

MATERIALES COMPUESTOS TERMOMECAQUÍMICOS INTELIGENTES IMPULSADO POR DIFERENTES FORMAS DE RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA

Riberi Kevin, Bongiovanni Abel Silvestre, Molina María, Barbero César

Instituto de Investigaciones en Tecnologías Energéticas y Materiales Avanzados (IITEMA), UNRC-CONICET, Ruta Nacional N°36, Km 601, Río Cuarto (Córdoba) 5800, Argentina.

kevinriber@gmail.com, mamolina7@gmail.com, cesarbarbero@gmail.com

RESUMEN

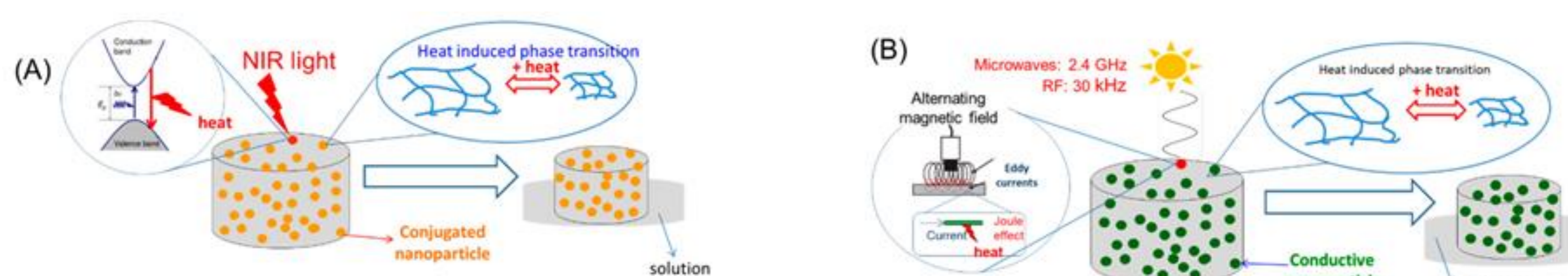
En el presente trabajo se describe un nuevo tipo de material: nanocompuestos termo-mecanoquímicos inteligentes impulsados por radiación electromagnética (RE-T-Mc). Los materiales RE-T-Mc se fabrican de diferentes maneras combinando nanoestructuras de un polímero conductor (polianilina, PANI) con un hidrogel termosensible (poli (N-isopropilacrilamida), PNIPAM). La absorción de radiación electromagnética genera el calentamiento y posterior colapso del hidrogel termosensible.

MATERIALES Y MÉTODOS

La PANI fue sintetizada mediante polimerización oxidativa. Los hidrogeles fueron sintetizados mediante polimerización de NIPAM por radicales libres, dependiendo de los nanocompuestos preparados se sintetizaron hidrogeles macroporosos o nanoporosos. Los materiales nanocompuestos fueron fabricados combinando la PANI y PNIPAM de cuatro formas diferentes: i) mediante infiltración de nanopartículas de PANI dentro de hidrogeles porosos (INH); ii) gelificación de la matriz del hidrogel alrededor de las nanopartículas de PANI (GAN); iii) la formación in-situ de PANI dentro de la matriz del hidrogel (PIH) y iv) la absorción de macromoléculas de PANI dentro de la matriz del hidrogel (AMH). El estado de dopaje del polímero conductor fue modulado mediante protonación/deprotonación y oxidación/reducción. Los tipos de radiación electromagnética utilizadas como entrada fueron microondas (70 W, 2.4 GHz), infrarrojo cercano (NIR) (3W, 850 nm) y radiofrecuencia (1000 W, 30 kHz)[1].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El objetivo de producir nanocompuestos hechos de una fase de polímero conductor disperso dentro de una matriz de hidrogel inteligente (termosensible) es construir materiales con propiedades de producto (absorción electromagnética X transición de fase termosensible). El mecanismo de acoplamiento entre ambas propiedades se describe en el **Esquema 1**.



Esquema 1. Mecanismo de acción subyacente al efecto de diferentes formas de radiación electromagnética sobre los materiales termomecanoquímicos: (A) entrada de luz del infrarrojo cercano (NIR); y (B) Entrada de microondas / RF (radiofrecuencia) en materiales termomecanoquímicos impulsados por radiación electromagnética (ER-T-MCh).

La propiedad objetivo del nanocompuesto es el efecto termomecanoquímico impulsado por ER (ER-T-MCh) que surge como el producto de: absorción de radiación electromagnética (ERA) y transición de fase inducida por calor (HIPT). Por lo tanto:

$$ER-T-MCh = ERA \times HIPT$$

donde X es el operador del producto. Si se cambian ERA o HIPT, ER-T-MCh se verá afectado. Si ERA o HIPT están ausentes, ER-T-MCh está ausente.

El efecto de las diferentes formas de RE sobre los nanocompuestos se estudió en comparación con la matriz de hidrogel en las mismas condiciones. En la **Figura 1**, para el material PIH se muestra el efecto de las microondas en el hidrogel (pieza izquierda en cada panel) y el nanocompuesto (pieza derecha en cada panel).

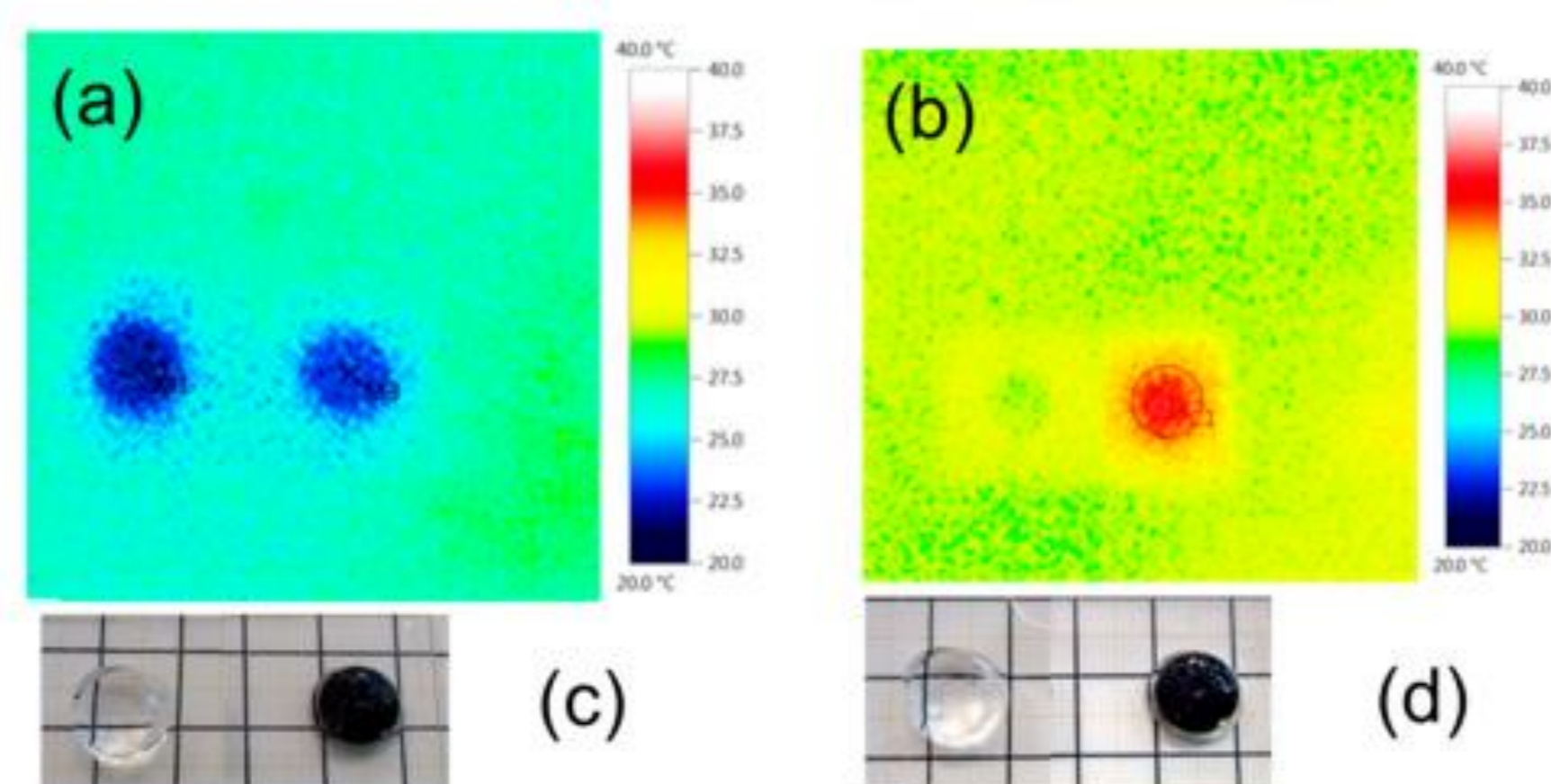
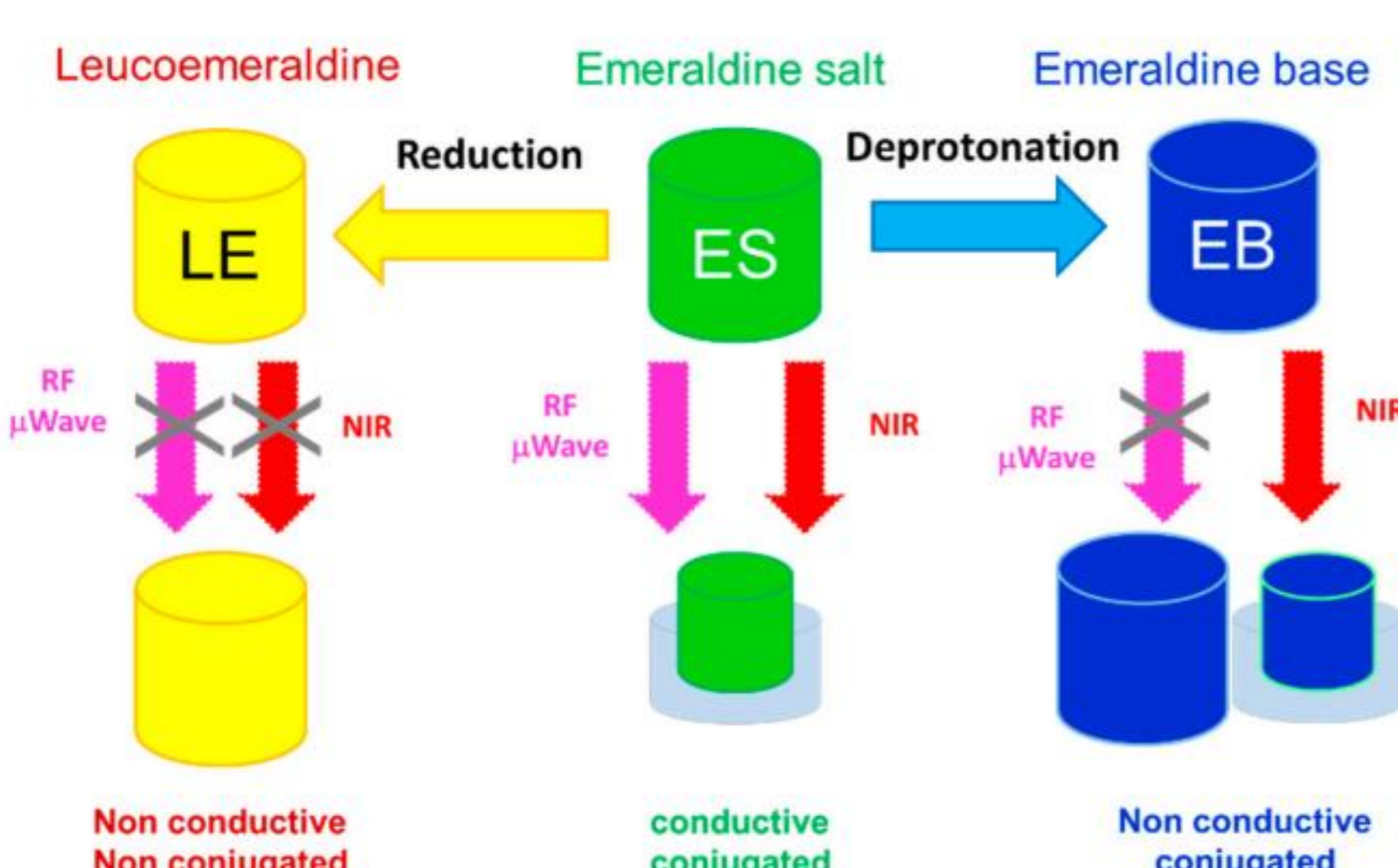


Figura 1. Efecto de las microondas sobre el hidrogel y el nanocompuesto dopado (protonado). Arriba: imágenes termográficas tomadas antes (a) y después (b) de la aplicación de 5 s de irradiación de microondas. Abajo: imágenes ópticas tomadas antes (c) y después (d) de la aplicación de 5 s de irradiación de microondas. La muestra transparente (a la izquierda en (c, d)) corresponde a la matriz de hidrogel mientras que la muestra verde (a la derecha en (c, d)) corresponde al nanocompuesto fabricado por PIH.

El nanocompuesto se calienta hasta 37 °C, lo que probablemente se deba a la generación de corrientes de Foucault en el conductor y al aumento del efecto Joule. Dado que la temperatura del nanocompuesto se vuelve más alta que la LCST, la matriz de hidrogel sufre una transición de fase, expulsando la solución interna (**Figura 1d**).

Además se estudió el efecto de la RE sobre la forma no conductora (deprotonada) y no conjugada (reducida) de los nanocompuestos. Los resultados encontrados se pueden explicar mediante el **Esquema 2**.



Esquema 2. Mecanismo del efecto "inteligente" de la deprotonación/reducción sobre la actividad hacia la radiación electromagnética del nanocompuesto de PANI en PNIPAM (PIH).

Los nanocompuestos en forma no conductora (deprotonada) siguen mostrando actividad frente a la luz NIR ya que absorben en ese rango. Pero no presentan colapso frente a las microondas ya que al no ser conductor, no se generan corrientes de Foucault y no se genera calor adicional por efecto Joule.

Los nanocompuestos de forma reducida, no presentan actividad con ningún tipo de radiación. Los nanodominios de PANI reducidos (sin dopar) no son conductores y no se generan corrientes de Foucault tras la irradiación con microondas. Además, la iluminación con luz NIR tampoco produce colapso. Esto es razonable, ya que la forma leucoemeraldina de PANI no tiene una absorción en el rango NIR.

El resultado mecanoquímico de la aplicación de diferentes formas de radiación electromagnética sobre los materiales compuestos elaborados se resume en la **Tabla 1**. Si indica colapso de la muestra con expulsión de parte de la solución interna.

Método sintético	Estado de polianilina (PANI)	Radiación electromagnética		
		Luz infrarroja cercana (NIR I) (3W, 850 nm)	Microondas (70 W, 2.4 GHz)	Radiofrecuencia (RF) 1000 W, 30 kHz)
INH*	Protonado	SI	SI	SI
GAN*	Protonado	NO	SI	SI
PIH*	Protonado	SI	SI	SI
PIH*	Deprotonado	SI	NO	NO
PIH*	Reducido	NO	NO	NO
AMH*	Protonado	SI	SI	SI

* Temperatura de solución crítica inferior (LCST) = 33°C, # LCST = 42°C

Tabla 1. Efecto comparativo de diferentes formas de radiación electromagnética (ER) sobre los materiales compuestos producidos por diferentes métodos sintéticos.

El uso de cualquiera de los cuatro métodos sintéticos produce materiales activos como ER-T-MCh, excepto el nanocompuesto fabricado por GAN cuando se usa luz NIR. Es probable que la agregación de nanopartículas produzca una gran cantidad de dispersión de luz, lo que no permite que la luz llegue a las nanopartículas de PANI.

El método sintético casi no tiene ningún efecto sobre la propiedad ER-T-MCh del nanocompuesto. Por otro lado, tiene un claro efecto sobre la posibilidad de construir estructuras de diferentes tamaños. La fabricación de nanoestructuras con INH es imposible y con GAN implica un rediseño del método, mientras que ER-T-MCh de tamaño nanométrico se realiza fácilmente con PIH o AMH.

Para el método INH, tanto la nanopartícula como el hidrogel se pueden caracterizar antes de preparar el nanocompuesto, convirtiéndolo en el material mejor caracterizado. Los materiales producidos por GAN son similares, pero el fuerte efecto de los NP sobre la gelificación y la agregación del NP durante la síntesis hace que este método sea menos reproducible y menos útil. Mientras que la formación *in situ* del nanomaterial (PIH) o del hidrogel (GAN) es simple pero poco reproducible y resulta difícil caracterizar al polímero conductor dentro del nanocompuesto.

CONCLUSIONES

Los resultados permiten el desarrollo de nanocompuestos termomecanoquímicos impulsados por diferentes formas de radiación electromagnética (RE-T-Mc). Específicamente, los polímeros conductores dispersos en hidrogeles termosensibles muestran una clara actividad RE-T-Mc. Además, el material reacciona a estímulos externos (pH, potencial redox) con efecto RE-T-Mc modulado. De esta forma, el material se convierte en un nanocompuesto inteligente RE-T-Mc

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por FONCYT (PICT 1760/2016) y PDTs CIN-CONICET (IP 436). K. Riberi agradece a CONICET por una beca doctoral.

REFERENCIAS

[1] Riberi, K.; Bongiovanni Abel, S.; Martínez, M.V.; Molina, M.A.; Rivarola, C.R.; Acevedo, D.F.; Rivero, R.; Cuello, E.A.; Gramaglia, R.; Barbero, C.A. Smart Thermomechanical Composite Materials Driven by Different Forms of Electromagnetic Radiation. *J. Compos. Sci.* **2020**, *4*, 3.