



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

FABRICACIÓN DE MICROPATRONES
ORGÁNICOS DE POLÍMEROS CONDUCTORES
POR MEDIO DE LITOGRAFÍA SUAVE

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

OSCAR LEAL OLVERA

MÉXICO, D.F.

2013





Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 ASIGNADO

Presidente: Dra. María Reyna Gómez Gómez

Secretario: Dra. María del Pilar Carreón Castro

Vocal: M. en C. Eduardo Guillermo Ramón Marambio Dennett

1er. suplente: M. Agustín Palma de la Cruz

2do. suplente: M. en C. Ma. Guadalupe Lemus Barajas

Lugar donde se realizó la tesis:

Laboratorio de Química de Radiaciones, Instituto de Ciencias Nucleares, UNAM.

Laboratorio de Óptica Láser, Facultad de Ciencias, UNAM.

TUTOR DE TESIS:
DRA. MARÍA DEL PILAR CARREÓN CASTRO

ASESOR TÉCNICO
DR. MATHIEU HAUTEFEUILLE

SUSTENTANTE
OSCAR LEAL OLVERA

CONGRESOS

“XXI International Materials Research Congress. Póster *Utilization of Nanomaterial Additives to enhance poly-dimethylsiloxane surface treatment*. Cancún, Quintana Roo, México, Agosto 2012.

ÍNDICE GENERAL

CAPÍTULO 1.INTRODUCCIÓN	12
1. Introducción	12
1.1 Justificación	13
1.2 Hipótesis	14
1.3 Objetivos	14
1.4 Alcances	15
1.5 Acotamiento del proyecto	15
CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES	17
2.1 Materiales	17
2.1.1 Polímeros orgánicos conductores	17
2.1.1.1 POLIPIRROL	19
2.1.1.2 POLIANILINA	20
2.1.2 PDMS. Polímero elástico inerte	20
2.2 Técnicas actuales	22
2.2.1 Fotolitografía	23
2.2.2 Litografía suave	24
2.2.3 Descarga Corona	25
2.2.4 Nanopartículas de interés	26
2.3 Métodos de caracterización de polímeros	27
2.3.1 FTIR-ATR	27
2.3.1.1. Determinación de contaminantes atmosféricos	30
2.3.1.2. Espectrometría de reflectancia atenuada total	31
2.3.1.3. Principios	31
2.3.2 Ángulo de contacto	33
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	35
3.1 Equipos y materiales	35
3.2 Reactivos	38
3.3 Películas delgadas	40
3.3.1. Preparación de películas. Etapa 1	40
3.3.2. Preparación de películas. Etapa 2	41
3.4 Capilares	42
3.5 Descarga Corona	46
3.6 Irradiación UV	47
3.7 Efecto en el cambio de superficie con diferentes nanopartículas	50
CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS	54

4.1 Películas delgadas	54
4.1.1 Envejecimiento	57
4.1.2 Efecto de la luz sobre las películas	59
4.2 Capilares	60
4.2.1 Microscopía Óptica	62
4.3 Descarga Corona	66
4.3.1 FTIR-ATR	67
4.3.2 Ángulo de contacto	73
4.4 Irradiación UV	79
4.4.1 FTIR-ATR	80
4.4.2 Ángulo de contacto	82
4.5 Efecto en el cambio de superficie con diferentes nanopartículas	83
4.5.1 FTIR-ATR	84
4.5.2 Ángulo de contacto	90
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES	92
5.1 Resumen	92
5.2 Optimización	95
5.3 Conclusiones	96
CAPÍTULO 6. REFERENCIAS	98

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.1.1. Estructuras química de algunos polímeros conductores

Figura 2.1.1.1.1. Estructura química del Polipirrol.

Figura 2.1.1.2.1. Estructura química de la Polianilina.

Figura 2.1.2.1. Estructura química del PDMS.

Figura 2.2.1.1. Esquema general del proceso de fotolitografía

Figura 2.2.3.1. Estructura del PDMS

Figura 2.3.1.3.1. ATR

Figura 2.3.2.1. Medición de ángulo de contacto

Figura 2.3.3.1. Formación de la imagen con una lente simple

Figura 2.3.3.2. Figura de un microscopio compuesto

Figura 3.1.1. Espectrométero PerkinElmer

Figura 3.1.2. Espectro lámpara UV Longfilter Spectroline

Figura 3.1.3. Lámpara UV Longfilter Spectroline

Figura 3.1.4. Balanza Santorius Basic

Figura 3.2.1. Kit "Sylgard 184"

Figura 3.2.2. Nanopartículas utilizadas. Ag, Co-C, NTC (multipared), NTC (pared sencilla).

Figura 3.5.1. Descarga Corona direccionada (referencia).

Figura 4.1.1. Gráfica de volumen depositado en función de la resistencia medida

Figura 4.1.2. Película de PANI. Izq. Película de frente. Der. Película de costado.

Figura 4.1.3. Película de Polipirrol-Poliestireno.

Figura 4.1.1.1. Diagrama de puntos de muestreo para la resistencia (por triplicado).

Figura 4.1.1.2. Medición de la resistencia en función del tiempo

Figura 4.2.1. Shrinky dink antes de calentamiento.

Figura 4.2.2. Shrinky dinks. Vista frontal y lateral. Tamaño de grabado micrométrico.

Figura 4.2.3. Shrinky dinks tamaño de grabado milimétrico.

Figura 4.2.1.1. Comparación de llenado de canales

-
- Figura 4.2.1.2.** Problemas de llenado en (A) y (B) pozos y (C) y (D) capilares
- Figura 4.3.1.** Descarga Corona sobre una superficie por medio de una bobina Tesla
- Figura 4.3.1.1.** PDMS sin descarga Corona
- Figura 4.3.1.2.** Descarga Corona 10min
- Figura 4.3.1.3.** Descarga Corona 15min
- Figura 4.3.1.4.** Descarga Corona a diferentes tiempos de irradiación aplicada sobre la superficie de PDMS virgen
- Figura 4.3.1.5.** Relajación después de haber realizado una descarga de 10min. PDMS puro
- Figura 4.3.1.6.** Seguimiento de banda de OH (3394 nm) en función del tiempo de exposición (hasta 10min) y relajación (hasta 35.75min) con FTIR-ATR. PDMS puro
- Figura 4.3.1.7.** Modelado del tiempo de relajación para la irradiación UV de PDMS puro
- Figura 4.3.2.1.** Evolución del ángulo de contacto en función del tiempo para muestras sometidas a una descarga de 10min midiendo el tiempo de relajación
- Figura 4.3.2.2.** PDMS virgen
- Figura 4.3.2.3.** PDMS con nanopartículas de Co-C (A) inmediatamente después de la descarga Corona, (B) 1h30 después de la descarga
- Figura 4.3.2.4.** Ángulo de contacto para membranas de PDMS con nanopartículas
- Figura 4.3.2.5.** Modelado de tiempo de relajación para membranas con nanopartículas
-
- Figura 4.4.1.** Irradiación UV
- Figura 4.4.2.** Membrana de PDMS
- Figura 4.4.1.1.** PDMS sin irradiar
- Figura 4.4.1.2.** PDMS irradiado 30min
- Figura 4.4.1.3.** PDMS irradiado 2h
- Figura 4.4.1.4.** Vidrio irradiado 4h26min
- Figura 4.4.2.1.** PDMS sin irradiar
- Figura 4.4.2.2.** PDMS irradiado
-
- Figura 4.5.1.** Irradiación a membranas de PDMS con nanopartículas.
- Figura 4.5.2.** Membranas de PDMS. De izq. a der. NTC, Ag y Co-C. Vista frontal y lateral.

Figura 4.5.1.1. PDMS con NPCo-C diferentes tiempos de irradiación con luz UV. Membranas de concentración 2.5mg Co-C/2g de PDMS. (A) sin irradiar, (B) 4h26min,(C) 5h y (D) 12h

Figura 4.5.1.2. PDMS con NPC-Co irradiado con luz UV, concentración 2 mg/2g de PDMS (A) 20 min, (B) 1h

Figura 4.5.1.3. PDMS con NPC-Co irradiado 1h con luz UV, concentración 2 mg/2g de PDMS y a diferentes tiempos de relajación (A) 20min, (B) 40min, (C) 60min, (D) 80min y (E) 90min

Figura 4.5.1.4. Compuesto “intermediario” en la irradiación UV

Figura 4.5.2.1. PDMS sin irradiar

Figura4.5.2.2. PDMS irradiado

Figura 4.5.2.3. PDMS con Ag

Figura 4.5.2.4. PDMS con Au

Figura 4.5.2.5. PDMS con NTC

Figura 4.5.2.6. PDMS con NPC

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2.3.1.1. Principales aplicaciones de la espectrometría en el infrarrojo

Tabla 2.3.1.2. Frecuencias de grupo para grupos orgánicos funcionales

Tabla 2.3.1.1.3. Un ejemplo de IR de contaminantes del aire

Tabla 3.7.1. Concentraciones utilizadas

Tabla 4.1.1. Volúmenes de muestreo para películas de PANI

RESUMEN

La tecnología de los transistores, y microcircuitos ha evolucionado de una manera impresionante desde su primera aparición, en 1947, hasta hoy día. Esta evolución se refleja en la búsqueda de materiales más eficaces para el control de la conductividad eléctrica, menos costosos y sobre todo una importante disminución del tamaño, ya que esto tiene una implicación en el campo de aplicación de los dispositivos, llevados en estos momentos a escalas micrométricas y empleados básicamente en toda la tecnología de punta, en la mayoría de los campos de investigación.

Lo que pretende el proyecto es estudiar la posibilidad de utilizar técnicas de litografía suave con el fin de desarrollar micropatrones por medio de la manipulación de diversos compuestos orgánicos todo esto para el desarrollo de microelectrodos orgánicos en el orden de escala micrométrica, visualizado hacia aplicaciones en el campo de sensores biológicos en un comienzo.

En un principio se visualizó formar las bases de cuatro técnicas para la fabricación de los micropatrones, en las cuales se desarrollarían los principios de funcionamiento y metodología, sin embargo, los resultados obtenidos marcaron la pauta para profundizar en aspectos no contemplados para las técnicas de irradiación con luz UV y descarga Corona; tal y como la optimización de cambios superficiales gracias a nanotubos de carbón, entre las principales nanopartículas utilizadas en el presente trabajo.

Tal y como se menciona, los cambios superficiales realizados mediante descarga Corona e irradiación UV, tomaron roles importantes, ya que vienen a formar parte de técnicas ya utilizadas, pero innovando y optimizando sus efectos mediante la utilización de diversas nanopartículas; estos cambios nos permitieron realizar diferenciaciones de áreas hidrofílicas e hidrofóbicas en las membranas de interés. Las diferenciaciones de zonas mediante su hidrofobicidad por ende, permitirán deposiciones por adhesión de diversos materiales poliméricos empleados para la conducción y así, tener un micropatrón orgánico conductor bien caracterizado.

En base a las técnicas propuestas se utilizarán los compuestos aptos a las condiciones y exigencias que la misma requiere para la fabricación de micropatrones; además realizando optimizaciones para mejorar la metodología propuesta, con el fin de tener resultados óptimos. Una parte esencial de la fabricación de los micropatrones orgánicos es la caracterización, tanto de los compuestos a utilizar como de las propiedades químicas del micropatrón fabricado, por lo que además de proponer una técnica de fabricación, se propone un método de identificación para contar con un soporte fisicoquímico que respalde los efectos deseados en las membranas y micropatrones, según sea el caso.

CAPÍTULO 1.INTRODUCCIÓN

1. Introducción

El desarrollo de micropatrones ha permitido un gran avance en la tecnología de microcircuitos y microtransistores, ya que hoy las ciencias, tanto aplicadas como teóricas, tienen un marco común, partir de grandes generalidades para profundizar en aspectos mínimos en tamaño pero de una importancia vital.

Los polímeros orgánicos han tomado una gran importancia en las ciencias, no solo por su complejidad de fabricación, sino además porque en la actualidad tenemos compuestos orgánicos conductores, lo que aún los hace más interesantes. La importancia de utilizar compuestos orgánicos conductores radica en el amplio campo de utilización, ya que va desde un microcircuito utilizado en electrónica hasta su uso en el campo de la biología, en la forma de sensores acondicionados para dar respuesta a diversos microorganismos o procesos que se realizan en nuestro cuerpo.

Esta importante variedad en cuanto a la aplicación de los polímeros orgánicos, se ha logrado gracias a nuevos materiales que asemejan el comportamiento de materiales conductores utilizados en la industria, tal como circuitos en cobre, algunos más en oro o aluminio, entre los principales(2).

Puntualmente para el equipo de trabajo, la importancia del proyecto radica en la parte de caracterización e implementación química de películas de polímeros orgánicos conductores, ya que en este momento se fabrican canales con polímeros elásticos mediante grabado láser, con el fin de desarrollar sistemas microelectromecánicos (MEMS), además de películas delgadas con diversos polímeros orgánicos.

1.1 Justificación

La microcircuitería es una tecnología relativamente nueva, en la que hay importantes desarrollos día a día, desarrollos que nos permiten una diversidad de uso prácticamente sin límite; sin embargo, esta tecnología tiene un costo elevado, ya que las condiciones necesarias son muy particulares, como presiones reducidas y/o vacío, atmósferas modificadas en cuanto a su composición, reactivos de alto grado de pureza y dimensiones micrométricas, además de que los equipos para realizar algunos de los procesos son de difícil acceso, tal como evaporadoras de materiales para deposiciones en superficies, electropolimerizaciones, polimerizaciones in-situ, por citar algunos.

He aquí la importancia del proyecto a desarrollar ya que, por medio de este proyecto se pretende sentar las bases para técnicas alternativas, eficientes, sencillas, de bajo costo y sobre todo modulares. Ya que si bien ya se fabrican los micropatrones en todo el planeta, es difícil hacer uso de esta tecnología cuando se requiere un uso modular para un proceso de características particulares, ya sea el tamaño del circuito, el tipo de sustrato, el material, el espesor y anchura. Por lo que esta implementación, en un principio local (para el equipo de trabajo) nos permite unificar lo que se ha realizado hasta este momento, no sólo con el laboratorio de óptica láser, sino con el laboratorio de Nanopelículas del Instituto de Ciencias Nucleares, el laboratorio de nano Bio-Óptica del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, con quienes se trabaja en conjunto en diversas áreas.

Uno de los principales objetivos es permitir la realización de depósitos superficiales de polímeros conductores con micropatrones de manera más directa que por métodos de depósito/grabado selectivo. Eso deberá permitir fabricar microcircuitos utilizables para circuitos, sensores y biosensores con materiales adecuadamente elegidos. En paralelo a este proyecto, se caracterizaron efectivamente aquellos materiales para probar su eficiencia como material electrónico y de censado y para edificar las bases de una biocompatibilidad de nuestros dispositivos con material biológico. Es decir, se busca un uso en la biología sensorial y aplicada; lograr las

bases para sensores biológicos que nos permitan hacer diagnósticos rápidos y certeros de algún padecimiento que tenga el paciente, por lo que los micropatrones deben contar con la compatibilidad biológica además de dar pulsos o señales eléctricas de respuesta a la detección del sensor.

1.2 Hipótesis

Presentar técnicas de depósito de patrones localizados puntualizadas en cuanto a la realización, para que según la necesidad, se emplee la técnica más conveniente y sobre todo eficiente. Esto refiere a promover las bases de implementación a cada una de las técnicas, basándonos en el grado de complejidad de la técnica, la eficiencia, el grado de confiabilidad, así como la calidad necesaria; esto se realizará por medio de la comparación de los resultados obtenidos de las técnicas realizadas. Las técnicas previstas en un inicio corresponden a lo siguiente, cambios químicos de superficie, microimpresión por contacto, deposición específica por monocapa y capilaridad en canales.

Caracterizar y profundizar en la metodología de litografía suave, adecuada a las herramientas y necesidades del equipo de laboratorio con el que contamos, para desarrollar y caracterizar los patrones obtenidos principalmente en fabricación.

1.3 Objetivos

Desarrollar patrones funcionales, en un principio, conductores, para implementarlos en microsensores de polímeros conductores y diversos sistemas compatibles biológicamente.

Generar diferenciación de zonas por métodos químicos que ya en sí, son un micropatrón, para un posterior depósito químico que nos asegure la conductividad que buscamos, o en su defecto, adecuación al componente final del micropatrón.

Determinar la técnica óptima de deposición para los polímeros orgánicos conductores, además de proponer una modificación de la técnica, con el fin de mejorar la calidad de las deposiciones.

1.4 Alcances

Los alcances del presente trabajo son a una aplicación inmediata para el equipo de trabajo en el campo de microelectrónica orgánica y de biosensores, ya que los proyectos actuales demandan el conocimiento de una técnica repetible y precisa de fabricación, además de conocer el comportamiento químico de las muestras utilizadas y fabricadas en el laboratorio, es decir, asegurar el correcto funcionamiento de los dispositivos en los cuales se empleará.

1.5 Acotamiento del proyecto

Fue necesario acotar el proyecto, ya que en un inicio se presentaba como un proyecto muy amplio, además de que se contempló como un desarrollo de cuatro técnicas para el mismo fin. Sin embargo, cada uno de los procedimientos realizados tuvo un comportamiento diferente al esperado, como la complejidad del llenado de canales para capilares, el equipo necesario para la cuantificación de la fuerza para la microimpresión, los reactivos coloidales en tamaño de partícula de 20 micrómetros y 50 micrómetros a utilizar para el autoensamblaje por monocapa.

No sólo la falta de reactivos nos impidieron el desarrollo de las técnicas, sino también el tiempo de caracterización para las técnicas de diferenciación de regiones y capilaridad, ya que si bien no se obtuvo el comportamiento esperado inicialmente, se obtuvieron resultados benéficos para cada una de las técnicas antes mencionadas.

Tal es el caso de la potencialización del cambio superficial de zonas hidrofílicas e hidrofóbicas de las muestras, mediante nanopartículas; en la que las caracterizaciones realizadas y el tiempo de tratamiento para diversas muestras

fueron realizadas minuciosamente; estas pruebas sólo se realizaron con el polímero puro como en un inicio se contempló, sino que se realizaron las caracterizaciones para polímero con diversas nanopartículas, tales y como nanopolvo de plata, nanopolvo de carbón, nanotubos de carbón multipared, nanotubos de carbón de pared sencilla y nanopartículas de carbón y cobalto.

Todas estas razones en conjunto nos dieron la pauta para profundizar en las técnicas que nos proporcionaron tanto resultados esperados como inesperados, pero en ambos casos favorables para el trabajo que se realizó. Además de que se decidió realizar una técnica física para cambio de superficie la cual no se había contemplado pero que resultó importante para la diferenciación directa de zonas hidrofílicas e hidrofóbicas.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

2.1 Materiales

Durante la última década, el desarrollo de compuestos orgánicos con propiedades no convencionales ha sido espectacular. Como consecuencia, la comunidad científica ha otorgado una de las máximas distinciones, el Premio Nobel de Química, a varios de los científicos responsables del descubrimiento de estos materiales. En particular, el descubrimiento de la conductividad eléctrica en los polímeros orgánicos, que fue distinguidos con el Nobel del año 2000, y el descubrimiento de los nuevos alótropos del elemento carbono, los denominados fullerenos y nanotubos de carbono, distinguidos con el Nobel del año 1996, son dos hitos que han revolucionado en los últimos años el panorama de los nuevos materiales y, por consiguiente, el de sus aplicaciones prácticas, algunas de las cuales son ya realidades.

Este tipo de polímeros suponen una interesante alternativa a los metales como materiales conductores de la electricidad. Los compuestos poliméricos, por su carácter ligero, flexible y moldeable son materiales ideales. Sin embargo, los plásticos son polímeros que, en condiciones normales, actúan como aislantes de la electricidad. Por consiguiente, para que los electrones se muevan a través de un polímero, es preciso alterar su naturaleza electrónica.

2.1.1 Polímeros orgánicos conductores

El descubrimiento de los polímeros orgánicos conductores tuvo su inicio con las síntesis de polianilina (PANI) y poliacetileno (PA), realizadas en 1862 por Letheby (referencia) y 1958 por Natta (referencia), respectivamente. Posteriormente, en los años 70, Shirakawa, MacDiarmid y Heeger (referencia) observaron la formación de una película plateada y flexible de PA, la que cuando se trataba con halógenos producía un material con una conductividad eléctrica de $\approx 10^3$ S/m. Se observó que PA incorporaba I_3^- en su estructura, y por analogía con el proceso de dopado (la

incorporación de contraiones) en los semiconductores inorgánicos, se dijo que el PA estaba dopado.

Con estos trabajos se abrió un nuevo camino de investigación, en el límite entre la química y la física de materiales condensados(1,2), con una creciente en las investigaciones de otros polímeros conjugados más estables como el polipirrol, la polianilina, el politiofeno, entre otros.

Los polímeros conductores se clasifican por su conductividad, polímeros intrínsecamente conductores y extrínsecamente conductores.

Los polímeros intrínsecamente conductores son aquellos polímeros que poseen propiedades eléctricas y ópticas de un metal, mientras que retienen sus propiedades mecánicas y su procesabilidad (1). Algunos ejemplos de este tipo de polímero son poliacetileno, polipirrol, politiofeno y polianilina.

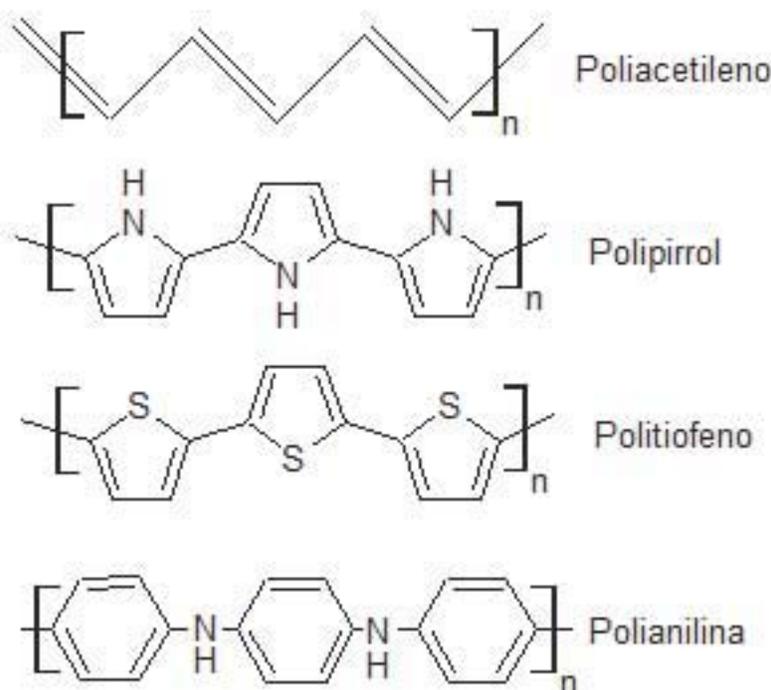


Figura 2.1.1.1. Estructuras química de algunos polímeros conductores

Mientras que los polímeros extrínsecamente conductores son aquellos que deben su conductividad a la inclusión de materiales conductores, por ejemplo, metales, grafito o complejos de transferencia de carga en la matriz polimérica (2).

2.1.1.1 POLIPIRROL

De entre los polímeros conjugados que se han fabricado, el polipirrol (PPy) presenta numerosas características atractivas: alta conductividad eléctrica en su estado dopado (mayor a 500 S/cm, según las condiciones de síntesis) (3), alta capacitancia específica (100 Fg^{-1} o superior), buena estabilidad química y térmica, amigable con el ambiente (4), puede emplearse en medios con pH neutro, sus películas son estables y compatibles con diversos sustratos (5), es fácilmente polimerizable dado que posee un potencial de oxidación menor que el de otros monómeros heterocíclicos (0.8 V) (6).

En las últimas décadas, los polímeros orgánicos conductores con buena conductividad eléctrica y una amplia pseudo-capacitancia, como el PPy, adquirieron gran interés como materiales de electrodo en supercapacitores, ya que proveen un alto poder. Sin embargo, son inestables mecánicamente y su comportamiento conductor se alterna con un estado aislante a través de los ciclos de carga-descarga (7), esto es debido a que a potenciales positivos, el polipirrol sufre sobreoxidación, lo que puede derivar en una pérdida irreversible de la conductividad y desdopado (5).

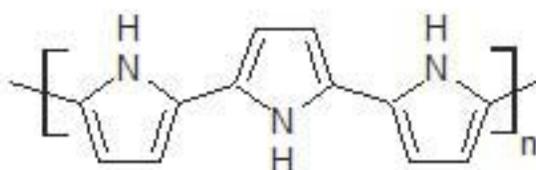


Figura 2.1.1.1.1. Estructura química del Polipirrol.

2.1.1.2 POLIANILINA

La anilina es el monómero utilizado para la obtención de la polianilina (PANI) a través del proceso de polimerización. Dentro de la familia de los polímeros orgánicos conductores y semiconductores, la polianilina es uno de los materiales de mayor interés debido a la facilidad de su síntesis, bajo costo, estabilidad química, alta conductividad, facilidad de interconversión entre los estados dopado y desdopado, interesante comportamiento redox con cambios de color dependiendo del estado de oxidación del polímero (8). Aunque presenta inconvenientes tales como su baja solubilidad en los disolventes más comúnmente usados en la industria e inestabilidad a altas temperaturas, la utilización de polielectrolitos como agentes dopantes ha permitido la preparación de polímeros de anilina más solubles (9,10).

La polianilina (PANI) es un candidato prometedor para el desarrollo de los electrodos para celdas de combustible y dispositivos electrónicos (11). Los cambios en las propiedades fisicoquímicas que hay en respuesta a diversos estímulos como los cambios de color y conformación de los múltiples estados de oxidación hacen también que el material sea prometedor para aplicaciones tales como sensores. Otros usos están basados en la combinación de las propiedades eléctricas de los semiconductores típicos con polímeros conductores y los dispositivos electrocrómicos. (10,12).

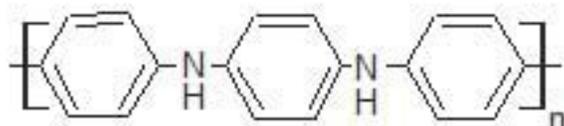


Figura 2.1.1.2.1. Estructura química de la Polianilina.

2.1.2 PDMS. Polímero elástico inerte

El polidimetilsiloxano ha tenido un gran auge en esta última década, este polímero ha sido de un gran interés ya que presenta propiedades fisicoquímicas que

benefician la litografía suave, tal y como la facilidad para reproducir patrones a nivel micrométrico en diversas superficies.

La fabricación de membranas de materiales poliméricos es relativamente fácil, y su uso comercial produce una reducción en el tiempo y complejidad en la elaboración de prototipos, además de su alta transparencia, eficiencia, clases ideales para su empleo en el área de la tecnología óptica de la microfluídica y de la biotecnología.

El proceso de fabricación de membranas a partir de este polímero puede ser variado, algunos de ellos involucran litografía suave, otros emplean centrifuga (spin coating); con esto se puede variar la concentración de los componentes (prepolímero y agente curador) para la obtención de la mezcla, así como emplear diferentes tiempos y temperaturas de cura; por lo que dada una combinación específica de estos parámetros en el proceso de fabricación, se pueden producir membranas con propiedades específicas y diferentes entre sí.

El PDMS es cada vez más empleado en aplicaciones ópticas, para la fabricación de micropatrones para producir lentes dobles, debido a sus excelentes propiedades, a su bajo costo, fácil manejo y nula toxicidad.

Como se comentó anteriormente, el PDMS es el polímero más ampliamente usado debido a su alta cristalinidad, nula toxicidad, alta viscosidad en estado líquido, no es flamable además de que es inerte en el sistema empleado. Comercialmente provisto en dos componentes, una base de monómero y el agente de curado; el monómero corresponde al grupo siloxano terminado con catalizador de platino y el agente de curado corresponderá al hidruro.

El proveedor recomienda mezclar los componentes en una proporción de 10 a 1, base/agente de curado, para una mezcla con propiedades mecánicas térmicas eficientes pero se puede variar de acuerdo a las necesidades requeridas. en este proyecto corresponde al modelo Sylgard 184 provisto por Dow Corning. El peso

molecular numeral promedio es de 207.4 g/mol, una densidad de 0.982 g/mL y posee una viscosidad de 5 000 cSt.

Entre las características de este polímero se encuentra que es un aislante eléctrico (con resistividad de $1.2 \cdot 10^{14}$ ohm/cm), además de que posee una conductividad térmica muy baja (0.2 W/(m*K)). El PDMS es un polímero impermeable al agua; permeable a gases y disolventes orgánicos no polares. Reactivamente es inerte, sin embargo, puede ser oxidado por exposición a un plasma de $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$.

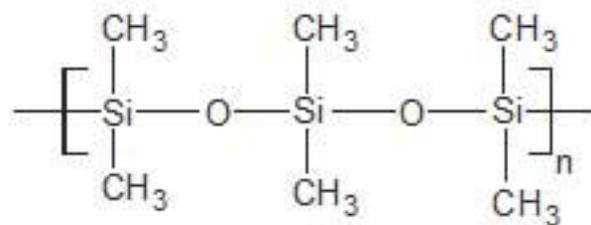


Figura 2.1.2.1. Estructura química del PDMS.

2.2 Técnicas actuales

Contamos con un importante número de técnicas que nos permite trabajar con los diferentes polímeros utilizados, se tienen la litografía suave, la fotolitografía, la litografía láser, entre algunas. Estas técnicas son realmente eficientes y precisas, sin embargo, requieren de materiales y reactivos muy específicos para el desarrollo de cada una de estas técnicas, además de un equipo especial para la implementación y desarrollo de la técnica; lo que se refleja en los altos costos de producción, por lo que sólo se fabrican en serie, lo que permite amortizar dicho costo.

Si bien las técnicas actuales son muy eficientes, el objetivo de este proyecto es encontrar una alternativa fiable y práctica para reducir el número de pasos, la cual nos permita fabricar dispositivos modulares a un bajo costo, sin dejar de lado la calidad del producto.

2.2.1 Fotolitografía

La fotolitografía es una técnica empleada para la realización de réplicas a partir de sustratos que se verán modificados mediante la adición de resinas fotosensibles en regiones específicas, con el fin de formar un patrón de escala conocida sobre el sustrato, mediante la resina y la aplicación de luz UV.

La fotolitografía puede servir de etapa preliminar en litografía suave, en este caso,, consiste en realizar moldes con relieve específico a partir de los cuales se pretende realizar réplicas flexibles con una resolución igual a la del molde. Inicial (el PDMS permite replicar con hasta un nanómetro de precisión). En el equipo de trabajo la resolución actual es de 50 micrómetros y se está trabajando en máscaras fabricadas por láser. Con los moldes planos, aplicamos una resina fotosensible, este material es expuesto a una luz UV de entre estos dos componentes es necesario utilizar una mascarilla, la cual permita o no, en regiones específicas, el paso de la luz UV. En los espacios en los que puede incidir la luz UV, es donde actúa la resina fotosensible; ya que con la luz UV, esta resina se endurece y no puede ser removida con facilidad a pesar de utilizar solventes orgánicos.

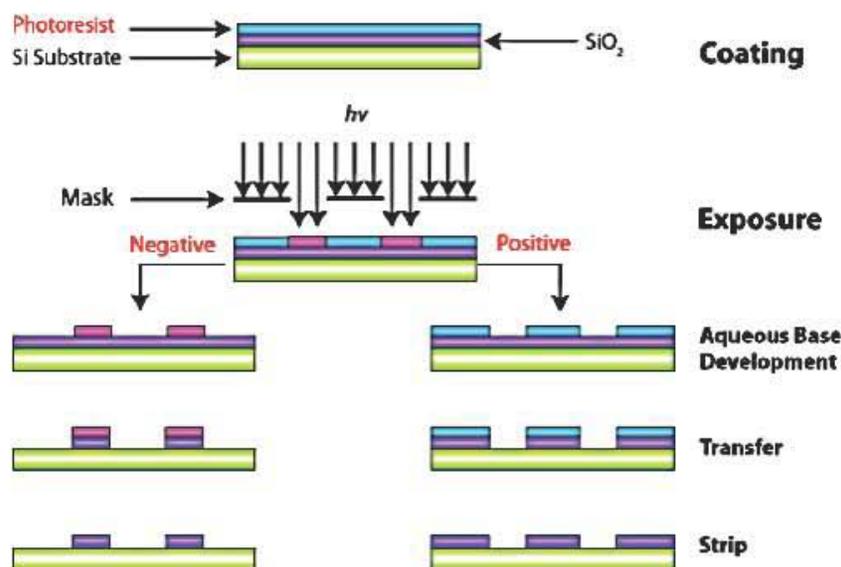


Figura 2.2.1.1. Esquema general del proceso de fotolitografía (13)

Al término de exposición con la luz UV tenemos dos zonas diferenciadas una en la que la luz incidió a través de las zonas transparentes de la mascarilla y otra en las que la luz no incidió. Para limpiar el molde de la resina que no fue revelada, es decir expuesta y solidificada, utilizamos solventes orgánicos los cuales nos ayuden a quitar esta resina. De esta manera la resina que fue revelada y que permanece en nuestro molde nos ayudará a tener un patrón con relieve, los cuales buscamos plasmar en una réplica flexible.

A partir de este molde con relieves, realizamos la réplica por medio de un segundo polímero que sea flexible y se adecue a las características que buscamos obtener, ya sea para su durabilidad, resistencia y/o uso.

2.2.2 Litografía suave

La litografía suave es uno de los pilares para el desarrollo de este trabajo, con el cual se hace un moldeo/réplica para la obtención de moldes suaves a base de PDMS, con el fin de realizar los micropatrones con polímeros orgánicos conductores (13,27).

La litografía suave tiene como base el desarrollo de moldes con relieves, siendo estos relieves los patrones micrométricos a fabricar. Primeramente se tiene la necesidad de hacer estos moldes rígidos, los cuales son con polímeros del tipo poliestireno 6 sensibles al calor de la forma siguiente: sobre el poliestireno 6 se realiza una impresión de un patrón de características definidas en forma y dimensión con impresora comercial. Esta figura con resolución limitada a 50 micrómetros, se somete a calentamiento a 160°C durante 5 minutos para lograr una reducción del patrón, para tener un molde rígido con un patrón impreso a escala menor. Es de suma importancia mencionar que después de haber calentado por primera vez estos materiales y haber logrado la reducción de dimensiones, podemos someter el molde a un número amplio de ciclos de temperatura, es decir, podemos utilizar el molde para diversos procesos de replicación que necesitan temperaturas de hasta 100°C sin afectar las características de este (28).

La segunda etapa, consiste en la replicación de este molde rígido, el cual se hará por medio de un polímero que sea flexible, con el fin de tener un mejor control y manipulabilidad del mismo, por lo que el polímero idóneo es el PDMS. Con el kit Sylgard realizamos una mezcla polimérica de proporción 10:1 en cuanto a la relación del monómero:agente de curado o agente curador. De esta manera realizamos un depósito por casting de la mezcla polimérica la cual se someterá a calentamiento a condiciones controladas de temperatura y tiempo (2 horas a 90°C), lo que favorecerá la rapidez de polimerización de la mezcla. Además de lograr una completa polimerización, podemos garantizar el curado de la réplica en PDMS. Es de esta manera como obtenemos la réplica a partir de un molde de poliestireno 6. Comercialmente podemos encontrar estos moldes para reducción por medio de calor, con el nombre comercial de “shrinky dinks”.

2.2.3 Descarga Corona

La descarga Corona corresponde a un tratamiento de superficie gracias a una irradiación con una descarga eléctrica en la superficie de una muestra de PDMS. El proceso consiste en provocar una corriente eléctrica sobre una superficie a condiciones normales, ionizando el aire que está en los alrededores del lugar donde se produce la descarga. La reacción que se da permite la generación de ozono, es decir convertimos el oxígeno presente en el ambiente en ozono, lo que permitirá oxidar el material cercanamente a la superficie. La reacción es de tal magnitud que permite oxidar hasta los aislantes. Si nos concentramos en el tipo de polímero que tenemos, PDMS, hay una oxidación de la superficie de PDMS, específicamente, hay una reacción de oxidación en el grupo metilo presente en la red polimérica del PDMS, lo que nos lleva a la hidrolización del polímero en cuestión, es decir, pasamos de un grupo funcional metilo a un grupo hidroxilo.

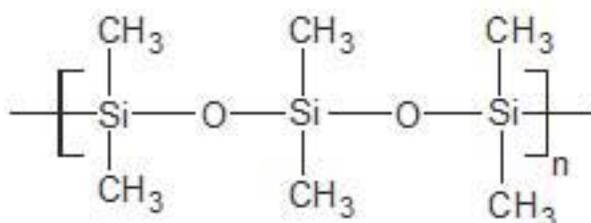


Figura 2.2.3.1. Estructura del PDMS

Por medio de una descarga eléctrica la cual se realiza mediante una bobina Tesla, se busca cambiar la superficie de una membrana de polímero elástico cambiando sus propiedades superficiales de hidrofobicidad. (15)

2.2.4 Nanopartículas de interés

Con nanopartículas pretendemos estudiar su influencia en el cambio en las propiedades de las membranas realizadas por medio de los tratamientos fisicoquímicos, es decir analizar si pueden ayudar a optimizar los tiempos de exposición y los tiempos de irradiación, para tener un mejor resultado en las mejores condiciones, tanto para el tratamiento por descarga Corona, como con la irradiación de luz UV. Entre las partículas utilizadas para el desarrollo de este trabajo contamos con nanopolvo de carbón, nanotubos de carbón, ya sea multipared o pared sencilla, los cuales son un derivado del carbono convencional. Dentro de las nanopartículas utilizadas también tenemos plata, cobalto con carbón y oro.

Una de las caracterizaciones que se realizó para las diferentes nanopartículas es, la espectroscopía de luz Ultravioleta-Visible (UV-Vis), por medio de la cual se determina la absorción de la nanopartícula en cuestión, en el intervalo de longitud de onda que va del ultravioleta al visible. Es claro que en la figura 2.2.5.1 que muestra la transmitancia en función de la longitud de onda obtenida con un equipo de marca PerkinElmer, modelo Spectrum 100.

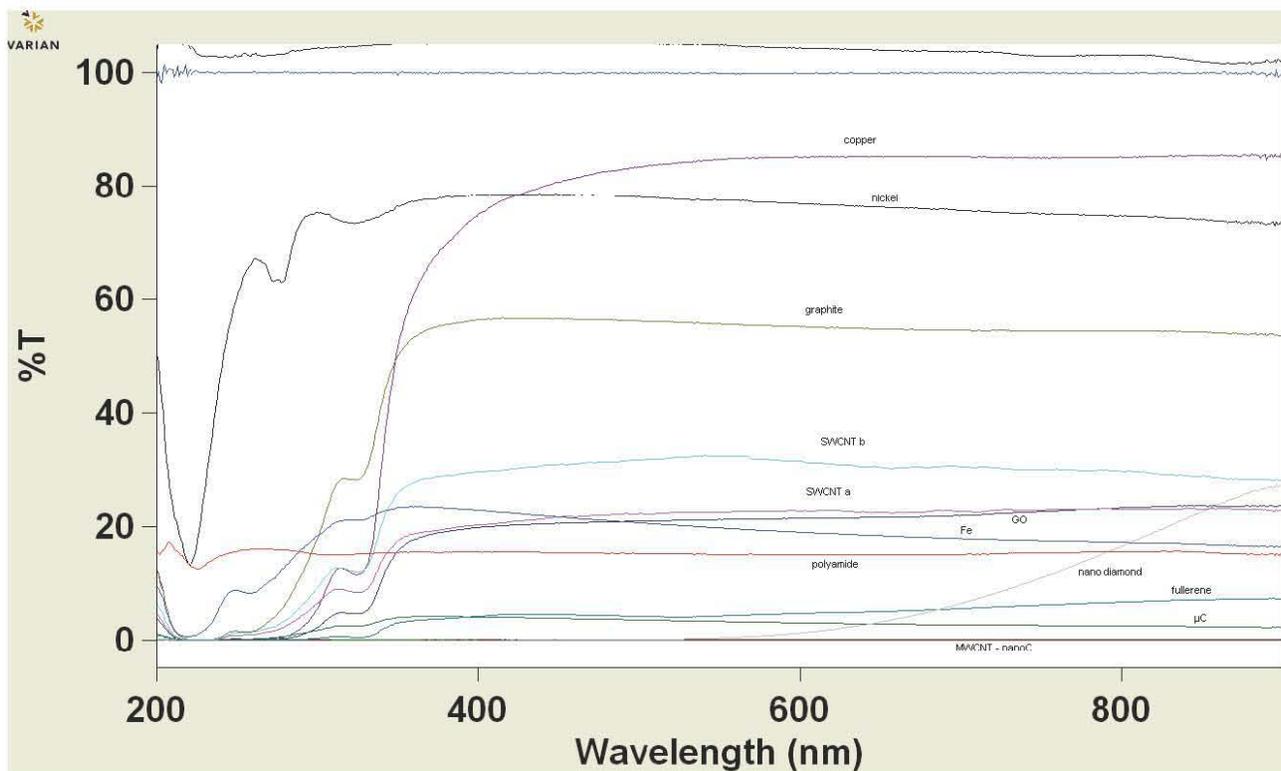


Figura 2.2.5.1. UV-VIS de nanopartículas

2.3 Métodos de caracterización de polímeros

Dado que el principal objetivo de este trabajo es realizar depósitos de polímeros en los cuales buscamos diferenciar regiones por métodos fisicoquímicos, utilizamos técnicas que muestren estos cambios, y no una caracterización para un polímero como tal, como para determinar su peso molecular relacionado con la reacción de polimerización, o su grado de dispersión.

2.3.1 FTIR-ATR

El análisis fundamental para 2 de las técnicas utilizadas, radiación UV y descarga Corona, es la espectroscopía de infrarrojo, ya que es una de las bases más sólidas que tenemos para evidenciar el cambio superficial de las muestras tratadas; ya que por este análisis se pone en evidencia el grupo hidroxilo, el cual es el responsable del cambio de la superficie de hidrofóbica a hidrofílica.

La utilidad del espectro infrarrojo es que hay un único espectro para cada molécula, salvo para enantiómeros o moléculas idénticas; ciertos átomos o grupos de átomos dan lugar a bandas de similar frecuencia en compuestos distintos.

La base de la técnica de FTIR (Transformación de Fourier de la Radiación Infrarroja, por sus siglas en inglés) radica en la vibración por medio de una longitud perteneciente al infrarrojo que produce vibraciones a los enlaces de misma energía de la molécula, lo que permite su identificación por medio de esta vibración del enlace de energía específica, a grosso modo (16).

La longitud de onda infrarroja abarca de 0.78 micrómetros a 50 micrómetros; este intervalo es dividido en 3 categorías en las que tenemos infrarrojo cercano de 0.78-2.5 micrómetros, infrarrojo lejano de 25-50 micrómetros y, el intervalo que es de nuestro interés, infrarrojo medio, de 2.5-25 micrómetros, la cual es la zona de mayor interés en la determinación estructural. Por lo que la espectroscopía de absorción y reflexión en el infrarrojo medio es la principal herramienta para determinar la estructura de especies orgánicas y bioquímicas.

Tabla 2.3.1.1. Principales aplicaciones de la espectrometría en el infrarrojo

Regiones espectrales	Tipo de medición	Tipo de análisis	Tipo de muestras
Infrarrojo cercano	Reflectancia difusa	Cuantitativo	Materiales comerciales sólidos o líquidos
	Absorción	Cuantitativo	Mezclas gaseosas
	Absorción	Cualitativo	Sólidos, líquidos o gaseosos puros
		Cuantitativo	Mezclas complejas de gases, líquidos o sólidos

Regiones espectrales	Tipo de medición	Tipo de análisis	Tipo de muestras
Infrarrojo medio		Cromatográfico	Mezclas complejas de gases, líquidos o sólidos
	Reflectancia	Cualitativo	Sólidos o líquidos puros
	Emisión	Cuantitativo	Muestras atmosféricas
Infrarrojo lejano	Absorción	Cualitativo	Especies inorgánicas puras u organometálicas

Tabla 2.3.1.2. Frecuencias de grupo para grupos orgánicos funcionales

Enlace	Tipo de compuesto	Frecuencias (cm-1)	Intensidad
C-H	Alcanos	2850-2970	Fuerte
		1340-1470	Fuerte
C-H	Alquenos	3010-3095	Media
		675-995	Fuerte
C-H	Alquinos	3300	Fuerte
C-H	Anillos aromáticos	3010-3100	Media
		690-900	Fuerte
O-H	Alcoholes monoméricos, fenoles	3590-3650	Variable
	Alcoholes con puentes de hidrógeno, fenoles	3200-3600	Variable
	Ácidos carboxílicos monoméricos	3500-3650	Media
	Ácidos carboxílicos con puentes de hidrógeno	2500-2700	Amplia
N-H	Aminas, amidas	3300-3500	Media

Enlace	Tipo de compuesto	Frecuencias (cm-1)	Intensidad
C=C	Alquenos	1610-1680	Variable
C=C	Anillos aromáticos	1500-1600	Variable
C=C	Alquinos	2100-2260	Variable
C-N	Aminas, amidas	1180-1360	Fuerte
C=N	Nitrilos	2210-2280	Fuerte
C-O	Alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos, ésteres	1050-1300	Fuerte
C=O	Aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres	1690-1760	Fuerte
NO ₂	Compuesto nitro	1500-1570	Fuerte
		1300-1370	Fuerte

2.3.1.1. Determinación de contaminantes atmosféricos

La reciente proliferación de normas oficiales respecto a los contaminantes atmosféricos requirió el perfeccionamiento de métodos sensibles, rápidos y muy específicos para una variedad de compuestos químicos. Los procedimientos basados en la absorción en el infrarrojo parecen cumplir estos requisitos mejor que cualquiera otra herramienta analítica sencilla.

Tabla 2.3.1.1.3. Un ejemplo de IR de contaminantes del aire

Contaminante	Concentración ppm	Encontrado ppm	Error relativo %
Monóxido de carbono	50	49.1	1.8
Metiletilcetona	100	98.3	1.7
Metanol	100	99	1

Contaminante	Concentración ppm	Encontrado ppm	Error relativo %
Óxido de etileno	50	49.9	0.2
Cloroformo	100	99.5	0.5

Cuando trabajamos en condiciones ambientales, estos contaminantes atmosféricos hacen variar los resultados que un espectrómetro nos da con relación a las muestras, ya que puede interferir si tenemos compuestos en los que la banda característica esté muy cercana a la propia del contaminante. Aquí radica la importancia de un espectrómetro de reflectancia atenuada total, en el que no estamos en contacto directo con la emisión de la radiación infrarroja, además de que hay un ajuste automático que nos ajusta y elimina las condiciones ambientales, es decir, los compuestos que tenemos en la atmósfera y que pueden interferir con los resultados del muestreo.

2.3.1.2. Espectrometría de reflectancia atenuada total

La espectroscopía de reflexión interna es una técnica que permite obtener espectros infrarrojos de muestras que presentan alguna dificultad, como sólidos de limitada solubilidad, películas, fibras, pastas, adhesivos y polvos.

2.3.1.3. Principios

Cuando un haz de radiación pasa de un medio denso a uno menos denso, hay reflexión. La fracción del haz incidente que se refleja es mayor a medida que aumenta el ángulo de incidencia; más allá de un cierto ángulo crítico, la reflexión es completa. Teórica y experimentalmente está demostrado que durante el proceso de reflexión el haz penetra una cierta distancia en el medio menos denso antes de reflejarse. La profundidad de penetración, que puede variar desde una fracción de longitud de onda hasta varias longitudes de onda, depende de los materiales y del

ángulo que forma el haz incidente con la interfase. La radiación que penetra se denomina onda evanescente. Al longitudes de onda en las que el medio menos denso absorbe la radiación evanescente, ocurre atenuación del haz, lo cual se conoce como reflectancia atenuada total (ATR, por sus siglas en inglés). El espectro de reflectancia atenuada total resultante se parece al espectro ordinario infrarrojo, aunque con algunas diferencias.

Estos espectros son similares a los espectros de absorción ordinarios. En general, se observan los mismos picos, pero sus intensidades relativas son distintas. Las absorbancias, aunque dependen del ángulo de incidencia, son independientes del espesor de la muestra debido a que la radiación sólo penetra unos pocos micrómetros en ella.

Una de las principales ventajas de la espectroscopía de reflectancia atenuada total es que, con una mínima preparación, se pueden obtener con facilidad los espectros de absorción de una gran variedad de tipos de muestras. Se pueden estudiar hilos, telas y fibras comprimiendo las muestras sobre el cristal denso. De una forma semejante se puede manipular pastas, polvos o suspensiones. También se pueden analizar soluciones acuosas siempre que el cristal sea insoluble en agua. Hay hasta celdas para flujo de reflectancia atenuada total. La espectroscopía de reflectancia atenuada total se aplica en muchas sustancias como polímeros, cauchos y otros sólidos. Es interesante subrayar que los espectros resultantes están libres de las franjas de interferencia ya mencionadas.

Los espectros que se obtienen con los métodos de reflectancia atenuada total difieren de los espectros de absorción en el infrarrojo debido a las distorsiones que ocurren cerca de las bandas de absorción intensas, donde el índice de refracción de la muestra cambia algunas veces con rapidez. Asimismo, la orientación de la muestra en el cristal de reflectancia atenuada total tienen la aptitud de influir en las formas de las bandas y en las intensidades relativas. No obstante, la intensidad de

a banda de reflectancia atenuada total por lo regular es proporcional a la concentración, de modo que se pueden efectuar las mediciones cuantitativas.

Onda evanescente

Seguro

Haz IR (salida)

Haz IR (entrada) Cristal de Reflectancia atenuada total

Figura 2.3.1.3.1. ATR

2.3.2 Ángulo de contacto

El ángulo de contacto se mide para determinar la interacción que tiene la superficie con el líquido en cuestión; lo más común es llamar este fenómeno como adhesión. Es difícil distinguir claramente entre cohesión y adhesión. Si la cohesión explica las fuerzas de atracción entre las moléculas o partículas de una misma sustancia, la adhesión explica las fuerzas de atracción entre moléculas de diferentes sustancias en los planos límites. La adhesión se define como la propiedad de la materia por la cual se unen íntimamente dos o mas superficies al entrar en contacto, por lo que se requerirá fuerza para separar estas dos superficies (17).

Por lo que de esta manera con la medición del ángulo de contacto entre una gota de agua y la superficie del PDMS sobre la cual se deposita, de manera indirecta estamos determinando la adhesión que hay entre las dos superficies en cuestión, una siendo sólida mientras que la otra es líquida.

Lo que se lleva a cabo para realizar la medición de ángulo de contacto es el depósito de una gota de agua bien cuantificada por medio de un gionómetro, el cual mide el volumen de la gota depositada; se deja caer la gota en la superficie en la cual se quiera medir la interacción con el líquido.

Al dejar caer la gota. ésta tomara una forma particular que está relacionada con la interacción entre estas dos superficies, es decir, si hay un fuerte interacción la gota expandirá su volumen en la superficie, lo que llamamos un mojado perfecto, esto se refleja en el ángulo de contacto bajo o hasta cero si se tiene un mojado total.

Mientras menos sea la interacción entre las dos superficies el ángulo medido entre las superficies aumentara de tal manera que para ciertos materiales la interacción puede ser casi nula, por lo que el ángulo de contacto llega a ser de 180° . Al relacionar entonces, el ángulo de contacto con la mojabilidad de un sólido, podemos hablar entonces de la hidrofobicidad del sólido en cuestión, decimos entonces que cuando en sólido es hidrofílico el ángulo medido tendrá un valor entre 0° y 30° , mientras que para sólidos hidrofóbicos los ángulos medidos serán mayores a 90° .

Figura 2.3.2.1. Medición de ángulo de contacto

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

El presente trabajo fue dividido en cuatro partes experimentales, las cuales son desarrollo de películas delgadas, capilares, descarga corona e irradiación UV, con el fin de determinar las especificaciones de implementación para la fabricación de micropatrones con polímeros orgánicos conductores.

3.1 Equipos y materiales

La medición del espectro IR de las diferentes muestras irradiadas por luz UV y afectadas por efecto de la descarga Corona, se realizaron empleando un Espectrómetro FTIR Spectrum 100 PerkinElmer con accesorio de ATR de diamante, conectado a un computadora con el software Spectrum, que permitió el almacenamiento, visualización y análisis de los datos, adicionalmente para el tratamiento estadístico de los espectros obtenidos se utilizó también Microsoft Office Excel 2007 y Numbers '09.



Figura 3.1.1. Espectrómetro PerkinElmer

Para la irradiación, tanto de las muestras de PDMS como de las muestras de PDMS conteniendo diferentes nanopartículas, se utilizaron 2 lámparas; (a) Lámpara UV Compact UV Lamp modelo P/N 95-0016-14 de longitud de onda de 254 nm y de 4W de potencia; (b) Lámpara UV Longfilter Spectroline Model EME 2600 de longitud de onda de 254 nm

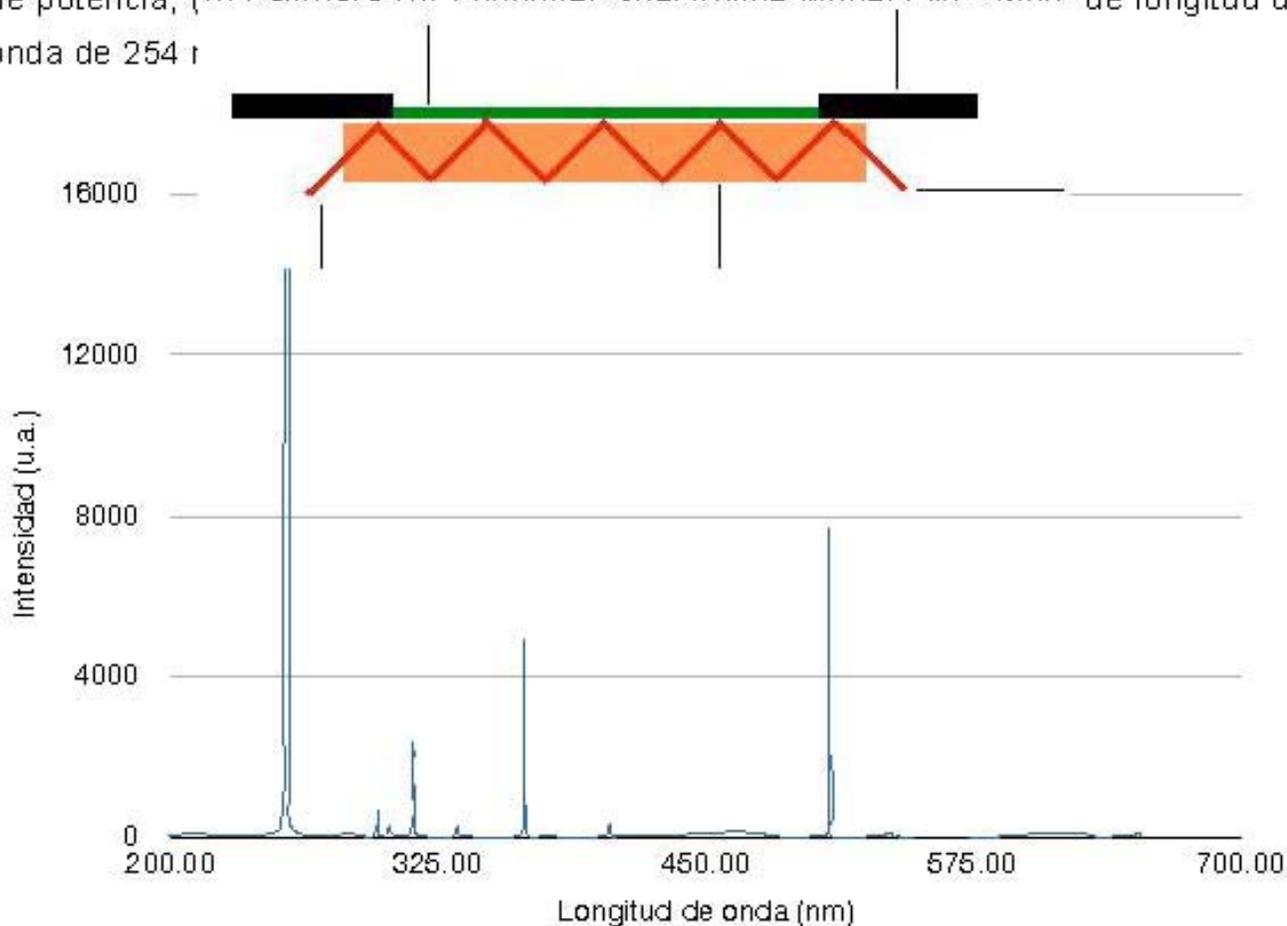


Figura 3.1.2. Espectro lámpara UV Longfilter Spectroline

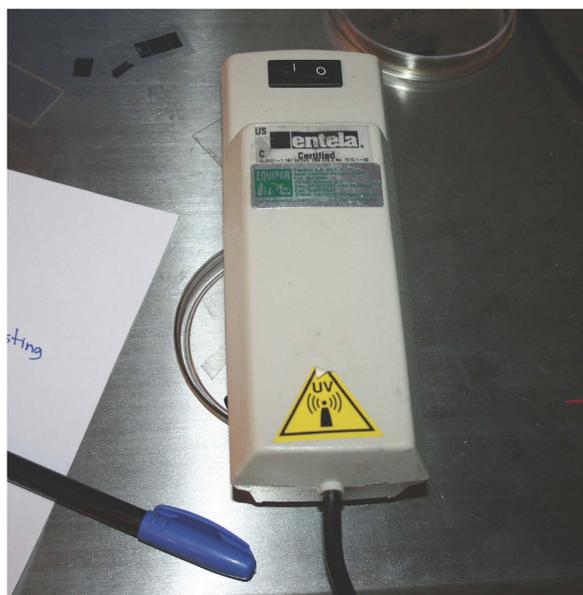


Figura 3.1.3. Lámpara UV Longfilter Spectroline

Para la preparación de las suspensiones y disoluciones de nanopartículas se utilizó una balanza (marca Santorius Basic) que permite pesar con precisión hasta décimas de miligramar

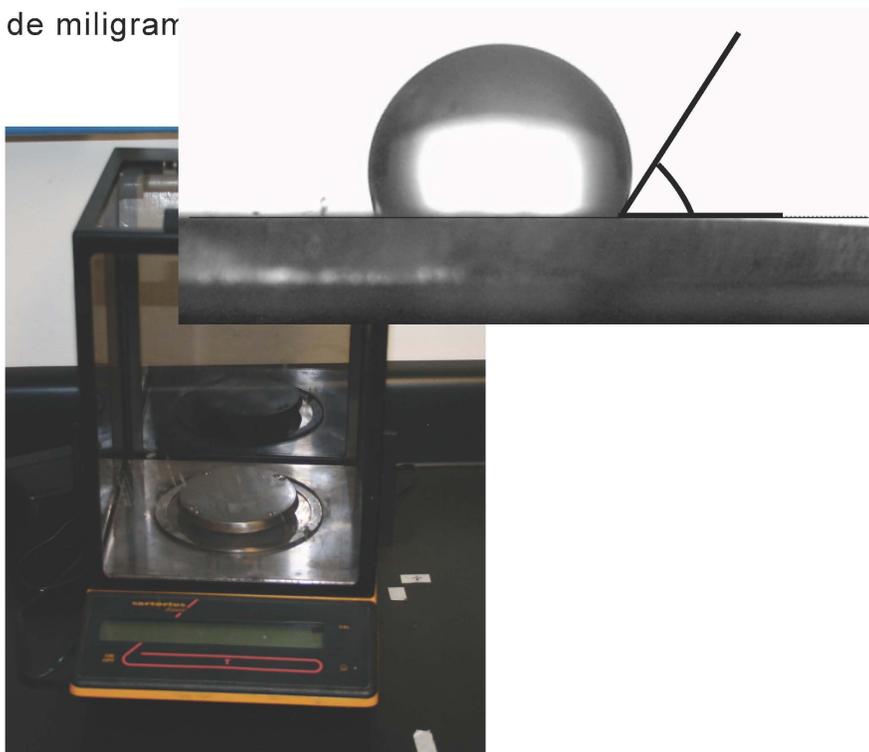


Figura 3.1.4. Balanza Santorius Basic

Para medir los volúmenes depositados para las diferentes muestras se utilizaron pipetas graduadas PYREX de 1mL, 2mL y 5mL. Además de que para la preparación de algunas de las membranas de PDMS, se utilizó un baño ultrasónico para facilitar la dispersión de las nanopartículas en el elastómero.

3.2 Reactivos

La anilina en su forma polimérica se adquirió en Sigma Aldrich (polianilina en sal esmeraldina, número en catálogo 428329). De la misma manera que el polipirrol, siendo también adquirido en Sigma Aldrich (número en catálogo 577030). Para la preparación de algunas soluciones de prueba se utilizó agua destilada y desionizada. Las subsecuentes disoluciones se realizaron a base de cloroformo el cual se adquirió en Sigma Aldrich y se utilizó como disolvente para la polianilina y el polipirrol.

Para realizar las membranas y pastillas elásticas, utilizamos polidimetilsiloxano (PDMS), adquirido de marca Dow Corning, consistiendo en un kit que contiene el monómero y el agente curador para realizar la polimerización, “Sylgard 184 Silicone elastomer”.

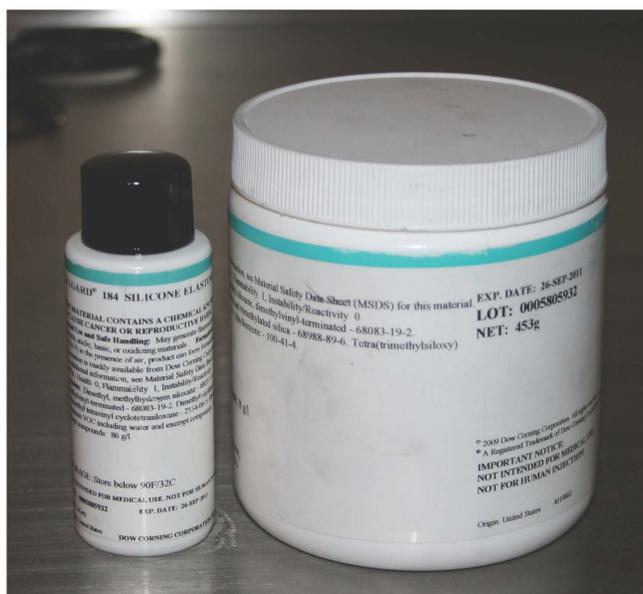


Figura 3.2.1. Kit “Sylgard 184”

Para la realización de películas flexibles y para el llenado de canales utilizamos poliestireno, éste tomando la función de matriz polimérica. Se recicló poliestireno expandido o inflado disuelto en cloroformo, que para nuestros fines funcionó perfectamente.

Uno de los hallazgos más interesantes, fue que el uso de diferentes nanopartículas en una matriz de PDMS parecen optimizar la manipulación con luz UV, con el fin de lograr un cambio de superficie. Todas las películas utilizadas fueron adquiridas en Sigma Aldrich y son las siguientes:

- Nanopolvo de carbón (número en catálogo 699624)
- Nanotubos de carbón multipared (número en catálogo 724769)
- Nanotubos de carbón de pared sencilla (número en catálogo 704121)
- Nanopolvo de plata (número en catálogo 576832)
- Nanopolvo de cobalto con carbón (número en catálogo 697745)



Figura 3.2.2. Nanopartículas utilizadas. Ag, Co-C, NTC (multipared), NTC (pared sencilla).

3.3 Películas delgadas

Se desarrollaron películas delgadas de tal manera que fueran más sencillas en cuanto a su preparación para su rápida implementación y uso directo en el laboratorio. Unos de los principales y primeros usos que se tienen presentes, es la implementación de estas películas delgadas en la realización de circuitos electrónicos y sensores así como el campo biológico, es decir, sensores biológicos.

Para el desarrollo de las películas se trabajó con polianilina disuelta en cloroformo, en una primera parte, para en una posterior etapa utilizar el poliestireno como matriz. Con las disoluciones preparadas se realizaron depósitos volumétricos específicos por casting controlando en lo posible el área de depósito para obtener películas homogéneas entre sí.

3.3.1. Preparación de películas. Etapa 1

Se preparó una disolución de polianilina en cloroformo, controlando la cantidad de polianilina agregada, utilizando 1.6 gramos de polianilina en 100 mL de cloroformo. Se decidió utilizar esta concentración ya que es la proporción más eficiente para lograr un depósito homogéneo además de que permite obtener una disolución sin sedimentación (17).

La disolución en cuestión se realizó en un matraz erlenmeyer de 250 mL y se procedió a cerrar herméticamente con un tapón de caucho para evitar la evaporación del disolvente; se agregó un agitador magnético para la posterior agitación.

Para el proceso de agitación se utilizó una parrilla de agitación y calentamiento, en la que se mantuvo a agitación constante durante un lapso de 24 horas la disolución, con el fin de disolver y homogeneizar en su totalidad la polianilina. Se logró confirmar la total disolución de la polianilina por medio de la filtración de la disolución con papel Spilfylter además de papel filtro de poro mediano; por medio

del peso del papel antes y después de la filtración, se determinó que no hubo residuos, por lo que la disolución de la polianilina fue completa.

Los diferentes depósitos efectuados se realizaron sobre porta-objetos, probando con diferentes volúmenes, controlando el área de depósito con cilindros de cobre, con un diámetro de 2.2 cm. De esta manera tenemos una misma área para todas las muestras realizadas y el volumen se controlaba con pipetas.

Se probaron diferentes volúmenes para los depósitos, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 mL respectivamente. Para conocer la calidad del depósito en cuanto a homogeneidad se refiere, se procedió a ver en un microscopio la uniformidad de la película.

El principal motivo para buscar una segunda técnica u optimización de la primera etapa fue la fragilidad de la película obtenida; ya que al utilizar el voltímetro para realizar la medición de la resistencia eléctrica de la película, ésta se dañaba, por lo que para obtener resultados repetibles y confiables, fue necesario realizar una modificación. De esta manera se decidió realizar una película flexible, con el mismo objetivo, una película conductora hecha con un polímero orgánico.

3.3.2. Preparación de películas. Etapa 2

La etapa 2 surge como una modificación a la etapa 1; en esta etapa se utiliza un segundo polímero como matriz, con el fin de proporcionar a las películas fabricadas en la etapa 1, características físicas y mecánicas diferentes, tal como su flexibilidad mientras que se intentó mantener una buena conductividad eléctrica. La modificación que sufrió la etapa 1, fue la adición de poliestireno inflado reciclado.

Se busco respetar la proporción de la polianilina en disolución a base de cloroformo, la cual es de 1.6 g/100 mL de cloroformo. Primeramente se disolvió 1.6 gramos de polianilina en 50 mL de cloroformo. Posteriormente se disolvieron 2

gramos de poliestireno expandido en 50 mL de cloroformo. Se mezclaron las disoluciones anteriores para tener un volumen de cloroformo total de 100mL.

Se prosiguió a disolver la polianilina por medio de agitación, la cual se mantuvo a velocidad constante durante 24 horas. En esta ocasión como se añadió un segundo componente a la disolución, al pasar el tiempo de agitación de filtro la disolución utilizando papel filtro de poro mediano. Por medio de la medición de la masa del papel antes y después de la filtración se observó que la disolución de la polianilina fue completa, por lo que se procedió a realizar depósitos por casting de manera análoga a la etapa 1.

Se realizaron depósitos controlando la superficie con cilindros de cobre de 2.2 cm de diámetro utilizando diferentes volúmenes, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5 mL respectivamente. Esto con el fin de ver la conductividad de la película en función de la concentración; y en el caso de tener una película conductora determinar el comportamiento de la resistencia conforme a la concentración utilizada a través del tiempo.

Además de determinar la resistencia eléctrica y por ende, de manera indirecta la conductividad, se realizó una prueba de envejecimiento de las películas fabricadas; con el fin de determinar las variables que provocan un deterioro o degradación de las películas y/o conocer las condiciones en que las películas tienen un mejor desempeño; las películas conductoras fueron sometidas a diferentes ciclos de temperaturas (bajas, altas, ciclos de calentamiento, inmersión en agua y exposición a altas condiciones de luminosidad) para estudiar su envejecimiento.

3.4 Capilares

Mediante el fenómeno de capilaridad se buscó realizar patrones conductores que nos permitieran llenar un canal de tamaño muy controlado en cuanto a su ancho (su

resolución) y fabricado anteriormente por litografía suave. La dimensión buscada para el micropatrón fue en este caso de 100 micrómetros.

Una de las bases que nos permitió desarrollar esta técnica, fue el planteamiento de la distancia que recorrería el solvente a utilizar, el cloroformo. Por lo que se realizó lo siguiente:

Sabemos que distancia recorrida por capilaridad deriva de la siguiente expresión (17):

$$p_c = \frac{2\sigma \cdot \cos \theta}{r} \qquad h = \frac{2\sigma \cdot \cos \theta}{\rho \cdot g \cdot r}$$

donde:

p_c : presión crítica

σ : tensión superficial en Pa*m

θ : ángulo de contacto

h : distancia recorrida en m

g : gravedad en m/s²

r : radio del capilar en m (17)

Lo que nos permite calcular la distancia recorrida por el cloroformo grado reactivo, un canal de 100 micrómetros diametrales, obteniendo así:

$$h = \frac{2 \cdot (0.2714 \text{ Pa} \cdot \text{m}) \cos(93.58^\circ)}{\left(1483 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right) \left(9.81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}\right) (100 \cdot 10^{-6} \text{ m})} = 0.03756 \text{ m} = 3.756 \text{ cm}$$

A partir de esta distancia obtenida, la cual puede recorrer el cloroformo, se decidió desarrollar canales horizontales de tamaños inferiores a un centímetro para verificar el comportamiento del fenómeno de capilaridad con PANI disuelta en el cloroformo.

Para realizar canales de tales características, se utilizaron moldes de “shrinky dinks” (moldes retráctiles por calentamiento), los cuales fueron sometidos a tratamiento térmico a 160°C durante un intervalo de 2 a 2.5 minutos. Durante este tiempo hay una reducción en el plano del “shrinky dink” y un aumento fuera del plano, en el espesor del mismo. Gracias a las propiedades del PDMS (19) podemos replicar hasta un micrómetro de relieve.

Al tener el molde sobre el cual se trabajaría, se utilizó el kit “Sylgard 184” con el cual pudimos replicar la superficie del molde “shrinky dink”. Se utilizó la proporción, la cual es 1:10 (elastómero:agente curador), sugerida de fabricante para tener las propiedades físicas y mecánicas óptimas especificadas (19). Después de determinar la cantidad másica necesaria, se mezclaron ambos reactivos y se procedió a agitación manual de intensidad baja, durante 30 minutos, esto con el fin de incorporar bien los reactivos, además de no provocar burbujas a la mezcla, ya que no se trabajaría con vacío para quitarlas (un procedimiento común en desecador si se forman burbujas durante la mezcla). Después del tiempo de agitación, la mezcla polimérica se vertió sobre el molde y se sometió a calentamiento, a una temperatura de 100°C durante 2 horas, con el fin de garantizar la completa polimerización y curar la réplica flexible (19); para después despegar la réplica flexible del molde.

Teniendo la réplica de PDMS, se colocó sobre un porta-objetos para observar el fenómeno de capilaridad. Sin embargo, se encontró un problema, ya que el cloroformo ataca la interfase entre el porta-objetos y la réplica, lo que separa estos 2 elementos y evita el fenómeno de capilaridad en los canales, por lo que fue necesario adecuar la técnica de capilaridad, modificándola a microinyección de canales.

Para esta adecuación fue necesario hacer una segunda réplica la cual fue plana de ambos lados; esta membrana se realizó de la misma manera con PDMS en las proporciones de 10 a 1 para elastómero y agente curador.

Teniendo de esta manera dos réplicas, una plana y una con relieve, al momento de juntarlas formamos un canal, el cual se rellenaría con la disolución del polímero orgánico conductor en cloroformo. El siguiente paso fue lograr un pegado entre las muestras, para poder garantizar solo el llenado a través del canal formado.

Para unir las superficies nos valimos del uso de la descarga Corona, mediante la cual, con 2 minutos de exposición a la descarga producida por la bobina Tesla, volvemos la superficie hidrofílica en ambas superficies de las réplicas. Se confirmó que, manteniendo una ligera presión durante 2 horas, después de juntar las réplicas, hay un pegado de excelente fuerza, el cual no se vería afectado por el cloroformo de la disolución con los volúmenes que manejamos, los cuales inferiores a 1 mL (20,26).

Para determinar la mezcla con la que se llenaría el canal formado, se optó por utilizar la mezcla modificada de la técnica de películas delgadas, formada por polianilina, con una matriz de poliestireno inflado disueltos en cloroformo, respetando la concentración óptima especificada anteriormente. La decisión de usar esta mezcla polimérica fue debido a las características conductoras de las películas fabricadas, ya que el poliestireno inflado proporciona manipulabilidad a la película, además de que no pierde su capacidad conductora.

Mediante la utilización de una jeringa comercial de insulina y un conducto adaptador al canal (de marca Ted Pella), de dimensiones micrométricas en diámetro interno, se inyectó la disolución polimérica. Mediante un microscopio se observó la calidad del llenado y finalmente se realizaron mediciones sobre la conductividad de la muestra.

3.5 Descarga Corona

La necesidad de caracterizar la técnica de la descarga Corona, es que se ha visto en diferentes investigaciones (15) que hay un cambio a nivel superficial en membranas hechas a base de polidimetilsiloxano (PDMS). Este cambio radica en el cambio superficial de la membrana, pasando de una superficie hidrofóbica, a una superficie hidrofílica.

Este cambio superficial en si ya es una diferenciación de la superficie, sin embargo, lo que buscamos es caracterizar, emplear y aprovechar esta técnica para la fabricación de micropatrones locales. El cambio superficial nos es de suma importancia ya que esta diferenciación superficial nos facilitará el trabajo para realizar deposiciones acuosas, en una primera instancia, de materiales específicos para los micropatrones, como polímeros orgánicos conductores.

La descarga Corona, no es más que una descarga eléctrica puntual de alto voltaje que efectuamos sobre la superficie de membranas a base de polidimetilsiloxano, en las cuales cambiamos la superficie de la muestra.

La confirmación del cambio de superficie se realiza mediante una medición del espectro de bandas de absorción en el infrarrojo, en el cual hacemos un seguimiento de bandas características del cambio de superficie en función del tiempo de exposición a la descarga eléctrica, midiendo el cambio superficial con la expresión de la banda del grupo hidroxilo, responsable del cambio en la membrana a 3394 cm^{-1} .

Además del tiempo de formación de la banda en función de la descarga, para monitorear la eficiencia de la técnica para modificar la superficie del PDMS, también realizamos un seguimiento de la relajación o desaparición del efecto en función del tiempo, que es el tiempo que tarda la membrana en regresar a su estado inicial. Eso se midió con la tasa de desaparición del grupo hidroxilo, por ende, el regreso a

la hidrofobicidad. Como sabemos, el polímero elástico, PDMS, no sufre cambios estructurales permanentes a pesar del tiempo de exposición, además de que hay un regreso a las condiciones iniciales después de haber realizado una descarga eléctrica en la superficie de la membrana (15), lo que nos facilita el trabajo con este tipo de polímero.

El reto a cumplir es un cambio superficial en las membranas preparadas que nos ayude a la diferenciación de zonas, además de ayudar a las deposiciones acuosas de polímeros orgánicos conductores, además de simplificar la técnica, ya que se ha encontrado que una descarga por medio de un electrodo, es decir, una descarga direccionada (15) figura 3.5.1, promueve este cambio en la superficie, sin embargo, nos enfrentamos al problema de la pureza de nuestra muestra, retomando lo antes mencionado, el mínimo contacto posible para disminuir el riesgo de contaminación de la muestra con el fin de no interferir en los resultados obtenidos.

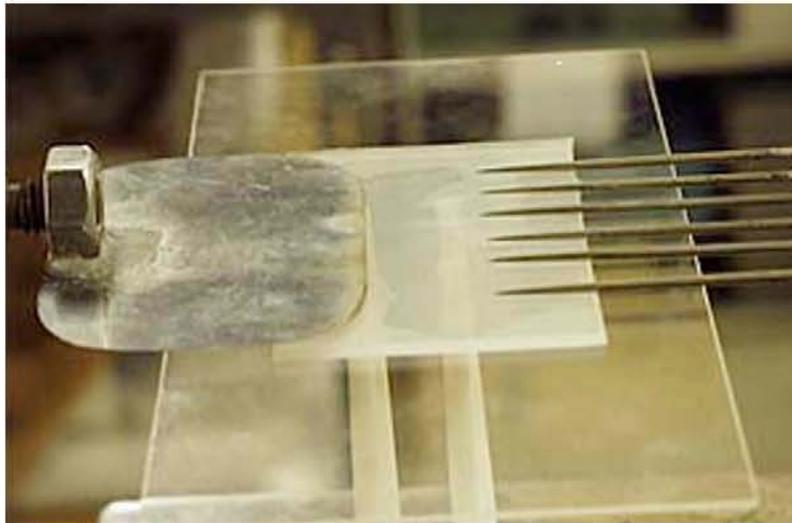


Figura 3.5.1. Descarga Corona direccionada (15).

3.6 Irradiación UV

Mediante la irradiación con luz UV modificamos la superficie de las membranas de PDMS, lo que en sí, ya es una diferenciación por zonas hidrofílicas e hidrofóbicas. Es decir, con la irradiación con luz UV podemos lograr la hidrofiliidad deseada para

los depósitos acuosos de los polímeros orgánicos conductores. Los cambios de superficie químicos se presentan desde la primera parte de la experimentación, en la que cambiamos la composición de la superficie.

La reacción que ocurre (referencia) mediante la irradiación de las membranas con luz UV es una reacción de oxidación por radicales libres, en la que modificamos el grupo metilo de la red polimérica hasta la forma de hidroxilo, la cual se llevará de la siguiente forma.

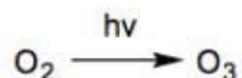
En una primera parte tenemos la descomposición de oxígeno O_2 a oxígeno atómico con una irradiación a una longitud de onda de 250 nm, la cual se lleva a cabo de la siguiente forma:



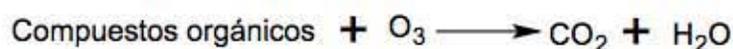
La siguiente reacción que tenemos es la formación de ozono a partir del oxígeno presente en el ambiente y del oxígeno atómico producido anteriormente, la reacción se describe de la siguiente forma:



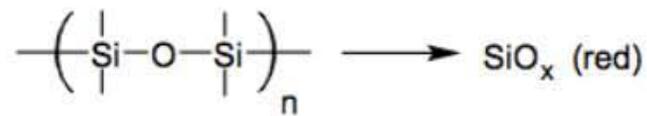
De esta manera tenemos la reacción global tal que producimos ozono a partir del oxígeno:



Al tener ozono como producto de estas dos reacciones sucesivas, hay una reacción que se efectúa con los compuestos orgánicos que haya en la membrana, teniendo en cuenta que estos compuestos orgánicos son impurezas o contaminantes para nuestra membrana de PDMS.

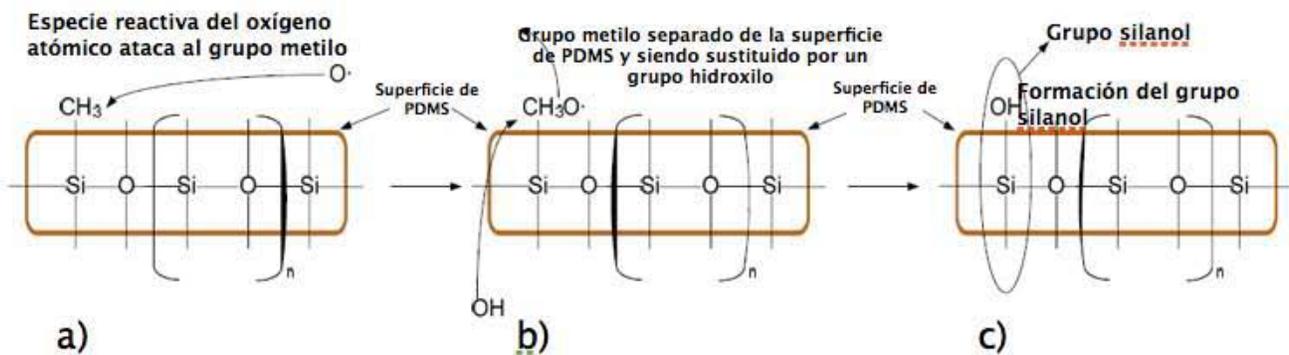


Finalmente el dióxido de carbono producido reacciona con la membrana de PDMS, lo que nos lleva a tener un polímero de la siguiente forma:



Al tener una red de n-óxido de silicio afectamos la estructura de la membrana final que buscamos, ya que reemplazamos los enlaces de CH₃ para formar una red directamente entre el Si y O, lo que puede afectar la hidrofiliicidad de las membranas deseadas. Por lo que es necesario buscar las condiciones óptimas de reacción, en las cuales se favorezca el cambio de superficie. Los grupos funcionales responsables de la hidrofobicidad los buscamos obtener a partir de la correcta irradiación.

Es esta razón por la cual irradiamos las muestras a una longitud de onda lo más cercana a 250 nm (de acuerdo con el equipo actual 254.4 nm), en donde se garantiza la descomposición del oxígeno presente en el aire, en oxígeno atómico. La formación de una especie reactiva de oxígeno atómico es la clave que conduce a la formación de una especie oxidada de PDMS, ya que esta especie es la que ataca los enlaces Si-CH₃ en el PDMS para formar un grupo silanol (Si-OH), como se muestra a continuación:



El aumento en la concentración de grupos hidroxilo conduce a la formación de fuerzas intermoleculares fuertes. Además, la especie reactiva del oxígeno atómico

también reacciona con el agua al mismo tiempo para formar un ión hidroxilo, OH^- . La entidad desplazada de $-\text{CH}_3$ rápidamente reacciona con el H^+ en solución para formar metano. Entonces, cuando dos interfases oxidadas de PDMS se ponen en contacto, los grupos silanol se fusionan entre si para formar enlaces Si-O-Si por el desplazamiento de una molécula de agua a partir de los grupos silanol. Estos enlaces covalentes dan como resultado un fuerte e irreversible sello entre las capas.(21)

Como podemos ver en la reacción, buscamos la producción del grupo hidroxilo, el cual es el responsable a nivel superficial del cambio en las propiedades hidrofóbicas de la membrana.

La experimentación consistió en irradiar membranas de PDMS fabricadas a partir de la polimerización de dimetilsiloxano (kit "Sylgard 184) en la proporción ideal, la cual es 10 partes másicas del elastómero, por una parte másica del agente curador o iniciador.

El grosor de las membranas no presentó problema, ya que debido a las propiedades del PDMS, hay una transmitancia de luz del 99.95% (19) quedando el espesor como un factor independiente y no responsable de dicha propiedad. Sin embargo, se trabajó con membranas con un espesor que va desde 0.1mm hasta 10 mm.

Se irradiaron diferentes membranas con luz UV, con 2 diferentes lámparas de especificación de longitud de onda 254 nm a diferentes intervalos de tiempo. En paralelo se trabajó con FTIR-ATR, por medio del cual hacemos un seguimiento para determinar el momento en el cual obtenemos un espectro en donde se evidencie la presencia del grupo hidroxilo, es decir, al momento en el cual se presente el cambio de superficie. Los resultados y metodología de seguimiento será detallado para cada aspecto en el posterior capítulo.

3.7 Efecto en el cambio de superficie con diferentes nanopartículas

Uno de los hallazgos más interesantes del presente trabajo, es la contribución de nanopartículas para lograr un cambio superficial por medio de irradiación con luz UV. Para la experimentación se utilizaron diferentes nanopartículas, tal y como nanopartículas de cobalto-carbón, nanotubos de carbón, nanopolvo de carbón y nanopartículas de plata.

Las nanopartículas se depositaron en una mezcla polimérica de PDMS para tenerlas presentes en toda la membrana del polímero elástico. Las membranas se fabricaron de la siguiente manera y con el siguiente intervalo en cuanto a las concentraciones:

Tabla 3.7.1. Concentraciones utilizadas

Nanopartícula	Concentración
Cobalto-carbón	(0.5 y 0.3 mg)/ 2 g de PDMS
Nanotubos de carbón	0.1 mg/ 2 g de PDMS
Nanopolvo de carbón	(0.1; 0.3 y 0.5 mg)/ 2 g de PDMS
Plata	0.1 mg/ 2 g de PDMS

El criterio con el cual se decidió trabajar con estas concentraciones se decidió con base en las muestras irradiadas como prueba, ya que es un inicio se irradiaron 3 muestras de nanopartículas de nanopolvo de carbón (tabla 3.7.1) y una membrana con nanopartículas de cobalto-carbón de concentración 0.5 mg/2 g de PDMS.

A partir de los resultados obtenidos se decidió trabajar con el resto de las nanopartículas en concentración de 0.1 mg/2 g de PDMS; primeramente para observar si favorecen el efecto deseado y si ese fuera el caso, probar en un intervalo de concentraciones, aquella que nos diera el mejor resultado.

Se llevó a cabo un trabajo previo con las nanopartículas; primeramente se suspendió un 1.0 mg de la nanopartícula en cuestión en 2 mL de cloroformo, para después sonicar (agitar por medio de ondas con la energía del sonido para agitar las partículas de una muestra y dispersarlas en el disolvente), por 460 segundos, para que en lo posible tengamos una dispersión máxima de las nanopartículas en el disolvente.

Enseguida se pesaron 2.00 g de elastómero del kit "Sylgard 184" para agregar la suspensión de nanopartículas. Se procedió a un segundo periodo de sonicación durante un tiempo de 380 segundos, para garantizar en lo posible, la mejor dispersión de las nanopartículas en el elastómero. Para eliminar el cloroformo de la mezcla, se sometió a calentamiento la mezcla anterior a una temperatura constante de 80°C, hasta obtener un peso constante de ésta, así garantizamos la máxima evaporación del cloroformo de la mezcla antes de su polimerización.

Finalmente se llevó a un tercer periodo de sonicación para agregar la masa correspondiente a la proporción deseada de agente curador, la cual corresponde a 0.2g y se agitó manualmente para iniciar la reacción de la polimerización.

Se realizaron depósitos por casting en porta-objetos, con un espesor controlado de 2mm y se sometieron a calentamiento a una temperatura de 98°C durante un periodo de 2 horas para una completa polimerización y cura.

Las muestras de PDMS con nanopartículas obtenidas, se irradiaron por diferentes intervalos de tiempo, análogamente a las membranas de PDMS virgen; es decir, se llevó paralelamente un muestreo por FTIR-ATR en el que se realiza una espectroscopía de la superficie a diferentes tiempos para determinar cuando ocurre el cambio de superficie, obteniendo así el grupo hidroxilo en el espectro correspondiente.

Además se realizó un seguimiento mediante ángulo de contacto además de FTIR-ATR, del relajamiento para las muestras que demostraron un cambio de superficie, con el fin de estudiar el efecto de las nanopartículas sobre el tiempo en el que la muestra regresa a su estado inicial.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 Películas delgadas

Se prepararon películas delgadas de PANI y poliestireno en cloroformo, a partir de una concentración de 2.00 gramos de poliestireno, 1.6 g de PANI, disueltas en 100 mL de cloroformo. A partir de la disolución obtenida se tomaron diferentes volúmenes para hacer depósitos por “casting” (deposición volumétrica directa sobre el sustrato). A partir de estas películas realizadas se midió la resistencia en función del volumen, a diámetro constante, este procedimiento es similar a medir la resistencia en función del espesor, obteniendo:

Tabla 4.1.1. Volúmenes de muestreo para películas de PANI

Muestra	Volumen (mL)	Resistencia (Mohm)	Longitud medida (cm)
1	0.1	1.759	2.2
2	0.2	0.4430	2.2
3	0.3	0.0782	2.2
4	0.4	0.0594	2.2
5	0.5	0.0722	2.2

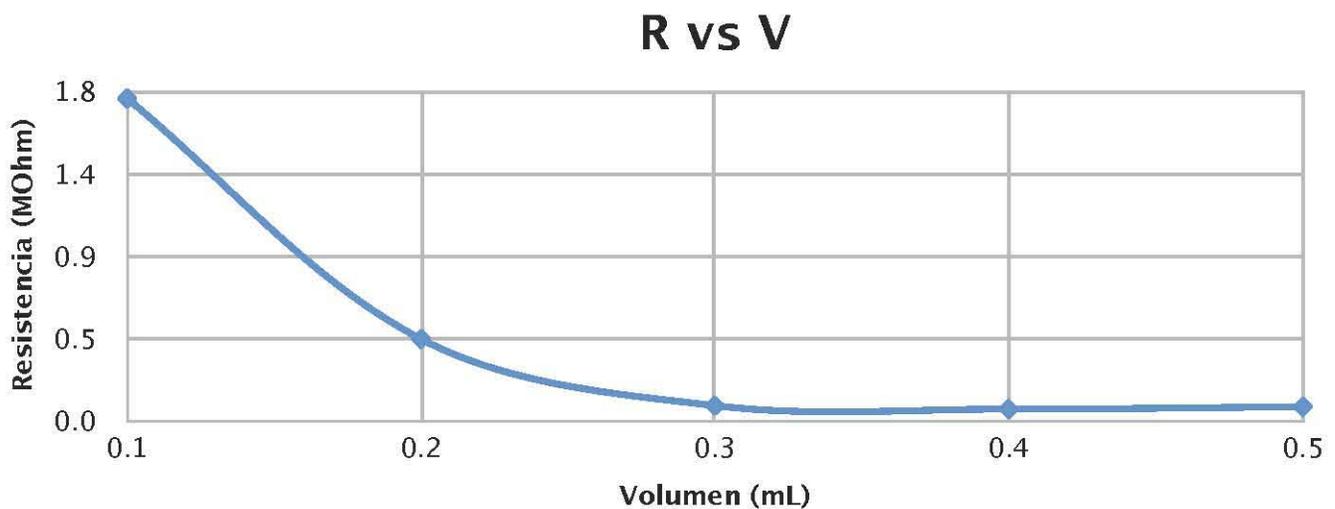


Figura 4.1.1. Gráfica de volumen depositado en función de la resistencia medida

Graficando los resultados obtenidos, resistencia de las películas en función del volumen de deposición, podemos ver que hay una tendencia asintótica, en la que la

curva, de forma exponencial negativa, decrece hasta llegar a un límite. Se llega a este límite cuando el volumen de deposición es de 0.3mL, en donde podemos ver que a 1.0627mL tenemos τ (siendo el 63% del valor para el decaimiento). Podemos decir entonces que para este intervalo de volumen depositado, manteniendo el área de depósito constante, podemos medir una resistencia límite, por lo que no es necesario aumentar el volumen depositado ya que no aumenta por ende la conductividad de la película.

Al encontrar esta tendencia para la resistencia en función del volumen de deposición (entonces del espesor), podemos ver el volumen óptimo a depositar por casting para tener una película de 2.2 cm de diámetro y con una resistencia mínima y sin gastar tanto material, la cual corresponde a un volumen de 0.3 mL de disolución de PANI y poliestireno en cloroformo.

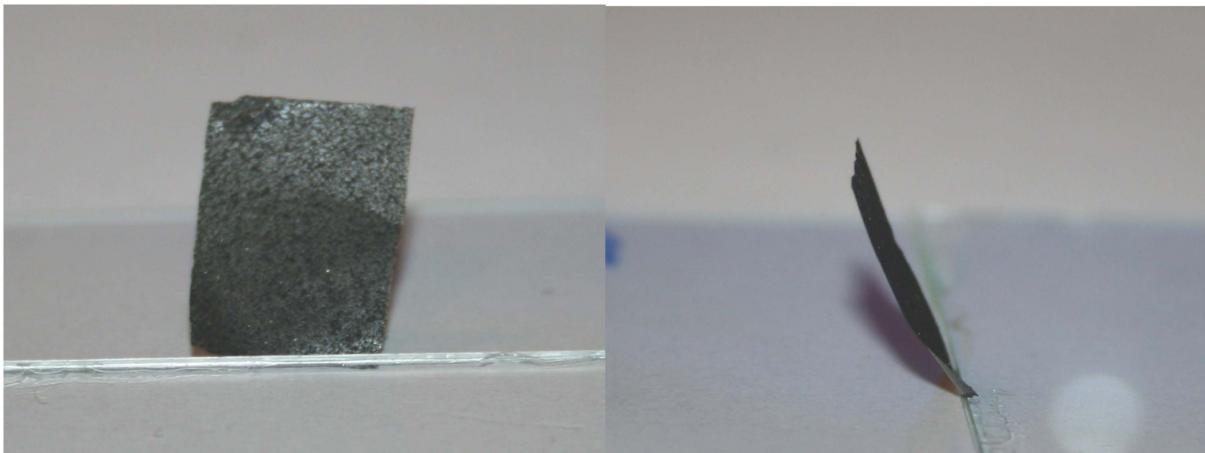


Figura 4.1.2. Película de PANI. Izq. Película de frente. Der. Película de costado.



Figura 4.1.3. Película de Polipirrol-Poliestireno.

Una segunda serie de películas fue realizada de manera análoga a la técnica empleada para PANI, es decir, se mezclaron 2.00 g de poliestireno, 1.6 gramos de polipirrol en 100 mL de cloroformo. Para la deposición, se realizó por casting un depósito de 0.5 mL de la mezcla, sin embargo, las películas obtenidas no permitieron la medición de la resistencia eléctrica de la película debido a la fragilidad que presentaron las películas realizadas con polipirrol.

De acuerdo con los resultados obtenidos con las películas de PANI y polipirrol, se decidió continuar con las películas de PANI, ya que las características que poseen estas películas, permiten una mejor manipulación gracias a la matriz de poliestireno inflado, además de que posee un mayor grosor, comparado con la película de polipirrol, utilizada en mismas proporciones volumétricas.

Con respecto a la gráfica 4.1.1, en la que presentamos la resistencia medida en función del volumen de deposición, observamos que al utilizar la mezcla de PANI logramos una optimización en cuanto a la cantidad de material empleado para cada una de las películas, además de que sus características nos permiten manipularlas con mayor facilidad, en comparación con las películas de polipirrol, como se comentó anteriormente. Además de que la resistencia eléctrica medida en las películas es directa por medio de un voltímetro con puntas de contacto directamente conectadas a las películas de PANI, ya que ofrecen una buena resistencia al contacto por un elemento exterior, en este caso, los electrodos para realizar tal medición.

Las películas hechas con PANI presentan conducción a pesar de utilizar una matriz de un polímero aislante. Eso es interesante ya que vemos que a escalas micrométricas, lejos de tener un película sin conducción, el poliestireno inflado da soporte a la conducción que se lleva a cabo gracias a la polianilina conductora.

4.1.1 Envejecimiento

Con el fin de determinar las variables que modifican las películas fabricadas y su degradación, se realizaron pruebas de envejecimiento. Las películas de PANI con poliestireno fueron sometidas a diferentes condiciones de temperatura: algunas se dejaron en el refrigerador a 5°C, otros se dejaron a temperatura ambiente, otras fueron expuestas a la luz solar por ciclos largos y naturales de varios días y las últimas a ciclos cortos de temperatura, es decir, enfriamiento, calentamiento para después, a temperatura ambiente, tomar la medición correspondiente a la resistencia eléctrica de la membrana. La figura 4.1.1.1 describe el método de medición: se realizaron tres mediciones diametrales y se calculó el promedio.

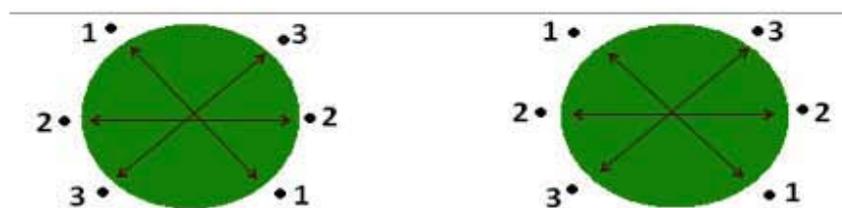


Figura 4.1.1.1. Diagrama de puntos de muestreo para la resistencia (por triplicado).

En cuanto a lo que las muestras respecta, se sometieron a las siguientes condiciones:

- Muestra 1 y muestra 2: cuarto oscuro en ausencia de luz y a temperatura ambiente.
- Muestra 3 y muestra 4: ciclos de luz (temperatura ambiente durante la noche y durante el día expuesto a la luz solar dentro de una caja Petri).
- Muestra 5 y muestra 6: en refrigeración a 5°C, la medición de la resistencia se realizó cuando la muestra alcanzó la temperatura ambiente.

Estas mediciones se realizaron en función del tiempo, y los resultados presentados a continuación, reflejan el promedio de las tres mediciones tomadas por muestra.

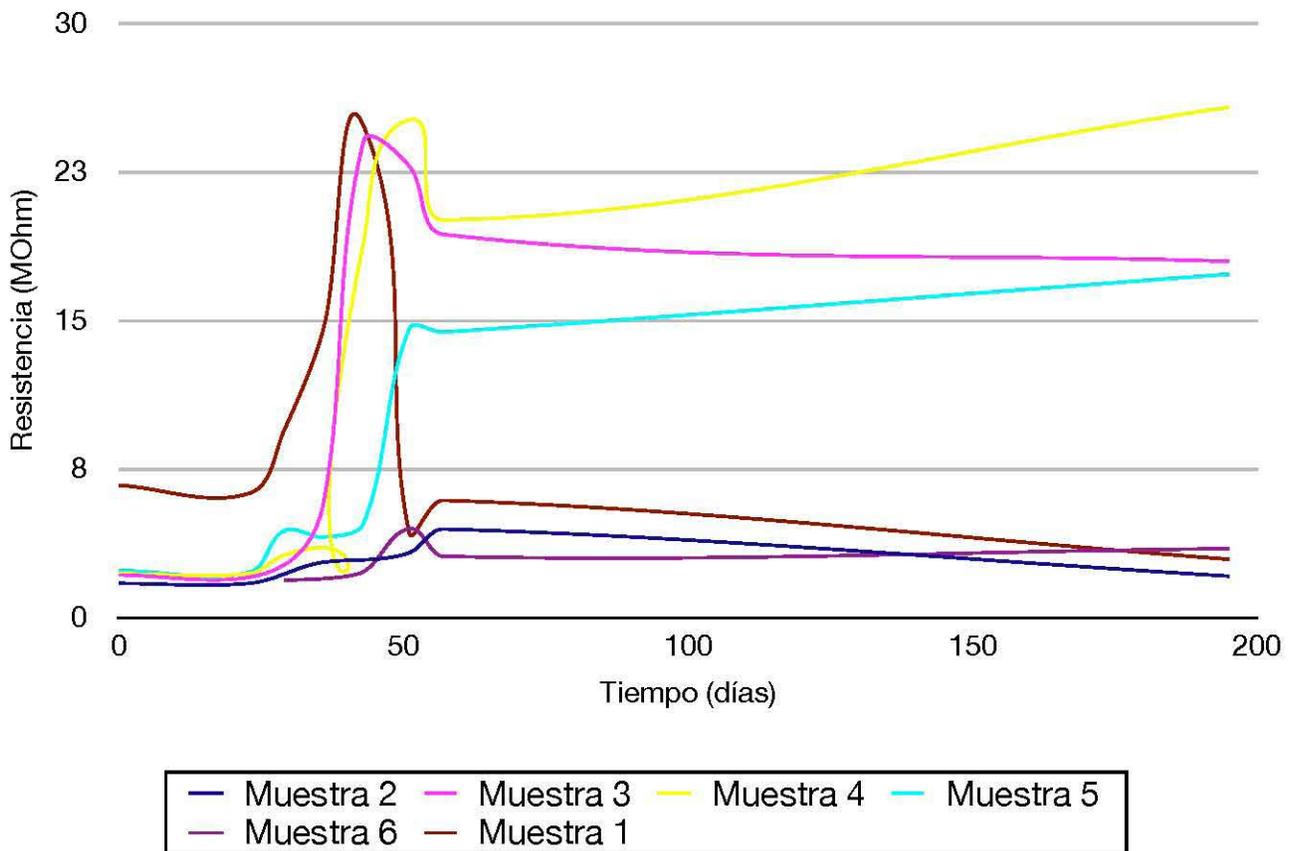


Figura 4.1.1.2. Medición de la resistencia en función del tiempo

Como podemos constatar, las películas sufren una degradación con el paso del tiempo a los ciclos de temperaturas, ya sea enfriamiento y calentamiento. Las películas pierden conductividad, viéndolo reflejado en el aumento de la resistencia medida. De esta manera podemos ver las fluctuaciones que hay en la propiedad de conducción, perdiéndose a causa de las variantes de temperatura en función del tiempo.

Sin embargo, a pesar de tener una degradación de la película podemos constatar que después de 50 días, las variaciones en el tiempo de la resistencia, no van más allá de 5 unidades, lo que representa una estabilidad de las películas a pesar de continuar con los ciclos de cambios de temperatura (figura 4.1.1.2). Podemos entonces hablar de un límite en la degradación de las películas de PANI, probablemente debido a un desdopamiento al principio que no aumenta más. No se

realizaron pruebas de envejecimiento en función de la humedad ya que el desdopamiento en presencia de agua es inmediato y drástico.

Las variaciones que tenemos en las mediciones de la resistencia para cada una de las membranas son debidas a la distancia entre los puntos de medición, a demás del grosor de cada una de las películas, ya que si bien se realizó de manera sistemática y homóloga para cada una de las muestras, el método de aplicación (casting), mantiene parámetros como la homogeneidad de las partículas, un tanto aleatorios para cada muestra.

Una opción viable consiste en utilizar un dispositivo para la deposición de la mezcla del polímero de manera homogénea, este dispositivo es un spin coater, con el cual manteniendo una velocidad constante al momento de realizar la deposición en volumen de la mezcla, podemos controlar el espesor de la película. Finalmente de manera repetible podemos determinar el tamaño de la película según sea requerido, y de esta manera se tendrá una medición más precisa de la resistencia de las películas, en la que tengamos menos parámetros libres en la técnica para el desarrollo de las películas.

4.1.2 Efecto de la luz sobre las películas

Las pruebas de envejecimiento no sólo se realizaron con respecto a cambios de temperatura, sino también se tomó como variable la exposición a alta intensidad luminosa, ya que se sabe que la luz (sobre todo infrarroja) afecta la conductividad eléctrica de la PANI a corto plazo. Las películas fueron sometidas a una alta intensidad luminosa de lámpara roja y se realizó una medición de la resistencia de la película, los resultados muestran que las películas ya no son conductoras inmediatamente después de la irradiación.

No sólo las películas sufren una degradación a cambios de temperatura, sino también a altas intensidades de luz. Sin embargo, la degradación por temperatura

tiene una asíntota en función del tiempo, en la que si bien se presenta una alta resistencia que refleja una baja conducción, con el factor de luminosidad ya no es posible medir una resistencia por más grande que esta sea, lo que nos dice que la película perdió su propiedad conductora.

Si bien, podemos constatar que las condiciones de calentamiento y enfriamiento y exposición a alta densidad luminosa sobre todo por luz infrarroja, degradan las películas, llevándolas de un estado conductor a uno bajo en conducción, o en el peor de los casos (luz IR) a una no conducción. Uno de los aspectos para evitar estos daños sería una protección a la luz y cuidado de las condiciones de temperatura, en la que no se presente una diferencia muy grande, todo esto con el fin de alargar la vida de las películas, garantizando su óptimo uso y manteniendo su conducción eléctrica.

La conducción que presentan las películas delgadas de PANI nos da la pauta para prever un uso más enfocado a lo que micropatrones concierne. Dado que tenemos una solución de polímero, planteamos su utilización para la fabricación de micropatrones, donde por medio del fenómeno de capilaridad podamos hacer los patrones en forma y tamaño deseado.

4.2 Capilares

La técnica de capilares se desarrolló a partir de una adecuación de la técnica de películas delgadas con PANI, ya que como constatamos, tenemos una mezcla polimérica que es conductora y el poliestireno proporciona flexibilidad y resistencia a la muestra; por ende en los capilares, podemos aprovechar esta conducción y resistencia.

Para la fabricación de los moldes se utilizaron shrinky dinks en los que los patrones impresos eran de características bien definidas y de resolución de 75 micras, limitada por la impresora utilizada. Con base a los diseños definidos se procedió a someter los shrinky dinks a calentamiento para reducir sus dimensiones (figuras

4.2.2) para la realización de las réplicas de PDMS con el kit Sylgard 184 de Dow Corning. Por supuesto, el control de las dimensiones por impresión permite realizar patrones de tamaño y geometría modular, de 75 micras a varios milímetros. Cuando encoge el poliestireno de los shrinky dinks (similar a un poliestireno tipo 5) en el horno, la reducción de dimensión en el plano puede alcanzar hasta 3X y el aumento fuera de plano 9X.

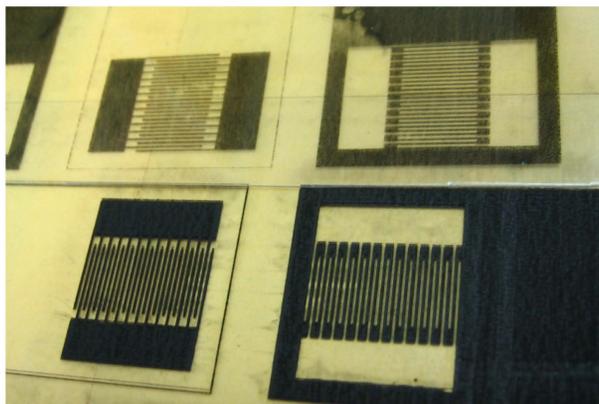


Figura 4.2.1. Shrinky dink antes de calentamiento.

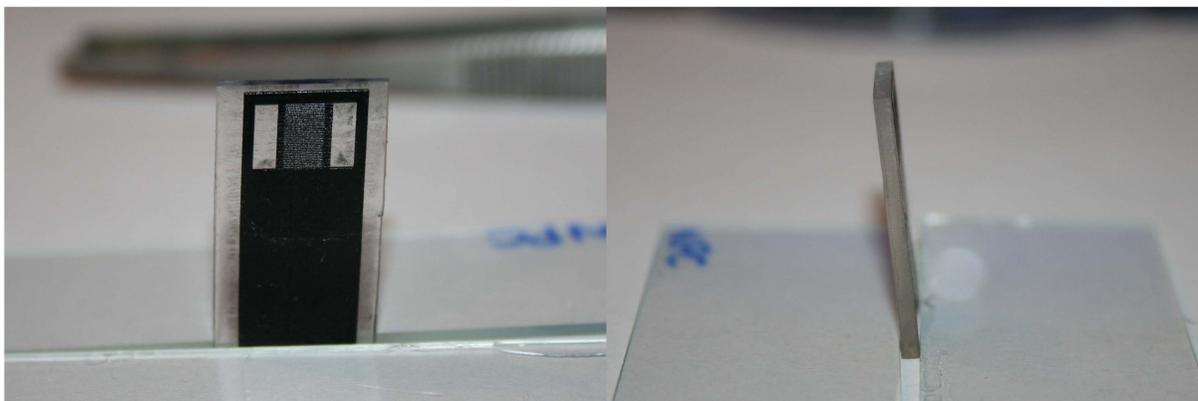


Figura 4.2.2. Shrinky dinks. Vista frontal y lateral. Tamaño de grabado micrométrico.



Figura 4.2.3. Shrinky dinks tamaño de grabado milimétrico.

Después de la obtención de la réplica de PDMS a partir del canal, se procedió al llenado de los canales formados por la unión de dos membranas de PDMS mediante descarga Corona con un tiempo de exposición de 2 minutos. Los canales fueron llenados con la solución de PANI y poliestireno en cloroformo.

4.2.1 Microscopía Óptica

Al realizar un estudio con microscopía óptica, nos podemos dar cuenta de la calidad de los llenados en diferentes puntos del patrón, formado por las réplicas de PDMS unidas por descarga Corona.

Se presentan diversos problemas en cuanto a la calidad del llenado; si bien el canal o patrón fue llenado en su casi totalidad, podemos ver que se presentan acumulaciones del polímero orgánico (PANI) de diferentes formas. Podemos ver que en ciertos tramos del canal hay un llenado prácticamente homogéneo y completo (figura 4.2.1.1).

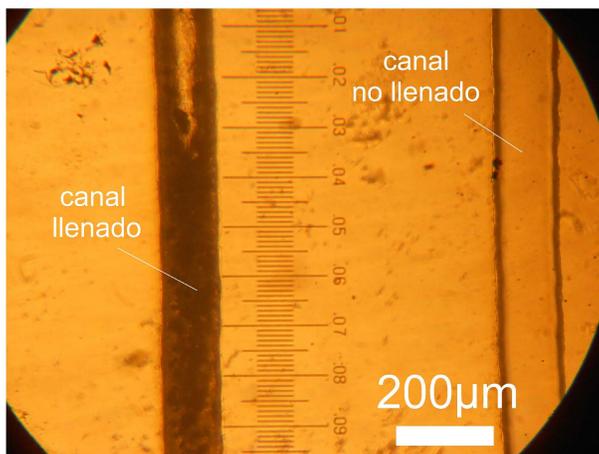
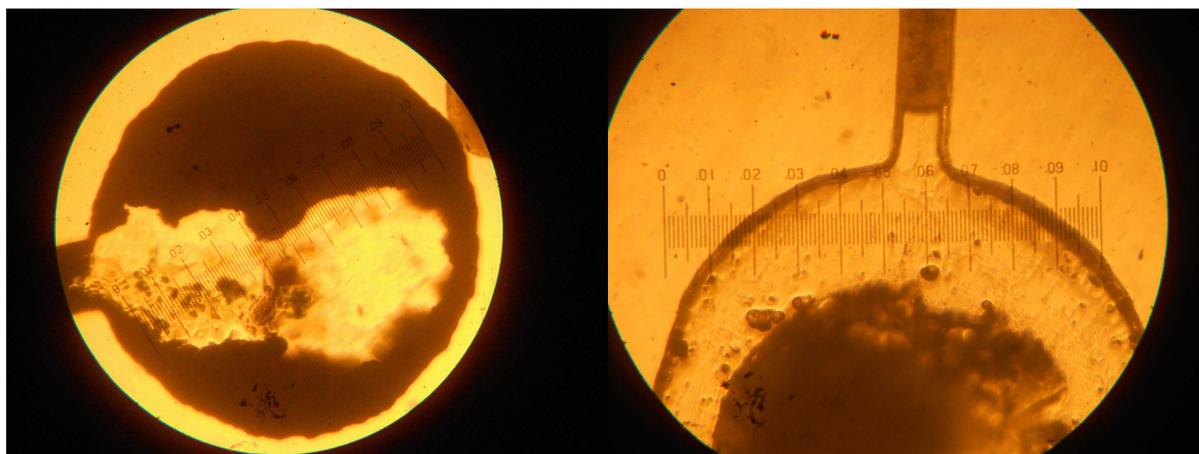


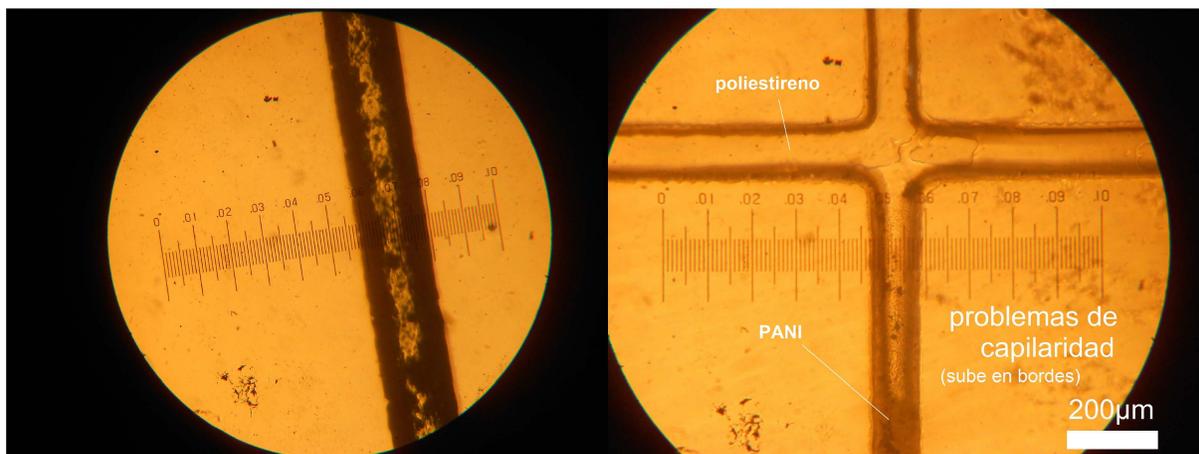
Figura 4.2.1.1. Comparación de llenado de canales

Sin embargo, para otros segmentos del micropatrón observamos irregularidades en el llenado, ya que las acumulaciones son más evidentes que otras regiones del mismo. Uno de los problemas presentes, son pozos realizados al inicio y al final del micropatrón y utilizados para incorporar los microtubos de llenado, en donde tenemos este fenómeno de acumulación claramente presente.



A

B



C

D

Figura 4.2.1.2. Problemas de llenado en (A) y (B) pozos y (C) y (D) capilares

La finalidad de los pozos del microcanal (al inicio y al final del canal), era el aumento del área de depósito para poder hacer contacto justo en esta zona con algún conductor eléctrico, es decir, formar un punto de contacto.

En estos pozos, se pudo hacer visible el problema del llenado, ya que en los pozos se formaron cúmulos de manera análoga, en uno de los pozos se muestra una diferencia de la concentración de PANI (figura 4.2.1.2 (A)), podemos ver como el polímero orgánico se concentra en la pared del pozo, mientras que en el segundo pozo tenemos el fenómeno contrario (figura 4.2.1.2 (B)), la mayor concentración se observa en el centro del pozo, mientras que las paredes tienen una concentración menor.

El hecho de observar cúmulos en la pared del pozo, también se repitió en los canales, ya que a medida que se observó el patrón por completo, se encontró que también hay cúmulos de PANI en la pared de los canales (figura 4.2.1.2 C y D).

Uno de los principales motivos por lo que se cree se tuvo este problema de llenado es que se no se mantuvo un flujo constante durante un tiempo determinado; esto para garantizar una concentración constante a lo largo del capilar, por flujo laminar

y no capilaridad. Además los volúmenes ocupados son pequeños y el cloroformo fungiendo como disolvente se evapora rápidamente: esos parámetros no permitieron una sencilla manipulación. La evaporación del cloroformo creaba un tapón con el poliestireno y la polianilina, por lo que el flujo no se mantuvo un periodo prolongado y no se garantizó una concentración homogénea en el canal como se mencionó anteriormente.

También constatamos que no es posible realizar un segundo llenado para mejorar el llenado en el canal, ya que el poliestireno se adhiere fuertemente a la pared del canal, y forma una red con la polianilina depositada, lo que obstruye un segundo flujo que se intentó hacer circular en los canales, a pesar de volver a utilizar la disolución de cloroformo, en la que se tenía un excelente solubilidad de ambos polímeros.

La propuesta de realizar el llenado con flujo continuo se hizo para intentar mejorar la calidad del llenado, sin embargo, no sabemos hasta qué punto se logre esto debido a la rapidez de evaporación del cloroformo, por lo que una segunda propuesta se puede proponer. Esta propuesta consiste en disminuir la interacción entre el polímero orgánico y las paredes del capilar. La disminución de la interacción entre los dos últimos componentes se lograría por medio de una polimerización in-situ en medio ácido. Sin embargo, no se ha podido probar esa propuesta y queda como posible trabajo a futuro.

Uno de los factores que se emplearon en la técnica de capilares y que nos permitieron la visión de una diferenciación de áreas por afinidad química, que en sí ya es un patrón, se obtuvo de la metodología del pegado de las réplicas de PDMS, es decir, mediante descarga Corona. Por medio de la descarga realizada sobre la superficie de las muestras se observó que hay un efecto que permite la fuerte adhesión de las membranas. Por lo que decidimos enfocar nuestra atención para la explicación de la afinidad que surge con este fenómeno y como podía replantearse para nuestros fines. La afinidad que surge a partir de la descarga Corona, nos

conlleva a una visión en la que no sólo se generen micropatrones conductores por deposición, sino por mejoramiento del contacto entre el sustrato y el polímero.

Los micropatrones fueron ampliamente logrados por medio de la técnica de capilares, en la que se realizó un llenado con el polímero conductor (PANI), realizando micropatrones de 75 micras de espesor. A pesar de tener dificultades en la homogeneidad del canal, una adecuación a la técnica por medio de un flujo constante permitirá el esparcimiento del polímero de una manera óptima a lo largo del canal diseñado.

4.3 Descarga Corona

Prevista en una primera instancia para realizar el pegado de las réplicas de PDMS para la técnica de llenado de capilares, la descarga Corona nos permitió visualizar y realizar un cambio superficial en las membranas de PDMS, ya que se logró una diferenciación de zonas hidrofóbicas (antes de la descarga), a zonas hidrofílicas (después de la descarga). Siendo ya en sí, un patrón que nos permitirá realizar deposiciones por casting de manera selectiva, teniendo así una técnica rápida, sencilla y eficaz para soluciones poliméricas acuosas en un principio. Se hicieron tratamientos de diferentes tiempos con una bobina Tesla de alto voltaje sobre el PDMS y se estudió el efecto obtenido con varios métodos. Además de buscar que tan selectivo es el cambio superficial de las membranas de PDMS.

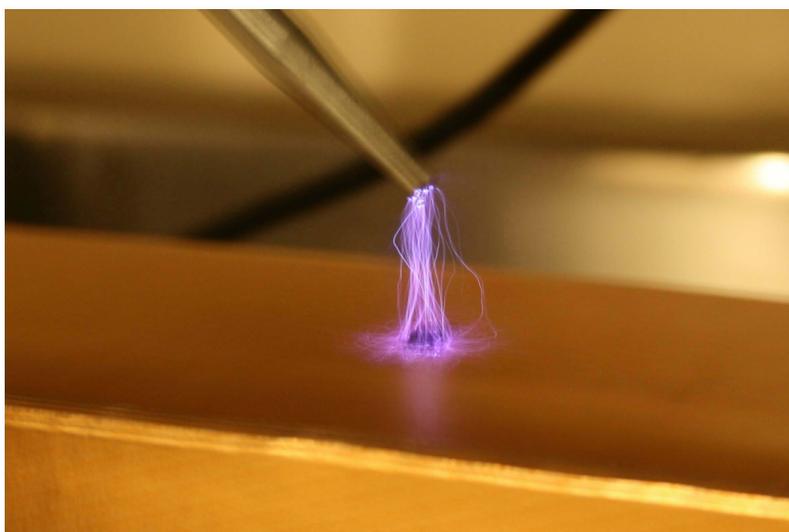


Figura 4.3.1. Descarga Corona sobre una superficie por medio de una bobina Tesla.

4.3.1 FTIR-ATR

Uno de los seguimientos más importante, que nos permitió explicar el cambio superficial del PDMS con la descarga Corona, fue el seguimiento por FTIR-ATR. Mediante este seguimiento pudimos ver que el cambio de propiedad hidrofóbica a hidrofílica de la superficie de la membrana se explica por la aparición del grupo hidroxilo en la superficie del PDMS. Esta aparición se debe a la hidrolización de los grupos metilo que posee el PDMS en la red polimérica (ver capítulo 2).

Por medio de un seguimiento de la intensidad de la banda de absorción del OH visible por FTIR en 3394 cm^{-1} en función del tiempo de exposición, se cuantificó la expresión del grupo hidroxilo en la superficie. Se realizaron descargas en membranas vírgenes y limpias con tiempos de irradiación diferentes y mediante el seguimiento del espectro, se verificó el momento en el cual hay aparición del grupo OH. Además, se determinó el tiempo óptimo de exposición; el cual se logra cuando ya no hay un cambio en la banda del grupo hidroxilo a pesar de continuar con el tiempo de exposición a la descarga. Los tiempos de irradiación inician en 2 minutos, con una diferencia de 2 unidades aumentadas para cada medición (4, 6 minutos, etc).

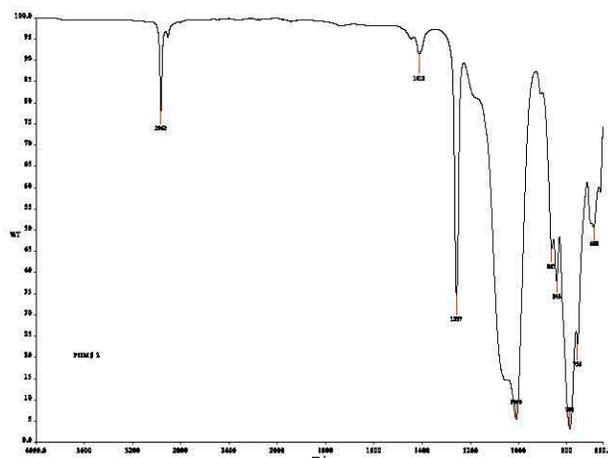


Figura 4.3.1.1. PDMS sin descarga Corona

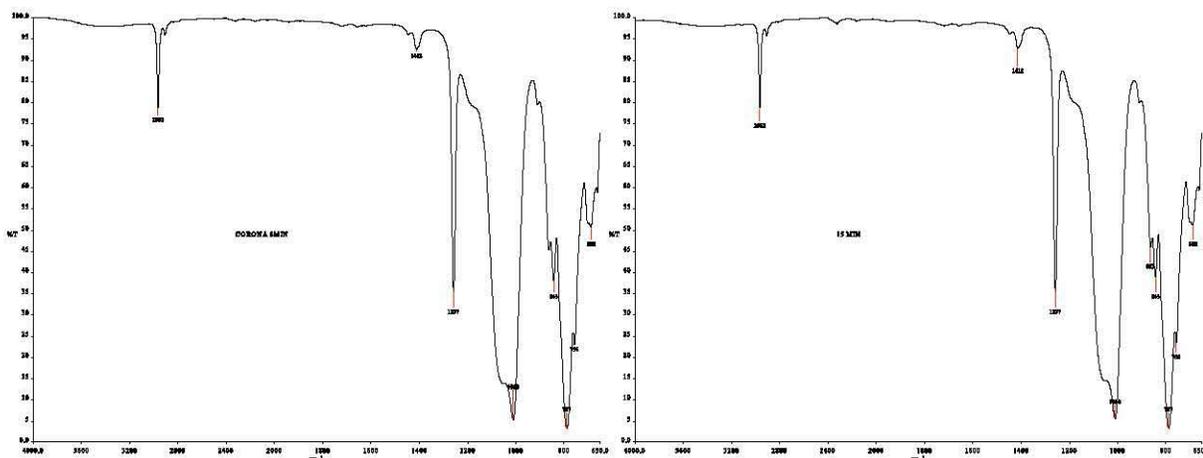


Figura 4.3.1.2. Descarga Corona 10min Figura 4.3.1.3. Descarga Corona 15min

↑ Cambio en el espectro a una longitud de onda de 3394 cm^{-1} .

Mediante la simultánea medición del espectro se observó que a 10 minutos de exposición a la descarga Corona ya tenemos una expresión de OH visible en el espectro. Si bien en las muestras correspondientes a tiempos inferiores la expresión de la banda del OH no es visible o puede atribuirse a ruido, se decidió tomar como tiempo de irradiación base 10 minutos, siendo este tiempo en el cual obtenemos de una manera bien definida la banda del OH de la muestra irradiada.

Esta muestra fue utilizada para comparar las siguientes muestras irradiadas, ya que se realizó una descarga durante 15 minutos, en la que se buscaba disminuyera la transmitancia en la banda de OH (figura 4.3.1.1-4.3.1.7).

El resultado esperado sería entonces una disminución en la transmitancia para la banda de OH para una tiempo más largo de exposición a la descarga Corona. Sin embargo, los resultados obtenidos son diferentes a lo esperado. Por lo que se realizó un seguimiento de la banda para tiempos inferiores al tiempo base (10 minutos) y superior a este tiempo de exposición a la descarga.

En la siguiente figura se observa el seguimiento de la expresión de la banda del hidroxilo para diferentes tiempos de exposición.

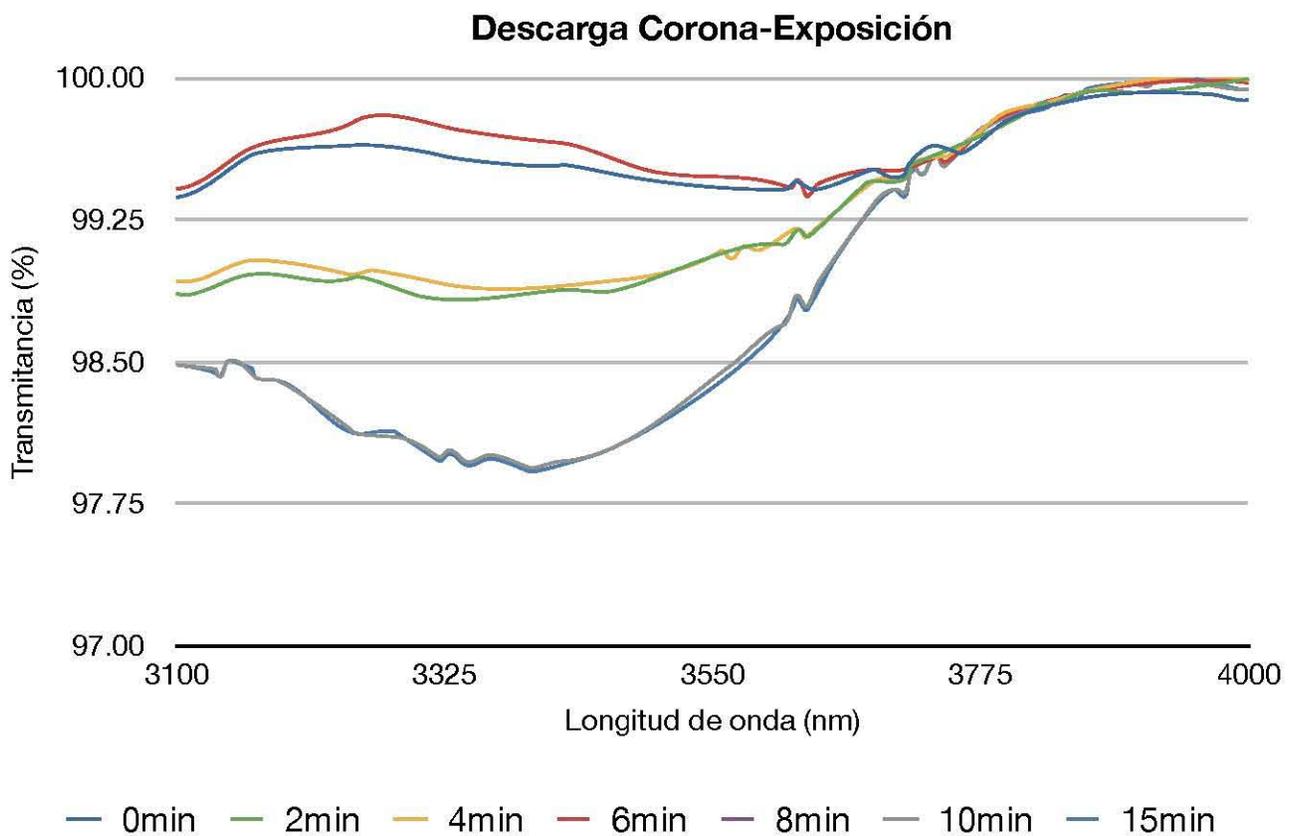


Figura 4.3.1.4. Descarga Corona a diferentes tiempos de irradiación aplicada sobre la superficie de PDMS virgen

Como podemos constatar en la figura anterior, hay una disminución en la transmitancia en la banda de OH (a 3394cm^{-1}) para diferentes tiempos de irradiación, lo que nos muestra que en función del tiempo de exposición hay mayor cantidad de OH producidos en la superficie de la membrana, a partir de los grupos metilo presentes en el PDMS. Sin embargo, al llegar a 10 minutos de exposición, tiempo base determinado, podemos ver que aún continuando con la irradiación de las membranas, ya no hay un cambio apreciable en la expresión de la banda de OH, por lo que no es necesario someter a sobre exposición la membrana de PDMS. Después de los resultados obtenidos se decidió para los siguientes muestreos en FTIR-ATR tomar como tiempo de irradiación óptimo 10 minutos y ya no solo como tiempo base para la comparación de los resultados.

A partir de este tiempo que determinamos como óptimo, se cuantificó como es la evolución del espectro de las muestras que han sido irradiadas 10 minutos en función del tiempo (figura 4.3.1.5), es decir, vemos la relajación de la muestra.

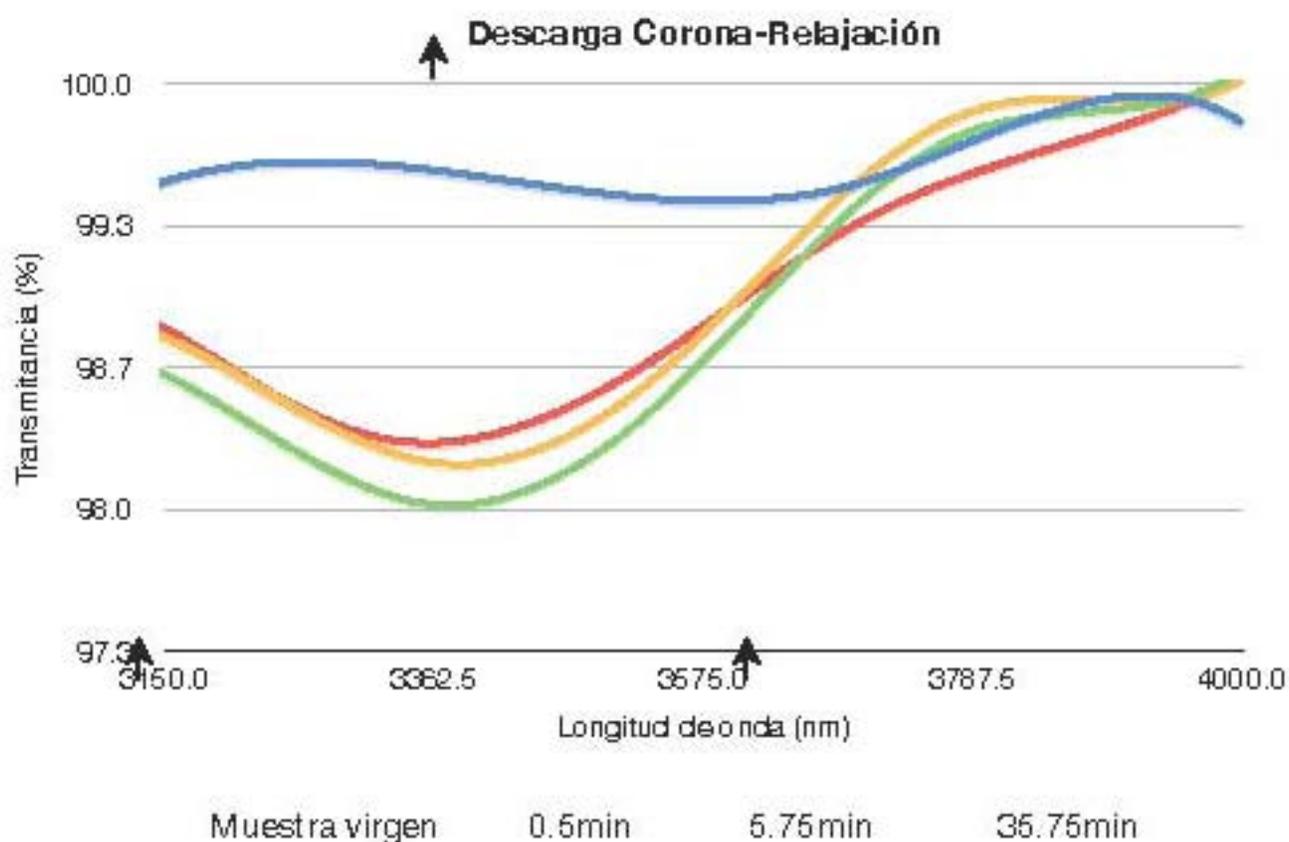


Figura 4.3.1.5. Relajación después de haber realizado una descarga de 10 min.
PDMS puro

Uno de los aspectos más importantes que se determinó con el seguimiento en función del tiempo de las muestras irradiadas, fue la visualización de una relajación lenta de la transmitancia característica del grupo hidroxilo, es decir, hay una disminución de la absorbancia en la banda característica del OH (visible como un aumento de la transmitancia). Eso indica que hay una pérdida de la hidrofiliidad de la superficie de la muestra.

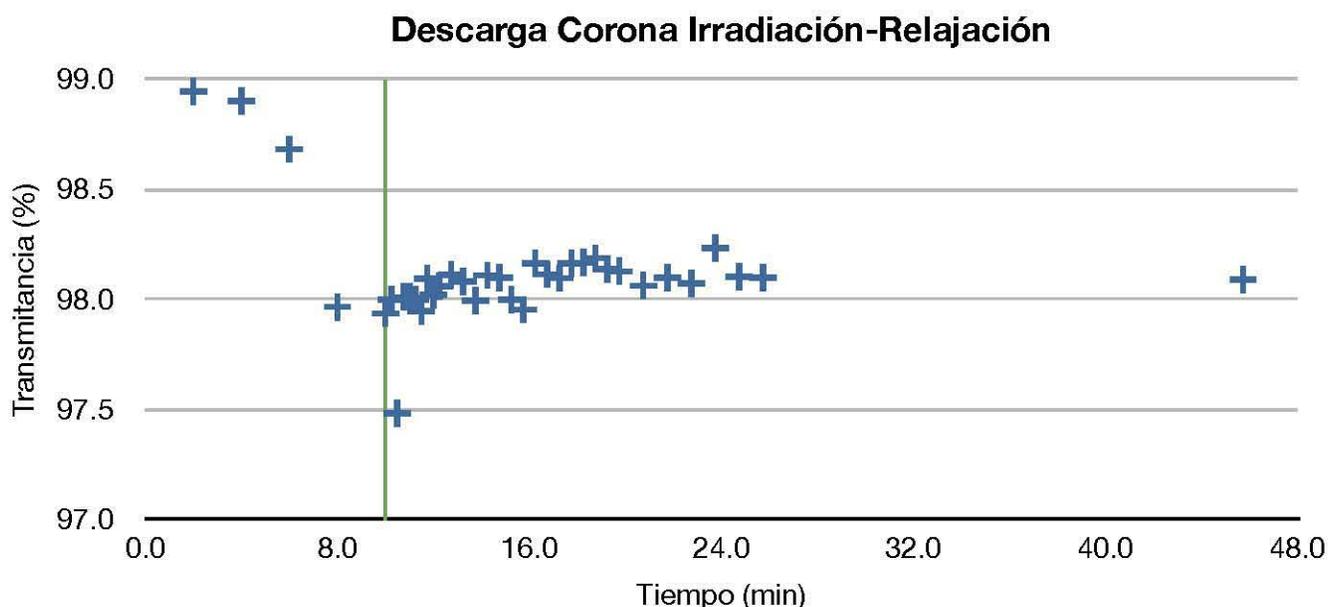


Figura 4.3.1.6. Seguimiento de banda de OH (3394cm^{-1}) en función del tiempo de exposición (hasta 10min) y relajación (hasta 35.75min) con FTIR-ATR. PDMS puro

Al irradiar las muestras a diferentes tiempos hay un decremento en la transmitancia de la banda de OH, lo que muestra el aumento de los grupos hidroxilo de la pastilla. Sin embargo y mediante el seguimiento del espectro por FTIR-ATR a 3394cm^{-1} (banda de OH), encontramos que después de 10 minutos hay un relajamiento muy rápido, el cual notamos con un crecimiento de la transmitancia en función del tiempo, hasta llegar a una asíntota, correspondiente a un tiempo de 35.75 minutos, en donde ya no hay un cambio.

La irradiación con la descarga Corona promueve por tanto el cambio superficial de las membranas, pasando de una membrana medianamente hidrofóbica a una hidrofílica. Esta diferenciación tiene como objetivo hacer depósitos principalmente acuosos, por casting, por lo que se decidió ver como es la variación de la transmitancia en función del tiempo de irradiación y a su vez como es la evolución en el tiempo relajación por medio de MatLAB, permitiéndonos determinar el tiempo en el cual se llegará a la transmitancia inicial, realizando un modelado del siguiente tipo:

$$\textit{transmitancia} = t$$

$$t = t_{m\acute{a}x} - (t_{m\acute{a}x} - t_{m\acute{i}n}) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

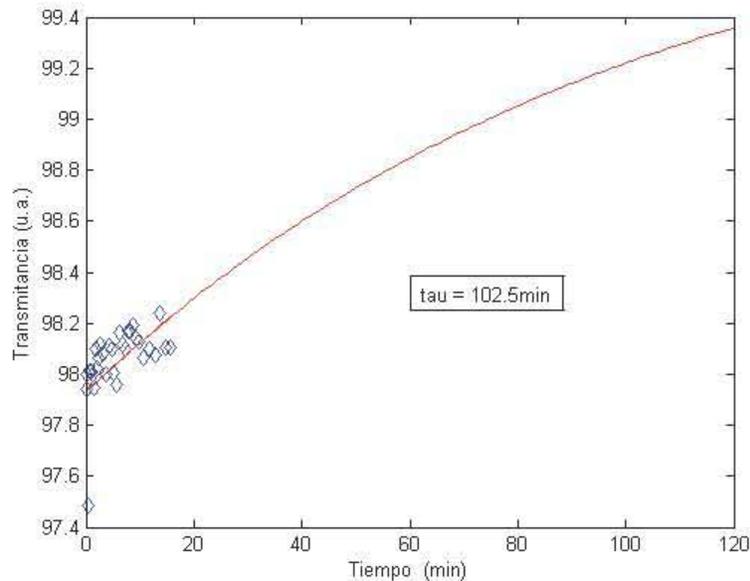


Figura 4.3.1.7. Modelado del tiempo de relajación para la irradiación UV de PDMS puro.

Como podemos ver, el tiempo de relajación utilizando la descarga Corona como el método para cambiar la superficie de las membranas de PDMS es de 102.5 min. a este tiempo sabemos que la transmittancia habrá recuperado el 32% del valor inicial obtenido para una muestra virgen de PDMS.

4.3.2 Ángulo de contacto

La medición del ángulo de contacto surge como una forma de complementar la información obtenida a partir del seguimiento por FTIR-ATR, en donde los resultados obtenidos nos permiten decir que no regresamos al estado químico inicial de la membrana. El seguimiento de la membrana se realizó de manera homóloga al seguimiento por FTIR-ATR, en donde primero se irradió la membrana mediante la descarga Corona para después en función del tiempo, realizar las mediciones correspondientes para el ángulo de contacto.

El seguimiento después de la irradiación mediante la descarga Corona, nos permitió ver como evoluciona el ángulo de contacto en función del tiempo para estudiar la relajación de la membrana: este aumenta en función del tiempo hasta permanecer constante, es decir, la membrana pierde su capacidad hidrofílica que había adquirido de forma temporal.

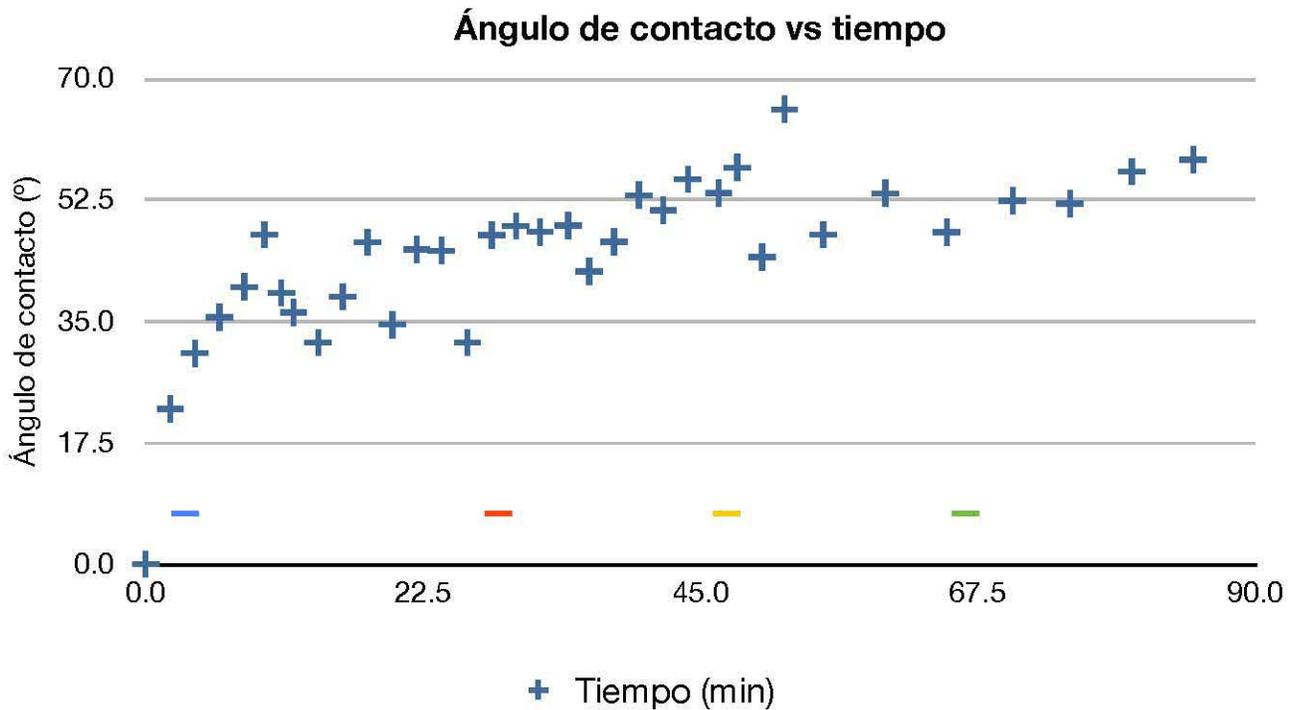


Figura 4.3.2.1. Evolución del ángulo de contacto en función del tiempo para muestras sometidas a una descarga de 10min midiendo el tiempo de relajación

Es de suma importancia decir que hay una gran variación de las mediciones de los ángulos de contacto, a pesar de hacer mediciones consecutivas y homogéneas en el tiempo. De un punto a otro de la membrana existen discrepancias que pueden ser grandes aunque el efecto sea visible de manera general en toda la muestra. Esto nos muestra uno de los problemas de la irradiación por descarga Corona, ya que por medio del ángulo de contacto constatamos cómo no es una irradiación homogénea en toda la superficie de la membrana, por tal motivo se tienen diferentes mediciones para puntos sucesivos en la misma muestra irradiada mediante descarga Corona.

Al disponer de membranas con nanopartículas embebidas realizadas con antelación, se procedió a irradiarlas mediante la descarga Corona, tomando en cuenta el tiempo óptimo determinado para PDMS puro. Para estas muestras las nanopartículas están dispersas homogéneamente en toda la membrana. Además de que tenemos metales como plata y oro, nanopartículas de cobalto magnéticas, lo que podría beneficiar la irradiación, por lo que se buscó si había una influencia en el efecto de hidrofobicidad, por una posible interacción con el campo electromagnético causado por la bobina Tesla y las nanopartículas.

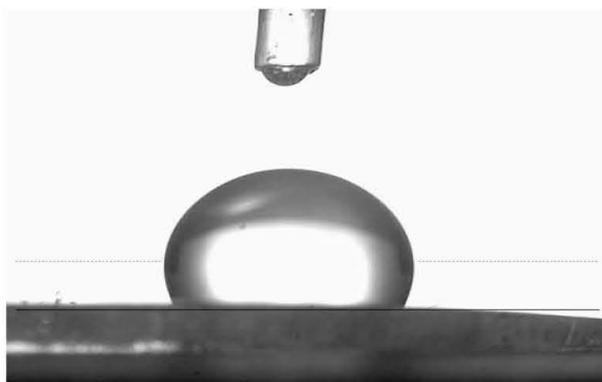


Figura 4.3.2.2. PDMS virgen

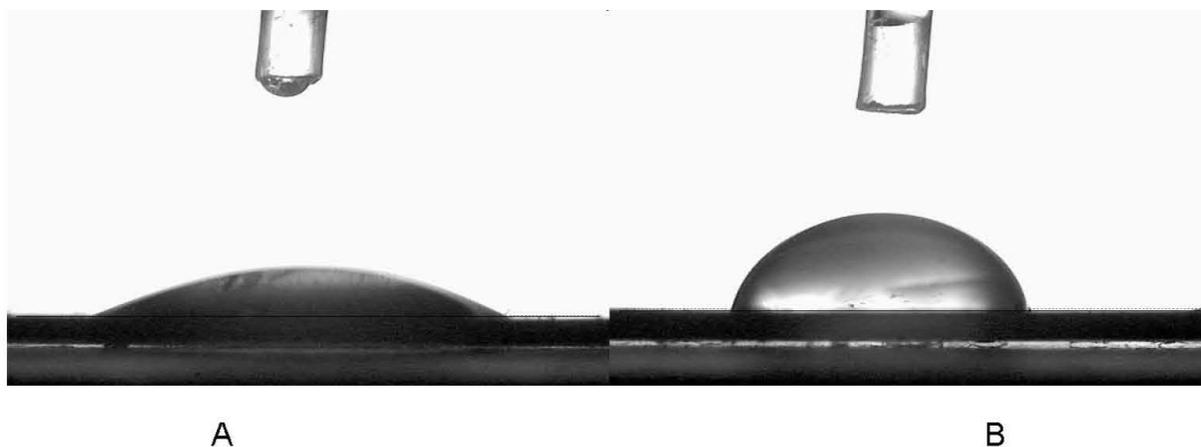


Figura 4.3.2.3. PDMS con nanopartículas de Co-C (A) inmediatamente después de la descarga Corona, (B) 1h30 después de la descarga

La irradiación provocó el mismo efecto para las membranas con nanopartículas que para las membranas de PDMS puro. Al inicio tenemos ángulos de contacto cercanos a cero grados, sin embargo, con el paso del tiempo el ángulo aumenta poco a poco. Para los ángulos medidos para cada una de las membranas con las diferentes

nanopartículas observamos que las tendencias son muy diferentes y no tenemos la misma relajación a exposición idéntica (figura 4.3.2.4).

Después de una hora con treinta minutos vemos que las membranas de PDMS, PDMS con nanopartículas de cobalto y carbón y PDMS con nanotubos de carbón, el ángulo de contacto medido es cercano a 50°, sin embargo, para las membranas con nanopartículas de plata y nanopartículas de oro el valor del ángulo de contacto medido a este tiempo corresponde a cerca de 35°.

La diferencia de ángulos de contacto se atribuye por ende al tipo de nanopartícula utilizada, es decir, se favorece el efecto del cambio superficial de la membrana con las nanopartículas de oro y plata, lo que se refleja en una duración más prolongada con el uso de este tipo de nanopartículas, a la hidrofiliicidad de la membrana.

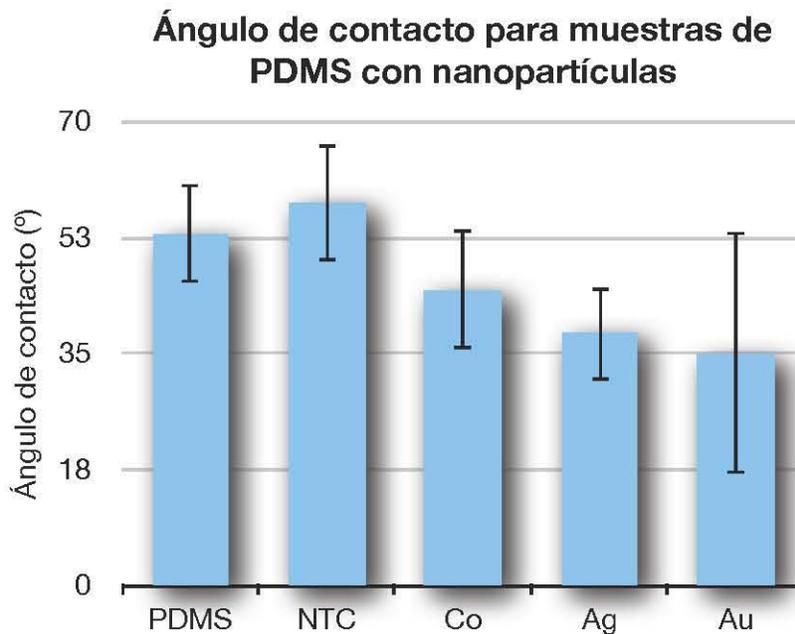


Figura 4.3.2.4. Ángulo de contacto para membranas de PDMS con nanopartículas

El efecto de la descarga Corona proporciona resultados interesantes y relevantes para un cambio de superficie, sin embargo, se cuenta con dos grandes obstáculos, primero no podemos regionalizar, o hacer selectivo el cambio de superficie con la descarga Corona, no podemos irradiar zonas micrométricas, lo que dificultará la

deposición selectiva de la solución que contiene el polímero orgánico conductor. Y en segundo lugar no podemos garantizar una irradiación homogénea de las zonas para las cuales buscamos cambiar la superficie, como vemos en la gráfica (figura 4.3.2.4), los valores del ángulo de contacto en un tiempo dado presentan una discrepancia grande.

Se realizó un ajuste de la evolución temporal de los ángulos de contacto por medio de Matlab, el cual nos permitió, en función de los ángulos medidos con el tiempo de relajación, determinar el tiempo en el cual se llegará al ángulo inicial, por lo que se realizó un modelado del siguiente tipo:

$$\text{ángulo} = \text{°máx} - (\text{°máx} - \text{°mín}) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

como podemos ver el ángulo mínimo medido para cada una de las muestras es cero, entonces nos queda lo siguiente:

$$\text{ángulo} = \text{°max} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$$

Y tomando en cuenta que el ángulo máximo corresponde al ángulo inicial de PDMS antes de la irradiación mediante la descarga Corona, lo podemos reducir a lo siguiente:

$$\text{ángulo} = 113.9 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$$

Graficando el modelado anterior, podemos obtener el tiempo de relajación para cada una de las muestras realizadas, es decir, para las muestras de PDMS puro, PDMS con nanopartículas de Co-C y finalmente para PDMS con nanotubos de carbón.

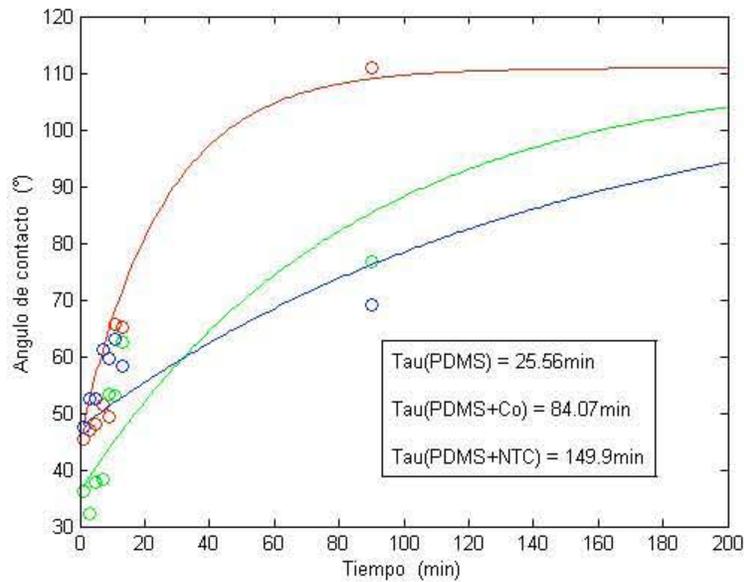


Figura 4.3.2.5. Modelado de tiempo de relajación para membranas con nanopartículas

Como podemos ver el tiempo de relajación para las muestras de PDMS con nanopartículas tiene un tiempo de relajación mayor al del PDMS sin nanopartículas, después de haber sido irradiado mediante la descarga Corona. Los nanotubos de carbón parecen ofrecer la mejor opción para aumentar el tiempo de efectividad del cambio de superficie del PDMS por descarga Corona. Este tiempo de relajación corresponde al tiempo característico del modelo (o en el cual el ángulo medido corresponde el 37% del ángulo inicial). Esos resultados, por más triviales que sean son nuevos y se espera poder realizar una caracterización más profunda del efecto encontrado (que no se ha podido realizar todavía por cuestiones de tiempo y de acceso a los equipos), ya que puede ser útil a la hora de realizar cambios de superficie en membranas de PDMS. Si bien, la descarga Corona se utiliza actualmente obteniendo tiempos de relajación de 100 minutos con bobinas a 11 kV (15), con bobina Tesla comercial de 220 V logramos obtener un tiempo de relajación de 149.9 min para una membrana de PDMS con nanotubos de carbón, de esta manera optimizando algunos de los procesos hasta este momento empleados.

Es entonces que se decidió buscar una técnica que nos permitiera lograr un cambio homogéneo y selectivo, ya que si bien, con la descarga Corona logramos cambiar la superficie, no lo hacemos de una manera selectiva ya que la descarga no es direccionada, además de que el efecto no es completamente homogéneo como se requeriría para un óptimo depósito polimérico en disolución. Es de esta manera como surgió la idea y la planeación para realizar una irradiación mediante luz UV, en donde básicamente hay una irradiación homogénea que cambia la superficie, además de que podemos utilizar mascarillas que nos generen una diferenciación de zonas a nivel micrométrico.

4.4 Irradiación UV

La irradiación con luz UV se realizó mediante tiempos de exposición controlados, en los que se realizó un seguimiento mediante FTIR-ATR para buscar mediante las bandas del espectro de cada una de las muestras de irradiación el cambio de superficie, por medio de la aparición del grupo hidroxilo. Buscando una regionalización y diferenciación de la membrana desde el momento de la irradiación, la solución de irradiación UV podría efectivamente permitir usar máscaras ópticas para seleccionar las zonas a modificar con alta resolución (se recuerda que la resolución actual del grupo de trabajo es del orden de magnitud de unos micrómetros).

Los resultados obtenidos mediante la irradiación con descarga Corona, permitieron una analogía en la optimización del efecto de cambio de superficie, por lo que se realizó la irradiación con luz UV para PDMS puro y para membranas de PDMS con nanopartículas de plata, oro y cobalto-carbón y NTC.



Figura 4.4.1. Irradiación UV

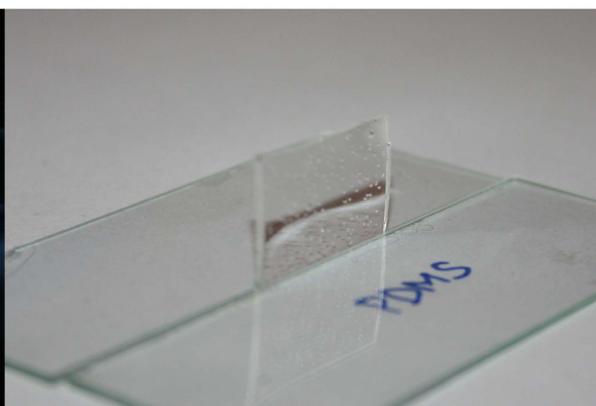


Figura 4.4.2. Membrana de PDMS

4.4.1 FTIR-ATR

El seguimiento mediante FTIR-ATR nos permitió determinar en qué momento de la irradiación aparece un cambio de superficie. La irradiación tiene un efecto positivo en los grupos silano de la red que compone al material, en este caso el polímero PDMS. Hablamos entonces de la hidrolización de la membrana, oxidando los grupos metilo a hidroxilo.

Se decidió, además de irradiar PDMS, irradiar vidrio (porta-objetos) ya que su composición principal es silicio, por lo que se buscó también un posible cambio superficial por medio de la irradiación con luz UV. Los siguientes resultados presentan la irradiación de membranas de PDMS puro, además de un porta-objetos para comparar.

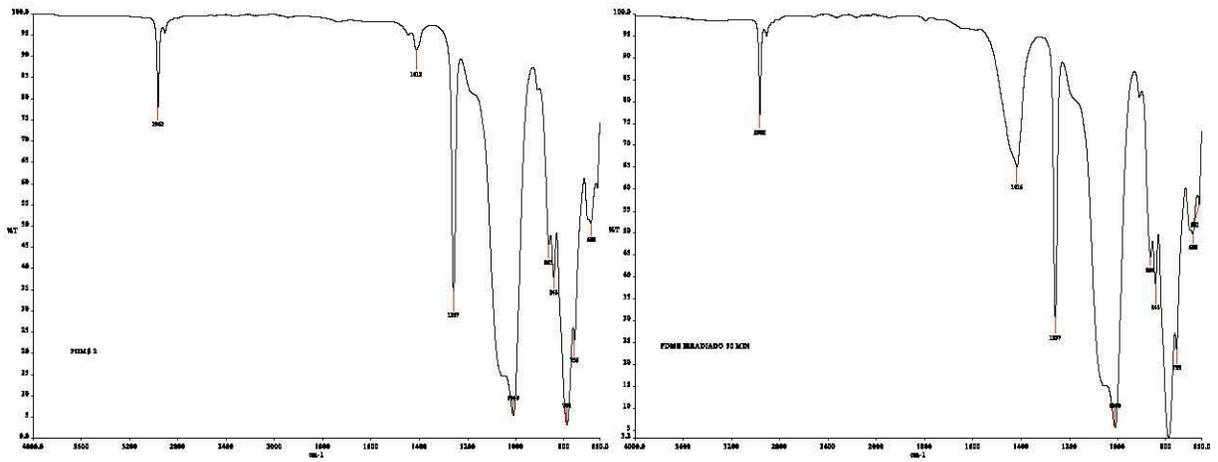


Figura 4.4.1.1. PDMS sin irradiar

Figura 4.4.1.2. PDMS irradiado 30min

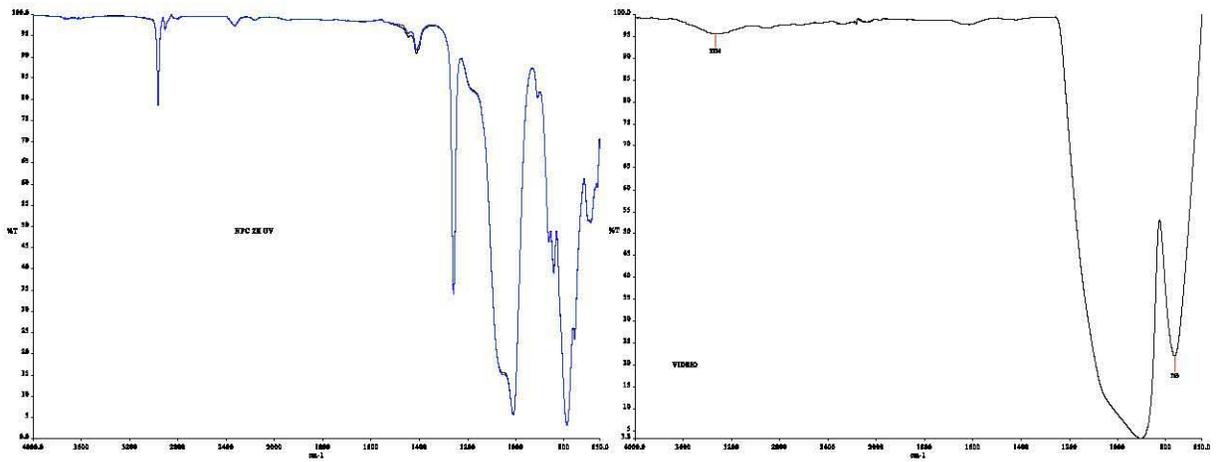


Figura 4.4.1.3. PDMS irradiado 2h

Figura 4.4.1.4 Vidrio irradiado 4h26min

Los resultados permiten observar el cambio superficial en las membranas de PDMS además del vidrio, en comparación con una membrana sin irradiar (figura 4.4.1.1-4.4.1.4). En un inicio el cambio no fue perceptible ya que se atribuyó a ruido o contaminación de la muestra, sin embargo, se determinó el cambio superficial de la membrana en la banda característica del OH en 3394cm^{-1} . Este resultado se hizo más evidente y de manera perceptible en el porta-objetos irradiado, ya que el espectro correspondiente a una irradiación de 4h26 nos permite ver el cambio en la transmitancia en 3394cm^{-1} , debiéndose éste, a la aparición de los grupos hidroxilo en las membranas de PDMS.

Al ver los resultados obtenidos mediante FTIR-ATR se decidió realizar una medición mediante ángulo de contacto para descartar el ruido en esa parte del espectro del PDMS o en su caso, confirmar el cambio superficial de la muestra. Métodos similares hoy en día se realizan (15), sin embargo, buscamos la implementación de esta técnica adecuándola a los equipos y materiales con los que contamos.

4.4.2 Ángulo de contacto

Si bien los resultados encontrados mediante FTIR-ATR no nos permiten concluir un cambio superficial perceptible de las membranas de PDMS, la medición del ángulo de contacto nos puede ayudar a confirmar la hipótesis antes presentada.

Por lo que se irradió una muestra de PDMS por 4 horas 26 minutos, para igualar las condiciones de irradiación. Las mediciones se realizaron y los resultados fueron un cambio en el ángulo de contacto, pasando de 113.9° a 107.5° . Estas mediciones se realizaron por septuplicado y los resultados presentados son el promedio de los obtenidos. Podemos además comentar, que la variación de las mediciones no va más allá de 1.9° , lo que nos confirma la viabilidad de los resultados obtenidos, a pesar de que visualmente el cambio no es claramente perceptible (figura 4.4.2.1-4.4.2.2).

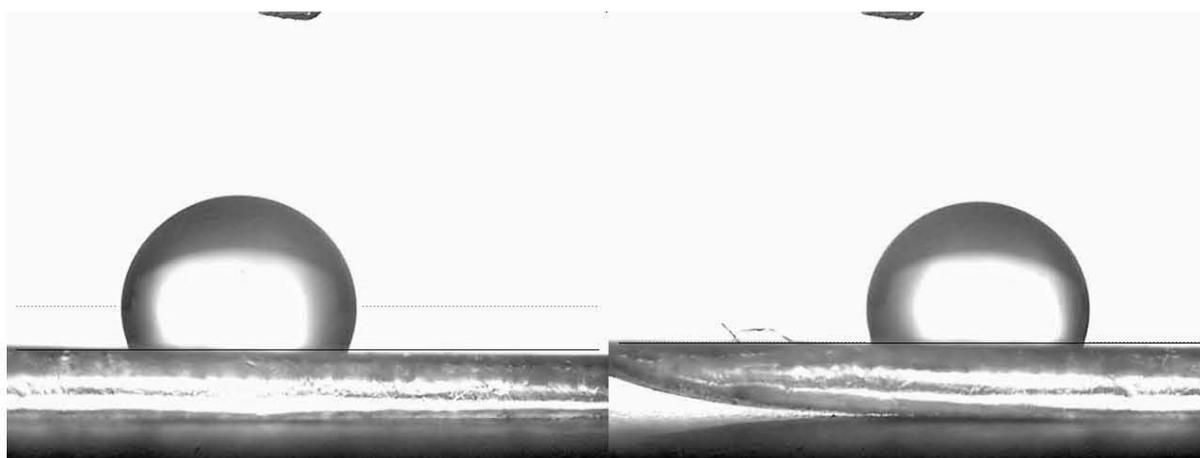


Figura 4.4.2.1. PDMS sin irradiar

Figura 4.4.2.2. PDMS irradiado

Constatando el cambio superficial de las muestras irradiadas mediante UV se decidió utilizar muestras con nanopartículas, ya que como se vio en la sección de irradiación con descarga Corona, se observó una optimización en el cambio de superficie, ya que se alargó el tiempo de vida o del efecto provocado por la descarga. De esta manera, al obtener un resultado positivo nos permitirá disminuir el tiempo de irradiación para lograr una expresión más amplia del grupo hidroxilo en la superficie, correspondiente a la hidrofiliidad de la membrana irradiada.

Podemos constatar un cambio superficial de las membranas de PDMS, sin embargo, no resulta ser del todo apreciable, ya que el cambio se ve reflejado en la disminución del ángulo de contacto alrededor de 5 unidades, mientras que mediante el FTIR-ATR el cambio en la transmitancia es mínimo. Aunque actualmente se realiza la técnica de una manera más depurada y bajo condiciones y equipos con los que no contamos en el laboratorio (tal que la potencia para irradiar sea mayor (21,22,23), y se controle el medio de la irradiación en O₃), podemos buscar la manera de realizar una optimización mediante otros métodos, tal y como ocurrió con la descarga Corona, utilizando nanopartículas.

4.5 Efecto en el cambio de superficie con diferentes nanopartículas

La irradiación mediante la lámpara UV se realizó de manera análoga tanto para membranas de PDMS puro como de PDMS con nanopartículas. De esta manera se determinó la influencia de las diferentes nanopartículas, tal y como nanopolvo de plata, oro, cobalto-carbón, carbón y nanotubos de carbón. El seguimiento se llevó a cabo de la misma manera, con la ayuda de FTIR-ATR para el muestreo en función del tiempo.

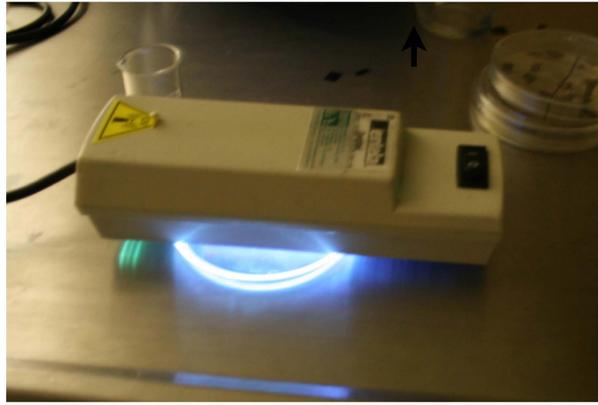


Figura 4.5.1. Irradiación a membranas de PDMS con nanopartículas.

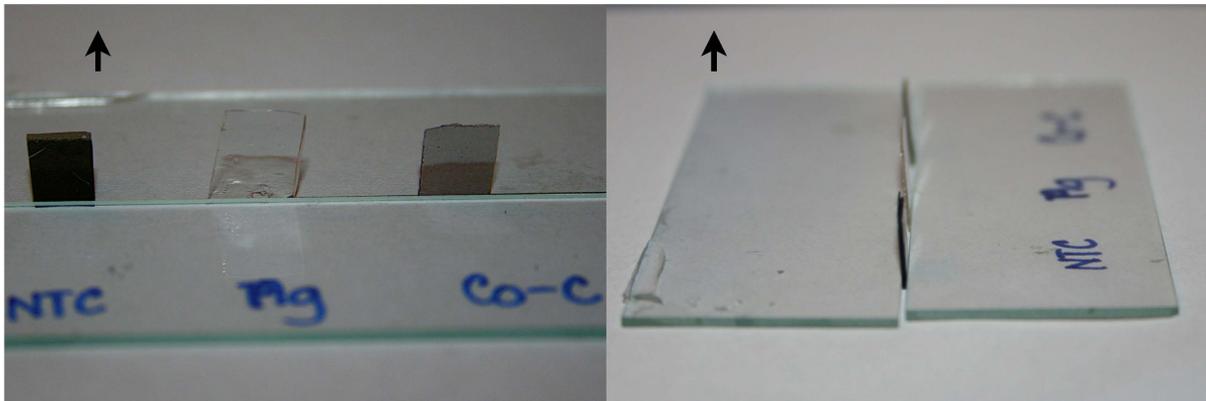


Figura 4.5.2. Membranas de PDMS. De izq. a der. NTC, Ag y Co-C. Vista frontal y lateral.

4.5.1 FTIR-ATR

El seguimiento mediante FTIR-ATR nos da una base química sobre los cambios en las membranas con respecto a la hidrofiliicidad que buscamos. Se trabajó con dos lotes de muestras diferentes, el primero perteneciente a las membranas hechas por el grupo de trabajo del laboratorio, con una concentración de 2.5 mg Co-C por 2 g de PDMS. Y para las segundas pruebas se buscó variar la concentración utilizada para la fabricación de las membranas, esto con el fin de ver el efecto de ésta en el cambio de superficie. Los siguientes espectros refieren a las membranas del lote 1, irradiadas a diferentes tiempos con una lámpara de luz UV con una longitud de onda de 254.4 nm a condiciones ambientales.

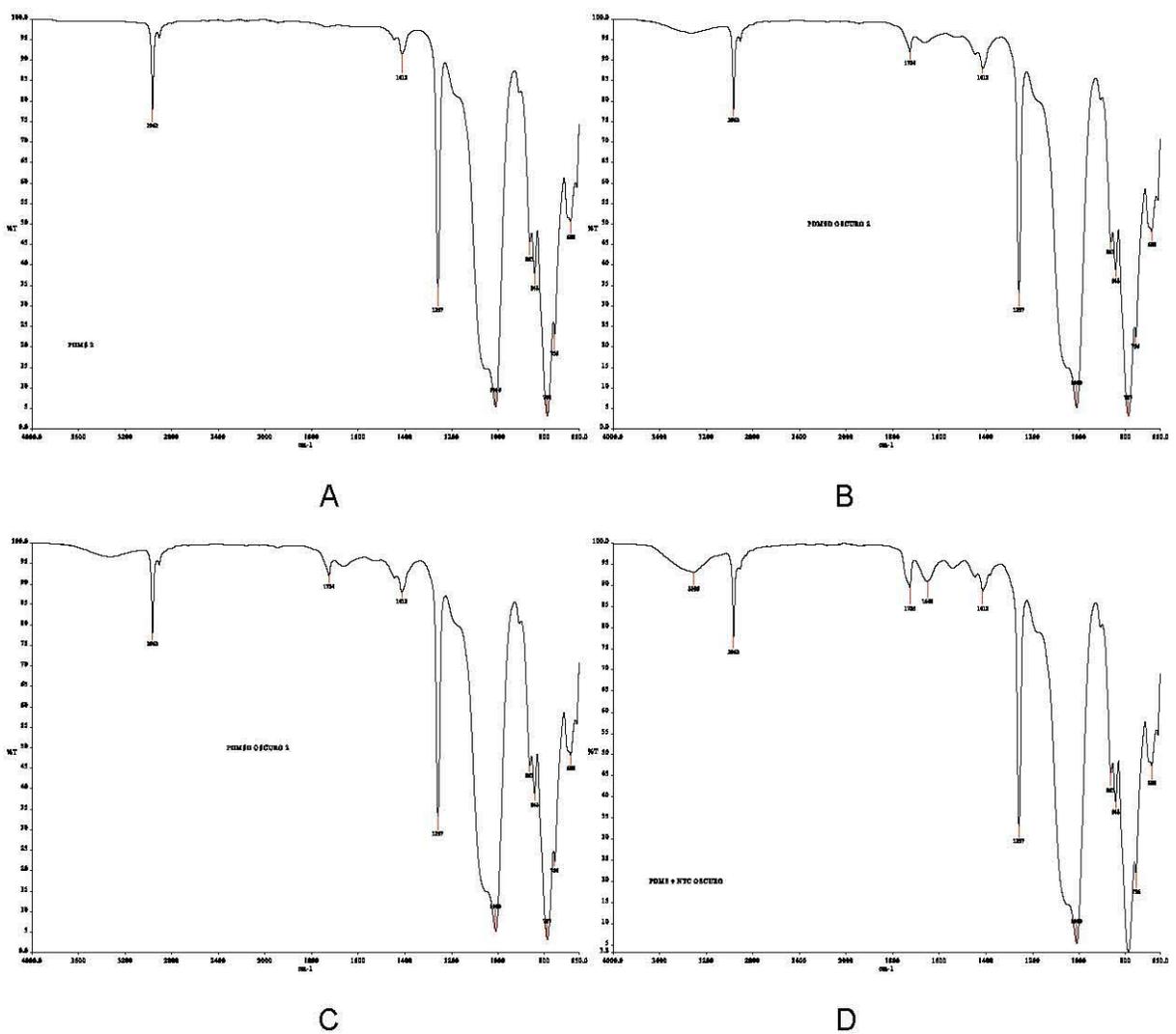


Figura 4.5.1.1. PDMS con NPCo-C diferentes tiempos de irradiación con luz UV. Membranas de concentración 2.5mg Co-C/2g de PDMS. (A) sin irradiar, (B) 4h26min,(C) 5h y (D) 12h.

Los espectros precedentes corresponden a un seguimiento en función del tiempo para la irradiación de membranas con nanopolvo de cobalto-carbón. De esta manera podemos ver que al mismo tiempo de irradiación comparado con PDMS, hay un cambio perceptible en la transmitancia a 3394cm^{-1} , correspondiente a la banda de OH. Esto evidencia la eficiencia de las membranas con nanopartículas de cobalto-carbón. Se decidió continuar con el seguimiento en función del tiempo de exposición a la irradiación; el seguimiento se llevó hasta 12 horas, y el efecto,

además de perdurar, aumento, es decir, la presencia de OH en la superficie de la muestra aumenta, esto mostrado en la disminución de la transmitancia a 3394cm^{-1} .

Al obtener estos resultados, se decidió buscar la influencia de la concentración de las nanopartículas en las mezcla de PDMS, por lo que se varió la concentración, utilizando 3 mg de NPCo-C por 2 g de PDMS y 5 mg de NPCo-C por 2 g de PDMS. Sin embargo, los resultados muestran que la concentración de la nanopartículas es un factor decisivo en el efecto del cambio superficial, ya que si bien se irradiaron muestras por tiempos sucesivos y prolongados (hasta 12 horas), no se logró tener un resultado diferente al de una irradiación de PDMS puro, en el que la banda de OH a 3394cm^{-1} es débilmente observada.

Por lo que ahora en lugar de aumentar la concentración se decidió disminuir, utilizando 2.00 g de NPCo-C por 2.00 g de PDMS, y los resultados fueron importantes y sobresalientes, ya que si bien, por un lado se llevó de la misma forma un seguimiento mediante FTIR-ATR sin obtener presencia de la expresión de la banda a 3394cm^{-1} (banda de OH), se logró obtener una banda diferente, a 1415cm^{-1} (de manera constante para todas la irradiaciones), que crece en función del tiempo de exposición y que es de un ancho y banda constante.

Hasta este momento, no se contaba con información sobre esta banda a 1415cm^{-1} , sin embargo, se estudia (subsecuente a este trabajo), la manera en que esta banda aparece con respecto al tiempo de irradiación, además de aceptar o rechazar la hipótesis de un compuesto intermediario que se presenta en esta banda en el espectro de la muestra.

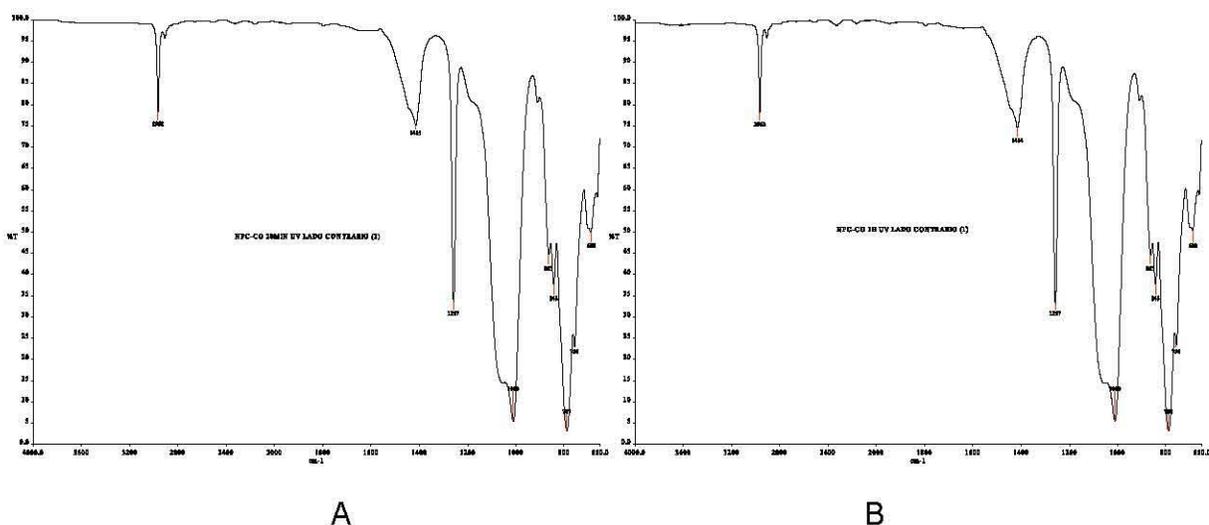
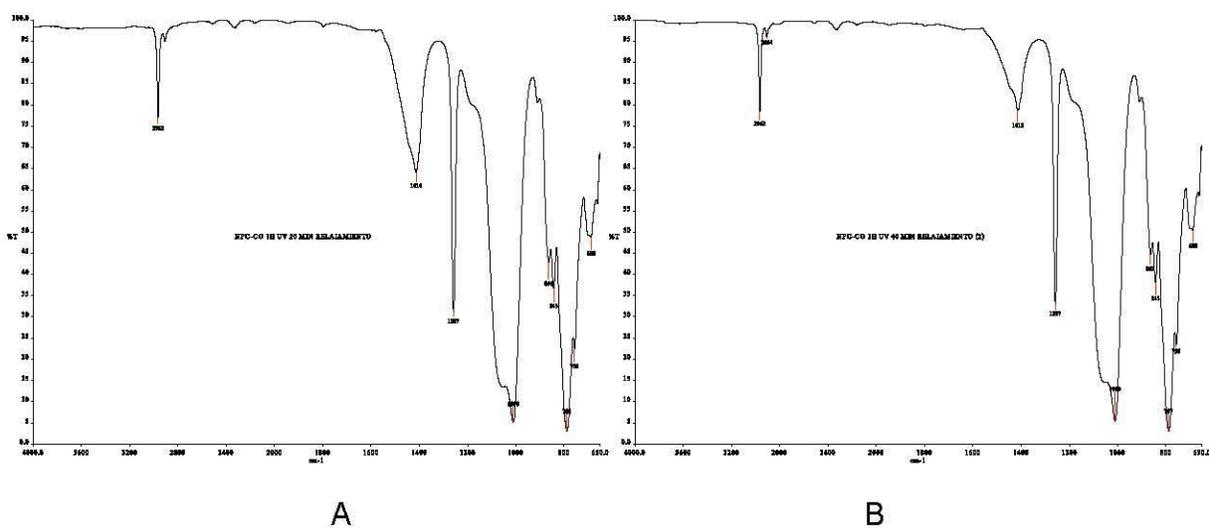


Figura 4.5.1.2. PDMS con NPC-Co irradiado con luz UV, concentración 2 mg/2g de PDMS (A) 20 min, (B) 1h

Se buscó realizar este seguimiento para la banda a 1415cm^{-1} en función del tiempo para diferentes concentraciones, en las variaciones comentadas anteriormente, sin embargo, el trabajo se dificultó debido a que esta variable se movió de manera continua; esto dificultó encontrar el punto exacto en el cual esta banda deja de aumentar y, por el contrario disminuye, apareciendo la banda de OH y por ende pudiendo relacionar la primera aparición en la banda a 1415cm^{-1} y después su desaparición cuando se hace perceptible la aparición de la banda de OH a 3394cm^{-1} .



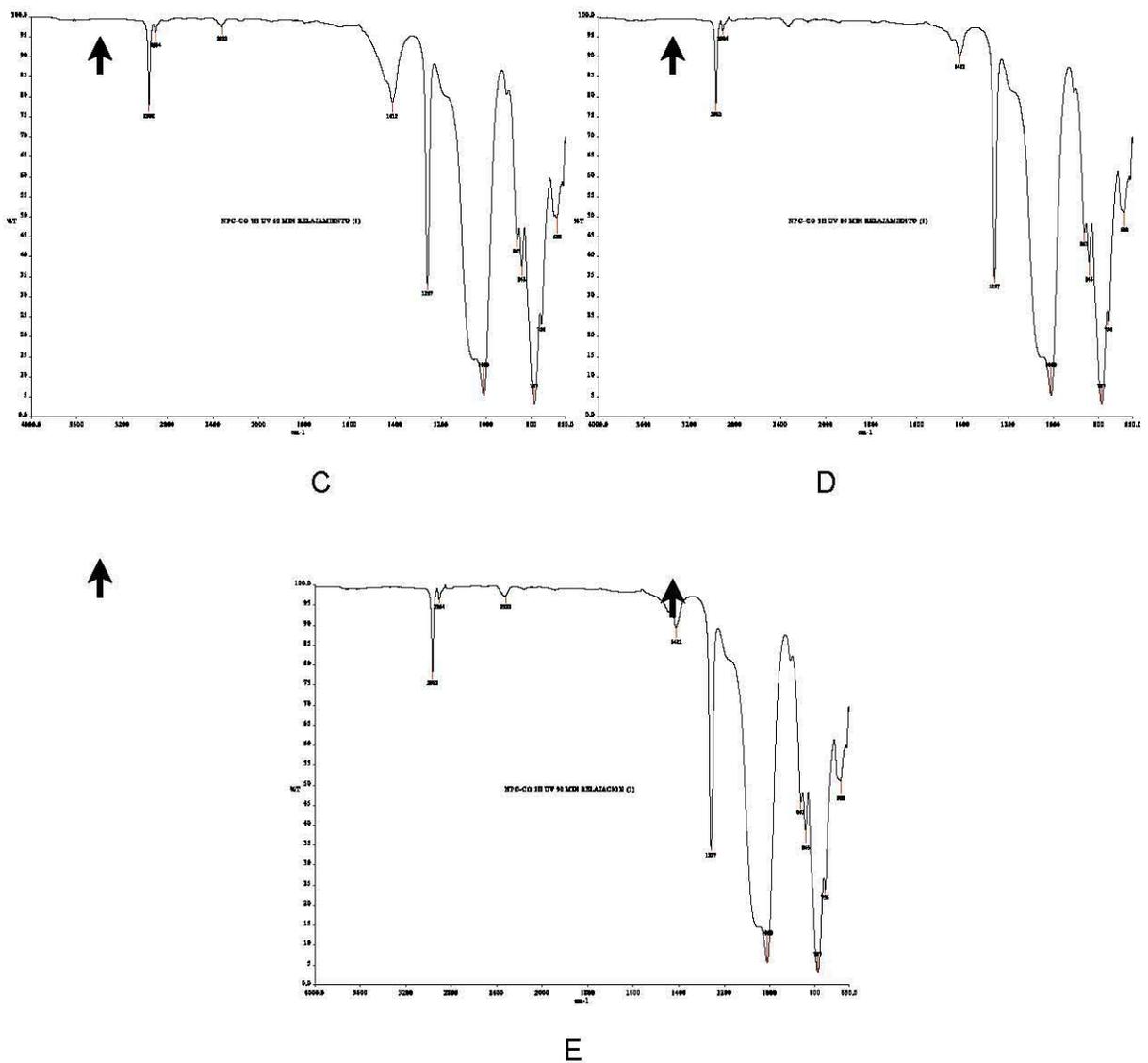


Figura 4.5.1.3. PDMS con NPC-Co irradiado 1h con luz UV, concentración 2 mg/2g de PDMS y a diferentes tiempos de relajación (A)20min, (B) 40min (C) 60min, (D) 80min (E) 90min

No sólo se realizó un seguimiento para el tiempo de exposición en función de la banda, a 1415cm⁻¹, sino también se realizó un seguimiento del tiempo de relajación, si bien, no es para el OH en la membrana, se propone un paralelismo en relación con la desaparición de la banda a 1415cm⁻¹. Esto nos permite decir con base a l espectro obtenido para el segundo lote de muestras, que hay una relajación total de la banda a 1415cm⁻¹ a 90 minutos, donde químicamente, la membrana se encuentra en la condición inicial.

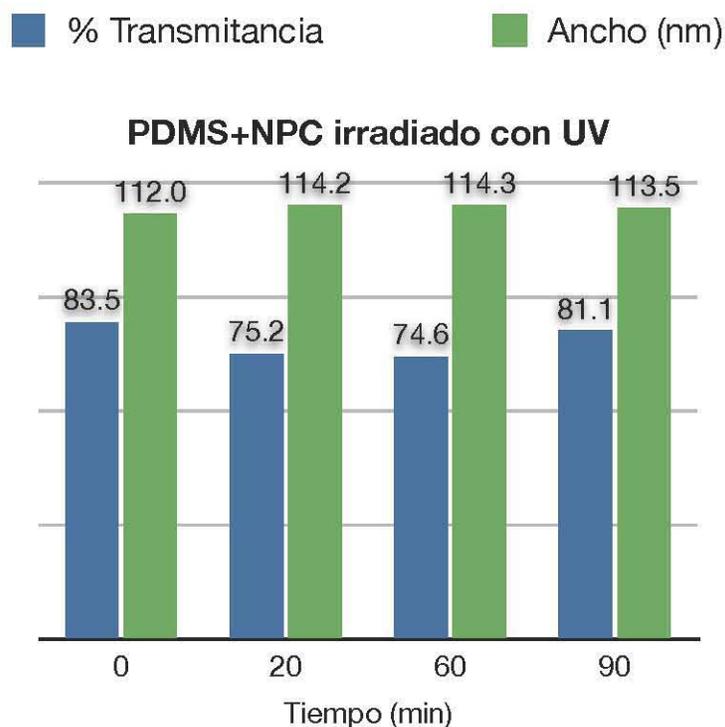


Figura 4.5.1.4. Compuesto “intermediario” en la irradiación UV

A pesar de no contar con información concluyente para este segundo lote de muestras, para el seguimiento de un compuesto intermediario, se decidió probar la irradiación para otro tipo de partículas, como plata, oro y nanotubos de carbón, sin embargo los resultados muestran que la concentración no es la apropiada para propiciar y eficientar el efecto, en una primera instancia como suposición y, en segundo lugar será necesario descartar aquellas partículas que no optimizan el efecto, trabajo que resulta como posterior a éste.

Se realizó la prueba de ángulo de contacto, para determinar un posible cambio o no, en la superficie del PDMS con nanopartículas, es de suma importancia decir que se realizó para las muestras que no mostraron resultados positivos en el FTIR-ATR en las concentraciones manejadas para el segundo lote (2.5 g de nanopartícula por 2 g de PDMS). Es de esperarse si bien un cambio nulo, acaso, un cambio que resulte despreciable debido al resultado dado por el FTIR-ATR.

4.5.2 Ángulo de contacto

Los resultados para las pruebas de ángulo de contacto eran predecibles para el segundo lote de muestras, ya que si bien no se tuvo la optimización a esta concentración del cambio de superficie, se decidió realizar la prueba para descartar por completo la influencia de esta concentración a la hidrofiliicidad mediante la irradiación UV.

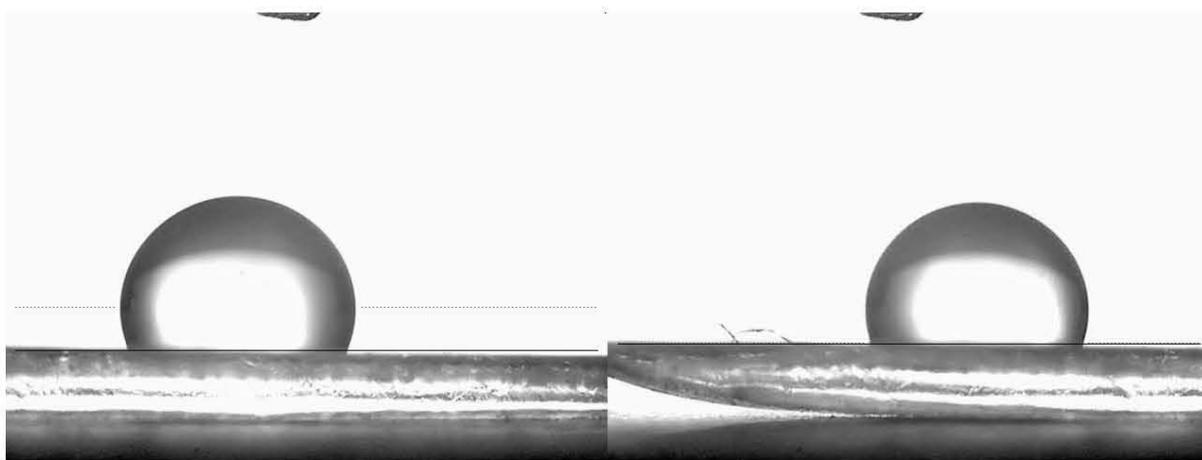


Figura 4.5.2.1. PDMS sin irradiar

Figura4.5.2.2. PDMS irradiado

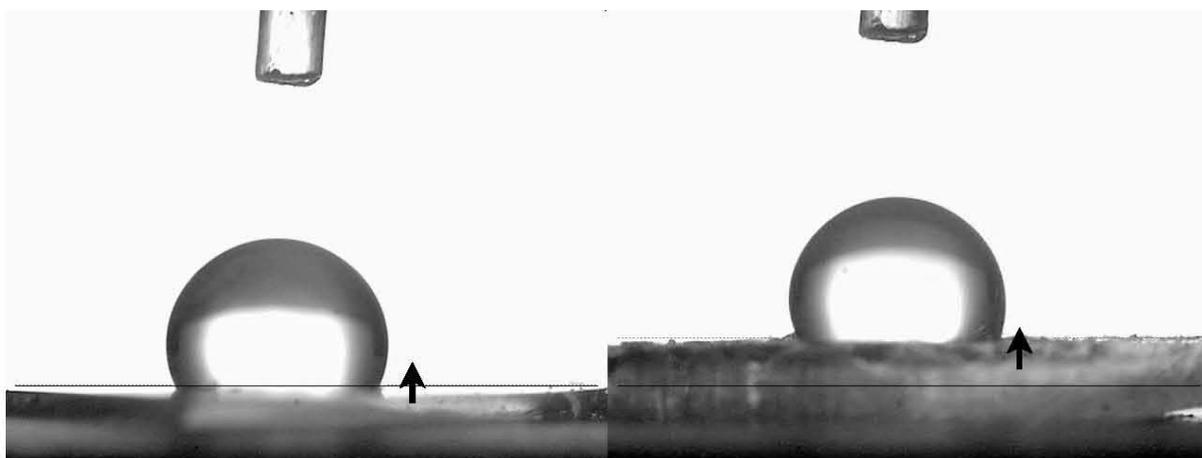


Figura 4.5.2.3. PDMS con Ag

Figura 4.5.2.4. PDMS con Au

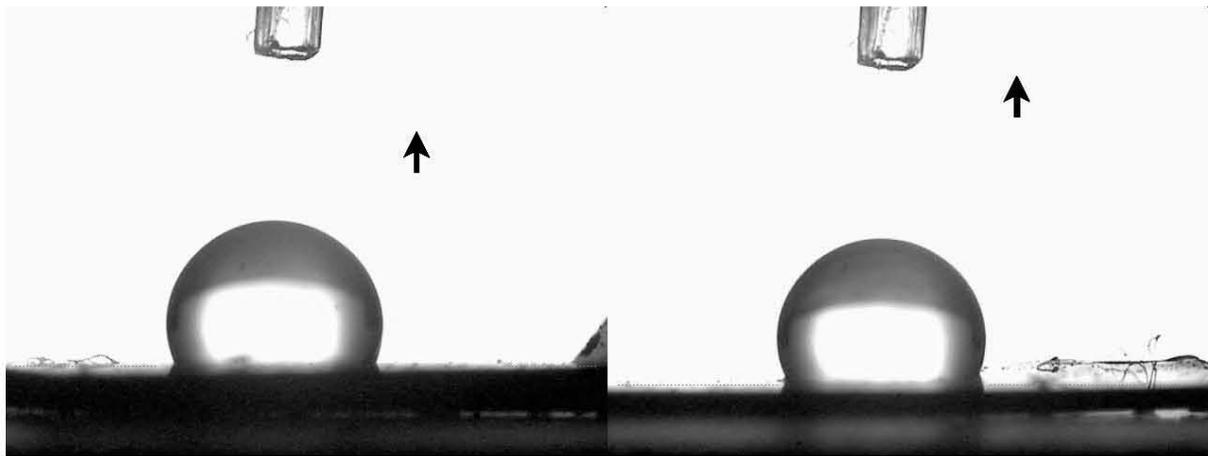


Figura 4.5.2.5. PDMS con NTC

Figura 4.5.2.6. PDMS con NPC

Como se puede ver en las figuras anteriores, no hay ningún cambio en el ángulo de contacto para la medición final, ni en cuestión de unidades de grado. Este resultado previsto se confirmó con esta medición.

Con estos resultados no sólo se obtiene un resultado final, es decir, a esta concentración por lo menos para las nanopartículas de cobalto-carbón, no hay potenciación del cambio superficial, sino que un trabajo interesante resta por hacer, posterior a este desarrollo, el cual consiste en buscar y encontrar la influencia del resto de las nanopartículas, oro, plata principalmente para hacer una membrana de PDMS medianamente hidrofóbica a una hidrofílica.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

5.1 Resumen

Películas delgadas

Las películas delgadas realizadas presentan propiedades eléctricas utilizables para electrónica orgánica a pesar de los cambios de temperatura inducidos a través del tiempo, ya que si bien muestran una degradación, ésta tiende a un límite, en donde prácticamente ya no hay variación de las propiedades conductoras de la película.

Una de las aportaciones más importantes para el desarrollo de esta técnica, fue la utilización de una matriz polimérica que añadiera nuevas características a las películas ya realizadas por el equipo de trabajo, en este caso se decidió reciclar poliestireno inflado, ya que es muy común, el cual se añadió a la mezcla polimérica.

Este complemento permite a las películas una excelente capacidad de elasticidad, no impide la conducción eléctrica pero sí la modifica y permite una excelente manipulabilidad de las membranas para tener un amplio campo de aplicación en sensores de deformación y estiramiento por ejemplo.

Capilares

La metodología empleada puede verse reflejada en dos etapas, en una primera, mediante el fenómeno de capilaridad en un canal de dimensiones conocidas, fabricado por litografía suave, se intentó llenar un volumen microscópico para microelectrodos. Sin embargo, a causa de la acción deformante del solvente, necesario para incorporar el polímero conductor en la réplica flexible, no se logró fabricar el micropatrón deseado, lo que nos llevó a un replanteamiento de la técnica, sin perder el objetivo de lograr patrones con polímeros conductores en una escala micrométrica.

En la fase de adaptación y mejoramiento de la técnica, se fabricaron canales por medio de réplicas simétricas, en donde la mezcla polimérica se introdujo por microinyección. Los resultados fueron significativos ya que se logró tener regiones en las que el depósito fue homogéneo; sin embargo, nos enfrentamos también a un problema, la interacción del polímero conductor con las paredes del canal, que ocasionó cúmulos que no permitieron la completa dispersión a lo largo de éste, aún usando poliestireno como matriz polimérica para mejorar la deposición. Eso se debe a la pobre disolución del material en solventes orgánicos. Incluso en el depósito común del material por baño químico se forman agregados en los bordes de los sustratos empleados.

Descarga Corona

La descarga Corona, si bien por un lado, tiene una importante influencia en el cambio que se busca a nivel superficial en las membranas, por otro lado nos encontramos con la limitada duración del efecto; si bien encontramos el tiempo óptimo de exposición es de 20 segundos, en el cual, química y físicamente comprobamos el cambio superficial, este no tiene una duración prolongada, además de que no podemos delimitar una área para hacer la irradiación mediante la descarga, puesto que no direccionamos la descarga mediante un ánodo; esto con el fin de contaminar en lo menos posible las membranas utilizadas y porque depositar ánodo con micropatrón, consiste justamente lo que se busca hacer.

Si bien el efecto no es de larga duración, 25.56 minutos, se encontró que con el uso de las nanopartículas dentro de la membrana, se obtiene una mayor duración del cambio superficial, correspondiente a más del 300% con nanopartículas de cobalto-carbón, mientras que para nanotubos de carbón corresponde a más del 550% en tiempo. Para un mismo tiempo de irradiación, las membranas con nanopartículas, presentan mayor retardo para alcanzar las condiciones de membranas de PDSM virgen. La presencia de nanopartículas potencializa el efecto de hacer una superficie hidrofílica mediante la descarga Corona en su punto óptimo.

Irradiación UV

La técnica de irradiación con luz UV produjo resultados que permitieron la introducción de materiales que no se tenían contemplados, ya que se busco una potencialización de la hidrolización de la superficie tal y como ocurrió con la descarga Corona, que permitió aumentar la duración del efecto..

La irradiación controlada nos permitió realizar el cambio superficial de membranas de PDMS; esta técnica es más precisa en cuanto a la diferenciación de áreas superficiales, ya que por medio de mascarillas podemos delimitar el área que queremos cambiar de la superficie y por ende, aquella en la que no buscamos este cambio superficial

Efecto en el cambio de superficie con diferentes nanopartículas

Este planteamiento surge como la respuesta a la interrogante del efecto que podrían tener las nanopartículas en la irradiación UV de las membranas. Los resultados nos permiten decir que hay una optimización del tratamiento superficial con el uso de las nanopartículas, el cual parece depender de la naturaleza de las partículas y la concentración en el momento de la fabricación de la membrana.

Mediante el seguimiento realizado mediante FTIR-ATR se logró encontrar, lo que suponemos, un compuesto intermediario antes de tener el grupo OH, responsable del cambio superficial, el cual sería CH_3O^* . (20).

Las mascarillas propuestas para membranas de PDMS puro, son aplicables para membranas de PDMS con nanopartículas, ya que de esta manera podemos disminuir el tiempo de exposición, además de aumentar la cantidad de grupos OH, disponibles y afines a los depósitos del polímero orgánico deseado, para realizar una diferenciación micrométrica.

5.2 Optimización

Es pertinente realizar una optimización para las técnicas empleadas, ya que el trabajo desarrollado presenta metodologías innovadoras en las que bien vale la pena profundizar.

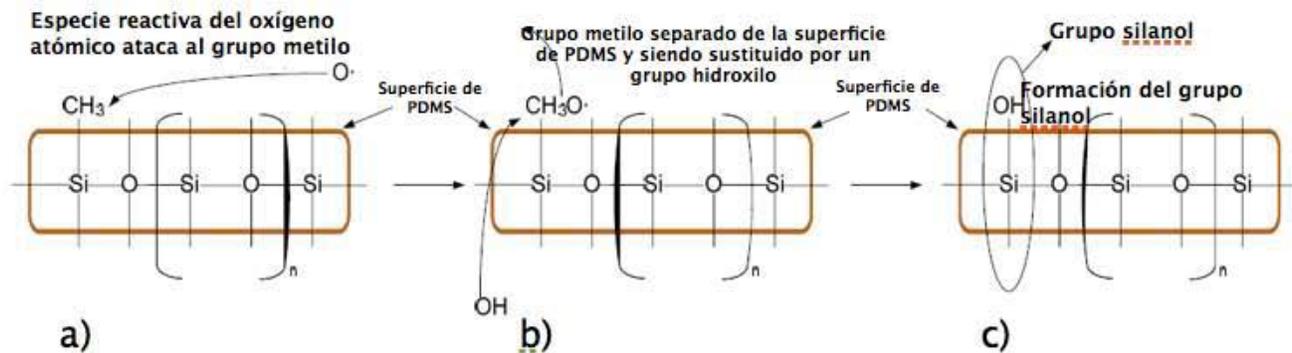
Uno de los aportes más sobresalientes del presente trabajo, es la utilización de nanopartículas para prolongar el efecto del cambio de superficie de las membranas, pasando de un estado medianamente hidrofóbico a una superficie hidrofílica. Por lo que optimizar y caracterizar la irradiación UV mediante la utilización de nanopartículas, ayudará a mejorar el efecto deseado en las condiciones óptimas encontradas.

Esta optimización pretende disminuir el tiempo de irradiación de las membranas, ya sea de PDMS puro o conteniendo nanopartículas, además de que se busca caracterizar con cada una de las nanopartículas, tales como plata, cobalto-carbón, nanotubos de carbón, nanopolvo de carbón y oro principalmente, tiempo de exposición y concentración óptimos. Por lo que proponemos una modificación en la que prevemos lograr estos objetivos y esto es básicamente en función de la irradiación, es decir, de la longitud de onda con la cual trabajamos.

En una primera instancia proponemos irradiar por debajo de 240nm en el ultravioleta más lejano, de esta manera favorecemos la descomposición de O_2 a oxígeno atómico, y en una segunda instancia irradiar en un intervalo entre 240nm y 300nm, en el favorecemos la descomposición de O_3 que se haya formado mediante la primera irradiación a 240 nm(21), ya que buscamos la silanización de la superficie. Se propone entonces una irradiación doble. (25)

De esta manera podemos darnos cuenta de que por un lado producimos oxígeno atómico a partir de la descomposición de O_2 y por otro lado descomponemos el O_3

que se haya producido. Por lo que el balance general de productos favorecerá la producción del oxígeno atómico.



La importancia de obtener en lo mayor posible el oxígeno atómico es que funciona como iniciador de la reacción para el cambio de superficie. Por lo que la reacción de la sección 3.6 se vea eficientada y aumente la producción de OH en la superficie del PDMS.

Una de las optimizaciones a realizar es encontrar una forma óptima funcional de preparación de las muestras en la que no sólo logremos la hidrolización de la superficie, sino también garantizar que es aquella concentración que nos permita hacerlo de la manera más rápida y repetible posible con las nanopartículas.

5.3 Conclusiones

El presente trabajo busca crear las bases de fabricación para una litografía a escala micrométrica y modular, en la que se empleen técnicas sencillas, poco costosas, pero con un alto grado de eficiencia y certeza en cuanto a su fabricación, manejo y aplicación. Si bien, en una primera instancia nuestros objetivos se fijaron en la fabricación de patrones micrométricos con polímeros orgánicos conductores, nos dimos cuenta que un amplio trabajo previo es lo que nos permitiría tener éxito en nuestros objetivos, es decir, realizar un estudio preliminar en el cual se logre diferenciar por zonas mediante un medio químico y de esta manera mejorar la

selectividad de zonas hidrofóbicas para los depósitos de los patrones de polímeros orgánicos y así tener una calidad óptima en un patrón como producto final.

Ahora el fin es obtener un micropatrón expuesto y flexible, en el que el micropatrón pueda estar en contacto directo con una interfase que nos sirva como conexión entre el micropatrón y el dispositivo receptor.

Las técnicas que funcionaron de una manera óptima en la deposición de polímeros orgánicos conductores fueron casting y microinyección. En paralelo con el presente trabajo, un integrante del grupo de laboratorio fabricó un “spin coater”, lo que en un futuro ayudará a mejorar las técnicas empleadas, logrando deposiciones con un espesor micrométrico controlado.

CAPÍTULO 6. REFERENCIAS

- (1) A. G. MacDiarmid, *Rev. Mod. Phys.*, 73, 701 (2001)
- (2) H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc.*
- (3) K. Reza Ansari, *Electrochemical Synthesis and Characterization of Electroactive Conducting Polypyrrole Polymers*, *Russ. J. Electrochem.*, 41 (2005) 950- 955.
- (4) J. Wang, Y. Xu, X. Chen, X. Sun, *Capacitance properties of single wall carbon nanotube/ polypyrrole composite films*, *Compos. Sci. Technol.*, 67 (2007) 2981–2985.
- (5) S. Cosnier, A. Karyakin, (2010) *Electro-polymerization, Concepts, Materials and applications*, Alemania: Wiley-VC.
- (6) K. Reza Anzari, *Polypyrrole Conducting Electroactive Polymers: Synthesis and Stability Studies*, *J. Chem.*, 3 (2006) 186-201.
- (7) C. Peng, J. Jin, G.Z. Chen, *A comparative study on electrochemical co-deposition and capacitance of composite films of conducting polymers and carbon nanotubes*, *Electrochim. Acta* 53 (2007) 525-537.
- (8) P. Gajendran and R. Saraswathi, *Pure Appl. Chem.*, 80, 2377 (2008).
- (9) J. E. de Albuquerque, L. H. C. Mattoso, R. M. Faria, J. G. Masters, A. G. MacDiarmid, *Syn. Metals*, 146, 2 (2004).
- (10) I. Sapurina, J. Stejskal, *Polym. Int.*, 1296, 57 (2008).
- (11) H. F. Restrepo, J. G. Cervera, B. A. Hoyos, *Dyna*, 147, 57 (2005).
- (12) J. Stejskal, R.G. Gilbert, *Pue App. Chem.*, 74, 857 (2002).
- (13) Ñustes Cuellar; Winston Andrén et al. *Fotolitografía*. 261566. Técnicas de integración. Código 261569.
- (14) Sing Beh, Weng; Kim, In Tae; Qin, Dong; Xia, Younan; Whitesides, Gerge M. *Formation of Patterned Microstructures of Conducting Polymers by Soft Litography, and Applications in Microelectronic Device Fabrication*. *Advanced Materials* 1999, 11, No.12.

-
- (15)Zhu, Yong; Otsubo, Masahisa; Honda, Chikahisa; Tanaka, Shou. Loss and recovery in hydrophobicity of silicone rubber exposed to corona discharge. *Polymer Degradation and Stability* 91 (2006) 1448-1454.
- (16)A. Skoog, Douglas; Holler, F. James; Crouch, Stanley R. *Principios de análisis instrumental*. Sexta edición Cengage Learning (129-131).
- (17)Lyall, Addleson. *Materials for Building V1*. Liffé Books, London. Editorial Reverté 1983. (78-82).
- (18)Alvarado Tenorio, Germán; Reyes Betanzo, Claudia; Sepúlveda Guzmán, Selene et al. Depósito de película de polianilina con patrones mediante polimerización in situ confinada en capilares. *Ingenierías*, Abril-Junio 2008, Vol. XI, No. 39.
- (19)A. Santiago-Alvarado S-Vázquez-Montiel. Propiedades físico-químicas de membranas PDMS empleadas en lentes líquidas. *Superficies y Vacío* 22(3) 61-66, septiembre de 2009.
- (20)Koh, Kai-Seng; Chin, Jitkai; Chia, Joanna; Chiang, Choon-Lai. Quantitative Studies on PDMS-PDMS Interface Bonding with Piranha Solution and its Swelling Effect. *Micromachines* 2012, 3, 427-441.
- (21)Lee, Jessamine; Park, Cheolmin; Whitesides, George M. Solvent Compatibility of Poly(dimethylsiloxane)-Based Microfluidic Devices. *Analytical Chemistry*. 2003, 75, 6544-6554.
- (22)Ma, Kun; Rivera, Javier; Hirasaki, Gerge J.; Biswal, Sibani Lisa. Wettability control and patterning of PDMS using UV-ozone and water immersion. *Journal of Colloid and Interface Science* 363 (2011) 371-378.
- (23)Berdichevsky, Yevgeny; Khandurina, Julia; Guttman Andrés; Lo, Y.-H. UV/ozone modification of poly(dimethylsiloxane) microfluidic channels. *Sensors and Actuators B* 97 (2004) 402-408.
- (24)C. Dupas-Bruzek; o. Robbe, et al. Transformation of medical grade silicone rubber under Nd:YAG and excimer laser irradiation: First step towards a new miniaturized nerve electrode fabrication process. *Applied Surface Science* 255 (2009) 8715-8721.

-
- (25)Seok Lee, Kwang; Blanchet, Graciela B and Gao, Feng; Loo, Yueh-Lin. Direct patterning of conductive water-soluble polyaniline for thin-film organic electronics. *Applied Physics Letters* 86, 0741102 (2005).
- (26)Hillborg, H.; Sandelin, M.; Gedde, U. W. Hydrophobic recovery of polydimethylsiloxane after exposure to partial discharges as a function of crosslink density. *Polymer* 42 (2001) 7349-7362.
- (27)Kane, Ravi S.; Takayama, Shiichi; Ostuni, Emanuele; Ingber, Donald E.; Whitesides, George M. Patterning proteins and cells using soft lithography. *Biomaterials* 20 (1999) 2363-2376.
- (28)Xia, Younan; Whitesides, George M. Soft Lithography. *Annu. Rev. Mater Science* 1998. 28:153-84.
- (29)Efimenko, Kirill; Crowe, Julie A.; Mainas, Evangelos; Schwark, Dwight W. et al. Rapid formation of soft hydrophilic silicone elastomer surfaces. *Polymer* 46 (2005) 9329-9341.
- (30)Zhou, Jinwen; Ellis, Amanda Vera; Hans Voelcker, Nicolas. Recent developments in PDMS surface modification for microfluidic devices. *Electrophoresis* 2010, 31, 2-16.
- (31)Kim, S.; Kwon, T. W.; Kim, J.Y.; Shin, H.; Lee, J. G. Selective Vapor Deposition of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Thin Film on an n-Octadecyltrichlorosilane Monolayer Oxidized by Ultraviolet Photolithography. *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 49, December 2006, pp. S736-S740.
- (32)Shied, Sean R.; Duffy, Thomas S. Raman spectroscopy of $\text{Co}(\text{OH})_2$ at high pressures: Implications for amorphization and hydrogen repulsion. *Physical Review B* 66, 134301 (2002).
- (33)Jeon, Noo Li; Nuzzo, Ralph G.; Xia, Younan; Mrksich, Milan; Whitesides, George M. Patterned Self-Assembled Monolayers Formed by Microcontact Printing Direct Selective Metalization by Chemical Vapor Deposition on Planar and Nanoplanar Substrates. *Langmuir* 1995, 11, 3024-3026.
- (34)Efimenko, Kirill; Wallace, William; Genzer, Jan. Surface Modification of Sylgard-184 Poly(dimethyl siloxane) Networks by Ultraviolet and Ultraviolet/Ozone Treatment. *Journal of Colloid and Interface Science* 254, 306-3q5 (2002).

-
- (35)Zhang, Mengying; Wu, Jinbo; Wang, Limu,; Xiao, Kang; Wen, Weijia. A simple method for fabricating multi-layer PDMS structures for 3D microfluidic chips. Lab Chip, 2012, 10 1199-1203.
- (36)Eddings, Mark A.; Johnson, Michael A.; Gale, Bruce K. Determining the optimal PDMS-PDMS bonding technique for microfluidic devices. Journal Micromechanical and Microengineering 18 (2008) 067001 (4pp).
- (37)D. Freifelder. Physical Biochemistry. Applications to Biochemistry and Molecular Biology.W.H. Freeman and Company. Editorial Reverté, S.A. 1981. Reimpresión Abril 2003.