



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**



# **Regulación de Regiones Hidrofóbicas e Hidrofílicas en Materiales Elastoméricos**

**TESIS PROFESIONAL**  
**para obtener el título de**

**Licenciado en Física**

**PRESENTA:**

**Aarón Morelos Gómez**

**SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P. SEPTIEMBRE DE 2005**

EX LIBRIS



SISTEMA DE  
BIBLIOTECAS  
U.A.S.L.P.

No. DE REG.  
FMMT924

LF  
MGR4  
2005



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ  
FACULTAD DE CIENCIAS



**Regulación de Regiones Hidrofóbicas e  
Hidrofílicas en Materiales Elastoméricos**

TESIS PROFESIONAL  
para obtener el título de

**Licenciado en Física**

PRESENTA:

**Aarón Morelos Gómez**

ASESOR DE TESIS:

Dr. Armando Encinas Oropesa

SAN LUIS POTOSÍ, S. L. P. SEPTIEMBRE DE 2005



## Agradecimientos

Quiero agradecer a mi asesor el Dr. Armando Encinas Oropesa por darme este problema interesante a resolver, por su apoyo durante la realización y el fomento de la importancia de este trabajo. Me demostró su capacidad de ingenio y creatividad para llevar a cabo la experimentación. A mi padre el Dr. Antonio Morelos Pineda por su apoyo, su disponibilidad para resolver problemas y dudas de la carrera, lo cual ayudó a mi aprendizaje para seguir adelante con mis estudios y mi madre Leticia Gómez Rico por su excelente trabajo en mi formación como persona. A mi novia Sandra Ramírez Quiroz por su ayuda en la realización de experimentos, apoyo y comprensión durante la realización de la tesis.

MUCHAS GRACIAS!!!!!!!!!!

# Índice

<b>1. Resumen</b>	<b>4</b>
<b>2. Introducción</b>	<b>5</b>
<b>3. Problemática y objetivos</b>	<b>9</b>
3.1. Enunciado del problema . . . . .	9
3.2. Revisión de otras técnicas . . . . .	10
3.3. Método propuesto . . . . .	11
3.4. Objetivos del trabajo . . . . .	11
<b>4. Antecedentes</b>	<b>13</b>
4.1. Superficies hidrofílicas e hidrofóbicas . . . . .	13
4.2. El ángulo de contacto como medición de las propiedades de mojado de una superficie . . .	13
4.3. Elastómeros de Silicón . . . . .	14
4.4. Principios de la litografía suave . . . . .	17
4.5. Modificación de las propiedades físicoquímicas del PDMS . . . . .	21
<b>5. Metodología Experimental</b>	<b>24</b>
5.1. Definición de las diferentes técnicas utilizadas . . . . .	24
5.2. Preparación de elastómeros . . . . .	25
5.3. Tratamiento de la superficie del PDMS . . . . .	28
5.4. Estampado de patrones . . . . .	28
5.5. Medición del ángulo de contacto . . . . .	28
5.6. Deposición de partículas . . . . .	31
<b>6. Resultados y Discusión</b>	<b>32</b>
6.1. Control de las propiedades físico-químicas del PDMS . . . . .	32
6.2. Transferencia de patrones hidrofóbicos . . . . .	35
6.3. Aplicaciones del método . . . . .	37
6.3.1. Mojado de superficies . . . . .	37

6.3.2. Microestructuración de partículas coloidales . . . . .	47
6.3.3. Aplicación a la separación de sustancias hidrofóbicas en agua . . . . .	56
<b>7. Conclusiones y Perspectivas</b>	<b>58</b>
7.1. Conclusiones . . . . .	58
7.2. Perspectivas . . . . .	59

1

---

<sup>1</sup>En el CD Anexo se encuentran una copia PDF de la tesis al igual que sus imágenes y videos.

# 1. Resumen

El presente trabajo se ha centrado en la implementación, validación y aplicación de una nueva técnica que se basa en el uso de estampas de PDMS para transferir patrones hidrofóbicos a una superficie hidrofílica de otro elastómero del mismo material (PDMS) por estampado o microcontacto. A partir de mediciones del ángulo de contacto se ha mostrado que la superficie del PDMS puede hacerse hidrofílica aplicando la descarga de una bobina de Tesla y que ésta recupera su hidrofobicidad al ponerla en contacto físico con otro pedazo de elastómero no tratado, es decir, hidrofóbico. Se han realizado una serie de estampas elastoméricas a partir de moldes variados, cuyas formas y dimensiones van desde algunas micras hasta milímetros, las cuales han sido utilizadas para generar patrones hidrofóbicos en una superficie de PDMS hidrofílico. Con esto se ha mostrado que es posible generar gotas de agua o bien regiones impermeables al agua de diversas formas y dimensiones. Así mismo el método ha sido utilizado para controlar la auto-organización de nanopartículas (o partículas coloidales) de Latex en suspensión. En particular, se muestra que al existir regiones hidrofílicas e hidrofóbicas en la superficie, las nanopartículas migran por sí solas hacia las regiones hidrofílicas donde cristalizan una vez que el agua se evapora, obteniéndose así arreglos microscópicos de nanopartículas. Finalmente, se ha mostrado que este mismo concepto de patrones o contrastes hidrofóbicos/hidrofílicos permiten inducir la nucleación y realizar la separación de mezclas no miscibles como con agua y aceite.



## 2. Introducción

Actualmente la nanociencia y la nanotecnología están al centro de un gran esfuerzo en términos de investigación y de desarrollo a nivel mundial. En efecto esta área de la ciencia moderna engloba en cierta manera a casi todas las áreas y disciplinas de la ciencia. Por una parte la nanociencia se centra en el estudio de fenómenos y la manipulación de materiales a la escala atómica, molecular y supramolecular, donde las propiedades difieren significativamente con respecto a materiales más grandes. Por su parte la nanotecnología corresponde al diseño, caracterización, producción y aplicación de estructuras, dispositivos y sistemas mediante el control del tamaño y la forma a la escala nanométrica. En este sentido los nanomateriales cruzan la frontera entre estas dos áreas al mismo tiempo que las unen. El gran interés que existe actualmente por estos materiales surge del hecho que a estas escalas, los materiales exhiben propiedades que se encuentran entre las del átomo o moléculas y las del bulto, exhibiendo novedosas y diferentes propiedades fisicoquímicas.

Uno de los más grandes retos que enfrenta la nanociencia y nanotecnología es el de desarrollar técnicas y métodos que permitan la construcción de elementos y componentes más complejas basadas en un enfoque conocido como de abajo hacia arriba (en inglés "bottom-up"), es decir, a partir de constituyentes elementales, el objetivo es el de construir estructuras ordenadas micro y macroscópicas. Dicho enfoque es radicalmente opuesto al enfoque conocido como de arriba hacia abajo (en inglés "top-down") adoptado desde hace ya más de treinta años, por toda la industria de la microelectrónica y que se basa en técnicas de litografía óptica (ó fotolitografía) para crear micro y nanoestructuras a partir de películas o super-redes continuas.

El enfoque de abajo hacia arriba basado en la construcción de estructuras micro/macroscópicas a partir de constituyentes elementales ha tomado un gran ímpetu debido a los enormes progresos realizados durante la última década en dos áreas fundamentales: las nuevas técnicas de síntesis de materiales y nuevas técnicas de micro y nanoestructuración más abordables, menos complejas y sobre todo, menos restrictivas en cuanto al tipo de materiales [1, 2, 3]. Durante las últimas dos décadas, se han observado logros y avances muy importantes en la síntesis de nuevos materiales así como en la síntesis de materiales más convencionales con dimensiones nanoscópicas y geometrías muy bien definidas. Muchas de las técnicas de crecimiento que han permitido dichos avances se basan en métodos químicos o biológicos que combinados con procesos utilizados típicamente en la ciencia de materiales han permitido lograr un control mucho más preciso de la forma y dimensiones de un gran número de materiales. Al mismo tiempo, en otras áreas como la bioquímica se ha logrado avances igualmente importantes en la síntesis y aislamiento de nuevas y diferentes especies moleculares. Estos nuevos materiales han abierto la posibilidad de fabricar nuevas estructuras con novedosas propiedades y han motivado un gran interés tanto científico como tecnológico. A diferencia de los materiales más convencionales utilizados para crear micro y nanoestructuras (películas delgadas, multicapas y super-redes), muchos de los materiales que se fabrican por procesos químicos o biológicos son obtenidos como suspensión en algún medio líquido. Esto conlleva ciertos problemas técnicos al momento de tratar de construir estructuras ordenadas más grandes a partir de estos constituyentes en suspensión, ya que las técnicas de micro y nanoestructuración convencionales no son compatibles con materiales en suspensión. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, simultáneamente se han venido desarrollando

nuevas técnicas de micro y nanoestructuración. En efecto, en los últimos años se han desarrollado nuevas técnicas menos complejas y restrictivas que la fotolitografía las cuales han permitido trabajar con toda una nueva gama de materiales, orgánicos e inorgánicos, que no son compatibles con las temperaturas y reactivos químicos propios de la litografía óptica. Estas técnicas, comúnmente conocidas como técnicas no convencionales de litografía, engloban toda una serie de técnicas y metodologías que permiten fabricar micro y nanoestructuras mediante procesos que de alguna forma evitan todas las dificultades, técnicas y financieras, de los métodos convencionales. Entre éstas figuran la litografía suave [1, 4, 5, 6], la litografía de barrido (en inglés, scanning probe lithography), y la nanolitografía por impresión (en inglés, imprint lithography). De estas técnicas, la litografía suave ha mostrado ser la más útil y versátil de ellas, permitiendo además el procesado en paralelo de una gran variedad de materiales, sustratos y reactivos con gran facilidad.

La litografía suave, se refiere a un conjunto de técnicas que se basan en el uso de una estampa de hule en la cual se ha reproducido un molde original y la cual es utilizada para transferir o moldear sustancias a la forma de la estampa. Estas técnicas fueron inventadas por el Prof. G. M. Whitesides en la Universidad de Harvard a fines de la década pasada [1, 4, 5, 6, 7], y desde entonces han sido confirmadas como un conjunto de herramientas invaluable para realizar micro y nanoestructuras en sistemas orgánicos e inorgánicos. La litografía suave posee muchas características que la hacen muy versátil y útil. Por una parte no requiere de instalaciones especiales, en particular de un cuarto limpio. El conjunto de estas técnicas son muy baratas, prácticas, rápidas y sencillas cuando se les compara con la fotolitografía. Así mismo, son técnicas que naturalmente permiten el procesamiento o la fabricación paralela de micro y nanoestructuras. Más aún, el silicón del cual se hacen las estampas, generalmente polidimetil-siloxano (ó PDMS), es muy barato, biocompatible y químicamente muy estable, sin imponer restricciones en cuanto al tipo de materiales y reactivos que se pueden utilizar. La gran versatilidad de estos métodos, así como los pocos requerimientos de operación e infraestructura que requieren, han dado lugar a una gran aceptación por parte de comunidades muy variadas, químicos, biólogos, médicos, etc., lo cual ha resultado en el desarrollo acelerado de problemas muy diversos y nuevas tecnologías. Además de las áreas de aplicación normales, como son los semiconductores y los sistemas nano y micro mecánicos, la litografía suave ha permitido realizar micro y nanoestructuras a partir de polímeros, polielectrolitos, células, proteínas y partículas coloidales [8], entre otros. Una de las áreas más beneficiadas por la implementación de estas técnicas de litografía suave es la biomedicina tanto en sus aspectos fundamentales, como en el desarrollo de nuevas tecnologías. La litografía suave es utilizada para generar microestructuras celulares o a base de proteínas, las cuales por ejemplo, han permitido constatar los cambios en las funciones celulares al confinarlas [9, 10, 11]. Así mismo, se han realizado diferentes experimentos con el fin de desarrollar nuevas tecnologías y esquemas de biodetección [12]. En este sentido el área de los sistemas microfluídicos ha logrado importantes avances gracias a estas técnicas. Dichos sistemas constituyen una plataforma muy poderosa para realizar todo tipo de pruebas biológicas (secuenciado de ADN, separación de ADN, conteo y cultivo celular, pruebas inmunológicas, etc.). En los sistemas microfluídicos, pequeños volúmenes de solventes, muestras y reactivos son transportados en microcanales los cuales están empaquetados en forma de un micro chip. Estos microcanales así como todas las componentes necesarias para movilizar y controlar el flujo de los productos (bombas y válvulas) son actualmente fabricados por técnicas de litografía suave utilizando el PDMS [7, 13, 14]. Así pues, la litografía suave ha mostrado su enorme potencial como

técnica litográfica que puede ser aplicada en una gran diversidad de problemas y de materiales.

De manera general, el uso de técnicas litográficas para realizar la micro o nanoestructuración de materiales dispersos en un medio líquido depende esencialmente de la posibilidad de controlar la adhesión y/ó la mojabilidad de una superficie (el sustrato). En este sentido, una de las variantes de la litografía suave conocida como impresión por microcontacto es sin duda la técnica más utilizada y más optimizada para estos fines. Esta técnica consiste en transferir una monocapa orgánica al sustrato utilizando una estampa de elastómero la cual ha sido empapada con alguna molécula, la cual se adhiere químicamente al sustrato formando una monocapa auto-organizada [4, 5]. Esto es, el procedimiento consiste en estampar una "tinta" orgánica en una superficie. Aplicaciones de las monocapas orgánicas auto-organizadas incluyen grabado químico [15, 16], patrones que favorecen o evitan la adhesión de polímeros, biomoléculas o células.

Uno de los conceptos más importantes y generales para la aplicación de ésta técnica es la de generar regiones mojables y/ó no mojables en una superficie, o dicho de otra forma, generar patrones con regiones hidrofílicas e hidrofóbicas en un sustrato. En efecto, la posibilidad de generar regiones mojables y no mojables corresponde a un principio muy general para la selección o rechazo de muchas sustancias. En base a este principio se han podido generar micro y nanoestructuras de polímeros, células, proteínas, nanopartículas suspendidas en medios líquidos tanto hidrofílicos así como hidrofóbicos.

En este sentido, el presente trabajo se ha centrado en la implementación, validación y aplicación de una nueva técnica que se basa en el uso de estampas de PDMS para transferir patrones hidrofóbicos a una superficie hidrofílica de otro elastómero del mismo material (PDMS) por estampado o microcontacto. A partir de mediciones del ángulo de contacto se ha mostrado que la superficie del PDMS puede hacerse hidrofílica aplicando la descarga de una bobina de Tesla y que ésta recupera su hidrofobicidad al ponerla en contacto físico con otro pedazo de elastómero no tratado, es decir, hidrofóbico. Se han realizado una serie de estampas elastoméricas a partir de moldes variados, cuyas formas y dimensiones van desde algunas micras hasta milímetros, las cuales han sido utilizadas para generar patrones hidrofóbicos en una superficie de PDMS hidrofílico. Con esto se ha mostrado que es posible generar gotas de agua o bien regiones impermeables al agua de diversas formas y dimensiones. Así mismo el método ha sido utilizado para controlar la auto-organización de nanopartículas (o partículas coloidales) de Latex en suspensión. En particular, se muestra que al existir regiones hidrofílicas e hidrofóbicas en la superficie, las nanopartículas migran por sí solas hacia las regiones hidrofílicas donde cristalizan una vez que el agua se evapora, obteniéndose así arreglos microscópicos de nanopartículas. Finalmente, se ha mostrado que este mismo concepto de patrones o contrastes hidrofóbicos/hidrofílicos permiten inducir la nucleación y realizar la separación de mezclas no miscibles como con agua y aceite.

El presente trabajo está estructurado en cinco capítulos. Primeramente, se hará una revisión de otras técnicas reportadas en la literatura para crear patrones con contrastes entre regiones hidrofóbicas e hidrofílicas. Sobre esas ideas, se presenta, en sus puntos principales, el método que ha sido desarrollado en este trabajo y se argumentan o plantean las principales metas y los objetivos. En el siguiente capítulo se hace una revisión de los principales temas y tópicos que giran entorno a este trabajo: Definiciones de superficies hidrofílicas e hidrofóbicas y su caracterización, algunas generalidades sobre los silicones y la litografía suave así como un resumen de las propiedades de superficie del polidimetil-siloxano. En seguida, se presenta un capítulo donde se describen las diferentes técnicas experimentales que han sido utilizadas

a lo largo del presente trabajo. El capítulo cinco presenta los principales resultados de este trabajo y las respectivas discusiones, desde la conversión de la superficie del elastómero de hidrofóbico a hidrofílico, a su recuperación hidrofóbica mediante el estampado con otro elastómero. Así mismo, se presentan algunos ejemplos de la aplicación de este método al control del mojado de una superficie y la formación de gotas y patrones de mojado con formas arbitrarias. Posteriormente, se presentan los resultados que conciernen la formación de microestructuras auto-organizadas de esferas nanométricas de Latex y la aplicación de superficies hidrofílicas/hidrofóbicas a la separación de mezclas a base de agua y aceite. El trabajo termina resumiendo los principales logros y resultados del trabajo, y planteando algunas perspectivas interesantes para la aplicación y mejora del método.

## 3. Problemática y objetivos

### 3.1. Enunciado del problema

Como se mencionó en la introducción, la necesidad e importancia de poder realizar patrones microscópicos de partículas coloidales, es un problema de gran relevancia en muy distintas y variadas áreas de la ciencia. La microestructuración de entidades seguidas de tamaños nanoscópicos esta al centro de una gran variedad de problemas científicos y retos tecnológicos.

Debido a que una gran mayoría de los sistemas orgánicos e inorgánicos de interés se encuentran en solución, la mayor dificultad y reto tecnológico que limita la aplicabilidad de estos materiales es relacionada a nuestra capacidad de manipularlos y estructurarlos para poder aprovechar sus propiedades físicas, químicas o biológicas [2].

La manipulación de estas entidades pasa en gran parte por el auto ensamblado (o auto organización) de estas estructuras para dar lugar a la formación de estructuras ordenadas más grandes. La auto-organización, de manera muy general, consiste en la formación de estructuras ordenadas a partir de elementos constitutivos independientes. La formación de estas estructuras obedece un proceso dinámico en el cual compiten interacciones moleculares como hidrofobicidad contra hidrofiliidad, gravitación, van der Waals, interacción Coulómbica, química, propiedades de superficie u otros agentes [2, 3], los cuales definen las características de las estructuras obtenidas.

Un enfoque ha sido adoptado en los últimos años es el de cambiar procesos de autoensamblado con técnicas litográficas, con el fin de generar patrones microestructurados de objetos generados por auto ensamblado. Una de las estrategias más prometedoras se basa en la regulación o generación de regiones o patrones de contrastes hidrofílico/hidrofóbico en una superficie.

Para crear contrastes hidrofílicos/hidrofóbicos se han absorbido proteínas sobre una capa de Si donde las regiones con proteínas se hacen hidrofílicas y el resto es hidrofóbico, es se realiza para la fabricación de sistemas microelectromecánicos [17]. Al aplicar un voltaje sobre una película de Au cubierto de ferrocenyl (FC) alkanethiol se crea un gradiente de hidrofobicidad [18]. Estos contrastes ayudaron el auto ensamblado de puntos cuánticos [3].

El PDMS es un material que se ha usado ampliamente en los últimos años debido a la gran utilidad en la litografía suave, sirve como aislante eléctrico, encapsulante, etc. Inicialmente es hidrofóbico y puede ser convertido a hidrofílico alterando las propiedades físico-químicas de su superficie. Se desea cambiar esas propiedades de manera controlada creando el PDMS hidrofóbico a hidrofílico. Una vez que se observa el cambio se realizó un análisis de este proceso para entender más su comportamiento, mediante la medición del ángulo de contacto. Se observó que se puede recuperar cierto grado de su hidrofobicidad. Al poder crear regiones hidrofílicas e hidrofóbicas se comprobó la realización de regiones con formas arbitrarios con estas propiedades. Luego se exploraron las posibles aplicaciones de la técnica presentada en este trabajo los cuales son mojado de superficies, microestructuración de partículas coloidales y la separación de sustancias hidrofóbicas en agua, los cuales serán descritos a través del trabajo.

En este contexto, la idea central de este trabajo radica en la propuesta y validación de una técnica orig-

inal que permite crear patrones de hidrofobicidad en una superficie hidrofílica. Esta técnica se ha revelado extremadamente simple, poco compleja, reproducible y basada en técnicas y materiales poco costosos. Los estudios realizados, muestran que además de su sencillez, esta técnica presenta dos ventajas importantes: es escalable en un rango importante de dimensiones que cubre desde los cientos de nanómetros hasta varios centímetros y, segundo, presenta un importante rango de aplicabilidad más allá de la microestructuración de nanopartículas, como trataremos de demostrar más adelante.

### 3.2. Revisión de otras técnicas

Existen diversas técnicas para convertir superficies hidrofóbicas a hidrofílicas en distintos materiales, algunos se basan en principios químicos, físicos y biológicos. Se aprovechan estos principios para crear regiones hidrofóbicas e hidrofílicas en algunos materiales. A continuación se describirán algunas de esas técnicas que fueron mencionadas en la sección anterior.

La definición de zonas hidrofóbicas e hidrofílicas sobre un sustrato de oro se ha hecho mediante el microcontacto con monocapas autoensambladas de diferentes alkanotioles. Al tratar este sustrato se depositan nanocristales derivando puntos, estos serán hidrofóbicos e hidrofílicos respectivamente. Estas crean puntos en arreglos con la misma forma que tienen las monocapas [3].

Un método biológico involucra el uso de proteínas para crear regiones hidrofílicas. Se realiza depositando una monocapa hidrofóbica sobre un sustrato de oro. En seguida se depositan las proteínas, avidin (proveniente de la clara del huevo) sobre la monocapa, estas se absorben en cualquier superficie hidrofóbica [17].

Un método para convertir el PDMS de hidrofóbico a hidrofílico es usando plasma de oxígeno. Al tener el PDMS preparado se coloca en el centro de un desecador se genera una chispa que inicia la disociación del  $O_2$ . El sistema es purgado con oxígeno y finalmente el desecador es puesto en un horno de microondas donde es operado al máximo poder [19]. El plasma de oxígeno también se ha usado para adherir el PDMS a otros materiales y así crear circuitos de microfluidos. El PDMS puede ser retirado y reensamblado a temperatura ambiente, para propósitos de preparación, limpieza, intercambio de pieza. Se formaron interconectores de fluidos que ofrecen alta eficiencia, excelente sellado y bajo costo. [13]. De igual manera se puede adherir membranas celulares para crear grabaciones de patch clamp. En estas interfaces se crean sellados con resistencias del orden de gigaohms [20].

Otra técnica involucrando el plasma, se utiliza una bobina de tesla. Se usó para cambiar la superficie de un PDMS de hidrofóbico a hidrofílico. La oxidación de la superficie mejora la adhesión del PDMS con diferentes materiales, en este caso se aprovechó para unir dos elastómeros. Al unir los elastómeros se crean microchips que sirvieron como ayuda para el estudio del flujo de un líquido a través de ella influenciado por un campo eléctrico [21].

Un gradiente en la hidrofobicidad en la superficie de un material se obtiene cubriendo una película de oro con ferrocenyl (FC) alkanethiol. Un voltaje lateral se aplica al sustrato de Au para generar gradientes en el potencial electroquímico, ese gradiente se presenta de manera lineal a través del material. Al tener una intersección en el potencial electroquímico del sustrato de Au y el potencial redox  $Fc^+/Fc$  se obtiene

un gradiente en la concentración de  $Fc^+$ , esto a su vez crea un gradiente hidrofóbico [18].

### 3.3. Método propuesto

La propuesta de este trabajo se aprovecha de las propiedades de superficie del PDMS de ser hidrofóbico, lo cual limita el grado de mojado de la superficie del elastómero, si podemos manipular y controlar estas características seremos capaces de extender este método para aplicaciones en diferentes áreas. El PDMS es un material ampliamente usado con diferentes fines, por ello es importante su estudio ya que al lograr un avance con el elastómero puede haber más avances en otros estudios o aplicaciones que involucren este material.

El PDMS se puede usar para la litografía suave. La litografía consiste en pasar un patrón o estampado de un material a otro. Se le llama litografía suave porque involucra el uso de un polímero suave como el elastómero. Esta técnica puede ser usada para la creación de circuitos electrónicos, microfluídicos, estructuración de partículas coloidales.

Sobre la base de los métodos expuestos y descritos en la sección anterior, el presente trabajo se ha centrado en la validación de un nuevo método para lograr inducir patrones o contrastes de regiones hidrofóbicas e hidrofílicas en la superficie de un sustrato. Este método está esquematizado en la figura 1. Primeramente se trata la superficie del PDMS, en la que se desea hacer el grabado de patrones hidrofóbicos/hidrofílicos, con una descarga eléctrica de una bobina de tesla para oxidarlo (inciso (a) de la figura). Al oxidarse el PDMS su superficie pasa de ser hidrofóbica a hidrofílica (inciso (b)). Luego ponerlo en contacto con otro PDMS con un patrón deseado en su superficie. Aquí la hidrofobicidad del molde es transferida a la superficie, de manera que al separar ambos elastómeros (inciso (c)), el sustrato presentará una superficie que tendrá definidas regiones hidrofóbicas únicamente en los lugares que hayan estado en contacto con la estampa hidrofóbica (inciso (d)).

Usar PDMS con diversos patrones para ponerlos en contacto con el elastómero hidrofílico permite obtener regiones hidrofóbicas/hidrofílicas con gran facilidad, más aún, el PDMS permite la fabricación de moldes con formas arbitrarias y las dimensiones mínimas que se pueden alcanzar están únicamente limitadas por nuestra capacidad de fabricar moldes pequeños.

### 3.4. Objetivos del trabajo

Los objetivos generales son:

1. Validar la hipótesis mediante la cual es posible transferir vía estampado la hidrofobicidad de un elastómero a otro que es hidrofílico.
2. Demostrar que este método es ampliamente escalable a patrones nanoscópicos y milimétricos y para geometrías arbitrarias.

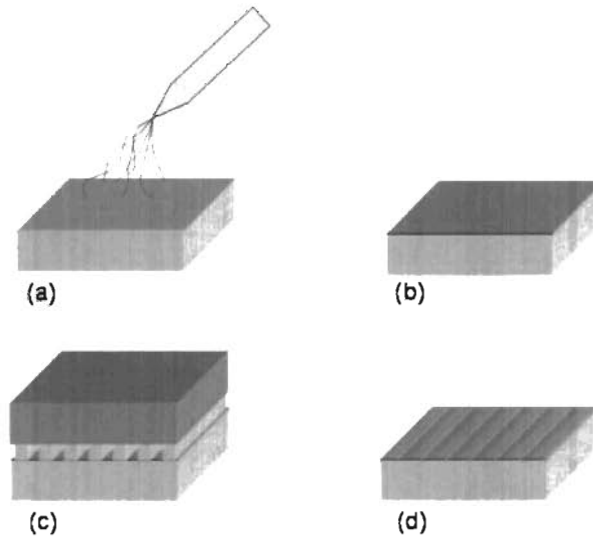


Figura 1: Método propuesto para crear regiones hidrofóbicas e hidrofílicas en la superficie del PDMS. (a)Oxidación del PDMS. (b)Superficie hidrofílica. (c)Estampado entre dos PDMS, un substrato hidrofílico y una estampa hidrofóbica. (d)Regiones hidrofóbicas e hidrofílicas.

3. Aprovechar la posibilidad de poder definir regiones hidrofílicas e hidrofóbicas para validar algunas aplicaciones que pueden ser desarrolladas a partir del método propuesto.
4. Validar la transferencia de patrones hidrofóbicos mediante el uso de estampas, el cual es un proceso semejante a la impresión de microcontacto [4, 5].

En lo particular, según la descripción esquemática presentada en la sección anterior, los objetivos y problemas que han dado forma a este trabajo son los siguientes:

1. Fabricación de superficies planas de PDMS que sirvan como substrato.
2. Comprobar que mediante la descarga eléctrica de una bobina de Tesla se puede lograr que la superficie sea hidrofílica.
3. Cuantificar experimentalmente dicho cambio en las propiedades del PDMS.
4. Demostrar que la superficie hidrofílica del PDMS se vuelve hidrofóbica al entrar en contacto físico con un elastómero hidrofóbico. Esto es, validar que únicamente la parte de la superficie hidrofílica que entra en contacto con el PDMS hidrofóbico se vuelve hidrofóbica.
5. Cuantificar este efecto. En particular, determinar en que grado se recupera la hidrofobicidad de un elastómero.



## 4. Antecedentes

### 4.1. Superficies hidrofílicas e hidrofóbicas

Los materiales hidrofóbicos son neutrales eléctricamente y no polares, se observa que una gota colocada sobre ellos conserva su forma semiesférica con cierto ángulo de contacto. En cambio al ser un material hidrofílico, se convierte en un material polar, se ve que esa gota se esparce por el material perdiendo su esfericidad y se crea una película del líquido con cierto grosor dependiendo del grado de hidrofobicidad de la superficie.

La claridad de las superficies ópticas como ventanas, visores, lentes y pantallas se estropea en condiciones de humedad, debido al efecto de refracción de la luz en la película húmeda que se forma sobre las mismas. La solución a este problema radica en fabricar superficies repelentes a la humedad (hidrofóbicas), generando gotas que fluyan libremente por la acción de la gravedad.

Para evitar la formación de una película húmeda sobre las superficies se tienen dos métodos: disminuir la energía entre la superficie y el agua para aumentar la repelencia, o incrementar la rugosidad de la superficie, lo cual a su vez reduce en alguna medida la claridad óptica.

Teshima y su grupo de investigación desarrollaron un método para hidrofobizar una superficie rugosa de polietileno tereftalato (PET), mientras se mantiene un alto nivel de transparencia. La superficie de PET es tratada mediante un plasma de oxígeno, en donde las regiones no cristalinas son grabadas preferencialmente. Posteriormente, se reduce la energía de superficie mediante la aplicación de una capa de fluoroalquilsilano, mediante deposición química de vapor. El procedimiento genera una superficie que produce gotas de agua casi completamente esféricas, con ángulos de contacto mayores a  $150^\circ$ . Al tratarse de un proceso a baja temperatura, se permite el tratamiento de sustratos poliméricos, sin preocupaciones acerca de la degradación térmica del material [22].

### 4.2. El ángulo de contacto como medición de las propiedades de mojado de una superficie

Considere una gota de un líquido inmóvil sobre una superficie de un sólido. Esa gota forma un ángulo entre el plano tangente a la superficie del sólido y el plano tangente al líquido, se dice que el líquido no moja completamente la superficie (Fig. 2). Este ángulo puede considerarse como un punto de equilibrio dado por el balance de tres fuerzas. Resaltando la fuerza tensión de interfase entre sólido y líquido de las fuerzas entre sólido-vapor y líquido-vapor. La tensión superficial de la superficie favorece el esparcimiento del líquido, pero la tensión de interfase sólido-líquido se opone al igual que el vector de la tensión superficial del líquido en el plano de la superficie del sólido.

El ángulo de contacto nos permite conocer de manera cuantitativa que tanto se puede mojar una superficie. Entre más chico sea éste ángulo más se mojará y entre más grande sea, se forman gotas. Como veremos más adelante, el ángulo de contacto del PDMS inicialmente es de  $90^\circ$  aproximadamente con una

gota de agua des ionizada [23].

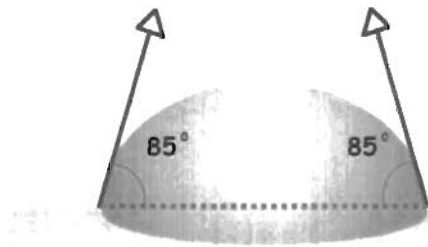


Figura 2: Ilustración del ángulo de contacto de una gota de agua y una superficie.

### 4.3. Elastómeros de Silicón

Los polisiloxanos o silicones han sido los polímeros inorgánicos más estudiados durante los últimos cuarenta años. Están hechos estructuralmente por átomos de silicio enlazados entre sí por medio de átomos de oxígeno. Debido a la combinación de características inorgánicas y orgánicas, los polisiloxanos proveen un gran rango de propiedades que no se encuentran en otros polímeros orgánicos. El término de "silicone" fue creado debido a la analogía de las unidades estructurales ( $R_2SiO$ ) con la "ketona" ( $R_2CO$ ). Los enlaces Si-O-Si forman compuestos poliméricos, es decir cadenas muy largas o cadenas de alto peso molecular. El término "polisiloxano" fue propuesto para usarse en lugar de "silicone" [24]. Aunque la terminología convencional de "silicone" o silicón en español es ampliamente usado, especialmente para productos poliméricos, por ejemplo, hule de silicón, resina de silicón y aceite de silicón. El nombre de polydimetilsiloxano (PDMS) es debido a los dos grupos metiles en los radicales del polisiloxano. Su estructura química es  $(C_2H_6OSi)_n$  (Fig.3-4).

Los átomos de hidrógeno al estar enlazados con el carbono crean enlaces no polares, por ende creando moléculas no polares. El ángulo entre el átomo de silicio y los dos átomos de oxígeno puede cambiar sin mucho problema (Fig. 5). El ángulo de enlace en Si-O-Si es de  $143^\circ$  [24]. La alta flexibilidad de la cadenas permiten que lo grupos metilo se orienten hacia la interfase con el aire hidrofóbico dando a lugar una superficie hidrofóbica [25].

Los átomos de silicio dentro del polisiloxano pueden tener enlaces covalentes con uno dos o tres radicales de hidro carbono, siendo siloxanos trifuncionales (T), difuncionales (D) o monofuncionales (M) [24].

Para la fabricación del PDMS se parte de un polímero que tiene consistencia gelatinosa y se mezcla con un agente de curado. Esta combinación da lugar a la solidificación del polímero, este proceso es conocido como curación o vulcanizado.

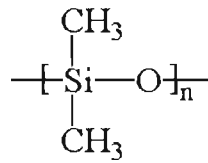


Figura 3: Base del elastómero.

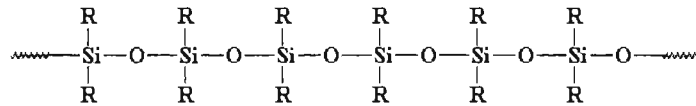


Figura 4: Cadena molecular del elastómero.

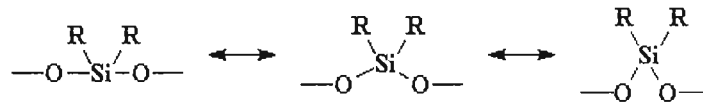


Figura 5: Flexibilidad de las cadenas.

El curado del PDMS se realiza por una reacción de enlazamiento cruzado de un organometal. Las bases siloxanos tienen grupos vinil ( $\text{CH}_2 = \text{CH}-$ ). Los oligómeros de enlazamiento cruzado contienen 3 enlaces de silicón hidratos. El agente de curado tiene una base de platino que actúa como catalizador para la adición de enlaces  $\text{SiH}$  a través de los grupos vinil. Las múltiples reacciones entre la base siloxano y el agente de curado permite el enlazamiento cruzado tridimensional. Se crean enlazamientos del tipo  $\text{Si} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Si}$  (Fig 6). Este proceso es acelerado con el calor y no se producen productos de desperdicio. Si se incrementa la relación entre el agente de curado y la base se obtienen más entre enlazamientos, dando a lugar un elastómero más duro [14, 26]. El PDMS puede llegar a reproducir estructuras del tamaño aproximado de 20 nm .

Este es un material transparente en el espectro visible, flexible con módulos de Young entre  $3,6 \times 10^5$  Pa y  $8,7 \times 10^5$  Pa aproximadamente según la relación de la mezcla para la fabricación del PDMS [13], tiene buena resistencia a la electricidad o baja conductividad (Cuadro 1.2), sus propiedades eléctricas no cambian con la relación de la mezcla usada para su fabricación. Se puede trabajar sin perder su maleabilidad y dureza desde los  $-50^\circ \text{C}$  y los  $250^\circ \text{C}$ , a esta alta temperatura empieza a endurecerse. Soporta degradación con ozono y radiación ultravioleta, posee buena estabilidad química, es compatible biológicamente esto permite que no sea rechazada dentro del cuerpo de un ser vivo ya que los materiales celulares no se adhieren a él. Presenta una buena adhesión a varias superficies, por ejemplo dióxido de silicio, vidrio, otros PDMS, etc. Es más barato comparado con el costo del procesamiento del silicón y el vidrio. El elastómero tiene una gran variedad de aplicaciones y usos, algunos de ellos están enlistados en el cuadro 3.1.

<b>Fluidos de Silicón</b>	<b>Resinas de Silicón</b>
Plásticos aditivos Fluidos hidráulicos Amortiguamiento de vibraciones Agente de separación Antiespumantes Medio dieléctrico Repelente de agua Surfactantes Grasas Coagulantes Tratamientos para partículas y fibras Productos aditivos para salud y cosméticos Medio para transferencia de calor Encerado Lubricante	Barnices Pinturas Compuestos moldeantes Recubrimientos para protección Encapsulantes Recubrimientos para juntas Aislante eléctrico Adhesivos sensibles a la presión Laminados Recubrimiento Adhesivos
<b>Hules vulcanizados a temperatura ambiente</b>	<b>Hules curados por calor</b>
Selladores Adhesivos Recubrimiento de protección Uniones Espumas Partes para moldes Encapsulantes Aislante eléctrico Vidriado Implantes médicos Cuidados para cirugía Creación de moldes	Mangueras y tubos Sinturoanmiento Aislamiento para cables de electricidad Cuidados para cirugía Hules resistentes a combustibles Sellos de penetración Partes moldeadas Rodillos para litografía Moldeamiento Implantes médicos Laminados Hule conductor eléctrico Recubrimiento para telas Espumas

Cuadro 1: Productos de polysiloxano y áreas de aplicación [27].

## siloxano oligómeros    siloxano entre-enlazadores

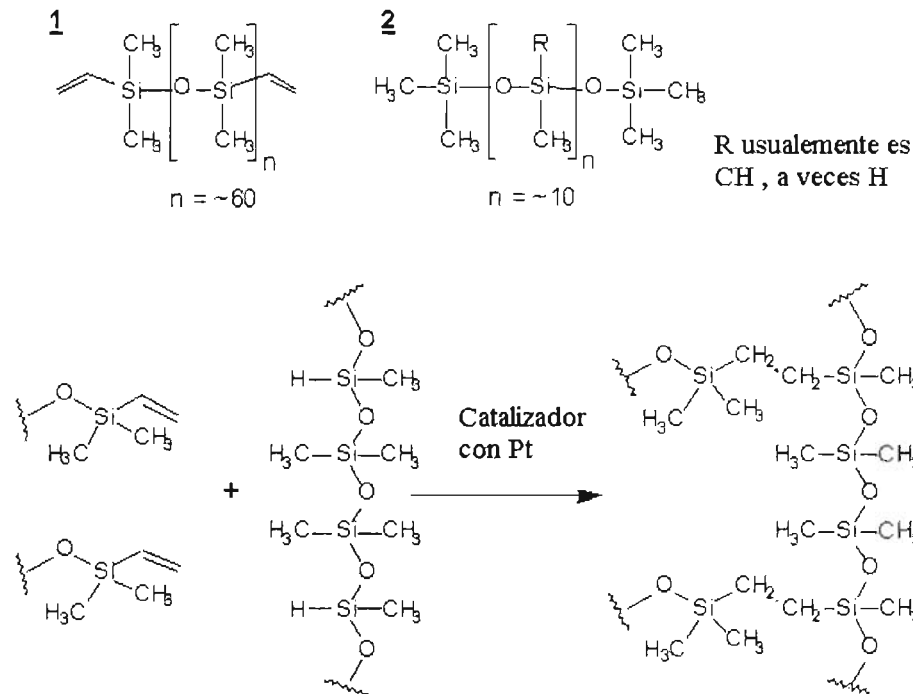


Figura 6: Proceso de curación del PDMS [26].

### 4.4. Principios de la litografía suave

La habilidad de crear estructuras pequeñas es relevante para la ciencia y tecnología moderna. Existen muchas aplicaciones con la creación de estructuras pequeñas o reduciendo el tamaño de estructuras existentes. Los ejemplos más obvios son en la microelectrónica, donde "pequeño" significa mejor—más barato, más componentes por chip, operación más rápida, mejor rendimiento y menor consumo de energía; desde el invento de los transistores en 1947. También es claro que muchos fenómenos nuevos ocurren en las dimensiones nanométricas: ejemplos que incluyen procesos electrónicos tal como efectos de tamaño cuántico, bloqueo de Coulomb y tunelaje de un electrón.

La fotolitografía es la tecnología más exitosa y más utilizada para la microfabricación. Esencialmente todos los circuitos integrados son fabricados con esta tecnología. Las técnicas de fotolitografía actualmente son usadas para la manufacturación de estructuras microelectrónicas, están basadas en un sistema de impresión-proyección donde la imagen de una retícula es reducida y proyectada sobre una película delgada de fotorresistencia mediante un sistema de lentes de de apertura numérica alta.

Existen diferentes técnicas que no son de fotolitografía que son útiles para fabricar microestructuras y nanoestructuras de alta calidad. Las técnicas de litografía suave son aquellas donde se utiliza una estampa o molde elastómero que transfiere el patrón al sustrato, entre ellos son impresión por microcontacto, reproducción de molde, microtransferencia de un molde, micromoldeamiento en capilaridades y micromoldeamiento asistido por solvente. Estas técnicas requieren de poca inversión de capital y son sencillos para llevar a cabo. Pueden llevarse a cabo en un ambiente de laboratorio. No están limitados por la difracción y transparencia óptica. Proveen alternativas para estructuras más pequeñas que 100 nm sin la necesidad de técnicas avanzadas de litografía. También ofrecen un acceso a nuevos tipos de superficie, estructuras ópticas, sensores, dispositivos prototipo y sistemas que puedan ser difíciles de fabricar mediante procesos de fotolitografía [4].

La litografía suave se puede utilizar para crear patrones de proteínas y células, se lleva a cabo mediante la absorción de proteínas en monocapas autoensambladas, impresión por microcontacto de proteínas o células, canales microfluídicos [9, 10]. Esto es importante para la tecnología de biosensores en la ingeniería de tejidos y para estudios fundamentales de la biología celular.

Una estampa, molde o máscara elastomérica con un patrón es el elemento clave en la litografía suave. Diferentes propiedades del PDMS son importantes para la formación de patrones y estructuras de alta calidad. Primero, el PDMS es un material deformable que puede tener un buen contacto en superficies que no son planas en la escala micrométrica, también es fácil de separar de estructuras complejas y frágiles. Segundo, el PDMS proporciona una superficie con energía libre de interfase y es químicamente inerte. Tercero, es homogéneo, isotrópico y ópticamente transparente hasta los 300 nm aproximadamente. Cuarto, es un elastómero duradero. Quinto, las propiedades de superficie pueden ser alteradas por diferentes métodos [4].

La reproducción de moldes duplica la información, por ejemplo la forma, la morfología y la estructura. Es un procedimiento que puede usar un rango más amplio de materiales que la fotolitografía. También es capaz de duplicar topologías tridimensionales en un sólo paso, mientras que la fotolitografía no puede reproducir este tipo de estructuras. La litografía suave ha sido usada para la producción en masa de estructuras de apoyo para superficies como rejillas de difracción, hologramas, discos compactos y microherramientas. La reproducción de un molde con un material apropiado habilita la duplicación de estructuras altamente complejas en diferentes copias con una resolución nanométrica de una manera confiable, sencilla y barata. Su fidelidad es determinada por interacciones de van der Waals y factores cinéticos y de mojado así como el llenado del molde [4].

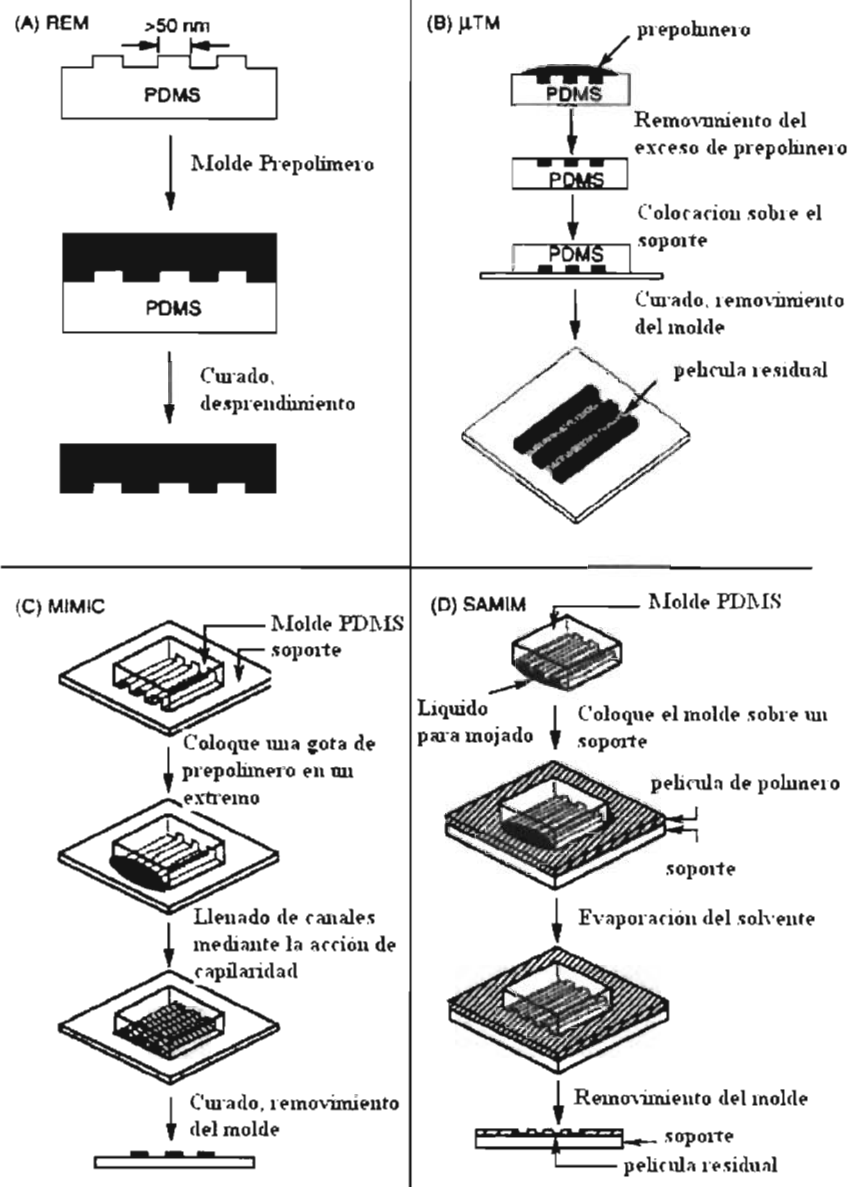


Figura 7: Procesos para micromoldeamiento: A)reproducción de un molde, B)micromoldeado por microtransferencia, C)micromoldeado dentro de capilaridades, D)micromoldeado asistido por solvente [4].

Existen diferentes técnicas para el micromoldeamiento como la reproducción de un molde (Replica Molding, REM) (Fig. 7 A), micromoldeado por microtransferencia (Microtransfer Molding,  $\mu$ TM) (Fig. 7 B), micromoldeado dentro de capilaridades (Micromolding in Capillaries, MIMIC) (Fig. 7 C), micromoldeado asistido por solvente (Solvent-assisted Micromolding, SAMIM)(Fig. 7 D)).

En la reproducción de molde se utiliza un molde elastomérico ya que la elasticidad y baja energía de superficie permite un fácil desprendimiento. También ofrece la oportunidad de manipular el tamaño y la forma mediante una deformación mecánica. La capacidad y versatilidad de este nuevo procedimiento ha sido probado para la nanomanufactura. Técnica de nanolitografía de alta resolución que puede ser usada para crear moldes. Esta técnica también ha sido adaptado para la fabricación de superficies topológicamente complejos y ópticamente funcionales que serían difíciles de fabricar con otras técnicas [4, 5, 6].

En el moldeamiento por microtransferencia un gota de prepolímero líquido es puesto sobre una superficie de un PDMS con patrón y el líquido de exceso es removido deslizando un bloque plano de PDMS o mediante la ventilación con un chorro de nitrógeno. Luego el molde es colocado en contacto con un substrato y es irradiado o calentado. Después el líquido precursor es curado a sólido, el molde es desprendido con cuidado para dejar la microestructura con patrón sobre la superficie del substrato [4, 5, 6].

El micromoldeamiento en capilaridades permite la formación de microestructuras en superficies planas y curvas. El molde de PDMS es puesto en contacto con la superficie de un substrato; se crea una red de canales vacíos. Cuando un prepolímero líquido de baja viscosidad se deposita en un extremo abierto de la red de canales, el líquido llena espontáneamente los canales por acción de capilaridad. Después de llenar los canales y el curado del prepolímero, se remueve el molde de PDMS, y una red de material polimérico permanece sobre la superficie del substrato [4, 5, 6].

El micromoldeamiento asistido por solvente es una técnica que permite la fabricación microestructuras con un patrón, tridimensionales sobre la superficie de un substrato polimérico. Puede ser usado para modificar la morfología de superficies poliméricas. Un molde de PDMS es mojado con un solvente, que es buen solvente para el polímero, y es puesto en contacto con la superficie del polímero. El solvente disuelve una delgada capa del polímero y el fluido resultante constituyente de polímero y solvente se ajusta a la topología de la superficie del molde. Mientras que el molde se mantiene en contacto con el substrato, el polímero se solidifica mientras que se disipa y evapora el solvente para crear estructuras con patrón complemento de la superficie del molde [4, 5].

La impresión por microcontacto es un método flexible, no fotolitográfico que forma monocapas auto ensambladas conteniendo regiones terminados por diferentes funcionales químicos con dimensiones laterales de submicrones. En este proceso una estampa elastomérica es usada para transferir moléculas de "tinta" a la superficie del substrato mediante el contacto. Después de la impresión, una monocapa autoensamblada diferente puede ser formada en las regiones no impresas enjuagando el substrato con patrón con una solución diluída conteniendo la segunda molécula. Su éxito es debido a la reacción de alcantolatos sobre oro y la autofobicidad de las monocapas resultantes [4, 5].

3415924



## 4.5. Modificación de las propiedades físicoquímicas del PDMS

Las aplicaciones de superficies hidrofílicas de polímeros son la mojabilidad, impresibilidad, adhesión de pintura, poseen propiedades antiestáticas, pueden ser usados como aditivos anti-empañantes, en la industria, lentes de contacto suaves, usos médicos, hules biocompatibles.

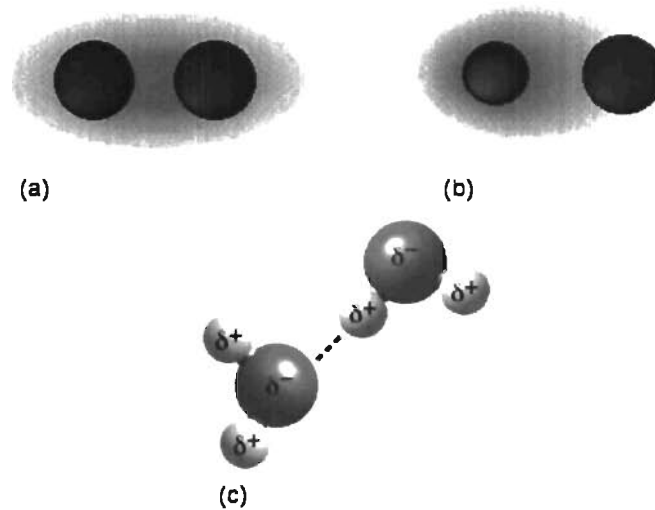


Figura 8: (a) Enlace no polar [28]. (b) Enlace polar, las areolas representan los lugares posibles donde se encuentran los electrones [28]. (c) Enlace de hidrógeno en moléculas de agua [29].

Naturalmente el PDMS es hidrofóbico debido a los grupos de  $CH_3$  que no permiten el flujo del agua a través de su superficie. Los enlaces  $C - H$  son no polares debido a sus electronegatividades similares (8 a)), el hidrógeno tiene 2.1 y el carbono tiene 2.5, en cambio los enlaces  $O - H$  son enlaces polares (8 b)), donde el O tiene una electronegatividad de 3.5. La electronegatividad es la habilidad de un átomo en una molécula de compartir un electrón con otro átomo. Los grupos  $OH$  en presencia de agua tienden a formar enlaces de hidrógeno, de manera similar a la figura 8 c). Esto favorece el flujo del agua, en otras palabras dan lugar a un material hidrofílico [30].

El PDMS puede cambiar de ser hidrofóbico a hidrofílico cambiando los grupos metilos ( $CH_3$ ) por grupos  $OH$ . Se puede lograr químicamente mediante el uso de un ácido apropiado para el elastómero como el ácido crómico o ácido sulfo-crómico, oxidación mediante flama, descarga de una corona, tratamiento por plasma, tratamiento por ultravioleta [31]. En algunos trabajos se usa plasma de oxígeno [7, 14], argón o dióxido de carbono para realizar una descarga eléctrica sobre el PDMS lo cual hace que se oxide su superficie. De manera similar, la descarga eléctrica de una bobina de tesla permite igualmente oxidar la superficie del elastómero [21].

Desde hace tiempo se sabe que al exponer el PDMS a varias fuentes energéticas se puede alterar las propiedades de su superficie. Fuentes de energía como plasma de oxígeno [32, 33], luz ultravioleta [31] y descargas de corona [34] han sido usados para crear superficies hidrofílicas de PDMS mediante la oxidación.

Una descarga de corona es la formación de chispas debido al potencial entre la punta de un alambre y un medio receptor de carga conocido como tierra. Este potencial causa la ionización de moléculas en el medio inmediato, a presión atmosférica y relativamente baja temperatura. Especies excitadas como iones, radicales, electrones y moléculas son producidas. Las descargas de corona en un laboratorio son producidas por bobinas de tesla.

Las reacciones que ocurren en la superficie del PDMS durante la aplicación de plasma o corona son complejas, y los mecanismos detrás de la oxidación de la superficie no han sido comprendidas claramente. Cuando una corona o plasma es aplicada a la superficie del PDMS, la superficie está sujeta simultáneamente a diferentes especies de alta energía que incluyen electrones, ozono, radiación e iones. Los efectos que se conocen actualmente de la exposición al plasma o corona son: (i) la formación de una capa de sílica del tipo  $SiO_x$  con un mayor contenido de oxígeno que el bulto del PDMS, y (ii) la desaparición de una estructura tipo sílica que es reemplazado con grupos de baja masa molecular y PDMS de tamaño medio. Usando espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, Toth et al. [35] muestra que los pedazos de PDMS expuestos a la corona y plasma fueron oxidados, con un claro incremento en contenido de oxígeno y un decremento en contenido de carbón. La resolución de los picos de Si en los espectros obtenidos sugieren un átomo enlazado a tres o cuatro átomos de oxígeno. La condensación de silanoles da lugar a la formación de una estructura  $Si - O - Si$ , que puede ser representado como  $SiO_x$ .

Se sabe que la superficie oxidada del PDMS recupera su hirofobicidad después de la oxidación aunque no hay un acuerdo en los mecanismos de este proceso. El grupo de Owen [32] da un resumen de las posibles causas de la recuperación de hidrofobicidad: (i) reorientación de grupos silanoles de la superficie hacia el bulto del polímero; (ii) rompiendo la estructura  $SiO_x$ , que crea regiones que favorecen el movimiento de cadenas libres del PDMS desde el bulto hacia la superficie; (iii) condensación de grupos de silanol hacia la superficie; (iv) pérdida de oxígeno volátil u otras especies hacia la atmósfera, y (v) cambios en lo áspero de la superficie. Hay un consenso general que la migración de cadenas del PDMS migran a la superficie es la principal causa de la recuperación de hidrofobicidad. Puede ser concluido que la grietas penetran la capa de  $SiO_x$ , hacia la fase en bulto, causando la fácil migración de cadenas de PDMS desde el bulto hacia la superficie. Owen et al. [32] especula que las grietas son un resultado de la diferencia en elasticidad entre la capa oxidada y la fase en bulto. Se piensa que estas grietas empiezan durante el tratamiento de plasma, cuando transcurre suficiente tiempo para tener la diferencia de módulos requerido. La grietas incrementan con el paso del tiempo de exposición al plasma. Este hecho es evidenciado por mayores ángulos de contacto obtenidos con tiempos de exposición más largos, esto quiere decir que la difusión de cadenas de PDMS incrementa con un mayor número de grietas [32].

Los tratamientos de alta energía ayudan la adhesión de PDMS moldeados con un PDMS liso, u otro sustrato. Se ha observado que la oxidación usando descarga de corona da mejores resultados para unir piezas de PDMS que el plasma [36]. Existen otros métodos para cambiar las propiedades de la superficie del PDMS con el uso de: surfactantes cargados, capas polielectrolitas, radiación ultra violeta, polimerización con cerio (IV) como catalizador, silanización, deposición química por vapor [37].

La bobina de tesla es un generador electromagnético que produce altas tensiones de radiofrecuencia dando como resultado efluvios, coronas y arcos eléctricos. Este está compuesto de condensadores, bobinas y un transformador de tesla, la frecuencia a la que trabaja se puede regular para obtener los mejores

resultados.

Se tienen dos bobinas una primaria y una secundaria, la secundaria nos determina la frecuencia a la cual va trabajar, este se considera como un circuito LCR. Una bobina es un alambre enrollado alrededor de un tubo de cierto material. Cuando una corriente circula a través de él se crea un campo magnético.

Una corriente alterna circula por la bobina primaria, estableciendo un campo magnético variable. Se induce una corriente eléctrica a través de la bobina secundaria cuando está en presencia del campo magnético variable.

El transformador llena de energía al capacitor y éste al llegar a su máxima capacidad se descarga sobre el circuito. Cuando se tiene el voltaje suficiente en los electrodos el aire se ioniza y se calienta, convirtiéndolo en un buen conductor de electricidad. El capacitor se descarga sobre la bobina primaria creando un campo magnético que se colapsará, la energía restante en este proceso regresa al capacitor. El proceso de ir y venir del voltaje termina cuando no se cuenta con la energía necesaria para producir la chispa. El voltaje necesario es proporcional a la distancia entre los electrodos y la forma de ellos. En la punta de la bobina de tesla se almacena carga eléctrica hasta un punto en que puede ionizar el medio y se produce una chispa. Los átomos y moléculas del medio están altamente cargadas, causando un flujo de corriente [38]. El plasma es creado cuando un gas atómico o molecular sufre una colisión de suficiente alta energía para arrancar un electrón de su coraza [14].

El proceso de oxidación se ilustra en la Fig. 9. Al someter el elastómero a la acción de la descarga eléctrica (así como un plasma), se transfiere energía que resulta en la ionización de la superficie, específicamente, se desprenden grupos  $CH_3$  de la superficie (Fig. 9 a)). Al estar expuesto a la atmósfera, estos sitios son ocupados con grupos  $OH$ , resultando así en la oxidación de la superficie. El grado de hidrofobicidad del elastómero será determinado por la densidad de los grupos  $OH$  en su superficie. A mayor densidad de grupos  $OH$  el elastómero será menos hidrofóbico (más hidrofílico) debido a la disminución del número de grupos metilo ( $CH_3$ ). En este sentido se puede concluir que el número de grupos  $CH_3$  que son desprendidos de la superficie y reemplazados por grupos  $OH$  depende directamente del tiempo durante el cual se expone el elastómero a la descarga eléctrica.

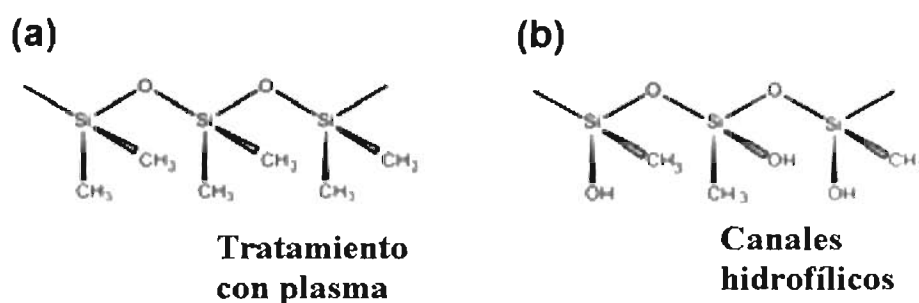


Figura 9: (a)El PDMS es tratado con la bobina de Tesla. (b)Conduce a una superficie hidrofílica con terminales OH expuestos.

## 5. Metodología Experimental

### 5.1. Definición de las diferentes técnicas utilizadas

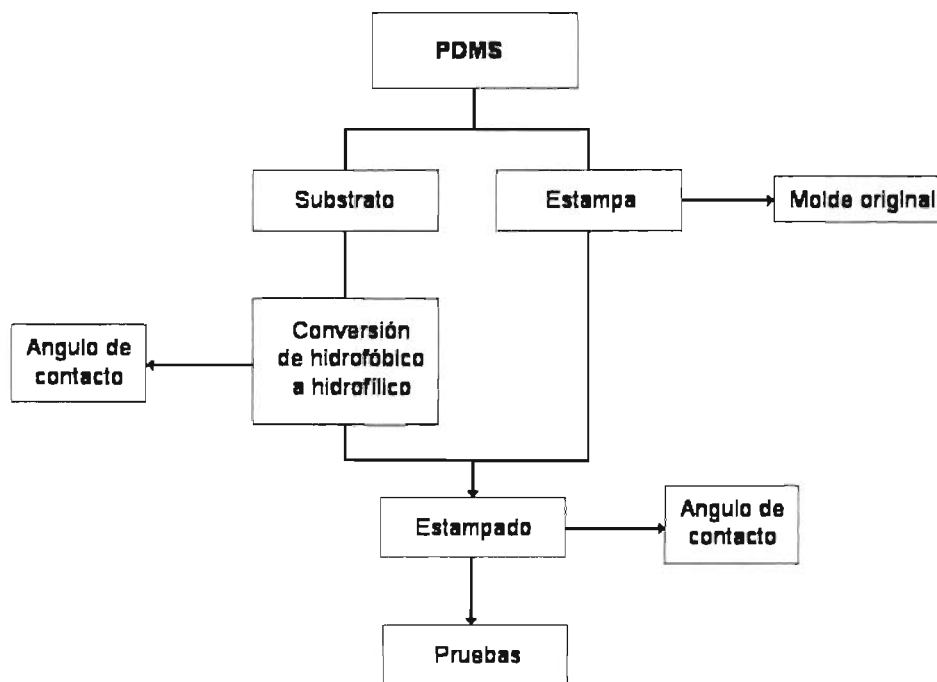


Figura 10: Diagrama de la metodología que se realizó.

Para poder empezar se necesita preparar elastómero PDMS lo cuál se hace mediante la mezcla de dos componentes que son una base de polímero y un agente de curado. Se necesitan dos tipos de PDMS uno liso y otro PDMS con un estampado, que se fabrica poniendo el elastómero sobre una superficie con un patrón durante el proceso de curado.

El estampado de patrones necesita de un PDMS liso y uno con un patrón determinado. El PDMS liso es tratado con la bobina de tesla y en seguida se pone en contacto con un PDMS no liso, para así crear regiones hidrofóbicas y regiones hidrofílicas.

En la medición del ángulo de contacto se realizan diferentes muestras donde se aplican descargas eléctricas a diferentes tiempos en varios elastómeros. Otra serie de muestras se realizan estampando a diferentes tiempos un elastómero liso tratado con otro liso no tratado. Estas muestras se miden y observan para ver como es el comportamiento del ángulo de contacto del PDMS y el agua desionizada.

Cuando se tiene un PDMS regulado con regiones hidrofóbicas e hidrofílicas se coloca un vidrio sobre él con una pequeña separación entre las superficies. Luego las partículas son depositadas por las orillas y

la muestra se deposita en un sonicador.

## 5.2. Preparación de elastómeros

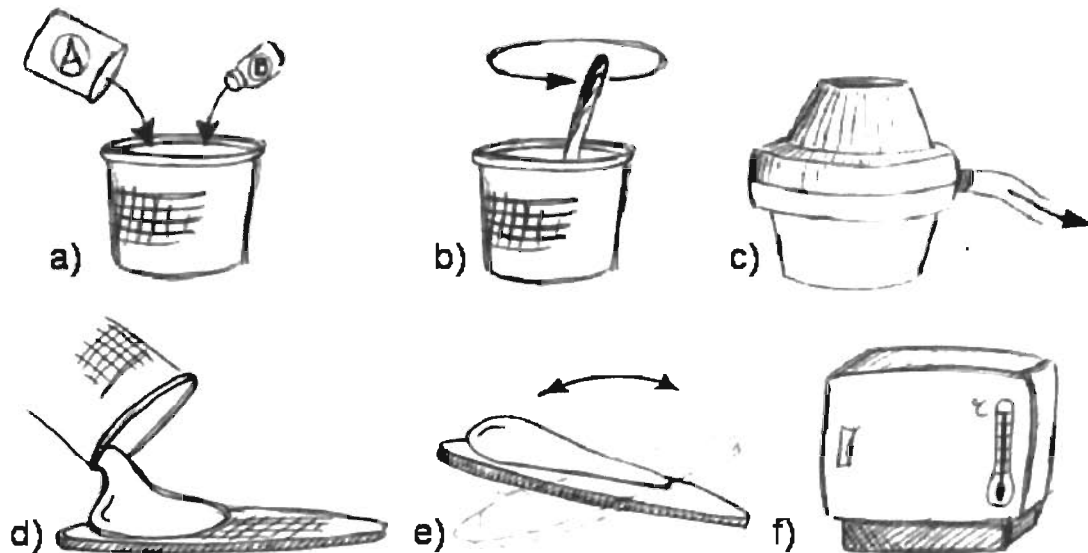


Figura 11: a)Pesado de prepolímero y agente de curado. b)Mezclado mecánico. c)Desechado. d)Deposición del elastómero sobre un sustrato liso. e)Esparcimiento del elastómero sobre toda la superficie. f)Curado dentro de un horno para acelerar este proceso [39].

En la síntesis del PDMS se usó la base y agente de curado de elastómero de silicón SYLGARD 184, de Dow Corning. Según la relación deseada se añaden, en gramos, los componentes (Fig. 11 a)), por ejemplo una relación de 1:10 contiene diez veces más peso en masa de la base que el agente de curado, por ejemplo se usan 5 gramos de la base y 0.5 gramos del agente de curado. Estas sustancias son mezcladas mecánicamente durante unos 5 minutos aproximadamente (Fig. 11 b)), al realizar este paso se forman burbujas de aire en el elastómero. Estas burbujas pueden crear imperfecciones sobre la superficie del material, así que se coloca dentro de un desecador y con una bomba se hace vacío durante veinte minutos para extraerlas (Fig. 11 c)). Al deshacerse de las burbujas, el elastómero se expande. El elastómero se vierte sobre la superficie que se desea reproducir (Fig. 11 d)), para el caso del sustrato se vierte el elastómero sobre una superficie lisa y en el caso de la estampa de PDMS se coloca sobre un molde el cual es ilustrado en la figura 12. Se esparce el elastómero sobre la superficie del molde para tener un mayor área de duplicado (Fig. 11 e)), en seguida se puede dejar al intemperie o dentro de un horno para el proceso de curación (Fig. 11 f)).

La preparación de estampas de PDMS sigue el procedimiento descrito esquemáticamente en la figura 11. Una vez que la mezcla de PDMS ha sido preparada y que se han removido las burbujas de aire, el

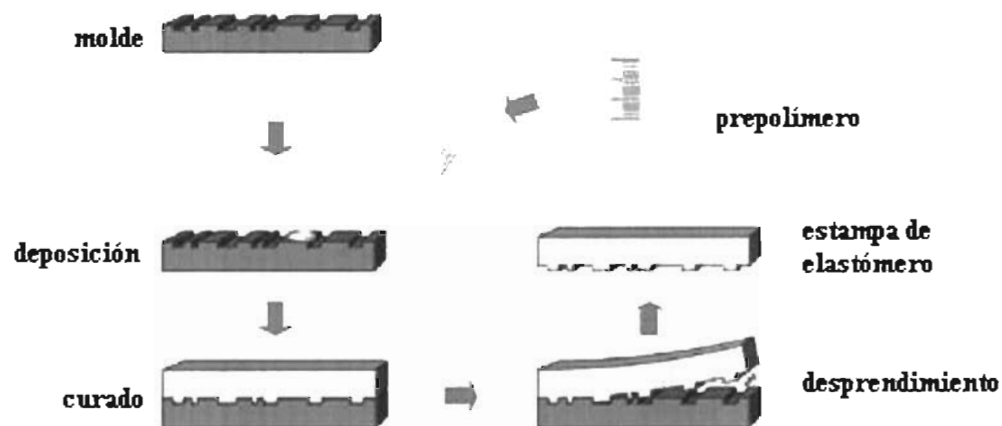


Figura 12: Fabricación de una estampa de PDMS a partir del prepolímero y un molde.

molde original es lavado con agua desionizada para eliminar las impurezas. Este material se coloca sobre un sustrato ya sea un vidrio, una caja de petri o cualquier otro material, se asegura que las orillas de la superficie este bien sellado con un borde más alto que la superficie a reproducir, para esto se puede sellar con ayuda de silicón. Se puede utilizar una superficie con rugosidades de diferentes geometrías y dimensiones ya que el elastómero puede reproducir patrones de tamaño de decenas de nanómetros.

La curación del PDMS se logra entre los  $-55^{\circ}\text{C}$  y  $200^{\circ}\text{C}$ , se logra de manera ideal entre  $25^{\circ}\text{C}$  y  $150^{\circ}\text{C}$ . Este proceso aumenta su viscosidad, gelatiniza y solidifica el elastómero. Esto puede ser inhibido por medio de la presencia de compuestos sulfúricos, aminos, nitrógeno. A una temperatura de  $25^{\circ}\text{C}$  la curación tarda 24 horas, a  $65^{\circ}\text{C}$  - 4 horas,  $100^{\circ}\text{C}$  - 1 hora,  $150^{\circ}\text{C}$  - 15 minutos. Para esto se puede dejar a temperatura ambiente o meter dentro de un horno. Una vez que el PDMS complete la curación se puede extraer del sustrato utilizado con facilidad ya que no se adhiere a superficies limpias y/o no porosas, sino que se requiere de un recubrimiento para lograrlo. Su dureza completa se logra entre 24 horas y 7 días, según las condiciones de la preparación. La flexibilidad del elastómero depende de la relación que se use, a una mayor relación es más flexible y viceversa [40]. Antes de utilizar el elastómero para cualquier prueba, se enjuaga con agua desionizada para limpiar su superficie.

Prácticamente no se tiene límite en cuanto al molde usado para crear los elastómeros, se han usado portadas de plástico para engargolados con diferentes patrones (Fig 13), impresiones láser en acetato (Fig 14) entre otras piezas. Todos los moldes usados fueron reproducidos con satisfacción. Esto forma parte de lo que se conoce como la litografía suave donde se fabrican estampas de PDMS con determinado grabado.

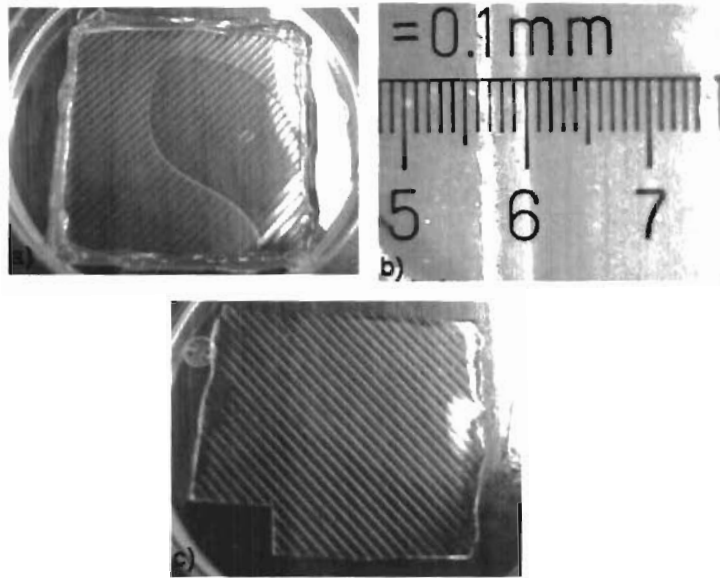


Figura 13: a) Molde (portada para engargolado). b) Dimensiones del molde. c) Estampa de PDMS.

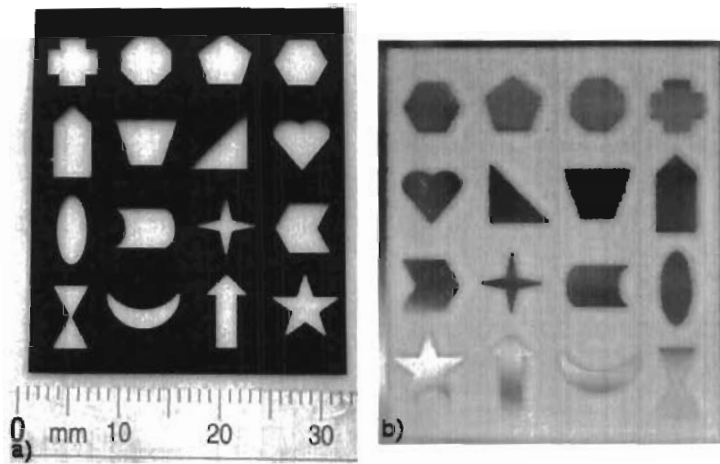


Figura 14: a) Molde (impresión láser en acetato). b) Estampa de PDMS.

### 5.3. Tratamiento de la superficie del PDMS

Para realizar la oxidación de la superficie de los substratos de PDMS y hacerlos hidrofílicos se utilizó una bobina de tesla de alta frecuencia, cuyo modelo es BD-10AS de Electro-Technic Products, Inc, que opera con un voltaje de 120 V. La bobina se coloca entre 1 o 0.5 cm arriba del PDMS (Fig 15). Al usarlo se siguió un movimiento de un lado al otro uniformemente sobre toda la superficie de interés del PDMS. Esto se realiza durante unos 2 minutos para asegurar que el PDMS se vuelva hidrofílico, en el medio ambiente.

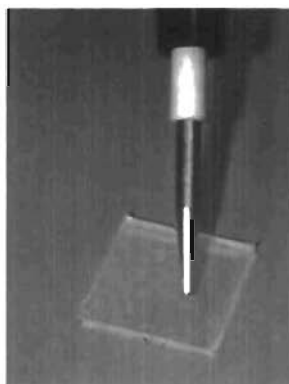


Figura 15: Tratamiento del PDMS con la bobina de tesla.

### 5.4. Estampado de patrones

La transferencia de los patrones de hidrofobicidad se realiza por “estampado” que es similar al método de impresión por microcontacto (Fig. 16). Según el tiempo en que se usa la bobina de tesla hay un tiempo para estampar los elastómeros, ya que el ángulo de contacto varía con el tiempo en que se expone al tratamiento eléctrico, los tiempos del cuadro 2 son los que se observaron con mejores resultados, aunque se puede trabajar con distintos tiempos. En las pruebas realizadas se aplicaron 2 minutos de descarga eléctrica y 10 segundos para el estampado con el PDMS liso sin tratar. Al colocar PDMS con patrón sobre el PDMS liso se aplica cierta fuerza para que los bordes hagan buen contacto, esto se puede hacer simplemente usando un par de dedos esto es por practicidad aunque se puede recurrir al uso de una pesa para poder controlar la presión aplicada. Se debe tomar en cuenta si se aplica mucha fuerza hay mayor contacto y no se logra reproducir satisfactoriamente la regiones deseadas. De esta manera se obtuvieron regulaciones con formas arbitrarias. De igual manera se puede repetir este proceso para obtener patrones con combinaciones del patrón del PDMS.

### 5.5. Medición del ángulo de contacto

Como se explicó anteriormente el grado de hidrofobicidad de una superficie se puede cuantificar a partir del ángulo de contacto que forma una gota de agua con la superficie. En nuestro caso, la conversión



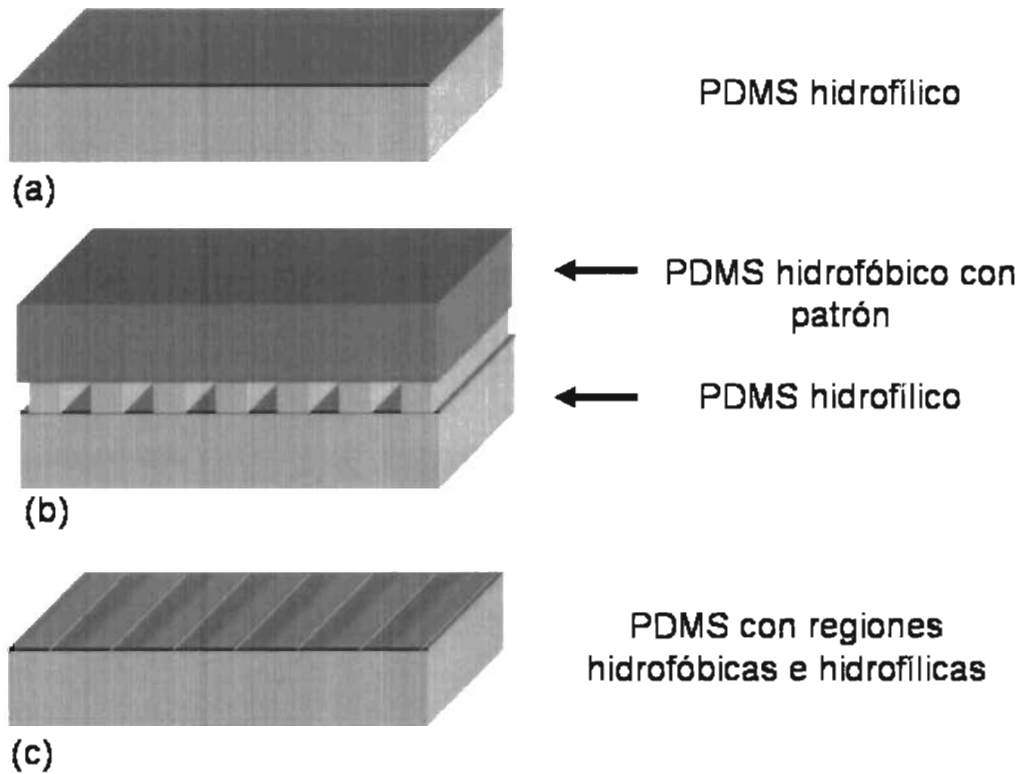


Figura 16: Tratamiento del PDMS con la bobina de tesla.

de la superficie de hidrofóbica a hidrofílica así como la reconversión a hidrofóbica puede ser cuantificada mediante la medición del ángulo de contacto.

Para la medición del ángulo de contacto se usó el goniómetro de ángulo de contacto modelo 100-00-115 de Ramé-Hart, Inc. (Fig. 17 ), el cual consiste a grosso modo de una fuente de luz, una cámara digital y un riel con una base móvil para colocar el substrato. Para analizar la imagen se contó con el programa Drop Image.

La calibración del sistema es importante para obtener resultados confiables. Se realiza mediante la medición de un objeto esférico, que es proporcionado junto con el equipo, en este caso es un objeto metálico esférico colocado sobre una base de vidrio. Primeramente se enciende el equipo con el objeto esférico puesto sobre la base móvil del equipo con el vidrio puesto verticalmente, sobre la orilla. Se abre el programa de Drop Image y se selecciona el cuadro que dice *Live Image*. Se mueve la base móvil, la cámara y se ajusta la iluminación para tener un círculo bien definido en el centro de la ventana de *Live Image*. Una vez enfocado la esfera se abre la opción de *Calibrate* del menú principal, se selecciona *New calibration* y luego se elige *sphere*. El cuadro de diálogo que aparece en seguida debe tener los siguientes datos *Diameter (mm)*: 4.000, *Number of runs*: 1, después se da click en OK . En seguida aparece otro cuadro de diálogo que debe tener los siguientes datos *Vertical pixel*: 9.875, *Horizontal pixel*: 9.678, *Aspect ratio*: 0.9801, al tener estos datos se hace click en OK.

Descarga eléctrica (min)	Estampado (seg)
1	5
0.5	5
2	10
3	10
5	20

Cuadro 2: Tiempos para descarga eléctrica y estampado.

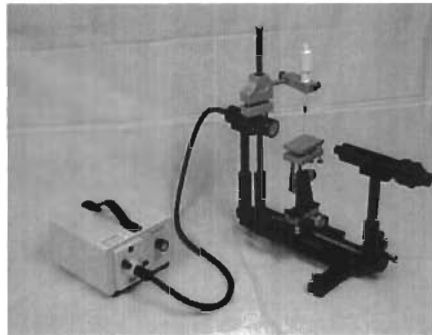


Figura 17: Goniómetro de ángulo de contacto.

Para realizar una medición del ángulo de contacto se debe realizar el siguiente procedimiento.

1. Abra la ventana de *Contact Angle*, si no está abierto
2. Seleccione las fases sólido y líquido de la parte superior de la ventana. Si el líquido o el sólido que desea medir no se encuentra en la lista, se puede agregar nuevos objetos presionando el botón correspondiente *Add*. También pueden ser agregados y editados por el *Phase Editor*.
3. Escriba un nombre en *Run Name*.
4. Seleccione el menú *Setup*. EL cuadro de diálogo de *Contact Angle Setup* aparece. Desde aquí se puede posicionar la línea base y las intensidades del blanco y negro que puedan afectar el contraste (también es accesible desde *View Menu*).
5. Seleccione el menú *Options*. El cuadro de diálogo de *Contact Angle Options* aparece. Escoja las opciones que desee, y cierre el menu. Las opciones se mantienen guardados durante los experimentos.
6. Haga click en el botón *Start*. Aparecen líneas perpendiculares.
7. Si desea usar la línea roja, coloque la línea usando Ctrl + botón izquierdo del ratón.
8. Coloque una gota de  $9\mu\text{l}$  sobre el PDMS. Enfoque la gota moviendo la base móvil, la cámara y cambiando la intensidad de la iluminación, de tal manera de obtener una imagen bien definido sin difusión y con un buen contraste de blanco y negro.
9. Ajuste el cursor vertical manteniendo presionado el botón izquierdo del ratón para posicionarlo en el

centro de la gota. La línea horizontal línea debe estar justamente sobre la superficie del sólido, se mueve usando las flechas de arriba y abajo del teclado. Si es necesario se puede inclinar la base móvil, mediante el uso de unos tornillos situados a la de la base.



Figura 18: Medición del ángulo de contacto.

10. Presione *Measure*. Se pueden realizar más de una mediciones, presionando el botón *Measure*. Los resultados aparecen en la tabla *Stored Results*. Si desea eliminar un renglón de resultados de su tabla seleccione el renglón el botón izquierdo del ratón y haga click en *Delete*.

11. Cuando termine, presione *Stop* (el mismo botón de *Start*). Las líneas perpendiculares desaparecen.

12. Puede empezar y terminar las veces de desee.

13. Guarde el archivo con las mediciones seleccionando *Save As* del menú *File*.

14. Tal vez desee guardar los datos en un archivo de texto, seleccionando *Make Log* del menú *File*.

## 5.6. Deposición de partículas

Se usaron partículas de poliestireno que están disueltas en agua desionizada y con una concentración de 9.5 % (en volumen), con un tamaño de partículas de 249 nm, 340 nm y 368 nm <sup>2</sup>. La concentración de soluciones de partículas se prepararon con la relación de  $C_1V_1 = C_2V_2$ , donde la cantidad de agua desionizada en volumen es  $V_2$ , concentración  $C_2$  y la cantidad de partículas de la solución inicial es  $V_1$  y  $C_1$ .

Al tener el PDMS con regiones hidrofóbicas e hidrofílicas, de un tamaño aproximado entre 1 y 2 cm<sup>2</sup> se coloca sobre un portaobjetos. Arriba del elastómero se pegan pedazos pequeños de cinta y a su vez arriba se tiene un portaobjetos aun más chico que el elastómero para poder depositar las partículas entre ellos. En las orillas del vidrio superior se depositan las partículas hasta cubrir una área determinada sin excederse, generalmente se usan alrededor de 4  $\mu$ l. Una vez depositadas las partículas se coloca la muestra sobre una cada de petri y se coloca dentro de un sonicador sobre la superficie del agua, dejándolo flotar, se mantiene en el sonicador durante unos 10 o 15 minutos, que es el tiempo aproximado para el secado de la muestra.

<sup>2</sup>Las partículas fueron de donadas por el Laboratorio de Polímeros del Dr. José Elías Pérez López

## 6. Resultados y Discusión

### 6.1. Control de las propiedades físico-químicas del PDMS

Esta sección tiene como objeto demostrar mediante los resultados experimentales obtenidos que la superficie del PDMS se vuelve hidrofílica mediante la descarga de la bobina de Tesla.

La realización y validación del método propuesto depende fuertemente de que sea posible convertir la superficie del elastómero de hidrofóbica a hidrofílica. En el capítulo III se discutió acerca de la posibilidad de realizar este cambio en las propiedades de la superficie del PDMS mediante la oxidación de ésta. En la práctica, la oxidación del PDMS se traduce a remplazar grupos metilos ( $CH_3$ ) por grupos  $OH$  mediante una descarga eléctrica en presencia de oxígeno. Típicamente esto se lleva a cabo mediante la exposición del PDMS a un plasma de oxígeno. Otra opción viable es el uso de la descarga eléctrica de la corona de una bobina de Tesla, tal y como se explicó en el capítulo III.

Con el fin de verificar que es posible hacer que la superficie del PDMS sea hidrofílica utilizando la descarga de una bobina de Tesla, se procedió a realizar mediciones del ángulo de contacto. A partir de estas mediciones se puede hacer un estudio de la pérdida de hidrofobicidad en la superficie en función del tiempo de exposición a la descarga. Más aún, la cuantificación del ángulo de contacto permite determinar con precisión las propiedades de mojado de la superficie.

En base a esto, la caracterización consistió en el seguimiento del ángulo de contacto agua/PDMS en función del tiempo de duración de la descarga eléctrica, tomando como punto inicial el caso del PDMS sin tratar, es decir, hidrofóbico.

En la figura 19 se presenta una foto tomada en el goniómetro en la cual se puede apreciar una gota de agua (desionizada) en la superficie de un elastómero sin tratar. Las líneas de color corresponden a las referencias utilizadas por el equipo así como a la medición. Nótese que para cada caso, se mide el ángulo en ambos lados de la gota. Para el caso del elastómero virgen, el ángulo de contacto medido es de 90 grados, lo cual es consistente con una superficie hidrofóbica en la cual el agua tiene dificultad para mojar.

Al usar la bobina de tesla, un tiempo corto de 10 segundos, sobre el PDMS se observó un cambio muy notable de su hidrofobicidad. Una gota de agua desionizada cuya forma inicial era semiesférica (Fig. 19) pasa a ser una película delgada de agua con un ángulo poco apreciable al ojo humano (Fig. 20).

Con el fin de caracterizar la evolución en la disminución de hidrofobicidad, se han realizado mediciones después de haber tratado la superficie en incrementos de 30 segundos. Los resultados de la gráfica del figura 21 (a) nos dice que el intercambio de grupos  $CH_3$  por grupos  $OH$  en la superficie del PDMS al aplicarle una descarga eléctrica con la bobina de tesla se realiza en cuestión de pocos segundos. Al seguir con el tratamiento se observa que el ángulo se mantiene alrededor de los  $5.6^\circ$ , aquí se presenta un efecto de saturación.

Este resultado es de gran importancia por varias razones. Por una parte nos dice que a fin de convertir la superficie del PDMS en hidrofílica no se requieren de tiempos de tratamientos largos. Al cabo de un minuto se alcanza el valor mínimo del ángulo de contacto. El valor mínimo del ángulo de contacto es de



Figura 19: Gota de agua sobre un PDMS sin descarga eléctrica.



Figura 20: Gota de agua sobre un PDMS con descarga eléctrica.

5.6°, lo cual es consistente con una superficie hidrofílica la cual es fácilmente mojada por el agua.

Como se discutió anteriormente (sección 3.4), el cambio en las propiedades de la superficie resultan de la oxidación parcial de ésta mediante el bombardeo con iones de oxígeno. Los resultados presentados en la figura 21 (a), sugieren que al hacer el tratamiento con la bobina de Tesla se logra oxidar la superficie. Esta oxidación es gradual en el sentido de que la cantidad de grupos metilos que son remplazados por grupos silanos depende del tiempo de exposición.

El uso de la bobina de tesla para el tratamiento del PDMS resulta un mejor método que el uso de plasma de oxígeno (Fig. 21 (b)) y plasma de aire 21 (c). En 10 segundos se logra un ángulo de contacto de 96° con el plasma de oxígeno, 88° con el plasma de aire y con la bobina de tesla se llega hasta 11°. En tiempos más largos se tiene 14° con el plasma de oxígeno, 13° con el plasma de aire y con bobina de tesla 5.6°.

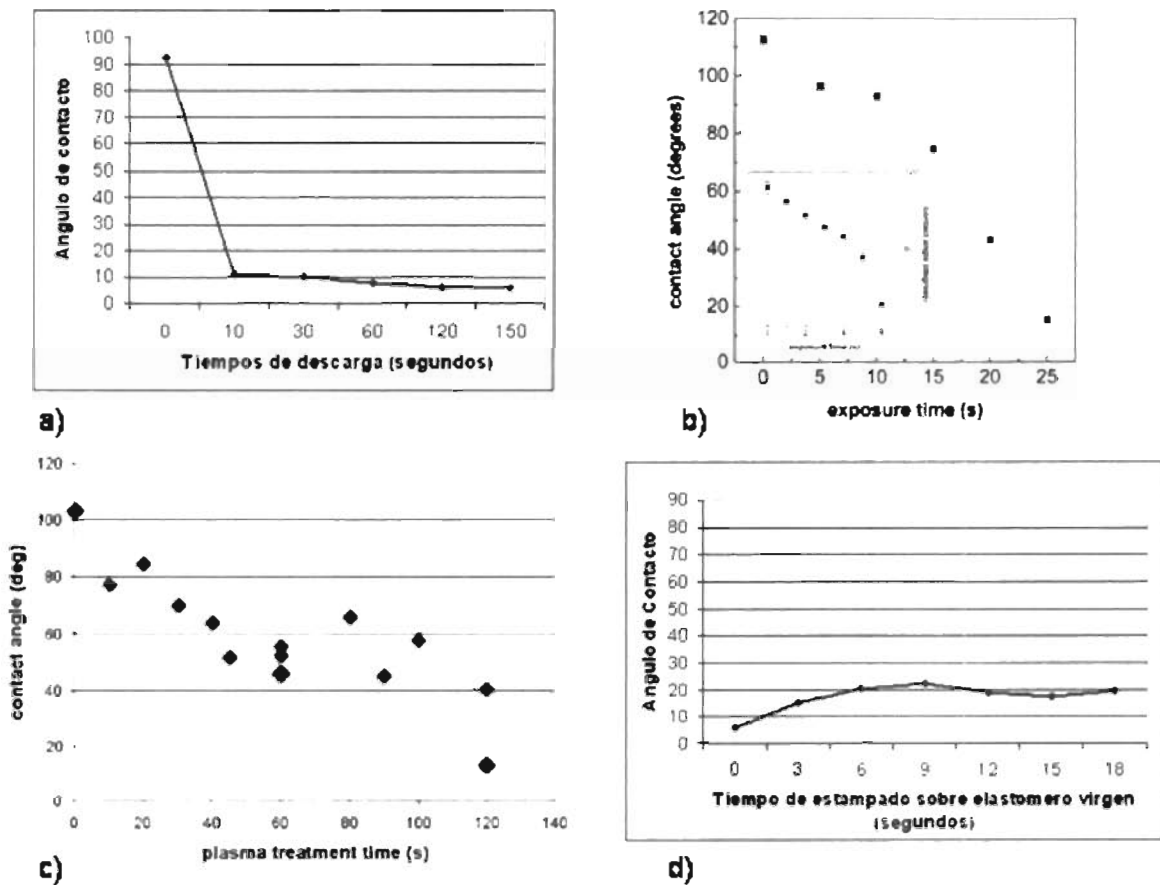


Figura 21: Angulos de contacto con el uso de a)Bobina de tesla. b)Plasma de oxígeno dentro de un microondas [19]. c)Plasma de aire [41]. d)Angulos de contacto recuperado por estampado.

En esta sección se verifica que mediante el tratamiento con la bobina de Tesla se puede controlar la conversión de las propiedades de mojado de la superficie y en particular que la superficie puede hacerse hidrofílica. Los resultados experimentales indican dos cosas importantes: se requieren de tiempos relativamente cortos para lograr la hidrofiliidad en la superficie y, segundo, a tiempos cortos es posible controlar el grado en el cual la superficie es hidrofílica.

## 6.2. Transferencia de patrones hidrofóbicos

Recordando lo que se discutió en la sección 3.4, además de poder hacer la superficie del PDMS hidrofílica, la otra interrogante de gran importancia y sobre la cual residen todas las ventajas del método propuesto, es si al poner un elastómero virgen (hidrofóbico) en contacto físico con otro hidrofílico, la hidrofobicidad del primero es o no transferida al hidrofílico.

Para realizar las mediciones se recorta un pedazo de PDMS de aproximadamente 1 o 2 cm<sup>2</sup>. El PDMS es tratado con la bobina de tesla durante 2 minutos. Luego se pone el PDMS que aya sido expuesto a la descarga de corona en contacto con otro PDMS sin tratarse durante diferentes tiempos.

La recuperación del ángulo de contacto al estampar un PDMS tratado con uno no tratado es del 20 % aproximadamente, con un valor de 20° (Fig. 21 (d), 22). Esto se empieza a obtener a partir de 6 segundos de estampado. Las variaciones en las mediciones son debidos a los cambios en la presión aplicada sobre los elastómeros. Estos resultados validan la idea de crear regiones hidrofóbicas e hidrofílicas por medio de un estampado.



Figura 22: Estampado de 3 segundos, ángulo de 15°.



Figura 23: Estampado de 18 segundos, ángulo de 19°.

Al realizar el estampado se piensa que grupos  $CH_3$  de la superficie hidrofóbica se transfieren a la superficie hidrofílica reemplazando los grupos  $OH$  (Fig. 24), para poder tener el estado de mínima energía. La razón por la cual se recupera aproximadamente el 20 % de su hidrofobicidad puede ser debido a la falta de energía para cambiar los grupos de  $CH_3$  por  $OH$ , ya que el oxígeno tiene una mayor energía de enlace que el carbono.

Así pues, a partir de los resultados del ángulo de contacto se puede concluir que al poner en contacto las superficies de un elastómero hidrofóbico con la superficie hidrofílica de otro elastómero oxidado, se transfiere la hidrofobicidad del primero al segundo.

Todo el proceso de modificación de la hidrofobicidad de la superficie del elastómero conlleva varios procesos que se ilustran en la figura 24. Al ocurrir la descarga eléctrica se deposita energía sobre la superficie del elastómero, ionizándolo desprendiendo grupos  $CH_3$  de las cadenas del PDMS (inciso a). Al estar en el ambiente se oxida recombinándose con el oxígeno creando grupos  $OH$  en los espacios vacíos que dejaron los  $CH_3$  (inciso b). Cuando se pone en contacto con un PDMS sin tratar ocurre una nueva recombinación donde se agregan más grupos metil a la superficie del PDMS hidrofílica, esto lo vuelve a convertir en un material hidrofóbico (inciso d). El elastómero con estampado define que regiones entran en contacto y cuales no afectan la superficie hidrofílica, dando a lugar contraste hidrofóbicos/hidrofílicos (inciso e).

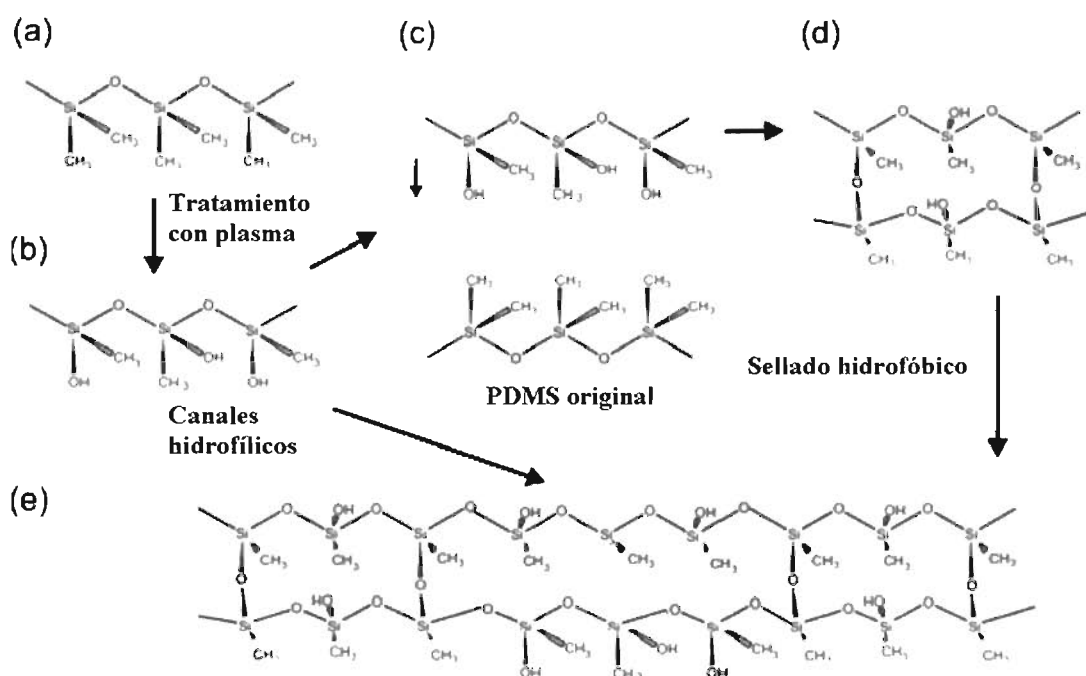


Figura 24: (a) El PDMS es tratado con la bobina de Tesla. (b) Conduce a una superficie hidrofílica con terminales  $OH$  expuestos. (c) Recuperación hidrofóbica al contacto con un PDMS sin tratar. (d) Un rearrreglo del polímero. (e) Regiones hidrofóbicas e hidrofílicas [41].



### 6.3. Aplicaciones del método

Una vez que se ha mostrado que es posible transferir patrones de hidrofobicidad en la superficie hidrofílica del PDMS, el siguiente punto de interés es explotar esta técnica en diferentes problemas. En particular, se ha trabajado para demostrar la viabilidad de poder aplicar este método a problemas variados. Entre ellos, el microestructurado de partículas coloidales, el control del mojado de superficies, la separación de líquidos hidrofóbicos del agua.

En todos estos casos, se ha buscado aprovechar las características del método y la facilidad con la que se pueden fabricar y transferir patrones de hidrofobicidad.

#### 6.3.1. Mojado de superficies

Las primeras pruebas se realizaron usando agua con un tinte a base de agua, para no cambiar de manera significativa las propiedades y observar claramente la forma que adopta el líquido. La interfase entre las regiones hidrofóbicas e hidrofílicas han probado ser buenas barreras para el agua.

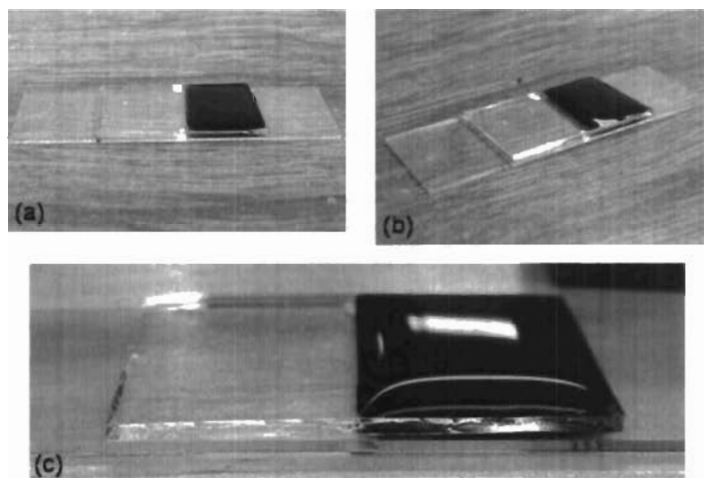


Figura 25: Región rectangular hidrofóbica, existe un buen confinamiento de una cantidad considerable de agua.

Se empezó con una prueba sencilla donde partimos de un elastómero que es hidrofílico y se puso en contacto con otro elastómero hidrofóbico, de tal manera que hubo contacto con la mitad del elastómero hidrofílico. Al separarlos se mojó la superficie lentamente hasta cubrir la mitad del PDMS (Video 5-1, CD anexo). En este video se observa claramente que el flujo de agua se detiene a la mitad del PDMS donde se encuentran un par de marcas blancas arriba y abajo. En la figura 25 (a) y (b) vemos de dos diferentes ángulos la superficie mojada, observándose una interfase recta sin protuberancias ni fugas del fluido en sus orillas. Se observa que el líquido tiende a formar una cierta curvatura en las orillas. Se agregaron gotas a la superficie mojada (Video 5-2, CD anexo) y se observó que es capaz de retener más líquido sin

tener fugas. Esto nos sugiere que existe una interfase con un buen contraste hidrofóbico/hidrofílico. Este resultado refuerza los obtenidos en la sección 5.2. En particular muestra que a pesar de que el ángulo es de  $20^\circ$  la interfase entre la región hidrofílica e hidrofóbica es lo suficientemente claro.

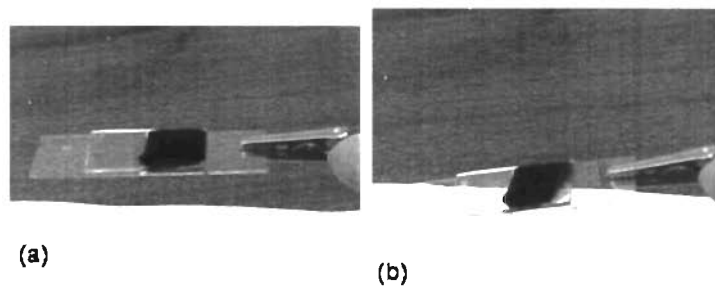


Figura 26: (a)Superficie mojada sin inclinación. (b)Inclinación máxima posible sin perder la geometría de la frontera. Se observa nuevamente una gran capacidad para retener el agua.

Segundo, para probar el contraste hidrofóbico/hidrofílico se tiene una superficie mojada a la mitad, sin tener un exceso de líquido, y se inclina lentamente hasta observar el flujo del líquido hacia el otro extremo (Video 5-3, CD anexo). En la figura 26 (a) se tiene la superficie sin inclinación alguna y en el inciso (b) se tiene una máxima inclinación antes de empezar el flujo.

Tercero, se usó un PDMS con un agujero circular para ponerlo en contacto con el PDMS hidrofílico para así obtener una gota circular (Fig. 27 (a)), donde se observa una buena interfase que refleja la curvatura circular de la gota (Fig. 27 (b)). El PDMS fue inclinando en diferentes direcciones observándose un flujo del líquido dentro de la región hidrofílico sin traspasar la interfase (Video 5-4, CD anexo). Claramente se ve que no traspasa la interfase en cualquier dirección ya sea arriba (Fig. 28 (b)), abajo (Fig. 28 (c)), izquierda (Fig. 28 (d)), derecha (Fig. 28 (d)), en fin en todas las direcciones hay un buen contraste hidrofóbico/hidrofílico.

Cuarto, se hizo una prueba con el negativo del anterior, es decir, se tiene un elastómero circular para poner en contacto con el elastómero hidrofílico (Fig. 29 (a)), esto da lugar a una superficie mojada con un hueco (Fig. 29 (b)). De igual manera que la prueba anterior se inclina el elastómero en diversas direcciones. El hueco no se deforma antes inclinaciones ni rotaciones del sustrato (Video 5-5), aunque realmente tiene un límite ya que a cierta inclinación el peso de agua supera la fuerza que existe en la interfase de regiones y se moja todo el sustrato. Sin importar la orientación de la inclinación la forma del hueco se mantiene (Fig. 27 (c)-(f)).

Con el fin de evaluar la arbitrariedad de la geometría que puede tener la interfase hidrofílica/hidrofóbica, se ha procedido a cortar elastómeros cuyos bordes tienen formas y geometrías variados. Una vez realizado el estampado, se tiene cuidado al depositar el fluido sobre la superficie debido a la geometría de la interfase, ya que se llega a un punto en que se pierde la geometría, por ello es necesario tener una mínima cantidad e inclinar el sustrato para que el líquido se encuentre en la interfase (Fig. 30 (a)). En la figura 30 (b) se observa claramente una parte de la interfase donde se tiene una forma circular, en el inciso (c) se tiene ondulaciones bien definidas en la interfase, se puede observar con más detalle su curvatura en el inciso

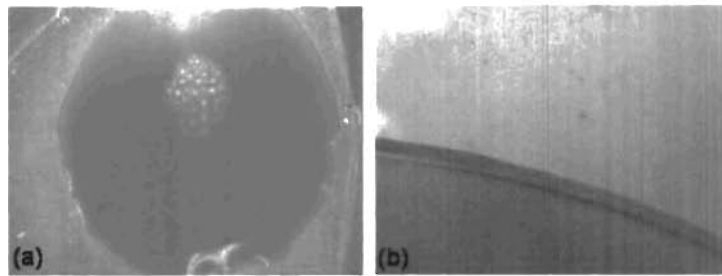


Figura 27: (a)Mojado circular. (b)Interfase sin defectos.

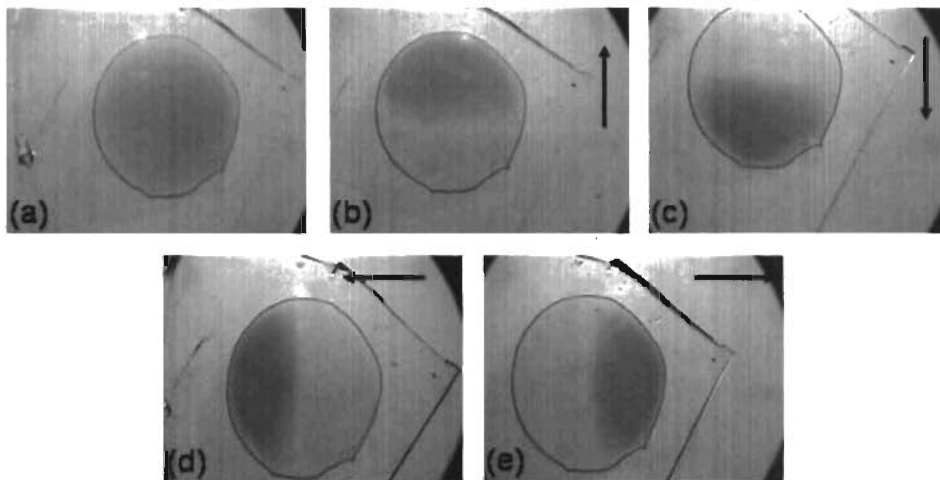


Figura 28: Ante inclinaciones de la superficie mojada (indicado con flechas) no se pierde la geometría de la región mojada.

(d).

En una prueba se recorta un elastómero con una mezcla de triángulos y de trapecios para el estampado (Fig. 31 (a)). Al mojar la superficie lentamente el agua llega a la interfase y reproduce la forma del elastómero cortado (Video 5-6, CD anexo; Fig. 31 (b)). Conforme se sigue agregando líquido se pierde la geometría de la interfase, y de manera general se observa que al tener una interfase no rectilínea se debe tener cuidado con la cantidad del fluido para depositar sobre la superficie.

En la siguiente superficie hidrofílica se hace un estampado con un PDMS recortado en la orilla con figuras triangulares, de esta manera se tiene una interfase con triángulos (Fig. 32 (a)). Se ve que tanto que en las puntas de las regiones hidrofílicas (Fig. 32 (b)) e hidrofóbicas (Fig. 32 (c)) se tiene una punta curvada, esto se debe a las fuerzas intermoleculares del agua, no es posible formar ángulos rectos en la superficie mojada.

Habiendo mostrado que se tiene una buena interfase entre las regiones hidrofóbicas e hidrofílicas y que ésta interfase puede tener formas variadas ahora nos interesamos en la transferencia de redes de patrones

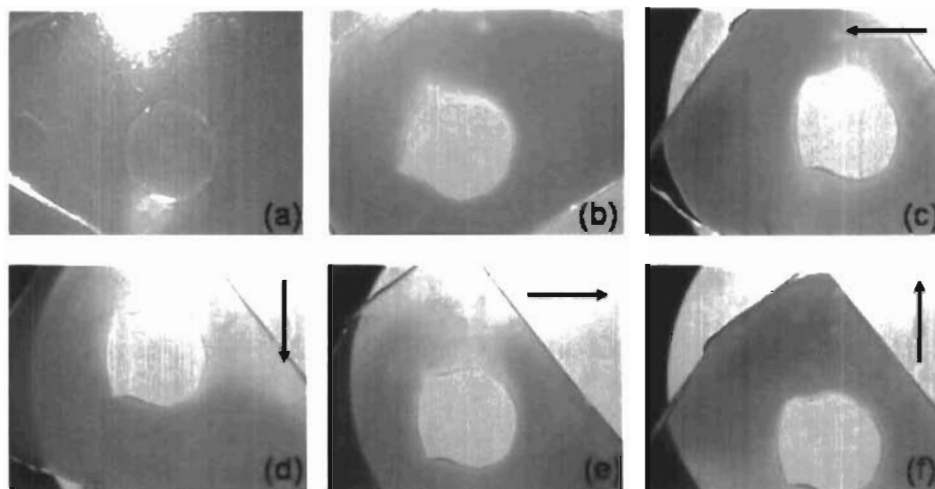


Figura 29: (a)Estampado de elastómeros. (b)Hueco hidrofóbico. (c),(d),(e) y (f) Aún con el negativo de la prueba anterior se conserva la geometría ante inclinaciones de la superficie mojada (indicado con flechas).

hidrofóbicos. A título de ejemplo se han producido redes de círculos y cuadros hidrofóbicos.

En la prueba se tienen un PDMS con huecos que tiene un borde alrededor, estos bordes se ponen en contacto directo con el elastómero (Fig. 33 (a)). Al ir mojando la superficie el líquido fluye alrededor de los aros hidrofóbicos impidiendo el paso del líquido a su interior (Fig. 33 (b)) y por ende se crean huecos sin mojarse (Fig. 33 (c)). Se moja la superficie desde diferentes puntos para evitar el colapso o derrame del líquido hacia el centro de los círculos (Video 5-7, CD anexo).

En una prueba se realiza el estampado con un PDMS que tiene un patrón cuadrículado. El elastómero liso es rociado con agua con tinte verde y se observa la formación de huecos cuadrados con gotas pequeñas en el centro (Fig. 34), esto es debido a la falta uniformidad al ponerse los PDMS en contacto.

Para probar la arbitrariedad de la geometría de las regiones hidrofóbicas/hidrofílicas, así como la flexibilidad del método para fabricar estampas, el estampado se lleva a cabo con un PDMS reproducido de una impresión en acetato que tiene huecos (Fig. 35 (a)). Se obtienen gotas con diferentes formas (Fig. 35 (b)). Las figuras poligonales o con puntas en sus geometrías son los que tuvieron menos afinidad de reproducción, en cambio las figuras con curvaturas como la media luna o el óvalo se reprodujeron con mayor satisfacción (Fig. 35 (c)). Al secarse estas gotas no pierden su forma y se observa con mayor claridad la geometría que adoptan (Fig. 35 (d)).

Se realizó una prueba semejante a la anterior pero con dimensiones ligeramente más pequeñas (Fig. 36 (a)). Se puede apreciar que se pierde la calidad de reproducción al comparar la figura 35 (b) con la figura 36 (b), se aprecia en la figuras poligonales y en el trapecio que van adoptando formas más circulares (Fig. 36 (c)). Para obtener una mejor reproducción se debe cuidar de tener una mínima cantidad de líquido depositado sobre la región hidrofílica, se observa en la estrella en forma de cruz de la figura 36 (d), aunque

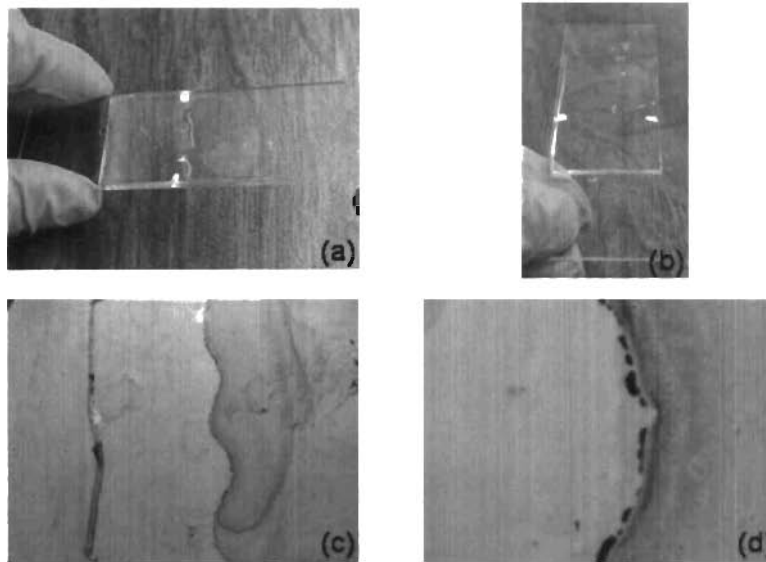


Figura 30: (a)Vista lateral. (b)Vista frontal de la interfase ondulada. (c)Visto en un microscopio. (d)Acercamiento a la interfase, existen algunas imperfecciones debido al secado del agua con tinte.

debido a la fuerza intermoleculares el punto donde se encuentran dos triángulos se ensancha.

Se procedió con el negativo de las dos pruebas anteriores, usando un elastómero reproducido de una impresión en acetato con figuras en negro (Fig. 37 (a)). Se obtiene una región mojada con huecos de diversas formas (Fig. 37 (c)). Al compararlo con la impresión (Fig. 36 (b)) se observa que las figuras con detalles delgados y los polígonos no se pudieron reproducir de manera detallada, en cambio algunas figuras gruesas se pudieron mejor que su contra parte figura 35 (por ejemplo el rectángulo con punta triangular y la cruz), aunque la cantidad de líquido usado es influyente para el mojado.

Otra variante interesante es tratar de aprovechar la elasticidad y relisencia del PDMS para ver si es posible deformar los patrones de hidrofobicidad, lo cual nos puede proporciona otra gamma de patrones

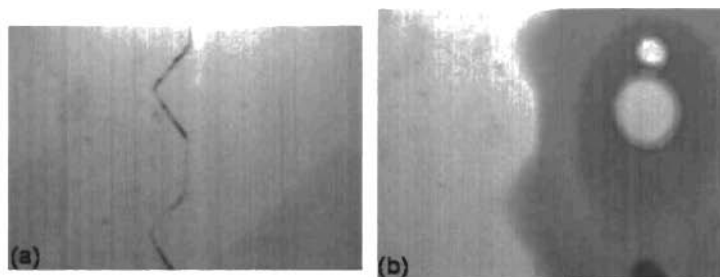


Figura 31: (a)Estampado. (b)Superficie mojada, hay semejanza con el elastómero recortado.

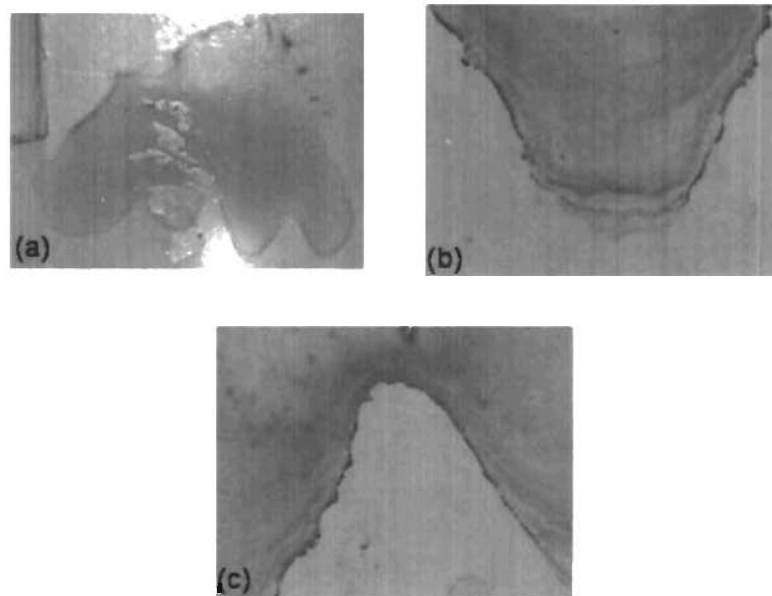


Figura 32: (a) Interfase triangular. (b) Triángulo hidrofílico. (c) Triángulo hidrofóbico. De igual manera aparecen imperfecciones en las orillas debido al secado.

por crear. Para ello se sujeta el PDMS de dos extremos opuestos para estirarlo. En seguida se realiza la descarga de corona con la bobina para convertir su superficie en hidrofílico. Luego se realiza el estampado con el PDMS elongado y finalmente se relaja el PDMS para que regrese a sus dimensiones originales.

Se aplica el método propuesto en este trabajo sobre un elastómero elongado (Fig. 38 (a)) se observa que al regresarlo a su longitud normal la región modificando también la forma de la región hidrofóbica (Fig. 38 (b)). Este proceso nos proporciona otra variante durante el estampado el cuál afecta significativamente el resultado (Video 5-8, CD anexo).

Con los resultados obtenidos en esta sección cabe resaltar lo siguiente:

1. El estampado permite crear una buena interfase hidrofílica/hidrofóbica. Dicha interfase puede tener diferentes formas y dimensiones.
2. En cuanto al mojado de la superficie se ha mostrado que es posible confinar el líquido en figuras de tamaño y forma variable e inversamente, se pueden crear regiones hidrofóbicas de forma y tamaño variable que no son mojadas por el agua.
3. Se ha mostrado que es posible transferir redes de patrones hidrofóbicos o bien crear redes de patrones hidrofílicos.
4. Finalmente se ha validado diferentes técnicas para la obtención de patrones mediante estampas de PDMS: el uso directo de figuras y formas arbitrarias impresas en un acetato, así como la deformación

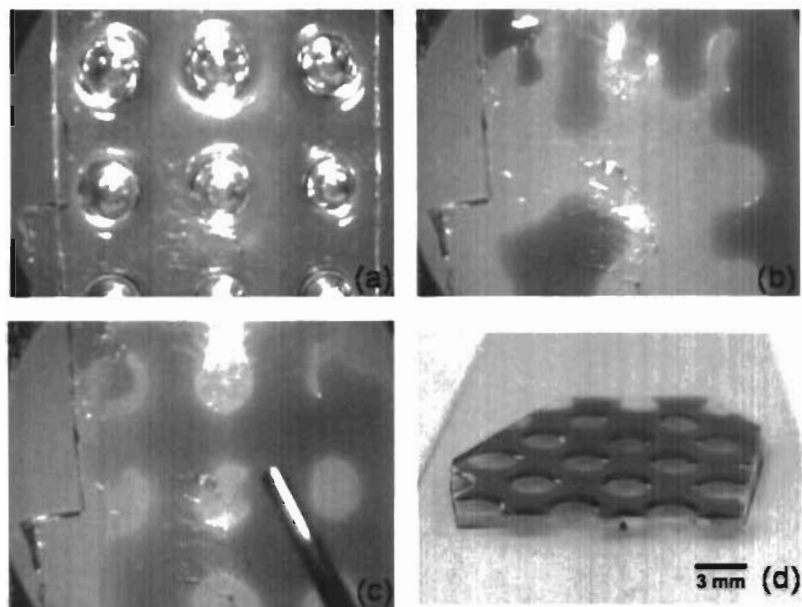


Figura 33: (a)Estampado. (b)Mojado de la superficie. (c)Aros hidrofóbicos. (d)Vista lateral de círculos hidrofóbicos, se observan claras y buenas interfaces hidrofóbicas/hidrofílicas.

de patrones mediante el estiramiento del substrato.

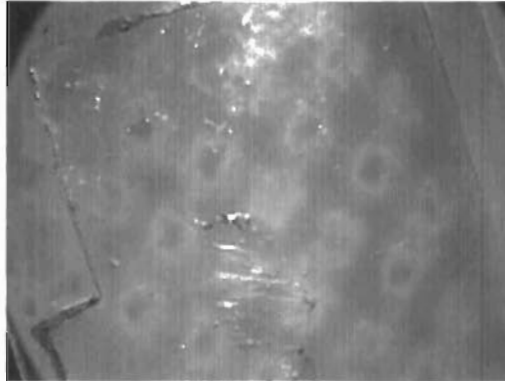


Figura 34: Mojado de la superficie luego de haber estampado una red de cuadros hidrofóbicos.

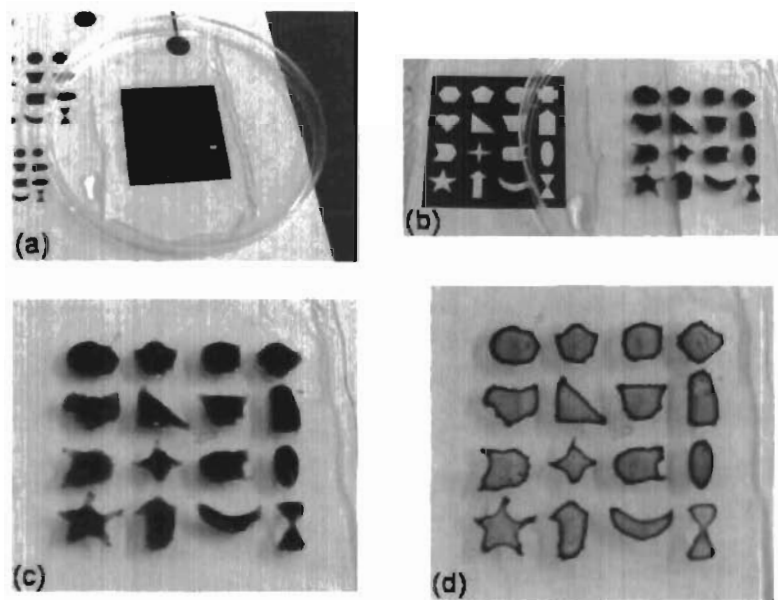


Figura 35: (a)Superficie mojada, región por región. (b)Comparación con el patrón reproducido al PDMS. (c)Mojado con formas arbitrarias. (d)Superficie seca, mantiene su geometría.



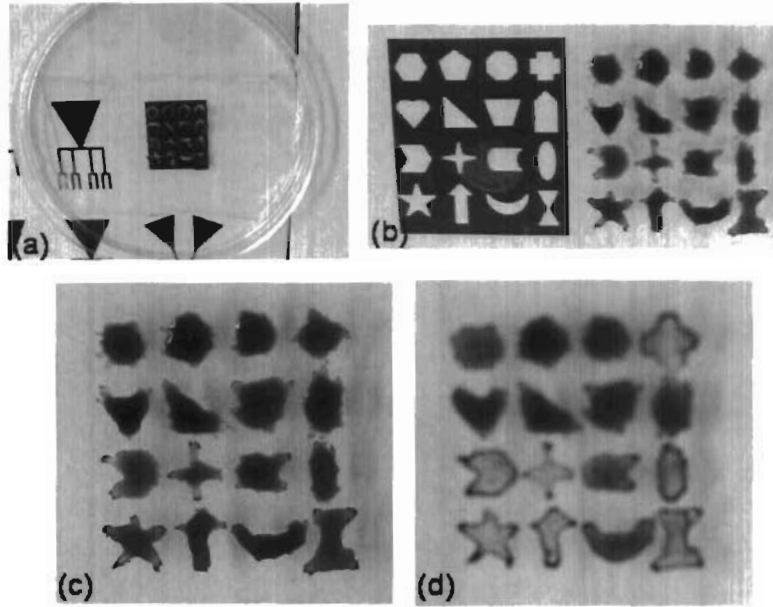


Figura 36: (a)Superficie mojada, región por región. (b)Comparación con el patrón reproducido al PDMS. (c)Mojado con formas arbitrarias. (d)Superficie seca, conserva la geometría.

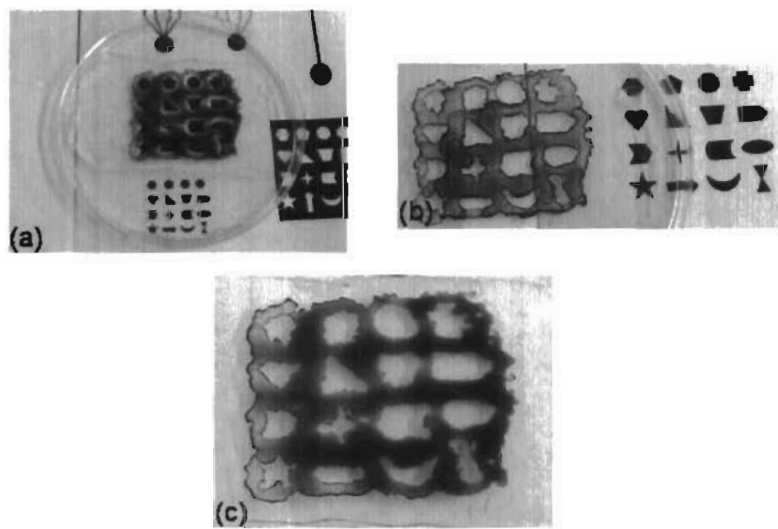


Figura 37: (a)Superficie mojada. (b)Comparación con el patrón reproducido al PDMS. (c)Mojado con huecos arbitrarios.

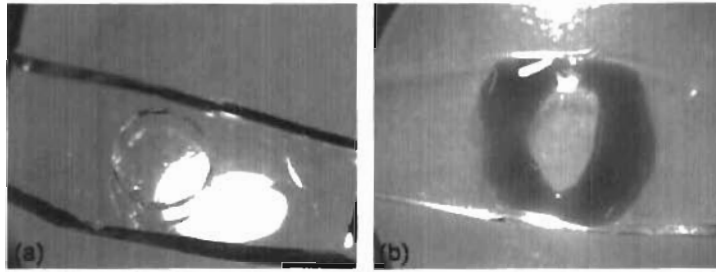


Figura 38: (a)Estampado sobre el PDMS elongado. (b)Mojado del PDMS sin elongación, cambia su forma igual que el PDMS.

### 6.3.2. Microestructuración de partículas coloidales

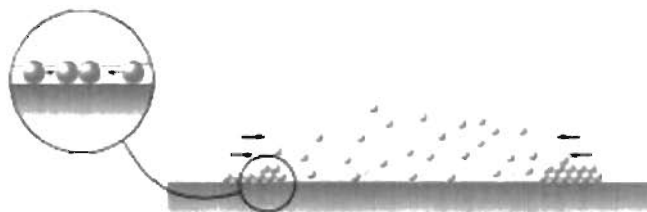


Figura 39: Migración de partículas dentro de una gota.

Al secar lentamente una gota de suspensión coloidal en una superficie, las partículas empiezan a formar agregados a las orillas de la gota causado por las fuerzas capilares creadas por el grosor de la película es cercano al diámetro de la partícula. La movilidad de las partículas unidas electrostáticamente se pierde al secarse completamente. Durante el proceso de secado la posición y la adhesión dentro de la suspensión coloidal es controlado por interacciones de cargas y de polaridad entre el substrato y las superficies de las partículas. Luego las fuerzas capilares entre las partículas y la superficie desplazan las partículas. Al evaporarse el líquido este se mueve sobre la capa de partículas y se crea un menisco del líquido sobre las partículas, generando fuerzas capilares atractivas entre las partículas (Fig. 39). Cuando se termina la evaporación hay una reorganización irreversible en la interfase partícula-substrato [2]. Para mejorar la cristalización se recurre al uso de la ultrasonificación [8] durante unos 10 minutos aproximadamente durante el secado, esto permite mejorar la adhesión del exceso de partículas sobre el vidrio y una área más grande de estructuración. Para tener una mayor área con estructuración también es recomendable depositar las partículas al menos en dos orillas del vidrio. La cantidad de partículas depositadas es un factor importante que se debe regular para evitar un exceso exagerado de partículas y una deficiente estructuración.

La celda para depositar partículas se realizó colocando un pedazo rectangular ( $2\text{cm} \times 1\text{cm}$ ) sobre un portaobjetos de vidrio (Fig. 40 (a)), arriba del PDMS se colocan pedazos cinta con un pequeño grosor sobre las esquinas del PDMS (inciso b). En seguida se aplica la técnica de este trabajo para crear regiones hidrofóbicas/hidrofílicas (inciso c). Luego se coloca vidrio del porta objetos con un menor tamaño que el PDMS (inciso d).

En estas estructuraciones la cantidad de partículas depositadas influía en la estructuración, ya que al tener una abundancia de partículas se forman agregados de partículas. En seguida de depositar las partículas se depositó el substrato dentro de un sonicador durante unos 10 minutos aproximadamente durante el secado. Esto dio lugar a estructuras más grandes disminuyendo el problema de la agregación de partículas.

Durante el secado las partículas pueden migrar hacia adentro de la película de líquido ya que la gota decrece de tamaño lentamente, esto puede originar la formación multicapas. Las interacciones de partícula-superficie pueden ser afectadas por la topografía de la superficie, corrugación e inclusive burbujas

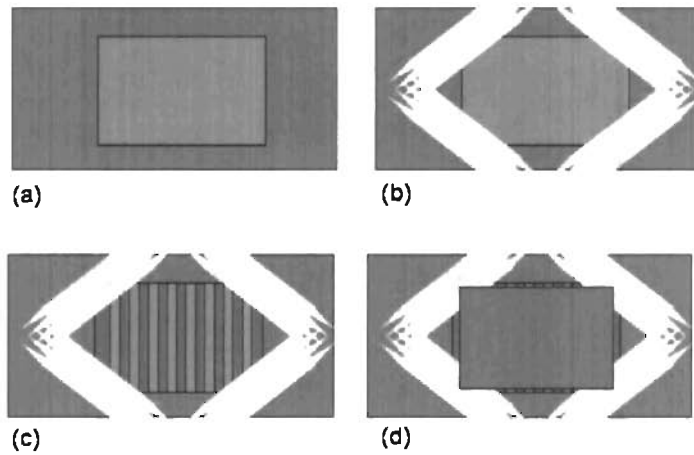


Figura 40: Preparación de la celda para microestructuración.

nanométricas de aire[2]. La cristalización de las partículas depende fuertemente de la relación entre el tamaño de las partículas y las dimensiones del patrón. El objetivo de esta sección es el de verificar la posibilidad de la estructuración de nanopartículas con el método propuesto en el trabajo, por ello no hay énfasis por obtener estructuras con alta resolución.

Estas pruebas se realizaron con partículas de 368.48 nm a una concentración de 0.25 % (en volumen), las estructuras no fueron grandes ni abundantes, pero hubo regiones con relativamente buena estructuración. Para mejorar este problema se cambió a una concentración de 9.55 % (en volumen), con ello las estructuras tuvieron una mejor definición y mayor tamaño.

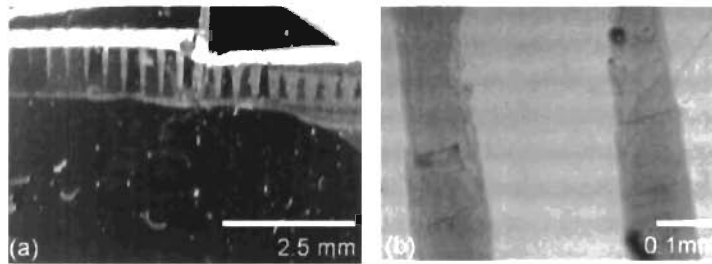


Figura 41: (a)PDMS con partículas depositadas. (b)Ausencia de partículas entre cada estructura.

En una de las primeras pruebas se hizo un estampado con un PDMS con líneas rectas paralelas para así formar estructuras lineares (Fig. 41 (a)). A simple vista se aprecia una buena calidad de estructuración de las partículas. Aunque visto bajo un microscopio se empiezan a observar algunos defectos. Se puede apreciar una ausencia mínima de partículas entre cada estructura (Fig. 41 (b)), esto nos sugiere que las partículas realmente quedan confinadas sin la necesidad de utilizar barreras físicas. El secado se lleva a cabo desde las orillas hacia el centro, teniendo una mayor concentración de partículas en el centro que en

las orillas.

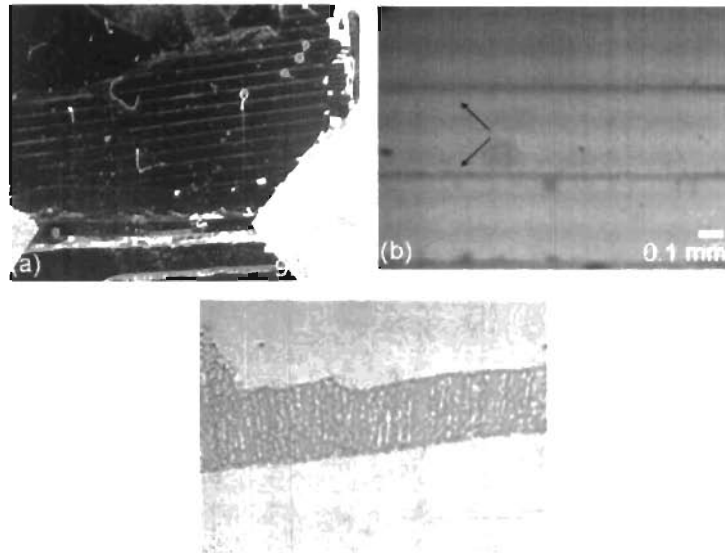


Figura 42: a)PDMS con partículas depositadas. (b)Estructura cristalizada con una ausencia de partículas entre cada estructura. (c)Frontera lineal en la estructura.

En la siguiente estructuración se usó un PDMS similar al anterior aunque con un mayor espaciamiento entre líneas. Como resultado se tienen líneas delgadas de partículas con una gran separación entre ellas (Fig. 42 (a)). Aún visto desde un microscopio se observa que las líneas tiene un grosor pequeño (Fig. 42 (b)), estas estructuras forman buenas rectas en sus orillas , semejante a cadenas de partículas, con una concentración más uniforme de partículas respecto a la prueba anterior (Fig. 42 (c)). Aquí se observa que es posible crear líneas de partículas de relativamente buena calidad, con una menor cantidad de defectos en su contorno.

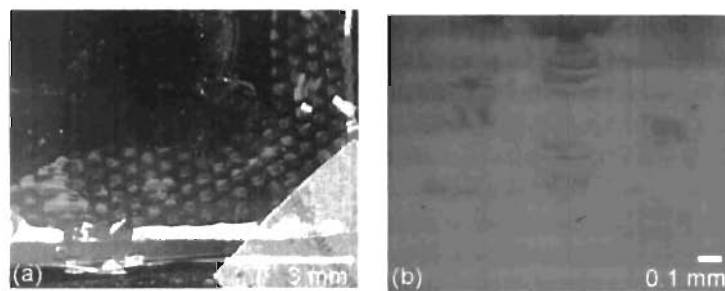


Figura 43: (a)PDMS con partículas depositadas. (b)Estructuras cristalizadas con geometría circular.

Se hizo una prueba con un PDMS hecho de una impresión en acetato que contiene agujeros, Se obtuvieron pequeños círculos con diferentes concentraciones de partículas (Fig. 43 (a)). Estas estructuras

presentan una baja uniformidad de concentración de partículas dentro de ellas y están rodeados por cúmulos de partículas (43 (b)). Estos cúmulos pueden ser debidos al contacto ineficiente durante el estampado, lo cuál no forma regiones circulares hidrofílicas perfectas.

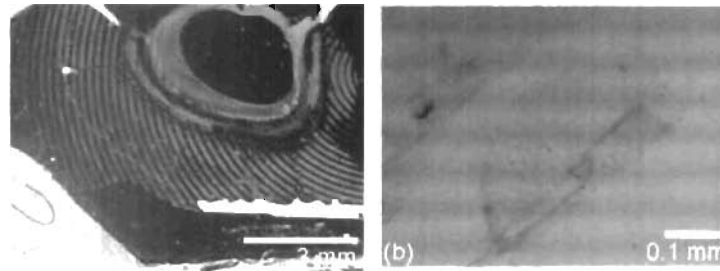


Figura 44: (a)PDMS con partículas depositadas. (b)Estructura semicircular bien definida.

En una estructuración se partió de un PDMS hecho con una lente de Fresnel el cual consiste de circunferencias concéntricas, al depositar las partículas entre el PDMS y el vidrio se crea una burbuja reduciendo el tamaño del área reproducido, el grosor de las estructuras no cambia y tienen una concentración de partículas uniforme (Fig. 44 (a)). El centro de las circunferencias concéntricas es un círculo el cual puede formarse bajo las condiciones adecuadas (Fig. 44 (b)). Así como en alguna de las anteriores estructuras hay una gran ausencia de partículas entre cada estructura.

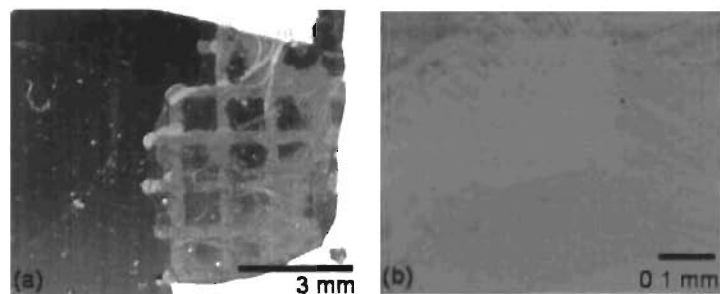


Figura 45: (a)PDMS con partículas depositadas. (b)Esquina de una estructura.

Se formaron rectas cruzadas perpendicularmente (Fig. 45 (a)) con un PDMS hecho con una impresión en acetato de cuadrados. Esto nos sugiere que puede haber un flujo de partículas a través de canales creado por los contrastes hidrofóbicos/hidrofílicos, pero pueden ocurrir fugas dando lugar a partículas que están fuera de su posición esperada. Las estructuras formadas en las rectas no tienen una cristalización uniforme que puede ser debido a la pérdida de partículas al separar el vidrio del PDMS o un deficiente confinamiento de las partículas (Fig. 45 (b)).

Para formar estructuras cuadradas de partículas se usó un PDMS hecho de una impresión en acetato con líneas cruzadas. Estos cuadrados no presentan deformaciones a simple vista (Fig. 46 (a)), estos cuadrados tampoco presentan una capa uniforme de partículas (Fig. 46 (b)). Las partículas en estos cuadrados no

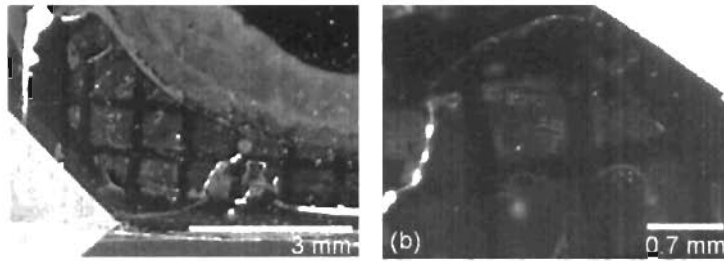


Figura 46: (a)PDMS con partículas depositadas. (b)Estructuras cuadradas bien definidas.

forman estructuras dentro de los cuadrado, si no que se encuentran relativamente libres, no existe una cadena de partículas que delimita el contorno de estas estructuras.

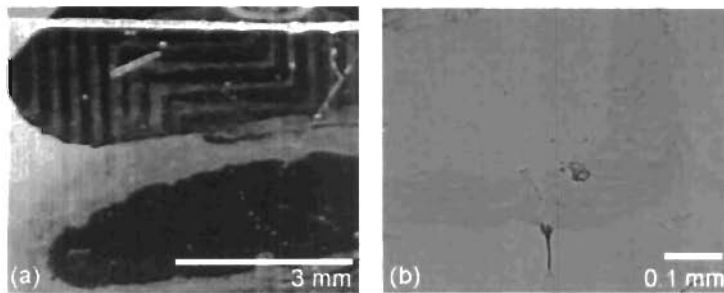


Figura 47: (a)PDMS con partículas depositadas. (b)Angulo recto en una estructura.

Se usó un PDMS con un patrón en forma de zig-zag. Al depositar las partículas se formó una burbuja el cuál afecta la estructuración de las partículas reduciendo el área en que se forman las estructuras. En estas estructuras se presentan gotas o puntos con alta concentración de partículas que puede ser debido al patrón o la saturación de partículas adheridas al vidrio y por tanto hay partículas que permanecen sobre el PDMS (Fig. 47 (a)). Las estructuras presentan curvaturas al cambiar de dirección debido al PDMS que no tiene ángulos rectos bien definidos (Fig. 47 (b)). El contorno de las estructuras no presentan cadenas o una buena continuidad, si no que existen imperfecciones que pueden ser causados por la falta de un buen contacto entre los PDMS durante el estampado (Fig. 47 (b)).

Al saber que el PDMS hidrofílico puede recuperar su hidrofobicidad, se investiga si el estampado se puede realizar más de una vez sobre la superficie hidrofílica y sus efectos sobre el primer estampado. Esto nos podrá dar la oportunidad de crear estructuras sin limitarse únicamente con el patrón del estampado, si no la posibilidad de usar una combinación de estampados.

Para ver la capacidad aditiva de la recuperación de hidrofobicidad se realizan dos estampados de manera perpendicular con un PDMS de canales rectos. Esto da lugar a un cuadrículada formado con la intersección de rectas con partículas (Fig. 48 (a) y (b)). Hay regiones donde las partículas no quedaron bien confinadas y crean agregados (Fig. 48 (c)) y las líneas no tienen un grosor uniforme sin contornos bien definidos (Fig. 48 (d)). Existen otras regiones donde hay una mejor estructuración, con un grosor

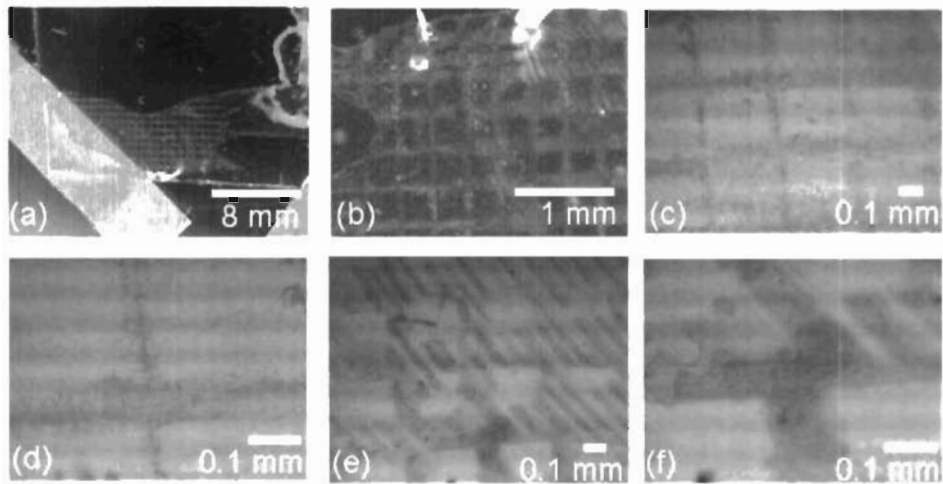


Figura 48: (a)PDMS con partículas depositadas. (b)Formación de un cuadrículado de rectas con partículas. (c)Formación de líneas delgadas. (d)Imperfecciones en las estructuras. (e)Región con mejores líneas. (f)Cristalización dentro de las estructuras.

más uniforme, sin una abundancia de partículas fuera del sitio esperado (Fig. 48 (e)), éstas logran formar mejores ángulos rectos entre las rectas (Fig. 48 (f)).

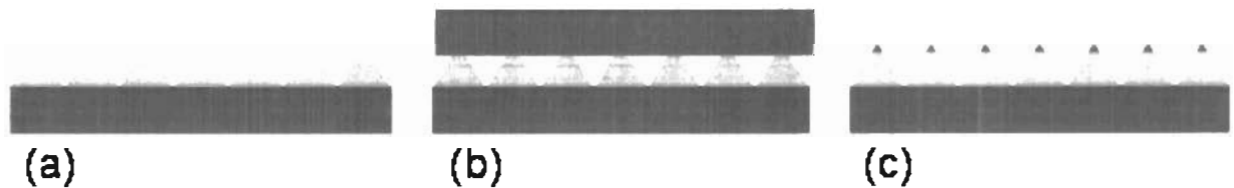


Figura 49: (a)PDMS hidrofílico con un patrón. (b)Estampado con un PDMS hidrofóbico liso. (c)Puntas hidrofóbicas en el PDMS con patrón.

Se puede usar de igual manera un PDMS con cierto patrón, aunque pueden existir dificultades para confinar las partículas dentro del patrón y tener un desorden en cuanto a su auto-organización. Para resolver el problema de confinamiento se puede convertir el PDMS a hidrofílico y convertir las puntas de los canales en hidrofóbicos (Fig. 49), para así ayudar a la auto-organización de las partículas dentro del patrón.

Ahora se usó un PDMS con un patrón lineal cuya superficie se hizo hidrofílica. Al depositar las partículas fluyeron a lo largo de los canales del PDMS (Fig. 50 (a)), en las orillas hay una mayor concentración de partículas (Fig. 50 (b)), aunque es difícil distinguir se existe la separación física entre los canales (Fig. 50 (c)). Luego se hizo una prueba donde el PDMS hidrofílico es estampado con un PDMS hidrofóbico liso, de esta manera las puntas de los canales son hidrofóbicos y el resto es hidrofílico (Fig. 51 (a)), de igual manera hay una mayor abundancia de partículas en las orillas de los canales (Fig. 51 (b)), aunque en ésta ocasión



es más apreciable la existencia de la barrera física entre los canales (Fig. 51 (a)) formándose canales independientes con cierta separación. Ambas pruebas muestran que las partículas con este confinamiento tienden a formar rectas paralelas entre ellas (Fig.s 51 (d) y 51 (c)).

Una prueba semejante se hizo con un PDMS con patrón en forma de zig-zag (Fig. 52 (a)) donde también se forman canales de partículas y no una capa de partículas sobre toda la superficie del PDMS (Fig. 52 (b)). En las secciones rectas las partículas tienen una mayor concentración en las orillas de los canales creando (Fig. 52 (c)), aunque en las regiones donde cambia la dirección del canal hay una mayor cantidad de partículas (Fig. 52 (d)) formando agregados (Fig. 52 (e)). Las puntas hidrofóbicas favorecen la creación de canales evitando la presencia de la suspensión de partículas sobre las puntas (Fig. 52 (f)).

Una última prueba para crear canales de partículas se realizó con un PDMS con circunferencias concéntricas (Fig. 53 (a)), se nota un buen contraste entre las puntas y los canales (Fig. 53 (b) y (c)). Así como en la prueba con patrón de líneas paralelas hay una mayor concentración de partículas en las orillas (Fig. 51 (b) y 53 (c)). Las partículas permanecen en la parte inferior del canal y casi no se adhieren a las paredes del PDMS entre diferentes canales (Fig. 53 (d)). Las partículas de estos canales no tienden a formar líneas paralelas (Fig. 53 (d) y (e)) como en la figura 51 (d), esto nos puede decir que el control sobre el arreglo de las partículas dentro de los canales no es fácilmente controlable con la geometría del patrón del PDMS.

Se ha mostrado que mediante la transferencia de hidrofobicidad por estampado es posible confinar líquidos al interior de canales hidrofílicos mediante la regulación de las propiedades de mojado en sus extremos. En particular, hemos realizado pruebas para verificar que el recubrimiento de un elastómero con partículas coloidales, es fuertemente influenciado por la terminación hidrofóbica (o hidrofílica) de los canales.

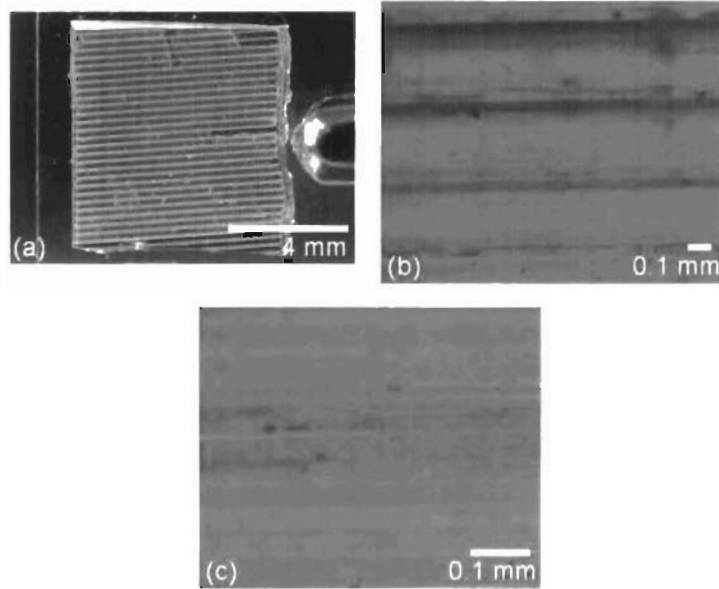


Figura 50: (a)PDMS con patrón lineal totalmente hidrofílico. (b)PDMS con partículas depositadas. (c)Acercamiento a los canales, contiene algunas estructuras lineales.

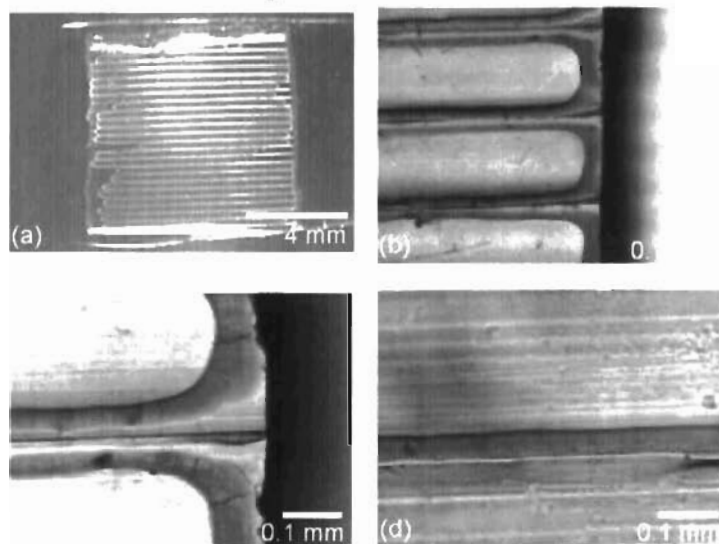


Figura 51: (a)PDMS con patrón lineal hidrofílico estampado con PDMS liso. (b)Primera vista con un microscopio. (c)Acercamiento a un extremo de los canales, hay una clara separación entre ellos. (d)Cristalización dentro de los canales, se observan estructuras lineales.

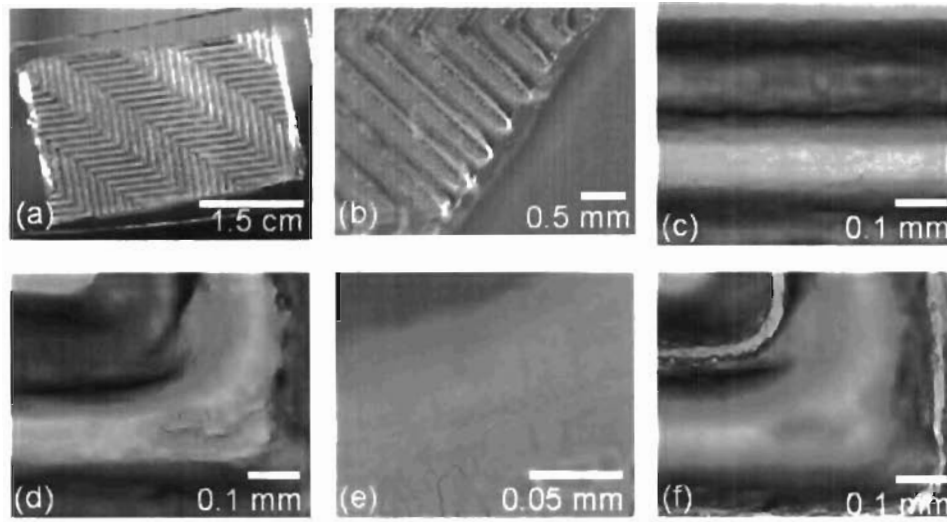


Figura 52: (a)PDMS con rectas en zig-zag con partículas depositadas. (b)Formación de canales con partículas. (c)Partículas permanecen en las orillas de los canales. (d)Cristalización dentro de las estructuras. (e)Agregado de partículas en el cambio de dirección del canal. (f)Ausencia de partículas en las puntas de los canales.

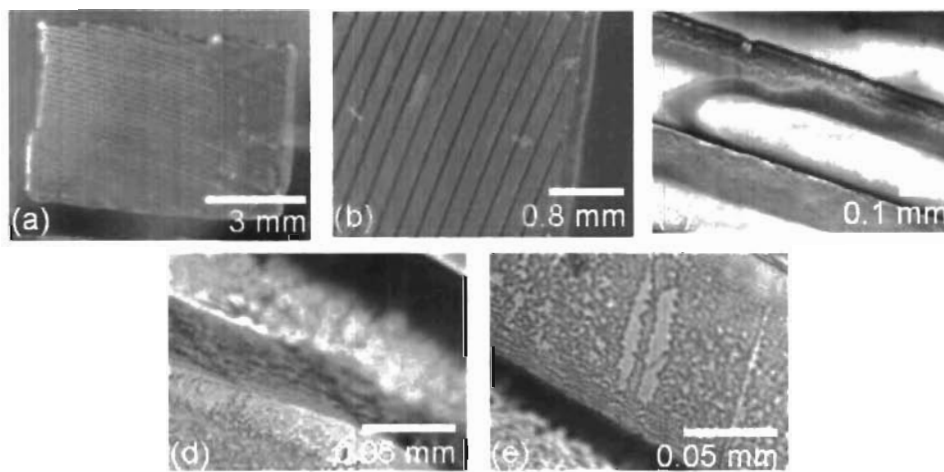


Figura 53: (a)PDMS con circunferencias concéntricas con partículas depositadas. (b)Formación de canales con partículas. (c)Partículas permanecen las orillas de los canales. (d)Contorno de una estructura. (e)Cristalización dentro de las estructuras.

### 6.3.3. Aplicación a la separación de sustancias hidrofóbicas en agua

Otra aplicación que se estudió es el de la capacidad de separar sustancias hidrofóbicas en agua, en general se puede pensar en los hidrocarburos ya que son conocidos como hidrofóbicos, aunque también existen otros materiales con esta propiedad, en este caso particular se trabajó con aceite. Se investigaron los efectos inducidos por los contrastes hidrofóbicos/hidrofílicos en este tipo de mezclas. Se pensó que las sustancias hidrofóbicas pueden tener el efecto contrario que el agua, esto es tener una sustancia hidrofóbica en las regiones hidrofóbicas.

Para separar el aceite de un medio acuoso como el agua se crearon regiones hidrofóbicas/hidrofílicas de tal manera que permitan el flujo del agua por un canal que se hace angosto. La sustancia hidrofóbica, en este caso aceite, moja todo el elastómero. Se observa con claridad que el agua permanece en la región hidrofílica y el aceite empieza a migrar hacia la orillas de esta región penetrando a la parte hidrofóbica.

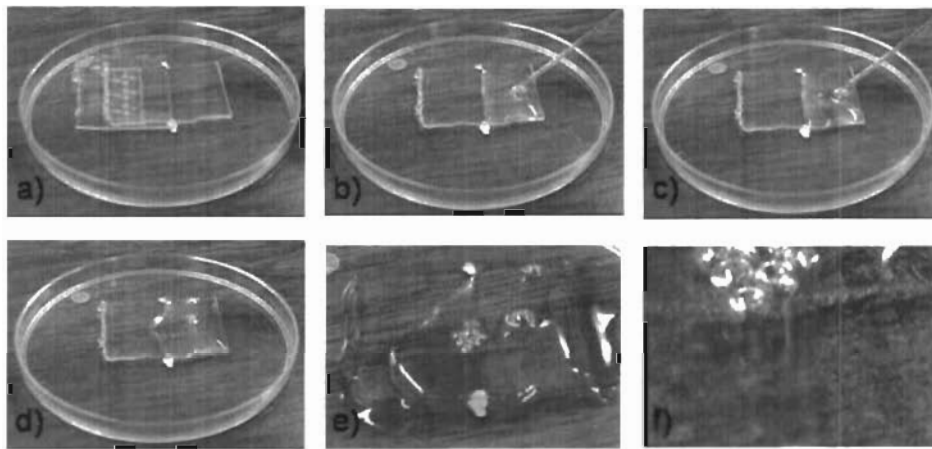


Figura 54: (a)Estampado de los PDMS. (b)Medio PDMS mojado con agua. (c)Deposición de aceite. (d)Migración del aceite. (e)Exceso de aceite. (f)Interfase aceite-agua.

Se comenzó con una prueba sencilla donde se estampa un PDMS hidrofílico a la mitad con uno hidrofóbico (Fig. 54 (a) y (b)). Luego se procede con la deposición de la mezcla de aceite y agua (Fig. 54 (c)) y se observa que éste fluye hacia una orilla, el cual corresponde con la región hidrofóbica (Fig. 54 (d)). Se procede con la deposición del aceite y éste migra a las orillas una parte saliéndose de la superficie del PDMS y otra parte migrando a la región hidrofóbica sobre la superficie (Fig. 54 (e)). La interfase creada entre el aceite y el agua es totalmente recto, el agua no es influenciada por la presencia del aceite y permanece en la región hidrofílica (Video 5-9, CD anexo y Fig. 54 (f)).

Se siguió con el uso de un PDMS con canales en forma de línea con un grosor aproximado de 3.5 mm (Fig. 55 (a)) como estampa para crear regiones hidrofóbicas con esa forma. Conforme se moja la superficie se crean los canales hidrofóbicos con ausencia de agua y el aceite migra a estas regiones llenando los canales, aunque a veces no se forman completamente (Fig. 55 (b)). Esto puede ser afectado por la manera en que se moja la superficie del elastómero.

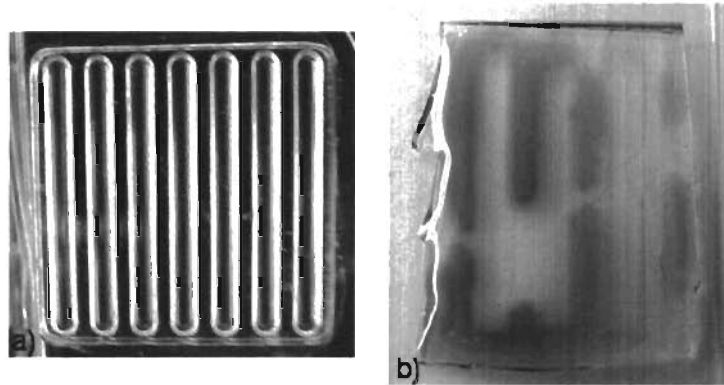


Figura 55: (a)PDMS con patrón lineal. (b)PDMS mojado con agua y aceite, ambas sustancias son separadas.

Así como en las pruebas de mojado de PDMS par obtener gotas con formas arbitrarias, se realizó una prueba para forma círculos de aceite dentro de un medio acuoso. Se usó un PDMS con agujeros con bordes alrededor de ellos para realizar el estampado (Fig. 56 (a)). Al ir depositando agua se forman algunos círculos con ausencia de agua (Fig. 56 (b)) y al depositar el aceite éste empieza a migrar a esas regiones (Fig. 56 (c)). Conforme se fue depositando el aceite se deshizo un círculo de aceite (Fig. 56 (d)), esto nos dice que estas regiones son inestables y el aceite puede migrar fácilmente a otras regiones. Las figuras de aceite reproducen bien el patrón (Video 5-10, CD anexo y Fig. 56 (e)), pero debido a su viscosidad es más difícil obtener figuras arbitrarias de aceite.

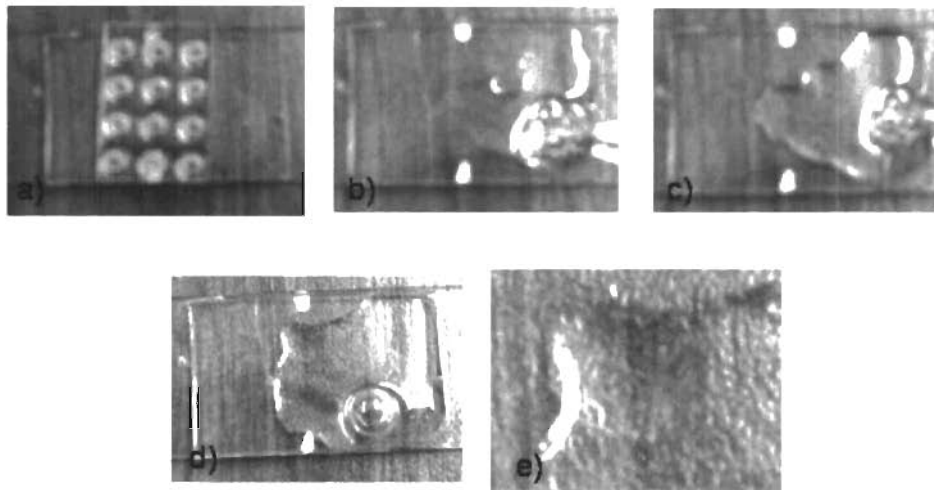


Figura 56: (a)Estampado de los PDMS. (b)Mojado del PDMS con agua y aceite. (c)Formación de un círculo de aceite. (d)Formación de dos círculos de aceite. (e)Interfase aceite-agua.

## 7. Conclusiones y Perspectivas

### 7.1. Conclusiones

Se ha propuesto y validado un método original de litografía suave que permite crear patrones hidrofóbicos en una superficie hidrofílica por estampado directo de regiones hidrofóbicas.

El método se basa en la posibilidad de utilizar el polidimetilsiloxano simultáneamente como sustrato y estampa. SE ha mostrado que este material, inicialmente hidrofóbico, puede hacerse hidrofílico mediante la descarga de la corona de una bobina de tesla. Más aún, al poner la superficie hidrofílica del PDMS en contacto físico con otro elastómero hidrofóbico, la hidrofobicidad del segundo es transferido al primero, como lo mostraron las mediciones del ángulo de contacto.

Los experimentos realizados ha permitido en una primera parte constatar que el método propuesto permite obtener interfases entre las regiones hidrofílicas e hidrofóbicas claramente definidos y ampliamente capaces de limitar el mojado de la superficie. En una segunda parte se ha mostrado que este interfase puede tener formas arbitrarias y no necesariamente rectilínea.

Sobre esta base se ha mostrado que utilizando técnicas de litografía suave para generar estampas de PDMS con formas, patrones y dimensiones variados, es posible transferir formas y redes ó arreglos de formas hidrofóbicas al sustrato. Esto ha permitido crecer gotas de agua de forma y dimensiones variables, así como controlar el mojado del sustrato obteniendo regiones hidrofóbicas que el agua no moja.

Finalmente se han considerado dos problemas para aplicación del método. La primera aplicación consistió en el estampado de patrones hidrofóbicos para inducir la microestructuración de partículas coloidales.

Los experimentos realizados muestran que al dejar secar la suspensión coloidal, las partículas migran y secan únicamente en las regiones hidrofílicas. Esto muestra que el método propuesto permite inducir procesos de autoensamblado dirigido. Así mismo, se han realizado microestructuraciones con formas y tamaños variados, mostrando así el carácter general del método. Como segunda aplicación se ha considerado aprovechar la posibilidad de disponer de superficies con regiones hidrofóbicas e hidrofílicas bien definidos para tratar de separar o inducir la nucleación de sustancias hidrofóbicas dispersas en agua ó el inverso, separar o nuclear residuos de agua en un medio líquido hidrofóbico. Los resultados obtenidos han mostrado que en ambos casos la existencia de regiones hidrofílicas o hidrofóbicas en la superficie del sustrato inducen la nucleación y separación (ó concentración) de especie minoritaria, esto es, residuos de aceite en agua ó inversamente, residuos de agua en aceite. De manera similar al caso de la microestructuración de partículas coloidales, patrones de diferentes formas y tamaños han sido utilizados para estampar regiones hidrofóbicas.

## 7.2. Perspectivas

Existen algunas extensiones y mejoras que puedan ser implementadas con el fin de mejorar el método o bien de brindarle mejor flexibilidad para su uso y aplicación.

- Estudio más detallado de la pérdida de hidrofobicidad del PDMS a tiempos cortos.
- Implementación de otros métodos para realizar la oxidación.
- Para generar patrones más pequeñas nos parece necesario tener un control más fino y preciso del proceso de estampado.

En cuanto al uso y aplicación del método, hay algunas aplicaciones inmediatas que se desprenden del presente estudio. Sobresale el estudio y formación de micro estructuras de cristales coloidales bien estructurados. Así mismo la microestructuración por auto ensamblado dirigido de otros materiales o nanopartículas dispersas en un medio líquido.

Otro problema de gran interés en el cual el método puede tener impacto es en el de la microestructuración de sistemas orgánicos y moleculares. Como ejemplo, la microestructuración de células y el estudio de los efectos del confinamiento en las funciones celulares. Así mismo la microestructuración de ADN y proteínas es actualmente un problema de gran relevancia para el desarrollo de numerosos sensores biológicos y pruebas inmunológicos.

## Referencias

- [1] THE ART OF NANOFABRICATION ; GEORGE M. WHITESIDES AND J. CHRISTOPHER LOVE; SCIENTIFIC AMERICAN, SEPTEMBER 2001, 39-47
- [2] SELF-ORGANIZATION OF COLLOIDAL NANOPARTICLES; JOYDEEP DUTTA AND HEINRICH HOFMANN; ENCYCLOPEDIA OF NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY, VOLUME X, PP. 1-23
- [3] GUIDED MOLECULAR SELF-ASSEMBLY; A REVIEW OF RECENT EFFORTS; JIYUN C HUIE; SMART MATER. STRUCT. 12 (2003) 264-271
- [4] SOFT LITOGRAPHY; YOUNG XIA AND GEORGE M. WHITESIDES; ANGEW. CHEM. INT. ED. 1998, 37, 550-575
- [5] NEW APPROACHES TO NANOFABRICATION: MOLDING, PRINTING, AND OTHER TECHNIQUES; BYRON D. GATES, QIAOBING XU, MICHAEL STEWART, DECLAN RYAN, C. GRANT WILLSON, AND GEORGE M. WHITESIDES; CHEM. REV. 2005, 105. 1171-1196
- [6] UNCONVENTIONAL NANOFABRICATION; BYRON D. GATES, QIAOBING XU, J. CHRISTOPHER LOVE, DANIEL B. WOLFE, AND GEORGE M. WHITESIDES; ANNU. REV. MATER. RES. 2003,34, 339 - 372
- [7] RAPID PROTOTYPING OF MICROFLUIDIC SYSTEMS IN POLY(DIMETHYLSILOXANE); DAVID C. DUFFY, J. COOPER McDONALD, OLIVIER J. A. SCHUELLER, AND GEORGE M. WHITESIDES; ANAL. CHEM., 70 (23), 4974 -4984, 1998
- [8] TWO- AND THREE-DIMENSIONAL CRYSTALLIZATION OF POLYMERIC MICROSPHERES BY MICRO-MOLDING IN CAPILLARIES; ENOCH KIM, YOUNAM XIA, GEORGE M. WHITESIDES; ADVANCED MATERIALES, 8, No. 6, 1996
- [9] PATTERNING PROTEINS AND CELLS USING SOFT LITOGRAPHY; RAVI S. KANE, SHUICHI TAKAYAMA, EMANUELE OSTUNI, DONALD E. INGBER, GEORGE M. WHITESIDES; BIOMATERIALS 20 (1999) 2363- 2376
- [10] MICROFLUIDIC DEVICES FABRICATED IN POLY(DIMETHYLSILOXANE) FOR BIOLOGICAL STUDIES: SAMUEL K. SIA, GEORGE M. WHITESIDES
- [11] SELECTIVE MOLECULAR ASSEMBLY PATTERNING- A NEW APPROACH TO MICRO- AND NANO-CHEMICAL PATTERNING OF SURFACES FOR BIOLOGICAL APPLICATIONS; R. MICHEL, J. W. LUSSI<sup>1</sup>, G. CSUCS, A. GOESSL, I. REVIKINE, J. A. HUBBELL, G. DANUSER<sup>3</sup>, M. TEXTOR, N. D. SPENCER
- [12] DESIGNING BIOSENSOR SURFACES AND INTERFACES BASED ON MOLECULAR ASSEMBLY TECHNIQUES; M. TEXTOR, S.M. DE PAULI, J. VÖRÖS, I. REVIKINE<sup>1</sup>, N.P. HUANG<sup>1</sup>, R. MICHEL<sup>1</sup>, S. TOSATTI<sup>1</sup>, J. LUSSI, N.D. SPENCER, J.A. HUBBELL



- [13] RE-CONFIGURABLE FLUID CIRCUITS BY PDMS ELASTOMER MICROMACHINING; DENIZ ARMANI, CHANG LIU, NARAYAN ALURU
- [14] 3D/MULTI-LAYERD PDMS MICROFLUIDIC SYSTEMAS; PONTUS LINDERHOLM, PETER ASBERG; PROJECT REPORT;
- [15] MICRO PATTERNINF OF CELL AND PROTEIN NON-ADHESIVE PLASMA POLYMERISED COATINGS FOR BIOCHIP APPLICATIONS; S. BOUAIDAT, C. BERENDSEN, P. THOMSEN, S. GULDAGAR PTERSEN, A. WOLFFIB AND J. JONSMANN; LAB CHIP, 2004, 4, 632-637
- [16] FABRICATION OF MICROSTAMPS AND PATTERNED CELL NETWORK; NAKSEON SEONG, JAMES JUNGHO PAK, JU HEE CHOI, DONG JUNE AHN; J. OF THE KOREAN PHYS. SOC., VOL. 40, No. 4, APRIL 2002
- [17] RECONFIGURABLE HYDROPHOBIC/HYDROPHILIC SURFACES IN MICROELECTROMECHANICAL SYSTEMS (MEMS); JOANNE DEVAL, TEODORO A UMALI, ESTHER H LAN, BRUCE DUNN Y CHIN-MING HO; J. MICROMECH. MICROENG. 14 (2004 91-95)
- [18] MANIPULATION OF DROPLETS BY DYNAMICALLY CONTROLLED WETTING GRADIENTS; RYO YAMADA, AND HIROKAZU TADA; LANGMUIR 2005, 21, 4254-4256
- [19] POLYMER SURFACE MODIFICATION USING MICROWAVE-OVEN-GENERATED PLASMA; BRENT. T. Y OLIVER STEINBOCK; LANGMUIR (2003), 19; P. 8117-8118
- [20] MICROMOLDED PDMS PLANAR ELECTRODE ALLOWS PATCH CLAMP ELECTRICAL RECORDINGS FROM CELLS; KATHRYN G. KLEMIC, JAMES F. KLEMIC, MARK A. REED, FRED J. SIGWORTH; BIOSENSORS AND BIOELECTRONICS 17 (2002) 597-604
- [21] SURFACE MODIFICATION OF POLY(DIMETHYLSILOXANE) MICROCHIP BY USING CETYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE (CTAB); HYUNJU CHOI, KYUNG-BOK LEE, KUK RO YOON, INSUNG S. CHOI, SEONG IHI WOO, KYUNGSEONG CHOI, SANG CHUN LEE Y YONGSEONG KIM; BULL. KOREAN CHEM. SOC. 2004, VOL. 25, No. 4
- [22] <http://www.plastico.com/pragma/documenta/plastico/secciones/TP/ES/MAIN/IN/K04/doc3219732197>
- [23] [HTTP://WWW.RAMEHART.COM/GONIOMETERS/CONTACTANGLE.HTM](http://www.ramehart.com/goniometers/contactangle.htm)
- [24] SYNTHESIS OF SILICONE MAGNETIC FLUIDS FOR USE IN EYE SURGERY; TESIS PARA TÍTULO DE DOCTORADO; METHA RUTNAKORNPITUK; FACULTY OF THE VIRGINIA POLYTECHNIC INSTITUTE, STATE UNIVERSITY OF VIRGINIA; 2002
- [25] [HTTP://WWW.PSLC.WS/SPANISH/SILICONE.HTM](http://www.pslc.ws/spanish/silicone.htm)
- [26] [HTTP://MRSEC.WISC.EDU/EDETC/PDMS/INDEX.HTML](http://mrsec.wisc.edu/edetc/pdms/index.html)

- [27] H. F. MARK, N. M. BIKALES, C. G. OVERBERGER, G. MENGES Y J. I. KROSCWITZ (EDS.); IN ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING; v. 15; WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION; NEW YORK (1990); p. 204-308
- [28] [HTTP://COST.GEORGIASOUTHERN.EDU/CHEMISTRY/GENERAL/MOLECULE/POLAR.HTM](http://cost.georgiasouthern.edu/chemistry/general/molecule/polar.htm)
- [29] [HTTP://WWW.BIOLOGY.ARIZONA.EDU/BIOCHEMISTRY/TUTORIALS/CHEMISTRY/PAGE3.HTML](http://www.biology.arizona.edu/biochemistry/tutorials/chemistry/page3.html)
- [30] CHEMISTRY; STEVEN S. ZUMDAHL Y SUSAN A. ZUMDAHL; HOUGHTON MIFFLIN, 5<sup>a</sup> ED., 2000, PP. 522-523
- [31] EFIMENKO, K., WALLACE, W. E., GENZER, J., J. COLLOID INTERFACE. SCI. 2002, 254, 306-315
- [32] FRITZ, J. L., OWEN, M. J., J. ADHESION 1995, 54, 33-45
- [33] LAI, J. Y., LIN, Y. Y., DENQ, Y. L., SHYU, S. S., CHEN, J. K., J. ADHESION SCI. TECHNOL. 1996, 70, 231-242
- [34] HILLBORG, H., GEDDE, U. W., POLYMER SCI. 1998, 39, 1991-1998
- [35] TOTH, A., BERTOTI, I., BLAZIO, M., BANHEGYI, G., BOGNAR, A., SZAPLONCZAY, P., J. APPL. POLYM. SCI. 1994, 52, 1293-1307
- [36] RO, K. W., LIM, K., KIRN, H., HAHN, J. H., ELECTROPHORESIS 2002, 23, 1129-1137
- [37] SURFACE MODIFICATION OF POLY(DIMETHYLSILOXANE) MICROCHANNELS; HONEST MAKAMBA, JIN HO KIM, KWANSEOP LIM, NOKYOUNG PARK, JONG HOO HARN; ELECTROPHORESIS 2003, 24, 3607-3619
- [38] [HTTP://WWW.CHARLES.A.HOBSON.BTINTERNET.CO.UK/](http://www.charles.a.hobson.btinternet.co.uk/)
- [39] SOFT LITHOGRAPHY FOR DUMMIES; MAGNUS KROGH; IFM 2003
- [40] SYLGARD 184 SILICONE ELASTOMER; BASE AND CURING AGENT, INFORMATION ABOUT HIGH TECHNOLOGY SILICONE MATERIALS, DOW CORNING
- [41] MICROFLUIDIC ETCHING DRIVEN BY CAPILLARY FORCES FOR RAPID PHOTOTYPING OF GOLD STRUCTURES; R. W. STARK, M. SAKAI STALDER, A. STEIMER; MICROELCTR. ENG. 2003, 67-68, PP. 229-236
- [42] POLYMER-ON-POLYMER STAMPING: UNIVERSAL APPROACHES TO CHEMICALLY PATTERNED SURFACES; XUEPING JIANG, HAIPENG ZHENG, SHOSHANA GOURDIN, AND PAULA T. HAMMOND; LANGMUIR 2002, 18, 2607-2615
- [43] [HTTP://WWW.RESEARCH.IBM.COM/JOURNAL/RD/455/MICHEL.HTML](http://www.research.ibm.com/journal/rd/455/michel.html)

100





EX LIBRIS



SISTEMA DE  
BIBLIOTECAS  
U.A.S.L.P.

No. DE REG.

FHMT 924