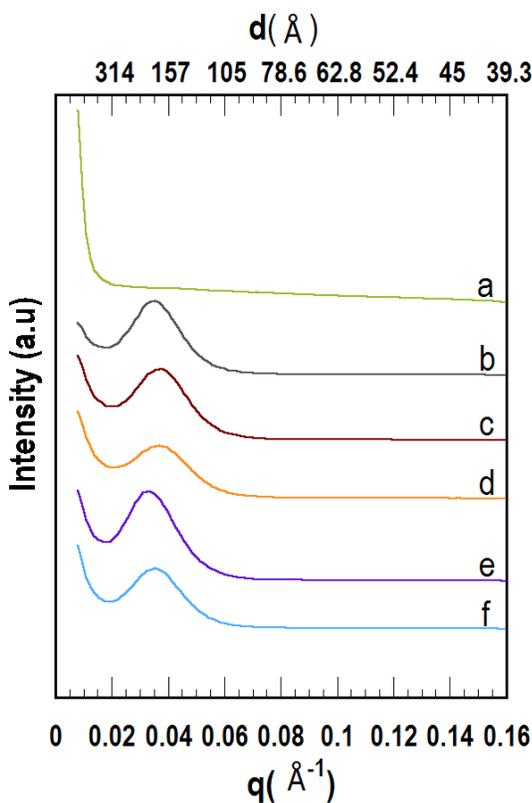


Figura 5.16. Trazas de difracción de rayos X a ángulo pequeño (SAXS) sin corrección de Lorentz para: a) nanobloques POSS tiol, b) PCL3K(T100-P0), c) PCL3K(T97.5-P2.5), d) PCL3K(T95-P5), e) PCL3K(T90-P10), y f) PCL3K(T80-P20).

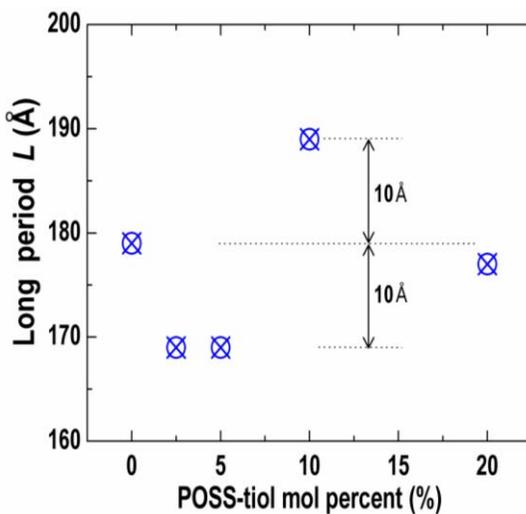


Figura 5.17. Periodos de longitud de las láminas de PCL3K en función de la concentración molar en porcentaje de POSS-tiol.

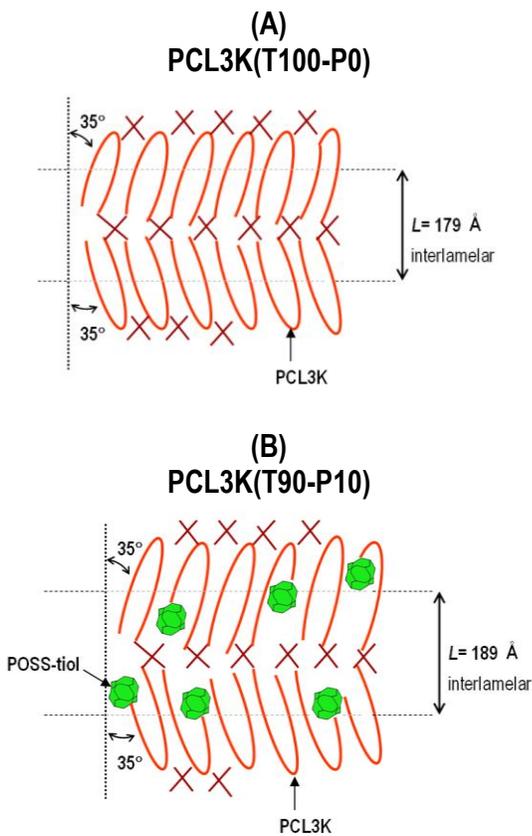


Figura 5.18. Modelos de superestructura lamelar a partir de los resultados de SAXS.

En la figura 5.18 se muestran los esquemas en base a los valores de periodo de longitud de las láminas en las redes moleculares PCL3K(T100-P0) y PCL3K(T90-P10). De la figura 5.17 se observa que hay una diferencia de 10 Å en periodos de longitud lamelar entre algunas redes moleculares.

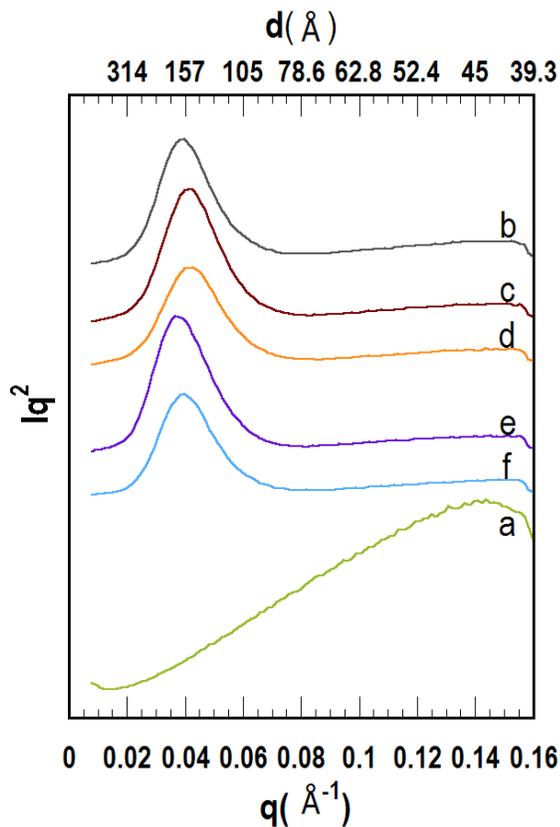


Figura 5.19. Trazas de difracción de rayos X a ángulo pequeño (SAXS) con corrección de Lorentz para: a) nanobloques POSS tiol, b) PCL3K(T100-P0), c) PCL3K(T97.5-P2.5), d) PCL3K(T95-P5), e) PCL3K(T90-P10), y f) PCL3K(T80-P20).

5.2.4. Morfología

La caracterización morfológica de las redes moleculares híbridas covalentes se realizó mediante Microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés), usando un equipo Nanosurf easyScan 2 (nanosurf) en modo de contacto pulsado. Las mediciones se realizaron en aire, a temperatura ambiente. El cantiliver usado fue NCLR (NanoWorld), de longitud de 225 μm , fuerza constante 48 N/m y frecuencia de resonancia de 190 kHz. El análisis de rugosidad se realizó mediante el software del equipo (easyScan versión 2.2.2).

En este análisis se pretendió apoyar los resultados obtenidos por difracción a ángulo pequeño (SAXS) donde se observó un tipo de orientación anisotrópica de las lámelas de PCL cuando los nanobloques de POSS están una concentración de 20% en mol, es decir para la muestra PCL3k(T90-P20) la cual se exhibe en la figura 5.20(b). El área de exploración para ambas muestras fue de 20 x 20 μm . La muestra 5.20-a exhibe partículas esféricas de dos tamaños mientras que este tipo de topografía desaparece para la red entrecruzada cuando tiene un 20% de concentración de POSS-tiol. En la red molecular con 20% en mol de POSS se observa una topografía lineal bien definida. Esta estructura con orientación lineal en la escala microscópica puede estar correlacionada con la orientación anisotrópica de las lámelas de policaprolactona en la escala nanométrica.

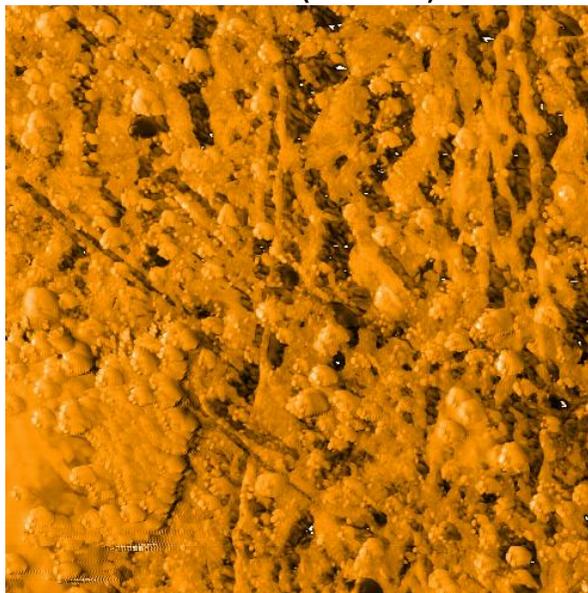
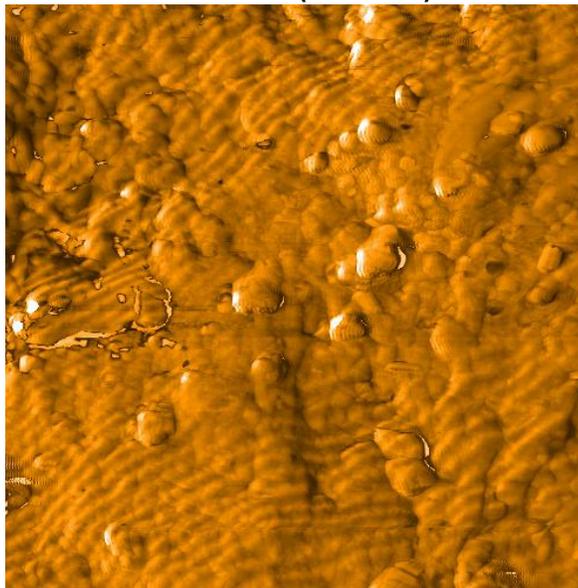
a. PCL3k(T100-P0)**b. PCL3k(T80-P20)**

Figura 5.20. Morfología por AFM para las redes moleculares PCL3k(T100-P0) y PCL3k(T80-P20). Escala 20 x 20 μm .

5.2.5. Propiedades mecánico dinámicas

Un analizador mecánico dinámico *TA Instruments Q800* fue utilizado en modo tensión con una fuerza inicial de 5 mN para sujetar a la muestra en la posición requerida. La muestra fue sometida a una amplitud de oscilación de 5 μm y una frecuencia de 1 Hz. Los nanomateriales tuvieron las siguientes dimensiones 13 mm x 2.5 mm y el espesor de 0.45 mm. El espesor estuvo determinado por la condiciones de síntesis. Después de colocar cada muestra en forma tensionada, se procedió a enfriar a -90°C , equilibrar térmicamente y finalmente calentar a 100°C con una rampa de $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La grafica de temperatura versus modulo elástico para las redes covalentes híbridas PCL3K([T100-x]-P[x]) se exhibe en la figura 5.2.1. En este análisis se logró determinar el módulo elástico en modo tensión E' , el módulo viscoso E'' , y los máximos de la tangente delta (δ).

En la figura 5.2.1 cada una de las redes moleculares híbridas PCL3K([T100-x]-P[x]) tiene un intervalo de transición vítrea entre -39°C y -47°C que se atribuye a las cadenas de PCL entrecruzadas covalentemente. Para temperaturas menores a T_g todas las redes covalentes son vítreas con un modulo mayor a 1 GPa. Al aumentar la temperatura y sobrepasar la temperatura de transición vítrea T_g el valor de los módulos caen a valores aproximados de 450 MPa aunque no se manifiesta una región plana muy clara para todas las redes covalentes. Después del valor de 40°C empieza a notarse una nueva caída del modulo por la fusión de la fase cristalina de policaprolactona. En la figura 5.22 se muestra la tangente delta en función de la temperatura para las redes PCL3K(T100/P[100-x]). El máximo de la tangente delta determino las temperaturas de transición vítrea T_g al igual que para los máximos del modulo viscoso en la grafica E'' vs T (figura 5.23). Todos los parámetros extraídos del análisis dinámico mecánico se agrupan en la tabla 5.1.

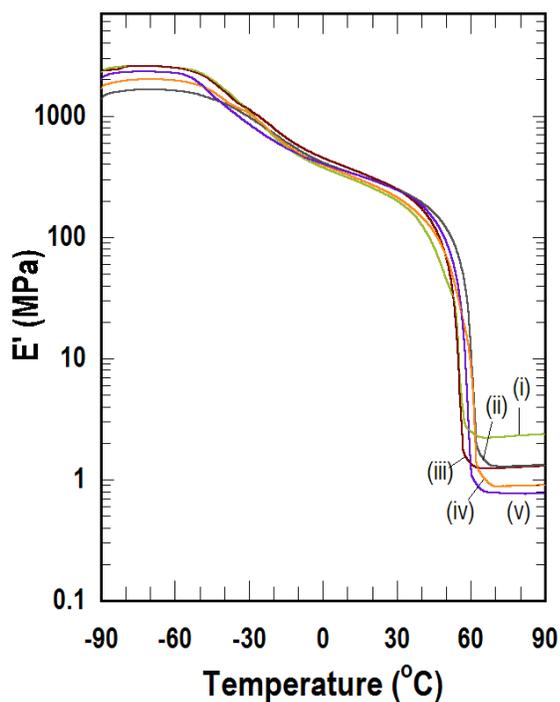


Figura 5.21. Módulo de tensión E' vs temperatura para las redes covalentes: i) PCL3K(T100-P0), ii) PCL3K(T97.5-P2.5), iii) PCL3K(T95-P5), iv) PCL3K(T90-P10), y v) PCL3K(T80-P20).

Tabla 5.1. Parámetros del análisis mecánico dinámico ($T_{g,PCL}$, $T_{m,POSS}$, y E') para las redes híbridas covalentes PCL3K([T100-x]-P[x]).

Nomenclatura	Fracción Gel %	$T_{g,PCL}$ (°C)	$T_{m,POSS}$ (°C)	E' (MPa) 80°C
PCL3K(T100-P0)	97.4	-39 ^a	40 ^b	2.3
PCL3K(T97.5-P2.5)	95.8	-47 ^a	47 ^b	1.3
PCL3K(T95-P5)	94.2	-45 ^a	47 ^b	1.3
PCL3K(T90-P10)	91.8	-47 ^a	49 ^b	0.89
PCL3K(T80-P20)	87.5	-45 ^a	48 ^b	0.77

La figura 5.24 despliega los valores de los módulos E' en el estado tipo hule a 80°C para las redes covalentes híbridas $\text{PCL3K}([\text{T}100\text{-x}]\text{-P}[\text{x}])$ en función de la concentración molar de POSS-tiol. La densidad promedio de entrecruzamiento ν de cada una de las redes covalentes fue calculada del módulo elastomérico en el estado tipo hule a 80°C . La teoría de elasticidad proporciona la relación del módulo elastomérico con la densidad promedio de entrecruzamiento $E' = 3\nu RT$, donde R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta, ν es la densidad promedio de entrecruzamiento y E' es el módulo en estado tipo hule.

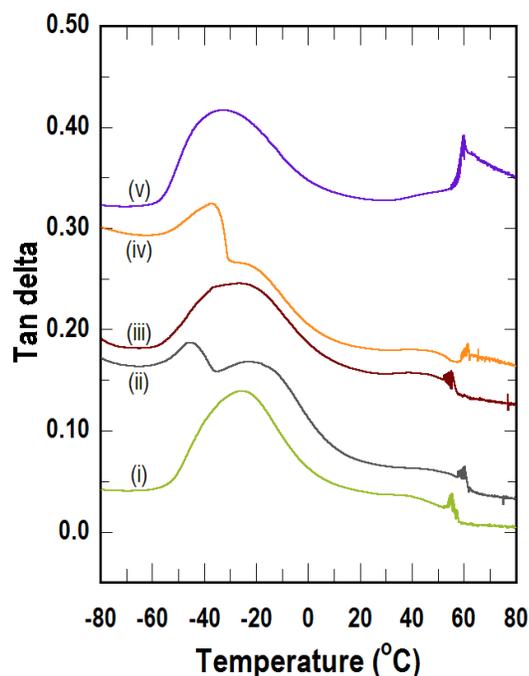


Figura 5.22. Curvas de tangente delta en función de la temperatura para las redes covalentes: i) $\text{PCL3K}(\text{T}100\text{-P}0)$, ii) $\text{PCL3K}(\text{T}97.5\text{-P}2.5)$, iii) $\text{PCL3K}(\text{T}95\text{-P}5)$, iv) $\text{PCL3K}(\text{T}90\text{-P}10)$, y v) $\text{PCL3K}(\text{T}80\text{-P}20)$.

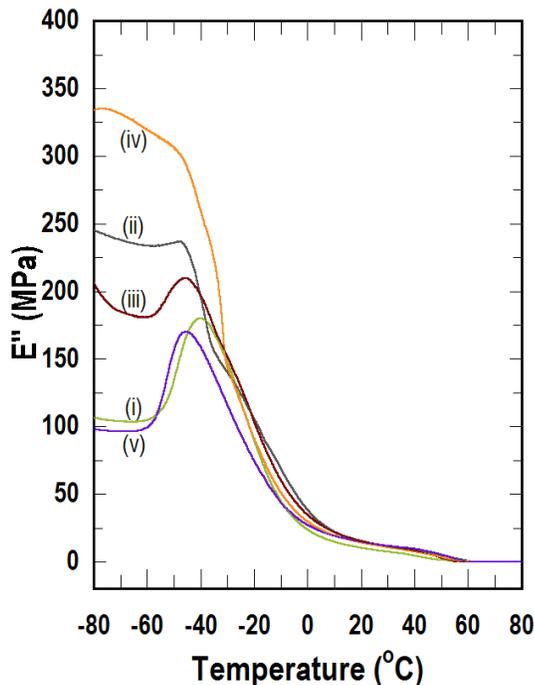


Figura 5.23. Curvas para el módulo E'' de las redes covalentes: i) PCL3K(T100-P0), ii) PCL3K(T97.5-P2.5), iii) PCL3K(T95-P5), iv) PCL3K(T90-P10), y v) PCL3K(T80-P20).

La disminución del módulo con el aumento de la concentración de las moléculas POSS-tiol está directamente relacionado con la disminución de la densidad de entrecruzamiento ν_e . Cuando disminuye la densidad de entrecruzamiento hay una mayor movilidad de las cadenas de PCL en la estructura de red covalente. El análisis mecánico dinámico demostró que el módulo elastomérico en la serie de redes covalentes disminuye debido a la disminución en densidad de entrecruzamiento.

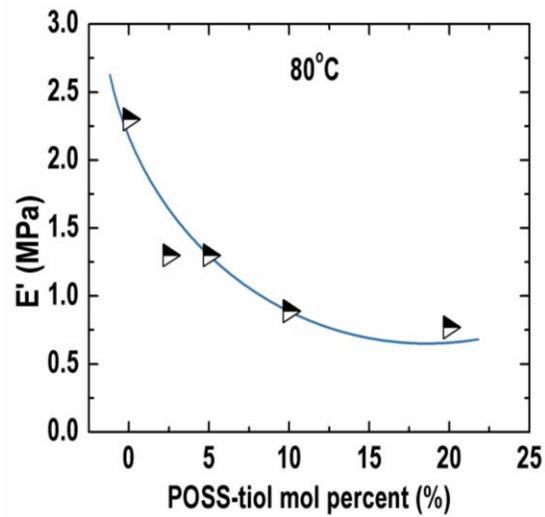


Figura 5.24. Módulo E' de las redes híbridas covalentes en el estado elástico a 80°C en función de concentración molar en porcentaje de POSS-tiol.

4.2.5. Propiedad de memoria de forma

La forma permanente para la serie de redes híbridas covalentes PCL3K(T100-P[100-x]) es establecida por la estructura de entrecruzamientos covalentes entre las cadenas poliméricas de PCL3K. La forma temporal para estas redes es lograda por la formación de fracciones cristalinas de cadenas de PCL3K. En base a estas características estructurales se determinó el protocolo de los ciclos de memoria de forma.

La obtención de la formas temporales es posible por la existencia de la fase cristalina de PCL3k ($T_m = 45^\circ\text{C}-50^\circ\text{C}$) en las estructuras de red híbrida covalente. El protocolo de los ciclos de una memoria de forma fue realizado mediante un analizador mecánico dinámico *TA Instruments Q800* para la muestra PCL3K(T90-P10). El nanomaterial fue cortado en geometría rectangular con dimensiones de 4.8 mm x 2.2 mm x 0.45 mm.

La muestra fue colocada, y tensionada por las mordazas superior e inferior del dispositivo en el analizador. Los ciclos de una memoria de forma para la red PCL3K(T90-P10) fueron diseñados y agrupados en un proceso termomecánico de cuatro pasos que empieza a una temperatura por arriba de la temperatura de fusión T_m (47°C) de la red PCL3K(T90-P10). Así el proceso se describe en (i) Deformación, (ii) Ajuste de la forma temporal, (iii) Remoción del esfuerzo aplicado y (iv) Recuperación de la forma permanente, mismos que a continuación se describen. (i) *Deformación*: Al haber llevado la tira del nanomaterial a un estado elástico a una temperatura mayor a la temperatura de fusión T_m se procede a deformarla aplicando una fuerza de 0.1 a 0.15 N/min y una temperatura

constante de 80°C. (ii) Ajuste de la forma temporal: la muestra es enfriada a una tasa de 2°C/min a una temperatura por debajo de la T_m a esfuerzo constante. (iii) Remoción del esfuerzo aplicado: El esfuerzo es removido a una tasa constante de 0.05 N/min y en este paso se observa la calidad del ajuste de la forma temporal. (iv) Recuperación de la forma permanente: Finalmente, la recuperación hacia la forma permanente inducida por calentamiento fue llevada a cabo aplicando una temperatura por arriba de la T_m de la red molecular a una rampa de 2°C/min.

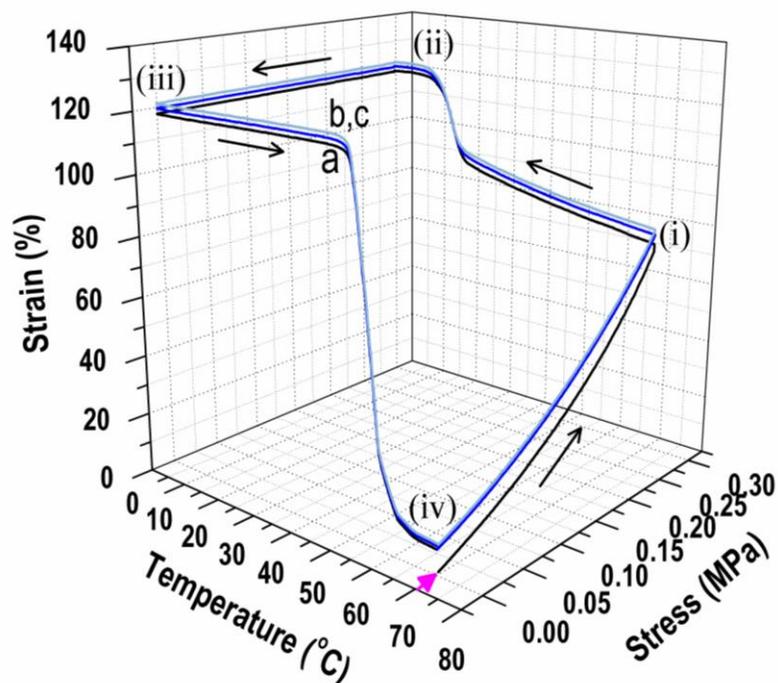


Figura 5.25. Ciclos de una memoria de forma para la red PCL3K(T90-P10). La flecha rosa indica el inicio del experimento. (i) El nanomaterial PCL3K(T90-P10) es deformado aplicando un esfuerzo a una temperatura de 70°C. (ii) se enfría manteniendo el esfuerzo aplicado, (iii) después se remueve el estrés resultando en una forma temporal y finalmente (iv) la recuperación de la forma original es obtenida calentando el nanomaterial a una temperatura mayor a T_m .

La proyección en dos dimensiones del ciclo de memoria de forma tridimensional son las curvas Temperatura vs Longitud que se muestran en la figura 5.26. Mediante estas curvas se determinan los parámetros de memoria de forma: ajuste de la forma temporal y recuperación de la forma permanente.

En estas curvas existen cinco etapas que claramente se observan en la curva 3D de los ciclos de memoria de forma (Figura 5.25). En el tipo de curva Temperatura vs Longitud se definen unos parámetros para la obtención del ajuste de la forma temporal y el de recuperación de la forma permanente. Estos parámetros son: L_i = es la longitud inicial, L_t = es la longitud temporal, L_u = es la longitud después de remover el esfuerzo, L_f = es la longitud final recuperada. Las expresiones para el cálculo del parámetro del ajuste de la forma temporal y recuperación de la forma permanente son las siguientes.

Ajuste de la forma temporal:

$$= \frac{L_u - L_i}{L_t - L_i} \times 100\%$$

Recuperación de la forma permanente:

$$= \frac{L_u - L_f}{L_t - L_i} \times 100\%$$

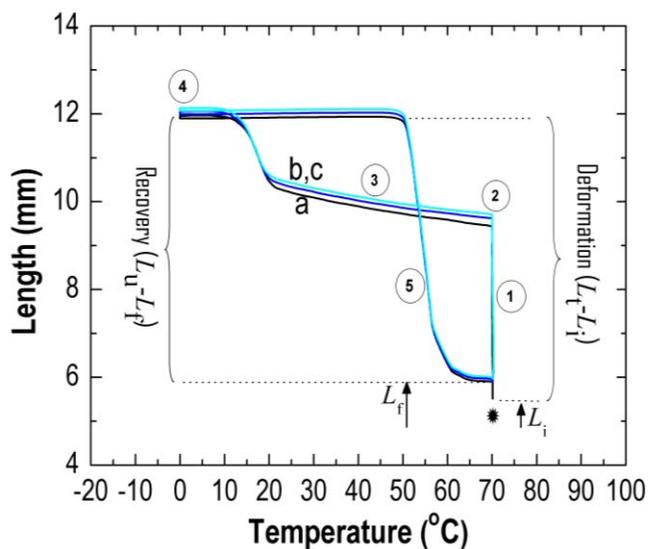


Figura 5.26. Curvas Temperatura vs Longitud obtenida de los ciclos de memoria de forma para la red molecular PCL3K(T90-P10).

Determinación de los parámetros de ajuste y recuperación de la forma permanente a partir de la curva Temperatura vs Longitud.

1er ciclo:

$$\text{Ajuste} = (L_u - L_i / L_t - L_i) \times 100 = ((11.87 \text{ mm} - 5.48 \text{ mm}) / 11.93 \text{ mm} - 5.48 \text{ mm}) \times 100 = \mathbf{99.1 \%}$$

$$\text{Recuperación} = (L_u - L_f / L_t - L_i) \times 100 = ((11.87 \text{ mm} - 5.88 \text{ mm}) / 11.93 \text{ mm} - 5.48 \text{ mm}) \times 100 = \mathbf{92 \%}$$

2do ciclo:

$$\text{Ajuste} = (L_u - L_i / L_t - L_i) \times 100 = ((12.04 \text{ mm} - 5.91 \text{ mm}) / 12.06 \text{ mm} - 5.91 \text{ mm}) \times 100 = \mathbf{99.7 \%}$$

$$\text{Recuperación} = (L_u - L_f / L_t - L_i) \times 100 = ((12.04 \text{ mm} - 5.95 \text{ mm}) / 12.06 \text{ mm} - 5.91 \text{ mm}) \times 100 = \mathbf{99 \%}$$

3er ciclo

$$\text{Ajuste} = (L_u - L_i / L_t - L_i) \times 100 = ((12.06 \text{ mm} - 5.98 \text{ mm}) / (12.09 \text{ mm} - 5.98 \text{ mm})) \times 100 = \mathbf{99.8 \%}$$

$$\text{Recuperación} = (L_u - L_f / L_t - L_i) \times 100 = ((12.06 \text{ mm} - 6.00 \text{ mm}) / (12.09 \text{ mm} - 5.98 \text{ mm})) \times 100 = \mathbf{100 \%}$$

5.3. Discusión

La formación de estructura de red entrecruzada covalentemente a partir de cadenas de PCL, nanobloques de POSS y moléculas tetratiol fue comprobada por medio de espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR) al identificar la banda de infrarrojo del enlace C-S-C ($1,041\text{ cm}^{-1}$). El enlace C-S-C se origina de la reacción química entre el doble enlace C=C ($1,655\text{ cm}^{-1}$) del grupo acrilato en PCL y los grupos orgánicos tiol (H-S-) de las moléculas entrecruzantes POSS tiol y tetratiol. Los otros grupos orgánicos en la estructura de las redes híbridas POSS-PCL fueron identificados (C-H, C=O, C-O, C-O-C, Si-O-Si, C-S-C) y asignados a las correspondientes estructuras de monómeros de policaprolactona y estructuras de POSS.

El análisis térmico por calorimetría detectó solamente una endoterma y una exoterma en cada red híbrida molecular. Esta fase se atribuye a la fase de policaprolactona y es respaldado por los resultados obtenidos por WAXS. La cristalinidad de la fase de PCL disminuyó ligeramente con el aumento del porcentaje en mol de POSS. Los valores de cristalinidad de la fase de PCL fueron 43%, 42%, 39%, y 35% para las redes híbridas conteniendo 2.5%, 5%, 10% y 20% en mol por ciento de POSS respectivamente.

El análisis por difracción simultánea de rayos x a ángulo grande y pequeño (WAXS/SAXS) reveló que POSS no forma fase cristalina en el corto (WAXS) y largo alcance (SAXS) en las estructuras de redes híbridas con porcentajes en mol de POSS desde 2.5% hasta 10%. De acuerdo a este resultado se propone la hipótesis de que la configuración colgante de POSS sobre cadenas de PCL con estructura

de red entrecruzada no es propicia para formar fase cristalina en este rango de concentraciones de POSS. Sin embargo, en la concentración de 20% en mol de POSS se detectó en la traza de WAXS una reflexión muy ancha y muy débil a un valor de $2\theta = 7.84^\circ$ que corresponde a la reflexión cristalina romboédrica de POSS. Pero esta concentración de 20% en mol de POSS no es suficiente para formar algún tipo de superestructura o periodo de longitud tal como lo mostró el análisis por SAXS. Por otra parte, las cadenas de PCL covalentemente entrecruzadas en la estructura de red híbrida mostrarán tanto fase cristalina ortorrómbica (corto alcance) como superestructura lamelar (largo alcance) para todas las concentraciones en mol por ciento de POSS. Las trazas de SAXS revelarán dos distancias interlamelares en cada red híbrida POSS-PCL. Sorprendentemente, la inspección de los patrones de difracción de SAXS mostró que la estructura lamelar de las cadenas de PCL experimentan orientación anisotrópica cuando la concentración en mol por ciento de POSS alcanza el 10% y 20 %. La orientación anisotrópica se observa claramente sobre las posiciones ecuatoriales en los patrones de difracción de SAXS.

Por otra parte, el análisis mecánico dinámico (DMA) de las redes híbridas covalentes mostró que sus módulos elastoméricos (2.3 MPa- 0.7 MPa) determinados a 80°C disminuyen en función de la concentración molar de POSS. Este resultado tiene una correlación directa con la densidad de entrecruzamiento ν_e de las redes híbridas covalentes cuyo módulo elastomérico decae con la disminución de la densidad de entrecruzamiento de las cadenas de PCL.

Las características superficiales de las redes POSS-PCL por microscopía de fuerza atómica (AFM) muestran una topografía micrométrica lineal orientada cuando la concentración de POSS es de 20% en mol. Este resultado es contrastante cuando la red no contiene nanobloques de POSS ya que la

topografía de la red entrecruzada formada únicamente por PCL exhibe una superficie granular con geometría esférica claramente definida.

En cuanto a la propiedad de memoria de forma, la red híbrida covalente sintetizada con 10% en mol de POSS, es decir la red PCL3k(T90-10), mostró excelentes parámetros de ajuste de forma y recuperación de la forma del 99.7% y 99% respectivamente.

Capítulo 6

Conclusiones generales

En la presente tesis de investigación se sintetizaron dos diferentes series de redes híbridas covalentes nanoestructuradas formadas por nanobloques híbridos de POSS-diol y POSS-tiol conectados covalentemente a cadenas de policaprolactona en sus respectivas estructuras de red con propiedad de memoria de forma.

Es aportado por primera vez al campo de los polímeros inteligentes la elucidación simultánea de celda unitaria y superestructura para los nanobloques POSS y cadenas de PCL en nanocompuestos poliméricos POSS-PCL con propiedad de memoria de forma.

La calidad de los parámetros de memoria de forma, como lo son el ajuste de la forma temporal macroscópica y la recuperación de la forma permanente macroscópica, fueron del 100% para el tipo de red molecular PCL3k(T90-P10); en esta configuración los nanobloques de POSS-tiol no presentan orden cristalino ni orden a largo alcance en la estructura de red híbrida covalente. Por otra parte, el tipo de red híbrida covalente POSS-PCL-net conteniendo POSS-diol alcanzo parámetros de ajuste de forma temporal macroscópica y forma permanente macroscópica alrededor de 90%, donde los nanobloques fueron capaces de mostrar orden cristalino con celda romboédrica y orden a largo alcance exhibiendo superestructura cúbica simple.

Se determina para las redes moleculares aquí estudiadas que la estrategia de conectar covalentemente a los nanobloques de POSS, sobre las cadenas de PCL, influye para inhibir o controlar la formación de la fase cristalina de nanobloques de POSS en una estructura covalente entrecruzada de PCL.

El modo de conexión covalente asimétrica de los nanobloques de POSS-diol bifuncionales sobre dos cadenas de PCL (asimétrica: PCL/POSS, 2/1) permite la formación de fase cristalina y superestructura lamelar para la fracción polimérica y tipo varilla para POSS. En cambio, el modo de conexión de tipo colgante para los nanobloques POSS tiol monofuncional sobre cadenas bifuncionales de PCL en una relación 1:1 (PCL/POSS, 1/1) obstaculiza o inhibe a los nanobloques de POSS-tiol para alcanzar orden cristalino y orden a largo alcance (superestructura).

La existencia de orden, tanto en la escala cristalina (celda unitaria) como en la escala nanométrica (superestructura) de los nanobloques de POSS-diol en la matriz polimérica entrecruzada de PCL, permite obtener una forma temporal estable a través de la fusión de la fase cristalina de estos nanobloques.

La obtención de una forma temporal por medio de una fase cristalina de naturaleza no polimérica como lo mostraron los nanobloques de POSS resulta ser una estrategia alterna para activar térmicamente a polímeros con propiedad de memoria de forma. En cambio, a pesar de que los nanobloques de POSS-tiol no forman estructura cristalina y superestructura en la estructura polimérica entrecruzada de PCL (redes PCL₃K(T[100-x]-P[x])), su contribución se valúa al promover

orientación anisotrópica sobre las lámelas de PCL en la estructura de red híbrida cuando la concentración en porcentaje de POSS-tiol es de 10% y 20%.

La forma permanente macroscópica con parámetros de recuperación del 100% y 90% para las redes híbridas covalentes que usan POSS-tiol y POSS diol respectivamente, es posible en ambas debido a la formación de enlaces covalentes de entrecruzamiento utilizando moléculas entrecruzantes tetratiol.

El comportamiento térmico analizado en ambos tipos de redes moleculares como sus transiciones de fusión y cristalización apoyaron el resultado de la existencia sólo de fase cristalina de naturaleza polimérica para las redes conteniendo nanobloques de POSS-tiol (PCL(T[100-x]-P[x])), y totalmente contrario a este resultado se demostró la existencia de fase cristalina para los nanobloques de POSS con sustituyente orgánico diol, es decir, para POSS diol y en esta red covalente no hubo formación de fase cristalina de origen polimérico.

En cuanto a propiedades mecánicas, el análisis dinámico mecánico demostró que los módulos elastoméricos (2.3 MPa- 0.7 MPa) determinados a 80°C en la serie de redes covalentes que contienen nanobloques POSS-tiol disminuyen en función de la concentración molar de estos nanobloques. Este resultado tiene una correlación directa con la densidad de entrecruzamiento ν de las redes híbridas covalentes, el módulo elastomérico decae con la disminución de la densidad de entrecruzamiento ν de las cadenas de PCL. Para el caso de las redes POSS-PCL-red conteniendo POSS-diol con módulos elastoméricos (0.9 MPa- 0.39 MPa) determinados a 70°C muestra la misma correlación con la densidad de entrecruzamiento que sus redes análogas que contienen POSS-tiol.

También de este análisis se observó que el movimiento de las cadenas moleculares en el estado vítreo es afectado ligeramente para el tipo de red conteniendo POSS-tiol ya que cuando los nanobloques se encuentran a una concentración de 2.5 a 20% en mol la temperatura de transición vítrea T_g disminuye ligeramente. Respecto al escenario de las redes con POSS diol también son disminuidas las transiciones vítreas respecto a la red covalente que no contiene nanobloques.

Las características superficiales o morfológicas de las redes con POSS-tiol, PCL3K(T[100-x]-P[x]), por microscopia de fuerza atómica confirman de manera directa lo descubierto por el análisis de SAXS sobre la peculiaridad de que los nanobloques de POSS proveen de orientación anisotrópica a las láminas de PCL dentro de la estructura de red híbrida covalente (PCL3K(T80-P20)). Por otra parte, el hallazgo por microscopía electrónica de barrido nos proporciona la información sobre la superficie suavizada cuando la red covalente con POSS-tiol es preparada con la concentración particular de 10%, (PCL3K(T90-P10)).

En el análisis superficial de las redes conteniendo POSS-diol (POSS-PCL red), el resultado por microscopia de fuerza atómica reveló una fuerte influencia de la densidad de entrecruzamiento sobre la topografía de las redes ya que los valores de rugosidad disminuyeron de 53 nm de la red con mayor densidad de entrecruzamiento a valor de rugosidad de 39 nm para la red con la más baja densidad de entrecruzamiento.

La identificación molecular de estructura de red covalente para ambos tipos de red híbrida covalente fue completamente establecida por la identificación del enlace C-S-C que es el tipo de enlace covalente que debiera formarse al reaccionar las cadenas de PCL (grupo acrilato) con las moléculas de tetratiol. Además también se comprobó que el doble enlace carbono-carbono del grupo acrilato

(CH₂=CH-CO-O-) localizado en la terminales de PCL y que es el enlace requerido para formar la estructura de red covalente desaparece en el espectro de infrarrojo obtenido para las redes híbridas covalentes, es decir, hay una doble confirmación para determinar que hay formación de estructura de red covalentemente entrecruzada.

La diferencia en funcionalidad reactiva y grupo orgánico entre POSS-tiol siendo monofuncional y POSS diol siendo bifuncional llevó a que los pasos de reacción fueran de uno solo para POSS tiol y de tres pasos para POSS diol. Debido a una ruta de síntesis más larga para los nanobloques de POSS-diol se planteó un escenario de análisis completo para los precursores e intermediarios camino a la formación de sus redes híbridas covalentes con la finalidad de determinar su influencia sobre las propiedades finales de las redes híbridas covalentes con propiedad de memoria de forma.

El estudio y análisis de los precursores e intermediarios para la formación de redes híbridas covalentes POSS-PCL-net conteniendo POSS diol proporcionó datos de orden cristalino (celda unitaria), superestructura (lamelar y tipo varilla), comportamiento térmico, e interacción inter-molecular e intramolecular (FTIR-ATR) previo a ser parte de una estructura tridimensional de red covalente híbrida entrecruzada.

El precursor inicial llamado POSS-PCL-diol de las redes híbridas covalentes POSS-PCL-net con contenido de POSS diol reveló la coexistencia de estructuras cristalinas para POSS diol (romboédrica) y para las cadenas de PCL (ortorrómbica), así como orden a largo alcance al mostrar estructura lamelar para las cadenas de PCL y estructura tipo varilla para los nanobloques POSS-diol. La modificación de los grupos alcohol (-OH) en el precursor POSS-PCL diol por grupos acrilato (CH₂=CH-CO-O-) para obtener el intermediario POSS-PCL-acrilato drásticamente disminuyó el

espesor de los cristales de POSS-diol al pasar su espesor de 218Å a 172Å en el acrilato. En cuanto a la escala nanométrica el intermediario POSS-PCL acrilato ya no muestra orden a largo alcance tipo varilla. El análisis de identificación molecular por ATR-FTIR mostró evidencia que el precursor POSS-PCL diol y el intermediario POSS-PCL acrilato tienen arreglos intermoleculares e intramoleculares distintos por puente de hidrógeno. Por tanto este resultado tiene correlación con las diferencias encontradas en cuanto a cristalinidad y orden a largo alcance entre ambos POSS-PCL diol y POSS-PCL acrilato.

Este escenario de análisis previo a la formación de redes híbridas covalentes con propiedad de memoria de forma aporta un estudio valioso para el futuro establecimiento de un mecanismo o mecanismos por el cual estos nanocompuestos inteligentes exhiben esta propiedad.

Perspectivas

- Elucidar in situ el arreglo estructural en el ciclo termomecánico de memoria de forma de las redes híbridas covalentes POSS-PCL por medio de experimentos de difracción de rayos X a ángulo grande y pequeño.
- Realizar experimentos de degradación sobre las redes híbridas covalentes POSS-PCL.
- Proponer dispositivos con aplicación en el campo de la cirugía mínimamente invasiva y en el campo de la oftalmología.

Referencias

1. A. Lendlein, S. Langer, Biodegradable, elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications, *Science*, 296, 1673 (2002).
2. Metcalfe A., Desfaits A-C, Salazkin I., Yahiab L., Sokolowskic W.M., Raymonda J. Cold hibernated elastic memory foams for endovascular interventions. *Biomaterials*;24:491–7 (2003).
3. Wache H.M., Tartakowska D.J., Hentrich A, Wagner M.H., Development of a polymer stent with shape memory effect as a drug delivery system. *J. Mater Sci: Mater Med*, 14:109–12 (2004).
4. Small W., Wilson T.S., Benett W.J., Loge J.M., Maitland D.J., Laser-activated shape memory polymer intravascular thrombectomy device. *Opt. Expr.* 13:8204–13 (2005).
5. Alteheld, A., Y. Feng., S. Kelch and A. Lendlein., Biodegradable, Amorphous copolyester-urethane networks having shape-memory properties, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 1188 (2005).
6. N.-y. Choi, S. Kelch, A. Lendlein., Synthesis, Shape-Memory Functionality and Hydrolytical Degradation Studies on Polymer Networks from Poly(rac-lactide)-b-poly(propylene oxide)-b-poly(rac-lactide) dimethacrylates, *Advanced Engineering Materials* 8, 439-445 (2006).
7. Knight, P.T., Lee, K.M., Chung, T.; Mather, P.T., PLGA-POSS End-Linked Networks with Tailored Degradation and Shape Memory Behavior. *Macromolecules*, 42, 6596-6605 (2009).
8. Knight P.T., Lee K.M., Qin H., Mather P.T., Biodegradable thermoplastic polyurethanes incorporating polyhedral oligosilsesquioxane. *Biomacromolecules*, 9:2458-67 (2008).
9. Baer G.M., Small W., Wilson T.S., Benett W.J., Matthews D.L., et al., Fabrication and in vitro deployment of a laser-activated shape memory polymer vascular stent. *Biomed. Eng. Online* 6:43 (2007).
10. Wache, H.M.T., D. J.; Hentrich, A.; Wagner, M. H. J. Development of a polymer stent, with shape memory effect as a drug delivery system. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 14 (2), 109-112.
11. Haddad T.S., Lichtenhan J.D., Hybrid Organic-Inorganic Thermoplastics: Styryl-Based Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Polymers, *Macromolecules* 29:7302 (1996).
12. Lee A., Lichtenhan J.D., Viscoelastic Responses of Polyhedral Oligosilsesquioxane Reinforced Epoxy Systems, *Macromolecules*, 31:4970 (1998).

13. Romo-Uribe A., Mather, P. T., Haddad, T. S., Lichtenhan, J. D., Viscoelastic characterization of hybrid PS/POSS copolymers, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 36, 1857-1872 (1998).
14. Gilman, J. W.; Schlitzer, D. S.; Lichtenhan, J. D. Low earth orbit resistant siloxane copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 60, 591-596 (1996).
15. Brunsvold, A. L., Minton, T. K., Gouzman, I., Grossman, E., Gonzalez, R., An investigation of the resistance of polyhedral oligomeric silsesquioxane polyimide to atomic-oxygen attack, *High Perform. Polym*, 16, 303-318 (2004).
16. Liu, Y. R.; Huang, Y. D.; Liu, L., Influences of MonoSilanolisobutyl-POSS on thermal stability of polymethylsiloxane, *J. Mater. Sci.*, 42, 5544-5550 (2007).
17. Liu, Y. R.; Huang, Y. D.; Liu, L. Thermal stability of POSS/methylsilicone nanocomposites, *Compos. Sci. Technol*, 67, 2864-2876 (2007).
18. Mather PT, Jeon HG, Romo-Uribe A, Haddad TS and Lichtenhan JD, *Macromolecules* 32:1194 (1999).
19. Wu, J.; Mather P.T., POSS Polymers: Physical Properties and Biomaterials, Applications, *Polymer Reviews*, 1558-3716, 49, 1, 25-63 (2009).
20. Bharadwaj, R. K.; Berry, R. J.; Farmer, B. L., Molecular dynamics simulation study of norbornene-POSS polymers, *Polymer*, 41, 7209-7221(2000).
21. D.W. van Krevelen, K. te Nijenhuis. "Properties of polymers: Their correlation with the chemical structure, their numerical estimation and prediction from additive group contributions", pag 792, 4th edition 2009., Elsevier.
22. Charles E. Carraher, Jr., *Giant Molecules, Essential Materials for Everyday Living and Problem Solving*. Pag. 96, 162, 253, 313-314. Second edition, 2003., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey
23. David I. Bower., *An Introduction to Polymer Physics*, Cambridge University Press, New York, 2002. pag 3.
24. L. Kreplak et al. Atomic Force Microscopy of Mammalian Urothelial Surface. *Journal of molecular biology*. Volume 374, Issue 2, 23 November 2007, Pages 365-373.
25. C. Goodyear, U.S. Patent 3, 633 (1844).
26. Flory, P. J. (1953) Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, NY: Cornell University Press.
27. Treloar, L. R. G. (1975) The Physics of Rubber Elasticity, Oxford: Clarendon Press.

-
28. Erman, B. and Mark, J. E. (1997) Structures and Properties of Rubberlike Networks, New York: Oxford University Press.
29. Graessley, W. W. (2003) Polymeric Liquids and Networks: Structure and Properties, New York: Garland Science.
30. D.W. van Krevelen and K. Te Nijenhuis, Properties of polymers: Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions. page 41, Elsevier, 4th edition 2009.
31. Wunderlich, B. *Macromolecular Physics, Crystal Nucleation, Growth, Annealing*; Academic Press: New York, 1976; Vol. 2, page 3.
32. Encyclopedia of polymer Science and technology, *Telechelic polymers*. Vol 12. pag 57.
33. T. H. Mourey, S. R. Turner, M. Rubinstein, J. M. J. Frechet, C. J. Hawker, and K. L. Wooley, Unique Behavior of Dendritic Macromolecules: Intrinsic Viscosity of Polyether Dendrimers. *Macromolecules*, 25, 2401 (1992).
34. Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J. Preparation of polymers with controlled molecular architecture. A new convergent approach to dendritic macromolecules. *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 7638.
35. Stepto, R. F. T. *Polymer Networks. Principles of Their Formation, Structure and Properties*; Blackie Academic & Professionals: London, 1998.
36. Joseph H. Koo, *Polymer nanocomposites. Processing, characterization and applications*, McGraw-Hill, Nanoscience and Technology series. 2006. page 1, 5.
37. Dieter Vollath, *Nanomaterials: an introduction to synthesis, properties and application*. Wiley-VCH, 2008. page 1.
38. Luis M. Liz-Marzán, & Prashant V. Kamat, *Nanoscale materials*, Springer, 2003. page 1.
39. M. Nanko, Definitions and Categories of Hybrid Materials, *Advances in Technology of Materials and Materials Processing*, 11[1], 1-8 (2009).
40. M. Joshi and B. S. Butola. Polymeric Nanocomposites-Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (POSS) as Hybrid Nanofiller, *Journal of Macromolecular Science C-Polymer Reviews*, 44 : 389-410 (2004).
41. Mohr, R., et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA 103, 3540 (2006).

42. Ahir SV, Terentjev EM. Photomechanical actuation in polymer–nanotube composites. *Nat. Mater.*, 4:491–5 (2005).
43. Vaia R. Nanocomposites: remote-controlled actuators. *Nat. Mater.*, 4:429–30 (2005).
44. Lendlein A, Jiang HY, Junger O, Langer R. Light-induced shape-memory polymers. *Nature*, 434(7035):879–82 (2005).
45. Jiang Hy, Kelch S, Lendlein A. Polymers move in response to light. *Adv. Mater.*, 18(11):1471–5 (2006).
46. Paik IH, Goo NS, Jung YC, Cho JW. Development and application of conducting shape memory polyurethane actuators. *Smart Mater Struct.*, 15(5):1476–82 (2006).
47. Koerner H, Price G, Pearce N, Alexander M, Vaia RA. Remotely actuated polymer nanocomposites-stress-recovery of carbon-nanotube-filled thermoplastic elastomers. *Nat Mater.*, 3(2):115–20 (2004).
48. Leng JS, Huang WM, Lan X, Liu YJ, Du SY. Significantly reducing electrical resistivity by forming conductive Ni chains in a polyurethane shape-memory polymer/carbon-black composite. *Appl Phys Lett*. 92:204101 (2008).
49. Buckley P.R. et al. Inductively heated shape memory polymer for the magnetic actuation of medical devices. *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, 53(10):2075–83 (2006).
50. Lv H.B., Leng J.S., Liu Y.J., Du S.Y., Shape memory polymer in response to solution. *Adv Eng Mater*, 10(6):592–5 (2008).
51. Huang WM, Yang B, An L, Li C, Chan YS. Water-driven programmable polyurethane shape memory polymer: demonstration and mechanism. *Appl. Phys. Lett*. 86:114105 (2008).
52. Lendlein A., Schmidt A.M., Schroeter M., Langer R., Shape-Memory Polymer Networks from Oligo(ϵ -caprolactone)Dimethacrylates, *J. of Polym. Sci.,: Part A: Polym. Chem.*, 43, 1369–1381 (2005).
53. Lendlein A, Kelch S. 2002. Shape-memory polymers. *Angew. Chem. Int. Ed*. 41:2034–57 (2002).
54. Liu C, Qin H, Mather PT. Review of progress in shape-memory polymers. *J.Mater. Chem.*, 17:1543–58 (2007).
55. Ratna D, Karger-Kocsis J. Recent advances in shape memory polymers and composites: a review. *J. Mater. Sci*. 43:254–69 (2008).
56. Rousseau IA. Challenges of shape memory polymers: a review of the progress toward overcoming SMP's limitations. *Polym. Eng. Sci*. 48:2075–89 (2008).

57. Liu Y, Lv H, Lan X, Leng J, Du S. Review of electro-active shape-memory polymer composite. *Compos Sci Technol.*, (2008).
58. Gunes IS, Jana SC. Shape memory polymers and their nanocomposites: a review of science and technology of new multifunctional materials, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 8:1616–37 (2008).
59. Mather, P.T., Luo, X. and Rousseau, I.A., Shape memory polymer research, *Annual Review of Materials Research*, 39, 445-471 (2009).
60. Kim BS, Lee SH, Furukawa F (2005) In: Fakirov S (ed) Handbook of condensation thermoplastic elastomers. Wiley- VCH, Weinheim, pp 521–566.
61. Lee, H.Y.; Jeong, H.M.; Lee, J.S.; Kim, B.K. Study on the shape memory polyamides. Synthesis and thermomechanical properties of polycaprolactone-polyamide block copolymer, *Polymer Journal* (Tokyo), 32 (1), 23-28.
62. Jeong, H.M.; Ahn, B.K.; Kim, B.K. Miscibility and shape memory effect of thermoplastic polyurethane blends with phenoxy resin. *European Polymer Journal*, 37 (11), 2245-2252.
63. B. S. Lee, B. C. Chun, Y. C. Chung, K. I. Sul, and J. W. Cho, *Macromolecules*, 34 (2001),6431.
64. T. Takahashi, N. Hayashi, and S. Hayashi, Structure and properties of shape-memory polyurethane block copolymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 60, 1061 (1996).
65. F. Li, Y. Chen, W. Zhu, X. Zhang and M. Xu, Shape memory effect of polyethylene/nylon 6 graft copolymers, *Polymer*, 39, 6929 (1981).
66. Liu C, Chun SB, Mather PT, Zheng L, Haley EH, Coughlin EB. Chemically Cross-Linked Polycyclooctene: Synthesis, Characterization, and Shape Memory Behavior. *Macromolecules* 2002;35:9868e74.
67. Neffe, A.T., Hanh, B.D., Steuer, S., and Lendlein, A., Polymer Networks Combining Controlled Drug Release, Biodegradation, and Shape Memory Capability, *Adv. Mater.* 2009, 21, 3394–3398
68. N.-y. Choi, S. Kelch, A. Lendlein., Synthesis, Shape-Memory Functionality and Hydrolytical Degradation Studies on Polymer Networks from Poly(rac-lactide)-b-poly(propylene oxide)-b-poly(rac-lactide) dimethacrylates, *Advanced Engineering Materials* 8 (2006) 439-445.
69. I. Bellin, S. Kelch, R. Langer, A. Lendlein, Polymeric triple-shape materials, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2006, 103, 18043.
70. T. Chung, A Romo-Urbe, and Patrick T. Mather, Two-Way Reversible Shape Memory in a Semicrystalline Network, *Macromolecules* 2008, 41, 184-192.

-
71. Lee, K. M.; Knight, P. T.; Chung, T.; Mather, P. T.; Polycaprolactone-POSS Chemical/Physical Double Networks. *Macromolecules* 2008, 41, 4730-4738.
72. Knight, P.T.; Lee, K.M.; Chung, T.; Mather, P.T.; PLGA-POSS End-Linked Networks with Tailored Degradation and Shape Memory Behavior. *Macromolecules* 2009, 42, 6596-6605.
73. Lendlein A., Kelch S., (2002) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 41:2034
74. Lendlein A., Schmidt A.M., Schroeter M., Langer R., (2005) *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.* 43:1369.
75. Alteheld A., Feng Y.K., Kelch S., Lendlein A., (2005) *Angew. Chem. Int.Ed.*, 44:1188.
76. Choi N.Y., Lendlein A., (2007) *Soft Matter*, 3:901.
77. Bellin I., Kelch S., Lendlein A., (2007) *J. Mater. Chem.* 17:2885.
78. Lendlein A., Jiang H.Y., Jünger O., Langer R., (2005) *Nature*, 434:879.
79. Choi N.Y., Kelch S., Lendlein A. (2006) *Adv. Eng. Mater.*, 8:439
80. Behl M, Ridder U., Feng Y., Kelch S., Lendlein A., (2009) *Soft Matter* 5:676.
81. Hornbogen E., (2006) *Adv. Eng. Mater.*, 8:101.
82. Hu J (2007) *Shape memory polymers and textiles*. Woodhead, Cambridge, England.
83. Everhart MC, Stahl J (2005) In: *50th international SAMPE symposium and exhibition*, 50:955.
84. Tobushi H, Hara H, Yamada E, Hayashi S (1996) *Smart. Mater Struct.*, 5:483.
85. Xie T, Xiao X (2008) *Chem. Mater.*, 20:2866.
86. Arzberger S.C., Munshi N.A., Lake M.S., Barrett R., Tupper M.L., Keller P.N., Francis W. Campbell D, Gall K., (2004) In: *National space missile and materials symposium*, Seattle, WA.
87. Lake M.S., Hazelton C.S., Murphey T.W., Murphy D., (2002) In: 43rd structures, structural dynamics, and materials conference, *American Institute of Aeronautics and Astronautics*, Reston, VA.
88. Campbell D., Lake M.S., Scherbarth M.R., Nelson E., Six R.W., (2005) In: 46th AIAA/ASME/ASCE/AHS/ASC structures, *structural dynamics and materials conference*, AIAA, Reston, VA.
89. Xin L., Yanju L., Haibao L., Xiaohua W., Jinsong L., Shanyi D., (2009) *Smart Mater Struct*: 024002.
90. Vaia R., Baur J., (2008) *Science* 319:420.

-
91. Kunzelman J., Chung T., Mather P.T., Weder C., (2008) *J. Mater. Chem.* 18:1082.
 92. Hu J., Ding X., Tao X., Yu J. (2002) *J. Dong Hua Univ. (Engl Edn)* 19:89.
 93. Mondal S., Hu J.L. (2006) *Indian J. Fibre Text Res.*, 31:66.
 94. Hu J (2007) *Shape memory polymers and textiles*. Woodhead, Cambridge, England
 95. Lendlein A., Langer R., (2002) *Science* 296:1673.
 96. El Feninat F., Laroche G., Fiset M., Mantovani D., (2002) *Adv. Eng. Mater.* 4:91.
 97. Metcalfe A., Desfaits A.C., Salazkin I., Yahia L., Sokolowski W.M., Raymond J., (2003) *Biomaterials*, 24:491.
 98. Sokolowski W., Metcalfe A., Hayashi S., Yahia L., Raymond J., (2007) *Biomed. Mater* 2:S23.
 99. Lendlein A., Kelch S., (2005) *Clin. Hemorheol. Microcirc.*, 32:105.
 100. Behl M., Lendlein A., (2007) *Mater. Today*, 10:20.
 101. Mohr R, Kratz K, Weigel T, Lucka-Gabor M, Moneke M, Lendlein A (2006) *Proc Natl. Acad. Sci. USA* 103:3540.
 102. Neffe A.T., Hanh B.D., Steuer S., Wischke C., Lendlein A., (2009) Active polymers. In: Lendlein A, Shastri VP, Gall K (eds) *Materials research society symposium proceedings*, 1190. Warrendale, PA, 1190-NN06-02.
 103. Wischke C., Neffe A.T., Steuer S., Lendlein A., (2009) Active polymers. In: Lendlein A, Shastri VP, Gall K (eds) *Materials research society symposium proceedings*, 1190. Warrendale, PA, 1190-NN11-34.
 104. Degennes P.G., (1974) *Phys. Lett.*, A A47:123.
 105. Degennes P.G., (1974) *Phys. Fluids*, 17:1645.
 106. Ikeda T., Mamiya J., Yu Y.L., (2007) *Angew. Chem. Int. Ed.* 46:506.
 107. Kim B.K., (2008) *Exp. Polym. Lett.* 2:614.
 108. Lendlein A., Kelch S., (2002) *Angew. Chem. Int. Ed.* 41:2034.

109. Jain R.A. (2000) *Biomaterials*, 21:2475.
110. Abayasinghe N.K., Perera K.P.U., Thomas C., (2004) *J Biomater. Sci. Polym. Ed.*, 15:595.
111. Lendlein A., Schmidt A.M., Schroeter M., Langer R., (2005) *J. Polym. Sci. A Chem.*, 43:1369.
112. Bertmer M., Alina B., Hofgess I.B., Kelch S., Lendlein A., (2005) *Macromol. Symp.* 230:110.
113. Ping P., Wang W., Chen X., Jing X., (2005) *Biomacromolecules*, 6:587.
114. Nagata M., Kitazima I., (2006) *Colloid. Polym. Sci.*, 284:380.
115. Nagata M., Sato Y., (2005) *J. Polym. Sci. A Chem.*, 43:2426.
116. Petrova P.S., Manolova N., Rashkov I., Li S., Vert M., (1998) *Polym. Int.* 45:419.
117. Cohn D., Stern T., Gonzalez F., Epstein J., (2002) *J. Biomed. Mater. Res.* 59:273.
118. Nagata, M. and Inaki, K. (2011). *Journal of Applied Polymer Science*, 120: 3556–3564.
119. Min C., Cui W., Bei J., Wang S., (2005) *Polym. Adv. Technol.*, 16:608.
120. Alteheld A, Feng Y, Kelch S, Lendlein A (2005) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44:1188.
121. Wang W., Ping P., Chen X., Jing X., (2006) *Eur. Polym. J.*, 42:1240.
122. Mather P.T., Jeon H.G., Uribe A.R., Haddad T.S., Lichtenhan J.D. (1999) *Macromolecules* 32:1194
123. Mondal S., Hu J.L. (2007) *J. Elast. Plast.*, 39:81.
124. Kim H., Lee T.J., Huh J.H., Lee D.J., (1999) *J. Appl. Polym. Sci.*, 73:345.
125. Gall K., Dunn M.L., Liu Y., Finch D., Lake M., Munshi N.A., (2002) *Acta Mater.*, 50: 5115.
126. Park Y.C., Lee J.K., Lee G.C., (2007) *Compos. Struct.*, 77:241.
127. Liang C., Rogers C.A., Malafeew E., (2000) *J. Intelligent. Mater. Syst. Struct.* 11:877.
128. Liu Y., Gall K., Dunn M.L. McCluskey P., (2004) *Mech. Mater.*, 36:929.
129. Ni Q.Q., Zhang C.S., Fu Y., Dai G., Kimura T., (2007) *Compos. Struct.*, 81:176.

130. Cho J.W., Kim J.W., Jung Y.C., Goo N.S., (2005) *Macromol. Rapid. Commun.*, 26:402.
131. Sahoo N.G., Jung Y.C., Goo N.S., Cho J.W. (2005) *Macromol. Mater. Eng.*, 290:1049.
132. Koerner H., Price G., Pearce N.A., Alexander M., Vaia R., (2004) *Nature Mater.*, 3:115.
133. Mohr R., Kartz K., Weigel T., Luka-Gabor M., Moneke M., Lendlein A., (2006) *PNAS* 103:3540.
134. Schmidt A.M., (2006) *Macromol. Rapid. Commun.*, 27:1168.
135. Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *J. Mater. Res.* 1993, 8 (5), 1185–1189.
136. LeBaron, P.C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T.J., Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Appl. Clay Sci.* 1999, 15 (1–2), 11–29.
137. Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O., Sorption of water in nylon 6-clay hybrid. *J. Appl. Polym. Sci.* 1993, 49 (7), 1259–1264.
138. Yano, K.; Usuki, A.; Okada, A. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films., *J. Polym. Sci., Part A: Polym Chem.* 1997, 35 (11), 2289–2294.
139. Gilman, J.W.; Kashiwagi, T.; Brown, J.E.T.; Lomakin, S.; Giannelis, E.P.; Manias, E. Flammability studies of polymer layered silicate nanocomposites. *International SAMPE Symposium and Exhibition*, (1998), 43, "Materials and Process Affordability-Keys to the Future, Book 1", 1053–1066.
140. Okada, A.; Usuki, A. The chemistry of polymer-clay hybrids. *Mater. Sci. Eng., C: Biomim. Mater., Sensors Syst.* 1995, C3 (2), 109–115.
141. Wang, Z.; Pinnavaia, T.J. Hybrid organic-inorganic nanocomposites: exfoliation of magadiite nanolayers in an elastomeric epoxy polymer. *Chem. Mater.* 1998, 10 (7), 1820–1826.
142. Schwab, J.J., Lichtenhan, J.D. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-based polymers, *Appl. Organomet. Chem.*, 1998, 12, 707–713.
143. Phillips, S.H., Haddad, T.S., Tomczak, S.J., Developments in nanoscience: polyhedral silsesquioxane (POSS)-polymers oligomeric, *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.*, 2004, 8, 21–29.
144. Joshi, M., Butola, B.S., Polymeric nanocomposites-Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) as hybrid nanofiller, *J. Macromol. Sci.-Polym. Rev.*, 2004, C44, 389-410.

145. Ruben Y. Kannan,, Henryk J. Salacinski,, Peter E. Butler, and, Alexander M. Seifalian., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocomposites: The Next Generation Material for Biomedical Application, *Accounts of Chemical Research*, 38 (11), 879-884 (2005).
146. Pielichowski,K., Njuguna, J., Janowski,B., Pielichowski, J., Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS)-containing nanohybrid polymers, *Advances In Polymer Science*, 2006, 201, 225-296.
147. J. Wu and P.T. Mather, POSS Polymers: Physical Properties and Biomaterials Applications, *Polymer Reviews* 49: 25-63 (2009).
148. Cordes D.B., Lickiss P.D., Rataboul F., Recent Developments in the Chemistry of Cubic Polyhedral Oligosilsesquioxanes, *Chemical Reviews*, 110 (4), 2081-2173 (2010).
149. Guizhi Li, Lichang Wang, Hanli Ni and Charles U. Pittman, Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers: A Review, *J. of Inor. And Org. Polym.* 11, 123-154 (2001).
150. Loy, D. A. In *Hybrid Materials: Synthesis Characterization and Applications*; KICKELBICK, G., Ed.; Wiley: Weinheim, Germany, 2007; páginas 225-254.
151. Herman F. Mark, Jacqueline I. Kroschwitz, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Wiley, New York, 2005 (thermal analysis of polymers, página 11).
152. Joseph D. Menczel, R. Bruce Prime, *Thermal Analysis of Polymers, Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 2009. ISBN: 0471769177.
153. Herman F. Mark, Jacqueline I. Kroschwitz, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Wiley, New York, 2005 (dynamic mechanical analysis, vol. 9, página 563).
154. Kevin P. Menard, *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*, CRC Press 2008, ISBN 1420053124, 9781420053128.
155. E. Baer, A. Hiltner and H. D. Kieth, *Science*, 235, 1015–1022 (1987).
156. N. S. Murthy and D. T. Grubb, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 40, 691–705 (2002).
157. L. E. Alexander, Wiley-Interscience, NY, pp. 582 (1969).
158. N. S. Murthy, *Advances in X-ray Analysis*, Plenum Press, New York, 39, 505–514. (1997).
159. N. S. Murthy and J. Barton, R, in *Industrial Applications of X-ray Diffraction*; F. H. Chung and D. K. Smith, Eds.; Marcel Dekker, New York, 2000.
160. D. R. Buchanan and R. L. Miller, *J. Appl. Phys.*, 37, 4003–4012. (1966).

-
161. N. S. Murthy, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 24, 549–561 (1986).
162. N. S. Murthy and H. Minor, *Polym. Commun.*, 32, 297–300 (1991).
163. N. S. Murthy, R. G. Bray, S. T. Correale and R. A. F. Moore, *Polymer*, 36, 3863–3873 (1995).
164. A. Guinier, Freeman: San Francisco, p. 124 (1963).
165. O. Glatter and O. Kratky, Academic Press New York, (1982).
166. N. S. Murthy; D. R. Salem, Ed.; Hanser, Munich, 2000.
167. H. Brumberger. *Proceedings of the NATO Advanced Study Institute*, Como, Italy, May 12–22, 1993.
168. P. Cebe, B. S. Hsiao and D. J. Lohse, *ACS symposium Series*, Boston, 1999.
169. N. Sanjeeva Murthy, *The Rigaku Journal*, vol 21. No 1, 2004, 15-24.
170. J. Rieger, T. *Polymer Testing* 20 (2001), pp. 199–204.
171. B. Chu and B. S. Hsiao, *Chem. Rev.*, 101, 1727-1761 (2001).
172. N. Striebeck, *X-Ray Scattering of Soft Matter*, ISBN 978-3-540-69855, (2007).
173. Lee, K. M.; Knight, P. T.; Chung, T.; Mather, P. T.; Polycaprolactone-POSS Chemical/Physical Double Networks. *Macromolecules* 2008, 41, 4730-4738.
174. G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies*, third ed. John Wiley and Sons, 2004.
175. James E. Mark, *Physical properties of polymers handbook*, second ed. Springer, 2007.
176. David B. Cordes, Paul D. Lickiss, and Franck Rataboul, Recent Developments in the Chemistry of Cubic Polyhedral Oligosilsesquioxanes, *Chem. Rev.*, 2010, 110 (4), 2081-2173.
177. PT Mather, H. G. Jeon, A. Romo-Uribe, T. S. Haddad, J. D. Lichtenhan, Mechanical Relaxation and Microstructure of Poly(norbornyl-POSS) copolymers, *Macromolecules* 32, 1194-1203 (1999).
178. Lei Zheng,, Alan J. Waddon,, Richard J. Farris, and, E. Bryan Coughlin, X-ray Characterizations of Polyethylene Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Copolymers, *Macromolecules* 2002 35 (6), 2375-2379.
179. A. J. Waddon,, L. Zheng,, R. J. Farris, and, E. Bryan Coughlin, Nanostructured Polyethylene-POSS Copolymers: Control of Crystallization and Aggregation, *Nano Letters* 2002 2 (10), 1149-1155.

180. Miao, Jianjun; Cui, Li; Lau, Henry P.; Mather, Patrick T.; Zhu, Lei. Self-Assembly and Chain-Folding Hybrid Coil-Coil-Cube Triblock Oligomers of Polyethylene-b-Poly(ethylene oxide)-b-Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane. *Macromolecules*, 40(15), 5460-5470 (2007).
181. Maiti, P.; Batt, C. A.; Giannelis, E. P. New biodegradable polyhydroxybutyrate/ layered silicate nanocomposites. *Biomacromolecules* 2007, 8, 3393–3400.
182. Lichtenhan, J. D.; Otonari, Y. A.; Carr, M. J. Linear Hybrid Polymer Building Blocks: Methacrylate-Functionalized Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Monomers and Polymers. *Macromolecules* 1995, 28, 8435–8437.
183. Liu, L.; Qi, Z.; Zhu, X. Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process . *J. Appl. Polym. Sci.* 1999, 71, 1133-1138.
184. Hong, B.; Thoms, T. P. S.; Murfee, H. J.; Lebrun, M. J. Highly Branched Dendritic Macromolecules with Core Polyhedral Silsesquioxane Functionalities. *Inorg. Chem.* 1997, 36, 6146-6147.
185. Wunderlich, B. *Macromolecular Physics, Crystal Nucleation, Growth, Annealing*; Academic Press: New York, 1976; Vol. 2, p 168.
186. An, J. H.; Kim, H. S.; Chung, D. J.; Lee, D. S.; Kim, S. J. *Mater. Sci.* 2001, 36, 715-22.
187. Takizawa K.; Tang C.; Hawker C. J. Molecularly defined caprolactone oligomers and polymers: synthesis and characterization. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130, 1718-1726.
188. Polymer Data Handbook; Oxford University Press, Inc: Oxford, U.K., 1999. 0195107896, 9780195107890.
189. Huarng, J. C.; Min, K.; White, J. L. Phase equilibrium in the binary and ternary blend system: Polycaprolactone-polyvinyl chloride-styrene acrylonitrile copolymer. *Polym. Eng. Sci.* 1988, 28, 1590-1599.
190. Nishio, Y.; Manley, R. J. Blends of cellulose with nylon 6 and poly(ϵ -caprolactone) prepared by a solution-coagulation method. *Polym. Eng. Sci.* 1990, 30,71-82.
191. Nojima, S.; Hashizume, K.; Rohadi, A.; Sasaki, S. Crystallization of ϵ -caprolactone blocks within a crosslinked microdomain structure of poly(ϵ -caprolactone)-block-polybutadiene, *Polymer* 1997, 38, 2711-2718.
192. Y. Chatani, Y. Okita, H. Tadokoro and Y. Yamashita,. Structural Studies of Polyesters. III. Crystal Structure of Poly- ϵ -caprolactone. *Polym. J.*, 1970, 1, 555-562.

193. Bittinger, H., and Marchesault H., Crystal structure of poly- ϵ -caprolactone, *Acta Cryst.* (1970). B26, 1923.
194. Hu, H; Dorset, D.L. *Macromolecules* 1990, 23, 4604-7.
195. N. Kasai and M. Kakudo, *X-ray diffraction by Macromolecules*, Springer series in chemical physics, New York, 2005; p 422.
196. Chu B., and Hsiao B., Small Angle X-ray Scattering of Polymers. *Chem Rev.* 101, 1727(2001).
197. Putnam, C.D., Hammel, M., Hura, G.L. & Tainer, J.A. X-ray solution scattering (SAXS) combined with crystallography and computation: defining accurate macromolecular structures, conformations and assemblies in solution. *Q. Rev. Biophys.* 40, 191-285 (2007).
198. Le Fevere de Ten Hove, C.; Penelle, J.; Ivanov, D. A.; Jonas, A. M. Encoding crystal microstructure and chain folding in the chemical structure of synthetic polymers. *Nature Mater.* 2004, 3, 33-37.
199. Xiong-Feng T., Xiao-Jin W., Xue-Mei Z., Nan X., Wei W., Gerhard W., and Zhong-Hua W. Tickening Process and Kinetics of Lamellar Crystals of a Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide). *Macromolecules* 2007, 40, 4386-4388.
200. Jun-Ting X., Yu-Jin Z., and Zhi-Qiang F. A time-resolved SAXS study on the crystalline morphology of long-term stored isotactic polypropylene. *J. Appl. Cryst.* (2004). 37, 295-299.
201. Glatter, O., Evaluation of Small-Angle Scattering Data from Lamellar and Cylindrical Particles by the Indirect Transformation Method. *J. Appl. Cryst.* (1980) 13, 577 584.
202. Jeong, J-C., Lee, J., Cho, K. Effects of crystalline microstructure on drug release behavior of poly(ϵ -caprolactone) microspheres. *J. Control. Release* 92 (2003) 249-258
203. He, C.; Sun, J.; Ma, J.; Chen, X.; Jing, X. Composition Dependence of the Crystallization Behavior and Morphology of the Poly(ethylene oxide)-poly(ϵ -caprolactone) Diblock Copolymer. *Biomacromolecules* 2006, 7, 3482-3489.
204. Hura, G.L., Menon, A.L., Hammel, M., Rambo, R.P., Poole II, F.L., Tsutakawa, S.E., Jenney Jr, F.E., Classen, S., Frankel, K.A., Hopkins, R.C., Yang, S-j., Scott, J.W., Dillard, B.D., Adams, M.W.W., and Tainer, J.A. Robust, high-throughput solution structural analyses by small angle X-ray scattering (SAXS). *Nat. Meth.* 6, 606-612 (2009).
205. Timothy D. Lord, Hobbs, J.K., Terry, A.E., Kwick, Å., and Hanna S., Variation of Lattice Parameters with Fold State in the Ultralong n-Alkanes. *Macromolecules* 2010, 43, 3365-3375.

206. Glatter, O., A new method for the evaluation of small angle X-ray scattering data. *J. Appl. Cryst.* (1977) 10, 415-421.
207. Berrill, S.A., Heatley, F., Collett, J.H., Attwood, D., Booth, C., Fairclough, J.P.A., Ryan, A.J., Viras, K., Dutton, A.J., and Blundell, R.S. Chain folding in poly(ϵ -caprolactone) studied by small-angle X-ray scattering and Raman spectroscopy. A strategy for blending in the crystalline state. *J. Mater. Chem.*, 1999, 9, 1059-1063.
208. Mykhaylik, O. O.; Ryan, A. J.; Tzokova, N.; Williams, N. The application of distance distribution functions to structural analysis of core-shell particles. *J. Appl. Cryst.* 2007, 40, 506-511.
209. B.S. Kim, Patrick T. Mather, *Macromolecules* 2006 39 (26), 9253-9260.

Artículos y memorias en revistas

- En revistas con arbitraje internacional:

Alvarado-Tenorio, Bonifacio; Romo-Uribe, Angel; Mather, P.T. "Microstructure and Phase Behavior of POSS/PCL Shape Memory Nanocomposites", *Macromolecules*. Aceptado para su publicación **ma-2011-005662**, (Mayo 2011).

Huitron-Rattinger, Estefania; **Alvarado-Tenorio, Bonifacio**; Romo-Uribe, Angel; "Nylon 6 Reinforced with Acrylic Polymer Nanoparticles. Thermal Properties and Nano Structure". (2011) *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 1. DOI: 10.1557/opl.2011.480.

Romo Uribe, A., **Alvarado Tenorio, B.**, Romero Guzman , Ma. E. "A small-angle light scattering instrument to study soft condensed matter", *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 2010, 30(1):190-200.

Romo-Uribe A., **Alvarado-Tenorio, B.** Romero-Guzman, M.E., Rejon L. and Saldivar-Guerrero, R. "Dynamic mechanical analysis of thermotropic copolyester-short glass fiber composites". *Polymers for Advanced Technologies*. Vol. 20,10, (2009), 759-767.

Romero-Guzmán M.E., Flores O., Flores A, Romo-Uribe A., **Alvarado-Tenorio B.**, Campillo B. "Cold-drawn induced microstructure in PVC-bentonite nanocomposites", Published Online: 1 Nov 2009, *Polymer for Advanced Technologies*, 2009.

- En memorias de congresos:

Bonifacio Alvarado-Tenorio; Angel Romo Uribe, and Patrick T. Mather, "Crystalline and nanoscale structure in shape memory hybrid nanocomposites determined by simultaneous WAXS-SAXS análisis". **Oral presentation**, 2010 Materials Research Congress Fall Meeting, SYMPOSIUM HH; Polymer-based Smart Materials-Process, Properties and Application. December 2th, 2010. November 29th, 2010.

Estefania Huitron-Rattinger, **Bonifacio Alvarado-Tenorio**, Angel Romo Uribe, "Nylon 6 reinforced with acrylic polymer nanoparticles. Thermal properties and nano structure". **Poster presentation II3.19**, 2010 Materials Research Congress Fall Meeting, SYMPOSIUM II : Polymer-Based Nanocomposites.

A. Romo-Uribe, **B. Alvarado-Tenorio**, PT Mather, Nano and Microstructure in Shape Memory Hybrid Nanocomposites, Towards a Structure-Property Correlation, 2010 Materials Research Congress Cancun MEXICO.

Alvarado Tenorio B., Romo Uribe A., and Mather P.T. “*Thermally activated hybrid polymer nanocomposites: Synthesis and Microstructure*”. International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMAT (2009).

Alvarado Tenorio B., Flores O, Sánchez Cadena L. E., Romo-Uribe A, Campillo B. “*Recycled High-Density Polyethylene-Tetrapack Composites. Tensile Deformation and Fracture Behavior*”. International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMAT 2009. November 22th-26th, 2009. Huatulco Oaxaca, Mexico.

Alvarado-Tenorio B., Miller S., Chung T., Romero-Guzmán M. E., Romo-Uribe A., and Mather PT. “*Microstructure in Shape-memory Chemical-Physical Co-networks*”. Mexican-American Conference on Advanced in Polymer Science (MACROMEX 2008), December 7-10, Los Cabos Baja California. Proceedings MACROMEX 2008.

Dominguez-Díaz, M., **Alvarado-Tenorio, B.**, Romero- Guzman, ME., and Romo-Uribe, A. “*Microscopic Orientation in Uniaxially Stretched Polymers as Studied by Small-angle Light Scattering*”. Mexican-American Conference on Advanced in Polymer Science (MACROMEX 2008), December 7-10, Los Cabos Baja California. *Proceedings MACROMEX 2008*.

Rodriguez E.D., Taekwoong Chung., Xiaofan Luo., Mather P. T., **Alvarado Tenorio B.**, Romo-Uribe A., Miller S. “*Miscible Blends of Linear and Crosslinked Polymers for Shape Memory-Assisted Self-Healing (SMASH)*”. Brazilian Materials Research Society, VIIth Meeting,” Guarujá, BRAZIL, September 30, 2008.