

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

# FACULTAD DE QUÍMICA

## ESTUDIO DE HIDROGELES CONDUCTORES UTILIZANDO MONÓMEROS IÓNICOS

TESIS

# QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**INGENIERA QUÍMICA** 

PRESENTA

LILIANA VÉRTIZ VÁZQUEZ



**CIUDAD DE MÉXICO** 

AÑO 2022



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 PROF: AGUILAR CORDERO JULIO CESAR

VOCAL: PROF: VIVALDO LIMA EDUARDO

SECRETARIO PROF: ROSAS ABURTO ALBERTO

SUPLENTE 1 PROF: TURCIO ORTEGA DAVID

SUPLENTE 2 PROF: LOPEZ RAMIREZ SIMON

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

CIRCUITO DE LA INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA, FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO E, LABORATORIO 213, CIUDAD UNIVERSITARIA, COLONIA UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO, DELEGACIÓN COYOACÁN.

ASESOR DEL TEMA:

ALBERTO ROSAS ABURTO

SUSTENTANTE:

LILIANA VÉRTIZ VÁZQUEZ

## **II. AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES.**

Este trabajo de tesis fue posible gracias al apoyo de las siguientes personas:

- Mi tutor de Tesis el Dr. Alberto Rosas Aburto de la UNAM.
- Dr. Eduardo Vivaldo Lima de la UNAM.
- Dr. Pedro Roquero Tejeda de la UNAM.
- Dr. Camiel Herman Cornelis Janssen de la UNAM.

Además del apoyo de estas instituciones y programas:

- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT). Proyecto CB-2014/239364. Dr. Eduardo Vivaldo Lima.
- Programa de Apoyos a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de DGAPA-UNAM PAPIIT IG100718. Dr. Eduardo Vivaldo Lima.
- Programa de Apoyos a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de DGAPA-UNAM PAPIIT TA100818. Dr. Alberto Rosas Aburto.
- Programa de Apoyos a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de DGAPA-UNAM PAPIIT IV100119. Dr. Eduardo Vivaldo Lima.
- Programa de Apoyos a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de DGAPA-UNAM PAPIIT TA102120. Dr. Alberto Rosas Aburto.
- Facultad de Química-UNAM, Dr. Eduardo Vivaldo Lima PAIP 5000–9078.
- Facultad de Química-UNAM, Dr. Alberto Rosas Aburto PAIP 5000–9167.

# III. ÍNDICE.

## Contenido

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO1
II. AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES1
III. ÍNDICE2
IV. ÍNDICE DE GRÁFICAS4
V. ÍNDICE DE FIGURAS
VI. ÍNDICE DE TABLAS6
VII. OBJETIVOS
Objetivo general
IX. INTRODUCCIÓN9
PARTE 1. MARCO TEÓRICO10
1. Introducción10
2. Redes Poliméricas
2.1 Entrecruzamiento
2.2 Definición y estructura de las redes poliméricas12
2.3 Características de las Redes16
2.4 Índice de hinchamiento y las Ecuaciones de Flory-Rehner
2.5 Principales rutas químicas para la síntesis de redes poliméricas
3. Líquidos iónicos
3.1 Aplicación en Baterías
3.2 Poli(Líquidos lónicos)

PAR	TE 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	32
4.	Metodología de Trabajo	32
4.1	Reactivos, materiales y equipos	34
4.2	Síntesis de tintas	37
4.3	Síntesis de hidrogel conductor con perclorato de litio.	11
4.4	Síntesis de poli(ácido acrílico)	13
4.5	Síntesis de hidrogel conductor con poli(ácido acrílico)	14
4.6	Síntesis de polímeros conductores hidrogeles basados en el monómero Cloruro de [2 -	
(Met	acriloil oxi) etil] trimetil amonio	17
4.7	Ensamble de celdas (baterías).	54
4.8	Mediciones Voltamperométricas	56
4.9	Mediciones de Índice de Hinchamiento.	57
PAR	TE 3. RESULTADOS	59
PAR	TE 4. CONCLUSIONES	)1
Ane	xo I10	)2
Bibli	ografía13	33

# IV. ÍNDICE DE GRÁFICAS.

Gráfica 1. Muestra 005A. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a	
Gráfica 2. Muestra 005A. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b	
Gráfica 3. Muestra 005B. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a	
Gráfica 4. Muestra 005B. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b	
Gráfica 5. Muestra 006A. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a	
Gráfica 6. Muestra 006A. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b	
Gráfica 7. Muestra 006B. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a	
Gráfica 8. Muestra 006B. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b	
Gráfica 9. Muestra 007A. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a	
Gráfica 10. Muestra 007A. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b	112
Gráfica 11. Muestra 007B. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a	113
Gráfica 12. Muestra 007B. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b	
Gráfica 13. Muestra 010A. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a	115
Gráfica 14. Muestra 010A. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b	
Gráfica 15. Muestra 010B. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a	117
Gráfica 16. Muestra 010B. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b	
Gráfica 17. Muestra 010C. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a	
Gráfica 18. Muestra 010C. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b	120
Gráfica 19. Muestra 011A. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a	
Gráfica 20. Muestra 011A. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b	
Gráfica 21. Muestra 011B. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a	123
Gráfica 22. Muestra 011B. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b	
Gráfica 23. Muestra 011C. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a	125
Gráfica 24. Muestra 011C. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b	
Gráfica 25. Muestra 012A. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a	
Gráfica 26. Muestra 012A. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b	
Gráfica 27. Muestra 012B. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a	
Gráfica 28. Muestra 012B. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b	
Gráfica 29. Muestra 012C. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a	
Gráfica 30. Muestra 012C. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b	

# V. ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Ejemplo esquemático de una reacción de formación de puntos de entrecruzamiento.

Figura 2. Muestra de tintas PEDOT: PIAM, PANI: PIAM.	
Figura 3. Tinta PEDOT: PIAM.	
Figura 4. Tinta PANI: PIAM	
Figura 4. Tinta PANI: PIAM	

Figura 5. Prueba de ácido benzoico y agua desionizada	50
Figura 6. Medición de pH con Figura 5. Prueba de ácido benzoico y agua desionizada. E	En el
experimento 009, vaso 1 y el experimento 008B, vaso 2	50
Figura 7. Toma de resistencia de la batería con multímetro	55
Figura 8. Voltamperómetro.	56

# VI. ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1. Reactivos empleados	34
Tabla 2. Formulaciones experimentales de los hidrogeles basados en perclorato de litio	42
Tabla 3. Formulaciones experimentales de los hidrogeles basados en poli(ácido acrílico)	45
Tabla 4. Formulaciones experimentales de los hidrogeles basados en Cloruro de [2 -	
(metacriloil oxi) etil] trimetil amonio	48
Tabla 5. Formulaciones experimentales de los hidrogeles basados en Cloruro de [2 -	
(Metacriloil oxi) etil] trimetil amonio, ácido benzoico y ácido acrílico	52
Tabla 6. Datos necesarios para el cálculo del índice de hinchamiento	58
Tabla 7. Resultados de síntesis y caracterización de hidrogeles basados en perclorato de lit	tio.
	60
Tabla 8. Resultados de síntesis y caracterización de hidrogeles basados en poli(ácido acríli	co).
	63
Tabla 9. Indice de hinchamiento de muestras 5, 6 y 7.	6/
Tabla 10. Voltamperograma muestra 005A (Cicio a)   Tabla 10. Voltamperograma muestra 005A (Cicio a)	68
Table 11. Voltamperograma muestra 005A (Ciclo b)   Table 42. Voltamperograma muestra 005A (Ciclo b)	69
Tabla 12. Voltamperograma muestra 005B (Cicio a)   Tabla 12. Voltamperograma muestra 005B (Cicio a)	70
Tabla 13. Voltamperograma muestra 005B (Ciclo b)   Tabla 24. Voltamperograma muestra 005B (Ciclo b)	/1
Table 14. Voltamperograma muestra 006A (Ciclo a)   Table 45. Voltamperograma muestra 006A (Ciclo b).	/2
Table 15. Voltamperograma muestra 006A (Ciclo b)   Table 46. Voltamperograma muestra 006P (Ciclo c).	/3
Tabla 16. Voltamperograma muestra 006B (Cicio a)   Tabla 47. Voltamperograma muestra 006B (Cicio a)	74
Tabla 17. Voltamperograma muestra 006B (Ciclo b)   Tabla 19. Voltamperograma muestra 007A (Ciclo b)	75
Table 18. Voltamperograma muestra 007A (Cicio a)   Table 19. Voltamperograma muestra 007A (Cicio b)	/6
Table 19. Voltamperograma muestra 007A (Cicio b)   Table 20. Voltamperograma muestra 007B (Cicio a).	//
Table 20. Voltamperograma muestra 007B (Cicio a)   Table 21. Voltamperograma muestra 007B (Cicio a)	/8
Table 21. Voltamperograma muestra 007B (Cicio D)   Table 22. Desultados experimentales de los hidrogelos hesedes en Clerure de I2. (meteori	79 Ioil
avi) etili trimetil amenie v HEMA	
Table 23 Voltamperograma muestra 0104 (Ciclo a)	0U Q1
Table 25. Voltamperograma muestra 010A (Ciclo b)	01 02
Tabla 25. Voltamperograma muestra 0108 (Ciclo a)	02 83
Tabla 26. Voltamperograma muestra 010B (Ciclo b)	۲۵ ۸۷
Tabla 20. Voltamperograma muestra 010D (Olcio D)   Tabla 27. Voltamperograma muestra 010C (Ciclo a)	04 85
Tabla 27. Voltamperograma muestra 0100 (Ciclo b)	86
Tabla 29. Voltamperograma muestra 011A (Ciclo a)	00
Tabla 30 Voltamperograma muestra 011A (Ciclo b)	88
Tabla 31. Voltamperograma muestra 011B (Ciclo a)	89
Tabla 32. Voltamperograma muestra 011B (Ciclo b)	90
Tabla 33. Voltamperograma muestra 011C (Ciclo a)	91
Tabla 34. Voltamperograma muestra 011C (Ciclo b).	
Tabla 35. Voltamperograma muestra 012A (Ciclo a)	93
Tabla 36. Voltamperograma muestra 012A (Ciclo b)	94

Tabla 37. Voltamperograma muestra 012B (Ciclo a)	
Tabla 38. Voltamperograma muestra 012B (Ciclo b)	
Tabla 39. Voltamperograma muestra 012C (Ciclo a).	97
Tabla 40. Voltamperograma muestra 012C (Ciclo b).	
Tabla 41. Resultados experimentales de los hidrogeles basados en Cloruro de [2 - oxi) etil] trimetil amonio, ácido benzoico y ácido acrílico	· (metacriloil 99

## VII. OBJETIVOS.

#### Objetivo general

Evaluar las capacidades de polímeros eléctricamente conductores basados en hidrogeles conteniendo monómeros iónicos y que puedan ser empleados en celdas galvánicas para su uso como baterías recargables y flexibles.

#### **Objetivos particulares**

- Obtener un prototipo funcional de polímero conductor hidrogel basado en monómero iónico con una superficie de 6 cm<sup>2</sup> y con espesor máximo de 3 mm tenga una resistividad menor a 20 MΩ.
- 2. Elucidar el efecto sobre la conductividad eléctrica de los hidrogeles al modificar la composición y naturaleza de los monómeros iónicos presentes.
- 3. Caracterizar el prototipo funcional de polímero conductor hidrogel basado en monómero iónico, ya mencionado, mediante técnicas electroquímicas.

## VIII. HIPÓTESIS.

Es posible obtener un hidrogel eléctricamente conductor de 20 MΩ de resistencia empleando distintos monómeros funcionales iónicos en concentraciones cercanas al 10% en peso.

## IX. INTRODUCCIÓN.

El presente trabajo de tesis muestra las bases de un proceso para generar un polímero conductor hidrogel basado en monómero iónico, empleando el método cell-cast. Es por eso, que se ejecutó una exploración con monómeros iónicos, ácido acrílico, 4-Vinil bencensulfonato de sodio (PSS), cloruro de [2 - (Metacriloil oxi) etil] trimetil amonio (MTMACI) contenidos en hidrogeles poliméricos como una nueva alternativa para su uso en baterías.

Los líquidos iónicos (IL), son sales fundidas a temperatura ambiente, estas sales iónicas están compuestas por iones orgánicos, también pueden contener iones inorgánicos, especialmente aniones, como el tetrafluoroborato, el hexafluorofosfato, la diacianamida, entre otros y se explora la posibilidad ilimitada de crear materiales con diversas funciones utilizando sales fundidas.

Debido a que los líquidos iónicos están compuestos solo iones, muestran una conductividad iónica, una baja volatilidad y una baja inflamabilidad, además de manejar presiones bajas y absorber el  $CO_2$ . Los líquidos no inflamables con alta conductividad iónica son materiales prácticos para su uso en electroquímica.

Los líquidos iónicos han atraído mucho interés debido a sus propiedades únicas. Además, las combinaciones de cationes y aniones pueden proporcionar propiedades funcionales adicionales (por ejemplo, paramagnetismo, cristalinidad y fluorescencia). (Tokuda, Sanada, Shindo, Suzuki, & Minami, 2014).

## PARTE 1. MARCO TEÓRICO.

### 1. Introducción.

Los hidrogeles son redes poliméricas con la capacidad de almacenar grandes cantidades de líquidos (principalmente agua) con relación a su peso inicial. Hay grupos hidrofílicos en la red polimérica, los cuales, debido a su afinidad con el líquido en absorción, se hidratan formando la estructura del hidrogel.

Hablamos de una "red" que es tridimensional, lo que implica que están presentes puntos entrecruzamientos que restringen la movilidad de las cadenas poliméricas. Las moléculas de polímeros sin entrecruzamiento y solubles en agua o algún otro solvente, usualmente tienen una movilidad alta en el medio que las disuelve. Si la solución es baja en concentración de polímero, la solución polimérica tendrá un comportamiento reológico newtoniano. Por otro lado, para las redes poliméricas, el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas deriva en un comportamiento viscoelástico cuando están hinchadas y su comportamiento se vuelve elástico al secarse, esto es se rigidizan. (Enrique Saldívar Guerra, 2013).

Las reacciones de entrecruzamiento, consisten en la unión de dos o más cadenas poliméricas entre sí a través de un componente o cadena polimérica bifuncional o de grupos múltiples funcionales colgantes que se puedan unir entre sí. Estas reacciones generan estructuras tridimensionales o redes, las cuales tienen menor elasticidad, pero mucha mayor resistencia a la elongación y compresión, **Figura 1**.



Figura 1. Ejemplo esquemático de una reacción de formación de puntos de entrecruzamiento.

## 2. Redes Poliméricas.

### 2.1 Entrecruzamiento.

Las redes poliméricas, los hidrogeles los dendrímeros son estructuras entrecruzadas, las cuales contienen puntos de entrecruzamiento. Los puntos de entrecruzamiento son las uniones que mantienen o restringen la movilidad de las cadenas poliméricas, formando así una estructura de red tridimensional. Los polímeros entrecruzados tienen diferentes propiedades cuando se comparan con polímeros lineales. (Saldivar Guerra & Vivaldo Lima, 2013).

A la cantidad de nodos o puntos de entrecruzamiento se le conoce como grado de entrecruzamiento. Este grado de entrecruzamiento influye en las propiedades de la red polimérica como: su densidad, propiedades mecánicas, propiedades térmicas, capacidad de absorción. Los polímeros entrecruzados se convierten en termoestables, y no pueden ser modificados, procesados, o alterados en su forma una vez constituidos. Por su parte los polímeros no entrecruzados son en general procesables. Como ejemplo están los termoplásticos que pueden ser fundidos, extruidos o moldeados (mediante inyección). (Saldivar Guerra & Vivaldo Lima, 2013).

### 2.2 Definición y estructura de las redes poliméricas.

La estructura de una red polimérica, al ser representada como una "malla" tridimensional formada por cadenas poliméricas interconectadas por puntos de entrecruzamiento, se concibe generalmente como una estructura homogénea. Esta puede ser obtenida si se alcanza una distribución uniforme de los grupos funcionales que la constituyen, no presentara defectos estructurales.

Sin embargo, las redes poliméricas deben concebirse como estructuras imperfectas, que no presentarán una uniformidad en su longitud de las cadenas entre puntos de entrecruzamiento, ni en la manera en cómo se dan las uniones dentro de la malla (Saldivar Guerra & Vivaldo Lima, 2013). Al ser irregular esto afectará las propiedades de la red polimérica de forma local y global. Es así como, una red polimérica presentará una serie de regiones (dominios), de diferentes estructuras con diferentes densidades de entrecruzamiento, dando como resultado una estructura heterogénea.

Cuatro tipos de heterogeneidades son comúnmente encontradas en la estructura de redes poliméricas (Gerard, 1998):

- Cadenas unidas a la red por un solo extremo que producen cadenas poliméricas sueltas y colgantes;
- Anillos o ciclos, si una cadena está unida por sus dos extremos a una misma cadena o incluso al mismo punto de entrecruzamiento;
- (iii) Enredos de cadenas permanentes formados a partir de dos enlaces adyacentes entrecruzados;
- (iv) Múltiples conexiones entre dos cadenas.

Las heterogeneidades pueden ser formadas durante entrecruzamientos físicos y químicos. Las redes físicas pueden poseer grupos de enredos moleculares o dominios altamente hidrofóbicos o con asociaciones iónicas, lo que lleva a una distribución desigual de los puntos de unión. Redes poliméricas formadas por uniones químicas pueden contener regiones de alta densidad de entrecruzamiento y de bajo hinchamiento por solventes (agrupaciones), inmerso en regiones de baja densidad de entrecruzamiento y alto índice de hinchamiento. De acuerdo con la topología y el nivel estructural de perfección, se pueden reconocer varios tipos de redes de polímeros: ideal (o perfecto), modelo y redes imperfectas (Hoffman, 2002).

La comisión IUPAC de nomenclatura macromolecular define a una red perfecta como una red compuesta de cadenas del mismo tamaño entre los puntos de entrecruzamiento, las cuales están conectadas en ambos extremos para diferentes puntos de unión (J Aleman, 2007). Una red perfecta tendría como característica que todas las cadenas poliméricas entre nodos deberían distenderse de igual manera bajo la acción de un solvente que hinche o penetre en la red. El comportamiento macroscópico de esta red tendería a ser elástico esto es, la deformación de la red sería proporcional al esfuerzo aplicado. Es así como una red ideal o perfecta también puede ser definida como una colección de cadenas poliméricas con un comportamiento elástico. Esta definición tiene varios requerimientos básicos (Saldivar Guerra & Vivaldo Lima, 2013) (Gerard, 1998):

- La longitud de todas las cadenas elásticas de la red debe ser idéntica: todas ellas deben estar conectadas por una sola cadena elástica;
- Las dimensiones efectivas para cada cadena elástica, esto es, el tamaño que exhiben las cadenas estando contraídas, deben obedecer el comportamiento estadístico de una curva Gaussianas;
- (iii) La red debe ser homogénea en todas las escalas y dimensiones. No deben existir defectos ni heterogeneidades en la red. Adicionalmente las densidades de entrecruzamiento y segmentos deben ser idénticos en toda la red;

 (iv) La funcionalidad "f" de entrecruzamiento debe ser conocida y constante en toda la red.

Sin embargo, en general, las redes poliméricas que se sintetizan presentan algún tipo de defecto o heterogeneidad, cadenas sueltas, colgantes (unidas) y anillos inactivos (ciclos), o muestran amplias distribuciones en la longitud de la cadena y la funcionalidad f. De esta manera no se cumple el comportamiento Gaussiano que describe a una red perfecta. Los extremos y los ciclos de la cadena libre, también representan defectos porque no son parte de la red, y, por lo tanto, no contribuyen a la elasticidad de la estructura, lo que reduce la concentración de las cadenas de la red elásticamente activa, y como resultado el módulo de corte y el módulo de Young son menores que su valor respectivo esperado para una red ideal (Sperling, 2006).

Las redes poliméricas ideales e imperfectas representan los dos extremos en la estructura de la red polimérica. Para representar su comportamiento se puede establecer un modelo de red. Este puede ser establecido a partir de considerar un proceso de polimerización no lineal o por entrecruzamiento de las cadenas poliméricas existentes. Un modelo de red no necesariamente debe representar a una red perfecta, ya que, si una polimerización no lineal se utiliza para hacer crecer la red, entonces resultan dos extremos sueltos de la cadena polimérica existente. (J Aleman, 2007).

Un modelo de redes satisface las siguientes condiciones (Gerard, 1998):

- (i) El elemento de cadena lineal de un modelo de red debe mostrar una longitud conocida y, si es posible, una distribución de masa molar determinada  $(D_M)$ : cada cadena elástica debe estar conectada por sus dos extremos a dos diferentes puntos de entrecruzamiento;
- (ii) Un modelo de red debe ser homogéneo: la densidad de entrecruzamiento debe ser constante en todo el gel;

- (iii) Un modelo de red debe mostrar una funcionalidad conocida y constante de puntos de entrecruzamiento (Saldivar Guerra & Vivaldo Lima, 2013).
- (iv) En el modelo de red existe un espacio vacío en la estructura de la red polimérica que puede ser ocupado por otras moléculas.

Existe un caso particular en donde el espacio en lugar de ser ocupado por otra molécula es ocupado por otra red polimérica. Esto da como resultado una red polimérica inter penetrada (IPN, interpenetrating polymer network) o una red polimérica semi-inter penetrada (SIPN, semi-interpenetrating polymer network).

Una red polimérica interpenetrada (IPN) es la combinación de dos o más redes poliméricas donde al menos una de ellas se sintetiza y/o se entrecruza en presencia de la otra que ya ha sido formada previamente. Estas dos redes poliméricas están parcialmente entrelazadas en una escala molecular pero no tienen enlaces covalentes entre ellas y no pueden ser separadas a menos que los enlaces químicos se rompan. De cualquier manera, la separación de fases puede limitar la separación actual de interpenetración (Sperling, 2006).

La red polimérica semi-interpenetrada (SIPN, semi-interpenetrating polymer network) es la combinación de dos o más polímeros entrecruzados con dos o más polímeros lineales o ramificados, donde al menos una es sintetizada y/o se entrecruza en presencia de las otras.

Una SIPN se distingue de una IPN porque se compone de macromoléculas lineales o ramificadas, en principio, son separadas de la red polimérica compuesta sin romper los enlaces químicos (J Aleman, 2007).

### 2.3 Características de las Redes.

Las redes poliméricas pueden ser clasificadas como físicas o químicas dependiendo de la manera de interconexión de las cadenas poliméricas que constituyen la red (Saldivar Guerra & Vivaldo Lima, 2013).

Si las cadenas poliméricas en una red polimérica están unidas por asociaciones físicas, las redes son llamadas físicas o reversibles. Las interacciones físicas no necesitan ser permanentes a través de la escala del tiempo, de la observación o medida (J Aleman, 2007). La interacción puede darse entre puentes de hidrogeno, interacciones  $\pi$ -  $\pi$ , enredo de cadenas, o incluso uniones iónicas que generan materiales que se restituyen por sí solos (self-healable) (Lal Banerjee, Hoskins , Swif, Rimmer, & Singha, 2018). Una red física tiende a ser reversible. Las redes reversibles son las que se forman de una ruptura conforme a una variación de temperatura o bajo la acción de una fuerza mecánica. Hay tres tipos de enlaces en geles termorreversibles:

- (i) Enlaces de un solo punto, llamados puntos de entrecruzamiento.
- Las zonas de unión, donde las interacciones entre las cadenas actúan sobre un segmento de su longitud, formando estructuras secundarias ordenadas, tales como múltiples hélices.
- Margen de micelas, donde las cadenas se alinean en algunas regiones para formar pequeños dominios.

Algunas otras interacciones débiles, como lo es la interacción entre iones, que pueden conducir la formación de redes físicas (Wan, Wang, & Song, 1999). Si las interconexiones que unen las cadenas de polímeros constituyentes en una red polimérica se realizan vía enlaces covalentes, las redes son llamadas químicas o covalentes (Saldivar Guerra & Vivaldo Lima, 2013).

El entrecruzamiento intermolecular incluye la unión entre los grupos funcionales presentes en dos moléculas distintas y como resultado este enlace une dos moléculas, formando una nueva macromolécula con una creciente longitud de cadena. El entrecruzamiento intramolecular ocurre entre dos grupos funcionales de un mismo polímero, provocando ciclos entre las macromoléculas. Por lo tanto, este tipo de reacción se conoce comúnmente como cíclica. Cuando el ciclo se forma por una reacción de dos grupos funcionales atacando a la misma cadena primaria, da como resultado un ciclo primario. Por otra parte, cuando un enlace extra se forma entre dos cadenas primarias que han experimentado entrecruzamiento, se forma un ciclo secundario. (Trester-Zedlitz, y otros, 2003).

Reacciones intramoleculares (cíclicas), en contraste con las intermoleculares, no contribuyen al crecimiento de la estructura molecular durante la polimerización, tampoco afectan la distribución de masa molar de la población del polímero. Las reacciones cíclicas se manifiestan debido a un cambio de valor más alto en la conversión critica para el inicio de la solidificación y por una cantidad reducida del gel contenido durante la formación de la red polimérica. Cuantas más estructuras compactas se producen por entrecruzamiento intramolecular, se espera que las propiedades dependientes del volumen hidrodinámico se vean afectadas, por ejemplo, la viscosidad intrínseca (Antonietti, Sillescu, Schmidt, & Schuch, 1988). El entrecruzamiento intermolecular e intramolecular tiende a ocurrir simultáneamente porque ambas reacciones involucran a los mismos grupos funcionales. Las velocidades de reacción relativas se determinan por la concentración de polímero y la concentración de cadena. A bajas concentraciones de polímero, domina el entrecruzamiento intramolecular dando como resultado partículas altamente entrecruzadas, a altas concentraciones de polímero la ruta dominante es el entrecruzamiento intermolecular que conduce a una red polimérica (Mecerreyes, y otros, 2001). La presencia de micro geles en la estructura de la red trae consigo una movilidad de segmento extremadamente restringida, mientras que otras regiones de la red polimérica experimentan un entorno local más móvil, lo que resulta en una distribución heterogénea de segmentos móviles y distribuciones de tiempo de

relajación más amplios. La evidencia experimental revela que los principales parámetros que afectan el radio intramolecular/intermolecular de la velocidad de reacción de entrecruzamiento son concentraciones poliméricas, contenido y estructura entrecruzados (Saldivar Guerra & Vivaldo Lima, 2013).

El parámetro clave durante la síntesis de las redes poliméricas es la funcionalidad "f" del monómero, la cual es definida como el número de enlaces covalentes que una molécula de monómero o unidad monomérica, en una macromolécula o una molécula de oligómero se puede formar con otros monómeros o moléculas en formación. No obstante, no hay monómeros mono-funcionales, el mínimo de funcionalidad requerida para la formación de un polímero es de dos. Cuando f = 2, solo una macromolécula de la cadena lineal o un macrociclo puede ser formado (J Aleman, 2007).

De acuerdo con la IUPAC, la densidad de entrecruzamiento es definida como el número de entrecruzamientos por unidad de volumen en una red polimérica (J Aleman, 2007). El grado de entrecruzamiento es una propiedad fundamental de las redes poliméricas. Un cambio en el nivel de entrecruzamiento causa cambios notables en las propiedades del material polimérico. El entrecruzamiento mejora la resistencia a la degradación térmica y la resistencia a los efectos de agrietamiento por líquidos y otros entornos hostiles. Ligeras densidades de entrecruzamiento imparten buenas propiedades de recuperación a los polímeros utilizados como elastómeros. Por otro lado, las altas densidades de entrecruzamiento imparten una alta rigidez y estabilidad bajo calor y tensión a polímeros tales como el fenol-formaldehido y urea-formaldehido (Saldivar Guerra & Vivaldo Lima, 2013).

Durante la formación de las redes poliméricas, el proceso de entrecruzamiento trae como consecuencia la insolubilidad del polímero en cualquier solvente, esto como resultado del incremento notable del peso molecular y de la restricción de movilidad de las moléculas. Una red polimérica no puede disolverse en ningún solvente a ninguna temperatura antes de degradarse, solamente se hincha del solvente, alcanzando un grado de equilibrio de hinchamiento, entre la difusión de las moléculas

del solvente penetrando la red polimérica y las moléculas de solvente que se encuentran fuera de la red. (Enrique Saldívar Guerra, 2013).

En la red polimérica, existe una fracción de masa del polímero que aún permanece soluble, y se denomina fracción sol, mientras que la fracción insoluble se conoce como fracción gel. Antes del punto de solidificación, el polímero entero es sol, pero más allá de este punto, el polímero soluble se incorpora a la red y la cantidad de gel se incrementa. El punto de solidificación se caracteriza por un incremento significativo en el valor de diferentes propiedades, como la viscosidad, que rápidamente aumenta en este punto, o el caso del módulo del equilibrio de corte, el cual se eleva desde cero hasta llegar a una meseta (Sperling, 2006).

### 2.4 Índice de hinchamiento y las Ecuaciones de Flory-Rehner.

El hinchamiento se define como un incremento en volumen de un gel o solido asociado con la absorción de un líquido o gas (J Aleman, 2007). El hinchamiento representa la primera etapa en cada proceso de solución polimérica, en la cual las moléculas del solvente se difunden a través de la matriz polimérica formando masa solvatada conocida como gel polimérico. El gel formado después del hinchamiento de las redes poliméricas, no se rompe y las moléculas poliméricas no se difunden fuera de la masa hinchada y, por lo tanto, no se puede disolver.

El coeficiente de hinchamiento Q, es definido por:

$$Q = \frac{m - m_0}{m_0} \frac{1}{\rho_s} \tag{1}$$

Donde *m* es el peso de la muestra hinchada,  $m_0$  es el peso de la muestra seca y  $\rho_s$  es la densidad del agente de hinchamiento (Sperling, 2006). El índice de hinchamiento de equilibrio se determina por la densidad de entrecruzamiento y las

fuerzas de atracción entre el solvente y el polímero. La extensión teórica de hinchamiento se predice mediante la ecuación de Flory-Rehner (Flory & Rehner, 1943):

$$\ln(1 - v_2) + v_2 + x_1 v_2^2 = -\frac{V_1}{\bar{v}_2 M_c} (v_2^{\frac{1}{3}} - \frac{2v_2}{f})$$
(2)

Donde  $v_2$  es la fracción de volumen del polímero en la masa hinchada,  $x_1$  es el parámetro adimensional de interacción solvente-polímero de Flory-Huggins,  $\bar{v}_2$  es el volumen específico del polímero,  $M_c$  es el peso molecular promedio de entrecruzamiento,  $V_1$  es el volumen molar del solvente y *f* la funcionalidad de entrecruzamiento. La relación entre índice de hinchamiento, *Q*, y la fracción de volumen,  $v_2$ , está dada por:

$$Q = \frac{V_H}{V_0} = \frac{1}{v_2}$$
(3)

Donde  $V_H$  es el volumen del gel hinchado en equilibrio y  $V_0$  el volumen de la red polimérica seca (Saldivar Guerra & Vivaldo Lima, 2013).

#### 2.5 Principales rutas químicas para la síntesis de redes poliméricas.

Desde un punto de vista general, los procesos de entrecruzamiento químico pueden ser clasificados en cuatro tipos principales de reacciones: polimerización por crecimiento en etapas, polimerización por radicales libres, vulcanización y enlace final de prepolímeros (Saldivar Guerra & Vivaldo Lima, 2013).

Las moléculas poliméricas no lineales se obtienen por polimerización por crecimiento en etapas cuando la funcionalidad de uno de los monómeros es mayor que dos. El ejemplo más simple de tal reacción es la copolimerización de crecimiento en etapas de un monómero AB con una pequeña cantidad de un monómero *f*-funcional  $A_f$  (con f > 2). El polímero resultante tiene una estructura ramificada en la que las cadenas *f* emanan de un punto de ramificación inducido por la presencia de un monómero multifuncional. Sin embargo, dado que los grupos reactivos tipo A no reaccionan entre sí, no se formará un polímero entrecruzado, ya que todas las cadenas en crecimiento que provienen del punto de ramificación tienen grupos funcionales tipo A en sus extremos. Sin embargo, la copolimerización de AB con  $A_f$  en presencia de  $B_2$ conducirá a la formación de un polímero entrecruzado, y eventualmente a la solidificación, son la polimerización de  $A_2 + B_f$ ,  $A_2 + B_2 + B_f$ ,  $A_f + B_f$ , (todos con f > 2).

Muchos polimeros termoestables de gran importancia comercial se sintetizan mediante polimerización por crecimiento en etapas, como el caso del poliéster insaturado, poliuretanos, melaminas, resinas fenólicas y de urea formaldehido, resinas epóxicas, siliconas, etc. En estos sistemas, el proceso de entrecruzamiento, que conduce a una formación de red polimérica, generalmente se conoce como curado (Saldivar Guerra & Vivaldo Lima, 2013).

Las redes de modelos se pueden sintetizar mediante enlaces finales de cadena de polímeros lineales preexistentes. En este tipo de formación de red, dos grupos reactivos *f*-funcional están unidos a cada extremo del prepolímero lineal. La etapa de entrecruzamiento se realiza luego mediante la unión de dos grupos finales. La polimerización aniónica se ha utilizado para la síntesis de las macromoléculas bien definidas por esta vía. Las redes poliméricas resultantes deben tener puntos de funcionalidad de entrecruzamiento iguales a los del agente de entrecruzamiento, y el peso molecular promedio de entrecruzamientos debe corresponder al del prepolímero, antes de entrecruzarse. Sin embargo, esta técnica no imparte ningún

control sobre el número de cadenas unidas a un punto de entrecruzamiento dado, y las fluctuaciones de este valor pueden ocurrir a lo largo de la red. Generando así redes heterogéneas. Además, algunos defectos de la red pueden estar presentes, como los extremos colgantes y los ciclos. La incidencia de las imperfecciones de la red de extremo colgante en el modelo de redes se reduce si la reacción de enlace final se lleva a cabo en condiciones estequiométricas y una alta conversión de grupos funcionales se alcanza (Gerard, 1998).

La copolimerización vía radicales libres o FRC de un monómero de vinilo con una pequeña cantidad de monómero divinílico representa uno de los métodos más simples para sintetizar redes poliméricas. En estos sistemas, el monómero divinílico actúa como comonómero y como entrecruzante. Uno de los sistemas más comunes y estudiados de este tipo es la copolimerización de estireno (STY) y divinilbenceno (DVB). Los copolímeros de poli (STY-co-DVB) se usan ampliamente como resinas de intercambio iónico y medios de separación para cromatografía de exclusión por tamaño, aunque también se han estudiado otros sistemas de copolimerización de vinil/divinilo (Okay, 2000).

Las redes poliméricas sintetizadas por FRC convencionales presentan estructuras heterogéneas debido a las características inherentes de este método, como el inicio lento, la propagación rápida de la cadena, las altas tasas de terminación y la alta dispersión de masa molar ( $D_M$ ) de las cadenas primarias. En estos sistemas los radicales primarios se producen de forma gradual y constante durante la etapa de iniciación, lo que define casi desde el inicio el tamaño o peso molecular que alcanzarán las cadenas poliméricas. En esta etapa, estas cadenas poliméricas en crecimiento se sumergen en un ambiente altamente diluido (ya sea solo por sus monómeros, o por sus monómeros y solventes). Bajo estas condiciones diluidas, las cadenas de polímero casi nunca se superponen entre sí. En consecuencia, la mayoría de los dobles enlaces pendientes se consumen a través del entrecruzamiento de cadenas distendidas. A medida que avanza la reacción y el entrecruzamiento, se generan continuamente nuevas cadenas poliméricas lo que promueve el

entrecruzamiento intermolecular, que a su vez conduce a un aumento de la longitud de las cadenas. Una vez que se producen grandes cadenas poliméricas y aumenta la concentración del polímero, reaccionan entre sí a través de sus dobles enlaces colgantes y centros radicales disponibles y se producen micro geles. Estos procesos de aglomeración continúan hasta que finalmente se alcanza el inicio de la solidificación, cuando todos estos micro geles se encuentran interconectados. Por lo tanto, la formación de gel por medio de FRC convencional es el resultado de una asociación continua de micro geles, donde cada uno podría experimentar un entrecruzamiento diferente, como resultado estos geles son intrínsecamente heterogéneos (Saldivar Guerra & Vivaldo Lima, 2013).

En la FRC de monómeros de vinilo y multivinilo, se experimenta una deriva en la composición de copolímero instantáneo a lo largo de la reacción debido a las diferentes reactividades de los grupos vinilo. Esta desviación de la composición es causada por el hecho de que el monómero más reactivo se consume más rápido que los menos reactivos.

En el caso más simple, suponiendo una reactividad igual de los grupos vinilo en monómeros mono y divinilo presentes en el sistema de reacción, la reactividad del entrecruzante, sería el doble que la del monómero monovinilo, y, por lo tanto, en la cadena polimérica los segmentos formados en las primeras conversiones tendrían un mayor contenido de monómero divinilo que los formados en etapas avanzadas de la reacción. Como consecuencia, los dominios en la red polimérica formados en las primeras etapas están más entrecruzados que los que se forman más adelante y la red polimérica resultante muestra una distribución de densidad de entrecruzamiento. Uno de los factores que afectan la extensión de la deriva de la composición es la relación de reactividades entre el monómero y el entrecruzante  $r_1/r_2$  (Dube, Soares, Penlidis, & Hamielec, 1997). Los dobles enlaces colgantes son menos reactivos, lo que hace que el sistema sea más complejo y la red polimérica más heterogénea. La teoría y el modelo matemático de la formación de redes poliméricas por

copolimerización por radicales libres de monómeros de vinilo/divinilo fueron revisados y analizados por el grupo de Hamielec (Hamielec, MacGregor, & Penlidis, 1987).

### 3. Líquidos iónicos.

Los líquidos iónicos se definen como sales que tienen una temperatura de fusión muy baja. Los líquidos iónicos han recibido gran interés recientemente debido a sus propiedades como (Ohno , 2005):

- (i) Bajo punto de fusión, tratado como líquido a temperatura ambiente, un amplio rango de temperaturas;
- (ii) Baja presión de vapor, debido a que son iones no presentan volatibilidad.
- (iii) Estabilidad térmica, su naturaleza iónica impide su degradación a temperaturas moderadas por encima de la ambiental.
- (iv) *Inflamabilidad*, de igual forma por su naturaleza iónica no son solventes que sufran ignición.
- (v) Alta densidad de iones a partir de una base orgánica, Esto permite disolver por igual componentes orgánicos que iones.
- (vi) *Alta conductividad iónica,* al ser iones pueden conducir la electricidad, esto para algunos procesos y aplicaciones resulta conveniente.
- (vii) Diferentes tipos de solventes que se pueden diseñar, debido a que surgen de la combinación de cationes y aniones, es posible diseñar el tipo de solvente más conveniente para una aplicación.

La seguridad es más un problema que el rendimiento en estos días, y se tiene en cuenta en las tendencias en los materiales desarrollados para baterías. Por lo tanto, se espera ver más desarrollos de los líquidos iónicos en el futuro en esta aplicación. La solución electrolítica no volátil cambiará el rendimiento de los dispositivos iónicos y electrónicos. Estos dispositivos serán más seguros y tendrán una vida útil más larga. Pero, lo que es más interesante, estarán compuestos de iones y estos compuestos orgánicos, tendrán variaciones estructurales ilimitadas debido a la fácil preparación de muchos componentes. Así que hay posibilidades ilimitadas abiertas al nuevo campo de los líquidos iónicos. La idea más convincente es que los líquidos iónicos son solventes que se pueden diseñar. Los líquidos iónicos son materiales de usos múltiples, por lo que podemos esperar fácilmente desarrollos importantes en los campos que utilizan estos materiales. (Ohno , 2005).

En la actualidad, la mayor parte de interés de los líquidos iónicos se centra en el diseño de nuevos solventes para la captura de metales pesados en el tratamiento de aguas residuales. (Ohno , 2005). Si bien el desarrollo de nuevos solventes para el tratamiento de aguas residuales ha liderado la dirección de posibles aplicaciones para líquidos iónicos, hay un gran potencial para el desarrollo en aplicaciones electroquímicas.

En electroquímica, las celdas galvánicas (base para baterías) necesitan dos tipos de materiales conductores: materiales conductores de electrones y materiales conductores de iones. Los líquidos iónicos abren la posibilidad de mejorar los materiales conductores de iones. La solución salina acuosa es una de las mejores soluciones electrolíticas. Sin embargo, debido a que el agua es volátil, es imposible utilizarla en un amplio rango de temperatura o en una escala muy pequeña de tamaño. Se han usado muchos otros solventes polares orgánicos en lugar de agua para preparar soluciones electrolíticas, como el propilen carbonato o la dimetil formamida. Sin embargo, tienen más o menos el mismo inconveniente según sus características.

Los polielectrolitos, polímeros formados por grupos iónicos colgantes, son otra opción en la fabricación de celdas galvánicas. Los polímeros no se vaporizan si no que se descomponen a temperaturas más altas; la presión de vapor a temperatura ambiente es nula. Los electrolitos poliméricos se consideran una clase superior de electrolitos, excepto por un inconveniente: la conductividad iónica es baja comparada con la de otras especies. Pero en el caso de los líquidos iónicos se tienen conductividades iónicas muy altas. Estos como ya se mencionó, son compuestos orgánicos con un grupo funcional iónico. La parte orgánica es la que sufre degradación cuando se rebasa cierta temperatura. Sin embargo, los líquidos iónicos son lo suficientemente estables para uso ordinario en un amplio intervalo de temperaturas que pueden alcanzar hasta los 200°C y 300°C. También es posible diseñar catalizadores únicos (o sistemas catalíticos) que tienen el objetivo de descomponer a los líquidos iónicos. Algunos catalizadores, como los óxidos o los complejos metálicos, tienen el potencial de convertirse en excelentes catalizadores para la descomposición de ciertos líquidos iónicos también deben desarrollarse junto con el trabajo sobre el diseño de dichos líquidos (Ohno , 2005).

### 3.1 Aplicación en Baterías.

Dentro de una batería de ion litio con electrolito orgánico, ocurre una reacción que involucra a este electrolito orgánico y que implica su descomposición en una reacción electrolito-electrodo, lo que genera calor. Pero el electrolito orgánico contiene solventes volátiles, como el propilencarbonato, dimetilcarbonato y dimetoxietano, provocando que estos solventes incrementen su presión de vapor dentro de la batería, permitiendo la posibilidad de que la batería explote. Una vez que la batería se abre al aire, estos electrolitos orgánicos funcionaran como combustible porque son inflamables. Incluso si la batería pudiera permanecer sin abrirse en temperatura elevada, el material del electrodo se descompondrá aproximadamente a 200 °C y proporcionará oxigeno dentro de la batería en presencia del solvente orgánico. Por ello, se ha buscado el reemplazo de electrolitos basados en solventes. El electrolito de estado sólido finalmente se ajustará a este propósito. Sin embargo, la fabricación de una batería de estado sólido requiere un gran avance científico. Esto se debe a que es extremadamente difícil mantener el electrodo y el electrolito en estado sólido en contacto cercano durante todo el proceso de carga y descarga. y porque la conductividad es insuficiente. Las técnicas de manufactura de celdas galvánicas que se han reportado pueden clasificarse en tres categorías (Ohno, 2005):

1.- IL + electrolito de soporte + aditivos.

2.- IL + electrolito de soporte + electrodo negativo alternativo con mayor potencial.

3.- IL (puro) + electrolito de soporte.

### 3.2 Poli(Líquidos lónicos).

Los electrolitos sólidos, que son eléctricamente conductores con portadores iónicos, han recibido atención especial debido a su uso en baterías, celdas de combustible, almacenamiento de energía y sensores químicos. La solidificación de líquidos iónicos es un método convencional para fabricar electrolitos en gel; por lo tanto, se espera que desempeñe un papel en el campo de los electrolitos sólidos. Una forma es que uno de los precursores del líquido iónico contenga en su estructura orgánica un grupo vinilo o doble ligadura. Con esta ligadura se podrá polimerizar el líquido iónico, incorporándolo en una estructura de red, formando un gel capaz de hincharse con agua. Las conductividades iónicas de los geles son casi similares a la de los líquidos iónicos puros. Sin embargo, si se aprecia una disminución de propiedades conductoras, sobre todo al aumentar la densidad de puntos de entrecruzamiento. A pesar de esto, los geles de líquidos iónicos se caracterizaron por una alta conductividad iónica. (Eftekhari & Saito , 2017).

Los líquidos iónicos polimerizados (PIL) están compuestos al 100% de iones. El polielectrolito se refiere al mismo tipo de polímeros iónicos hechos de sales iónicas. Además, los PIL proporcionan una excelente flexibilidad para la modificación posterior a la polimerización para obtener una reactividad específica. La posibilidad de intercambio aniónico puede ser explotada para alterar la capacidad de adsorción junto con la correspondiente sensibilidad química y selectividad de los PIL. (Eftekhari & Saito , 2017).

La copolimerización mediante el entrecruzamiento de la cadena PIL con otro polímero puede resultar en un área de superficie específicamente alta en el rango de  $500 m^2/g$ , lo que es muy deseable para algunas aplicaciones de las matrices PIL. De hecho, los PIL se pueden usar para diseñar la estructura de un polímero objetivo o viceversa. El aumento del área de superficie accesible de los PIL como excelentes

absorbentes brinda una oportunidad óptima para la absorción de diferentes compuestos. (Eftekhari & Saito, 2017).

No es difícil preparar membranas porosas de los PIL; el tamaño y la distribución de los poros se puede ajustar mediante los contraiones.

La auto-agregación de iones en los líquidos iónicos es un problema grave para su aplicación, pero es bastante útil en el proceso de polimerización para controlar la forma de las nanopartículas de los PIL. La interacción de los iones forma micelas en la solución, que de alguna manera se separan de la solución y actúan para dirigir la vía de crecimiento del polímero. La característica interesante es que la función de las interacciones de los iones secundarios se puede controlar (por ejemplo, por pH) para cambiar la forma de la micela. (Eftekhari & Saito , 2017).

En general las propiedades de los PIL se pueden ajustar durante el proceso de síntesis. Pueden controlarse los parámetros clave del proceso, como temperatura de transición vítrea (Tg), conductividad iónica y estabilidad térmica de los PIL, por el tamaño y la simetría de algunos iones. De hecho, los factores clave que controlan la conductividad iónica de los PIL, que es su característica más importante, son el monómero de líquidos iónicos, la Tg y la densidad de entrecruzamiento. (Eftekhari & Saito , 2017).

Hay dos tipos de PIL dependiendo de la estructura del polímero; si la estructura del polímero consta de aniones, la conductividad iónica es proporcionada por la movilidad de los cationes, y viceversa. Esto brinda una oportunidad única para diseñar la conductividad iónica por un ion específico, ya que los aniones y cationes de los líquidos iónicos se pueden elegir de manera simple. (Eftekhari & Saito , 2017).

Si bien la característica clave de los polímeros conductores es la tendencia a los cambios de los electrones conjugados  $\pi$  que facilitan la conductividad eléctrica, la

presencia abundante de iones a través de la estructura de los PIL garantiza la conductividad iónica. Sin embargo, también es posible formar electrones conjugados  $\pi$  sobre un PIL para que sea eléctricamente conductor. Esto se acompaña de sacrificar la presencia de grupos funcionales iónicos. Al equilibrar la presencia de electrones conjugados  $\pi$  y grupos funcionales iónicos, es posible obtener ambas características simultáneamente. (Eftekhari & Saito , 2017).

La conductividad iónica de los PIL es naturalmente menor que sus monómeros de líquidos iónicos debido a la menor movilidad de los iones fijos en el cuerpo del polímero. Sin embargo, se puede mejorar la conductividad iónica de los PIL mediante el fortalecimiento de la interacción iónica mediante dopaje o iones móviles proporcionados por los líquidos iónicos. (Eftekhari & Saito , 2017).

Una característica interesante de los PIL es la estabilidad térmica, dado que muestran una conductividad iónica fuerte a altas temperaturas.

Los PIL pueden capturar de manera compatible los líquidos iónicos, lo cual puede aumentar su funcionalidad debido a un alto grado de movilidad de iones a través de la cadena del polímero. Esta es la base para la preparación de geles poliméricos, que tienen aplicaciones prometedoras en sistemas de energía, ya que pueden reemplazar los problemáticos electrolitos líquidos al mismo tiempo que conservan un alto nivel de movilidad iónica. Los PIL pueden aumentar cientos de veces su volumen. (Eftekhari & Saito , 2017).

La razón de este fenómeno de hinchamiento es la repulsión que existe entre las especies atrapadas (solventes) y el ion fijo al cuerpo del polímero. En este proceso, la interacción solvente-polímero domina las interacciones polímero-polímero (entre cadenas). Es posible controlar la intensidad de hinchamiento al hacer coincidir la cadena polimérica y el solvente.

La reactividad química de los PIL brinda oportunidades únicas en varios roles. Otra característica interesante es la posibilidad de disolver los PIL. En las formas originales, los PIL son insolubles en solventes convencionales similares a otros polímeros, pero la adición de sales iónicas puede disolver los PIL debido a un mecanismo de intercambio iónico. (Eftekhari & Saito , 2017).

Los iones pequeños pueden reemplazar a los iones grandes en la estructura del polímero. Esto puede ser de interés práctico en una amplia gama de aplicaciones, como la administración de medicamentos, ya que la disolución puede liberar gradualmente el material activo en lugares específicos. Dado que no se requiere un solvente en particular y este proceso se puede llevar a cabo mediante la introducción de sales biocompatibles, este enfoque puede usarse para el diseño apropiado de sistemas sensibles como las aplicaciones biomédicas. Por otro lado, es de suma importancia desde el punto de vista de la ciencia ambiental. (Eftekhari & Saito , 2017).

## PARTE 2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

## 4. Metodología de Trabajo.

El objetivo de este trabajo fue sintetizar polímeros con estructura de red (hidrogeles) conductores a partir de monómeros iónicos, para su posible uso en baterías recargables y flexibles. Para lograr dicho objetivo general se sugirieron las siguientes actividades, u objetivos específicos:

- Síntesis de tintas dispersas en agua, basadas en polímeros inherentemente conductores de la electricidad, para ser usadas como electrodos en celdas galvánicas.
  - 1.1. Poli(3,4-etilendioxitiofeno) dopado para poderse dispersar en agua con poli (isobutileno-co-anhidrido maléico), (PEDOT: PIAM).
  - 1.2. Polianilina dopada para poderse dispersar en agua con poli (isobutileno-coanhidrido maléico), (PANI: PIAM).
  - 1.3. Ambas tintas se sintetizaron al 3% en peso de polímero total en agua, a 50°C, en un reactor por lotes agitado a presión ambiente empleando persulfato de amonio (APS) como iniciador. Las reacciones se llevaron a cabo por 24 y 18 hrs respectivamente.
- 2. Síntesis del hidrogel conductor basado en perclorato de litio. Para la formulación, el perclorato de litio se encapsuló en una matriz de hidrogel. Este material se obtuvo mediante el proceso conocido como "cell-cast", el cual consiste en poner toda la mezcla de reacción entre dos placas de vidrio separadas por un sello de silicón y una vez cerrado el sello se meten estas placas en una estufa a 70 °C, por al menos 1 hora.

- 3. Ensamble de la celda galvánica (batería flexible). Para ensamblar la celda fue necesario primero aplicar las tintas de PANI: PIAM y PEDOT: PIAM, con ayuda de un aerógrafo, sobre la superficie de una película de acetato. Estas películas pintadas constituyen los electrodos de la celda; en medio se colocó el polímero conductor (polielectrolito). Las celdas que se armaron fueron de 3x2 cm.
- Síntesis de poli(ácido acrílico). Se obtuvo mediante baño recirculante a 45°C, durante 8 hrs.
- Síntesis del hidrogel conductor con base en poli(ácido acrílico). Para dicha formulación se encapsuló el poli(ácido acrílico) en una matriz de hidrogel. Se obtuvo el material mediante el proceso de "cell-cast".
- 6. Síntesis de hidrogel conductor con base en cloruro de [2- (metacriloil oxi) etil] trimetil amonio. Para la formulación se encapsuló el cloruro de [2- (metacriloil oxi) etil] trimetil amonio (MTMA)CI en una matriz de hidrogel. El material se obtuvo con el proceso "cell-cast".
- 7. Síntesis de hidrogel conductor con ácido benzoico y cloruro de [2-(metacriloil oxi) etil] trimetil amonio. En el caso de esta formulación se encapsuló el ácido benzoico junto con el cloruro de [2- (metacriloil oxi) etil] trimetil amonio en una matriz de hidrogel. El material se obtuvo por el proceso "cell-cast".
- Síntesis de hidrogel conductor con ácido acrílico y cloruro de [2-(metacriloil oxi) etil] trimetil amonio. Para esta formulación se encapsuló el ácido acrílico junto al cloruro de [2- (metacriloil oxi) etil] trimetil amonio (MTMA)CI en una matriz de hidrogel. El material se obtuvo por el proceso "cell-cast".
# 4.1 Reactivos, materiales y equipos.

Para llevar a cabo el experimento fue necesario ocupar lo siguiente:

Tabla 1. Reactivos empleados.

ID	Nombre	Pureza	Proveedor	Estructura / Fórmula
LiClO <sub>4</sub>	Perclorato de litio CAS 7791-03-9	R. A. > 95 %	Sigma-Aldrich	LiClO <sub>4</sub>
APS	Persulfato de amonio CAS 7727-54-0	A.C.S. > 98 %.	J. T. Baker	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
HCI	Ácido clorhídrico CAS 7647-01-0	36 %	Fisher Scientific	HCI
Agua	Agua desionizada	-	FQ UNAM	H <sub>2</sub> O
Ac. Ben.	Ácido benzoico CAS 65-85-0	A.C.S. ≥99.5%	Sigma Aldrich	ОН
(MTMA)CI	Solución de cloruro de [2- (metacriloil oxi) etil] trimetil amonio en agua CAS 5039-78-1	75 % wt Agua 25 % wt (MTMA)Cl	Sigma Aldrich	$H_2C \xrightarrow{O} CH_3 \\ H_2C \xrightarrow{+} N - CH_3 \\ CH_3 CI \xrightarrow{-} CH_3$
Ac. Ac.	Ácido acrílico CAS 79-10-7	Anhídro. Contiene 200 ppm MEHQ como inhibidor. 99%	Sigma Aldrich	H <sub>2</sub> C OH
PIAM	Poli (isobutileno-alt- anhídrido maléico) CAS 26426-80-2	Mw ~6,000. 12-200 mesh (85%)	Sigma Aldrich	$ \begin{bmatrix} H_3C & CH_3 \\ 0 & 0 \end{bmatrix}_n $

#### Continuación

ID	Nombre	Pureza	Proveedor	Estructura / Fórmula	
EDOT	3,4-Etilen dioxitiofeno CAS 126213-50-1	97 %	Sigma Aldrich	o S o	
ANI	Anilina CAS 62-53-3	ReagentPlus®, 99%	Sigma Aldrich	NH <sub>2</sub>	
-	1,2-Propanodiol CAS 57-55-6	ReagentPlus®, 99%	Sigma Aldrich	ОН H <sub>3</sub> C ОН	
EGDMA	Dimetacrilato de etilenglicol CAS 97-90-5	98%. Contiene 90-110 ppm monometil eter hidroquinona como inhibidor.	Sigma Aldrich	$H_2C \xrightarrow{CH_3} O \xrightarrow{O} CH_2$	
HEMA	Metacrilato de 2- hidroxietilo CAS 868-77-9	97 %. Contiene ≤250 ppm monometil eter hidroquinona como inhibidor.	Sigma Aldrich	H <sub>2</sub> C CH <sub>3</sub> O OH	
PSS	4-Vinilbencensulfonato de sodio CAS 2695-37-6	Grado técnico, ≥90%	Sigma Aldrich	H <sub>2</sub> C	

- Material de laboratorio:
  - Placas de vidrio de 10x10 cm.
  - Tiras de silicón.
  - Espátulas.
  - Pinzas.
  - Termómetro de mercurio.
  - Pipetas de plástico.
  - Vasos de precipitados de 50 ml.
  - Jeringa.
  - Probeta de 50 ml.
  - Vasos de precipitados de 20 ml.
  - Vaso de precipitados de 250 ml.
  - Agitador de vidrio.
  - Vasos de precipitados de 150 ml.
  - Acetato.
  - Guantes para calor.
  - Papel aluminio.
- > Equipo:
  - Rotor (Reactor), marca IKA, modelo RW20 digital.
  - Balanza, marca OHAUS Explorer, modelo E12140.
  - Parrilla, marca Thermolyne, modelo SPA1025B.
  - Prensa, marca CARVER, modelo 3851-0.
  - Estufa, marca VACUUM OVEN, modelo 19.
  - Aerógrafo, marca Hobby, modelo 12944.
  - Multímetro, marca STEREN, modelo MUL-285.
  - Voltamperómetro, marca VoltaLab, modelo PST050.

### 4.2 Síntesis de tintas.

Se llevaron a cabo las síntesis de tintas PANI: PIAM y PEDOT: PIAM en un reactor con agitación constante a 50°C, en baño recirculante. El reactor se llenó a la mitad con agua y se colocó un envase de polipropileno de doble tapa dentro de éste, sujetándolo para que no flotara debido al agua dentro de dicho reactor.

Para la tinta PANI: PIAM (polianilina), **Figura 4**, todos los reactivos se agregaron dentro de un envase de plástico colocado dentro del reactor a 600 rpm y se realizó lo siguiente:

- Primero se pesaron dentro de un vaso de precipitados de 50 ml en una balanza, 20 g de poli (isobutileno-co-anhídrido maléico) con 104 g de agua desionizada, los cuales se agregaron al envase ya mencionado.
- 2. Luego se pesaron 8 g de anilina en otro vaso de precipitados de 50 ml y se fueron agregando al envase.
- Después se pesaron 23 g de agua desionizada dentro del mismo vaso donde se pesaron los reactivos del paso 1, para rescatar residuos que quedaran en dicho vaso de precipitados y de igual forma se agregaron en el envase.
- 4. Se vertieron 15 ml de ácido clorhídrico (HCI) en una probeta de 50 ml. Esto se realizó en la campana portando equipo de protección para gases (máscara), debido al gas que desprende dicho ácido y de igual forma se agregaron poco a poco dentro del envase.
- 5. Se pesaron 22 g de persulfato de amonio (APS) con 85 g de agua desionizada en otro vaso de precipitados de 50 ml y se agregaron al envase poco a poco mediante la ayuda de un agitador de vidrio, colocándolo de manera inclinada sin tocar las aspas del reactor para verter los reactivos durante un lapso de 20 min.

- 6. Se pesaron 78 g más de agua desionizada y se agregaron dentro del envase.
- Por último, se pesaron 20g de 1,2-propanodiol en otro vaso de precipitados de 20 ml que de igual forma se agregaron poco a poco en el envase dentro del reactor con el agitador de vidrio antes de pararlo.

Se dejó reaccionando la tinta dentro del reactor con agitación constante durante 18 hrs., mostrando un color verde olivo.

Para la tinta PEDOT: PIAM (poli(3,4-etilendioxitiofeno)), **Figura 3**, se llevó a cabo el mismo procedimiento colocando todos los reactivos dentro de un envase de plástico grueso, colocado dentro de un reactor a 600 rpm y se realizó lo siguiente:

- Primero se pesaron 22 g de poli (isobutileno-co-anhídrido maléico) dentro de un vaso de precipitados de 50 ml en una balanza, con 100 g de agua desionizada, los cuales se agregaron al envase ya mencionado.
- Luego se pesaron 7 g de 3,4-etilendioxitiofeno en otro vaso de precipitados de 50 ml y se fueron agregando al envase.
- Después se pesaron 33 g de agua desionizada dentro del mismo vaso, donde se pesaron los reactivos del paso 1, para rescatar residuos que quedaran en dicho vaso de precipitados y de igual forma se agregaron en el envase.
- 4. Se vertieron 15 ml de ácido clorhídrico (HCI) en un vaso de precipitados de 20 ml. Esto se realizó en la campana portando máscara de gases, debido al gas que desprende dicho ácido y de igual forma se agregaron poco a poco dentro del envase.

- 5. Se pesaron 11 g de persulfato de amonio (APS) con 72 g de agua desionizada en otro vaso de precipitados de 50 ml y se agregaron al envase poco a poco con ayuda de un agitador de vidrio colocado de forma inclinada, sin tocar las aspas del reactor, durante un lapso de 20 min.
- 6. Luego se pesaron 100 g más de agua y se pusieron dentro del envase.
- Por último, se pesaron 20 g de 1,2-propanodiol en otro vaso de precipitados de 20 ml, el cual se agregó al envase poco a poco, ayudándonos con el mismo agitador de vidrio antes de parar el reactor.

Al igual que la tinta de polianilina, se dejó que procediera la reacción en el reactor con una agitación constante durante 24 hrs, mostrando un color azul obscuro.



Figura 2. Muestra de tintas PEDOT: PIAM, PANI: PIAM.



Figura 3. Tinta PEDOT: PIAM.



Figura 4. Tinta PANI: PIAM.

## 4.3 Síntesis de hidrogel conductor con perclorato de litio.

Se llevó a cabo una serie de experimentos con apoyo el alumno de maestría Carlos Hipólito Antonio Hernández, extendiendo sus resultados (citar la tesis) a formación de redes poliméricas con propiedades eléctricas usando otros monómeros. Se realizaron nueve placas de hidrogel conductor con diferentes formulaciones.

- Se armó una celda con dos placas de vidrio de 10x10 cm. Se colocó una tira de silicón entre ambas placas para separarlas, ajustando con pinzas y dando la forma cuadrada con ayuda de una espátula.
- Se pesaron los materiales en una balanza: se tomó el perclorato de litio con ayuda de una espátula, el 4-vinilbencensulfonato de sodio (PSS) con otra espátula y el agua desionizada con una pipeta, en un vaso de precipitados de 50 ml, etiquetándolos como monómeros 1.
- Luego continuamos pesando los monómeros 2 en otro vaso de precipitados de 50 ml, en el cual se colocaron el metacrilato de hidroxietilo (HEMA) con ayuda de una pipeta y el dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA) con otra pipeta.
- 4. Por último, se pesó el iniciador. En este caso se utilizó persulfato de amonio (APS) con ayuda de otra espátula y agua desionizada con la misma pipeta con la que se agregó en el vaso de monómeros 1, en otro vaso de precipitados de 50 ml.
- 5. Se mezclaron todos los materiales en un solo vaso. Se inyectó la mezcla obtenida a la celda previamente armada de placas de vidrio, con ayuda de una jeringa.

Se resumen las formulaciones usadas en la Tabla 2.

	Formulaciones masa (g)									
ID	Li-01	Li-02	Li-03	Li-04	Li-05	Li-06	Li-07	Li-08	Li-09	
HEMA	5.7706	5.3551	4.5326	5.2484	4.8561	4.1213	4.9669	4.5953	3.8862	
EGDMA	0.1242	0.543	1.3642	0.1073	0.5003	1.2501	0.101	0.4629	1.1686	
Agua	3.5723	3.5847	3.5743	3.6151	3.5722	3.5745	3.604	3.5979	3.5894	
PSS	0.0589	0.0608	0.0588	0.5929	0.5976	0.6006	0.902	0.8953	0.8944	
LiClO <sub>4</sub>	1.2948	1.1844	1.1879	1.1852	1.1926	1.1942	1.189	1.1977	1.1902	
Agua	1.2069	1.1928	1.3737	1.2036	1.2131	1.1879	1.195	1.1943	1.201	
APS	0.1189	0.1196	0.1196	0.119	0.1192	0.1242	0.1195	0.1205	0.1214	
Total	12.1466	12.0404	12.2111	12.0715	12.0511	12.0528	12.0774	12.0639	12.0512	
	Composiciones porcentajes y relaciones masa									
HEMA	47.51%	44.48%	37.12%	43.48%	40.30%	34.19%	41.13%	38.09%	32.25%	
EGDMA	1. <b>02</b> %	4.51%	11.17%	0.89%	4.15%	10.37%	0.84%	3.84%	9.70%	
Agua	29.41%	29.77%	29.27%	29.95%	29.64%	29.66%	29.84%	29.82%	29.78%	
PSS	0.48%	0.50%	0.48%	4.91%	4.96%	4.98%	7.47%	7.42%	7.42%	
LiClO4	10.66%	9.84%	9.73%	9.82%	9.90%	9.91%	9.84%	9.93%	9.88%	
Agua	9.94%	9.91%	11.25%	9.97%	10.07%	9.86%	9.89%	9.90%	9.97%	
APS	0.98%	0.99%	0.98%	0.99%	0.99%	1.03%	0.99%	1.00%	1.01%	
HEMA/EGDMA	46.5	9.9	3.3	48.9	9.7	3.3	49.2	9.9	3.3	
HEMA/PSS	97.97	88.08	77.09	8.85	8.13	6.86	5.51	5.13	4.35	
HEMA/LiClO <sub>4</sub>	4.46	4.52	3.82	4.43	4.07	3.45	4.18	3.84	3.27	

**Tabla 2.** Formulaciones experimentales de los hidrogeles basados en perclorato de litio.

Se midió la resistencia de cada placa de hidrogel al colocar una muestra cortada en forma circular a 2.5 cm de diámetro; se medía el espesor de cada probeta circular, para conocer el volumen del material. Esta probeta se colocó (por la cara plana) en medio de dos tapones de cobre para tubería de 2.5 cm de diámetro. Estos tapones fueron aislados en la cara posterior que fue adherida a una prensa de hierro nodular, tipo C. Al atornillar la prensa quedaba el hidrogel prensado entre ambas y en contacto plano con estos tapones de cobre a manera de electrodos. Se conectaron caimanes con cable a los tapones de cobre y estos a un multímetro. Se midió la resistencia a lo largo del tiempo. Se promediaron los valores de resistencia por arriba de 100 segundos, tiempo que tarda la celda en estabilizarse.

## 4.4 Síntesis de poli(ácido acrílico).

Se llevó a cabo dicha síntesis en un vaso de precipitados de 250ml, sobre una parrilla, tratando de controlar la temperatura dentro del vaso a 45°C (con ayuda de un termómetro se iba observando) y con agitación constante (mosca), cubriendo con un vidrio de reloj. Para esto se necesitó verter lo siguiente en el vaso:

- Se pesaron dentro del vaso de precipitados de 250ml y en una balanza
   0.5083g de persulfato de amonio (APS).
- Se vertieron en el mismo vaso de precipitados 50 ml de agua desionizada y se agitó.
- Por último, en un vaso de precipitados de 20 ml se pesaron en la balanza
   2.1204g de ácido acrílico y de igual forma se vertieron en el vaso de precipitados que ya contenía el agua desionizada y el APS.

Dicha reacción se llevó a cabo durante 8 horas, dejando la mezcla al final en un envase de plástico en el refrigerador. No se le caracterizó.

## 4.5 Síntesis de hidrogel conductor con poli(ácido acrílico).

Se llevaron a cabo por triplicado una serie de experimentos, identificados como A, B y C; es decir, tres placas de hidrogel conductor con diferentes formulaciones. En total fueron nueve placas.

- Se armó una celda con dos placas de vidrio de 10 cm x10 cm. Se colocó una tira de silicón entre ambas placas para separarlas, ajustando con pinzas y dando la forma cuadrada con ayuda de una espátula.
- Se pesaron los materiales en una balanza como: poliácido acrílico con ayuda de una pipeta, 4-vinilbencensulfonato de sodio (PSS) con una espátula y agua desionizada con otra pipeta en un vaso de precipitados de 20 ml, etiquetándolos como monómeros 1.
- Luego continuamos pesando los siguientes materiales etiquetados como monómeros 2, en un vaso de precipitados de 20 ml, en el cual se colocaron el hidroxietil metacrilato (HEMA) con ayuda de una pipeta y el etilenglicol dimetacrilato (EGDMA) con otra pipeta.
- 4. Por último, se pesó el iniciador, en este caso se utilizó persulfato de amonio (APS) con ayuda de otra espátula y agua desionizada nuevamente con la misma pipeta con la que se agregó en el vaso de monómeros 1, en otro vaso de precipitados de 20 ml.
- Se mezclaron todos los materiales en un solo vaso de precipitados y con ayuda de una jeringa se inyectó la mezcla a la celda armada de placas de vidrio.

Las formulaciones fueron las siguientes:

	Formulaciones masa (g)									
ID	5A	5B	5C	6A	6B	6C	7A	7B	7C	
HEMA	5.7052	5.7082	5.704	5.9092	5.906	5.909	5.9771	5.9779	5.977	
EGDMA	0.3414	0.3346	0.3494	0.1514	0.14	0.136	0.0791	0.0686	0.0767	
Agua	1.4221	1.369	1.3705	1.3477	1.365	1.3595	1.3616	1.3614	1.3453	
PSS	0.6718	0.6719	0.6712	0.6719	0.6715	0.6716	0.6716	0.6716	0.6717	
Pac.Ac	3.8312	3.3843	3.379	3.3795	3.3608	3.3647	3.369	3.4262	3.3785	
Agua	0.5087	0.4651	0.4874	0.4539	0.4565	0.4538	0.464	0.4693	0.4655	
APS	0.1354	0.1331	0.1341	0.1348	0.1342	0.1343	0.1344	0.1343	0.1343	
Total	12.6158	12.0662	12.0956	12.0484	12.034	12.0289	12.0568	12.1093	12.049	

Tabla 3. Formulaciones experimentales de los hidrogeles basados en poli(ácido acrílico).

#### Continuación

	Composiciones porcentajes y relaciones masa									
ID	5A	5B	5C	6A	6B	6C	7A	7B	7C	
HEMA	45.22%	47.31%	47.16%	49.05%	49.08%	49.12%	49.57%	49.37%	49.61%	
EGDMA	2.71%	2.77%	2.89%	1.26%	1.16%	1.13%	0.66%	0.57%	0.64%	
Agua	11.27%	11.35%	11.33%	11.19%	11.34%	11.30%	11.29%	11.24%	11.17%	
PSS	5.33%	5.57%	5.55%	5.58%	5.58%	5.58%	5.57%	5.55%	5.57%	
Pac.Ac	30.37%	28.05%	27.94%	28.05%	27.93%	27.97%	27.94%	28.29%	28.04%	
Agua	4.03%	3.85%	4.03%	3.77%	3.79%	3.77%	3.85%	3.88%	3.86%	
APS	1.07%	1.10%	1.11%	1.12%	1.12%	1.12%	1.11%	1.11%	1.11%	
R H/E	16.71	17.06	16.33	39.03	42.19	43.45	75.56	87.14	77.93	
R H/PSS	8.49	8.50	8.50	8.79	8.80	8.80	8.90	8.90	8.90	
R H/PAc Ac	1.49	1.69	1.69	1.75	1.76	1.76	1.77	1.74	1.77	

# 4.6 Síntesis de polímeros conductores hidrogeles basados en el monómero Cloruro de [2 - (Metacriloil oxi) etil] trimetil amonio.

El [2 - (metacriloil oxi) etil] trimetil amonio, que denotaremos como (MTMA)Cl, es un monómero iónico, empleado en la obtención de líquidos iónicos y poli(líquidos iónicos). Al polimerizar deja colgando un grupo trimetil amonio con carga positiva. El ión cloro le brinda su carácter neutral. Este monómero es altamente soluble en agua, por lo que se distribuye en solución acuosa al 75 % wt de agua.

Se trabajó este monómero como sigue (8A, 8B, 8C):

- Se armó una celda con dos placas de vidrio de 10x10 cm, se colocó una tira de silicón entre ambas placas para separarlas, ajustando con pinzas y dando la forma cuadrada con ayuda de una espátula.
- 2. Se pesaron los materiales en una balanza como: cloruro de [2 (metacriloil oxi) etil] trimetil amonio (MTMA)Cl con ayuda de una pipeta en un vaso de precipitados de 20 ml, también en el mismo vaso de precipitados se pesó el iniciador, en este caso se utilizó persulfato de amonio (APS) con ayuda de una espátula, etiquetándolos como monómeros 2.
- Luego continuamos pesando los siguientes materiales etiquetados como monómeros 1, en un vaso de precipitados de 20 ml, en el cual se colocó hidroxietil metacrilato (HEMA) con ayuda de una pipeta y el etilenglicol dimetacrilato (EGDMA) con otra pipeta.
- Se mezclaron todos los materiales en un solo vaso de precipitados y con ayuda de una jeringa se inyectó la mezcla a la celda armada de placas de vidrio.

	Formulaciones masa (g)							
ID	8A	8B	8C	9A				
HEMA	5.0159	5.0072	5.0046	0				
EGDMA	0.6391	0.6265	0.6385	0.626				
APS	0.1185	0.1129	0.1127	0.1127				
Solución 25% (MTMA)Cl	6.256	6.2632	6.2582	11.279				
Agua	4.692	4.6974	4.6936	8.4593				
(MTMA)CI	1.564	1.5658	1.5646	2.8197				
Total	12.0295	12.0098	12.014	12.0177				
	Composicio	ones porcentajes y relac	iones masa					
HEMA/EGDMA	7.85	7.99	7.84	0.00				
(MTMA)CI/EGDMA	2.45	2.50	2.45	4.50				
HEMA	41.70%	41.69%	41.66%	0.00%				
EGDMA	5.31%	5.22%	5.31%	5.21%				
(MTMA)CI	13.00%	13.04%	13.02%	23.46%				
Agua	39.00%	39.11%	39.07%	70.39%				
APS	0.99%	0.94%	0.94%	0.94%				

 Tabla 4. Formulaciones experimentales de los hidrogeles basados en Cloruro de [2 - (metacriloil oxi) etil] trimetil amonio.

Otro experimento (9 A) consistió en hacer una placa de polímero conductor hidrogel con una formulación diferente, quitando HEMA y agregando más (MTMA)CI.

- Se armó una celda con dos placas de vidrio de 10x10 cm, se colocó una tira de silicón entre ambas placas para separarlas, ajustando con pinzas y dando la forma cuadrada con ayuda de una espátula.
- 2. Se pesaron los materiales en una balanza como: cloruro de [2 (metacriloil oxi) etil] trimetil amonio (MTMA)CI con una pipeta en un vaso de precipitados de 20 ml, también en el mismo vaso de precipitados se pesó el iniciador, en este caso se utilizó persulfato de amonio (APS) con ayuda de una espátula, etiquetándolos como monómeros 2.
- Luego continuamos pesando los siguientes materiales etiquetados como monómeros 1, en otro vaso de precipitados de 20 ml, en el cual se agregó el etilenglicol dimetacrilato (EGDMA) con ayuda de una pipeta.
- 4. Se mezclaron todos los materiales en un solo vaso y con ayuda de una jeringa se inyectó la mezcla a la celda que se armó con las placas de vidrio.

De esta manera se llevó a cabo otro experimento con el cloruro de [2 - (metacriloil oxi) etil] trimetil amonio (MTMA)Cl y ácido benzoico, donde:

- 1. En un vaso de 150ml se pesaron en la balanza 2.1092g de ácido benzoico con 60g de agua desionizada.
- 2. Se calentó sobre una parrilla, controlando que la temperatura del líquido se mantuviera a 60°C, durante 1hr aproximadamente.

3. Se colocaron muestras de las placas 008B y 009, cada una en un vaso de precipitados de 150ml, añadiéndole 30ml a cada una de la solución de ácido benzoico y agua desionizada, para observar si había reacción, midiéndole el pH a ambas muestras de cada vaso.



**Figura 5.** Prueba de ácido benzoico y agua desionizada.



Figura 6. Medición de pH con ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. En el experimento 009, vaso 1 y el experimento 008B, vaso 2

Se observó que el pH de las muestras (pesando 3.5509g de la 1 y 2.5853g de la 2) estaba entre 2.2 (vaso 1, 009) y 2.8 (vaso 2, 008B), respectivamente. Como se observa en la Figura 5, la muestra del experimento 009 se hinchó más que la del experimento 008B al estar en presencia del ácido benzoico.

Se llevaron a cabo una serie de tres experimentos denominados 10, 11 y 12 realizados por triplicado (A, B y C), esto es, tres placas de polímero conductor hidrogel con distintas formulaciones por cada experimento. La síntesis fue la siguiente:

- Se armó una celda con dos placas de vidrio de 10x10 cm, se colocó una tira de silicón entre ambas placas para separarlas, ajustando con pinzas y dando la forma cuadrada con ayuda de una espátula.
- 2. Se pesaron los materiales en una balanza: solución al 25 % en peso de cloruro de [2 (metacriloil oxi) etil] trimetil amonio (MTMA)Cl con ayuda de una pipeta en un vaso de precipitados de 20 ml, también en el mismo vaso de precipitados se pesó el ácido benzoico con una espátula y de igual forma el iniciador, se utilizó persulfato de amonio (APS), etiquetándolos como monómeros 2.
- Luego continuamos pesando el siguiente material etiquetado como monómero 1, en otro vaso de precipitados de 20 ml, en el cual se colocó el etilenglicol dimetacrilato (EGDMA) con ayuda de una pipeta. Los demás reactivos se agregaron en esta etapa según la formulación que se describe más adelante.
- 4. Se mezclaron todos los materiales en un solo vaso y con ayuda de una jeringa se inyectó la mezcla a la celda armada de placas de vidrio.

La formulación fue la siguiente:

**Tabla 5.** Formulaciones experimentales de los hidrogeles basados en Cloruro de [2 - (Metacriloil oxi) etil] trimetil amonio, ácido benzoico y ácido acrílico.

	Formulaciones masa (g)									
ID	10A	10B	10C	11A	11B	11C	12A	12B	12C	
EGDMA	0.6876	0.701	0.691	0.7033	0.7094	0.7086	0.4809	0.4808	0.4808	
Ác. Ben.	0.5268	0.5268	0.5268	0.5874	0.5874	0.5874	-	-	-	
APS	0.0243	0.0243	0.0243	0.028	0.028	0.028	0.0687	0.0687	0.0687	
PPS	-	-	-	0.1057	0.1057	0.1057	-	-	-	
Ac. Ac.	-	-	-	-	-	-	2.9538	2.9538	2.9539	
Solución 25% (MTMA)Cl	10.762	10.762	10.762	10.574	10.574	10.574	8.5139	8.5166	8.5162	
(MTMA)CI	2.6905	2.6905	2.6905	2.6435	2.6435	2.6435	2.128475	2.12915	2.12905	
Agua	8.0715	8.0715	8.0715	7.9305	7.9305	7.9305	6.385425	6.38745	6.38715	
Total	12.0007	12.0141	12.0041	11.9984	12.0045	12.0037	12.0173	12.0199	12.0196	

#### Continuación.

Composiciones porcentajes y relaciones masa										
(MTMA)CI/EGDMA	3.9129	3.8381	3.8936	3.7587	3.7264	3.7306	4.4260	4.4283	4.4281	
(MTMA)Cl/Ac Ben	5.1073	5.1073	5.1073	4.5003	4.5003	4.5003	-	-	-	
(MTMA)Cl/Ac Ac	-	-	-	-	-	-	0.7206	0.7208	0.7208	
(MTMA)CI/PPS	-	-	-	25.0095	25.0095	25.0095	-	-	-	
EGDMA	5.73%	5.83%	5.76%	5.86%	5.91%	5.90%	4.00%	4.00%	4.00%	
Ác. Ben.	4.39%	4.38%	4.39%	4.90%	4.89%	4.89%				
APS	0.20%	0.20%	0.20%	0.23%	0.23%	0.23%	0.57%	0.57%	0.57%	
PPS	-	-	-	0.88%	0.88%	0.88%	-	-	-	
Ac. Ac.	-	-	-	-	-	-	24.58%	24.57%	24.58%	
(MTMA)CI	22.42%	22.39%	22.41%	22.03%	22.02%	22.02%	17.71%	17.71%	17.71%	
Agua	67.26%	67.18%	67.24%	66.10%	66.06%	66.07%	53.14%	53.14%	53.14%	

## 4.7 Ensamble de celdas (baterías).

Para realizar las baterías primero fue necesario lo siguiente:

- Pintar dos hojas de acetato (del lado rugoso) colocadas sobre una tabla con hojas dentro de la campana, con ayuda de un aerógrafo conectado a un tanque de nitrógeno, manejando una presión de 20 psi. Este procedimiento fue el mismo para ambas tintas, tanto PANI: PIAM como PEDOT: PIAM, mezcladas con acetona, para que el secado de las tintas sea más rápido.
- Se ponía una capa de tinta y se secaba con ayuda de una pistola de calor marca STEREN. Este proceso se repitió hasta obtener un resultado donde la tinta se veía uniforme.
- Una vez que ya estaban secas las hojas que se pintaron con las tintas conductoras, se procedió a cortar placas de 3 cm x 2 cm, con ayuda de unas tijeras y regla.
- 4. Al tener ambas placas de acetato ya recortadas, una con PEDOT: PIAM y otra con PANI: PIAM, del lado que se pintó con las tintas, se colocó una pequeña cantidad de polielectrolito entre ambas (una sobre otra).
- 5. Una vez que se realizó lo anterior, sobre una parrilla a 215°C se colocó una máquina para hacer tortillas, dentro de la cual se colocó un plástico para proteger la celda que se ubicó en el centro de esta, para después aplastarla, quedando así un poco más compacta y lista para meterla en la prensa.
- Se forraron las placas de la prensa con papel aluminio y se colocaron dentro las celdas, una por una. Se procedió precalentando a 150°C durante unos 15 min para que las placas se llegaran a calentar y entonces se colocó la celda

con ayuda de unos guantes para calor, para poderla aplastar más y así quedar uniforme el polielectrolito sin salirse por los costados. Cabe mencionar que se cuidó que en la prensa no hubiera presión alguna sobre la celda.

7. Una vez que estaba lista, se sacó la celda de la prensa con los guantes para calor y se colocaron unas pequeñas cintas de papel aluminio en cada extremo de la celda, una sobre la de tinta PEDOT: PIAM y otra sobre la de tinta PANI: PIAM. Se midió conductividad de las placas con ayuda de un multímetro, para asegurar que se tenía continuidad eléctrica.



Figura 7. Toma de resistencia de la batería con multímetro.

## 4.8 Mediciones Voltamperométricas.

Salvo los hidrogeles que contienen litio, a los experimentos restantes se les midió su resistencia y área de histéresis por medio de un voltamperómetro VoltaLab, modelo PST050. Las rapideces de barrido fueron para el ciclo (a) 100 mV/s y el ciclo (b) 500 mV/s.

En el Anexo I se muestran los resultados de voltamperometría para cada experimento realizado, mostrando cinco ciclos que van de -5V a 5V en cada placa. Los voltamperogramas que se muestran en las tablas pertenecen al quinto ciclo, tanto (a) como (b). El área de la curva de histéresis es proporcional a la energía que se disipa en forma de calor.



Figura 8. Voltamperómetro.

## 4.9 Mediciones de Índice de Hinchamiento.

Las placas de las muestras 5, 6 y 7 fueron sometidas a la prueba de índice de hinchamiento. Solamente se sometieron a esta prueba estos hidrogeles debido a que no tenían especies iónicas sueltas como: litio, poli(ácido acrílico) o ácido benzoico. Para ello, se procedió como sigue:

- Se secaron las muestras durante tres días en una estufa, a una temperatura de 70°C.
- Una vez secas las muestras, se cortaron placas para obtener una muestra de alrededor de 0.2 g. Se registró su peso seco.
- 3) Después se colocaron por separado las muestras en envases de vidrio con tapa y se añadieron 70ml de etanol. En este caso el solvente utilizado fue alcohol etílico para observar un mejor resultado en cuanto al hinchamiento.
- 4) Se dejaron las muestras hinchar durante tres días.
- 5) Se sacaron de los frascos y se pesaron hinchadas.
- Se calculó el índice de hinchamiento como una diferencia entre el peso hinchado y el peso seco, dividida con el peso seco.
- Se calculó el peso molecular promedio entre nodos de entrecruzamiento a partir de las ecuaciones de Flory-Rehner.

**Tabla 6.** Datos necesarios para el cálculo del índice de hinchamiento.

Unidades	ρ (poliHEMA)	d (etanol)
$g/cm^3$	1.07	0.789
Unidades	M (etanol)	
g/mol	46.07	
Unidades	V1	
cm <sup>3</sup> /mol	58.3904	

Ecuaciones de Flory-Rehner:

$$E' = \frac{\rho RT}{Mc} \tag{4}$$

$$Mc = \frac{\rho}{ve} \tag{5}$$

$$ve = \frac{-[\ln(1 - Vr) + Vr + \chi Vr^2]}{[V_1\left(Vr^{\frac{1}{3}} - \frac{Vr}{2}\right)]}$$
(6)

$$Vr = [1 + (Sindex - 1)\frac{\rho}{d}]^{-1}$$
<sup>(7)</sup>

$$\chi = 0.455 - 0.155 \, Vr \tag{8}$$

Simbología: E' = módulo a T, r = densidad del polímero, T = temperatura, R = constante de los gases, Mc = peso molecular entre puntos de entrecruzamiento, ve = cantidad de puntos de entrecruzamiento por unidad de volumen, Vr = fracción volumen de polímero en un gel hinchado, Sindex = índice de hinchamiento, d = densidad del líquido con el que se hincha el gel, V1 = volumen molar del solvente.

## PARTE 3. RESULTADOS.

Observamos las diferencias para cada material con el que se realizaron cada una de las placas en los diferentes ciclos del diagrama voltamperométrico. En la mayoría de los casos los materiales obtuvieron una respuesta semejante, lo que indica que el comportamiento de la red no varía de ciclo a ciclo.

Para el caso de los hidrogeles 8A, 8B, 8C, 9A, el material resultó ser muy quebradizo. Al tratar de recuperarlo de la celda de polimerización, éste se rompía, por lo que no fue posible hacerle pruebas voltamperométricas en esos casos.

Para el caso de las muestras 5C, 6C, y 7C no se pudieron llevar a cabo las pruebas voltamperométricas. Solo se reportan en cada caso las pruebas de las repeticiones A y B.

En las siguientes tablas se muestran primero los resultados voltamperométricos. La gráfica en cada tabla muestra la quinta medición de cinco. Cada hidrogel caracterizado se corre con dos rapideces o ciclos, a 50 mV/s (A) y 500 mV/s (B).

Posteriormente se muestran las tablas resumen con datos de composición de cada hidrogel caracterizado. Se muestra su imagen, y se proveen los valores de la resistividad promedio de las cinco mediciones hechas en cada ciclo correspondiente: (A) a 50 mV/s y (B) a 500 mV/s.

Los resultados de voltamperometría se muestran en las siguientes tablas:

	Composicio	nes porcentaje y relación masa	
ID	Li-01	Li-02	Li-03
EGDMA	1.02%	4.51%	11.17%
PSS	0.48%	0.50%	0.48%
HEMA/EGDMA	46.5	9.9	3.3
HEMA/PSS	97.97	88.08	77.09
HEMA/LiClO <sub>4</sub>	4.46	4.52	3.82
Imagen			
Resistencia (KΩ)	180 140 120 120 120 120 120 120 120 12	1600 1400 1200 1200 1000 1000 1000 1000 200 0 0 200 400 1000 0 0 200 400 1000 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0 0	10 8 6 2 0 500 1000 1500 2000
	152.5	1081.2	6.69

## Tabla 7. Resultados de síntesis y caracterización de hidrogeles basados en perclorato de litio.

#### (Continuación)



#### (Continuación)



	Composiciones porcentaje y relación masa								
ID		5A	5B	5C					
EGDMA		2.71%	2.77%	2.89%					
HEMA/EGDM	A	16.71	17.06	16.33					
HEMA/PSS		8.49	8.50	8.50					
HEMA/AcAc		1.49	1.69	1.69					
Imagen									
Resistencia	А	2.714E+05	7.002E+04	-					
Promedio( $\Omega$ )	В	1.021E+02	4.970E+02	-					

 Tabla 8. Resultados de síntesis y caracterización de hidrogeles basados en poli(ácido acrílico).

#### Continuación.

	Composiciones porcentaje y relación masa								
ID		6A	6B	6C					
EGDMA		1.26%	1.16%	1.13%					
HEMA/EGDM	A	39.03	42.19	43.45					
HEMA/PSS		8.79	8.80	8.80					
HEMA/AcAc		1.75	1.76	1.76					
Imagen									
Resistencia	А	1.191E+05	7.101E+04	-					
Promedio( $\Omega$ )	В	3.940E+02	2.463E+02	-					

#### Continuación.

ID		7A	7B	7C		
EGDMA		0.66%	0.57%	0.64%		
HEMA/EGDMA	4	75.56	87.14	77.93		
HEMA/PSS		8.90	8.90	8.90		
HEMA/AcAc		1.77	1.74	1.77		
Imagen						
Resistencia	А	1.565E+05	1.240E+05	-		
Promedio(Ω)	В	7.474E+01	2.074E+02	-		

Se observa que entre mayor sea la cantidad de EGDMA empleado, los valores de resistencia medida por voltamperometría entre las repeticiones son muy disímiles entre sí. Por ejemplo, para la muestra 7, con menor contenido de EGDMA, se obtiene casi el mismo valor de resistencia para las dos muestras en el ciclo A. No obstante, para las muestras 5 y 6 los valores en el ciclo A presentan casi un orden de magnitud de diferencia.

Sucede todo lo contrario con el ciclo B. Las muestras 5 y 6 muestran el mismo orden de magnitud en los valores de resistencia medidos. Por su parte, los experimentos de las muestras 7 arrojan mucha diferencia en la resistencia medida para el ciclo B.

A continuación, se muestra la tabla con los cálculos de índice de hinchamiento y promedio de peso molecular para los experimentos 5, 6 y 7.

El índice de hinchamiento nos ayuda a saber cuánto puede crecer la red. Se utiliza en estos casos para estimar la distancia entre puntos de entrecruzamiento en dicha red polimérica. Cuando se tiene una relación mayo monómero a entrecruzante, se tiene una red menos entrecruzada y con mayor capacidad de retención de solvente. También se puede considerar que con valores bajos de Mc la resistencia es mayor.

ID	Repetición	Peso seco (g)	Peso húmedo (g)	Sindex	Vr	Х	ve	Мс
Placas 5	Α	0.4307	0.6923	1.6074	0.5483	0.3700	0.0043	251.5
	В	0.4113	0.6559	1.5947	0.5536	0.3692	0.0044	243.3
	С	0.5862	0.8833	1.5068	0.5927	0.3631	0.0056	190.9
Placas 6	Α	0.4844	0.8363	1.7265	0.5037	0.3769	0.0032	335.5
	В	0.3458	0.6505	1.8811	0.4556	0.3844	0.0023	465.7
	С	0.2114	0.3783	1.7895	0.4829	0.3801	0.0028	385.6
Placas 7	Α	0.4659	0.8745	1.8770	0.4568	0.3842	0.0023	461.9
	В	0.5382	0.9918	1.8428	0.4666	0.3827	0.0025	431.1
	С	0.5197	0.8014	1.5420	0.5763	0.3657	0.0051	211.1

Tabla 9. Índice de hinchamiento de muestras 5, 6 y 7.

 Tabla 10.
 Voltamperograma muestra 005A (Ciclo a).

Muestra	# Ciclo	Resistencia	Área de	Voltamperograma
	(a)	(Ω)	histéresis	
	1	189944.71	86.838188	Current density [µA/cm <sup>2</sup> ]
				80
	2	223151.77	101.818919	
005A	3	285969.53	105.014700	40 40 Lite
				9 9 70
	4	322906.16	110.703568	10 10
	5	335078.42	106.165250	Potencial (Volts)

 Tabla 11. Voltamperograma muestra 005A (Ciclo b).

Muestra	# Ciclo	Resistencia	Área de	Voltamperograma
	(b)	(Ω)	histéresis	
	1	141286.44	223.394376	Current density [µA/cm²]
				140
	2	146452.98	266.949077	
005A	3	157868.65	187.800979	00 00
				9 9 0 40 40
	4	138588.04	187.673981	
	5	146252.29	204.983818	Potencial (Volts)
Tabla 12.
 Voltamperograma muestra 005B (Ciclo a).

# Ciclo	Resistencia	Área de	Voltamperograma
(a)	(Ω)	histéresis	
1	47053.73	505.827260	Current density [µA/cm <sup>2</sup> ]
			600
2	65239.53	520.703503	500 State
			400 400
3	73902.95	492.935438	300 Juli
			0 8 9
4	79384.74	445.659628	100 100
			Den
E	94524.02	E10 092EC4	-6 -4 -2 0 2 4 6
Э	04021.92	519.982364	
	# Ciclo (a) 1 2 3 4 5	# Ciclo       Resistencia         (a)       (Ω)         1       47053.73         2       65239.53         3       73902.95         4       79384.74         5       84521.92	# Ciclo (a)Resistencia (Ω)Área de histéresis147053.73505.827260265239.53520.703503373902.95492.935438479384.74445.659628584521.92519.982564

 Tabla 13.
 Voltamperograma muestra 005B (Ciclo b).

Muestra	# Ciclo	Resistencia	Área de	Voltamperograma
	(b)	(Ω)	histéresis	
	1	29539.39	374.727328	Current density [µA/cm <sup>2</sup> ]
				400
	2	28732.99	390.457309	350 350 Mmmmdby
				300 350
005B	3	30896.91	644.312322	200
0000				0 a 450
	4	32780.22	438.489507	
				D D D D D D D D D D D D D D D D D D D
	5	25102 12	472 202201	-6 -4 -2 <u>-50</u> 0 2 4 6 Potencial (Volts)
	5	30103.1Z	413.303391	

Tabla 14. Voltamperograma muestra 006A (Ciclo a).

Muestra	# Ciclo	Resistencia	Área de	Voltamperograma
	(a)	(Ω)	histéresis	
	1	74423.45	390.033481	Current density [µA/cm²]
				400
	2	123982.88	360.574974	350 A
				1) 91 250
006A	3	120074.97	328.777559	200 Outriet
	4	115355.58	375.438865	
				Der
	5	161779 58	515 048903	-6 -4 -2 0 2 4 6 Potencial (Volts)
	5	101775.00	010.040000	

 Tabla 15.
 Voltamperograma muestra 006A (Ciclo b).

	_
	_
	_
	_
	_
4	6
	4

 Tabla 16.
 Voltamperograma muestra 006B (Ciclo a).

Muestra	# Ciclo	Resistencia	Área de	Voltamperograma
	(a)	(Ω)	histéresis	
	1	45918.97	324.361782	Current density [µA/cm²]
				450
	2	58023.56	253.347601	400
				350
				300
0060	3	70796.41	227.272759	
0000				
				8 9 9
	4	86439.76	220.346911	
				Den
				-6 -4 -2 0 2 4 6
	5	93869.13	206.305780	Potencial (Volts)

Tabla 17. Voltamperograma muestra 006B (Ciclo b).

		Resistencia	Area de	Voltamperograma
	(b)	(Ω)	histéresis	
	1	45389.97	330.614060	Current density [µA/cm <sup>2</sup> ]
				400
	2	50858.16	231.731711	350
				300
006B	3	58986.09	225572703	250
0000				150
	4	42508.01	268.094599	
				50 O
				-6 -4 -2 0 2 4 6
	5	33010.05	300.157992	Potencial (Volts)
006B	2 3 4 5	40309.97 50858.16 58986.09 42508.01 33010.05	231.731711 225572703 268.094599 300.157992	Current density [µA/cm <sup>2</sup> ]

Tabla 18. Voltamperograma muestra 007A (Ciclo a).

Muestra	# Ciclo	Resistencia	Área de	Voltamperograma
	(a)	(Ω)	histéresis	
	1	93074.96	108.350074	Current density [µA/cm²]
				R 70
	2	138768.43	84.752890	14/cm
007A	3	167101.69	67.189270	Corrie
				8 20 20
	4	172692.78	58.936277	
	5	210942.87	54.460536	Potencial (Volts)

 Tabla 19.
 Voltamperograma muestra 007A (Ciclo b).

Muestra	# Ciclo	Resistencia	Área de	Voltamperograma
	(b)	(Ω)	histéresis	
	1	114682.98	90.598165	Current density [µA/cm <sup>2</sup> ]
				70
	2	155415.37	64.029935	
				1 <u>1</u> <u>50</u>
007A	3	140634.51	65.400780	40 Outrien
				9 20
	4	149581.69	56.325486	
				Der Der
	5	172007 47	52 167085	-6 -4 -2 0 2 4 6 Potencial (Volts)
	5	172907.47	52.107905	

 Tabla 20.
 Voltamperograma muestra 007B (Ciclo a).

Muestra	# Ciclo	Resistencia	Área de	Voltamperograma
	(a)	(Ω)	histéresis	
	1	84734.27	369.141513	Current density [µA/cm <sup>2</sup> ]
				120
	2	119760.34	226.333956	
				g E E
007B	3	125637.93	158.897559	O O O O O O O O O O O O O O O O O O O
0010				0 9 9 9
	4	151300.12	153.849090	20 20
				Den
	5	129599 04	128 600010	-6 -4 -2 0 2 4 6 Potencial (Volts)
	5	130300.04	120.099010	

Tabla 21. Voltamperograma muestra 007B (Ciclo b).

Muestra	# Ciclo	Resistencia	Área de	Voltamperograma
	(b)	(Ω)	histéresis	
	1	88507.56	147.484170	Current density [µA/cm <sup>2</sup> ]
				140
	2	81757.79	131.213776	120 120
007B	3	80645.16	128.942627	0 virien 08
0012				Ŭ ep 10
	4	84858.09	129.357495	Pepige 20
				Der
	5	87623.22	134 070003	-6 -4 -2 0 2 4 6 Potencial (Volts)
	5	07023.22	134.079093	

Formulaciones masa (g)							
ID	8A	8B	8C	9A			
HEMA	5.0159	5.0072	5.0046	0			
EGDMA	0.6391	0.6265	0.6385	0.626			
(MTMA)CI	6.256	6.2632	6.2582	11.279			
	Composicio	ones porcentajes y relac	iones masa				
HEMA/EGDMA	7.85	7.99	7.84	0.00			
(MTMA)CI/EGDMA	9.79	10.00	9.80	18.02			
HEMA	41.70%	41.69%	41.66%	0.00%			
EGDMA	5.31%	5.22%	5.31%	5.21%			
(MTMA)CI	52.01%	52.15%	52.09%	93.85%			
APS	0.99%	0.94%	0.94%	0.94%			
Imágenes							

 Tabla 22. Resultados experimentales de los hidrogeles basados en Cloruro de [2 - (metacriloil oxi) etil] trimetil amonio y HEMA.

 Tabla 23.
 Voltamperograma muestra 010A (Ciclo a).

Muestra	# Ciclo	Resistencia	Área de	Voltamperograma
	(a)	(Ω)	histéresis	
	1	683031.18	7.171897	Current density [µA/cm²]
				8
	2	871697.47	2.515878	
				6 6
010A	3	1103068.52	3.374218	4 Orrier
	4	1143266.11	3.628696	
				Der
	5	1536246.08	0 537218	-6 -4 -2 0 2 4 6 Potencial (Volts)
	5	1000240.90	0.337210	
	5	1536246.98	0.537218	-6 -4 -2 0 2 4 6 Potencial (Volts)

 Tabla 24.
 Voltamperograma muestra 010A (Ciclo b).

Muestra	# Ciclo	Resistencia	Área de	Voltamperograma
	(b)	(Ω)	histéresis	
	1	841884.07	6.282740	Current density [µA/cm²]
				9
	2	1252936.57	3.970140	
010A	3	1312013.98	3.252535	
010/1				
	4	1358234.30	3.111472	2 qaq
		4047500 57	0.005004	-6 $-4$ $-2$ $-10$ $2$ $4$ $-6$
	5	1247562.57	3.265301	Potencial (volts)

 Tabla 25.
 Voltamperograma muestra 010B (Ciclo a).

Muestra	# Ciclo	Resistencia	Área de	Voltamperograma
	(a)	(Ω)	histéresis	
	1	767200.05	1.231869	Current density [µA/cm²]
				7
	2	1274391.86	9.276002	
				Vriting         5
010B	3	1592830.99	6.264802	4 4
0100				
	4	1835916.77	1.209279	
				Densi
		4000007.00	0.444040	-6 $-4$ $-2$ $0$ $2$ $4$ $6$
	5	1629327.90	0.411616	Potencial (volts)

 Tabla 26.
 Voltamperograma muestra 010B (Ciclo b).

Muestra	# Ciclo	Resistencia	Área de	Voltamperograma
	(b)	(Ω)	histéresis	
	1	843881.86	16.993918	Current density [µA/cm²]
				7
	2	1238390.09	8.572464	
010B	3	1312549.55	7.734746	4 Junited Alexandree
0100				U g J
	4	1520188.87	7.442030	2 I I I I I I I I I I I I I I I I I I I
				De D
		4500400.40	7.070040	-6 -4 -2 0 2 4 6
	5	1599199.12	7.872613	Potenciai (Voits)

Tabla 27. Voltamperograma muestra 010C (Ciclo a).

Muestra	# Ciclo	Resistencia	Área de	Voltamperograma
	(a)	(Ω)	histéresis	
	1	1171303.07	3.102676	Current density [µA/cm²]
				7
	2	1135154.95	3.872725	
				5
010C	3	1815086.27	1.150102	4 Liente
	4	2042120.78	1.551225	p p q q q q q q q q q q q q q q q q q q
	5	1651186 70	0 766422	-6 -4 -2 0 2 4 6 Potencial (Volts)
	5	1031100.79	0.700422	

Tabla 28. Voltamperograma muestra 010C (Ciclo b).

Muestra	# Ciclo	Resistencia	Área de	Voltamperograma
	(b)	(Ω)	histéresis	
	1	922190.20	7.260108	Current density [µA/cm²]
				6
	2	1394336.48	3.446607	5 5
				4
010C	3	1948842.87	3.128216	ourrier a contraction of the con
	4	1754385.96	2.979770	
				B B
	5	1930036 19	2 935389	-6 -4 -2 0 2 4 6 Potencial (Volts)
	Ŭ	1000000.10	2.000000	

 Tabla 29.
 Voltamperograma muestra 011A (Ciclo a).

Muestra	# Ciclo	Resistencia	Área de	Voltamperograma
	(a)	(Ω)	histéresis	
	1	13008.13	227.483620	Current density [µA/cm²]
				250
	2	42105.26	505.286480	
011A	3	61538.46	143.946770	
	4	53333.33	108.356490	50 50 IIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIIII
				Q-6 -4 -2 0 2 4 6
	5	62747.07	103 703350	-50 Potencial (Volts)
	5	02141.01	103.703330	

 Tabla 30.
 Voltamperograma muestra 011A (Ciclo b).

Muestra	# Ciclo	Resistencia	Área de	Voltamperograma
	(b)	(Ω)	histéresis	
	1	41025.64	453.072875	Current density [µA/cm <sup>2</sup> ]
				350
	2	41559.31	317.912025	300 at and
011A	3	41559.31	231.413175	Our 200
011/1				ට ප ප ප
	4	43836.58	252.088800	pe 100
				Den
	5	41025.64	264.662350	Potencial (Volts)

Tabla 31. Voltamperograma muestra 011B (Ciclo a).

Muestra	# Ciclo	Resistencia	Área de	Voltamperograma
	(a)	(Ω)	histéresis	
	1	3404255.32	1.799301	Current density [µA/cm²]
	2	3864734.30	0.567529	4 3.5 3.5
011B	3	4272372.28	0.448982	2.5 2 2 2 2 2 1.5
	4	3846153.85	0.244103	Densidad d 0.2
	5	3109810.52	0.688615	-6 -4 -2 0 2 4 6 Potencial (Volts)

 Tabla 32.
 Voltamperograma muestra 011B (Ciclo b).

Muestra	# Ciclo	Resistencia	Área de	Voltamperograma
	(b)	(Ω)	histéresis	
	1	2335766.42	3.422820	Current density [µA/cm <sup>2</sup> ]
				4
	2	2653299.67	3.278897	3.5
011B	3	2657807.31	3.460569	
0112				
	4	2965713.39	3.218178	
	5	2854598 19	3 089698	-6 -4 -2 -0.5 0 2 4 6 Potencial (Volts)
	5	2004090.19	5.009090	

Tabla 33. Voltamperograma muestra 011C (Ciclo a).

Muestra	# Ciclo	Resistencia	Área de	Voltamperograma
	(a)	(Ω)	histéresis	
	1	558171.21	3.229289	Current density [µA/cm²]
	2	830090.45	6.263938	
011C	3	1036941.02	6.613474	B B B B B B B B B B B B B B B B B B B
0110				d de C
	4	1125967.63	5.862582	pepis 2
				De D
	E	1172001 14	2 175207	-6 -4 -2 0 2 4 6 Potencial (Volts)
	Э	11/3001.14	2.175297	

Tabla 34. Voltamperograma muestra 011C (Ciclo b).

Muestra	# Ciclo	Resistencia	Área de	Voltamperograma
	(b)	(Ω)	histéresis	
	1	988875.15	4.350397	Current density [µA/cm²]
				12
	2	1025641.03	4.728097	
				Bener State
011C	3	1103067.30	5.339139	
	1	1005515.92	2 090/12	de de
	4	1095515.65	3.909413	
				-6 -4 -2 0 2 4 6
	5	1167031.36	5.179779	Potencial (Volts)

 Tabla 35.
 Voltamperograma muestra 012A (Ciclo a).

Muestra	# Ciclo	Resistencia	Área de	Voltamperograma
	(a)	(Ω)	histéresis	
	1	2629420.06	2.855766	Current density [µA/cm²]
	2	4283792.70	3.137386	2.5 2.5
0124	3	4790419.16	1.593326	1.5
012/(				
	4	4848484.85	1.574192	0.5
				Dena
				-6 -4 -2 0 2 4 6
	5	5203238.50	0.974962	Potencial (Volts)

 Tabla 36.
 Voltamperograma muestra 012A (Ciclo b).

Muestra	# Ciclo	Resistencia	Área de	Voltamperograma					
	(b)	(Ω)	histéresis						
	1	3571428.57	1.790421	Current density [µA/cm <sup>2</sup> ]					
				2.5					
	2	3312629.40	2.381069						
0124	3	4494382.02	1.499357	Liente de la companya					
012/1				e Cor					
	4	5584626.64	1.805195	0.5					
		5000057.00	0.404000						
	5	5039357.38	2.161069	Potenciai (Voits)					

Tabla 37. Voltamperograma muestra 012B (Ciclo a).

Muestra	# Ciclo	Resistencia	Área de	Voltamperograma					
	(a)	(Ω)	histéresis						
	1	193763.15	49.947220	Current density [µA/cm²]					
				20					
	2	344864.45	26.646524						
				14 Iter Iter Iter Iter Iter Iter Iter Iter					
012B	3	509149.41	13.242113	10 10 III III IIII IIII IIII IIII IIII					
0120									
	4	515963.13	11.073910	4 A A A A A A A A A A A A A A A A A A A					
				Den					
	5	563082 72	7 8500/5	-6 -4 -2 0 2 4 6 Potencial (Volts)					
	5	505062.72	7.009940						

 Tabla 38.
 Voltamperograma muestra 012B (Ciclo b).

Muestra	# Ciclo	Resistencia	Área de	Voltamperograma					
	(b)	(Ω)	histéresis						
	1	588019.11	13.701219	Current density [µA/cm²]					
				20					
	2	557199.29	15.436815						
				14 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12 12					
012B	3	634542.73	12.348375	10 10					
	4	675248.17	12.763194	4					
	5	619675.44	15.829964	-6 -4 -2 0 2 4 6 Potencial (Volts)					
	Ū		101020001						

Tabla 39. Voltamperograma muestra 012C (Ciclo a).

Muestra	# Ciclo	Resistencia	Área de	Voltamperograma					
	(a)	(Ω)	histéresis						
	1	177678.91	51.472503	Current density [µA/cm <sup>2</sup> ]					
				40					
	2	270247.63	13.259367	R         35					
012C									
	3	306337.82	7.410825	20 20					
	4	295748.61	8.171106						
				Dens					
	5	282136.79	12,589595	- <u>6 -4 -2 <sub>-5</sub> φ 2 4 6</u> Potencial (Volts)					
	Ŭ	202100.10	12.000000						

Tabla 40. Voltamperograma muestra 012C (Ciclo b).

Muestra	# Ciclo	Resistencia	Área de	Voltamperograma					
	(b)	(Ω)	histéresis						
	1	268703.80	23.452760	Current density [µA/cm²]					
				40					
	2	275600.53	25.431633	35 30 30					
				25					
012C	3	275719.08	21.241104	20 20					
	4	004474 47	00.004500	10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 1					
	4	304471.47	20.091596	5 John State					
				-6 -4 -2 0 2 4 6					
	5	323428.86	22.719523	Potencial (Volts)					

**Tabla 41.** Resultados experimentales de los hidrogeles basados en Cloruro de [2 - (metacriloil oxi) etil] trimetil amonio, ácido benzoico y ácido acrílico.

Composiciones y relaciones masa										
ID		10A	10B	10C	11A	11B	11C	12A	12B	12C
(MTMA)CI/EGDM A		3.9129	3.8381	3.8936	3.7587	3.7264	3.7306	4.4260	4.4283	4.4281
(MTMA)Cl/Ac Ben		5.1073	5.1073	5.1073	4.5003	4.5003	4.5003	-	-	-
(MTMA)Cl/Ac Ac		-	-	-	-	-	-	0.7206	0.7208	0.7208
(MTMA)CI/PPS		-	-	-	25.0095	25.0095	25.0095	-	-	-
Ác. Ben.		4.39%	4.38%	4.39%	4.90%	4.89%	4.89%			
PPS		-	-	-	0.88%	0.88%	0.88%	-	-	-
Ac. Ac.		-	-	-	-	-	-	24.58%	24.57%	24.58%
(MTMA)CI		22.42%	22.39%	22.41%	22.03%	22.02%	22.02%	17.71%	17.71%	17.71%
Imágenes										
Resistencia	А	1.0675E+06	1.4199E+06	1.5630E+06	4.6546E+04	3.6995E+06	9.4501E+05	4.3511E+06	4.2536E+05	2.6643E+05
(Ω)	В	1.2025E+06	1.3028E+06	1.5900E+06	4.1801E+04	2.6934E+06	1.0760E+06	4.4005E+06	6.1494E+05	2.8958E+05

Se puede observar que los resultados obtenidos de rapidez de barrido de 100mV/s y 500mV/s tienen tendencia y comportamiento similares, tanto para los ciclos de los experimentos 005-007 como para los ciclos de los experimentos 010-012. Esto se debe a la similitud entre los materiales utilizados para las placas estudiadas. El movimiento de los iones en la red polimérica no ocurre de la misma manera en ambos sentidos, por lo que se tiene una histéresis. Se observan cambios de pendiente debido a los diferentes iones que se encuentran dentro de la red. De acuerdo con la Ley de Ohm, la resistencia de los materiales va a variar debido al potencial que se le aplique.

$$I = \frac{V}{R} \tag{9}$$

Donde *I* es la intensidad de corriente dada en Amperes (A), *V* el voltaje dado en Volts (V) y *R* la resistencia dada en Ohms ( $\Omega$ ).

Despreciando los cambios de pendiente, la cual es prácticamente constante, se puede calcular la resistencia. Las resistencias que se calcularon y se muestran en las tablas anteriores, tienen valores aproximados para los diferentes valores de rapidez de barrido.

Los materiales que mayor resistencia presentan son los correspondientes a los experimentos 010-012, los cuales no contienen PSS en su red polimérica, el cual posee propiedades iónicas.

## PARTE 4. CONCLUSIONES.

- Al variar la cantidad de entrecruzante, en este caso reducir la cantidad de EGDMA, se observa en la **Tabla 9.** Índice de hinchamiento de muestras 5, 6 y 7.que el peso molecular entre puntos de entrecruzamiento (Mc) aumenta, por lo que podemos decir que es mayor la distancia entre puntos de entrecruzamiento.
- 2. El índice de hinchamiento aumenta, es decir que se retiene más solvente, al aumentar la distancia entre puntos de entrecruzamiento, por lo que al disminuir la cantidad de entrecruzante la red polimérica atrapa más líquido.
- Los experimentos con un alto grado de entrecruzamiento presentan menor resistencia debido a que poseen PSS y dadas sus propiedades iónicas disminuye la resistencia.
- 4. Si el área de histéresis es pequeña, las pérdidas de energía en cada ciclo serán menores.
- 5. Se realizaron pruebas con distintos monómeros y un polielectrolito.
- 6. Con respecto a los experimentos realizados con monómeros iónicos, los resultados preliminares fueron la medición de pH, que como se mencionó estaba entre 2.2 y 2.8. Como el pka del ácido benzoico es de 4.2, pudimos constatar que hubo reacción ya que el pH bajó. Lo anterior significa que el sistema se volvió más ácido, debido a la liberación de HCl proveniente del del cloruro de [2 (metacriloil oxi) etil] trimetil amonio (MTMA)Cl y del protón del ácido benzoico.

7. Como se observa la conductividad es muy baja por lo que no seria recomendable su uso en baterías.

## Anexo I.

En este anexo se presentan los voltamperogramas de las muestras analizadas. Cada muestra fue analizada empleando dos valores de rapidez de barrido y en cada caso se muestran los cuatro ciclos registrados. Cabe señalar que en el ciclo (a) la rapidez de barrido es de 100mV/s, mientras en el ciclo (b) es de 500mV/s.



Gráfica 1. Muestra 005A. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a.



Gráfica 2. Muestra 005A. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b.


Gráfica 3. Muestra 005B. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a.



Gráfica 4. Muestra 005B. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b.



Gráfica 5. Muestra 006A. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a.



Gráfica 6. Muestra 006A. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b.



Gráfica 7. Muestra 006B. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a.



Gráfica 8. Muestra 006B. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b.



Gráfica 9. Muestra 007A. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a.



Gráfica 10. Muestra 007A. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b.



Gráfica 11. Muestra 007B. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a.



Gráfica 12. Muestra 007B. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b.



Gráfica 13. Muestra 010A. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a.



Gráfica 14. Muestra 010A. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b.



Gráfica 15. Muestra 010B. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a.



Gráfica 16. Muestra 010B. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b.



Gráfica 17. Muestra 010C. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a.



Gráfica 18. Muestra 010C. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b.



Gráfica 19. Muestra 011A. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a.



Gráfica 20. Muestra 011A. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b.



Gráfica 21. Muestra 011B. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a.



Gráfica 22. Muestra 011B. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b.



Gráfica 23. Muestra 011C. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a.



Gráfica 24. Muestra 011C. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b.



Gráfica 25. Muestra 012A. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a.



Gráfica 26. Muestra 012A. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b.



Gráfica 27. Muestra 012B. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a.



Gráfica 28. Muestra 012B. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b.



Gráfica 29. Muestra 012C. i) Ciclo 1a; ii) Ciclo 2a; iii) Ciclo 3a; iv) Ciclo 4a.



Gráfica 30. Muestra 012C. i) Ciclo 1b; ii) Ciclo 2b; iii) Ciclo 3b; iv) Ciclo 4b.

## **Bibliografía**

- A. Bhattacharya, J. Rawlins W. y P. Ray, Polymer grafting and crosslinking, John Willey & Sons, 2009.
- [2] E. Saldivar Guerra y E. Vivaldo Lima, Handbook of polymer synthesis caracterization and processing, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2013.
- [3] H. Gerard, «Model networks based on `endlinking' processes: synthesis, structure and properties,» *Progress in Polymer Science*, vol. 23, pp. 1019-1149, 1998.
- [4] A. Hoffman, «Hydrogels for biomedical applications,» Adv Drug Deliver Rev, vol. 54, pp. 3-12, 2002.
- [5] A. C. J. H. M. H. K. H. R. J. P. K. I. M. I. M. G. M. S. P. J Aleman, «Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels, networks, and inorganic-organic hybrid materials (IUPAC Recommendations 2007),» *Pure Appl Chem*, vol. 79, pp. 1801-1829, 2007.
- [6] L. Sperling, Introduction to Physical Polymer Science, Wiley Interscience, 2006.
- [7] S. Lal Banerjee, R. Hoskins, T. Swif, S. Rimmer y N. K. Singha, «A self-healable fluorescence active hydrogel based on ionic block copolymers prepared via ring opening polymerization and xanthate mediated RAFT polymerization,» *Polymer Chemistry*, vol. 9, p. 1190–1205, 2018.
- [8] C. C. Wan, Y. Y. Wang y J. Y. Song, «Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 77, pp. 183-197, 1999.
- [9] M. Trester-Zedlitz, K. Kamada, S. K. Burley, D. Fenyö, B. T. Chait y T. W. Muir, «A modular cross-linking approach for exploring protein interactions,» *Journal Of The American Chemical Society*, vol. 125, pp. 2416-2425, 2003.
- [10] M. Antonietti, H. Sillescu, M. Schmidt y H. Schuch, «Solution properties and dynamic bulk behavior of intramolecular cross-linked polystyrene,» *Macromolecules*, vol. 21, p. 736–742, 1988.
- [11] D. Mecerreyes, V. Lee, C. Hawker, J. Hedrick, A. Wursch, W. Volksen, T. Magbitang y E. Huang, «A Novel Approach to Functionalized Nanoparticles: Self-Crosslinking of Macromolecules in Ultradilute Solution,» Advanced Materials, vol. 13, pp. 204-208, 2001.

- [12] P. Flory y J. Rehner, «Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling,» The Journal of Chemical Physics, vol. 11, pp. 521-526, 1943.
- [13] O. Okay, «Macroporous copolymer networks,» Progress in Polymer Science, vol. 25, pp. 711-779, 2000.
- [14] M. Dube, J. Soares, A. Penlidis y A. Hamielec, «Mathematical Modeling of Multicomponent Chain-Growth Polymerizations in Batch, Semibatch, and Continuous Reactors: A Review,» Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 56, pp. 966-1015, 1997.
- [15] A. Hamielec, J. MacGregor y A. Penlidis, «Multicomponent free-radical polymerization in batch, semi- batch and continuous reactors,» *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, vol. 10, pp. 521-570, 1987.
- [16] H. Ohno , Electrochemical aspects of ionic liquids, Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [17] A. Eftekhari y T. Saito , «Synthesis and properties of polymerized ionic liquids,» *European Polymer Journal,* pp. 245-272, 2017.
- [18] K. Menard P., Dynamic mechanical analysis: A practical introduction, CRC Press, 2008.
- [19] A. Nabifar, «Bayesian experimental design framewoerk applied to complex polymerization processes,» Waterloo, Canadá, 2012.
- [20] N. Yui, R. Mrsny J. y K. Park, Reflexive polymers and hydrogels, CRC Press, 2004.
- [21] J. Mark E. y B. Erman , Rubberlike elasticity a molecular primer, Cambridge, Londres: Cambridge University Press, 2007.
- [22] E. V. L. Enrique Saldívar Guerra, Handbook of Polymer Synthesis, Characterization and Processing, John Wiley & Sons, Inc., 2013.
- [23] American Society for Testing and Materials, ASTM D3616 95 Standard Test Method for Rubber—Determination of Gel, Swelling Index, and Dilute Solution Viscosity, 2019.
- [24] M. F. Akhtar , M. Hanif y N. M. Ranjha, «Methods of syntesis of hydrogels a review,» *Saudi pharmaceutical journal*, vol. 24, pp. 554-559, 2016.
- [25] L. Espinoza Pérez y et al., «Modeling of the production of hydrigels from Hydroxyethyl Methacrylate and (Di) Ethylene Glycol Dimethacrylate in the presence of RAFT agents,» *Macromolecular Reaction Engineering*, vol. 3, pp. 564-579, 2014.
- [26] J. Y. Song, Y. Y. Wang y C. C. Wan, «Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries,» *Journal of Power Sources*, vol. 77, pp. 183-197, 1999.

- [27] Y. Wang y et al., «Molecular alignment and ion transport in rigid rod polyelectrolyte solutions,» *Macromolecules*, vol. 47, pp. 2984-2992, 2014.
- [28] M. Tokuda, T. Sanada, T. Shindo, T. Suzuki y H. Minami, «Preparation of submicrometer-sized quatternary ammonium-based poly(ionic liquid) particles via emulsion polymerization and switchable responsiveness of emulsion film,» *Langmuir*, vol. 30, pp. 3406-3412, 2014.
- [29] R. Suárez Reyes , «Síntesis sol-gel a baja temperatura de WO3 con propiedades electrocromicas,» Instituto Tecnológico de Toluca, Metepec, Estado de México, 2010.
- [30] A. Rosas Aburto, P. Roquero Tejeda, M. G. Hernández Luna y I. A. Gabaldón Saucedo, «Desarrollo de elastómeros eléctricamente conductores para aplicaciones en celdas galvánicas». Ciudad de México Patente MX-a-2013-014435, 2013.