



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“Síntesis de un material compuesto a partir de  
polímeros con memoria de forma a base de alcohol  
polivinílico y nanoestructuras 0D y 1D de Ag”

## T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIA DE MATERIALES

PRESENTA:

**M. en C. José Encarnación Moreno Marcelino**

COMITÉ DE TUTORES:

**Dr. Gustavo López Téllez**  
**Dr. Alfredo Rafael Vilchis Néstor**  
**Dra. Edith Erielia Gutiérrez Segura**



TOLUCA, MÉXICO

ENERO 2024

# ACRÓNIMOS

<b>SMP</b>	Polímero con memoria de forma (Shape memory polymer)
<b>SMH</b>	Material híbrido con memoria de forma (Shape memory hybrid)
<b>PVA</b>	Alcohol polivinílico (Polyvinyl alcohol)
<b>SME</b>	Efecto de memoria de forma (Shape memory effect)
<b>SMA</b>	Aleación con memoria de forma (Shape memory alloy)
<b>SMC</b>	Material compuesto con SME (Shape memory composite)
<b>T<sub>s</sub></b>	Temperatura de transición en SME
<b>T<sub>d</sub></b>	Temperatura de deformación
<b>T<sub>g</sub></b>	Temperatura de transición vítrea
<b>T<sub>m</sub></b>	Temperatura de fusión
<b>PVP</b>	Polivinilpirrolidona
<b>PVAc</b>	Acetato de polivinilo (Polyvinyl acetate)
<b>SPR</b>	Resonancia de plasmón superficial (Surface plasmon resonance)
<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido (Scanning electron microscope)
<b>EDS</b>	Espectroscopia de energía dispersa (Energy dispersive spectroscopy)
<b>TEM</b>	Microscopía electrónica de transmisión (Transmission electron microscopy)
<b>XPS</b>	Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (X-ray photoelectron spectroscopy)
<b>DSC</b>	Calorimetría diferencial de barrido (Differential scanning calorimetry)
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico (Thermal gravimetric analysis)
<b>FTIR</b>	Espectroscopia de Infrarrojo (Fourier transform infrared spectroscopy)
<b>SAED</b>	Difracción de electrones de un área seleccionada (Selected area electron diffraction)
<b>PVP10K</b>	PVP Mw=10,000 g/mol
<b>PVP360K</b>	PVP Mw=360,000 g/mol
<b>PVP1.3M</b>	PVP Mw=1,300,000 g/mol
<b>AgNO<sub>3</sub></b>	Nitrato de plata
<b>CuCl<sub>2</sub></b>	Cloruro de cobre (II)
<b>NaOH</b>	Hidróxido de sodio
<b>%R</b>	Porcentaje de recuperación en SME
<b>%W</b>	Porcentaje de hinchamiento en pruebas SME con vapor de agua
<b>%L</b>	Deformación longitudinal en pruebas SME con vapor de agua
<b>X<sub>c</sub></b>	Índice de cristalinidad
<b>AgQ</b>	Nanoestructuras 0D Ag, síntesis química
<b>AgV</b>	Nanoestructuras 0D Ag, síntesis "verde"
<b>PVA-Ag<sub>Q</sub></b>	SMH: PVA con nanoestructuras 0D AgQ
<b>PVA-Ag<sub>V</sub></b>	SMH: PVA con nanoestructuras 0D AgV
<b>NW-A</b>	Nanowires obtenidos con PVP1.3M a 400 rpm
<b>NW-B</b>	Nanowires obtenidos con PVP360K a 250 rpm
<b>PVASMH-A</b>	SMH: PVA con nanoestructuras 1D NW-A
<b>PVASMH-B</b>	SMH: PVA con nanoestructuras 1D NW-B
<b>Δw</b>	Amplitud del intervalo de transición T <sub>g</sub>
<b>ΔC<sub>p</sub></b>	Capacidad de calor en el intervalo de transición T <sub>g</sub>

# CONTENIDO

	<b>Página</b>
<b>Acrónimos</b> .....	ii
<b>Resumen</b> .....	x
<b>Abstract</b> .....	xi
<b>INTRODUCCION</b> .....	1
<b>1. ANTECEDENTES</b> .....	3
1.1 Polímeros con memoria de forma .....	4
1.1.1 Características estructurales que permiten SME en polímeros .....	5
1.1.2 SMP Termo-responsivos .....	9
1.1.3 SMP Químio-responsivos .....	10
1.1.4 Aplicaciones de SMP .....	11
1.2 Alcohol polivinílico .....	12
1.2.1 Aplicaciones del alcohol polivinílico .....	14
1.3 Nanoestructuras .....	15
1.3.1 Métodos de obtención de nanoestructuras .....	17
1.3.2 Nanoestructuras de Ag .....	18
1.4 Técnicas de caracterización .....	21
1.4.1 Espectroscopia Uv-Visible .....	21
1.4.2 Espectroscopia de Infrarrojo .....	23
1.4.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X .....	25
1.4.4 Microscopia Electrónica .....	26
1.4.4.1 SEM/EDS .....	28

	<b>Página</b>
1.4.4.2 TEM. ....	29
1.4.5 Análisis térmicos DSC y TGA. ....	30
<b>2. HIPÓTESIS Y OBJETIVO. ....</b>	<b>31</b>
2.1 Hipótesis. ....	32
2.2 Objetivo general. ....	32
2.3 Objetivos específicos. ....	32
<b>3. DISEÑO EXPERIMENTAL. ....</b>	<b>34</b>
3.1 Reactivos. ....	36
3.2 Síntesis de nanoestructuras de Ag 0D. ....	36
3.3 Síntesis de nanoestructuras de Ag 1D. ....	37
3.4 Síntesis de los materiales SMH. ....	38
3.5 Evaluación del SME con temperatura. ....	39
3.6 Evaluación del SME a partir del contacto con disolventes. ....	41
3.7 Caracterización de las morfologías 1D y SMH obtenidas. ....	42
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. ....</b>	<b>43</b>
4.1 Caracterización de las nanoestructuras 0D y su respectivo SMH: PVA-AgQ y PVA-AgV. ....	44
4.2 Caracterización de las nanoestructuras 1D. ....	46
4.3 Caracterización estructural de SMH obtenidas PVA/Ag nanoalambres. .	53
4.4 Caracterización SME de muestras SMH PVA/Ag. ....	72
4.4.1 Respuesta termo-responsiva de PVA/Ag 1D. ....	72
4.4.2 Respuesta quimio-responsiva de PVA/Ag 0D y 1D. ....	76

	<b>Página</b>
<b>5. CONCLUSIONES.</b> .....	79
<b>6. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.</b> .....	83
<b>7. ANEXO.</b> .....	95
7.1 Shape memory hybrid based on polyvinyl alcohol and 0D silver nanoparticles. ....	96

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Etapa de programación en SMP. ....	6
<b>Figura 2</b>	Estructura de sólidos cristalinos y de la matriz polimérica. ....	7
<b>Figura 3</b>	Ciclo de memoria de forma. ....	8
<b>Figura 4</b>	Comportamiento gráfico de SMP: % Recuperación vs tiempo. ....	9
<b>Figura 5</b>	PVA: a) hidrolizado, b) parcialmente hidrolizado. ....	12
<b>Figura 6</b>	Esquema de las distintas zonas presentes en el PVA. ....	13
<b>Figura 7</b>	Clasificación de las nanoestructuras de acuerdo a su dimensionalidad: a) 0D, b) 1D y c) 2D. ....	16
<b>Figura 8</b>	SPR en función del tamaño, forma y material. ....	19
<b>Figura 9</b>	Representación del dipolo inducido derivado de SPR en: a) esferas, b) esferas huecas y c) nanobarras. ....	20
<b>Figura 10</b>	Tipo de vibraciones moleculares, + representa movimiento desde el plano, - representa el movimiento hacia el plano. ....	24
<b>Figura 11</b>	Diagrama de flujo. ....	35
<b>Figura 12</b>	Descripción gráfica del método de obtención de nanoestructuras 1D. ....	38
<b>Figura 13</b>	Esquema del método de obtención de SMH. ....	39

	<b>Página</b>
<b>Figura 14</b> Dimensiones en mm de las muestras evaluadas y formas programadas de las muestras SMH: a) enrollada y b) doblada. . . .	40
<b>Figura 15</b> Dispositivo empleado en la evaluación del SME a partir de contacto con disolventes. . . . .	41
<b>Figura 16</b> Espectros Uv/Vis de las muestras: a) NW-A y b) NW-B. . . . .	48
<b>Figura 17</b> Análisis por SEM y TEM de muestras obtenidas NW-A (a y c) y NW-B (b y d), respectivamente. . . . .	49
<b>Figura 18</b> Patrones SAED y distribución de tamaños: a) NW-A y b) NW-B. .	51
<b>Figura 19</b> Espectros XPS de nanowires obtenidos. . . . .	52
<b>Figura 20</b> Espectro IR del PVA. . . . .	54
<b>Figura 21</b> Espectros IR de SMH: PVASMH-A a) 3600-1660 cm <sup>-1</sup> , c) 1500-900 cm <sup>-1</sup> ; PVASMH-B b) 3600-1660 cm <sup>-1</sup> , d) 1500-900 cm <sup>-1</sup> ; e) PVA/PVP/nanoalambre . . . . .	56
<b>Figura 22</b> Espectros XPS y su deconvolución de PVASMH-A. . . . .	57
<b>Figura 23</b> Espectros XPS y su deconvolución de PVASMH-B. . . . .	59
<b>Figura 24</b> Termogramas DSC: a) PVASMH-A, b) PVASMH-B. . . . .	60
<b>Figura 25</b> Termogramas TGA: a) PVASMH-A, b) PVASMH-B. . . . .	64
<b>Figura 26</b> Imágenes de SEM de muestras SMH con 10 mL de nanoalambres.	65
<b>Figura 27</b> Esquema de las probables interacciones de las muestras SMH. . . .	66
<b>Figura 28</b> Análisis de $\Delta C_p$ y $\Delta w$ : a) PVA, b) PVASMH-A y c) PVASMH-B. . .	68
<b>Figura 29</b> Tiempo de recuperación de muestras SMH con nanoalambres en función de la temperatura. . . . .	73
<b>Figura 30</b> Muestras SMH termo-responsivas. % de recuperación vs tiempo de recuperación: a) PVASMH-A, b) PVASMH-B. . . . .	74
<b>Figura 31</b> Respuesta quimio-responsiva de las muestras SMH 0D y 1D. . . . .	78

## ÍNDICE DE TABLAS

Página

<b>Tabla 1</b>	Espectro visible y su color. ....	22
<b>Tabla 2</b>	$\Delta H$ , % $X_c$ , % peso perdido (400 °C), $T_g$ y $T_m$ de las muestras SMH	62
<b>Tabla 3</b>	% W, % L, mL gastados, % $X_c$ . ....	77

---

## RESUMEN

En este trabajo de investigación se estudió el efecto de incorporar nanoestructuras de Ag con morfologías 0D y 1D con distintos tamaños al PVA, esto con el fin de obtener materiales con memoria de forma. Además, los estímulos externos evaluados fueron temperatura y contacto con disolventes. La elección del PVA fue debido a sus características de biocompatibilidad y biodegradabilidad, puntos importantes hoy en día para la sustentabilidad de los recursos, además de otras ventajas como baja densidad, bajo costo y fácil procesamiento, permiten una mayor versatilidad en áreas de aplicación. Se obtuvieron nanoestructuras 0D de plata utilizando dos métodos con la finalidad de obtener diferentes tamaños. Mientras que para obtener nanoestructuras 1D se utilizó la síntesis por poliol variando algunos parámetros y características del PVP, para obtener diferentes tamaños. Las nanoestructuras se agregaron en diferentes cantidades en mL en el PVA, para obtener muestras en forma de películas. Se caracterizaron tanto las nanoestructuras como las muestras obtenidas con PVA, con el fin de tener conocimiento acerca del ambiente químico presente y asociarlo a las diferentes respuestas de memoria de forma, según el estímulo externo aplicado. Todos los materiales preparados presentaron propiedades de memoria de forma, pero de acuerdo al tipo y cantidad de nanoestructuras incorporadas, el tiempo de respuesta presentó diferentes comportamientos. Los mejores materiales con memoria de forma fueron aquellos en los que se incorporaron nanoestructuras 1D, ya que se mejoró hasta en un 350 % la rapidez de respuesta con respecto al PVA puro, lo anterior aplicando temperatura como estímulo externo. Por su parte, al aplicar disolventes como estímulo externo, sólo se obtuvo respuesta con el vapor de agua en todas las muestras, recuperando el 100 % de su forma permanente antes de los 600 s.



---

## ABSTRACT

In this research, the effect of Ag nanostructures on PVA with different morphologies and sizes were studied to get materials with shape memory effect. The stimulus evaluated were temperature and contact with solvents. PVA is an inexpensive polymer, biocompatible, and biodegradable, important issues for today sustainability needs, other useful characteristics include: easy processing which allows greater versatility in different applications. Silver 0D and 1D nanostructures were synthesized with chemical and “green” methods to obtain nanostructures with different sizes and morphologies. Whereas, silver nanostructures 1D were obtained with polyol synthesis, using PVP with varied molecular weights, and stirring rate to obtain different sizes. To prepare the film samples, different amounts of nanostructures were added to PVA. The samples were characterized with different techniques to get insight about the chemical environment, and its relation with shape memory properties accord to the external applied stimulus. All the samples exhibit shape memory response, but depending on the amount nanostructures incorporated, the response time presented different behavior. The best shape memory materials were those in which 1D nanostructures were incorporated, since response time was improved by up 350 % with respect to pure PVA when applied a temperature as an external stimulus. When using solvents as external stimulus, all samples only responded to water vapor, recovering 100 % of its permanent form before 600 s.

---

# INTRODUCCIÓN

Hoy en día, la necesidad de nuevos materiales ha favorecido la investigación y desarrollo de los mismos. Principalmente, aquellos materiales llamados inteligentes han tenido una mayor presencia en la literatura en los últimos años. Los materiales inteligentes se definen como aquellos que responden bajo un estímulo externo. Los polímeros que responden bajo estímulos externos presentan un área potencial de desarrollo ya que, debido a sus características de fácil procesamiento, baja densidad, bajo costo; aunado a características que hoy en días están siendo clave para la sustentabilidad de recursos como lo son biocompatibilidad y biodegradabilidad, permiten una mayor versatilidad de aplicación en comparación con los materiales metálicos y cerámicos. Así mismo, el incorporar nanoestructuras como fase dispersa en el polímero en estudio para formar materiales compuestos, permite obtener materiales híbridos compuestos que permitan su uso en aplicaciones donde la conductividad térmica, eléctrica, propiedades magnéticas o mecánicas, entre otros; sean fundamentales para su aplicación. Aunado a lo anterior, el hecho de que el material compuesto pueda responder bajo diferentes estímulos externos tales como calor, corriente eléctrica, pH, disolventes, presión, radiación aumenta su interés científico.

Dentro de la clasificación de los materiales inteligentes, los polímeros con memoria de forma (SMP) son los más versátiles en su aplicación, ya que como se mencionó anteriormente presentan características que son buscadas hoy en día. Estos se definen como polímeros que una vez ya procesados pueden “programarse” en una forma temporal y permanecer en esta forma indefinidamente, hasta que bajo un estímulo externo recupere su forma original o permanente. Los materiales híbridos con memoria de forma (SMH) son aquellos materiales compuestos cuyos

---

constituyentes interactúan principalmente por interacciones físicas y que presenta el efecto de memoria de forma.

En el presente trabajo de investigación, se empleó el alcohol polivinílico (PVA) como matriz polimérica y se incorporaron nanoestructuras de Ag para obtener un material SMH. A fin de analizar el desempeño de memoria de forma, se evaluaron dos formas 0D y 1D, dos tamaños y diferentes concentraciones de las nanoestructuras, bajo dos estímulos externos.

El objetivo del presente trabajo es obtener un material compuesto a partir de PVA y nanoestructuras 0D y 1D de Ag, que presente memoria de forma bajo estímulos de temperatura y contacto con disolventes. Los antecedentes se encontrarán en el Capítulo I, abordando dos grandes temas: efecto de memoria de forma y nanoestructuras. En el Capítulo II, se presentarán los conceptos básicos de las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo de investigación. Por su parte, en el Capítulo III se presentarán el desarrollo experimental llevado a cabo y el Capítulo IV presentará los resultados y discusión de la caracterización de los SMH's obtenidos y su evaluación de la memoria de forma. Finalmente, en el Capítulo V se presentarán las conclusiones que resultaron del análisis de los materiales SMH's obtenidos.



# ANTECEDENTES

# ANTECEDENTES

## 1.1 Polímeros con memoria de forma

Aquellos materiales que responden bajo estímulos externos se les denomina inteligentes, dentro de estos materiales se encuentran los materiales con memoria de forma; los cuales se definen como aquellos materiales que pueden recuperar su forma original o permanente cuando se le aplica un estímulo externo. A esta descripción se le conoce como efecto de memoria de forma (SME, por sus siglas en inglés) y se presenta principalmente en aleaciones (SMA), polímeros (SMP), geles, materiales compuestos (SMC) y materiales híbridos (SMH) [1,2]. En la literatura se menciona que el primer material reconocido con SME fue el Nitinol en 1963, el cual es una aleación de Ni-Ti [2]; mientras que, el primer polímero reportado con SME fue el polinorborno en 1984 [3]. Los SMP presentan diversas ventajas con respecto a SMA, principalmente debido a las características de los polímeros tales como: bajo costo, fácil procesamiento, baja densidad, entre otros [4,5]. Además, pueden presentar características que hoy en la actualidad son de gran importancia para la sustentabilidad de recursos, tales como biodegradabilidad y biocompatibilidad [6]; aunado a características relacionadas con SME como grandes porcentajes de deformación, ajuste en la temperatura de transición, responder bajo diferentes estímulos externos (pH, temperatura, campo eléctrico y magnético, contacto con disolventes), entre otros. [1,2,6]. Sin embargo, también pueden presentar desventajas dependiendo de la aplicación, por ejemplo: baja fuerza de recuperación, largos tiempos de respuesta y relativamente reducidos ciclos de SME [4,7]. Con base al argumento anterior, se ha propuesto obtener SMC para principalmente, aumentar el módulo elástico del material e incrementar la fuerza de recuperación [8,9]. Adicionalmente, se ha propuesto utilizar nanoestructuras como material disperso e incorporarlas a SMP, para hacer uso de las propiedades eléctricas [10-12], térmicas [5,13,14] y antibacteriales [15] para que el material compuesto responda a múltiples

estímulos externos [1,6]. Los SMH, han presentado interés debido a la facilidad de combinar nanoestructuras con una matriz polimérica y obtener las propiedades deseadas. La principal diferencia existente entre SMC y SMH es el tipo de interacción entre los constituyentes [16–18], para SMC la interacción se da a través de interacciones químicas; mientras que, en SMH se basan en interacciones físicas como puentes de hidrógeno y de van der Waals, principalmente. Por lo tanto, si la selección de los constituyentes de SMH es llevado a cabo cuidadosamente, se pueden obtener buenas propiedades de memoria de forma, así como su respuesta a diferentes estímulos externos.

### 1.1.1 Características estructurales que permiten el SME en polímeros

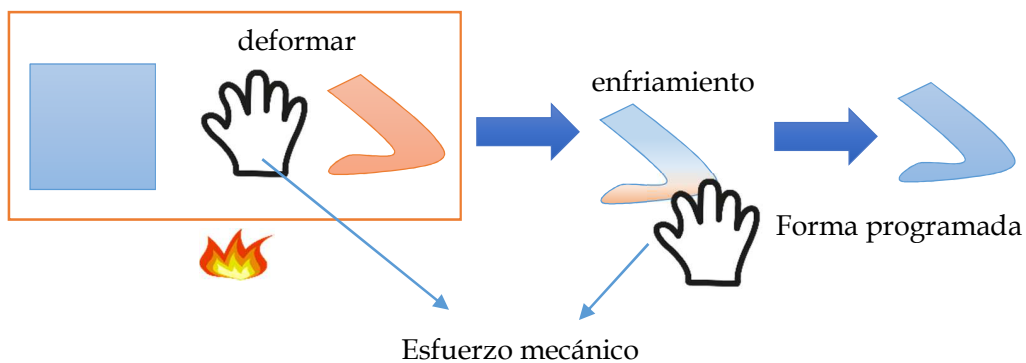
En algunos artículos científicos se menciona que el SME es una propiedad inherente de los polímeros, sin embargo, esto no es del todo cierto, ya que se necesitan algunas características estructurales de la red polimérica que permitan el SME.

Para que SME se pueda presentar en un polímero deben de presentarse dos formas: original o permanente y temporal o “programada”. Por lo tanto, es necesario deformar el polímero para poder obtener la forma programada y aplicar un estímulo externo para recuperar la forma permanente. Generalmente, se emplea una temperatura de deformación ( $T_d$ ), lo que implica aplicar calor y aumentar la temperatura del mismo por encima de una Temperatura de transición ( $T_s$ ). En la mayoría de los casos, la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) o la temperatura de fusión ( $T_m$ ) es seleccionada para emplearse como  $T_d$  ( $T_d=T_g$  o  $T_m$ ). Aunque, en la literatura existe la propuesta de utilizar  $T_d$  con la siguiente relación [4,19]:

$$T_g = T_s + \Delta T \quad (1)$$

Donde  $T_d$  es la temperatura de deformación,  $T_s$  es la temperatura de transición y  $\Delta T$  es arbitrariamente igual a 20 °C.

Por consiguiente, el SMP debe tener una forma programada con el fin de responder al estímulo externo aplicado. La “programación” del SMP consiste en aumentar la temperatura por encima de una  $T_s$  y aplicar un esfuerzo mecánico para la deformación de polímero. Posteriormente, manteniendo la deformación se enfría por debajo de  $T_s$  para obtener la forma programada (**Figura 1.**). Cabe mencionar que la forma programada se mantendrá por tiempo indefinido, hasta que se aplique el estímulo externo. En la etapa de recuperación, nuevamente se aplica el estímulo externo para que el SMP recupere su forma permanente.

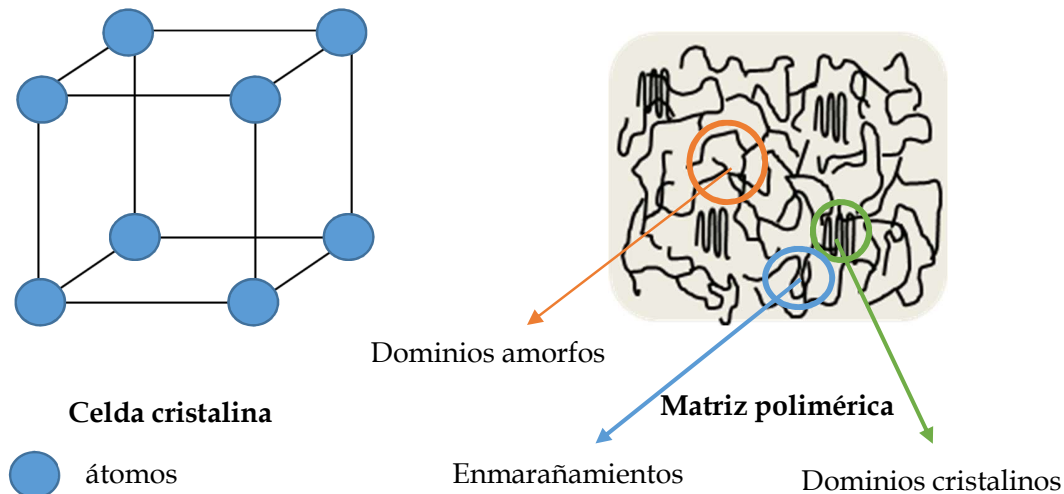


**Figura 1.** Etapa de programación en SMP.

De acuerdo al argumento anterior, la estructura del SMP debe poseer segmentos duros o puntos de red con una alta  $T_s$  que permitan mantener la forma permanente y segmentos suaves o de transición que permitan obtener la forma programada [20,21]. El entrecruzamiento entre cadenas puede ser por interacciones químicas, físicas o enmarañamientos que mantengan la forma permanente y los segmentos de transición pueden referirse a dominios amorfos o cristalinos.

Así, con la forma programada obtenida existe una energía almacenada, que en la etapa de recuperación es la fuerza impulsora que permite recuperar la forma permanente y es de naturaleza entrópica [22,23]. Para que el argumento anterior

tenga mayor claridad, es necesario comparar la organización de los átomos o moléculas tanto de los sólidos cristalinos y la conformación de las cadenas poliméricas (**Figura 2.**).

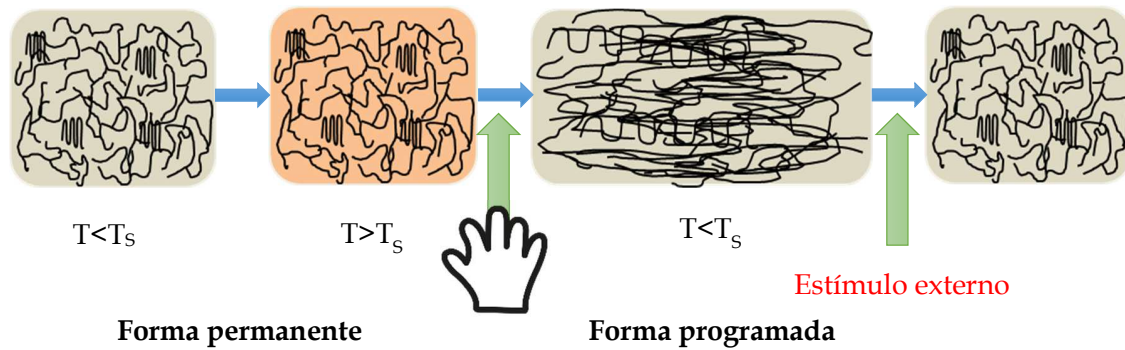


**Figura 2.** Estructura de sólidos cristalinos y de la matriz polimérica.

En los sólidos cristalinos al aplicar un esfuerzo de deformación, los átomos sufren un desplazamiento, con lo cual, pasan de un estado en equilibrio a un estado donde las interacciones intramoleculares (iónico, covalente o metálico) se encuentran en su límite. Debido a lo anterior, se genera una fuerza impulsora restauradora proporcional al esfuerzo de deformación, por lo tanto; las interacciones intramoleculares son el origen de la elasticidad y de su recuperación. En polímeros, debido a la conformación que toma la cadena polimérica presenta un alto grado de aleatoriedad o de entropía en las zonas amorfas, al aplicar un esfuerzo de deformación la entropía se ve reducida; ya que limita o impide el número de conformaciones de la cadena polimérica. Cuando el esfuerzo aplicado es liberado o retirado, las cadenas poliméricas regresan a su conformación original o de mayor entropía [24]. Por consiguiente, la fuerza impulsora de la elasticidad en polímeros es



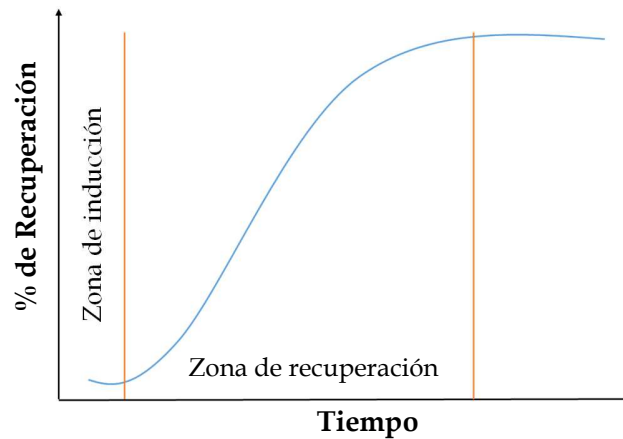
la entropía. De acuerdo a lo mencionado anteriormente, en la etapa de recuperación del SME al aplicar el estímulo externo, las cadenas poliméricas recuperan su estado original de alta entropía perdiendo la forma programada y recuperando su forma permanente (**Figura 3.**).



**Figura 3.** Ciclo de memoria de forma.

Aunque la evaluación del SME depende de las condiciones experimentales [4,5], la descripción de los resultados nos permite comprender los mecanismos que se presentan durante la etapa de recuperación. El comportamiento gráfico de porcentaje de recuperación vs tiempo genera una función sigmoidea (**Figura 4.**), en el cual, se pueden observar 2 zonas: inducción y recuperación [10,25]. La zona de inducción implica que el estímulo externo está siendo aplicado para recuperar la forma permanente y comprende desde el tiempo inicial hasta el tiempo en el que existe una rápida recuperación. En esta etapa, el estímulo externo está activando la movilidad de las cadenas poliméricas de manera gradual hasta que la matriz polimérica alcanza su  $T_s$ , liberando el esfuerzo almacenado durante la programación. Si durante la aplicación del estímulo externo aumenta la temperatura, la zona de inducción está controlada por la transferencia de calor [25]. Por otra parte, si el estímulo externo está relacionado con algún disolvente, la zona

de inducción está controlada por la velocidad con la cual, las moléculas del disolvente se difunden en la matriz polimérica [26].



**Figura 4.** Comportamiento gráfico de SMP: % Recuperación vs tiempo.

Por otra parte, la zona de recuperación está influenciada por características como grado de polimerización, grupo lateral de la cadena polimérica, tipo de interacción intermolecular, presencia y tamaño de dominios cristalinos; si se trata de un material compuesto: naturaleza, morfología, tamaño, dispersión y concentración de la fase dispersa, interacción entre la matriz polimérica y la fase dispersa [27-29], tipo de disolvente, forma de agregación del disolvente (líquido o vapor), afinidad entre la matriz polimérica y el disolvente, tipo de polímero, amplitud de la región de  $T_g$ , entre otras [26,30-33].

### 1.1.2 SMP Termo-responsivos

Como bien se mencionó en los apartados anteriores, existen diferentes estímulos externos que nos permiten activar la movilidad de las cadenas poliméricas para que el SMP recupere su forma permanente. Los SMP termo-responsivos, son aquellos

que responden al estímulo de la temperatura, lo cual implica inducir calor sobre el SMP de manera directa o indirecta través de fenómenos como el efecto Joule en un campo eléctrico, calentamiento inductivo en campo magnético, por absorción de fotones, calentamiento directo, entre otras [8]. Los SMP termo-responsivos han sido los materiales más reportados en la literatura y el mecanismo de respuesta consiste en que una vez programados, son sometidos a calentamiento; por lo que su temperatura aumenta hasta que supera su  $T_S$  activando la movilidad de las cadenas poliméricas y, por consiguiente, el estado conformacional de las cadenas se reestablece ayudando a recuperar la forma permanente del SMP. Las ventajas que presentan los SMP termo-responsivos son: transición simple, el ajuste del valor de transición es sencillo y excelentes propiedades de SME [33].

### 1.1.3 SMP Químico-responsivos

Para determinadas aplicaciones, principalmente para las biomédicas se busca que los SMP respondan al estímulo externo de agua, disolventes o vapores de éstos. Bajo estas condiciones, la matriz polimérica debe poseer puntos de red hidrofóbicos y segmentos de transición hidrofílicos para que el SMP pueda obtener una deseable respuesta al ponerse en contacto con disolventes o con vapores de éstos [6,34]. Al aplicar éste estímulo externo, penetran o absorben moléculas del disolvente en la matriz polimérica e interactúan con las cadenas poliméricas, disminuyendo las interacciones intermoleculares y por lo tanto disminuyendo su valor de  $T_g$ . Además, permiten que la matriz polimérica se vuelva más flexible, incrementando su elongación, mejorando su reprocesamiento y su reciclaje [1,35,36]. Por lo tanto, las moléculas del disolvente actúan como plastificante, ya que existe una difusión de las mismas en la matriz polimérica. Como dato adicional, debido a que la absorción de las moléculas es un proceso físico, el disolvente se puede remover dependiendo del grado de absorción [34].

#### 1.1.4 Aplicaciones de SMP

Las aplicaciones de los materiales con SME son diversos, debido principalmente a las características inherentes de los polímeros, tales como: baja densidad, fácil procesamiento, bajo costo, fácil ajuste de propiedades mecánicas, biodegradabilidad, biocompatibilidad, entre otros.

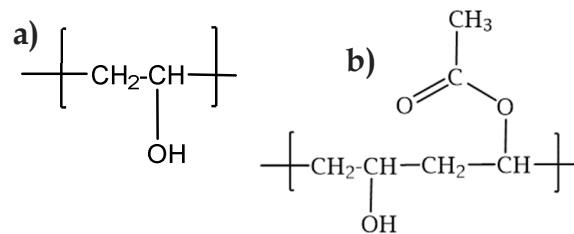
Se ha propuesto emplear SMP con el área biomédica siempre que cumpla con las características de biocompatibilidad, biodegradabilidad y buenas propiedades mecánicas (por ejemplo: rigidez, dureza, flexibilidad) [22], este último término se refiere a que los materiales empleados se adapten a las necesidades del tejido humano y cuyas propiedades sean fácilmente ajustados para aplicaciones biomédicas. Otro aspecto importante es considerar a la esterilización del SMP para usos clínicos, ya que de ello depende el desarrollo de SMP, para que la calidad o desempeño del mismo no se vea comprometida [33,37]. Adicionalmente, en este tipo de aplicaciones los disolventes se prefieren como estímulo externo para evitar posibles daños a tejidos, como pudiera ocurrir al aplicar temperatura como estímulo externo [33].

Por otra parte, en aplicaciones aeroespaciales los SMP son deseables, ya que implicaría la reducción de peso, volumen y costo con respecto a materiales tradicionalmente empleados [22]. En éste tipo de aplicaciones hay que considerar la radiación ultravioleta y el comportamiento del SME en alto vacío, principalmente. El empleo de SMP en esta área puede ser como bisagras en el despliegue de estructuras espaciales, evaluando principalmente la precisión de recuperación de la forma permanente [38]. Asimismo, se han investigado SMP en estructuras auto-desplegables como actuadores para velas solares o estructuras aerodinámicas, donde la transferencia de calor como estímulo externo es limitada debido a las condiciones espaciales. El uso de dos SMC y una configuración estructural de "sándwich", permitió una rápida velocidad de respuesta con una buena fuerza de recuperación, por lo que permite su posible uso en aplicaciones aeroespaciales [39].

Por otra parte, la búsqueda de obtener estructuras complejas de manera económica y rápida, ha permitido desarrollar técnicas que permitan su obtención basadas en la técnica oriental del Origami [34]. La técnica surge como alternativa para la impresión de estructuras en 3D, con ventajas como menor uso de material y por lo tanto más económico, ya que las estructuras se obtienen del doblar de hojas delgadas para formar estructuras en 3D. Aunado a los argumentos anteriores, se ha reportado que los materiales con SME pueden ser termo-responsivos o quimio-responsivos [40], por lo que su área de aplicación puede ser más amplia [41].

## 1.2 Alcohol polivinílico

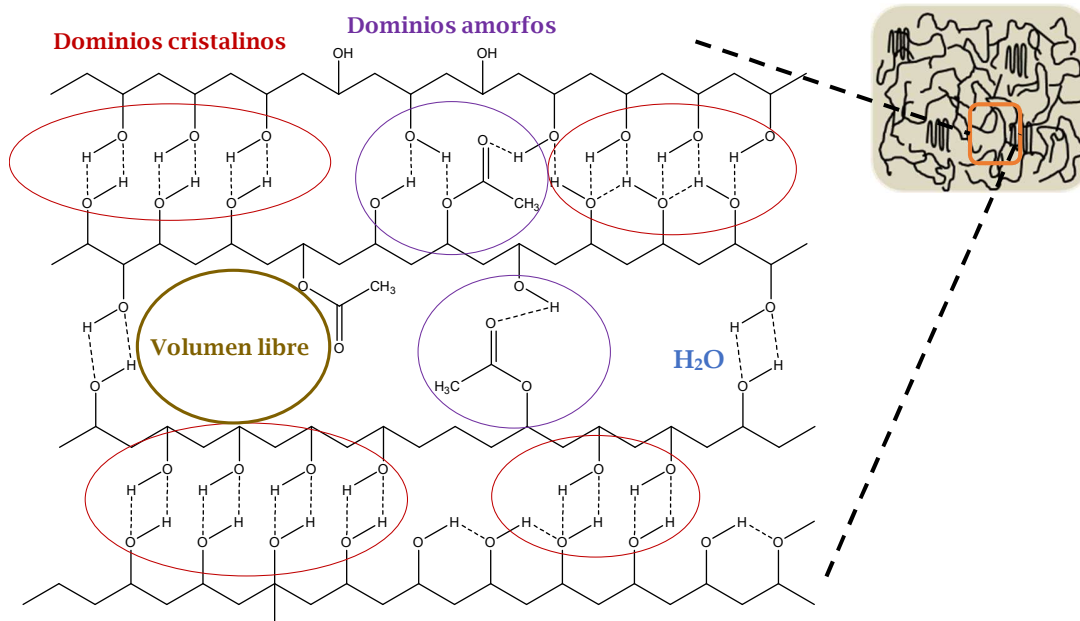
El alcohol polivinílico (PVA) es un polímero semicristalino, soluble en agua, biodegradable y biocompatible [26,42]. El PVA se obtiene de la hidrólisis del acetato de polivinilo (PVAc) y sus propiedades físicas dependen del valor y distribución del peso molecular, grado de hidrólisis y cristalinidad (**Figura 5.**) [43].



**Figura 5.** PVA: a) hidrolizado, b) parcialmente hidrolizado.

Las interacciones intermoleculares de las cadenas poliméricas se dan a través de puentes de hidrógeno, debido a la presencia del grupo polar  $-\text{OH}$ . Además, la flexibilidad de este grupo permite la formación de dominios cristalinos, aunque debido a la conformación de la cadena polimérica de naturaleza entrópica, también se forman dominios amorfos [44]. La irregularidad de empaquetamiento de los

dominios amorfos, permite la creación de volúmenes libres, las cuales pueden ser ocupadas por moléculas. Por otra parte, también puede existir la posibilidad de que el agua presente en el PVA, pueda estar unida por puentes de hidrógeno con los grupos  $-OH$  del PVA [45]. Por lo tanto, las transiciones térmicas del PVA están determinadas por las zonas o dominios antes descritas, las cuales se resumen en la **Figura 6**. El valor de  $T_g$  y  $T_m$  depende del grado de hidrólisis del PVA, por ejemplo; si se encuentra parcialmente hidrolizado 87-89%, se han reportado valores de  $T_g$  y  $T_m$  en 58 y 180-190 °C, respectivamente; mientras que, si el PVA posee un grado de hidrólisis entre 98-99 %, el valor de  $T_g$  y  $T_m$  se encuentran alrededor de 85 y 230 °C, respectivamente [46].



**Figura 6.** Esquema de las distintas zonas presentes en el PVA.

La incorporación de una fase dispersa sobre la matriz polimérica puede cambiar la dinámica de relajación de las cadenas poliméricas, aunado a la forma, naturaleza química y tamaño de la fase dispersa; puede modificar la conductividad térmica y

eléctrica, propiedades mecánicas, ópticas, magnéticas o dieléctricas, densidad y procesamiento [47].

### 1.2.1 Aplicaciones del alcohol polivinílico

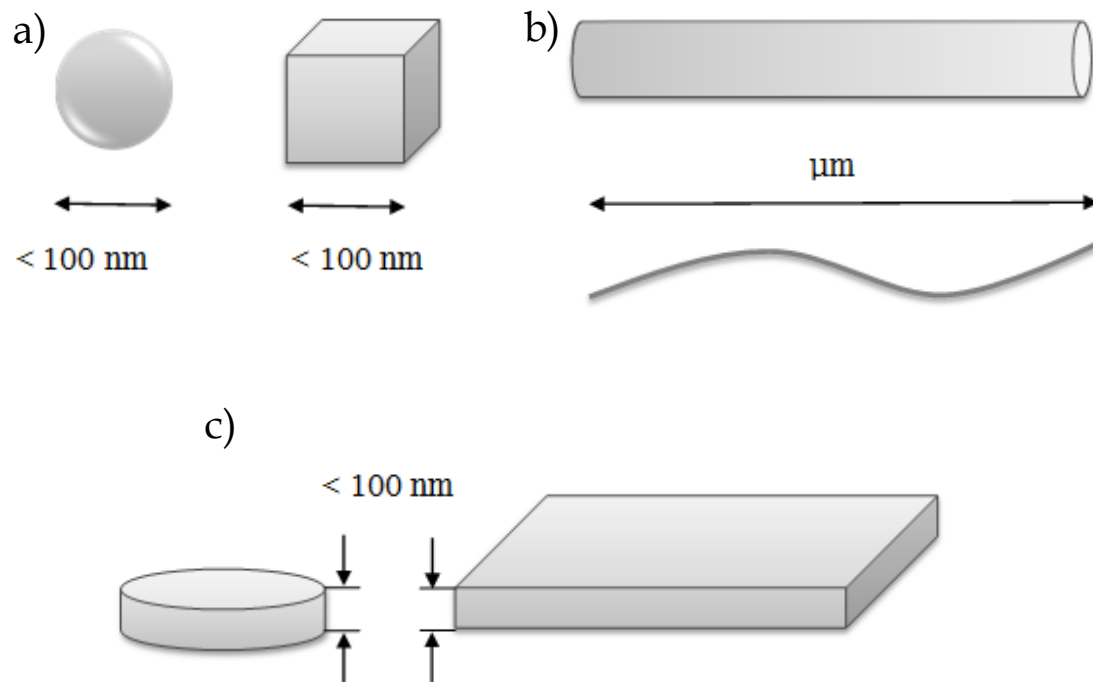
El PVA, se ha reportado como buena matriz polimérica en la formación de materiales compuestos, ya que actúa como agente reductor y estabilizador, este último término se refiere a que es capaz de evitar la aglomeración de las estructuras formadas, especialmente de aquellas de tamaño nanométrico [48-50]. Además, posee características de biodegradabilidad [42], biocompatibilidad [26] y aunado a lo anterior, ha sido aprobado para su uso clínico por la administración de medicamentos y alimentos de Estados Unidos (FDA, por sus siglas en inglés) [51]. De acuerdo a algunas aplicaciones, se ha reportado su modificación con algún agente reticulante para mejorar sus propiedades mecánicas o limitar la solubilidad en agua como: glutaraldehído, formaldehído, acetaldehído, método de congelación/descongelación, tratamiento térmico, radiación gamma, entre otras [14,52,53]. Sin embargo, algunos de los agentes químicos para obtener diferentes grados de entrecruzamiento en el PVA son considerados tóxicos, por lo que se debe de tener cuidado que no existan residuos en el material final, sobre todo para aplicaciones biomédicas [6,52]. En el área biomédica, se ha reportado que el PVA puede tener aplicaciones como componente de tejidos para vendas en una herida [54], sensor de biomoléculas [55], suministro y liberación de fármacos [26], entre otros. Adicionalmente, la facilidad que posee el PVA de formar películas, láminas y fibras permite su aplicación como membranas [52,56,57], además de otras características como: carácter hidrofílico, permeabilidad del agua, potencial comportamiento anti-fúngico, resistencia térmica y química [52]. Así mismo, el PVA ha sido empleado como aglutinante y recubrimiento en la industria alimenticia, esta última está relacionada con la función de proteger a los productos del oxígeno, humedad y disimular su olor y sabor [58,59].

### 1.3 Nanoestructuras

Las nanoestructuras son estructuras cuyas dimensiones están en el rango de 1-100 nm, cuyo interés radica en que poseen nuevas propiedades debido a que a tales dimensiones los efectos de la mecánica cuántica influyen sobre sus propiedades [60]. La morfología y composición son aspectos relevantes en las propiedades de las nanoestructuras ya que se ha reportado que influyen en propiedades como magnetización permanente, actividad catalítica, piezoelectricidad, punto de fusión, entre otras [47,61]. Las nanoestructuras pueden ser clasificadas en base a su dimensionalidad y se describen a continuación (**Figura 7.**):

- **0D (cero dimensiones):** es aquella en la que todas las características dimensionales tienen el mismo orden de magnitud (no más de 100 nm); algunos ejemplos con diferentes morfologías son esferas, esferoides, esferas huecas y nanocajas huecas.
- **1D (una dimensión):** en estos sistemas, una dimensión de la partícula supera el régimen nanométrico, la cual se encuentra típicamente en la escala micrométrica. Los nanotubos, nanoalambres, nano cilindros y nanobarras son ejemplo de este tipo de sistemas.
- **2D (dos dimensiones):** dos de las dimensiones son un orden de magnitud mayor que la tercera, esta última se encuentra en la escala nanométrica y con dimensiones menores a 100 nm. El grafeno es el sistema más representativo de éste tipo de sistemas.





**Figura 7.** Clasificación de las nanoestructuras de acuerdo a su dimensionalidad: a) 0D, b) 1D y c) 2D.

Como ya se vio anteriormente existen diversas morfologías de nanoestructuras, las cuales de acuerdo a la aplicación del material compuesto estas deben tener una determinada forma. Por ejemplo, los materiales en 2D pueden actuar como polarizadores; mientras que las nanoestructuras en 0D no lo son. Por otra parte, las nanoestructuras que se comportan como un semiconductor mejoran ampliamente la eficiencia de dispositivos fotovoltaicos; principalmente porque favorecen la movilidad eficiente de electrones dentro del dispositivo [62].

### 1.3.1 Métodos de obtención de nanoestructuras

Para la obtención de nanoestructuras existen generalmente dos rutas [63,64]:

- a. **Top-down:** se parte de un material en “bulto” hasta llegar a las nanoestructuras; permite la preparación de estructuras de tamaño relativamente grande y en forma heterogénea.
- b. **Bottom-up:** se parte de átomos hasta llegar a la nanoestructura, permite obtener estructuras uniformes frecuentemente de distintos tamaños y formas. Estos métodos utilizan átomos que se agregan en solución o en fase gaseosa para formar estructuras de tamaño definido, bajo las condiciones experimentales apropiadas.

La síntesis a partir de fuentes atómicas o moleculares (bottom-up) tiene la capacidad de controlar las propiedades y características deseadas en el producto final. Para lo cual existen los métodos físicos, químicos y biológicos [64,65].

- **Métodos físicos:** se encuentran la formación de nanoestructuras a través de: evaporación, dispersión de átomos metálicos solvatados, pulverización con plasma y condensación en gas inerte, ablación láser en fase líquida y gaseosa.
- **Métodos químicos:** proporcionan versatilidad en el diseño y la homogeneidad en su forma y tamaño. Los métodos químicos utilizados son: microemulsión, reducción química de sales metálicas, electroquímicos y sol-gel, como los métodos principales.
- **Métodos biológicos:** se basa principalmente en una reacción óxido-reducción. Para llevar a cabo la síntesis de nanoestructuras por este método se utilizan microorganismos, plantas u hongos.

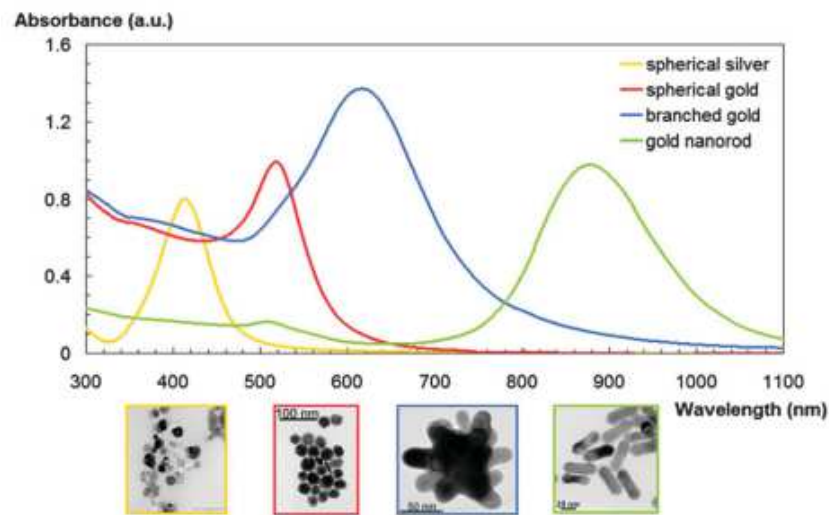
En la literatura existen diversas investigaciones referentes a las nanoestructuras, de entre las cuales podemos mencionar a las de Au, Ag, Cu, óxidos de zinc, cerio, bismuto, aluminio, entre otras.

### 1.3.2 Nanoestructuras de Ag

La Ag es un elemento químico que se encuentra en la naturaleza formando parte de distintos minerales. Es un metal de transición cuyo orbital  $d$  está parcialmente lleno de electrones, tal situación es la responsable de muchas de sus propiedades. La Ag es un metal dúctil y maleable, además de presentar el característico brillo metálico. Generalmente, el 30% de la producción mundial de plata se utiliza para fines monetarios, pero las aplicaciones más importantes se encuentran en las áreas de medicina, química y electrónica. Por ejemplo, se utiliza como catalizador en reacciones de oxidación; principalmente en la producción de formaldehído, en el tratamiento de eliminación de arrugas con nitrato de plata, en aleaciones para piezas dentales, en baterías de alta capacidad como Ag-Zn, entre otros. En lo referente a la investigación científica, la plata ha sido objeto de gran interés debido a su relativo bajo costo y a su alta conductividad eléctrica y térmica principalmente; aunado a su actividad antibacterial [66]. En varias investigaciones se menciona que las nanoestructuras de Ag tienen gran potencial para su aplicación en interconectores eléctricos, como catalizador, entre otros [67].

Como ya se había mencionado, las propiedades de las nanoestructuras difieren considerablemente debido a su morfología, dimensión y composición; por lo que la comunidad científica ha podido sintetizar nanoestructuras en 0D y 1D de Ag para distintas aplicaciones [68]. En general, si las nanoestructuras de algún metal en particular se les hacen incidir una fuente de radiación, estas presentan una señal de absorción en la región de 300 a 1000 nm del espectro electromagnético y es diferente para cada morfología 0D y 1D. La señal que presentan dichas nanoestructuras es

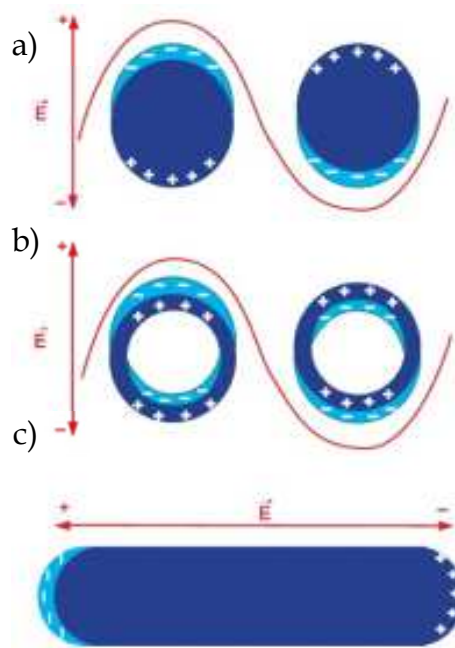
debido a la resonancia del plasmón superficial (SPR, de acuerdo a sus siglas en inglés) y esta se refiere básicamente a la oscilación de los electrones que se encuentran en la banda de conducción y que entran en resonancia cuando un haz de luz incide sobre ellos [69,70]. En la **Figura 8**, se puede observar claramente lo que se mencionó anteriormente. Aunque existen dos señales de morfologías 0D, debido a su distinta naturaleza (una de Au y otra de Ag) la señal se presenta a diferentes longitudes de onda. Por lo tanto, esta señal de absorción en la región visible del espectro electromagnético, nos permite discernir sobre la naturaleza química y su morfología de las nanoestructuras sintetizadas a partir de metales.



**Figura 8.** SPR en función del tamaño, forma y material [71].

Así mismo, para que se pueda presentar el fenómeno de resonancia de plasmón superficial, la partícula metálica debe ser de mucho menor tamaño que la longitud de onda de la luz incidente; lo que origina un dipolo inducido en la partícula como consecuencia del campo eléctrico oscilante de la luz incidente. La polarización de la partícula depende significativamente del tamaño de la partícula; ya que si este es

mayor a 30 nm se producen cuadrupolos o multipolos [72]. Debido a que las nanoestructuras esféricas son simétricas, sólo se presenta un dipolo cuya dirección es transversal (**Figura 9a.**); para esferas huecas (**Figura 9b.**) el comportamiento es el mismo que el argumento anterior. Por su parte, si la nanoestructura tiene forma de barra o alambre, es posible que se presente un segundo dipolo con mucho menor energía en dirección longitudinal (**Figura 9c.**), mientras que el modo transversal aún persiste.



**Figura 9.** Representación del dipolo inducido derivado de SPR en: a) esferas, b) esferas huecas y c) nanobarras [72].

Por lo tanto, comprender la relación que tiene la morfología de las nanoestructuras sobre las propiedades físico-químicas es un paso fundamental hacia el diseño, fabricación y montaje de materiales y dispositivos con un comportamiento predecible.

## 1.4 Técnicas caracterización

Aunque en la literatura se reportan principalmente las características mecánicas de los SMP a través de un ciclo termomecánico [19,73]; en éste trabajo de investigación se quiso dar un mayor énfasis a técnicas de caracterización como espectroscopia de Uv/visible, espectroscopia de infrarrojo (FTIR), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), análisis térmicos DSC-TGA y microscopias electrónicas tanto de barrido (SEM) como de transmisión (TEM); debido a que dentro de nuestro conocimiento no existen muchos trabajos de investigación que reporten los resultados de las técnicas de caracterización antes mencionadas y su relación con las propiedades de SME de los materiales resultantes. Derivado de lo anterior, describiremos brevemente las técnicas empleadas en este trabajo de investigación.

### 1.4.1 Espectroscopia Uv-Visible

Esta técnica de caracterización se basa principalmente en la absorción de la radiación electromagnética por parte de la muestra a analizar y se puede reportar tanto en % de transmitancia y absorbancia. La ley de Lambert-Beer nos menciona que la concentración de la muestra a analizar es proporcional a la absorbancia medida.

$$A = \epsilon cl = \log \frac{I_0}{I} = -\log T \quad (2)$$

Donde  $c$  es la concentración del analito,  $l$  es distancia recorrida por la radiación electromagnética,  $A$  es absorbancia,  $T$  es la transmitancia,  $I_0$  es la intensidad inicial e  $I$  es la intensidad final de la radiación electromagnética y  $\epsilon$  es la constante de extinción. La región del espectro electromagnético que corresponde al Uv-Visible se encuentra entre los 100 y 800 nm aproximadamente. La capacidad de absorción de la muestra depende de características de su estructura atómica y de las condiciones del medio (pH, temperatura, constante dieléctrica, etc.) [74]. En esta región del

espectro electromagnético, las disoluciones de las muestras analizadas presentan coloración, principalmente compuestos orgánicos y algunos complejos de metales de transición. La **Tabla 1**, nos presenta los colores del espectro visible que se presentan de acuerdo a la longitud de onda.

**Tabla 1.** Espectro visible y su color.

Longitud de onda	Color absorbido	Color reflejado
380-440	Violeta	Amarillo
440-490	Azul	Naranja
490-580	Verde	Rojo
580-595	Amarillo	Violeta
595-650	Naranja	Azul
650-780	Rojo	Verde

Como bien ya se mencionó, la interacción de la muestra con la radiación electromagnética produce una absorción de la misma; sin embargo, para que este proceso se llegue a dar, primero se debe de presentar una excitación electrónica por parte del átomo o la molécula a analizar, la cual va a ser denotada por un superíndice en forma de asterisco (\*). Su tiempo de vida es muy pequeño, debido a que la muestra sufre un proceso de relajación en forma de calor, para regresar a su estado basal o fundamental. Debido a que los electrones de valencia presentan dicha transición y éstos son aquellos que intervienen en los enlaces de la molécula, las bandas de absorción pueden correlacionarse con la naturaleza de los enlaces de la molécula [75]. Así mismo, es importante mencionar que la transición electrónica produce un cambio en la distribución de cargas dentro de la molécula, esto repercutirá en la intensidad de la banda de absorción; ya que si genera grandes cambios la intensidad de la banda será proporcional, caso contrario implicará una intensidad de banda baja. Por lo tanto, los electrones que propician la absorción de luz en una molécula son aquellos que participan en la formación del enlace entre

átomos y los electrones no enlazantes son aquellos que no participan en ningún enlace y que se encuentran alrededor de átomos de oxígeno, azufre, nitrógeno y halógenos.

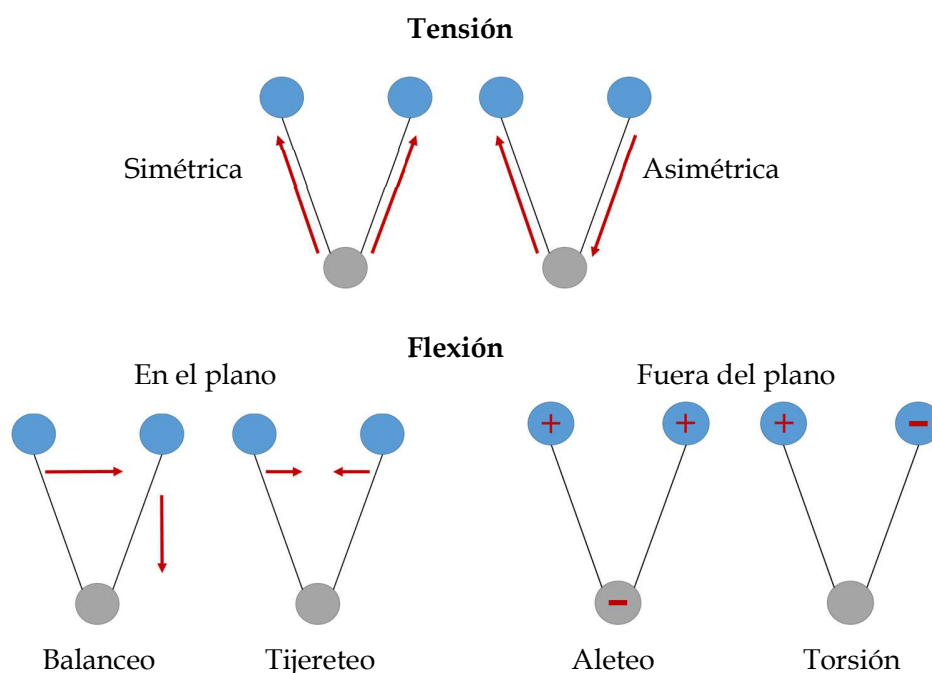
#### 1.4.2 Espectroscopia de Infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo (FT-IR) es una técnica que nos permite analizar las características vibracionales de moléculas y cuyos espectros obtenidos se encuentran en intervalo de 200 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  del espectro electromagnético. Los espectros de absorción en el infrarrojo son el resultado de la interacción de la radiación electromagnética y la especie molecular, debido a cambios energéticos generados por transiciones de energía vibracionales y rotacionales [74].

En una molécula existen modos normales de vibración que producen oscilaciones en las que los átomos se mueven en fase y se llaman modos normales de vibración. Además, dichas oscilaciones de átomos crean desplazamientos de las cargas eléctricas, lo que implica la formación de dipolos con una frecuencia normal de vibración. Si un haz de radiación electromagnética interactúa con el dipolo oscilante y coinciden las frecuencias tanto del modo de vibración como del haz de la radiación electromagnética se produce una absorción de energía por resonancia, lo que implica que las frecuencias son iguales o similares produciendo un aumento en la magnitud del modo de vibración y la molécula pasara a un estado excitado o de alta energía. Posteriormente, el dipolo oscilante regresa a su estado normal de vibración emitiendo un haz con la misma frecuencia que la radiación electromagnética incidente. Sin embargo, no todas las transiciones normales de vibración están permitidas, sólo pueden realizarse entre estados vibracionales consecutivos y esto es entre el estado fundamental o basal y el estado excitado de la molécula. Un aspecto que debe de cumplir la molécula para que pueda absorber energía en el infrarrojo está relacionada con la distribución de su nube electrónica, ya que debe presentar asimetría para que posea un dipolo permanente y las vibraciones puedan ser activas en el infrarrojo. Ahora bien, generalmente el espectro de infrarrojo se



emplea el número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ), ya que interesa la interacción entre la frecuencia del haz incidente y la molécula, en otras palabras; los cambios de energía del haz incidente cuando interacciona con la molécula, esto debido a que los cambios en la energía o la frecuencia son proporcionales al número de onda e inversamente proporcionales a la longitud de onda [76]. Las bandas que podemos observar en un espectro de infrarrojo son vibraciones moleculares de dos tipos. Ya que las posiciones de los átomos en una molécula no se encuentran fijas debido a las vibraciones y rotaciones que se presentan alrededor de los enlaces, las vibraciones pueden ser de tensión o de flexión. Una vibración de tensión es un cambio en la distancia entre dos átomos a lo largo del eje del enlace. Por otra parte, en las vibraciones de flexión existe un cambio de ángulo entre dos enlaces y pueden ser en el plano o fuera del plano: en el plano tijereteo y balanceo; fuera del plano aleteo y torsión (**Figura 10**). Por lo tanto, en una molécula que posea más de dos átomos son posibles todas las vibraciones mencionadas anteriormente [75].



**Figura 10.** Tipos de vibraciones moleculares, + representa movimiento desde el plano, - representa movimiento hacia el plano.

### 1.4.3 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

El principio en el cual se basa la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) es el efecto fotoeléctrico y la interpretación del espectro obtenido, nos proporciona información de la composición química superficial de la muestra analizada. El efecto fotoeléctrico consiste en incidir radiación electromagnética sobre un metal, lo que genera la emisión de fotoelectrones con una longitud de onda corta. Dichos fotoelectrones, no poseen características especiales que lo diferencien de otros electrones; son llamados así, debido a que son emitidos desde la superficie de un metal [77]. Al interactuar la radiación electromagnética y la superficie metálica, se producen dos tipos diferentes de rayos X: los continuos o Bremsstrahlung y característicos o mejor conocidas como líneas de emisión. Los metales más utilizados para producir líneas de emisión son Al y Mg con una energía de 1486.6 y 1253.6 eV, respectivamente. Al emplear rayos X con una energía conocida, ( $h\nu$ ) los electrones que se encuentran en los orbitales del átomo de la muestra analizada, son excitados liberando fotoelectrones con una energía cinética ( $E_K$ ); la cual será máxima si no entra en colisión. De acuerdo a la ecuación (3), se puede determinar la energía de enlace ( $E_B$ ) del fotoelectrón emitido [77,78] :

$$E_K = h\nu - E_B - \Phi \quad (3)$$

Donde  $h\nu$  es la energía de las líneas de emisión empleadas y por consiguiente es la energía transferida hacia el átomo,  $\Phi$  es la función trabajo que refiere a la energía mínima con la cual el fotoelectrón está unido al metal y por consiguiente  $h\nu$  debe ser de mayor energía que  $\Phi$  para que los electrones ubicados en la banda de valencia sean emitidos. El resultado del análisis por XPS, nos proporciona un espectro de cuentas por segundo de fotoelectrones en función de su energía de enlace, cuya posición es característica del elemento y adicionalmente; proporciona información acerca de su estado de oxidación y su hibridación [78].

#### 1.4.4 Microscopia Electrónica

La historia de la microscopia empezó cuando Leeuwenhoek diseñó el primer microscopio óptico en 1675 y el cual se usó para observar insectos. Posteriormente, debido a la limitada resolución del microscopio óptico se evaluaron diferentes fuentes de iluminación, como por ejemplo rayos X. Sin embargo, no se tuvo éxito debido a que no pudieron enfocar los mismos. Posteriormente, con el descubrimiento de la difracción de electrones se sentaron las bases para la construcción del microscopio electrónico. El microscopio electrónico de barrido (SEM) y el microscopio electrónico de transmisión (TEM) utilizan a los electrones para la obtención de imágenes con una resolución que se ubica en el régimen nanométrico [79].

El uso de electrones para la caracterización de la muestra, implica mencionar las distintas señales generadas debida a su interacción. Principalmente, las señales que conciernen a la microscopia electrónica son: *electrones secundarios*, *electrones retrodispersos* y *la emisión de rayos X*.

Cuando el haz de electrones interactúa con los átomos de la muestra existen principalmente dos tipos de interacciones: elástica e inelástica. La primera refiere a que existe un cambio en la trayectoria del electrón incidente sin la pérdida de energía. Mientras que, las interacciones inelásticas refieren a la energía transferida del electrón incidente hacia los átomos de la muestra.

En las interacciones elásticas existe un cambio de trayectoria de los electrones incidentes en donde su velocidad se mantiene prácticamente constante y por lo tanto también su energía cinética. Los electrones retrodispersos experimentan este tipo de interacciones, su energía es muy alta en comparación con los electrones secundarios y su penetración puede ser mayor a 1.5  $\mu\text{m}$ , además de que más del 90 % de ellos escapan de la muestra [75]. La intensidad de los electrones retrodispersos están en

función de peso atómico ( $Z$ ) de los átomos de la muestra, por lo que a un alto valor de  $Z$  se producen más electrones retrodispersos. En la imagen obtenida por el microscopio electrónico esto puede resultar de mucha utilidad, ya que nos permitirá discernir entre las fases que posean distintos valores de  $Z$ , ya que un valor alto de  $Z$  se presentaría más brillante [79]. Debido a las características de los electrones retrodispersos, estos nos permiten obtener una imagen topográfica de la muestra, es decir nos proporciona información acerca de los distintos niveles que sobresalen con respecto a una superficie plana.

Por otro lado, los electrones secundarios son expulsados cuando el haz de electrones incidentes interactúa de forma inelástica con los electrones que se encuentra en los niveles exteriores del átomo. Debido a que poseen bajos niveles de energía (2 a 5eV) estos electrones son emitidos a una profundidad de 5 a 50 nm [75,80], ya que aunque son emitidos a lo largo de la trayectoria del haz de electrones, sólo una pequeña fracción de los electrones secundarios alcanzan la superficie con la suficiente energía cinética para escapar. Al contrario que los electrones retrodispersos, los electrones secundarios no son fuertemente influenciados por el valor de  $Z$ , ya que estos dependen principalmente de las características superficiales de la muestra. Debido a que los electrones secundarios son prácticamente superficiales, estos nos proporcionan una imagen en alta resolución de la muestra y su morfología.

Como se mencionó anteriormente, la interacción inelástica del haz de electrones genera electrones secundarios, pero no es la única señal generada en éste tipo de interacciones. Los rayos X son emitidos cuando el haz de electrones incidentes interactúa inelásticamente con los electrones de niveles internos del átomo, esto crea un estado excitado del átomo que, para recuperar su estado fundamental, libera electrones dejando espacios vacíos que son ocupados por otros electrones con niveles de energía más altos. Estas transiciones son acompañadas por emisiones de rayos X, cuya energía son característicos del material irradiado [81].

#### 1.4.4.1 SEM/EDS

Esta técnica de caracterización superficial nos permite obtener información como morfología, características topográficas, áreas con diferente composición elemental y distribución de fases en el caso de materiales compuestos, principalmente. El SEM emplea a los electrones retrodispersos y secundarios para la obtención de las imágenes con una excelente profundidad de campo y un gran poder de resolución. La profundidad de campo se refiere a que las diferentes distancias presentes en la superficie analizada se encuentran en foco, mostrando una imagen nítida; que aunado a los contrastes del relieve dan una apariencia tridimensional [80]. En cuanto a su poder de resolución, hoy en día puede alcanzar hasta 5 nm de resolución.

La obtención de la imagen se hace a través de un barrido, esto quiere decir que se forma punto por punto a través de una línea a través del eje  $x$ , para después desplazar el haz de electrones sobre el eje  $y$  continuar con la siguiente línea. Este procedimiento se repite hasta obtener un barrido de forma rectangular sobre la muestra y así obtener la imagen de la muestra. Con respecto a su amplificación de la imagen, esta tiene que ver con la longitud de las líneas formadas durante el barrido, ya que; al requerir una mayor amplificación de la imagen, la distancia sobre la cual se realiza el barrido es más pequeña.

Por otra parte, una de las principales razones por la cual el SEM está presente como técnica de caracterización en diversas publicaciones, es la relativa facilidad de operación, la preparación de la muestra es sencilla, permite la recolección de diversas señales y por lo tanto proporciona diferente información acerca de la muestra.

Aunado al anterior argumento, la recolección de diferentes señales en especial la información que nos proporciona los rayos X, son de especial utilidad para un análisis cualitativo. La espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS, por

sus siglas en inglés), nos permite identificar los elementos presentes en la muestra a analizar. Al incidir el haz de electrones sobre los átomos de la muestra, estos últimos quedan en un estado excitado debido a que un electrón de las capas interiores está ausente, por lo que el átomo busca regresar a su estado fundamental a través de transiciones electrónicas entre las diferentes capas del átomo y emitiendo dos principales señales: electrones Auger o rayos X. La diferencia energética entre las diferentes transiciones electrónicas es característico para cada elemento, además de identificar la transición electrónica entre capas y subcapas [80]. La razón por la cual los rayos X son característicos, es que tanto su energía y por lo tanto su longitud de onda están en función del número atómico, esto es que la diferencia de energía entre capas cambia cuando el número atómico se incrementa incluso cuando aumenta en una unidad.


#### 1.4.4.2 TEM

Esta técnica de caracterización es una de las principales herramientas para caracterizar los materiales a una escala atómica, ya que el poder de resolución va desde menos de 1 nm hasta aproximadamente 100 nm [81]. Adicionalmente, nos proporciona información acerca de la estructura cristalina de la muestra a caracterizar, esto a través de la obtención de su patrón de difracción SAED (Selected Area Electron Diffraction, por sus siglas en inglés). Para que una muestra puede ser caracterizada por TEM, es necesario que los electrones puedan transmitirse a través de la muestra, por lo que una muestra "delgada" es necesaria. Aunque, depende de la naturaleza de la muestra, en general la muestra debe poseer un espesor menor a 100 nm, para que sea lo suficientemente delgada y se puedan transmitir los electrones.

### 1.4.5 Análisis térmicos DSC y TGA

La técnica de caracterización DSC (Differential Scanning Calorimetry) consiste en un horno donde se calientan dos muestras, una a analizar y otra de referencia. La finalidad es calcular el flujo de calor mediante la diferencia de temperaturas entre las muestras antes mencionada, su representación gráfica puede presentar dos tipos de señal: endotérmica y exotérmica. Estas son debidas a reacciones que se presentan durante el calentamiento, ya que la muestra a analizar puede sufrir cambios químicos o físicos. La señal endotérmica, se refiere que existe una absorción de calor durante la reacción, debidas generalmente a evaporación del agua contenida en la muestra a analizar o también, a un cambio de fase. Por su parte, la señal exotérmica se refiere a que durante la reacción se cede calor o hay un desprendimiento de energía en forma de calor y esto puede ser debido a procesos de combustión, oxidación, nucleación o cristalización, principalmente [82].

En el análisis termogravimétrico (TGA) la masa de un polímero es medido en función de la temperatura. Los polímeros al aumentar su temperatura generalmente pierden masa y se descomponen a una determinada temperatura. Con esta técnica se puede medir la estabilidad térmica, cantidad de fase dispersa, humedad y composición porcentual de los elementos.



# HIPÓTESIS Y OBJETIVO



## HIPÓTESIS Y OBJETIVO

### 2.1 Hipótesis

La incorporación de nanoestructuras 0D y 1D de Ag a una matriz de PVA permitirá obtener un material compuesto que presente el efecto de memoria de forma bajo estímulos de temperatura y contacto con disolventes.

### 2.2. Objetivo general

Obtener un material compuesto a partir de PVA y nanoestructuras 0D y 1D de Ag que presente memoria de forma bajo estímulos de temperatura y contacto con disolventes.

### 2.3 Objetivos Específicos

- Obtener nanoestructuras 0D y 1D de Ag, con al menos dos morfologías y 2 rangos de tamaños diferentes, para obtener 4 muestra en total.
- Caracterización de las nanoestructuras obtenidas en el paso anterior para determinar su morfología, tamaño, orientación, defectos, posición de SPR.
- Incorporar las nanoestructuras 0D y 1D de Ag a una matriz de PVA para obtener los materiales compuestos.
- Caracterizar los materiales compuestos obtenidos y comprobar la presencia de las nanoestructuras, así como su localización en la matriz polimérica.
- Evaluar la presencia del efecto de memoria de forma en los materiales compuestos obtenidos, en base a la deformación y recuperación de la

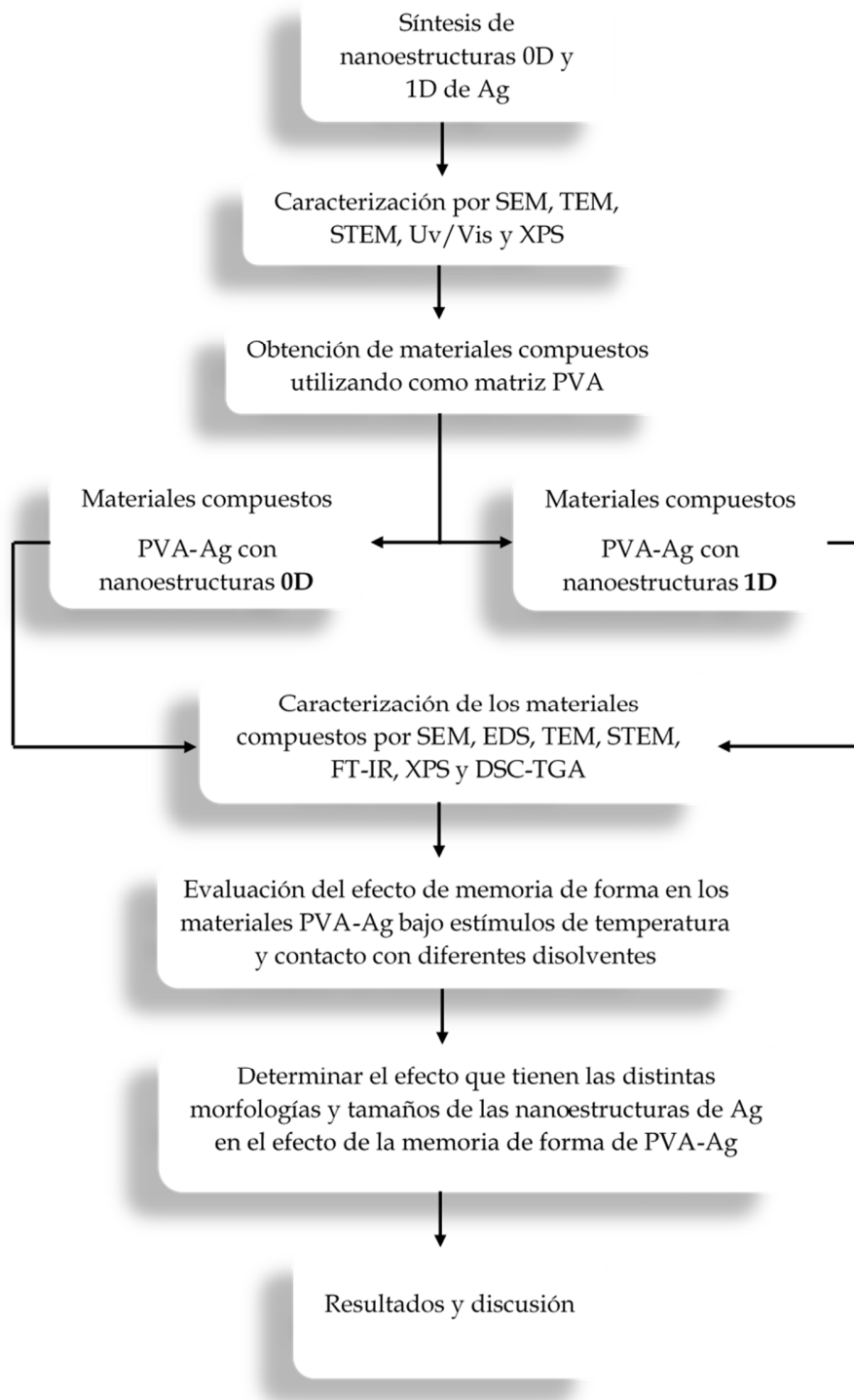
forma original bajo estímulos específicos de: temperatura y contacto con diferentes disolventes.

- Determinar el efecto que tienen las distintas morfologías y tamaños de las nanoestructuras de Ag 0D y 1D en la presencia del efecto de memoria de forma en el material compuesto considerando los estímulos específicos antes mencionados.



# DISEÑO EXPERIMENTAL

## DISEÑO EXPERIMENTAL



**Figura 11.** Diagrama de flujo.

### 3.1 Reactivos

El PVA fue proporcionado por el laboratorio de Ingeniería Química de la Universidad Autónoma del Estado de México con un Mw de 28,000 g/mol parcialmente hidrolizado (87-89%). Con el objetivo de obtener diferentes morfologías y tamaños de nanoestructuras, se emplearon 3 tipos de polivinilpirrolidona (PVP) diferenciándose entre sí por su Mw: PVP10K (10,000 g/mol), PVP360K (360,000 g/mol) y PVP1.3M (1,300,000 g/mol), todas ellas suministradas por Sigma-Aldrich. El nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ , >99.3%), etilenglicol (>99.0%) y cloruro de cobre (II) ( $\text{CuCl}_2$ , >99.0%) fueron suministradas por Fermont. Finalmente, el hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ,  $\geq 98.0\%$ ) fue suministrado por Sigma-Aldrich y glucosa (glucosa D, >99.5%) por Winkler. Cabe mencionar, que para la preparación de las soluciones utilizadas en la síntesis de nanoestructuras 0D se utilizó agua destilada; mientras que, para preparar las soluciones en la obtención de nanoestructuras 1D, se empleó etilenglicol.

### 3.2 Síntesis de nanoestructuras de Ag 0D

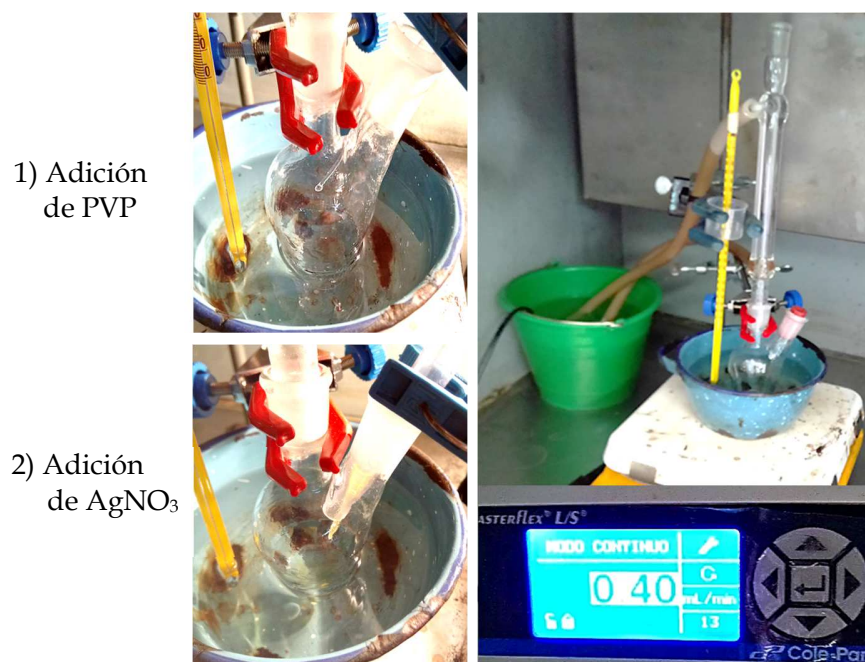
Con el fin de obtener dos diferentes tamaños de nanoestructuras de Ag 0D, se emplearon dos distintitos tipos de síntesis: química y “verde”. Los métodos de síntesis se describen a continuación:

1. **Síntesis química:** Primeramente, se prepararon soluciones 0.1 M de glucosa y 0.01M de  $\text{AgNO}_3$ . Para obtener nanoestructuras 0D, se emplearon 30 mL de la solución de glucosa y se agregaron 0.3 g de PVP10K y 0.15 g de NaOH, esta solución, se calentó con la ayuda de una parrilla eléctrica ajustando la temperatura a 70 °C y se empleó una agitación de 600 rpm. Posteriormente, se agregaron 10 mL de la solución de  $\text{AgNO}_3$  a una razón de 200  $\mu\text{L}/\text{min}$  con la ayuda de una micropipeta; al finalizar la adición del  $\text{AgNO}_3$  se continuó la agitación por 10 min.

2. **Síntesis “verde”**: Inicialmente, se calentaron 80 mL de agua destilada en un vaso de precipitados hasta hacerla hervir, se agregó un sobre de té verde y se dejó por aproximadamente 5 min y 900 rpm. En un frasco ámbar, se agregaron 15 mL del extracto acuoso de té verde y se mezclaron con 10 mL de  $\text{AgNO}_3$  0.01M; adicionalmente, se agregaron 35 mL de agua destilada para obtener un volumen final de 60 mL, la cual se dejó agitando por 3 h a 800 rpm.

### 3.3 Síntesis de nanoestructuras de Ag 1D

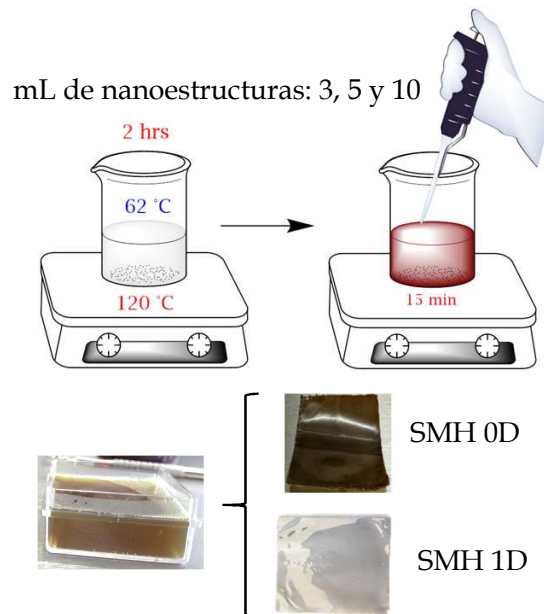
Las nanoestructuras 1D de Ag fueron obtenidas por el método de poliol [83]. Se calentaron 5 mL de etilenglicol a 150 °C por 1 h, manteniendo agitación y reflujo en toda la síntesis. Al cumplir 1 h de calentamiento, se agregaron 40  $\mu\text{L}$  de una solución de  $\text{CuCl}_2$  4 mM y se dejó calentar por otros 15 minutos más. Posteriormente, se agregó 2 mL de una solución de PVP 0.1275M y se dejó calentar por otros 5 min. Por último, se agregó 2 mL de una solución de  $\text{AgNO}_3$  0.085M a una razón de 0.4 mL/min mediante una bomba peristáltica Masterflex L/S y se continuó calentando por otros 90 min (**Figura 12.**). Con la finalidad de obtener dos diferentes tamaños de nanoestructuras 1D, se utilizaron reactivos de PVP y velocidades de agitación distintos: PVP1.3M a 400 rpm y PVP360K a 250 rpm.



**Figura 12.** Descripción grafica del método de obtención de nanoestructuras 1D.

### 3.4 Síntesis de los materiales SMH

El PVA fue disuelto en 10 mL de agua a 62 °C a 1200 rpm para obtener una solución al 2% w/v. Posteriormente, se agregaron diferentes cantidades de la solución de nanoestructuras (3, 5 y 10 mL para cada muestra) y se continuó con la velocidad de agitación por 15 min. De la mezcla resultante, se tomaron 10 mL y fueron vertidos en un molde de poliestireno con dimensiones 30x30x15 mm para obtener los SMH en forma de película (**Figura 13.**); se determinó el espesor de las muestras con el uso de un micrómetro marca Steren. Para la obtención de las muestras 0D, bastó con dejar a temperatura ambiente para la formación de las películas, mientras que para la formación de las películas 1D, se empleó una temperatura de 40 °C hasta que el agua se evaporó por completo. Las muestras obtenidas fueron almacenadas para su posterior uso.

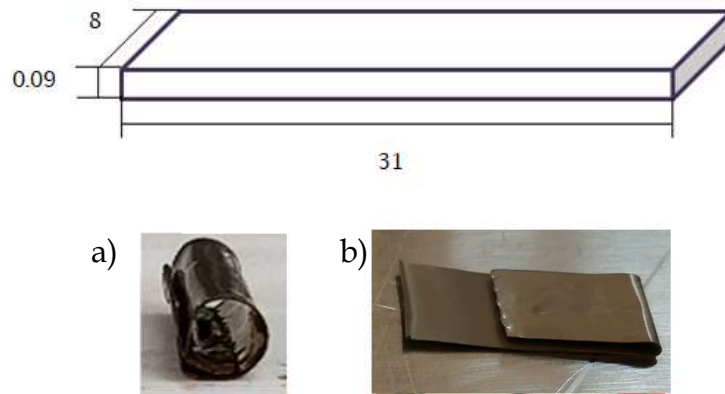


**Figura 13.** Esquema del método de obtención de SMH.

### 3.5 Evaluación del SME con temperatura.

Las muestras SMH obtenidas presentaron dimensiones 31.0x8.0 mm con un espesor aproximado de 95  $\mu\text{m}$ , con la finalidad de evaluar el tiempo de respuesta, las muestras fueron deformadas para obtener dos formas programadas: enrollada y doblada (**Figura 14.**). Para cada una de las muestras programadas, se utilizaron dos valores distintos de  $T_d$ . La forma programada enrollada  $T_d = 40\text{ }^\circ\text{C}$ ; mientras que para la forma programada en doblado  $T_d = 80\text{ }^\circ\text{C}$ . La evaluación del SME fue llevada a cabo en un sistema cerrado (horno) y la determinación final del tiempo de respuesta, se determinó cuando ya no existe movimiento de la muestra SMH a un tiempo dado.





**Figura 14.** Dimensiones en mm de las muestras evaluadas y formas programadas de las muestras SMH: a) enrollada y b) doblada.

Respecto a la forma programada enrollada, el tiempo de respuesta se evaluó en función de la temperatura en un intervalo de 50 a 100 °C cada 10 °C. Para obtener la muestra programada, se calentó a  $T_d$  por 60 s y se deformó manualmente para enfriar por otros 60 s a temperatura ambiente.

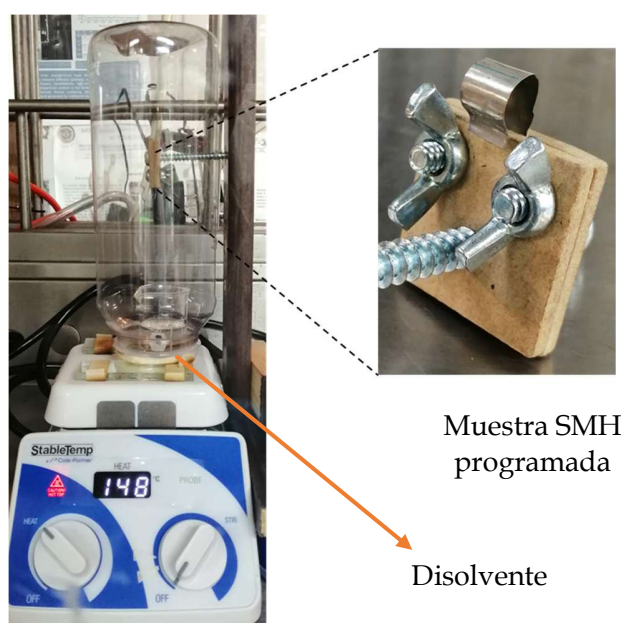
La evaluación de la forma programada doblada fue de acuerdo a la reportada por Luo et al. [10]. El procedimiento de la obtención de la forma programada es de acuerdo a la mencionada anteriormente y la evaluación del SME se realizó a una temperatura de 100 °C. Los datos se obtuvieron de acuerdo a la siguiente ecuación [10]:

$$\%R = \left( \frac{\theta_I - \theta_t}{\theta_I} \right) 100 \quad (4)$$

Donde %R es el porcentaje de recuperación,  $\theta_I$  es el ángulo de deformación en la forma programada,  $\theta_t$  es el ángulo a un tiempo determinado. Para poder evaluar los ángulos, se videograbaron las pruebas y se realizaron capturas de pantalla a un tiempo determinado para evaluarlos, esto con la ayuda de la app de Android Protractor® versión 1.6.1.

### 3.6 Evaluación del SME a partir del contacto con disolventes.

La forma programada se obtuvo con las mismas condiciones que las mencionadas para la forma en doblez ( $T_d=80\text{ }^\circ\text{C}$ ). Para evaluar el tiempo de respuesta, se hizo uso del dispositivo mostrado en la **Figura 15**.



**Figura 15.** Dispositivo empleado en la evaluación del SME a partir de contacto con disolventes.

Para todos los disolventes, se emplearon 20 mL y se calentaron por medio de una parrilla eléctrica, con la finalidad de cambiar su estado físico de líquido a vapor y que éste actuara como estímulo externo sobre las muestras SMH. Posterior al obtener el tiempo de respuesta, se evaluó la estabilidad de las muestras en dos etapas.

- 1) Inicialmente se cuantificó el % de hinchamiento mediante la relación (5).

$$\%W = \left( \frac{W_0 - W_F}{W_R} \right) 100 \quad (5)$$

- 2) Se sometió a tratamiento térmico a 120 °C por 60 s para eliminar la cantidad de disolvente absorbido y se determinó la deformación longitudinal mediante la relación (6).

$$\%L = \left( \frac{L_0 - L_F}{L_R} \right) 100 \quad (6)$$

Donde, %W es el porcentaje de hinchamiento, %L es la deformación longitudinal; los subíndices 0 se refiere al estado inicial, F después de estar en contacto con el disolvente y R después del tratamiento térmico. Así mismo, en cada una de las pruebas se determinó la cantidad en mL del disolvente empleado en las pruebas de memoria de forma. Los disolventes empleados fueron cloroformo, tolueno, metanol y agua con una temperatura de ebullición 61.2, 111, 65 y 100 °C, respectivamente.

### 3.7 Caracterización de las morfologías 1D y SMH obtenidas

El espectro de absorción fue obtenido por el instrumento GENESYS 10s en el intervalo de 300 a 700 nm en tamaños de paso de 1.0 nm. Los espectros de infrarrojo fueron medidos con el modelo BRUKER TENSOR 27 en el intervalo de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . Los espectros XPS fueron obtenidos con el modelo JEOL 9200 con fuente de magnesio, la deconvolución de los espectros fue obtenida con el uso del software SpecSurf 1.80. Las imágenes obtenidas por TEM fueron obtenidas por el microscopio JEOL modelo 2100 con una resolución de 0.23 nm punto por punto y 0.14 nm por línea. El análisis del espectro SAED fue realizado por el software Crys TBox versión 1.10 [84]. Las imágenes por SEM fueron obtenidas por el microscopio JEOL-JSM6510L con detector de electrones secundarios y retrodispersos. Los análisis térmicos se obtuvieron con el instrumento NETZSCH modelo STA 449 F3 Jupiter en un intervalo de calentamiento de 40 a 500 °C con una tasa de calentamiento de 10 °C/min bajo una atmosfera de nitrógeno (99.999%).



# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1 Caracterización de las nanoestructuras 0D y su respectivo SMH: PVA-Ag<sub>Q</sub> y Ag<sub>V</sub>

La caracterización de las nanoestructuras de Ag 0D y su respectivo SMH obtenidos, así como su respectiva discusión, ya han sido publicados y se encuentran en el Anexo de este trabajo de investigación. A continuación, se mencionarán los aspectos más relevantes.

Las nanoestructuras de Ag obtenidas presentaron una morfología 0D (quasi-esférica) de acuerdo a los resultados por TEM. De los dos métodos utilizados para la síntesis de nanoestructuras, la síntesis química (muestra AgQ) nos permitió tener un mayor control en la uniformidad de los tamaños, esto debido a la presencia del PVP. Las nanoestructuras presentaron un tamaño promedio de  $13.7 \pm 2.6$  nm. Por su parte, las nanoestructuras obtenidas por síntesis “verde” (muestra AgV) presentaron una mayor polidispersidad, esto debido a que la composición química de las plantas varía de acuerdo al tipo de extracto usado. En nuestro caso, el tamaño promedio fue de  $67.9 \pm 14.1$  nm; por lo que en comparación con las nanoestructuras obtenidas por síntesis química, estas fueron más grandes y su distribución de tamaños fue más amplio. Por consiguiente, los espectros de resonancia de plasmón superficial presentaron diferentes picos y máximos; la muestra AgQ, presentó un solo pico con un máximo de 398 nm, mientras que para AgV, su espectro presentó dos picos: a 353 y 507 nm. La deconvolución del espectro XPS Ag 3d<sub>5/2</sub> y su patrón SAED confirmo la presencia de Ag<sup>0</sup> en ambas muestras, además los espectros XPS C1s y O1s fueron indicativos de los diferentes ambientes químicos en cada una de ellas.

En lo referente a los SMH obtenidos, la muestra con AgQ y AgV son PVA-Ag<sub>Q</sub> y PVA-Ag<sub>V</sub>, respectivamente. En PVA-Ag<sub>Q</sub>, las interacciones entre PVA y las

nanoestructuras son principalmente a través de PVP, ya que, de acuerdo a la caracterización por Infrarrojo, la señal de las vibraciones del grupo  $\text{-C=O}$  presentan desplazamientos hacia longitudes de onda menores conforme se incrementa la cantidad de  $\text{AgQ}$ , éste argumento se corrobora con el análisis de los espectros XPS  $\text{C1s}$  y  $\text{O1s}$ . Sin embargo, la banda a  $780\text{ cm}^{-1}$ , nos indica que también existe una interacción directa entre el  $\text{-OH}$  del PVA y las nanoestructuras, el análisis del espectro XPS  $\text{Ag } 3d_{5/2}$  corrobora lo anterior. La interacción entre el PVA y PVP es por medio de la formación de puentes de hidrógeno. Por otra parte, los análisis térmicos indican que existe una disminución de interacción entre las cadenas poliméricas de PVA, ya que el valor de  $T_g$  disminuye a temperaturas más bajas (aprox.  $46\text{ }^\circ\text{C}$ ).  $T_m$  y  $X_c$  también disminuyen, corroborando la disminución del tamaño de los dominios cristalinos en  $\text{PVA-AgQ}$  conforme se incrementa la presencia de nanoestructuras. La distribución de nanoestructuras 0D es uniforme de acuerdo a la caracterización por SEM/EDS.

La caracterización por Infrarrojo de  $\text{PVA-Ag}_V$  no presenta cambios sustanciales con respecto al espectro del PVA puro. El ácido gálico, uno de los componentes del extracto que actúan como reductores de  $\text{Ag}$  presentes en la síntesis “verde”, interactúa con las nanoestructuras 0D a través del grupo  $\text{-C=O}$  de la quinona formada, ya que una nueva banda aparece a  $1653\text{ cm}^{-1}$ . Por lo que las interacciones entre el PVA y las nanoestructuras 0D es principalmente a través de la quinona, ya que la banda antes descrita a  $780\text{ cm}^{-1}$  no tiene presencia en el espectro de infrarrojo. La deconvolución del espectro XPS  $\text{C1s}$ ,  $\text{O1s}$  y  $\text{Ag } 3d_{5/2}$ , corroboran el argumento anterior. Los termogramas de  $\text{PVA-Ag}_V$ , indican una disminución en  $T_g$  (aprox.  $42\text{ }^\circ\text{C}$ ), indicando una disminución entre los grupos  $\text{-OH}$  de las cadenas poliméricas del PVA. Sin embargo,  $T_m$  no disminuye significativamente e incluso  $X_c$  es ligeramente mayor que el reportado para PVA puro. Por consiguiente, la presencia de las nanoestructuras 0D de mayor tamaño (aprox.  $68\text{ nm}$ ) no afectan significativamente

los dominios cristalinos del PVA. Al igual que en PVA-Ag<sub>Q</sub>, la distribución de nanoestructuras 0D es uniforme de acuerdo a la caracterización por SEM/EDS.

Las muestras SMH 0D presentaron buenas propiedades SME, ya que recuperaron casi por completo su forma permanente. Cuando se programaron en forma enrollada, la rapidez de respuesta aumentó conforme se aumentaba la temperatura, presentando tiempos de respuesta de 24 a 4 s, PVA-Ag<sub>V</sub> presentó el mejor tiempo de respuesta debido a la mayor presencia de dominios cristalinos y por consiguiente la transferencia de calor es más eficiente. Respecto a las pruebas SME con forma programada en doblez, la rapidez de respuesta se mejoró ligeramente (0.7 %) en PVA-Ag<sub>V</sub> con respecto al PVA puro. Por lo tanto, la interfase entre las nanoestructuras de mayor tamaño son más eficientes en la transferencia de calor, ya que la resistencia de contacto es menor y aunado a la presencia de dominios cristalinos, favorece el mejoramiento en el tiempo de respuesta.

## 4.2 Caracterización de las nanoestructuras 1D

Como se mencionó en los apartados anteriores, se busca obtener dos tipos de tamaños de nanoestructuras 1D, por consiguiente, la muestra NW-A se sintetizó con PVP1.3M a 400 rpm; mientras que NW-B con PVP360K y 250rpm.

El método químico utilizado para sintetizar los nanoalambres fue poliol, ya que es un método simple, de bajo costo y alta producción. Además, nos permite tener mayor control sobre las condiciones de reacción y obtener diferentes morfologías y tamaños de las nanoestructuras con buena homogeneidad [63,64,89]. El método consiste en utilizar etilenglicol como agente reductor y como solvente, su poder de reducción está influido por la temperatura usada en la síntesis, el cual es factor para controlar la nucleación y crecimiento de las nanoestructuras. Así mismo, se utiliza

---

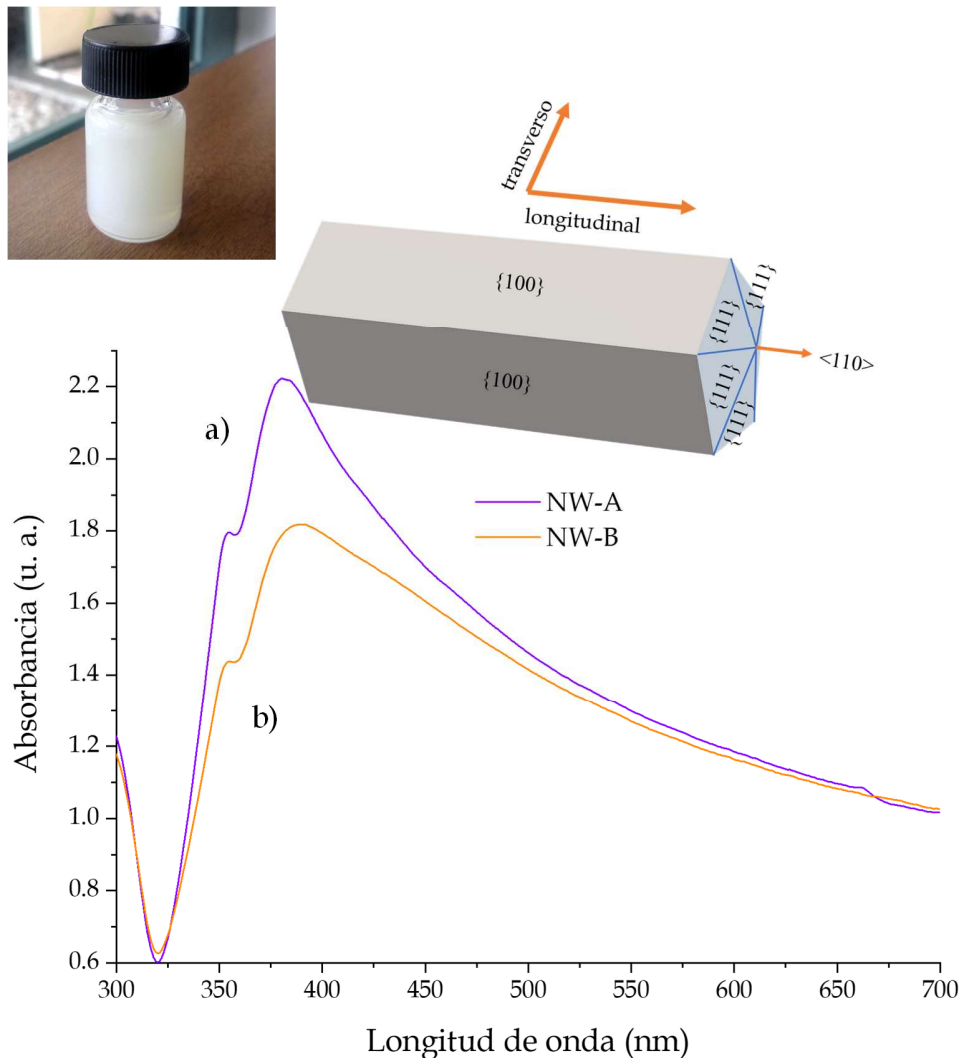
nitrate de plata como fuente de iones y PVP como agente estabilizante, éste último también permite el crecimiento selectivo del cristal hacia una dirección [83,89,90].

El objetivo de calentar el etilenglicol a 150 °C es eliminar los remanentes de agua presente y oxidar a los grupos -OH para convertirse en grupos aldehídos -CHO. Al agregar  $\text{CuCl}_2$ , el Cu es reducido de  $\text{Cu}^{+2}$  a  $\text{Cu}^{+1}$ , mientras que el ión  $\text{Cl}^-$  y el PVP actuaran como estabilizante. Al agregar el  $\text{AgNO}_3$ , ocurren simultáneamente diferentes reacciones de manera controlada, debido a los diferentes iones presentes; la plata se reduce de  $\text{Ag}^+$  a  $\text{Ag}^0$  formando pequeños nanocristales. La morfología de estos nanocristales cambia debido a las fluctuaciones térmicas, pueden ser de un sólo cristal o bien con múltiples cristales gemelos, ambas formas presentan una estructura cristalina fcc, ésta última configuración, forma decaedros y está formada por 5 tetraedros, los cuales son los precursores en la formación de nanoalambres [83,91]. El ión  $\text{Cl}^-$  estabiliza la formación de nanocristales y ayuda a reducir la concentración de iones libres de  $\text{Ag}^+$  formando  $\text{AgCl}$ . Por otra parte, el  $\text{Cu}^+$  capta el oxígeno presente evitando que se mantenga adherido en los dodecaedros recién formados. Por otra parte, mientras se están formando los cristales en forma de decaedro, el PVP tiene afinidad por unirse a los planos {100} y {111} permitiendo que el cristal crezca en la dirección  $\langle 110 \rangle$  para construir nanoalambres [83,89,90,92].

En la **Figura 16** se presentan los espectros de resonancia de plasmón superficial de las muestras de Ag obtenidas. Para ambos espectros se observan dos picos a 355 y 380 nm aproximadamente, que de acuerdo a la literatura corresponden a nanoalambres de Ag. Durante la resonancia de plasmón superficial existe la presencia de momentos dipolares, que incrementan su intensidad conforme la simetría de la nanoestructura se va reduciendo o perdiendo [85]. En los nanoalambres, existe una baja simetría en su sección transversal, ya que presenta un plano pentagonal y por lo tanto el origen del plasmón es resultado de la polarización de esa superficie. Los picos a 355 y 380 nm corresponden a un cuadrupolo y dipolo

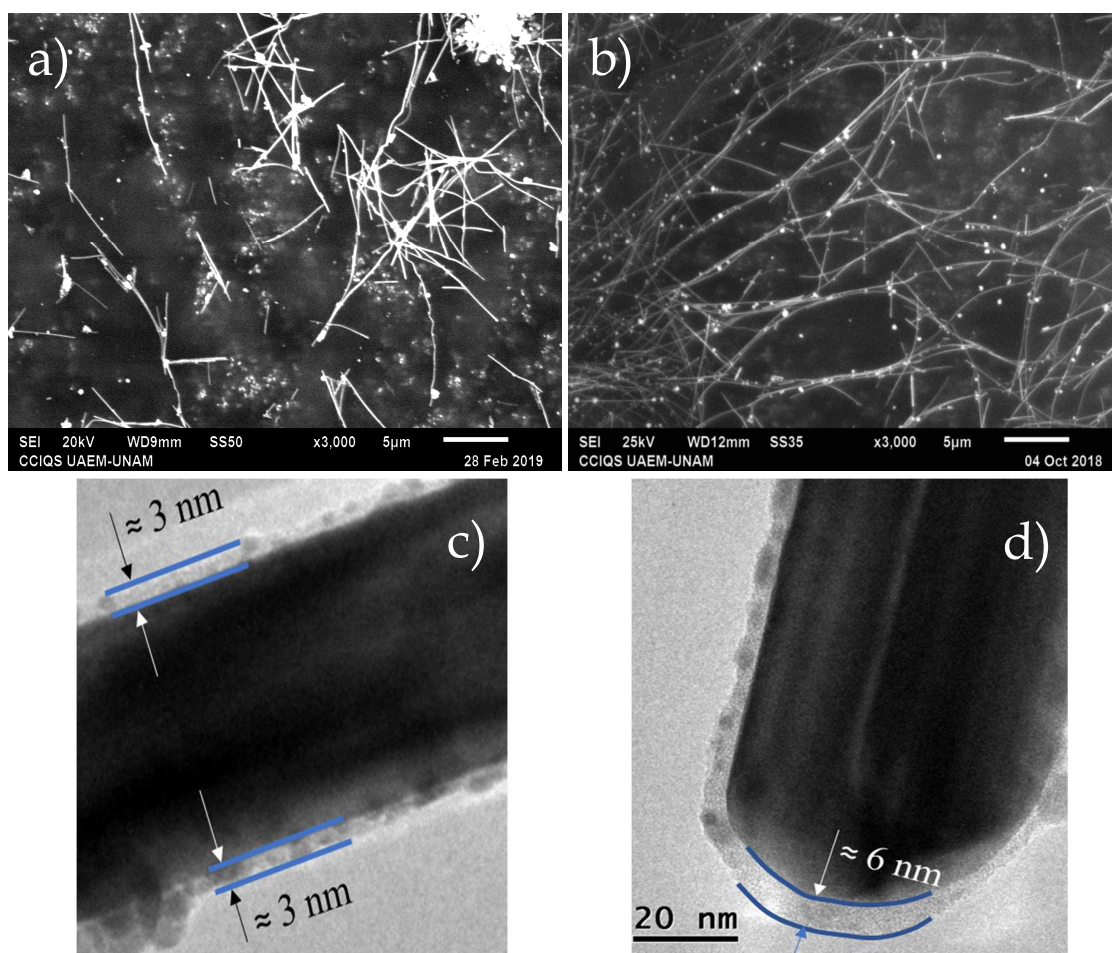


respectivamente [86,87]. Adicionalmente, el pico a 380 nm nos puede proporcionar información acerca del tamaño de la sección transversal del nanoalambre [88]. Xue et al., reportó diferentes tamaños de la sección transversal de nanoalambres y se menciona que existe un desplazamiento del pico conforme se incrementa el tamaño de la sección transversal. En nuestro caso, la posición del pico se desplazó de 380 a 389 nm, por consiguiente, la caracterización por Uv/Vis nos indica que la sección transversal de la muestra NW-A es mayor que NW-B.



**Figura 16.** Espectros UV/Vis de las muestras: a) NW-A y b) NW-B.

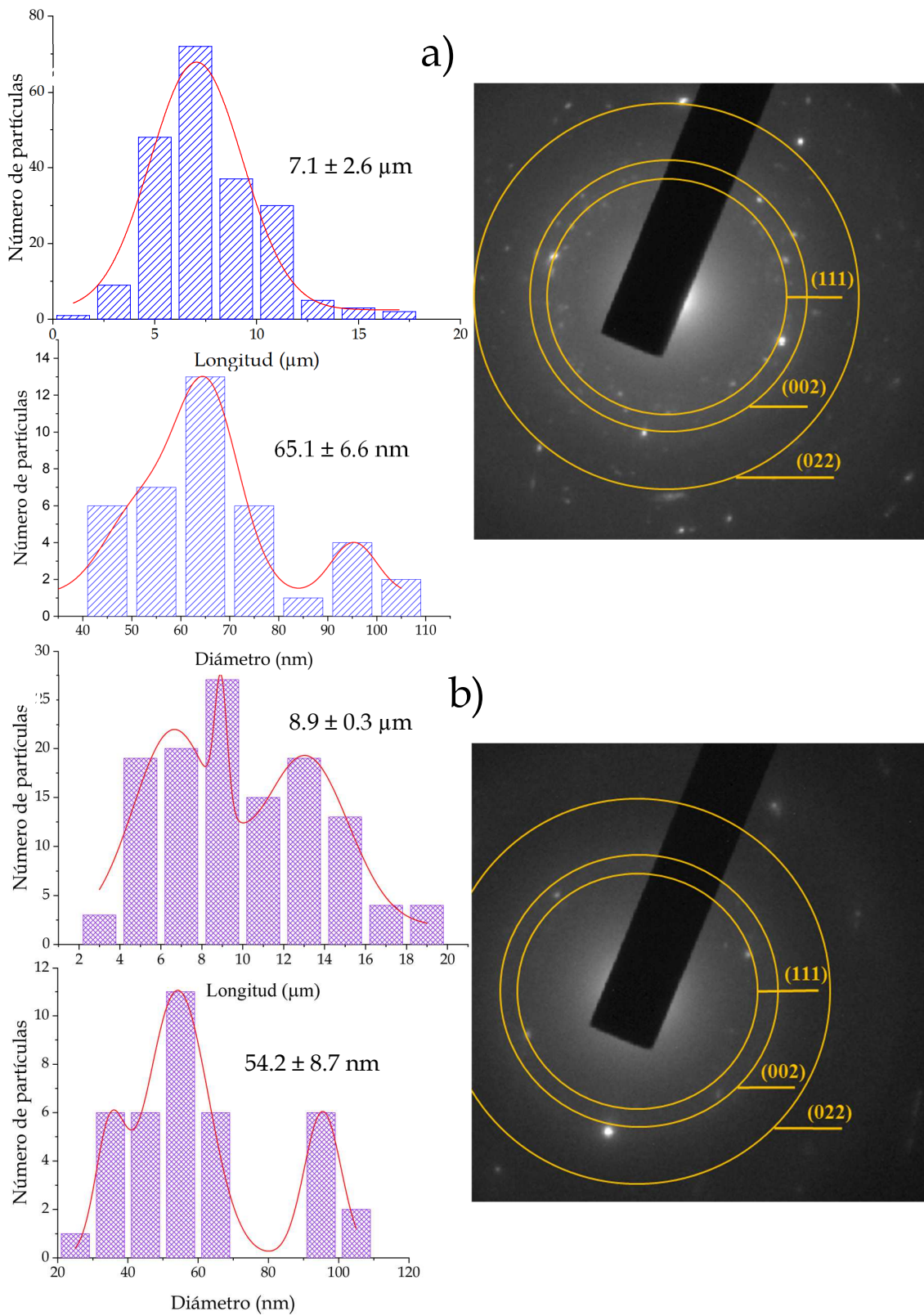
Respecto a la caracterización por SEM (**Figura 17.a y 17.b**), en las micrografías se pueden observar la morfología de nanoalambres y algunos aglomerados de nanoestructuras 0D. Así mismo, los nanoalambres fueron el producto principal de la síntesis, aunado a que en los espectros UV/Vis no se presentó el pico por encima de 400 nm característico de morfologías 0D de Ag [93]. Adicionalmente, Gao et al.[87], reporto una monocapa de PVP absorbida mediante la interacción de  $-C=O$  y la Ag a lo largo del eje longitudinal del nanoalambre; las imágenes obtenidas por TEM apoyan el argumento mencionado anteriormente **Figura 17.c y 17.d**.



**Figura 17.** Análisis por SEM y TEM de muestras obtenidas NW-A (a y c) y NW-B (b y d), respectivamente.

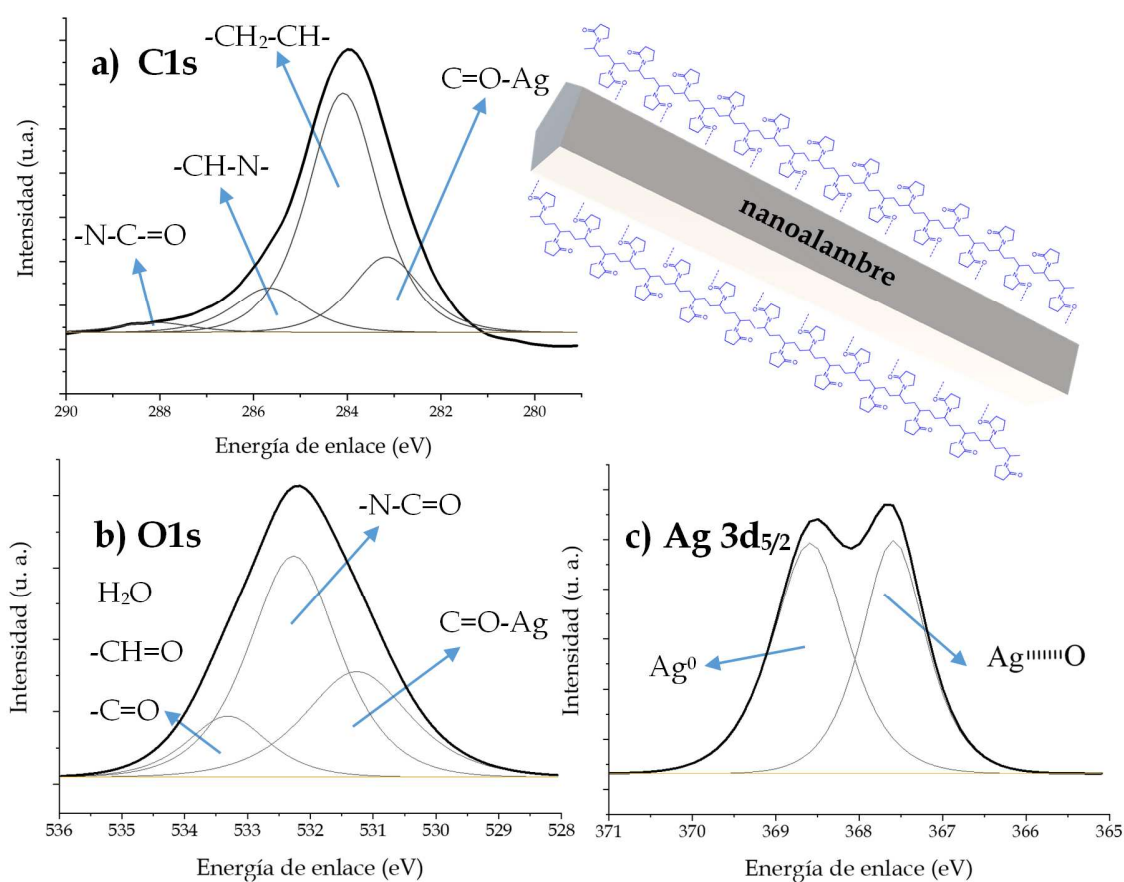
El análisis de las imágenes obtenidas por TEM, nos permitió obtener las dimensiones de la sección transversal o el diámetro promedio de los nanoalambres. El diámetro promedio de la muestra NW-A (aprox. 65 nm) es más grande que NW-B (aprox. 54 nm), caso contrario con respecto a su longitud promedio, NW-A (aprox. 7  $\mu\text{m}$ ) es menor que NW-B (aprox. 9  $\mu\text{m}$ ); lo anterior se puede observar en las respectivas gráficas de distribución de partículas en **Figura 18.a** y **18.b**. El análisis del patrón SAED (**Figura 18**) corrobora las estructuras cristalinas fcc de ambas muestras de nanowires, con los planos (111), (200) y (220) [88,89]. La distancia interplanar calculada fue de 0.232 y 0.205 nm para los planos (111) y (200) respectivamente, los cuales están en concordancia con los valores reportados en la tarjeta JCPDS 04-0782.

Los análisis anteriormente mencionados, se encontraron en concordancia con el análisis hecho a los espectros Uv/Vis de los nanoalambres, donde se mencionaba que existe un desplazamiento del plasmón superficial hacia el rojo, es decir hacia longitudes de onda mayores [88].



**Figura 18.** Patrones SAED y distribución de tamaños: a) NW-A y b) NW-B.

Debido a que los reactivos y condiciones de síntesis de las muestras NW-A y NW-B fueron las mismas, sólo se presenta un espectro XPS y su deconvolución en la **Figura 19**. La deconvolución del espectro correspondiente al C1s (**Figura 19.a**) presentó varios picos, tres de ellos fueron asignadas al PVP; a 284.1, 285.7 y 288.1 eV corresponden a los grupos  $-\text{CH}_2\text{-CH-}$ ,  $-\text{CH-N-}$  y  $-\text{N-C=O}$ , respectivamente [94,95].



**Figura 19.** Espectros XPS de nanowires obtenidos.

Stoyanov et al.[96] reportaron en su caracterización por XPS, que el complejo C-O-Al correspondía al pico de 283.9 eV, en nuestro caso; debido a la similitud en la posición del pico antes mencionado, el pico a 283.2 eV se asignó a la interacción C=O-Ag. La deconvolución del espectro O1s (**Figura 19.b**), muestra 3 picos. En la

literatura se menciona que a 531.8 eV corresponde al espectro de O1s del PVP puro [95], la similitud de este pico con respecto al encontrado en éste reporte (532.3 eV) nos permite asignarlo a la interacción  $-N-C=O$ . El pico a 533.3 eV corresponde al agua absorbida durante la síntesis [30] de los nanoalambres y/o debido a la oxidación de los grupos  $-OH$  del etilenglicol a  $-CHO$  [89,93,97,98]. Por su parte, el pico a 531.3 eV correspondería a la interacción  $C=O-Ag$  [94-96]. La **Figura 19.c** muestra la deconvolución del espectro  $Ag\ 3d_{5/2}$ , se observan dos picos a 368.6 y 367.6 eV, los cuales fueron asignados a  $Ag^0$  y su interacción con el oxígeno respectivamente [94,99]. Los valores reportados de  $Ag\ 3d_{5/2}$  difieren de otros reportados en la literatura, ya que se encuentran ligeramente desplazados a valores de alta energía como consecuencia de las diferentes interacciones electroestáticas entre el oxígeno del PVP y la superficie de los nanoalambres [87,94,95].

### 4.3 Caracterización estructural de SMH obtenidas PVA/Ag nanoalambres

Como se mencionó en los anteriores apartados, se obtuvieron dos muestras de nanoalambres NW-A y NW-B que diferían en su longitud y su sección transversal. Estas muestras se usaron para preparar SMH con diferentes volúmenes de nanowires 3, 5 y 10 mL. La nomenclatura para los SMH obtenidos será la siguiente: PVASMH-A y PVASMH-B para NW-A y NW-B, respectivamente. El espectro de la **Figura 20** corresponde al espectro de PVA, se observan varias bandas a 3286, 2916, y 2851  $cm^{-1}$ , que corresponden a vibraciones de tensión de los grupos  $-OH$ ,  $-CH_2-$  y  $-CH-$ , respectivamente [100,101].

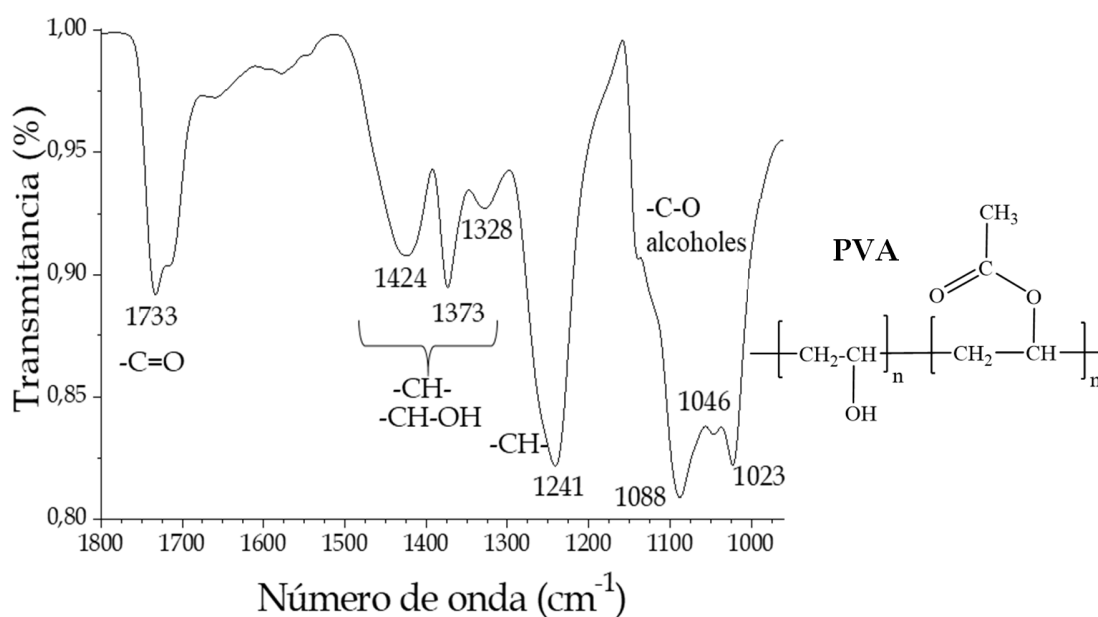
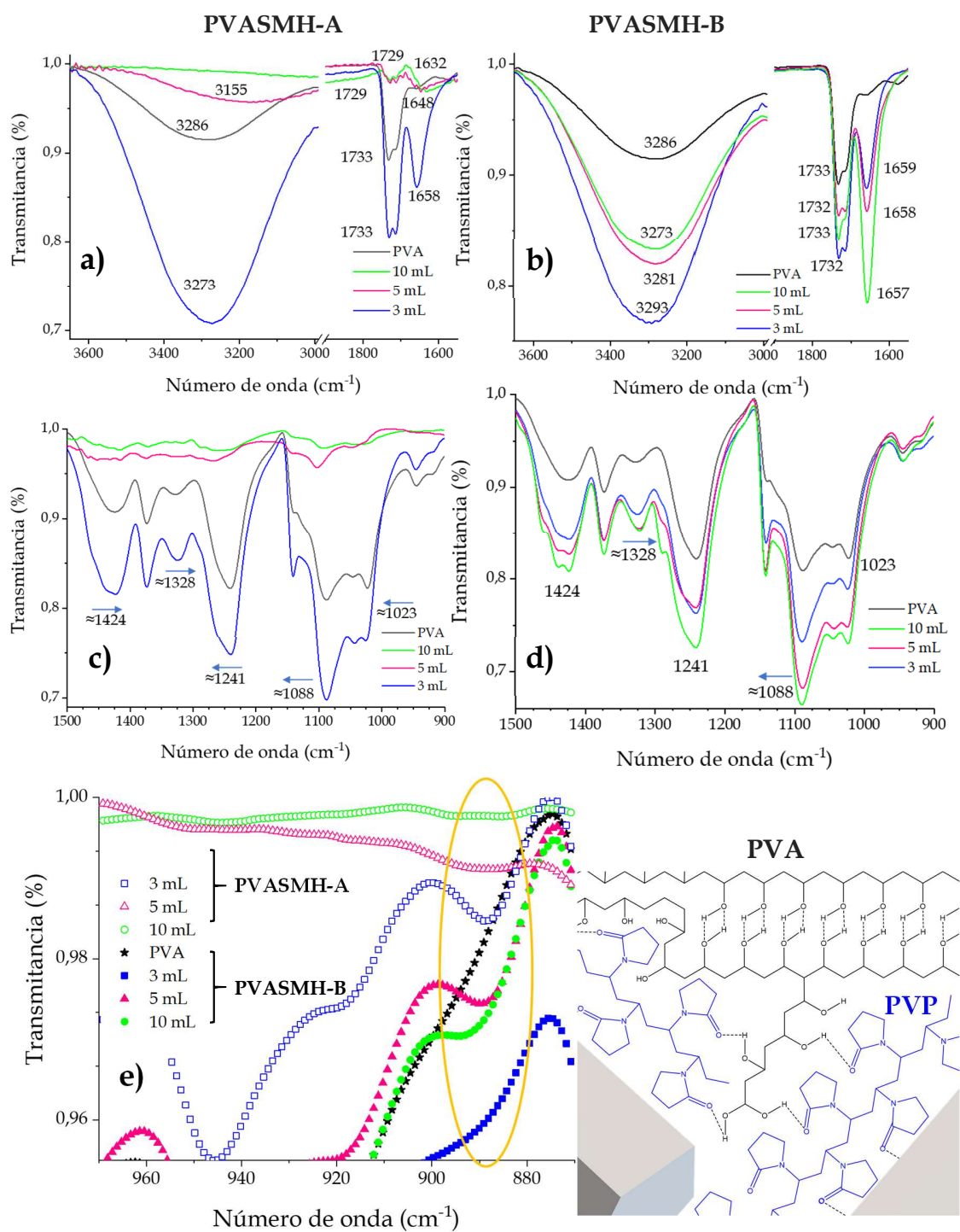


Figura 20. Espectro IR del PVA.

La banda a 1733 cm<sup>-1</sup> corresponde a las vibraciones de tensión del grupo -C=O, esto es debido a que el PVA se obtiene de la hidrólisis del poliacetato de vinilo (PVAc), por lo cual existen remanentes de acetato de etilo en la cadena polimérica del PVA [100,102]. Las siguientes bandas corresponden a vibraciones de flexión: a 1424, 1373, 1328 y 1241 cm<sup>-1</sup> se asignaron a -CH<sub>2</sub>- simétrica, -CH<sub>2</sub>- wagging, combinación de -CH- y OH en el plano, -CH- wagging, respectivamente [100-102]. Las vibraciones entre 1088 y 1023 cm<sup>-1</sup>, corresponden a las vibraciones de tensión de -C-O y flexión de -OH, respectivamente [100,102].

En la literatura [103-105] se ha reportado que la banda a 1660 cm<sup>-1</sup> corresponde a las vibraciones de tensión de -C=O de amida del PVP, la cual su posición puede desplazarse a números de onda menores debido al valor de su peso molecular promedio, interacciones con otros grupos, iones o nanoestructuras [103,105,106]. Debido a lo antes mencionado la posición de las vibraciones del grupo -C=O nos puede indicar el tipo de interacciones que se presente en nuestro material [106].



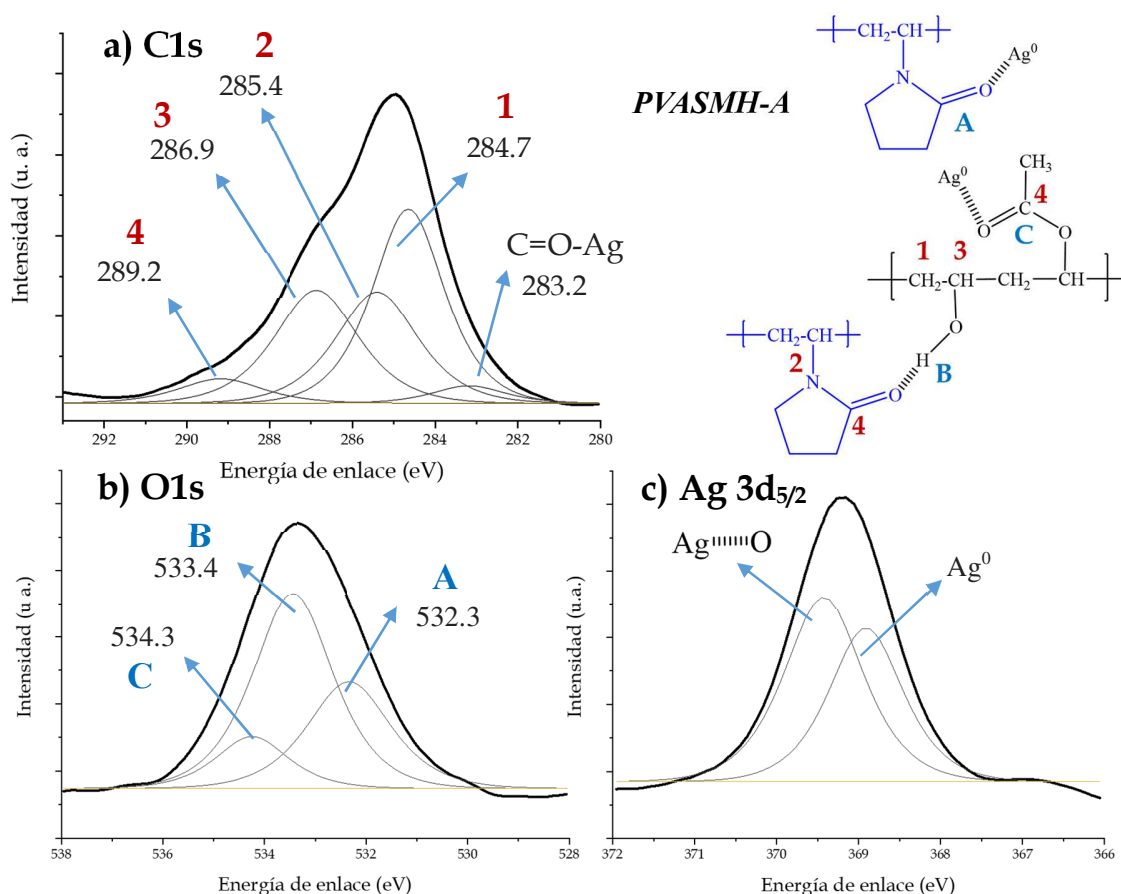
**Figura 21.** Espectros IR de SMH: PVASMH-A a) 3600-1660  $\text{cm}^{-1}$ , c) 1500-900  $\text{cm}^{-1}$ ; PVASMH-B b) 3600-1660  $\text{cm}^{-1}$ , d) 1500-900  $\text{cm}^{-1}$ ; e) PVA/PVP/nanoalambre.



En la **Figura 21.a y 21.b**, se observa un desplazamiento de las bandas a números de onda bajos, por ejemplo; la banda correspondiente a las vibraciones del grupo  $\text{-C=O}$  del PVP en la muestra PVASMH-A se desplaza de  $1659$  a  $1632\text{ cm}^{-1}$  debido al incremento de nanoalambres presentes. Existen los mismos desplazamientos en PVASMH-B, sin embargo; son de menor magnitud ( $< 2\text{ cm}^{-1}$ ). Otro aspecto a considerar, son los cambios en las bandas correspondientes a las vibraciones del grupo  $\text{-OH}$  del PVA y  $\text{-C=O}$  del PVP en la muestra PVASMH-A, su amplitud aumenta y su intensidad disminuye conforme la presencia de nanoalambres aumenta y existe un desplazamiento de las mismas a números de onda bajos (**Figura 21.a**). De acuerdo a Li et al. [30], las interacciones entre el PVA y el PVP tienen como consecuencia el cambio de desplazamiento, amplitud e intensidad de las bandas del espectro de Infrarrojo; ya que existe la formación de interacciones a través de puentes de hidrógeno entre los grupos  $\text{-OH}$  del PVA y del  $\text{-C=O}$  del PVP, principalmente (**Figura 21.c y 21.d**). En reportes acerca del sistema PVA/PVP [30,107,108] y PVA/Ag [104] también se han observado desplazamientos de las vibraciones del grupo  $\text{-C=O}$  del PVP. La disminución en la intensidad de las vibraciones de los grupos  $\text{-OH}$ , implica la disminución de las interacciones entre las cadenas poliméricas del PVA. Por otra parte, el cambio en la magnitud de las intensidades de las bandas, nos permiten inferir la magnitud de la interacción entre los nanoalambres y el PVA [103]. Por lo tanto, el PVA tiene una mayor interacción con los nanoalambres a través de puentes de hidrógeno con el PVP en ambas muestras cuando se agregan de 3 y 5 mL de nanoalambres. El argumento anterior puede ser corroborado por las intensidades de la banda a  $887\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente (**Figura 21.e**), la cual puede ser atribuida a las vibraciones del anillo del PVP [92]. La banda a  $1733\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al PVA, no presenta grandes desplazamientos como las bandas antes mencionadas, por lo que puede tener una baja interacción con los nanoalambres o el  $\text{-C=O}$  del PVP.

En general, el espectro de PVASMH-B (**Figura 21.b** y **21.d**) no presentó grandes desplazamientos ni cambios en sus intensidades en sus bandas cuando se compara con los espectros de PVASMH-A. Por consiguiente, el PVA interactúa con PVP a través de puentes de hidrógeno entre los grupos  $-OH$  y  $-C=O$ , respectivamente [109]; mientras que ciertas proporciones de éste último interactúan con los nanoalambres a través del plano (100).

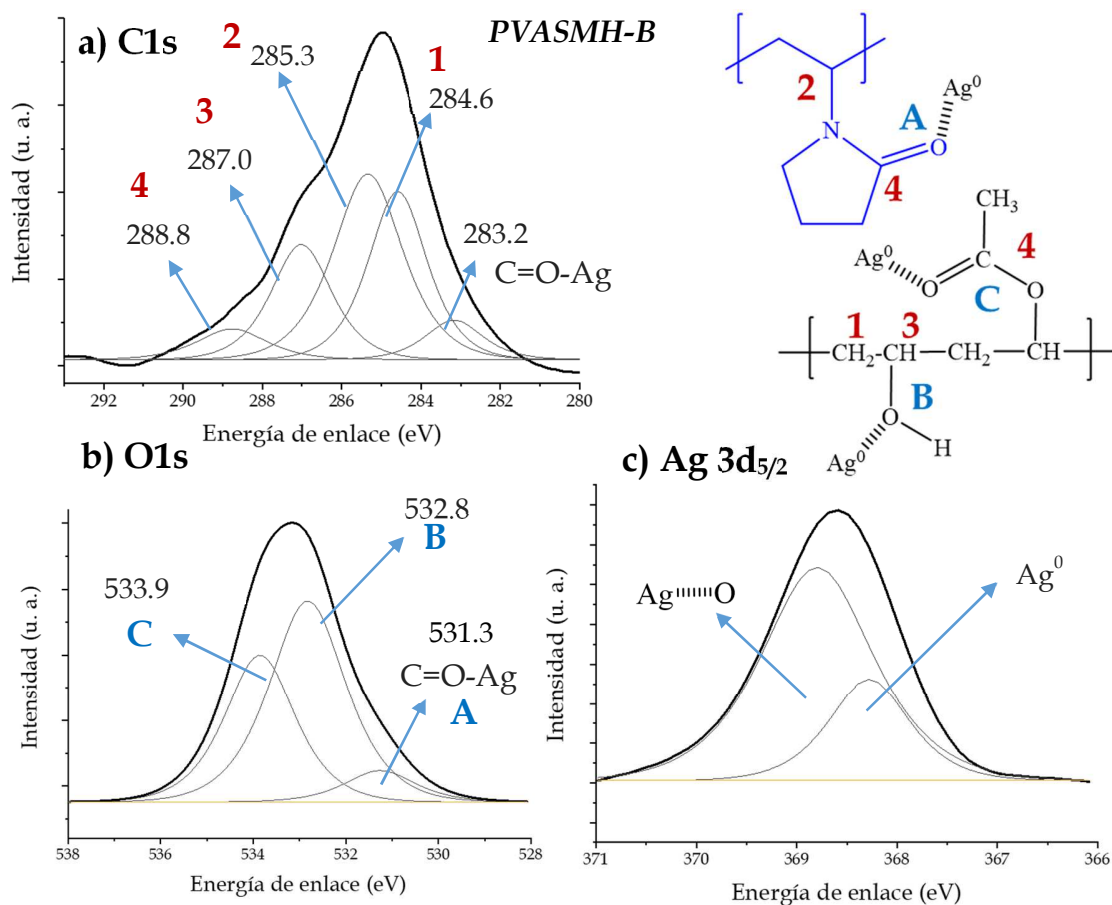
Los espectros XPS de las muestras PVASMH-A y PVASMH-B se muestran en la **Figura 22** y **23**, respectivamente. En lo que respecta al espectro C1s y su deconvolución de PVASMH-A presenta cinco picos (**Figura 22.a**).



**Figura 22.** Espectros XPS y su deconvolución de PVASMH-A.

Los picos a 284.7 y 289.2 eV corresponden a  $-\text{CH}_2\text{-CH-}$  y  $-\text{C=O}$  en el PVA y PVP, respectivamente [30,51,94,110-112]. A 286.9 eV corresponde a  $-\text{CH-OH}$  del PVA [30,96,111,112], mientras que el pico a 285.4 eV corresponde a  $-\text{CH-N-}$  del PVP [30,94,95]. El pico a 283.2 eV se asignó a la interacción  $-\text{C=O-Ag}$  [96]. La deconvolución del espectro O1s (**Figura 22.b**) presentó tres picos a 532.3, 533.4 y 534.3 eV. El primer pico corresponde a la interacción del  $-\text{C=O}$  del PVP con la superficie del nanoalambre y presentó un desplazamiento a altas energías de enlace cuando se compara con el pico del PVP, probablemente debido a la interacción antes mencionada [96]. Si tomamos como referencia el pico reportado en la sección anterior de XPS (532.3 eV, **Figura 19**) corroboraría la interacción del PVP y el nanoalambre [95,113,114]. El pico que corresponde a  $-\text{CH-OH}$  del PVA es reportada a 532.8 eV [30,111,112], la cual en este reporte presenta un desplazamiento a altas energías (533.4 eV) de enlace debido a las interacciones con el PVP y el nanoalambre [110]. Por otra parte, el pico a 534.3 eV corresponde a  $-\text{O-C=O}$  en PVA [110,112]. Finalmente, la deconvolución del espectro de Ag 3d<sub>5/2</sub> presentó 2 picos (**Figura 22.c**) a 368.9 y 369.4 eV. El primer pico corresponde a Ag<sup>0</sup>, mientras que a 369.4 eV corresponde a la interacción entre Ag<sup>0</sup>, PVP y PVA [99,110,115].

Por otra parte, la deconvolución del espectro C1s de PVASMH-B (**Figura 23.a**) presento cinco picos similares al espectro de PVASMH-A. Sin embargo, la deconvolución del espectro O1s presento otras características (**Figura 23.b**). A 531.3 eV corresponde a la interacción  $-\text{C=O-Ag}$  [94-96]. A 532.8 eV corresponde  $-\text{CH-OH}$  del PVA, cuya posición tiene una gran similitud con el reportado en la literatura [30,96,111,112]. Por otra parte, el pico a 533.9 eV corresponde a  $-\text{O-C=O}$  el cual es debido a la presencia de acetatos de etilo en PVA [112,113].

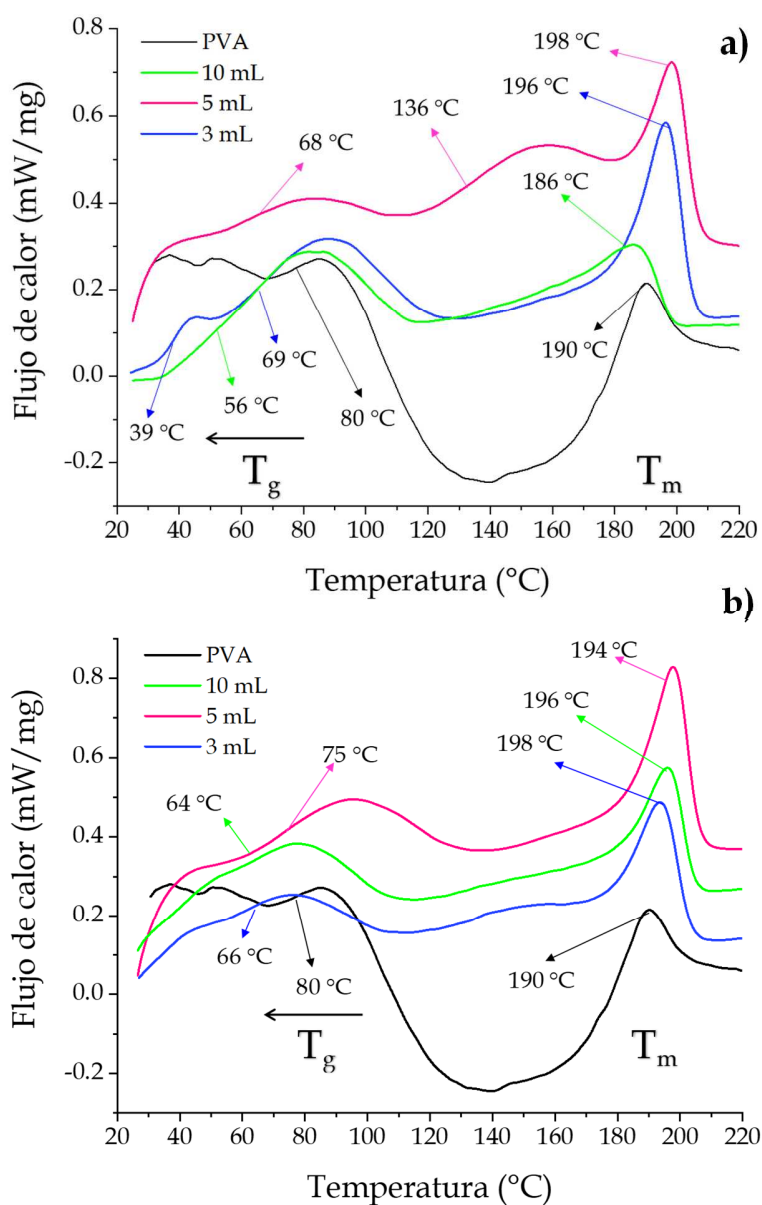


**Figura 23.** Espectros XPS y su deconvolución de PVASMH-B.

Si se compara la posición de los picos del espectro PVASMH-B y el espectro de nanoalambres (**Figura 19.b**) presentan una gran similitud, por consiguiente; el PVA interactúa principalmente con el nanoalambre, en lugar de interactuar a través del PVP; esto se ve reflejado en una mínima alteración en la posición de los picos antes discutidos, éste argumento se refuerza con la intensidad de los espectros de infrarrojo de la **Figura 21.e**. La deconvolución del espectro Ag 3d<sub>5/2</sub> presentó dos picos a 368.2 y 368.9 eV; la primera corresponde a Ag<sup>0</sup> y a 368.9 la interacción de Ag<sup>0</sup> con el oxígeno [94,95,99].

La caracterización por DSC se muestra en la **Figura 24.a** y **24.b** de las muestras PVASMH-A y PVASMH-B, respectivamente.

En los termogramas de PVASMH-A (**Figura 24.a**), se observa una disminución de  $T_g$  de 80 a 56 °C, debido a la disminución de las interacciones intermoleculares entre los grupos -OH del PVA, ya que son reemplazadas por las interacciones con PVP y los nanoalambres.



**Figura 24.** Termogramas DSC: a) PVASMH-A, b) PVASMH-B.

Los resultados aquí presentados están en concordancia con la literatura [101,107,116], por lo que una consecuencia inmediata es el incremento de la movilidad de los segmentos de la cadena del PVA. Además, el hecho de que sólo se observe un valor de  $T_g$  en la muestra PVASMH-A con 10 mL, implica que la mezcla PVA/PVP es completamente miscible [117]. Sin embargo, en las muestras con 3 y 5 mL de nanoalambres se pueden observar transiciones secundarias a 39 y 136 °C; las cuales corresponden a las rotaciones o vibraciones de los grupos -OH y a transiciones secundarias de los dominios cristalinos, respectivamente [66,107,118,119]. Se considera como transición secundaria de los dominios cristalinos 136 °C debido a que su valor es cercano a las temperaturas reportadas por Abdelrazek et al. y Fathi et al.; ya que de acuerdo a la literatura, el valor de  $T_g$  de PVP360K y PVP1.3M es de aproximadamente 180 °C [120] y la diferencia entre ambas es más amplia. Además, la presencia de estas transiciones secundarias indica una miscibilidad parcial, caso contrario en la muestra con 10 mL.

Por otra parte, existe una señal endotérmica a 190 °C ( $T_m$ ) en PVA que corresponde a los dominios cristalinos. La forma, amplitud y posición de  $T_m$  es útil para tener conocimiento acerca de los cambios en los dominios cristalinos cuando se agregan diferentes cantidades de nanoalambres. En PVASMH-A,  $T_m$  se desplaza a altas temperaturas de 190 a 194 °C cuando se agregan 3 mL y disminuye de 198 (5 mL) a 186 °C (10 mL), además se observa un aumento en la amplitud de la señal. Sin embargo, la forma de la señal se presenta más definida cuando se agregan 5 mL de nanoalambres, aunado a la movilidad de los dominios cristalinos reflejado por la temperatura de transición secundaria, infiere un incremento en los dominios cristalinos o una estructura más ordenada [109,116,117,119]. Debido a lo anterior, se determinó el índice de cristalinidad ( $X_c$ ) a través de la proporción de  $\Delta H_m/\Delta H_\infty$ , donde  $\Delta H_\infty=138.6$  J/g [116,121] (**Tabla 2.**).

Los valores de  $X_c$  se incrementan conforme se incorporan nanoalambres en PVA hasta alcanzar un máximo de 62.63 % en la muestra de 5 mL, posteriormente; este valor disminuye drásticamente a 26.51 % en la muestra de 10 mL.

**Tabla 2.**  $\Delta H$ , %  $X_c$ , % peso perdido (400 °C),  $T_g$  y  $T_m$  de las muestras SMH.

Muestra	Nanowires (mL)	$\Delta H_m$ (J/g)	% $X_c$	% Peso perdido (400 °C)	$T_g$ °C	$T_m$
PVA	0	28.13	20.30	68.2 <sup>a)</sup>	80	190
	3	55.91	40.34	66.2	69	196
	5	86.8	62.63	56.9	68	198
PVASMH-A	10	36.74	26.51	54.6	56	186
	3	55.62	40.13	71.8	66	194
PVASMH-B	5	53.85	38.85	60.6	75	198
	10	49.24	35.53	62.0	64	196

a) [112] H. Yang, S. Xu, L. Jiang, Y. Dan, Thermal decomposition behavior of poly (vinyl alcohol) with different hydroxyl content, *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* 51 (2012) 464–480. doi:10.1080/00222348.2011.597687.

[122] S. Montes, P.M. Carrasco, V. Ruiz, G. Cabañero, H.J. Grande, J. Labidi, I. Odriozola, Synergistic reinforcement of poly(vinyl alcohol) nanocomposites with cellulose nanocrystal-stabilized graphene, *Compos. Sci. Technol.* 117 (2015) 26–31. doi:10.1016/j.compscitech.2015.05.018.

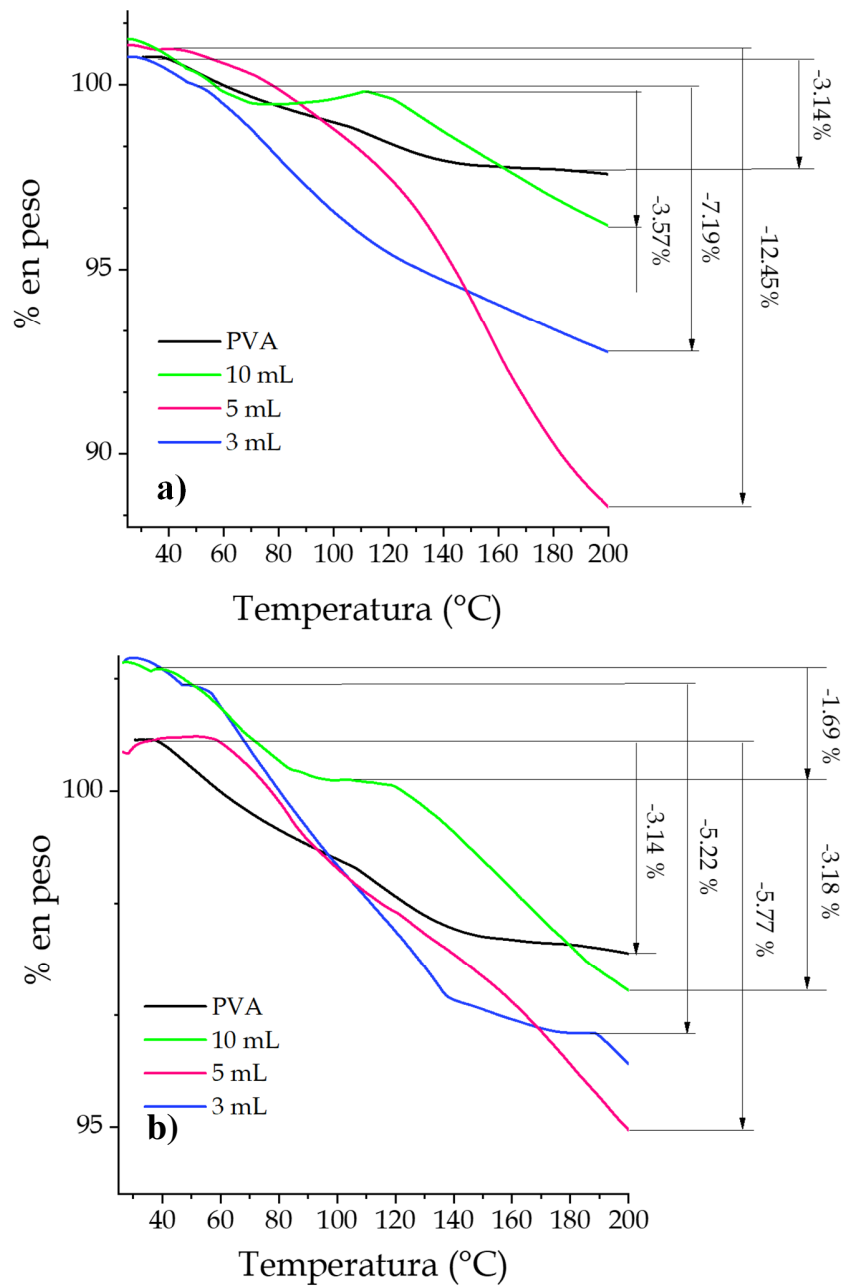
En la literatura, existen resultados similares cuando se agregan estructuras con morfologías 1D en una matriz polimérica [29,121]. Por consiguiente, los nanoalambres inducen el crecimiento de los dominios cristalinos en PVA, por lo que la matriz polimérica experimenta una reorganización resultando en una inducción de orientación de las cadenas poliméricas. También, el incremento de  $X_c$  sugiere una fuerte interacción entre los componentes de PVASMH-A en la zona de interfase [29,121].

Los termogramas de PVASMH-B (**Figura 24.b**) muestran una disminución de  $T_g$  cuando se agregan nanoalambres, tal como en PVASMH-A. El valor máximo de  $X_c$  en PVASMH-B fue de 40.13 % en la muestra con 3 mL, seguido muy de cerca por la muestra de 5 mL con 38.85 %.

Finalmente, la temperatura de descomposición presentó aproximadamente el mismo valor para todas las muestras de PVASMH-A (319 °C), mientras que en las muestras PVASMH-B presentó valores de 316, 324 y 318 °C con 3, 5 y 10 mL, respectivamente.

La caracterización por TGA de las muestras SMH se muestra en la **Figura 25**. En ambas muestras SMH se presenta una disminución rápida en peso cuando se compara con el termograma del PVA puro antes de 200 °C, que es cuando pierde humedad [107,108,122].



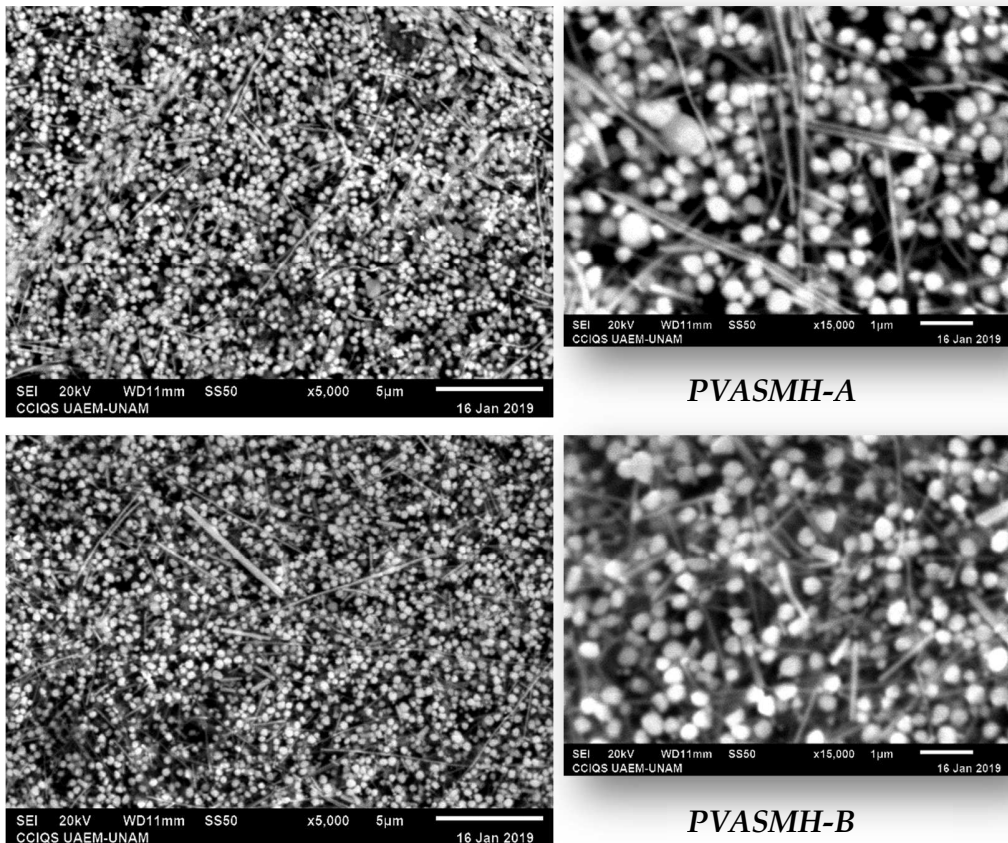


**Figura 25.** Termogramas TGA: a) PVASMH-A, b) PVASMH-B.

La pérdida de peso en las muestras SMH con 3 mL es aproximadamente 69 %, valor mayor cuando se compara con las demás muestras SMH y es prácticamente el mismo valor en PVA puro (**Tabla 2.**). Las muestras SMH con 3 y 5 mL, muestran

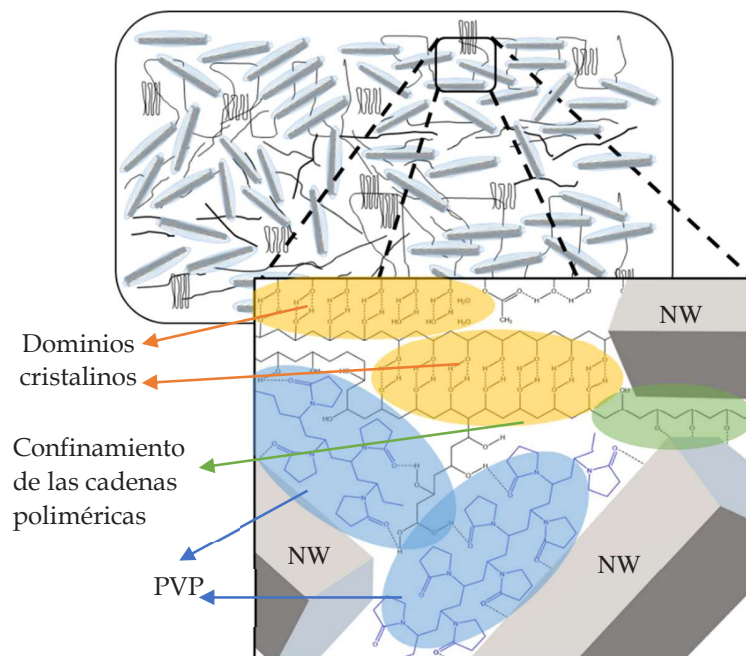
una disminución rápida en peso, por lo que se puede asumir una rápida transferencia de calor, caso contrario a las muestras SMH con 10 mL y PVA puro; ya que su pérdida en peso no es tan grande como en las muestras ya mencionadas, por lo que poseen mayor estabilidad térmica debido a las interacciones por puentes de hidrógeno [108].

Las imágenes obtenidas al caracterizar con SEM las muestras SMH se muestran en la **Figura 26**, cabe mencionar que las imágenes corresponden a las muestras SMH con 10 mL.



**Figura 26.** Imágenes de SEM de muestras SMH con 10 mL de nanoalambres.

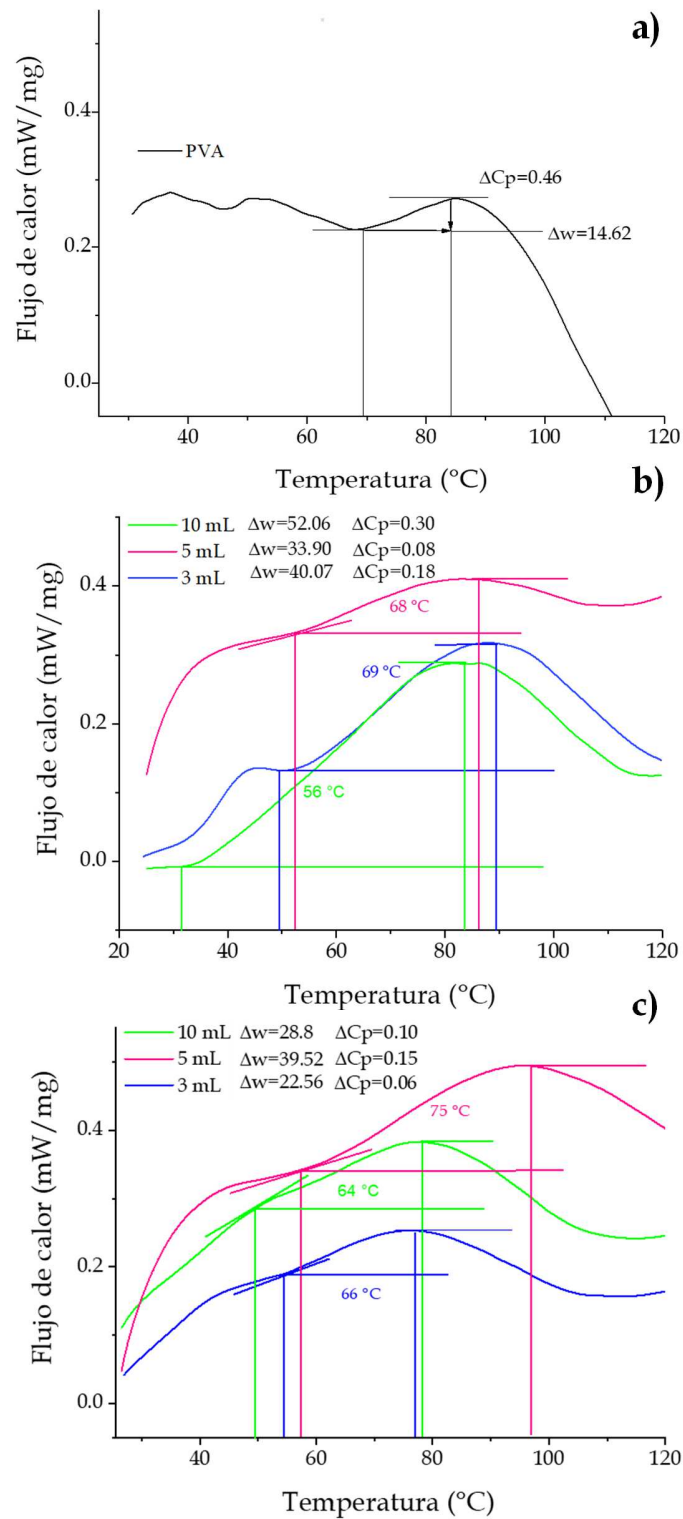
En ambas muestras se puede observar una distribución homogénea de nanoalambres a través de la superficie del PVA que conservan su integridad, ya que no se observan seccionadas las nanoestructuras 1D. Además, se pueden observar una distribución de tamaños homogénea, tanto en longitud como en la sección transversal del nanoalambre. Otro aspecto a mencionar, es la presencia de una gran cantidad de aglomeraciones de estructuras semiesféricas de Ag, con un diámetro promedio de 378 nm, que incluso pareciera se encuentran en mayor proporción. Las aglomeraciones semiesféricas influyeron de manera negativa en las propiedades térmicas de las muestras SMH con 10 mL, ya que sus respectivos valores de  $T_g$  y  $X_c$  presentaron los datos más bajos en comparación con las muestras SMH con 3 y 5 mL, lo que representa una mayor disminución de interacciones por puentes de hidrógeno entre las cadenas poliméricas del PVA. La **Figura 27**, nos muestra las probables interacciones en las muestras SMH de acuerdo a las caracterizaciones antes discutidas.



**Figura 27.** Esquema de las probables interacciones de las muestras SMH.

Por otro lado y retomando la caracterización por SEM y los termogramas antes discutidos, un concepto a considerar es la amplitud del intervalo de transición de  $T_g$  ( $\Delta w$ ) y la capacidad de calor en el intervalo de transición de  $T_g$  ( $\Delta C_p$ ) [101,123]. En la literatura, se menciona que en compuestos poliméricos existen cambios en la dinámica de las cadenas poliméricas debido a la presencia de estructuras dispersas en la matriz. Principalmente, como vimos en las secciones anteriores, existe un cambio en el valor de  $T_g$  a valores más altos o bajos de acuerdo a la naturaleza de los constituyentes del compuesto polimérico. Además, el comportamiento gráfico del termograma cerca de  $T_g$  va cambiando, es decir los intervalos de transición de  $T_g$  se van haciendo más estrechos o más amplios. Así mismo, dicho intervalo de transición es un evento cinético donde los segmentos de la cadena se reordenan en función de la temperatura y en una escala de tiempo. Dado que los dominios amorfos son heterogéneos, es decir; la conformación de las cadenas poliméricas es distinta en cada uno de los dominios, el tiempo de relajación cambia significativamente [124,125], es decir los segmentos de cadenas presentan diferentes densidades de enmarañamiento y el tiempo que les toma desenredar es diferente para cada una de ellos. La relajación se refiere a la reorganización de los segmentos de cadena en un tiempo dado, cuya movilidad se “congela” cuando la temperatura desciende por debajo de  $T_g$  o se activa cuando la temperatura aumenta por encima de  $T_g$ . Durante este proceso existen cambios en su  $C_p$  y en otras propiedades termodinámicas como la entropía. Por encima de  $T_g$ ,  $C_p$  tiene un valor mayor comparado cuando la temperatura disminuye por debajo de  $T_g$ . [124,126].

Por consiguiente,  $\Delta w$  y  $\Delta C_p$  son conceptos que indican cambios en la dinámica de relajación de los segmentos de las cadenas poliméricas;  $\Delta w$  está asociado al número de movimientos de relajación en los dominios heterogéneos, mientras que,  $\Delta C_p$  está relacionada con los cambios en las vibraciones con distintos grados de libertad y por consiguiente refleja los cambios conformacionales de los segmentos de la cadena polimérica [101,118,123].



**Figura 28.** Análisis de  $\Delta C_p$  y  $\Delta w$  de las muestras: a) PVA, b) PVASMH-A y c) PVASMH-B.

Así mismo,  $\Delta C_p$  indica los cambios de la entropía en la matriz polimérica y por consiguiente la magnitud de aleatoriedad en el SMH. Por consiguiente, valores altos de  $\Delta w$  indican una gran cantidad de dinámicas de relajación debido a una gran densidad de interacción entre los constituyentes del sistema, mientras que; valores altos de  $\Delta C_p$  indican una mayor restricción en el número de conformaciones de los segmentos de cadena disminuyendo la movilidad de las cadenas y por consiguiente el tiempo de relajación aumenta.

En la **Figura 28**, se presentan los valores calculados para las muestras PVASMH-A y PVASMH-B. Los datos de  $\Delta w$  y  $\Delta C_p$  para PVA son 14.62 y 0.46 (**Figura 28.a**) respectivamente, los cuales nos servirán como referencia para comparar la evolución de los SMH conforme se agregaron diferentes cantidades de nanoalambres. Para PVASMH-A (**Figura 28.b**),  $\Delta w$  aumento en la muestra con 3 mL de nanoalambres, después hubo una disminución de 40.07 a 33.90 cuando la cantidad pasa de 3 a 5 mL. Posteriormente,  $\Delta w$  nuevamente se incrementó hasta un valor de 52.06 cuando se agregan 10 mL.

En general,  $\Delta w$  aumenta para todas las muestras de PVASMH-A en comparación con los datos obtenidos de PVA. Además, de entre las muestras el valor mínimo obtenido fue cuando se agregaron 5 mL de nanoalambres, esto puede ser debido a una disminución de la heterogeneidad de los dominios o, en otras palabras, la relajación de los segmentos de las cadenas fue principalmente a un cambio conformacional más homogéneo. Por otra parte, los datos de  $\Delta C_p$  son menores en todas las muestras cuando se compara con el valor obtenido de PVA, presentando un mínimo para la muestra con 5 mL, lo que puede indicar una mayor cantidad de conformaciones de la cadena polimérica, debido principalmente a la presencia de

nanoalambres. Para tener un panorama más amplio acerca de los argumentos antes mencionados, debemos analizar los constituyentes presentes en la muestra SMH.

De acuerdo a los argumentos en la sección de caracterización de Infrarrojo y DSC, existe una interacción del PVA con PVP, a través de la formación de puentes de hidrogeno entre el  $-OH$  y  $-C=O$ , respectivamente. En la literatura, se ha reportado que la cristalinidad de la mezcla PVA/PVP disminuye conforme se incrementa la presencia de PVP y existe un valor de  $T_g$  entre 80 y 180 °C [30,117,118,127]. Por lo que se esperaría que  $\Delta w$  y  $\Delta C_p$  en la mezcla PVA/PVP sean mayores con respecto a los valores de PVA, indicando una mayor heterogeneidad en la relajación y un menor número de posibles conformaciones de los segmentos de cadena [123]. Posteriormente, la presencia de nanoalambres en diferentes cantidades altera las propiedades del SMH. En PVA/PVP/nanoalambres hay en general un aumento de la cristalinidad y un valor máximo (62.63 %) en la muestra con 5 mL (**Tabla 2.**). Respecto a  $\Delta w$  y  $\Delta C_p$  en la muestra antes mencionada, presentaron valores mínimos con respecto a las otras dos muestras (3 y 10 mL). Por lo tanto, la relajación de los dominios amorfos tiene un carácter más homogéneo debido a una mayor presencia de dominios cristalinos y nanoalambres que favorece una mayor movilidad en los segmentos de cadena, indicando una dinámica de relajación más rápida, una menor aleatoriedad del sistema y un posible confinamiento de los segmentos de cadena dentro del SMH [27-29,123,128,129].

La muestra con 10 mL de nanoalambres presento los valores más altos para  $\Delta w$  y  $\Delta C_p$ , con lo cual existe una gran cantidad de interacciones entre los constituyentes del sistema y por lo tanto una menor movilidad de los segmentos de cadena, reflejándose en una disminución de  $X_c$  a 26.51 %; esto se explica por la dificultad de formar optimas interacciones debido a una alta presencia de nanoalambres y/o aglomeraciones (**Figura 21.e** y **Figura 26.**).

En PVASMH-B (**Figura 28.c**), los valores de  $\Delta w$  en las muestras con 3, 5 y 10 mL de nanoalambres fueron 22.56, 39.52 y 28.80, respectivamente. Todos los valores  $\Delta w$  de las muestras son mayores en comparación al PVA. Con respecto a los valores  $\Delta C_p$  de las muestras, son menores cuando se compara con el valor de PVA, para 3, 5 y 10 mL fueron 0.06, 0.15 y 0.10, respectivamente. En general, las muestras PVASMH-B presentaron mayor densidad de interacciones entre los constituyentes y una mayor movilidad de los segmentos de cadena cuando se compara con PVA. Sin embargo, al comparar entre si los datos de las diferentes muestras PVASMH-B difieren del comportamiento que se presentó en las muestras PVASMH-A. Una de las posibles razones sea debido al tipo de PVP que se empleó en la síntesis de las muestras PVASMH-B. Se utilizó PVP360K y difiere con PVP1.3M en la longitud de su cadena polimérica, ya que es más corta, además; el nanoalambre resultante fue más largo y más angosto que en PVASMH-A.

De acuerdo a la caracterización de PVASMH-B que se discutió en las secciones anteriores, hay una mayor interacción entre PVA/nanoalambre que en PVASMH-A, ya que en esta última la interacción es PVA/PVP/nanoalambre, es decir el PVP es un intermediario entre PVA y el nanoalambre. Por otra parte, de acuerdo a la literatura el valor de  $\Delta C_p$  en PVP360K debe ser menor al del PVP1.3M, lo que quiere decir que en éste último, hay una mayor restricción del movimiento de los segmentos de cadena y por lo tanto el número de conformaciones es menor [123]. Adicionalmente, si comparamos los valores de  $X_c$  de las muestras PVASMH-B (**Tabla 2.**) hay una diferencia menor del 12 % entre las muestras; mientras que en PVASMH-A la diferencia es sustancial, ya que puede alcanzar una diferencia del 58 % entre las muestras.



De acuerdo a lo anterior, quizá PVP360K tenga una mayor influencia en las interacciones con el PVA, reflejándose en una menor complejidad en la dinámica de relajación de acuerdo al valor de  $\Delta w$  en la muestra con 10 mL. Probablemente, exista poca densidad de interacciones PVA/PVP/nanoalambres y haya más presencia de dominios PVA/PVP y PVA/nanoalambres (**Figura 21**). Lo que implica una mayor dinámica de relajación heterogénea en PVASMH-B que PVASMH-A.

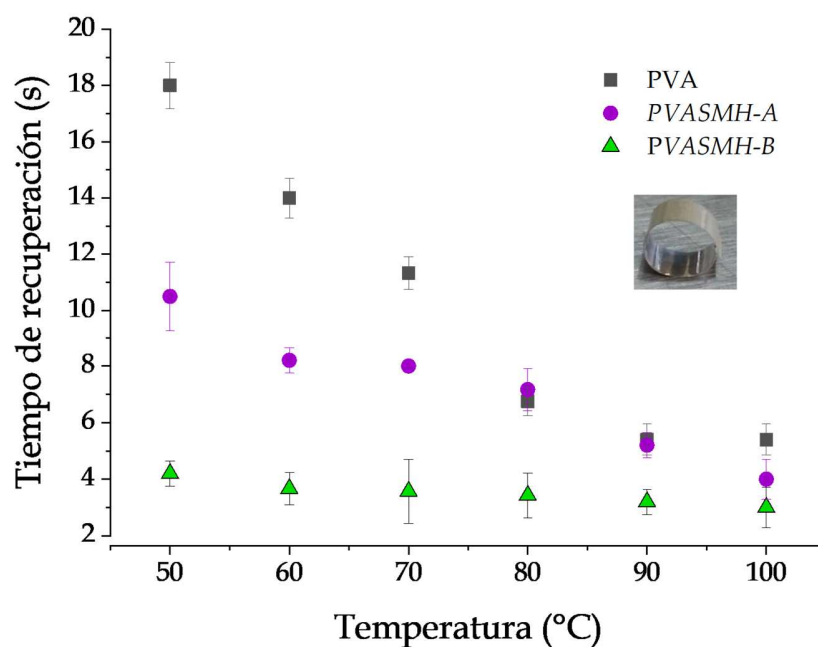
Conforme a lo anterior discutido, las muestras SMH poseen una homogénea distribución de nanoalambres e implícitamente significa la formación de caminos de conducción en SMH. Además, el hecho de tener caminos de conducción puede referirse a una buena transferencia de calor que favorecerá la velocidad de recuperación en las pruebas de memoria de forma.

#### 4.4 Caracterización SME en muestras SMH PVA/Ag

##### 4.4.1 Respuesta termo-responsiva de PVA/Ag 1D

Los resultados de tiempo de respuesta en las pruebas SME con forma enrollada, se muestran en la **Figura 29**. Las pruebas se realizaron con las muestras SMH con 10 mL observándose buenas propiedades de memoria de forma, ya que, en cada una de las pruebas realizadas la recuperación fue prácticamente del 100 %. El tiempo de respuesta presentó una mejora conforme se incrementaba la temperatura aplicada en todas las muestras SMH. La muestra PVASMH-B obtuvo el mejor tiempo de respuesta en comparación con los tiempos de PVA puro y PVASMH-A. Probablemente, fue debido a que PVASMH-B presenta un mayor  $X_c$  (35.53 %) con respecto a PVA puro (20.30 %) y PVASMH-A (26.51 %). La incorporación de

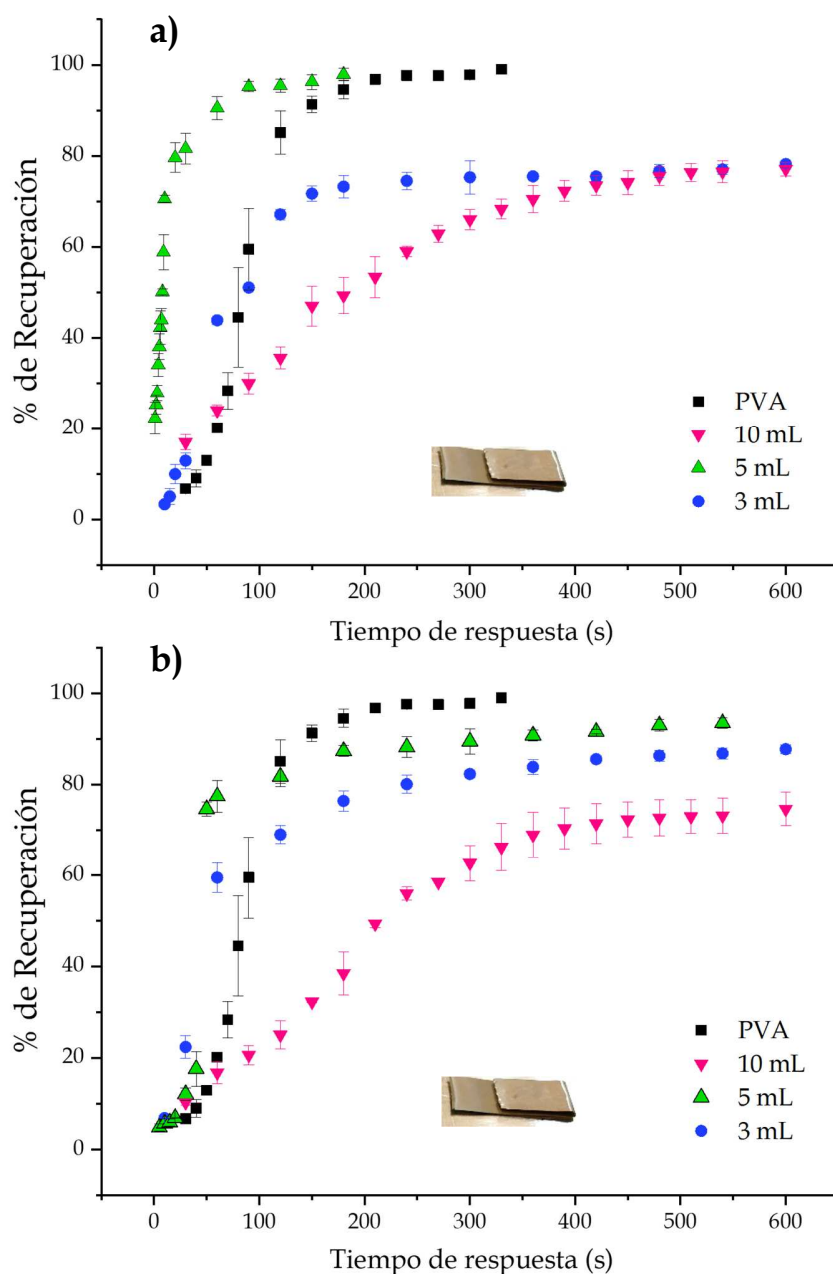
nanoalambres mejoran los dominios cristalinos y su buena distribución crea caminos de conducción para la transferencia de calor, por lo que se presenta una mejora en el tiempo de respuesta en cada temperatura evaluada [8,11,13,31,32,130]. La mejoría en el tiempo de respuesta es debido a una mayor cantidad de energía aplicada en forma de calor. Cabe mencionar que las muestras SMH presentaron un tiempo de respuesta menor a 20 s a 50 °C, mejorando a tiempos menores de 6 s cuando se aplicó 100 °C.



**Figura 29.** Tiempo de recuperación de muestras SMH con nanoalambres en función de la temperatura.

Por otra parte, cuando se utilizó una forma programada en doblez (**Figura 30**) en las pruebas de memoria de forma, existen mejoras en el tiempo de respuesta en comparación al PVA puro. En las muestras SMH con 5 mL se observó un gran mejoramiento en el tiempo de respuesta, mientras que con 3 mL y 10 mL se observaron tiempos de respuesta más lentos. En una primera etapa, las muestras

van calentándose hasta alcanzar una temperatura mayor a  $T_g$ , para que en una segunda etapa la memoria de forma alcance su rapidez máxima de recuperación. Finalmente, las muestras van reduciendo su velocidad de recuperación y así alcanzar un máximo de recuperación [10].



**Figura 30.** Muestras SMH termo-responsivas. % de recuperación vs tiempo de recuperación: a) PVASMH-A, b) PVASMH-B.

Por ejemplo, la muestra PVASMH-A con 5 ml de nanoalambres obtuvo la mayor rapidez de respuesta (**Figura 30.a**), debido a una eficiente transferencia de calor. Gráficamente, la segunda etapa en esta muestra es prácticamente una línea vertical, indicando una mayor rapidez. Por su parte, las demás muestras no presentan una gran verticalidad en comparación con la muestra con 5 mL, indicando una menor transferencia de calor, cuyos caminos de conducción no son tan eficientes. En la muestra PVASMH-A con 5 mL el proceso de transferencia de calor es rápido debido a que se presentan mejores interacciones entre PVA y los nanoalambres; ya que contiene una alta cantidad de dominios cristalinos ( $X_c=62.63\%$ ). Para corroborar lo anterior, se realizó una regresión de los datos en la segunda etapa del PVA puro y PVASMH-A con 5 mL. La ecuación de la pendiente para PVA puro fue  $1.08x - 43.07$  con un coeficiente de determinación de 0.98, mientras que para PVASMH-A con 5 mL fue  $4.93x + 14.27$  con un coeficiente de determinación de 0.95. Los datos muestran que hubo una mejora en el tiempo de respuesta de 3.5 veces, por lo que corrobora que en la muestra PVASMH-A con 5 mL se formaron mejores caminos de conducción para la transferencia de calor. Otro aspecto a mencionar, es el porcentaje de recuperación de PVA puro y PVASMH-A con 5 mL, los cuales fueron similares 99 y 97.9 %. Las muestras de PVASMH-A con 3 y 10 mL, alcanzaron 78.2 y 77.1 % en la recuperación aunado a largos tiempos de recuperación. Para las muestras PVASMH-B (**Figura 30.b**), las muestras con 3, 5 y 10 mL obtuvieron un porcentaje de recuperación de 87.8, 93.5 y 74.7 %, respectivamente.

Las muestras SMH con 10 mL, obtuvieron una importante disminución tanto en el tiempo de respuesta como en el porcentaje de recuperación, debido a la formación de aglomerados que perturbaron los caminos de conducción, obstaculizando la transferencia de calor [11]. Por consiguiente, hubo una mejora en las propiedades de memoria de forma cuando se agregaron 5 mL de nanoalambres en PVA. Una de las posibles causas del porqué hubo diferencia en las propiedades de memoria de forma

de los SMH, puede estar relacionada con las dinámicas de relajación, ya que presentan valores muy similares de  $\Delta w$  y  $\Delta C_p$ , por lo que para estas muestras la dinámica de los segmentos de cadena en los dominios amorfos es más homogénea, debido a la sinergia que hay entre los dominios cristalinos y los nanoalambres, que favoreció la relajación en un tiempo más corto.

#### 4.4.2 Respuesta quimio-responsiva de PVA/Ag 0D y 1D

De los disolventes utilizados cloroformo, tolueno, metanol y agua, sólo se presentó respuesta de memoria de forma con el agua de las muestras SMH tanto con 0D y 1D. De acuerdo con lo reportado por Du et al.[33], el PVA es soluble en agua y en DMSO y en sus pruebas de memoria de forma obtuvo respuesta con agua, metanol, DMF, ácido acético y etilenglicol. Cabe mencionar que las muestras de PVA se prepararon con glutaraldehído y se sumergieron en cada uno de los disolventes evaluados. Para nuestro caso, se hicieron pruebas donde se sumergieron las muestras en agua y aproximadamente en 60 s, perdieron estabilidad y se empezaron a solubilizar. Por lo que la respuesta de memoria de forma se obtuvo con el vapor de cada uno de ellos. En este punto es necesario mencionar que sólo con el vapor de agua se obtuvo una respuesta; ya que los demás disolventes (cloroformo, tolueno y metanol) sólo se consumieron sin obtener una respuesta de las muestras evaluadas. Se realizó estadística en cada una de las pruebas realizadas para verificar si había una tendencia a un tiempo definido de respuesta, sin embargo, los tiempos eran muy distintos entre sí; ya que por ejemplo para el PVA puro el primer tiempo fue de 240 s, para la segunda prueba fue de 455 s y para la tercera prueba fue de 476 s. Para todas las muestras SMH 0D y 1D evaluadas, el primer tiempo de respuesta siempre fue menor que en las subsecuentes pruebas realizadas, además; todas las muestras respondieron antes de los 600 s. Por otra parte, al finalizar las pruebas de memoria de forma, se observó que las muestras cambiaban de dimensiones; por lo que se evaluaron las magnitudes presentadas en la **Tabla 3**.

Tabla 3. % W, % L, mL gastados, %Xc.

Muestra	mL	%W	% L	mL gastados	% Xc
PVA	0	8.1	3.6	2.7	20.30
	3	6.1	0.6	2.2	40.34
PVASMH-A	5	11.5	2.9	3.4	62.63
	10	11.5	0.0	2.3	26.51
PVASMH-B	3	4.3	0.0	2.0	40.13
	5	4.3	0.0	1.7	38.85
	10	0.0	0.0	1.5	35.53
PVA-Ag <sub>Q</sub>	3	12.6	4.9	2.7	9.47
	5	9.2	5.1	1.7	7.64
	10	13.5	3.8	2.8	6.83
PVA-Ag <sub>v</sub>	3	10.2	2.3	2.6	22.13
	5	10.3	3.6	2.4	20.48
	10	11.8	2.9	2.0	20.07

Los valores de Xc fueron calculados con  $\Delta H_x=138.6$  J/g de acuerdo a [116,121]

Donde AgQ y AgV son muestras con estructuras 0D de Ag obtenidas con síntesis química y síntesis “verde”, respectivamente (ver sección 4.1 para más detalles acerca de las muestras SMH 0D). En general, las muestras SMH 0D absorbieron una mayor cantidad de agua, ya que el porcentaje de hinchamiento fue mayor en comparación con las muestras SMH 1D. Esto se explica porque poseen un menor  $X_c$  y por consiguiente los dominios amorfos prevalecerían en la mayoría del material, por lo que el agua penetra más fácilmente e interactúa con los  $-OH$  de PVA o incluso con el grupo  $-C=O$  del PVP. Al penetrar las moléculas de agua e interactuar, disminuyen las interacciones intermoleculares del SMH, activando la movilidad de las cadenas poliméricas y generando una respuesta de memoria de forma. Además, el hecho de incrementarse el volumen, permite cambios conformacionales que permiten la recuperación de la forma permanente [6,26,33,127]. Por consiguiente, si no existe una magnitud importante de hinchamiento, las dimensiones de las muestras no cambian significativamente, como es el caso de las muestras SMH 1D. Cabe mencionar que la cantidad de mililitros gastados en promedio es alrededor de 2.3 mL, por lo que no requiere de un volumen considerable para poder obtener una respuesta de memoria de forma. Todas las muestras alcanzaron un 100 % de recuperación de su forma original como se puede apreciar en la **Figura 31**.



**Figura 31.** Respuesta quimio-responsiva de las muestras SMH 0D y 1D.



# CONCLUSIONES



---

## CONCLUSIONES

### Nanoestructuras de Ag 0D y 1D

La síntesis química utilizada en la obtención de nanoestructuras 0D, permitió tener un mayor control en la distribución de tamaños ( $13.7 \pm 2.6$  nm). La síntesis “verde” nos permitió obtener una nanoestructura de mayor tamaño con una mayor polidispersidad ( $67.9 \pm 14.1$  nm). Respecto a la obtención de nanoestructuras 1D, las condiciones de síntesis en el método poliol, permitió obtener nanoalambres con diferentes características, la muestra NW-A: longitud de  $7.1 \pm 2.6$   $\mu\text{m}$  y una sección transversal de  $65.1 \pm 6.6$  nm; la muestra NW-B tuvo una longitud de  $8.9 \pm 0.3$   $\mu\text{m}$  y una sección transversal de  $54.2 \pm 8.7$  nm. De acuerdo a la caracterización por XPS, se confirmó la presencia de  $\text{Ag}^0$  en las muestras de nanoestructuras 0 y 1D. Por lo tanto, se pudo obtener nanoestructuras de Ag con dos morfologías y dos tamaños diferentes.

### SMH 0D: PVA- $\text{Ag}_Q$ Y PVA- $\text{Ag}_V$

La caracterización de PVA- $\text{Ag}_Q$  y PVA- $\text{Ag}_V$  confirma la presencia y una distribución uniforme de nanoestructuras de Ag 0D en PVA.

### SMH 1D: PVASMH-A Y PVASMH-B

La caracterización de PVASMH-A, nos indica una densidad de interacciones importante entre PVA/PVP/nanoalambres, con una dinámica homogénea en la relajación de los segmentos de cadena, debido a la sinergia de los dominios cristalinos y los nanoalambres, así como temperaturas de transición más bajas en

---

comparación con el PVA. Respecto a PVASMH-B, la caracterización indica una densidad de interacciones moderada en PVA/PVP/nanoalambres y PVA/PVP, con una dinámica heterogénea con respecto a PVAMSH-A, así como diferentes valores de  $T_g$ . Aunque sólo se caracterizaron por SEM las muestras SMH con 10 mL de nanoalambres, se obtuvo una distribución uniforme de nanoalambres con algunas aglomeraciones 0D.

### **SME en SMH 0D y 1D: respuesta termo-responsiva**

Tanto las muestras SMH 0D (PVA-Ag<sub>Q</sub> y PVA-Ag<sub>V</sub>) y SMH 1D (PVASMH-A y PVASMH-B) contienen nanoestructuras de Ag, sin embargo; difieren en su comportamiento SME ya que sus interacciones son distintas debido a la morfología y tamaño de sus fases dispersas. Cabe destacar que la incorporación de nanoestructuras 0D o 1D, favorece la obtención de la forma programada de las muestras SMH a una menor temperatura que el PVA puro. Las muestras SMH 0D presentaron buenas propiedades SME, ya que recuperaron casi por completo su forma permanente. Cuando se programaron en forma enrollada, la rapidez de respuesta aumentó conforme se aumentaba la temperatura, presentando tiempos de respuesta de 24 a 4 s, PVA-Ag<sub>V</sub> presentó el menor tiempo de respuesta debido a la mayor presencia de dominios cristalinos y por consiguiente la transferencia de calor es más eficiente. Respecto a las pruebas SME con forma programada en doblez, la rapidez de respuesta se mejoró ligeramente (0.7 %) en PVA-Ag<sub>V</sub> con respecto al PVA puro. Por lo tanto, la interfase entre las nanoestructuras de mayor tamaño son más eficientes en la transferencia de calor, ya que la resistencia de contacto es menor y aunado a la presencia de dominios cristalinos, favorece la rapidez en el tiempo de respuesta.

El porcentaje de recuperación de las muestras SMH 1D fue prácticamente 100 %. Cuando se programaron en forma enrollada se tuvo el mismo comportamiento de las muestras SMH 0D, presentando tiempos de respuesta de 18 a 4 s. La muestra en la que se presentó una mayor rapidez en su tiempo de respuesta, fue aquella que contenía mayor cantidad de dominios cristalinos y una mayor longitud de nanoalambres. En las pruebas SME con forma de doblez, la muestra PVASMH-A con 5 mL de nanoalambres presentó una mejora del 350 % en el tiempo de respuesta cuando se compara con el PVA puro, esto debido a que presentó una mayor cantidad de dominios cristalinos, aunado a las dimensiones de los nanoalambres que permitieron una eficiente transferencia de calor para obtener una recuperación del 95 % a los 90 s, mientras que el PVA puro alcanza ese porcentaje de recuperación a los 180 s.

### **SME en SMH 0D y 1D: respuesta químico-responsiva**

Tanto las muestras SMH 0D y 1D presentaron respuesta de memoria de forma sólo con vapor de agua, recuperando su forma original antes de los 600 s. No hubo diferencia en los tiempos de respuesta para cada una de las concentraciones o tipos de SMH, ya que las mediciones no presentaron tendencia alguna. Al realizar las pruebas, las muestras SMH 0D y 1D cambiaban de dimensiones, lo que refiere a que se absorben moléculas de agua, que al interactuar con los grupos -OH activan la movilidad de las cadenas y el SME se lleva a cabo. Aunque no se tuvieron tiempos de respuesta como los obtenidos con temperatura, el porcentaje de recuperación fue del 100 % para todas las muestras SMH 0D y 1D.



# REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. Hu, Y. Zhu, H. Huang, J. Lu, Recent advances in shape-memory polymers: Structure, mechanism, functionality, modeling and applications, *Prog. Polym. Sci.* 37 (2012) 1720–1763.  
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.06.001>.
- [2] Z.G. Wei, R. Sandstrom, S. Miyazaki, Review Shape memory materials and hybrid composites for smart systems Part II Shape-memory hybrid composites, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 3743–3762.
- [3] H. Meng, G. Li, A review of stimuli-responsive shape memory polymer composites, *Polym. (United Kingdom)*. 54 (2013) 2199–2221.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.02.023>.
- [4] I.A. Rousseau, Challenges of shape memory polymers: A review of the progress toward overcoming SMP's limitations, *Polym. Eng. Sci.* 48 (2008) 2075–2089. <https://doi.org/10.1002/pen.21213>.
- [5] Y. Wang, W. Tian, X. Liu, J. Ye, Thermal Sensitive Shape Memory Behavior of Epoxy Composites Reinforced with Silicon Carbide Whiskers, *Appl. Sci.* 7 (2017) 108. <https://doi.org/10.3390/app7010108>.
- [6] B.Q.Y. Chan, Z.W.K. Low, S.J.W. Heng, S.Y. Chan, C. Owh, X.J. Loh, Recent Advances in Shape Memory Soft Materials for Biomedical Applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 10070–10087.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.6b01295>.
- [7] T. Pretsch, Review on the functional determinants and durability of shape memory polymers, *Polymers (Basel)*. 2 (2010) 120–158.  
<https://doi.org/10.3390/polym2030120>.
- [8] I.S. Gunes, F. Cao, S.C. Jana, Evaluation of nanoparticulate fillers for development of shape memory polyurethane nanocomposites, *Polymer (Guildf)*. 49 (2008) 2223–2234.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.03.021>.
- [9] Q.Q. Ni, C. sheng Zhang, Y. Fu, G. Dai, T. Kimura, Shape memory effect and mechanical properties of carbon nanotube/shape memory polymer nanocomposites, *Compos. Struct.* 81 (2007) 176–184.  
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2006.08.017>.
- [10] X. Luo, P.T. Mather, Conductive shape memory nanocomposites for high speed electrical actuation, *Soft Matter*. 6 (2010) 2146–2149.  
<https://doi.org/10.1039/c001295e>.
- [11] J. Alam, M. Alam, M. Raja, Z. Abduljaleel, L.A. Dass, MWCNTs-reinforced epoxidized linseed oil plasticized polylactic acid nanocomposite and its electroactive shape memory behaviour, *Int. J. Mol. Sci.* 15 (2014) 19924–19937. <https://doi.org/10.3390/ijms151119924>.

- [12] H. Luo, Z. Li, G. Yi, Y. Wang, X. Zu, H. Wang, H. Huang, Z. Liang, Temperature sensing of conductive shape memory polymer composites, *Mater. Lett.* 140 (2015) 71–74. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.11.010>.
- [13] M. Babaahmadi, M. Sabzi, G.R. Mahdavinia, M. Keramati, Preparation of amorphous nanocomposites with quick heat triggered shape memory behavior, *Polym. (United Kingdom)*. 112 (2017) 26–34. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.01.074>.
- [14] Q. Bai, G. Zhang, B. Xu, X. Feng, H. Jiang, H. Li, Thermal and water dual-responsive shape memory poly(vinyl alcohol)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite, *RSC Adv.* 5 (2015) 91213–91217. <https://doi.org/10.1039/C5RA17103B>.
- [15] L. Wang, W. Wang, S. Di, X. Yang, H. Chen, T. Gong, S. Zhou, Silver-coordination polymer network combining antibacterial action and shape memory capabilities, *RSC Adv.* 4 (2014) 32276–32282. <https://doi.org/10.1039/C4RA03829K>.
- [16] V.P. Ananikov, *Organic – Inorganic Hybrid Nanomaterials, Nanomaterials.* 9 (2019) 1197.
- [17] W.M. Huang, Z. Ding, C.C. Wang, J. Wei, J. Zhao, H. Purnawali, Shape Memory Materials, *Mater. Today.* 13 (2010) 54–61. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-37127-8.00014-5>.
- [18] T.X. Wang, C. Renata, H.M. Chen, W.M. Huang, Elastic shape memory hybrids programmable at around body-temperature for comfort fitting, *Polymers (Basel)*. 9 (2017) 1–12. <https://doi.org/10.3390/polym9120674>.
- [19] T. H., H. S., K. S., Mechanical Properties of Shape Memory Polymer of Polyurethane Series, *Japan Soc. Mech. Eng.* 35 (1992) 296–302.
- [20] M. Behl, A. Lendlein, Shape-memory polymers, *Mater. Today.* 10 (2007) 20–28. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(07\)70047-0](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70047-0).
- [21] X. Luo, P.T. Mather, Design strategies for shape memory polymers, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2 (2013) 103–111. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2012.10.006>.
- [22] P.T. Mather, X. Luo, I.A. Rousseau, Shape Memory Polymer Research, *Annu. Rev. Mater. Res.* 39 (2009) 445–471. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-082908-145419>.
- [23] C. Liu, S.B. Chun, P.T. Mather, L. Zheng, E.H. Haley, E.B. Coughlin, Chemically Cross-Linked Polycyclooctene: Synthesis, Characterization, and Shape Memory Behavior, *Macromolecules.* 35 (2002) 9868–9874.
- [24] H. Van Damme, Nanocomposites: The end of compromise, in: C. Brechignac, P. Houdy, M. Lahmani (Eds.), *Nanomater. Nanochemistry*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2007: pp. 347–380. [https://doi.org/10.1007/978-3-540-72993-8\\_14](https://doi.org/10.1007/978-3-540-72993-8_14).
- [25] C. Liu, P.T. Mather, A Shape Memory Polymer with Improved Shape Recovery \*, *Mater. Res. Soc.* 855 (2005) 1–6.
- [26] Z. Fang, Y. Kuang, P. Zhou, S. Ming, P. Zhu, Y. Liu, H. Ning, G. Chen, Programmable Shape Recovery Process of Water-Responsive Shape-Memory

- Poly(vinyl alcohol) by Wettability Contrast Strategy, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 5495–5502. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14868>.
- [27] V.I. Roldughin, O.A. Serenko, E. V. Getmanova, N.A. Novozhilova, G.G. Nikifirova, M.I. Buzin, S.N. Chvalun, A.N. Ozerin, A.M. MUzafarov, Effect of Hybrid Nanoparticles on Glass Transition Temperature of Polymer Nanocomposites, *Polym. Compos.* 37 (2016) 1978–1990. <https://doi.org/10.1002/pc>.
- [28] N.M. Alves, J.F. Mano, E. Balaguer, J.M. Meseguer Dueñas, J.L. Gómez Ribelles, Glass transition and structural relaxation in semi-crystalline poly(ethylene terephthalate): A DSC study, *Polymer (Guildf)*. 43 (2002) 4111–4122. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00236-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00236-7).
- [29] S. Bandi, D.A. Schiraldi, Glass transition behavior of clay aerogel/poly(vinyl alcohol) composites, *Macromolecules*. 39 (2006) 6537–6545. <https://doi.org/10.1021/ma0611826>.
- [30] L. Li, C.M. Chan, L.T. Weng, The effects of specific interactions on the surface structure and composition of miscible blends of poly(vinyl alcohol) and poly(N-vinyl-2-pyrrolidone), *Polymer (Guildf)*. 39 (1998) 2355–2360. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00534-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00534-X).
- [31] A. Tessema, D. Zhao, J. Moll, S. Xu, R. Yang, C. Li, S.K. Kumar, A. Kidane, Effect of filler loading, geometry, dispersion and temperature on thermal conductivity of polymer nanocomposites, *Polym. Test.* 57 (2017) 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.11.015>.
- [32] H. Wu, L.T. Drzal, High Thermally Conductive Nanoplatelet/Polyetherimide Composite by Precoating: Effect of Percolation and Particle Size, *Polym. Compos.* 16 (2013) 2148–2153. <https://doi.org/10.1002/pc>.
- [33] H. Du, J. Zhang, Solvent induced shape recovery of shape memory polymer based on chemically cross-linked poly(vinyl alcohol), *Soft Matter*. 6 (2010) 3370–3376. <https://doi.org/10.1039/b922220k>.
- [34] W.M. Huang, Y. Zhao, J.L. Zhang, H.B. Lu, Chemo-responsive Shape Memory/change Effect in Polymeric Materials Based on Transport Phenomena, *J. Fluid Flow, Heat Mass Transf.* 1 (2014) 16–23. <https://doi.org/10.11159/jffhmt.2014.003>.
- [35] P. Wojciechowska, The Effect of Concentration and Type of Plasticizer on the Mechanical Properties of Cellulose Acetate Butyrate Organic-Inorganic Hybrids, in: M. Luqman (Ed.), *Recent Adv. Plast., In Tech*, 2012: pp. 141–164.
- [36] T. Pretsch, Review on the Functional Determinants and Durability of Shape Memory Polymers, *Polymers (Basel)*. 2 (2010) 120–158. <https://doi.org/10.3390/polym2030120>.
- [37] D. Ratna, J. Karger-Kocsis, Recent advances in shape memory polymers and composites: A review, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 254–269. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2176-7>.
- [38] Y. Liu, H. Du, L. Liu, J. Leng, Shape memory polymers and their composites

- in aerospace applications: A review, *Smart Mater. Struct.* 23 (2014). <https://doi.org/10.1088/0964-1726/23/2/023001>.
- [39] L. Santo, F. Quadrini, A. Accettura, W. Villadei, Shape memory composites for self-deployable structures in aerospace applications, *Procedia Eng.* 88 (2014) 42–47. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.11.124>.
- [40] M.T. Tolley, S.M. Felton, S. Miyashita, D. Aukes, D. Rus, R.J. Wood, Self-folding origami: Shape memory composites activated by uniform heating, *Smart Mater. Struct.* 23 (2014). <https://doi.org/10.1088/0964-1726/23/9/094006>.
- [41] Y. Mao, K. Yu, M.S. Isakov, J. Wu, M.L. Dunn, H. Jerry Qi, Sequential Self-Folding Structures by 3D Printed Digital Shape Memory Polymers, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–12. <https://doi.org/10.1038/srep13616>.
- [42] R. Jayasekara, I. Harding, I. Bowater, G. Lonergan, Biodegradability of a selected range of polymers and polymer blends and standard methods for assessment of biodegradation, *J. Polym. Environ.* 13 (2005) 231–251. <https://doi.org/10.1007/s10924-005-4758-2>.
- [43] M. Mohsin, A. Hossin, Y. Haik, Thermal and Mechanical Properties of Poly(vinyl alcohol) Plasticized with Glycerol, *J. Polym. Sci.* 122 (2011) 3102–3109. <https://doi.org/10.1002/app>.
- [44] R.F. Bhajantri, V. Ravindrachary, A. Harisha, C. Ranganathaiah, G.N. Kumaraswamy, Effect of barium chloride doping on PVA microstructure: Positron annihilation study, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 87 (2007) 797–805. <https://doi.org/10.1007/s00339-007-3923-y>.
- [45] R.M. Hodge, Water absorption and states of water in semicrystalline poly (vinyl alcohol) films, *Polymer (Guildf)*. 37 (1996) 1371–1376.
- [46] M. Krumova, D. López, R. Benavente, C. Mijangos, J.M. Pereña, Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly (vinyl alcohol), *Polymer (Guildf)*. 41 (2000) 9265–9272.
- [47] T. Hanemann, D.V. Szabó, Polymer-nanoparticle composites: From synthesis to modern applications, 2010. <https://doi.org/10.3390/ma3063468>.
- [48] S. Mahendia, a. K. Tomar, S. Kumar, Electrical conductivity and dielectric spectroscopic studies of PVA–Ag nanocomposite films, *J. Alloys Compd.* 508 (2010) 406–411. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.075>.
- [49] M. Ghanipour, D. Dorrnian, Effect of Ag-Nanoparticles Doped in Polyvinyl Alcohol on the Structural and Optical Properties of PVA Films, *J. Nanomater.* 2013 (2013) 1–10. <https://doi.org/10.1155/2013/897043>.
- [50] S. Lin, W. R. Y. Yi, L.-M. Hao, J.-H. Wu, Hu. He, Facile and green fabrication of electrospun poly (vinyl alcohol) nanofibrous mats doped with narrowly dispersed silver nanoparticles, *Int. J. Nanomedicine.* 9 (2014) 3937–3947.
- [51] J.M. Ino, P. Chevallier, D. Letourneur, D. Mantovani, C. Le Visage, Plasma functionalization of poly(vinyl alcohol) hydrogel for cell adhesion enhancement, *Biomater.* 3 (2013) e25414. <https://doi.org/10.4161/biom.25414>.



- 
- [52] A.A. Sapalidis, Porous Polyvinyl alcohol membranes: Preparation methods and applications, *Symmetry* (Basel). 12 (2020) 1–24. <https://doi.org/10.3390/SYM12060960>.
- [53] H. Du, J. Zhang, Shape memory polymer based on chemically cross-linked poly(vinyl alcohol) containing a small number of water molecules, *Colloid Polym. Sci.* 288 (2010) 15–24. <https://doi.org/10.1007/s00396-009-2117-x>.
- [54] G. Tan, S. Sağlam, E. Emül, D. Erdönmez, N. Sağlam, Synthesis and characterization of silver nanoparticles integrated in polyvinyl alcohol nanofibers for bionanotechnological applications, *Turkish J. Biol.* 40 (2016) 643–651. <https://doi.org/10.3906/biy-1505-71>.
- [55] A. Nimrodh Ananth, S. Umapathy, J. Sophia, T. Mathavan, D. Mangalaraj, On the optical and thermal properties of in situ/ex situ reduced Ag NP's/PVA composites and its role as a simple SPR-based protein sensor, *Appl. Nanosci.* 1 (2011) 87–96. <https://doi.org/10.1007/s13204-011-0010-7>.
- [56] J.-S. Park, J.-W. Park, E. Ruckenstein, On the Viscoelastic Properties of Poly(vinyl alcohol) and Chemically Crosslinked Poly(vinyl alcohol), *J. Appl. Polym. Sci.* 82 (2001) 1816–1823. <https://doi.org/10.1002/app.2023>.
- [57] O. Şanlı, E. Orhan, G. Asman, Release of salicylic acid through poly(vinyl alcohol)/poly(vinyl pyrrolidone) and poly(vinyl alcohol-g-N-vinyl-2-pyrrolidone) membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* 102 (2006) 1244–1253. <https://doi.org/10.1002/app.24453>.
- [58] S. K., S., Polyvinyl Alcohol (PVA), *Chem. Tech. Assess.* 1 (2004) 3–5. <https://doi.org/10.1016/j.jvir.2010.09.018>.
- [59] M. Aslam, M.A. Kalyar, Z.A. Raza, Polyvinyl alcohol: A review of research status and use of polyvinyl alcohol based nanocomposites, *Polym. Eng. Sci.* 58 (2018) 2119–2132. <https://doi.org/10.1002/pen.24855>.
- [60] Junaidi, K. Triyana, Harsojo, E. Suharyadi, Controlling Shapes and Sizes of Synthesis Silver Nanowires by Polyol Method using Polyvinyl Alcohol and Polyvinyl Pyrrolidone, *Indian J. Sci. Technol.* 10 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.17485/ijst/2017/v10i27/93895>.
- [61] M. Kumar, P. Devi, A. Kumar, Structural analysis of PVP capped silver nanoparticles synthesized at room temperature for optical, electrical and gas sensing properties, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28 (2017) 5014–5020. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-6157-y>.
- [62] M.J.A. Hore, R.J. Composto, Functional polymer nanocomposites enhanced by nanorods, *Macromolecules.* 47 (2014) 875–887. <https://doi.org/10.1021/ma402179w>.
- [63] N.L. Pacioni, C.D. Borsarelli, V. Rey, A. V Veglia, Synthetic Routes for the Preparation of Silver Nanoparticles: A Mechanistic Perspective, in: E. Alarcon, M. Griffith, K.I. Udekwu (Eds.), *Silver Nanoparticle Appl. Fabr. Des. Med. Biosensing Devices*, Springer, 2015: pp. 13–46. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-11262-6>.
- [64] J.N. Tiwari, R.N. Tiwari, K.S. Kim, Zero-dimensional, one-dimensional, two-

- dimensional and three-dimensional nanostructured materials for advanced electrochemical energy devices, *Prog. Mater. Sci.* 57 (2012) 724–803.  
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2011.08.003>.
- [65] A.K. Mittal, Y. Chisti, U.C. Banerjee, Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts, *Biotechnol. Adv.* 31 (2013) 346–356.  
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.01.003>.
- [66] J.B. González-Campos, E. Prokhorov, I.C. Sanchez, J.G. Luna-Bárcenas, A. Manzano-Ramrez, J. González-Hernández, Y. López-Castro, R.E. Del Río, Molecular dynamics analysis of PVA-AgNP composites by dielectric spectroscopy, *J. Nanomater.* (2012) 1–11.  
<https://doi.org/10.1155/2012/925750>.
- [67] T. Zhao, R. Sun, S. Yu, Z. Zhang, L. Zhou, H. Huang, R. Du, Size-controlled preparation of silver nanoparticles by a modified polyol method, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 366 (2010) 197–202.  
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.06.005>.
- [68] B. Wiley, Y. Sun, J. Chen, Shape-Controlled Synthesis of Silver and Gold Nanostructures, *MRS Bull.* 30 (2005) 356–361.
- [69] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed, Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes, 2005. <https://doi.org/10.1021/cr030063a>.
- [70] Y. Sun, C. An, Shaped gold and silver nanoparticles, 2011.  
<https://doi.org/10.1007/s11706-011-0100-1>.
- [71] H. Jans, Q. Huo, Gold nanoparticle-enabled biological and chemical detection and analysis, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 2849–2866.  
<https://doi.org/10.1039/c1cs15280g>.
- [72] J.Z. Zhang, C. Noguez, Plasmonic optical properties and applications of metal nanostructures, *Plasmonics.* 3 (2008) 127–150.  
<https://doi.org/10.1007/s11468-008-9066-y>.
- [73] J.M. Raquez, S. Vanderstappen, F. Meyer, P. Verge, M. Alexandre, J.M. Thomassin, C. Jérôme, P. Dubois, Design of cross-linked semicrystalline poly( $\epsilon$ -caprolactone)-based networks with one-way and two-way shape-memory properties through Diels-Alder reactions, *Chem. - A Eur. J.* 17 (2011) 10135–10143. <https://doi.org/10.1002/chem.201100496>.
- [74] K.A. Rubinson, J.F. Rubinson, *Análisis Instrumental*, 1ra., Prentice Hall, Madrid, 2001.
- [75] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*, 5ta., McGraw-Hill, Madrid, 2001.
- [76] P.J. Larkin, *IR and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*, First, Elsevier, 2011.
- [77] R.A. Serway, J.W.J. Jewett, *Física para ciencias e ingeniería con Física Moderna: Volumen 2*, 7ma., CENGAGE Learning, México, D.F., 2009.
- [78] E.N. Kaufmann, *Characterization of Materials Vol. 1*, 1rst., Wiley, New Jersey, 2003.
- [79] R.F. Egerton, *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to*

- TEM, SEM, and AEM, 1st., Springer, New York, 2005.
- [80] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H. Scott, D.C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 4th. editi, Springer, 2018.
- [81] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, 2nd. Editi, Springer, New York, 2009.
- [82] J.D. Menczel, R.B. Prime, *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, 1st., Wiley, 2009.
- [83] K.E. Korte, S.E. Skrabalak, Y. Xia, Rapid synthesis of silver nanowires through a CuCl- or CuCl<sub>2</sub>-mediated polyol process, *J. Mater. Chem.* 18 (2008) 437–441. <https://doi.org/10.1039/b714072j>.
- [84] M. Klinger, More features, more tools, more CrysTBox, *J. Appl. Crystallogr.* 50 (2017) 1226–1234. <https://doi.org/10.1107/S1600576717006793>.
- [85] B.J. Wiley, S.H. Im, Z.-Y. Li, J. McLellan, A. Siekkinen, Y. Xia, Maneuvering the Surface Plasmon Resonance of Silver Nanostructures through, *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 15666–15675. <https://doi.org/10.1111/j.1745-3933.2005.00125.x>.
- [86] P.K. Jain, K.S. Lee, I.H. El-sayed, M.A. El-sayed, Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine, *J. Phys Chem. B.* 110 (2006) 7238–7248.
- [87] Y. Gao, P. Jiang, D.F. Liu, H.J. Yuan, X.Q. Yan, Z.P. Zhou, J.X. Wang, L. Song, L.F. Liu, W.Y. Zhou, G. Wang, C.Y. Wang, S.S. Xie, J.M. Zhang, D.Y. Shen, Evidence for the monolayer assembly of poly(vinylpyrrolidone) on the surfaces of silver nanowires, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 12877–12881. <https://doi.org/10.1021/jp037116c>.
- [88] Q. Xue, W. Yao, J. Liu, Q. Tian, L. Liu, M. Li, Q. Lu, R. Peng, W. Wu, Facile Synthesis of Silver Nanowires with Different Aspect Ratios and Used as High-Performance Flexible Transparent Electrodes, *Nanoscale Res. Lett.* 12 (2017) 1–12. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2259-6>.
- [89] M.R. Johan, N.A.K. Aznan, S.T. Yee, I.H. Ho, S.W. Ooi, N. Darman Singho, F. Aplop, M.R. Johan, N.A.K. Aznan, S.T. Yee, I.H. Ho, S.W. Ooi, N. Darman Singho, F. Aplop, Synthesis and Growth Mechanism of Silver Nanowires through Different Mediated Agents (CuCl<sub>2</sub> and NaCl) Polyol Process, *J. Nanomater.* 2014 (2014) 1–7. <https://doi.org/10.1155/2014/105454>.
- [90] Y. Sun, B. Mayers, T. Herricks, Y. Xia, Polyol Synthesis of Uniform Silver Nanowires: A Plausible Growth Mechanism and the Supporting Evidence, *Nano Lett.* 3 (2003) 955–960. <https://doi.org/10.1021/nl034312m>.
- [91] S. Zhou, M. Zhao, T.H. Yang, Y. Xia, Decahedral nanocrystals of noble metals: Synthesis, characterization, and applications, *Mater. Today.* 22 (2019) 108–131. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.04.003>.
- [92] Y. Gao, L. Song, P. Jiang, L.F. Liu, X.Q. Yan, Z.P. Zhou, D.F. Liu, J.X. Wang, H.J. Yuan, Z.X. Zhang, X.W. Zhao, X.Y. Dou, W.Y. Zhou, G. Wang, S.S. Xie,

- H.Y. Chen, J.Q. Li, Silver nanowires with five-fold symmetric cross-section, *J. Cryst. Growth*. 276 (2005) 606–612.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2004.11.396>.
- [93] J.J. Zhu, C.X. Kan, J.G. Wan, M. Han, G.H. Wang, High-yield synthesis of uniform Ag nanowires with high aspect ratios by introducing the long-chain PVP in an improved polyol process, *J. Nanomater.* 2011 (2011) 1–7.  
<https://doi.org/10.1155/2011/982547>.
- [94] H.H. Huang, X.P. Ni, G.L. Loy, C.H. Chew, K.L. Tan, F.C. Loh, J.F. Deng, G.Q. Xu, Photochemical formation of silver nanoparticles in poly(N-vinylpyrrolidone), *Langmuir*. 12 (1996) 909–912.  
<https://doi.org/10.1021/la950435d>.
- [95] J.L. Elechiguerra, L. Larios-Lopez, C. Liu, D. Garcia-Gutierrez, A. Camacho-Bragado, M.J. Yacamán, Corrosion at the nanoscale: The case of silver nanowires and nanoparticles, *Chem. Mater.* 17 (2005) 6042–6052.  
<https://doi.org/10.1021/cm051532n>.
- [96] P. Stoyanov, S. Akhter, J.M. White, XPS study of metal/polymer interaction: Evaporated aluminum on polyvinyl alcohol polymer, *Surf. Interface Anal.* 15 (1990) 509–515. <https://doi.org/10.1002/sia.740150903>.
- [97] A.R. Tao, S. Habas, P. Yang, Shape control of colloidal metal nanocrystals, *Small*. 4 (2008) 310–325. <https://doi.org/10.1002/sml.200701295>.
- [98] F. Bonet, K. Tekaiia-Elhsissen, K. Vijaya Sarathy, Study of interaction of ethylene glycol/PVP phase on noble metal powders prepared by polyol process, *Bull. Mater. Sci.* 23 (2000) 165–168.  
<https://doi.org/10.1007/BF02719903>.
- [99] A.M. Ferrara, A.P. Carapeto, A. Maria, X-ray photoelectron spectroscopy : Silver salts revisited, *Vacuum*. 86 (2012) 1988–1991.  
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.05.031>.
- [100] S.K. Muntaz Begum, K. Ravindranadh, R.V.S.S.N. Ravikumar, M.C. Rao, Spectroscopic studies on PVA capped ZnSe nanoparticles, *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.* 10 (2016) 889–892.
- [101] N. Rajeswari, S. Selvasekarapandian, S. Karthikeyan, C. Sanjeeviraja, Y. Iwai, J. Kawamura, Structural, vibrational, thermal, and electrical properties of PVA/PVP biodegradable polymer blend electrolyte with CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub>, *Ionics (Kiel)*. 19 (2013) 1105–1113. <https://doi.org/10.1007/s11581-012-0838-1>.
- [102] A.S. Kutsenko, V.M. Granchak, Photochemical Synthesis of Silver Nanoparticles in Polyvinyl Alcohol Matrices, *Theor. Exp. Chem.* 45 (2009) 300–305.
- [103] Y.J. Song, M. Wang, X.Y. Zhang, J.Y. Wu, T. Zhang, Investigation on the role of the molecular weight of polyvinyl pyrrolidone in the shape control of highyield silver nanospheres and nanowires, *Nanoscale Res. Lett.* 9 (2014).  
<https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-17>.
- [104] H. Mao, J. Feng, X. Ma, C. Wu, X. Zhao, One-dimensional silver nanowires

- synthesized by self-seeding polyol process, *J. Nanoparticle Res.* 14 (2012).  
<https://doi.org/10.1007/s11051-012-0887-4>.
- [105] C.M. Laot, E. Marand, H.T. Oyama, Spectroscopic characterization of molecular interdiffusion at a poly(vinyl pyrrolidone)/vinyl ester interface, *Polymer (Guildf)*. 40 (1999) 1095–1108.
- [106] H. Der Wu, I. Der Wu, F.C. Chang, The interaction behavior of polymer electrolytes composed of poly(vinyl pyrrolidone) and lithium perchlorate (LiClO<sub>4</sub>), *Polymer (Guildf)*. 42 (2001) 555–562.  
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(00\)00213-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00213-5).
- [107] E.M. Abdelrazek, I.S. Elashmawi, A. El-khodary, A. Yassin, Structural, optical, thermal and electrical studies on PVA/PVP blends filled with lithium bromide, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 607–613.  
<https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.08.005>.
- [108] D. Mondal, M.M.R. Mollick, B. Bhowmick, D. Maity, M.K. Bain, D. Rana, A. Mukhopadhyay, K. Dana, D. Chattopadhyay, Effect of poly(vinyl pyrrolidone) on the morphology and physical properties of poly(vinyl alcohol)/sodium montmorillonite nanocomposite films, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 23 (2013) 579–587. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2013.11.009>.
- [109] H. Feng, Z. Feng, L. Shen, A high resolution solid-state n.m.r. and d.s.c. study of miscibility and crystallization behaviour of poly(vinyl alcohol) poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) blends, *Polymer (Guildf)*. 34 (1993) 2516–2519.  
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90581-T](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90581-T).
- [110] A. Yu, R.I. Dovnar, S.M. Smotryn, N.N. Iaskevich, A. V. Naumkin, Plasmon Resonance of Silver Nanoparticles as a Method of Increasing Their Antibacterial Action, *Antibiotics*. 7 (2018) 1–18.  
<https://doi.org/10.3390/antibiotics7030080>.
- [111] P. Louette, F. Bodino, J.-J. Pireaux, Poly(vinyl alcohol) (PVA) XPS Reference Core Level and Energy Loss Spectra, *Surf. Sci. Spectra*. 12 (2005) 106–110.  
<https://doi.org/10.1116/11.20050922>.
- [112] H. Yang, S. Xu, L. Jiang, Y. Dan, Thermal decomposition behavior of poly(vinyl alcohol) with different hydroxyl content, *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* 51 (2012) 464–480. <https://doi.org/10.1080/00222348.2011.597687>.
- [113] A. Chandra, M. Singh, Biosynthesis of Amino Acid Functionalized Silver Nanoparticles for Potential catalytic and oxygen sensing applications, *Inorg. Chem. Front.* 5 (2017) 233–257. <https://doi.org/10.1039/C7QI00569E>.
- [114] P. Dong, G. Hou, C. Liu, X. Zhang, H. Tian, F. Xu, X. Xi, R. Shao, Origin of Activity and Stability Enhancement for Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> photocatalyst after calcination, *Materials (Basel)*. 9 (2016) 1–17.  
<https://doi.org/10.3390/ma9120968>.
- [115] Y.W.O.O. Kim, D.O.K. Lee, K.J.U. Lee, B.R. Min, J.H.A.K. Kim, In Situ Formation of Silver Nanoparticles Within an Amphiphilic Graft Copolymer Film, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 45 (2007) 1283–1290.  
<https://doi.org/10.1002/polb>.

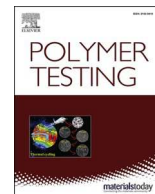
- 
- [116] O.W. Guirguis, M.T.H. Moselhey, Thermal and structural studies of poly (vinyl alcohol) and hydroxypropyl cellulose blends, *Nat. Sci.* 04 (2012) 57–67. <https://doi.org/10.4236/ns.2012.41009>.
- [117] Y. Nishio, T. Haratani, T. Takahashi, Miscibility and Orientation Behavior of Blends, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 28 (1990) 355–376.
- [118] S.N. Cassu, M.I. Felisberti, Poly(vinyl alcohol) and poly(vinylpyrrolidone) blends: 2. Study of relaxations by dynamic mechanical analysis, *Polymer (Guildf)*. 40 (1999) 4845–4851. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00703-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00703-4).
- [119] E. Fathi, N. Atyabi, M. Imani, Z. Alinejad, Physically crosslinked polyvinyl alcohol-dextran blend xerogels: Morphology and thermal behavior, *Carbohydr. Polym.* 84 (2011) 145–152. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.11.018>.
- [120] D.J. Sessa, K.K. Woods, A.A. Mohamed, D.E. Palmquist, Melt-processed blends of zein with polyvinylpyrrolidone, *Ind. Crops Prod.* 33 (2011) 57–62. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.08.008>.
- [121] S.R.C. Vivekchand, U. Ramamurty, C.N.R. Rao, Mechanical properties of inorganic nanowire reinforced polymer-matrix composites, *Nanotechnology*. 17 (2006). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/11/S19>.
- [122] S. Montes, P.M. Carrasco, V. Ruiz, G. Cabañero, H.J. Grande, J. Labidi, I. Odriozola, Synergistic reinforcement of poly(vinyl alcohol) nanocomposites with cellulose nanocrystal-stabilized graphene, *Compos. Sci. Technol.* 117 (2015) 26–31. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.05.018>.
- [123] S.N. Cassu, M.I. Felisberti, Poly(vinyl alcohol) and poly(vinyl pyrrolidone) blends: Miscibility, microheterogeneity and free volume change, *Polymer (Guildf)*. 38 (1997) 3907–3911. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(96\)00959-7](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(96)00959-7).
- [124] I.M. Kalogeras, H.E. Hagg Lobland, The nature of the glassy state: Structure and glass transitions, *J. Mater. Educ.* 34 (2012) 69–94.
- [125] M.D. Ediger, C.A. Angell, S.R. Nagel, Supercooled liquids and glasses, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13200–13212. <https://doi.org/10.1021/jp953538d>.
- [126] M.D. Ediger, P. Harrowell, Perspective: Supercooled liquids and glasses, *J. Chem. Phys.* 137 (2012). <https://doi.org/10.1063/1.4747326>.
- [127] I.S. Elashmawi, H.E. Abdel Baieth, Spectroscopic studies of hydroxyapatite in PVP/PVA polymeric matrix as biomaterial, *Curr. Appl. Phys.* 12 (2012) 141–146. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.05.011>.
- [128] H. Ma, Z. Tian, Effects of polymer chain confinement on thermal conductivity of ultrathin amorphous polystyrene films, *Appl. Phys. Lett.* 107 (2015). <https://doi.org/10.1063/1.4929426>.
- [129] C. Yang, I. Takahashi, Broadening, no broadening and narrowing of glass transition of supported polystyrene ultrathin films emerging under ultraslow temperature variations, *Polym. J.* 43 (2011) 390–397. <https://doi.org/10.1038/pj.2010.145>.

- [130] L. Rivière, A. Lonjon, E. Dantras, C. Lacabanne, P. Olivier, N.R. Gleizes, Silver fillers aspect ratio influence on electrical and thermal conductivity in PEEK/Ag nanocomposites, *Eur. Polym. J.* 85 (2016) 115–125. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.08.003>.
- [131] A.J. Boyle, A.C. Weems, S.M. Hasan, L.D. Nash, M.B.B. Monroe, D.J. Maitland, Solvent stimulated actuation of polyurethane-based shape memory polymer foams using dimethyl sulfoxide and ethanol, *Smart Mater. Struct.* 25 (2016) 1–8. <https://doi.org/10.1088/0964-1726/25/7/075014>.



# ANEXO





## Shape memory hybrid based on polyvinyl alcohol and OD silver nanoparticles

José E. Moreno-Marcelino<sup>a</sup>, E. Gutierrez-Segura<sup>b</sup>, Alfredo R. Vilchis-Nestor<sup>c</sup>, Ernestina Castro-Longoria<sup>d</sup>, Gustavo López-Téllez<sup>c,\*</sup>

<sup>a</sup> Doctorado en Ciencia de Materiales de la Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón Esquina Paseo Toluca S/N, Toluca Estado de México, CP, 2250000, Mexico

<sup>b</sup> Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón Esquina Paseo Toluca S/N, Toluca Estado de México, CP, 2250000, Mexico

<sup>c</sup> Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, (CCIQS), Carretera Toluca-Atlaconulco Km 14.5, Unidad El Rosedal, Toluca, Estado de México, CP, 2250200, Mexico

<sup>d</sup> Departamento de Microbiología, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CICESE), Ensenada, B.C., CP, 22860, Mexico

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Shape memory effect  
Silver nanoparticles  
Polyvinyl alcohol  
Shape memory hybrid

### ABSTRACT

Shape memory hybrids (SMH) have drawn significant attention because they allow an easy alternative for the design of shape memory materials with tailored properties or features. In this work, a shape memory hybrid was made, based on polyvinyl alcohol (PVA) as the elastic domain and OD silver nanoparticles (AgNps) as the transition domain, a dissolution method of mixing both components, and evaporation of water afterward allowed the formation of films of the hybrid material. Two different size distributions of silver nanoparticles were used ( $13.7 \pm 2.6$  and  $67.9 \pm 14.1$  nm), in order to study the effect of the size on the shape memory effect (SME) of the final SMH, under temperature stimuli. The materials obtained were characterized using scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), X-ray photoelectron spectroscopy, infrared spectroscopy (IR), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) techniques. The crystallinity of PVA was slightly altered with the addition of AgNps. Finally, the shape memory effect was tested on both hybrid materials, resulting in a better response to temperature for the SMH prepared with AgNps of 68 nm, also the shape recovery time can be tuned varying both the increase of temperature and the size distribution of AgNps used.

### 1. Introduction

Generally, the term “smart material” is used to describe materials that are able to respond to external stimuli [1]. Among these, there are shape memory materials (SMM), they are defined as any material that once processed possess a permanent form, but can then be deformed applying an external stimulus, after this stimulus ends the material retains this programmed or deformed shape indefinitely, at least until it is exposed to the same initial stimulus used to deform it in the first place, only that this time the material gradually recovers its original shape. There are several stimuli reported to cause the shape memory effect (SME), such as pressure, pH changes, temperature, contact with solvents, especially water, or even with vapors of them, among others [2]. One of the accepted classifications of SMM is alloys (SMA), polymers (SMP), composites (SMC), and hybrids (SMH) [3]. SMP in particular,

have advantages inherent to polymers; simple transition processes, lower density, lower cost, easy processing, among others [4–6]. The SME is based on a dual-domain system, which consists of an elastic domain and a transition domain. Usually for polymers, the SME is produced using an increase in temperature above a “transition temperature” ( $T_s$ ), afterward the material can be deformed to a programmed shape, which can be maintained indefinitely once the polymer is cooled. The explanation for this phenomenon considers that some energy was stored during the deformation, and the material contains it until it is released, commonly this occurs when temperature is applied, again in an amount equal or higher than  $T_s$ , if the programmed shape is not maintained, this is known as shape change capacity [7]. When the polymer reaches  $T_s$  it will regain its original or permanent shape, since temperature produces molecular mobility of chain segments, which in turn release the contained energy. Some reports mention that the SME is intrinsically

\* Corresponding author.

E-mail address: [glopezt@uamex.mx](mailto:glopezt@uamex.mx) (G. López-Téllez).

<https://doi.org/10.1016/j.polymeresting.2020.106668>

Received 2 March 2020; Received in revised form 20 May 2020; Accepted 3 June 2020

Available online 10 June 2020

0142-9418/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

present in polymers, however, in practice, there are some requirements needed for it to occur [2,4,8]. Regarding structure, the material must have net points strong enough so it can “remember” its original shape, these are often but not limited to physical or chemical crosslinking, on the other hand, it must have weaker segments (amorphous or crystalline domains), that allow reversible thermal transition which allows the programming of the polymer [2,8]. These weaker segments are also associated with the glass temperature ( $T_g$ ), or the melting temperature ( $T_m$ ).

SMP also have the advantage of a higher deformation percentage (>700%) compared to alloys (>10%), however, there are also some disadvantages such as lower elastic module, limited values in shape recovery, higher response time and a relatively short lifespan [4–6,8]. To overcome these limitations, composites were introduced, SMC as they are known, consist of a polymer matrix and another material dispersed inside it; these dispersed materials often act as reinforcements but they can also improve other properties such as electrical, thermal, and magnetic among others [2,9]. Finally, there are novel materials that also present the SME, and are easier to make in a do-it-yourself manner, known as SMH [3], the main aspect that differentiates SMH from SMC is that the later always have a chemical interaction between the constituents, often via chemical crosslinking, whereas SMH are based on physical interactions, commonly hydrogen bonds, and van der Waals forces. This allows a simple fabrication process, which often consists in selecting two materials with well-known properties needed for the final SMH, the SME in these materials is also based on a dual domain system, an elastic, and a transition domain, the latter is able to change its stiffness when a stimulus is presented. PVA has gathered interest in research as a constituent for SMH since it is biocompatible, biodegradable as it solubilizes in water, it is also easy to process [10–12]. Regarding the processing, it can easily form films, sheets, fibers, and membranes with good mechanical properties [13], and it presents the SME under various stimuli [11,14,15]. There have been many reports of PVA with imbibed materials, for example, Ag [10,16–18], ZnSe [19],  $Al_2O_3$  [14], MWNT [15], among others. Despite reports regarding composites based on PVA with Agnps, they are often focused on antimicrobial activity and testing of electro-optical and mechanical properties [10,16–18]. To the best of our knowledge, there are no reports that evaluate the SME of an SMH made with PVA and Agnps. PVA shape memory properties have been evaluated when  $Al_2O_3$  nanoparticles were added in different weight percentages [14], they found a direct correlation between mechanical properties, and the amount of  $Al_2O_3$  nanoparticles added, this also caused an increase in  $T_g$ , however, the crystallinity degree was diminished as seen in the melting peak becoming wider, also diminished was the  $T_m$ . The composite displayed a faster recovery towards its original shape when compared to stand-alone PVA. The stimuli used were temperature and solvent exposure. On the other hand, a composite based on PVA and MWNT for shape memory using electrical stimulus has been tested [15], resulting in an increase in  $T_g$  as the amount of MWNT increased, also evaluated, was the thermal conductivity of the composite, which is directly correlated to the weight percentage of MWNT inside the polymer matrix, the recovery time was also faster compared to PVA.

Since the literature regarding the effect that Agnps have on the shape memory behavior of PVA is scarce, and considering that silver has a high thermal conductivity, which would allow a better thermal response to trigger the shape memory effect, the objective of this work was to obtain a hybrid material based on PVA and Agnps, using a simple solvent casting technique and evaluating the effect that two different sizes of said nanoparticles have on the shape memory behavior of PVA. The SME was tested using temperature as the stimuli, the tests considered the recovery time and percentage of shape recovery. Also, different amounts of Agnps solution added to PVA, allows the tuning of the response time in shape recovery, which can be suited to different applications. Furthermore, Agnps were synthesized using two different approaches, a chemical and a bioreduction synthesis, showing that the synthesis

method of Agnps also has an effect on the final shape memory behavior of PVA.

The hybrid materials were characterized by TEM, SEM, EDS, XPS, FTIR, DSC and TGA analysis.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Reagents

Polyvinylpyrrolidone (PVP  $M_w = 10,000$ ), and sodium hydroxide (NaOH,  $\geq 98\%$ ), were purchased from Sigma-Aldrich, glucose (glucose D,  $>99.5\%$ ) was provided by Winkler, silver nitrate ( $AgNO_3$ ,  $>99.3\%$ ) was supplied by Fermont. PVA was obtained by hydrolysis of poly (vinyl acetate) in the laboratory of chemistry-engineering (Autonomous University of the State of Mexico). Average  $M_w$  28,000, 87–89% hydrolyzed. All solutions were prepared with distilled water.

### 2.2. Synthesis of agnps

#### 2.2.1. Chemical synthesis ( $Ag_Q$ )

30 mL of glucose 0.1 M solution, 0.3 g of PVP, and 0.15 g of NaOH were added to a bottom flask. With the aid of a hot plate, the solution was heated at 70 °C under stirring (600 rpm). Subsequently, 10 mL of the  $AgNO_3$  0.01 M solution was added at a rate of 200  $\mu$ L/min with the help of a micropipette; at the end of the addition, stirring was continued for 10 min.

#### b) Green Chemistry bioreduction Synthesis ( $Ag_V$ )

Initially, 80 mL of distilled water was heated in a beaker until boiling. A green tea (*Camellia sinensis*) bag was put in water boiled and it stirred for 5 min at 900 rpm. Immediately 15 mL of *Camellia sinensis* extract was poured into a vial, then 10 mL of  $AgNO_3$  0.01 M solution were added and 35 mL of distilled water to get an overall volume of 60 mL. Finally, the mixture was stirred for 3 h at 800 rpm and preserved at room temperature in glass containers for later use.

### 2.3. Preparation of hybrid material PVA-Agnps

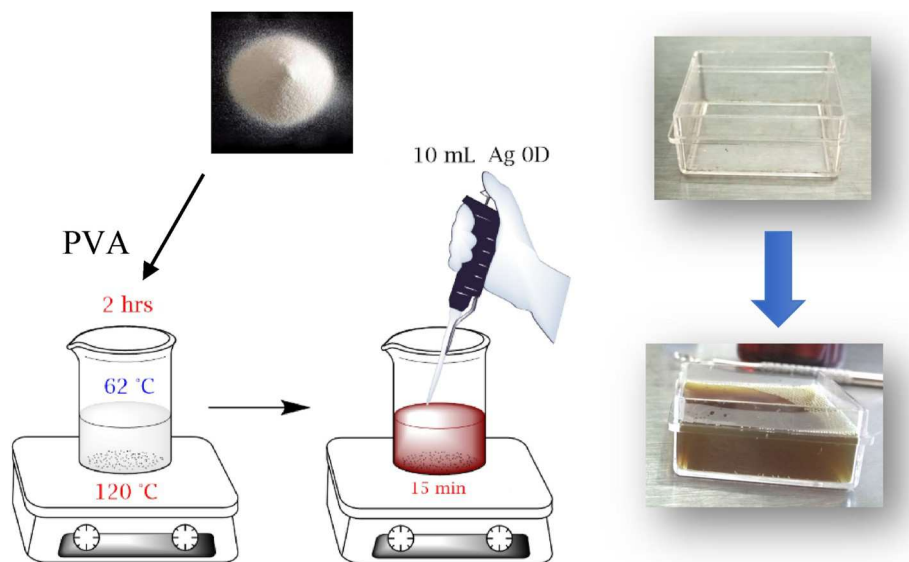
A PVA 2 %w/v solution was prepared in 10 mL of distilled water, stirred at 1200 rpm and heated at 62 °C for 2 h; simultaneously, 10 mL of the Agnps suspension was sonicated for 10 min. Once PVA was completely dissolved, the hot plate's thermostat was turned off and 10 mL of Agnps solution was added to the PVA solution, and stirred for 15 min. Afterward 10 mL of this mixture were poured in a  $30 \times 30 \times 15$  mm polystyrene mold, and it was left at room temperature until complete evaporation of water was achieved, finally, the obtained film was removed from the mold and stored until further use (Scheme 1).

### 2.4. Evaluation of shape memory effect

Samples evaluated had the following dimensions  $31.0 \times 8.0 \times 0.09$  mm. In order to obtain the shape recovery time, films were programmed into two temporal shapes: rolled up and folded. All tests were carried out on a closed system (oven).

Samples were programmed as a rolled-up form and recovery time was determined in function of the temperature. The sample was first heated at 40 °C for 60 s to obtain a programmed shape and afterward cooled at room temperature for 60 s. The temperatures used were in the range of 50–100 °C and evaluated in 10-degree intervals.

Other samples were heated at 80 °C during 60 s to get the folded programmed form and then allowed to cool at room temperature for another 60 s. Finally, a temperature of 100 °C was used to evaluate the recovery percentage (% R) as a function of time according to the following relationship [20]:



Scheme 1. Obtention of SMH samples.

$$\%R = \left( \frac{\theta_f - \theta_i}{\theta_i} \right) 100$$

where  $\theta_f$  is the deformation angle in the programmed sample,  $\theta_i$  is the angle at a given time. In order to evaluate the angles, the tests were videotaped, and screenshots were taken at a certain time to evaluate them, with the help of the Android Protractor app® version 1.6.1. For the shape memory cyclic (SMC) test, the previously mentioned methodology was carried out 5 times.

### 2.5. Characterization of the samples

UV-Vis absorption spectra were obtained by instrument GENESYS 10S in the range of 300–700 nm in 0.1 nm steps. Infrared spectra of samples were measured with spectrometer Bruker, model TENSOR 27 in the range 4000 to 400  $\text{cm}^{-1}$ . XPS spectra were obtained with instrument JEOL model-9200 with a dual source of magnesium, spectra deconvolution was done using software SpecSurf 1.80. TEM images were obtained with an electronic microscope JEOL-2100 with a resolution of 0.23 nm dot by dot and 0.14 nm line by line. Also, the TEM microscope has two STEM detectors: one bright field and an annular dark field. SAED analysis was performed with Crys TBox software version 1.10 [21]. SEM images were obtained by a JEOL-JSM6510LV with secondary and backscattered electron detectors. The microscope is coupled with an EDS BRUKER QUANTAX model 200 with a resolution of  $\leq 129$  eV. DSC/TGA analysis was obtained by a thermal analyzer NETZSCH model STA 449 F3 Jupiter, the sample was placed in an aluminum crucible and heated from 40 to 500 °C a heated rate of 10 °C/min in a nitrogen atmosphere (99.999%) was used. Through the use of an ultramicrotome, LEICA ULTRACUT R, ultrathin sections of the hybrid material were obtained and afterward, the dispersion of Agnps in the PVA matrix was evaluated by EDS and STEM analysis. The thin slice sections were placed on carbon-coated Cu grids for analysis.

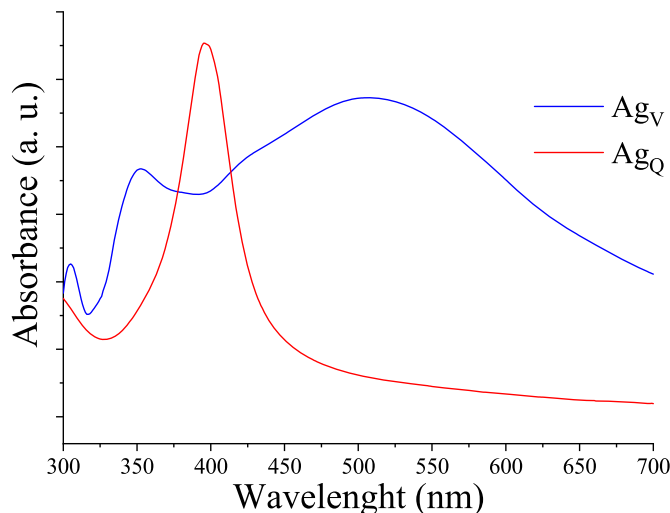
## 3. Results and discussion

### 3.1. Characterization of agnps

#### 3.1.1. UV-Vis spectrophotometry

UV-Vis spectrum absorption of samples Ag<sub>Q</sub> and Ag<sub>V</sub> are shown in Fig. 1. The reported surface plasmon resonance peak of both samples are characteristic of Ag OD nanostructures [22,23].

Ag<sub>Q</sub> sample presents a single peak with a maximum at 398 nm, which

Fig. 1. UV-Vis spectra for samples Ag<sub>Q</sub>, and Ag<sub>V</sub>.

is in good agreement with the reported value; therefore, the shape and size of these nanoparticles must be uniform. The Ag<sub>V</sub> sample has two peaks, whose maximum is presented at 507 nm and the other at 353 nm. The presence of two peaks, as well as their amplitude, may be due to a greater polydispersity of sizes and shapes of Ag nanoparticles [23,24].

Regarding the Ag<sub>Q</sub> sample, when adding the first  $\mu\text{L}$  of the AgNO<sub>3</sub> solution, it quickly presented a yellowish coloration, which implies the rapid formation of nanoparticles. The intensity of coloration is increased from yellow to brown as the reaction time increases, to finally acquire a dark coloration. The role played by glucose is primarily as a solvent for AgNO<sub>3</sub>, to subsequently reduce the Ag<sup>+</sup> ions to Ag<sup>0</sup> through the oxidation of hydroxyl groups and their subsequent formation of aldehyde groups. For its part, PVP acts as a stabilizer of the nanoparticles, since it prevents uncontrolled growth and agglomeration of these ones [22,25, 26].

On the other hand, the Ag<sub>V</sub> sample showed the same change in coloration when AgNO<sub>3</sub> solution was added, with a gray-green color as the final coloration. In the literature, it is mentioned [24,27] that for those nanoparticles of Ag with very small sizes, the surface plasmon appears around 400 nm. However, as their size increases, the surface plasmon signal shifts towards red, disappearing completely when the

dimensions of the nanostructures surpass the nanometric scale. According to the aforementioned results, we can infer that the size of the nanostructures obtained by this “green” method is of a larger size than those obtained by the chemical method.

Similarly, the role played by the extract of *Camellia sinensis* in the synthesis of nanostructures is to reduce the  $\text{Ag}^+$  ions and later act as a stabilizing agent for the nanostructures [24,28,29]. In general, plant extracts contain various compounds that contribute to the reduction of metal ions, such as terpenoids, polysaccharides, flavonoids, among others [29]. Mainly, terpenoids act as antioxidants in *Camellia sinensis* which is why these compounds contribute to the formation of Agnps [30].

### 3.1.2. Transmission Electron Microscopy

The characterization by TEM confirms the uniformity of the shape and size of nanoparticles of  $\text{Ag}_Q$  and uniformity of sizes that exist between the nanostructures (Fig. 2a). Also, quasi-spherical morphologies can be observed which, according to the size distribution analysis (Fig. 2c), showed an average of  $13.7 \pm 2.6$  nm.  $\text{Ag}_V$  sample is shown in Fig. 2d) since OD and 1D morphologies can be observed in them. This may be due to the fact that the shape and size of the nanoparticles depend mainly on the chemical composition of each plant extract used in the synthesis [28].

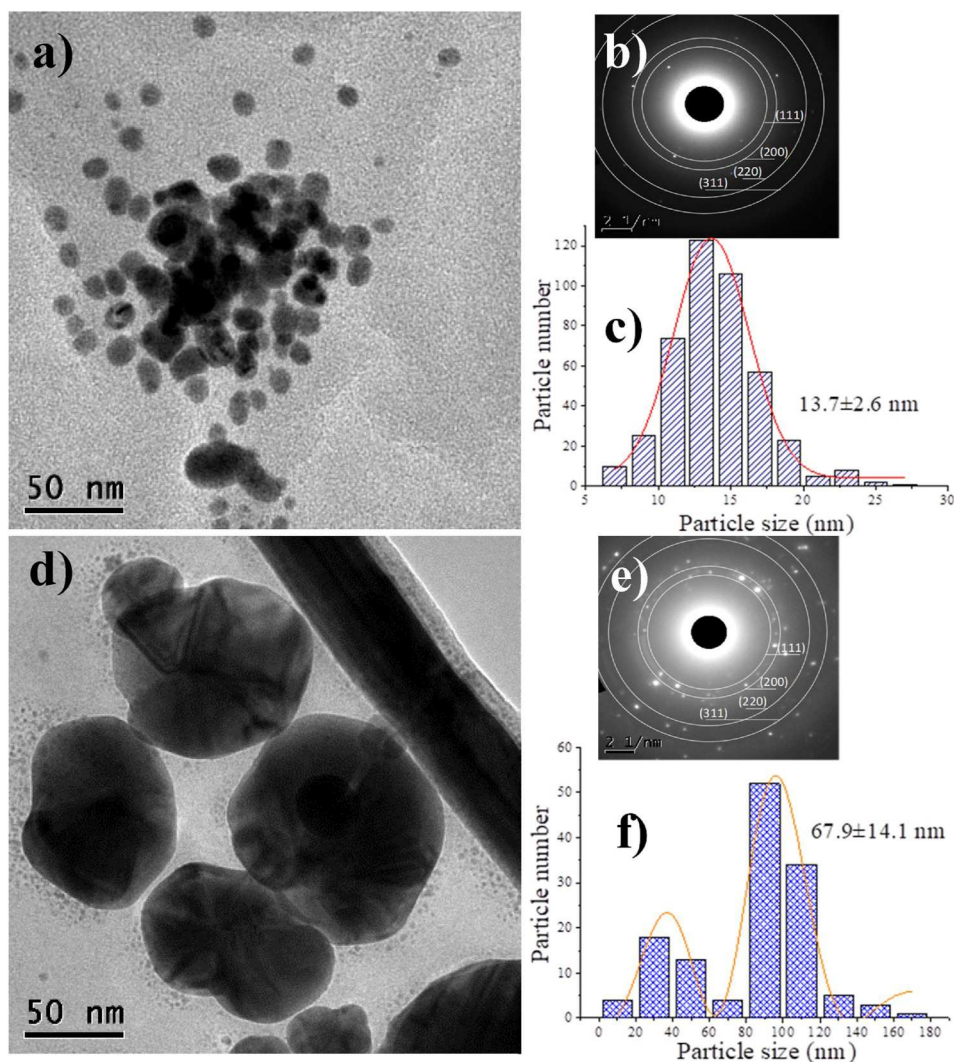
This type of polydispersity in nanoparticles has already been

reported in other investigations [31], even using another type of extract. However, there are already studies that report better control in size and shape [28,32]. Additionally, the analysis of the images allowed us to determine an average size of  $67.9 \pm 14.1$  nm for the nanoparticles (Fig. 2 f); therefore, a larger and wider size distribution of Agnps was obtained in comparison with the  $\text{Ag}_Q$  sample, as previously suggested by UV-Vis analysis.

Likewise, the SAED pattern of samples  $\text{Ag}_Q$  and  $\text{Ag}_V$  (Fig. 2 b) and 2 e), respectively) corroborated the presence of Agnps. The appearance of diffraction rings corresponding to (111), (200), (220) and (311) planes are in good agreement with those reported for face-centered cubic Agnps [10,33,34].

### 3.1.3. X-ray Photoelectron Spectroscopy

In Fig. 3a, the Ag spectrum for the 3d region of the  $\text{Ag}_Q$  sample is shown. This region is frequently reported in the literature because it is very sensitive to the chemical changes that occur in the surrounding areas; its analysis provides information to distinguish  $\text{Ag}^+$  from  $\text{Ag}^0$  [27]. The peak at 368.3 eV was assigned to  $\text{Ag}^0$  [18,27,35]. On the other hand, the peak at 367.7 eV corresponds to some interaction between  $\text{Ag}^0$  and oxygen, related to the interaction of Agnps with the carbonyl group of PVP; since as mentioned before, it acts as a stabilizing agent in the formation of nanoparticles, preventing their growth and agglomeration [23,25,26]. Wang et al. [23], mentioned, that nitrogen and oxygen of



**Fig. 2.** TEM analysis of Agnps: a)TEM image of  $\text{Ag}_Q$ , b)SAED pattern of  $\text{Ag}_Q$  and c)Size distribution of  $\text{Ag}_Q$ ; d)TEM image of  $\text{Ag}_V$ , e)SAED pattern of  $\text{Ag}_V$  and f)Size distribution of  $\text{Ag}_V$ .

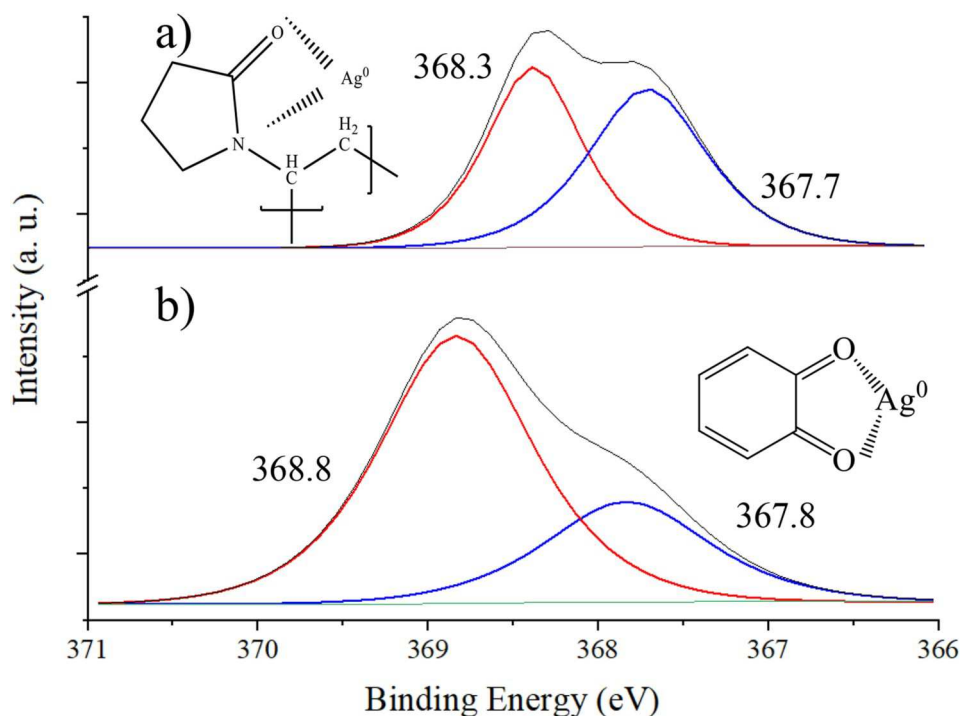


Fig. 3. XPS spectra of samples a) AgQ and b) AgV.

PVP interact with nanoparticles smaller than 50 nm, however, if these are greater than 50 nm the steric effect exerted by both atoms is lost and only oxygen of the carbonyl group acts. Therefore, since the Ag<sub>Q</sub> sample has nanoparticles with an average size of 14 nm, it is likely that Ag<sub>Q</sub>

interact with both nitrogen and oxygen of the PVP.

Fig. 3b shows the Ag spectrum of the 3d region of the Ag<sub>V</sub> sample. Two peaks can be observed, one at 368.8 eV, assigned to Ag<sup>0</sup>, and the second at 367.8 eV, assigned to the interaction between Ag<sup>0</sup> and oxygen

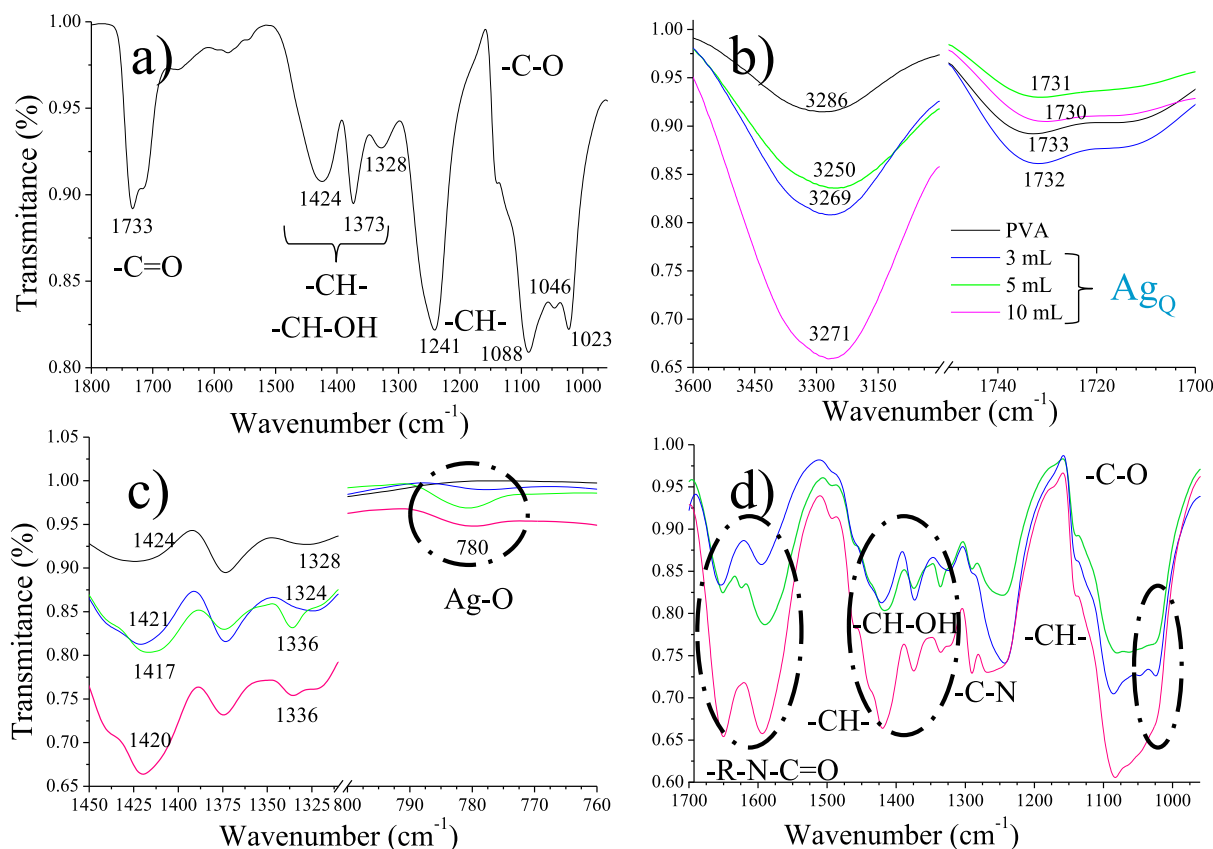


Fig. 4. Infrared spectra of PVA samples: a) Standalone PVA, b), c), and d) close up of selected regions of PVA-Ag<sub>Q</sub>.

[18,27,35]. This is due to carbonyl groups present in *Camellia sinensis* that stabilize Agnps [24,28,29].

Furthermore, the ratio between the  $\text{Ag}^0$  and  $\text{Ag}$  interaction peaks in both samples is notable. Clearly, there is a strong interaction between PVP and  $\text{Ag}^0$  in the sample  $\text{Ag}_Q$ . The peak at 367.8 eV and its deconvolution, shows that about 52% of  $\text{Ag}^0$  is interacting with the carbonyl group of PVP, and only 27% of the  $\text{Ag}^0$  interact with the carbonyl groups of the *Camellia sinensis* in sample  $\text{Ag}_V$ . As Agnps become bigger the contact surface area diminishes, hence reducing the proportion of silver atoms on the surface which are the ones interacting with oxygen.

### 3.2. Characterization of hybrid material PVA-Ag OD

Two types of hybrid materials were prepared from PVA, the first one was called PVA- $\text{Ag}_Q$ , which was prepared with the  $\text{Ag}_Q$  nanoparticles. The second one containing  $\text{Ag}_V$  nanoparticles was called PVA- $\text{Ag}_V$ .

#### 3.2.1. Infrared Spectroscopy

The infrared spectra of PVA and PVA- $\text{Ag}_Q$  samples are in Fig. 4. The peak observed in the PVA spectrum (Fig. 4 a)) at  $1733\text{ cm}^{-1}$ , corresponds to the vibrations of the  $\text{-C=O}$  in an ester and is related to the remaining acetate groups from the synthesis (from the hydrolysis of polyvinyl acetate). The peaks observed at 1424, and  $1373\text{ cm}^{-1}$ ; correspond to the symmetric flexion of  $\text{-CH}_2$  and out-of-plane flexion of  $\text{-CH}_2$ , respectively. The peak at  $1328\text{ cm}^{-1}$  is the result of the combination of frequencies of coupling that exists between the  $\text{-OH}$  and the  $\text{-CH}$  groups. The peak at  $1241\text{ cm}^{-1}$  corresponds to the out-of-plane flexion of  $\text{-C-H}$  [16,17,19,36,37]. In addition, between 1087 and  $1022\text{ cm}^{-1}$  there are vibrations related to  $\text{-C-O}$  in alcohols [19,36].

Fig. 4 b) shows a shift towards red and a change in the intensity of the

peaks, this is a result of different amounts of  $\text{Ag}_Q$  added to PVA; the peaks correspond to the vibrations of the bonds  $\text{-OH}$  ( $3286\text{ cm}^{-1}$ ) and  $\text{-C=O}$  ( $1733\text{ cm}^{-1}$ ). In contrast, Fig. 4 c) shows that there is an increase in the intensity of the peak corresponding to the  $\text{-CH}_2$  vibrations at 1424 and  $1328\text{ cm}^{-1}$ ; so, there is a decoupling of the peaks [16,38,39]. On the other hand, the peak at  $1023\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 4 d)) decreases its intensity until it disappears completely, this vibration corresponds to the bond stress of  $\text{-CO}$ , and to the flexion of the  $\text{-OH}$  bond in PVA [19]. This is caused by a decrement in the interaction between chains, since  $\text{-OH}$  groups are interacting with Agnps and/or with the  $\text{-C=O}$  group of PVP. In Fig. 4 d) two peaks can be observed: at 1654 and  $1594\text{ cm}^{-1}$ , which correspond to the stress of the bonds of  $\text{-C=O}$ , and  $\text{-NC=O}$  of the PVP respectively [40–43]. Wang et al. [23] reported that the  $\text{-C=O}$  peak of pure PVP appears at  $1643\text{ cm}^{-1}$ ; so, there is a change in intensity, and a shift from 1643 towards  $1654\text{ cm}^{-1}$ , this may be due to the interaction that exists between  $\text{-C=O}$  and Agnps [23,26,42]. Another relevant aspect is the change in the intensity of the peaks mentioned above; since the increase of intensity is correlated to the volume of  $\text{Ag}_Q$  added. Despite some works related to similar systems of PVA/nps [19,43,55], there is a lack of discussion regarding the peak below  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Krumova et al. [44] reported a peak at  $1564\text{ cm}^{-1}$  in cross-linked PVA with hexamethylene diisocyanate; which corresponds to the urethane group ( $\text{R-NH-C=O-O-R'}$ ). Likewise, Paul et al. [33] reported that the peak at  $1537\text{ cm}^{-1}$  is intensified when Ag nanostructures are added to a polyurethane film; Malina et al. [40] also reported such behavior. Therefore, we consider that the peak at  $1594\text{ cm}^{-1}$  observed in Fig. 4 d); corresponds to the formation of hydrogen bonds between  $\text{-OH}$  groups of PVA and  $\text{-N-C=O}$  groups of PVP, whose position and intensity are influenced by the presence of the  $\text{Ag}_Q$  nanoparticles. Finally, a peak can be observed at  $780\text{ cm}^{-1}$  (Fig. 6 c) that only appears when adding  $\text{Ag}_Q$  solution, this

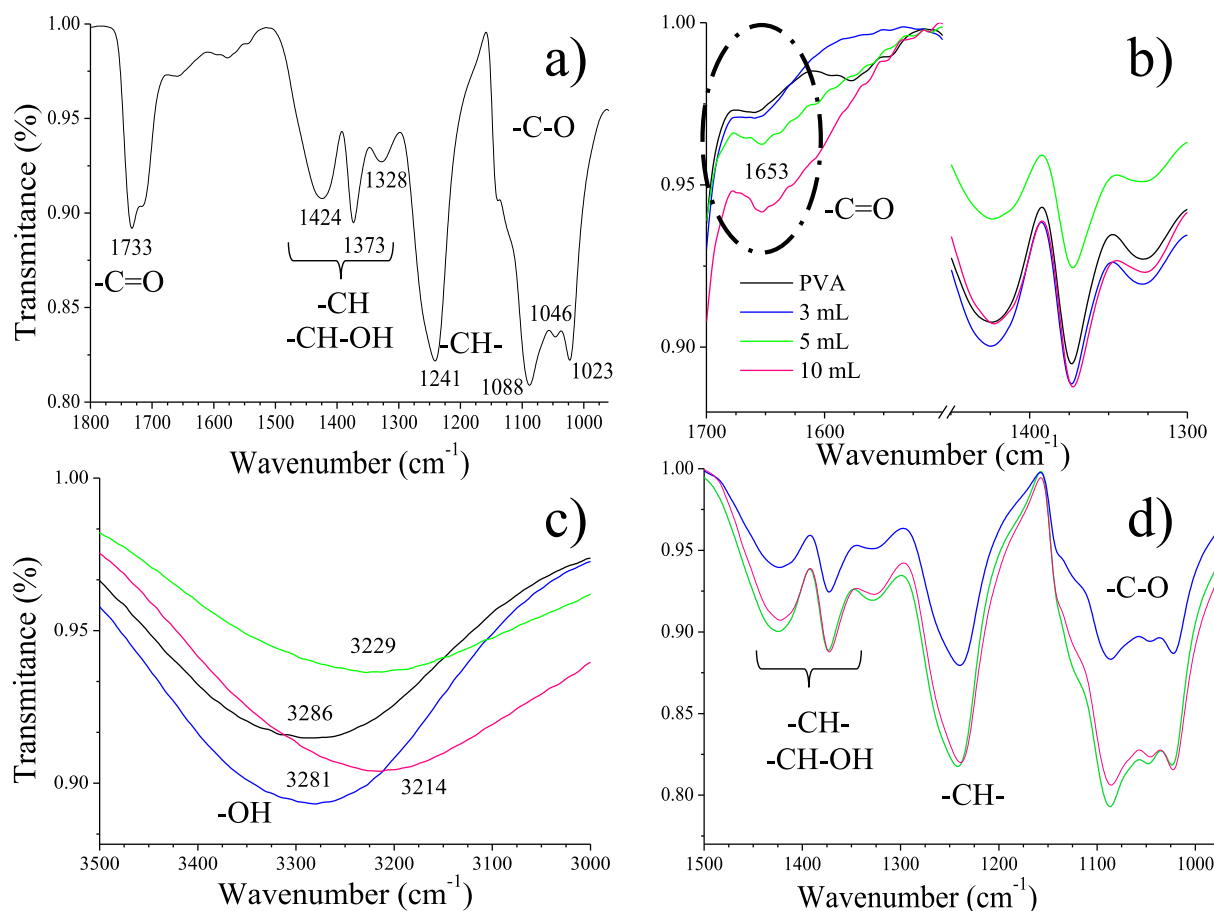


Fig. 5. Infrared spectra of PVA samples: a) Standalone PVA, b), c), and d) close up of selected regions of PVA- $\text{Ag}_V$ .

is reported in the literature [45] as the vibrations of the Ag–O interaction.

Fig. 5 shows the infrared spectra of PVA-Ag<sub>v</sub>. No substantial changes are observed with respect to the PVA spectrum since its peaks predominate over the infrared spectrum. There is a change in the coupling between bands at 1328 cm<sup>-1</sup> and 1424 cm<sup>-1</sup> [16,36,39]. In addition, there is a shift of the vibrations assigned to the –OH bonds from 3286 towards 3214 cm<sup>-1</sup>, this change is indicative of the interaction with Agnps. On the other hand, a new peak appears at 1653 cm<sup>-1</sup>, this has already been reported in other methods of synthesis of nanostructures [46,47], and it is mentioned that it is a result of the interaction between the –C=O group of quinone and the nanostructures. It is well known that gallic acid is one of the main components of plants such as *Camellia sinensis*, and it has been mentioned that it has great properties as an antioxidant [30,46,47]. Additionally, it has been proposed that when gallic acid reduces metallic salts and quinones are formed, these interact with the nanostructures formed by means of –C=O group [46,47]. The previous analysis indicates that there are two interactions between Agnps and PVA in PVA-Ag<sub>v</sub>. The first one is with the –OH groups from PVA, while the second interaction is with the –C=O groups of quinone.

### 3.2.2. X-ray photoelectron spectroscopy

To the best of our knowledge, there few works that discuss the possible interactions of the PVA/Agnps system, the closest is the report by Stoyanov [51]. XPS supported with the other techniques described in this work allowed the study of the interactions between components of the hybrids to contribute to the understanding of the role these interactions have with the final shape memory properties.

The XPS analysis of the PVA-Ag<sub>Q</sub> sample is shown in Fig. 6. Curve fitting of the C 1s spectra presents 4 peaks (Fig. 6 a). The peak at 287.9

eV may correspond to the –C=O group of either remnant acetate groups (–COCH<sub>3</sub>) in the PVA or the PVP ring [42,48,49]. On the other hand, the peaks observed at 285.2 and 284.2 eV correspond to PVA and are assigned to the –CH–OH and –CH<sub>2</sub>–CH– groups, respectively [48,50]. Finally, the peak at 283.6 eV has been assigned to the metal-carbon-oxygen interaction (Ag–C–O); since, according to the literature, the complex shows a peak below 284 eV for different metals [51]. The deconvolution of O 1s (Fig. 6 b) shows peaks at 529.4 and 530.7 eV corresponding to the Ag–C–O interaction, and the C=O of both PVA and PVP [42,51–53]. On the other hand, the peak at 531.8 eV corresponds to the oxygen bond of –CH–OH [50,52,53]. In general, the peaks are shifted probably due to its interaction with Agnps. The spectrum of Ag (Fig. 6 c), shows two peaks at 368.4 and 369.1 eV, which correspond to the Ag 3d 5/2 region [26,35]. The first peak corresponds to Ag<sup>0</sup>, while the second peak corresponds to Ag<sup>0</sup> with some interaction with oxygen [27,54]. These results indicate that the interaction of Agnps in PVA-Ag<sub>Q</sub> is mainly with the –C=O group of PVP.

On the other hand, the XPS spectra of the PVA-Ag<sub>v</sub> sample is shown in Fig. 7. The C 1s (Fig. 7 a) deconvolution, exhibited 3 peaks: at 288.3 eV the corresponding group is –C=O [52], which according to the infrared analysis may be attributed to the quinone or remnants of acetate groups in PVA. The peaks at 285.2 and 284.2 eV correspond to PVA and are assigned to the –CH–OH and –CH<sub>2</sub>–CH– groups respectively [48, 50,52].

The O 1s deconvolution (Fig. 7 b) shows peaks at 533.4, 532.2 and 531.0 eV. The first one corresponds to the C–O–C=O of ethyl acetate, whereas the second one corresponds to the C–OH group both present in PVA [50,52,53]. The peak at 531.0 eV corresponds to the –C=O of quinone [52,53]. The peaks from the interaction between Ag–C–O are not found in C 1s and O 1s deconvolution.

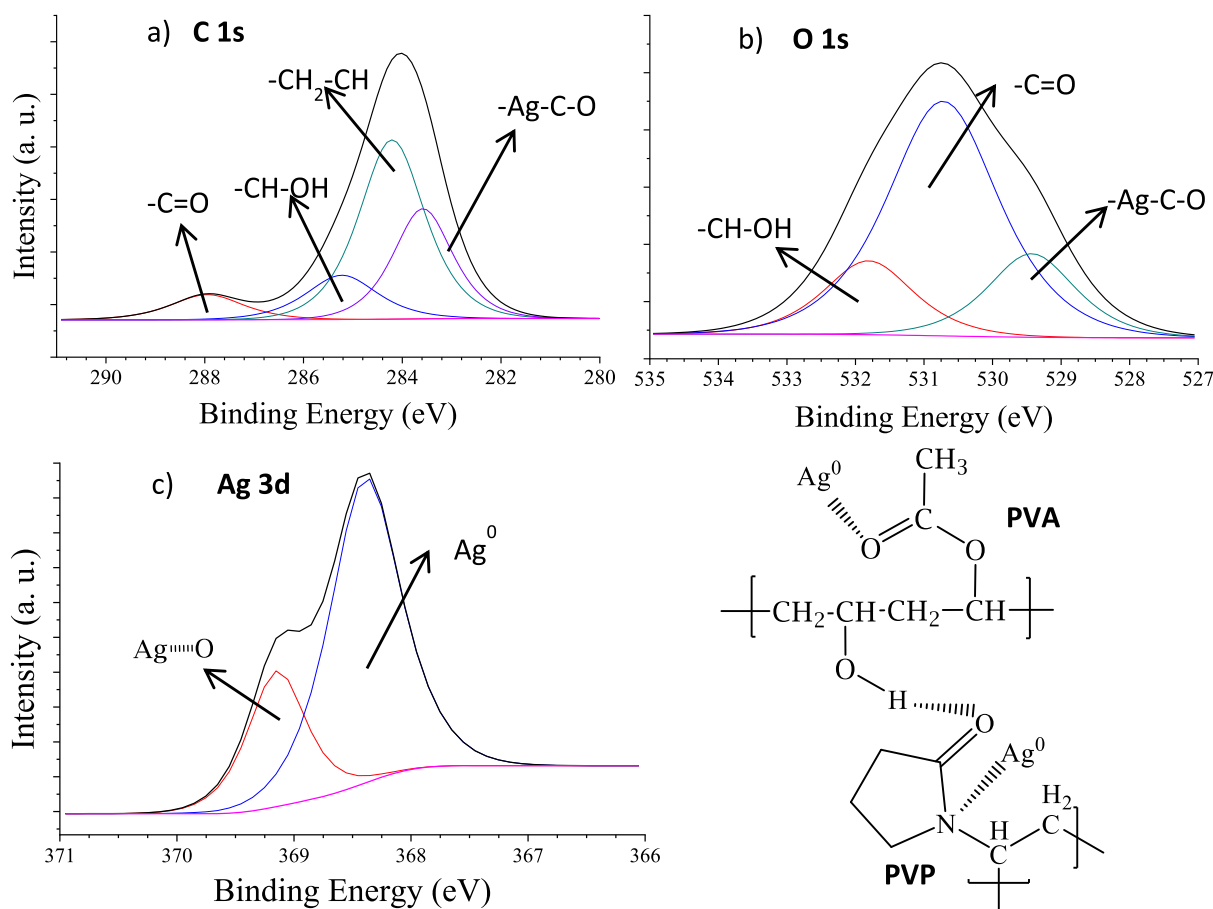


Fig. 6. XPS deconvolution spectra of sample PVA-Ag<sub>Q</sub>. a) C 1s, b) O 1s y c) Ag 3d.

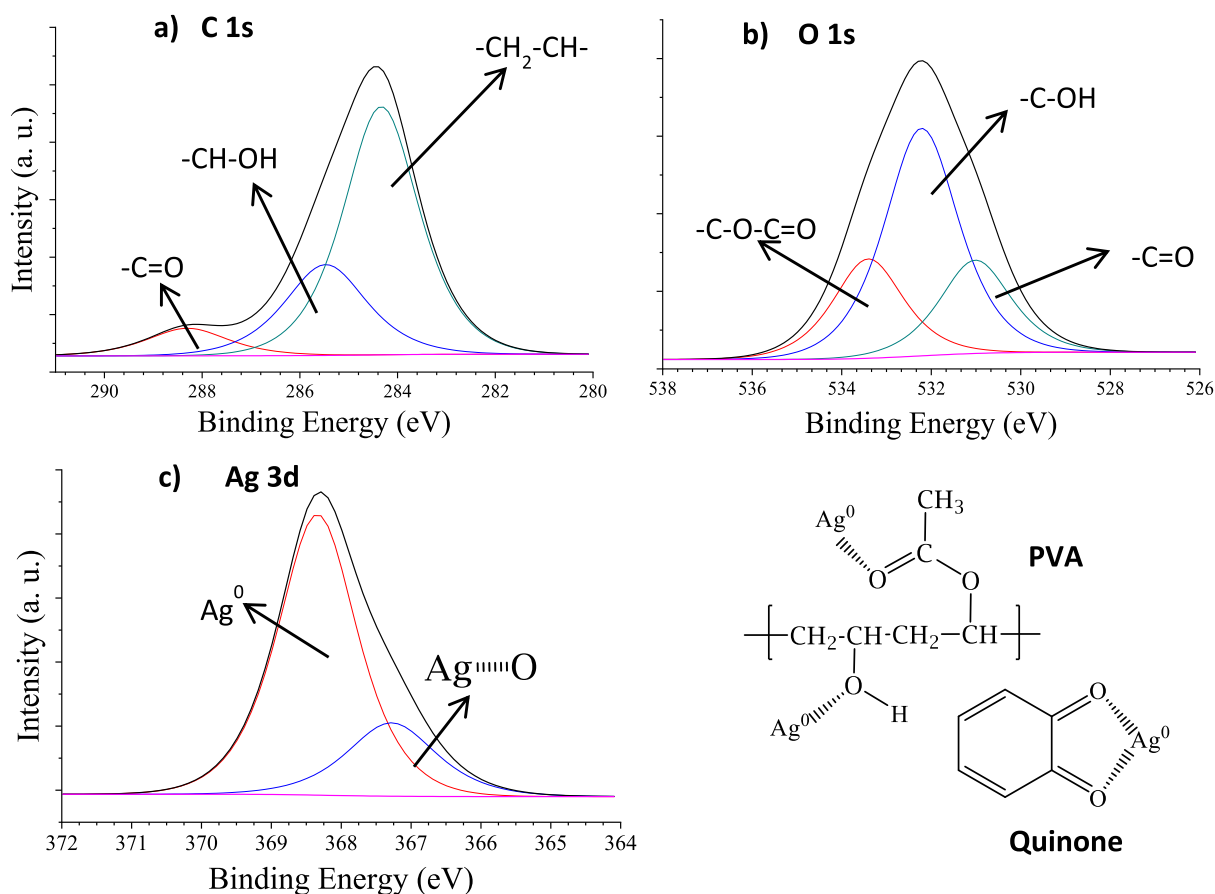


Fig. 7. XPS deconvolution spectra of PVA-AgV. a) C 1s, b) O 1s y c) Ag 3d.

On the other hand, the Ag 3d deconvolution (Fig. 7 b), shows two peaks at 368.34 eV and 367.28 eV; which are assigned to  $\text{Ag}^0$  and  $\text{Ag}^0$  interacting with oxygen [27,34,35]. As previously stated, the nanostructures interaction within the sample of PVA-Ag<sub>V</sub> is with the oxygen present both in quinone and PVA.

As it can be observed in Figs. 6 and 7, there are different interactions between  $\text{Ag}^0$  nanoparticles and PVA, caused mainly by the synthesis method used. The PVP used on the chemical synthesis ( $\text{Ag}_Q$ ) shows a strong interaction with  $\text{Ag}^0$  and was corroborated with XPS analysis as well as with FT-IR; therefore, we believe this affects the response time of the PVA-Ag SMH.

The PVA-Ag<sub>Q</sub> and PVA-Ag<sub>V</sub> corresponding thermograms are shown in Figs. 8 and 9, respectively. The DSC thermograms show pure PVA and PVA-Ag<sub>Q</sub> with has different quantities of Ag<sub>Q</sub> (Fig. 8). It can be seen that pure PVA's  $T_g$ , showed an 80.2 °C value concordant with other studies [13,14,38]. The value of  $T_g$  decreases to values between 41.9 and 48.5 °C when different quantities of Ag<sub>Q</sub> were added. Such behavior is caused by a decrease in the interactions between the hydrogen bonds of the -OH groups of the polymer chains [13,44,55], having as a consequence more mobility of the chain segments; this was corroborated on the FT-IR and XPS sections. Another factor that contributed to the  $T_g$  decrease was due to the high thermal conductivity of Agnps; which provides pathways through PVA improving the thermal conductivity of the hybrid [56]. In spite of this, there are scientific reports of PVA composites with nanoparticles where a  $T_g$  increase is present [14,16,38]. The authors indicate that it is the result of direct interactions between the PVA's -OH groups and the respective nanoparticles, giving the chain segments certain stiffness; that is why its  $T_g$  increases compared to pure PVA. However, in our hybrid material that interaction is not the same, because it is done mainly by PVP carbonyl groups and not Agnps directly. Additionally, the decomposition temperature ( $T_d$ ) decreases from 308 to 276.6 °C, as

c) Thermal analysis: DSC/TGA

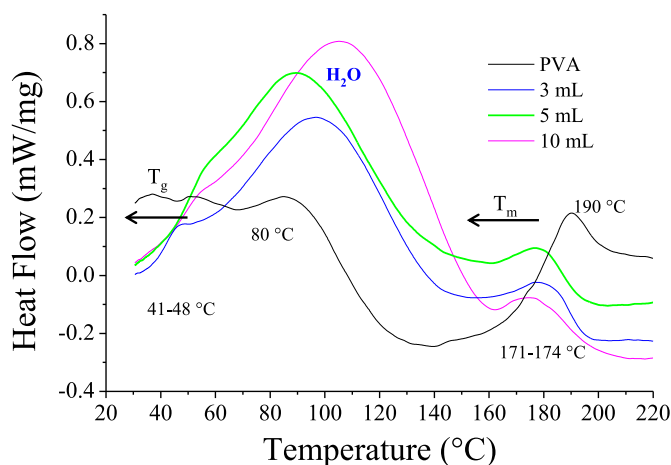


Fig. 8. DSC thermogram of PVA-AgQ.

more volume of Ag<sub>Q</sub> is added to PVA; which is a consequence of the same interactions previously stated.

On the other hand, an endothermic peak can also be appreciated at high temperatures, which corresponds to the PVA's crystalline phase  $T_m$ , which value is 190.2 °C on pure PVA. A change in peak shape is noticeable as more volume of Ag<sub>Q</sub> is used to form the hybrid material, also a shift of  $T_m$  values towards lower temperatures (Table 1) occurs and the peak is broadening. Likewise, the crystallinity index ( $X_c$ ) was determined through the relationship between  $\Delta H_m$  and  $\Delta H_\infty$ , where



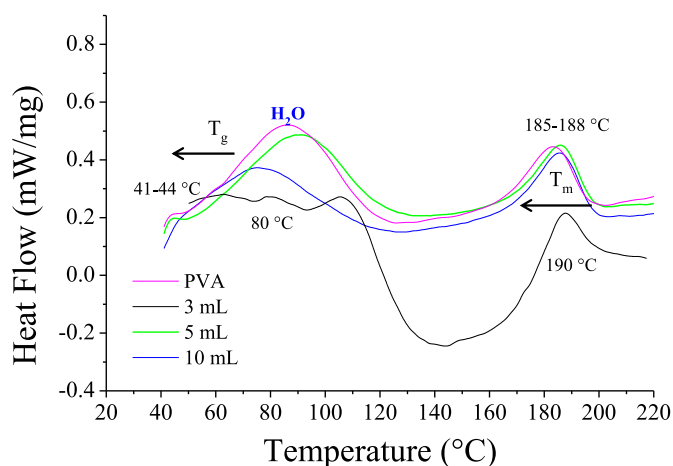


Fig. 9. DSC thermogram of PVA-AgV.

Table 1

$\Delta H_m$ ,  $T_g$ ,  $T_m$  and  $X_C$  values of PVA with different amounts of AgQ or AgV.

Sample	Quantity of nanostructures (mL)	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_C$
PVA	0	80.2	190.2	28.13	19.9
PVA-AgQ	3	41.9	174.5	13.13	9.3
	5	48.5	172.6	10.59	7.5
	10	48.4	171.4	9.47	6.7
PVA-AgV	3	45.0	188.9	30.67	21.6
	5	41.6	187.4	28.38	20.0
	10	41.3	185.8	27.82	19.6

$\Delta H_\infty = 141.7$  J/g [55,57]; showing the  $X_C$  values diminished. Thus, all these results allow us to stipulate that a decrease of the crystalline part of PVA exists as AgQ nanoparticles are added; this information corroborates the analysis made by FT-IR and XPS. The observed effects allow us to propose that a structural modification within the PVA exists, in which, Agnps interact within the PVP, incorporating themselves into the PVA's crystalline phase, decreasing crystallinity. At this point, we must also consider the PVP effect on the PVA's crystalline phase decrease; PVP provides interaction points between Agnps and PVA.

In the literature [37,57], it is mentioned that both PVP and PVA have good miscibility, due to interactions via hydrogen bonds between the  $-C=O$  groups of PVP and the  $-OH$  groups of PVA. Also, DSC characterization of the hybrid materials shows only one  $T_g$  and  $T_m$  value, this is indicative of the good compatibility that exists between both polymers. The simple fact of mixing the two polymers leads to a decrease of the PVA's crystalline phase which is reflected in the endothermic peak of the same phase; this peak changes its width and its  $T_m$  value is shifted toward lower temperatures [43,57].

The PVA-AgV thermogram (Fig. 9), shows some similarities in  $T_g$  and  $T_m$  behavior compared to the PVA-AgQ hybrid; however, the reasons for such behavior are different. Even though there is a small decrease in the  $T_m$  value (Table 1), its  $X_C$  almost remains steady as more volume of AgV is added. Mbhele et al. [16] affirmed that this behavior may be caused due to the immobility of PVA chain segments; because the  $-OH$  group interacts with Agnps, and according to FT-IR and XPS analysis these interactions are confirmed.

The results indicate that the chain segment distribution was more affected in the hybrid material compared to standalone PVA; due to the reordering of the chain packing caused by interaction with Agnps [16].

In this sense, the  $T_g$  decrease may be caused due to the higher thermal conductivity of Agnps; which provide pathways through PVA that improve the thermal conductivity of the hybrid material [56]. Similar results were observed in a hybrid material which also had a  $T_g$  decrease, as a consequence of an increase in the mobility of the chain

segments due to the presence of filling materials that act as a plasticizer [45]. In our hybrid material, perhaps due to the average size of Agnps (68 nm) they are not within the interstitial spaces of the chains; so, its crystalline phase was not be affected in a great manner [58]. PVA does not show substantial changes in  $T_d$  with the added volume of AgV from 3 to 10 mL. The  $T_d$  values were 321.5, 322.4, and 322.7 °C for 3, 5 and 10 mL of PVA-AgV, respectively.

The TGA analysis of PVA-AgQ, and PVA-AgV hybrids are shown on Fig. 10, a weight loss of 4–6% occurs at around 150 °C in all the samples, this is due to the loss of humidity [59]. The weight loss occurs before 150 °C in PVA-AgQ samples, whereas for the PVA-AgV samples occurs after 150 °C. The second thermal decomposition occurs at around 220 °C with a weight loss of 3–10%, although this only occurs in PVA-AgQ samples. For PVA-AgV samples, the second thermal decomposition occurs at 400 °C with a weight loss of 63–69%. This indicates that there is a bigger modification of the PVA chains in PVA-AgQ compared to the PVA-AgV. This points out to a bigger intermolecular interaction between the AgQ nanostructures within the PVA [43].

SEM images of PVA-AgQ hybrid are shown in Fig. 11 a) and 11 b). It can be observed an almost homogeneous and porous surface, with a small agglomeration of nanostructures distributed on the sample. By means of EDS analysis (Fig. 11 b), and chemical mapping, the homogeneous distribution of Agnps was confirmed with a 15.96 wt % of silver.

Fig. 11c) and d) shows SEM images of PVA-AgV, they present a homogeneous material, with some porosity and a homogeneous distribution of Agnps, with a 10.20% weight of silver (Fig. 11 d).

Fig. 12 shows TEM/STEM images of PVA-AgQ, it can be observed that there is a homogenous distribution of Agnps at different magnifications; there are not noticeable agglomerations. By means of STEM/EDS line-scan analysis, the presence of Ag on the PVA-AgQ hybrid is corroborated.

The shape memory effect evaluated by the obtained hybrids (PVA-AgQ and PVA-AgV) is depicted in Fig. 13. The hybrid materials demonstrated good shape memory, the samples recovered its permanent shape almost completely.

First, the samples were programmed into a cylindrical rolled shape. The shape recovery rate in terms of applied temperature showed different behaviors for PVA-AgQ and PVA-AgV hybrids. In both materials, the results revealed that the recovery time decreased with increasing the temperature (Fig. 14). For instance, better recovery times for the PVA sample indicated the following order: 5.4 s (100 °C) > 6.8 s (80 °C) > 18 s (50 °C). On the other hand, the recovery time for PVA-AgQ is different than the times for PVA and PVA-AgV in each temperature evaluated; at 80 °C is 10.6, 6.8 and 3.8 s, respectively.

The recovery time on folded programmed shape was studied for PVA, PVA-AgV and PVA-AgQ and are shown in Fig. 15. It can be seen that PVA-AgQ hybrid has a slower recovery time than PVA-AgV and PVA, besides PVA and PVA-AgV have similar values of recovery times. The shape memory presents a sigmoidal behavior [20] and was evaluated through a regression slope of data samples. The equation slope was  $0.7868x - 78.33$ ,  $1.091x - 68.82$ , and  $1.0835x - 43.07$  for PVA-AgQ, PVA-AgV and PVA, with a determination coefficient of 0.98, 0.94 and 0.98 respectively. The response time was slightly better (0.7%) in PVA-AgV than PVA, whereas, it diminished 19% for PVA-AgQ compared to that of PVA.

Consequently, the recovery time was improved by adding Agnps and better reproducibility of the tests was obtained when using a programmed cylindrical rolled-up deformation. According to different studies [15,60,61], the thermal conductivity on materials with the SME effect is closely related to the recovery time. In the case of polymer composites, thermal conductivity depends on some factors [62,63] such as crystallinity of the polymer matrix, morphology, nature of the embedded particles inside the matrix, distribution of particles, etc.

One of the main requirements to increase thermal conductivity, is the homogeneous distribution of nanoparticles, which was obtained in both hybrids and corroborated by SEM, TEM, STEM and EDS analysis. Agnps homogenous distribution produces thermal conduction networks which

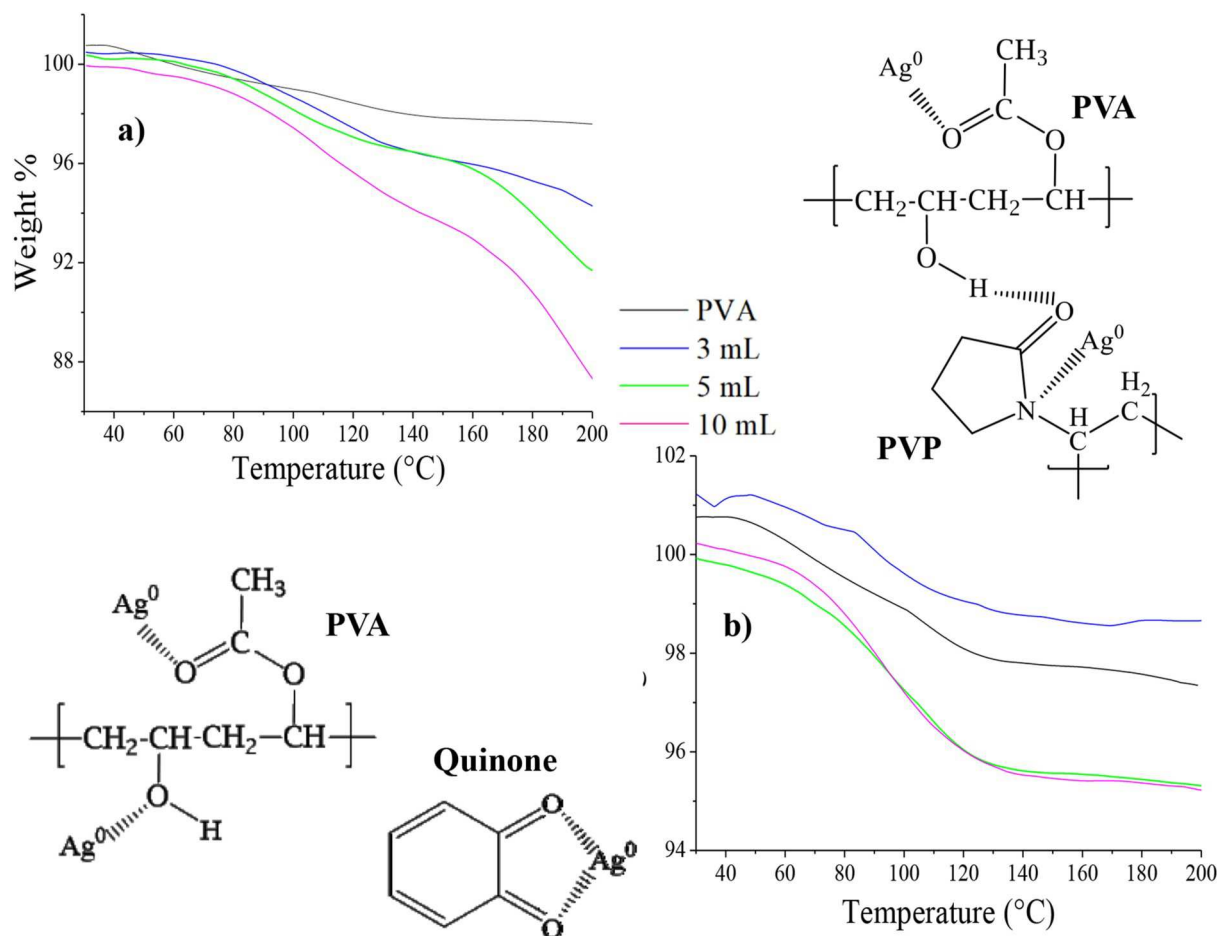


Fig. 10. TGA thermograms of hybrid composites: a) PVA-AgQ and b) PVA-AgV.

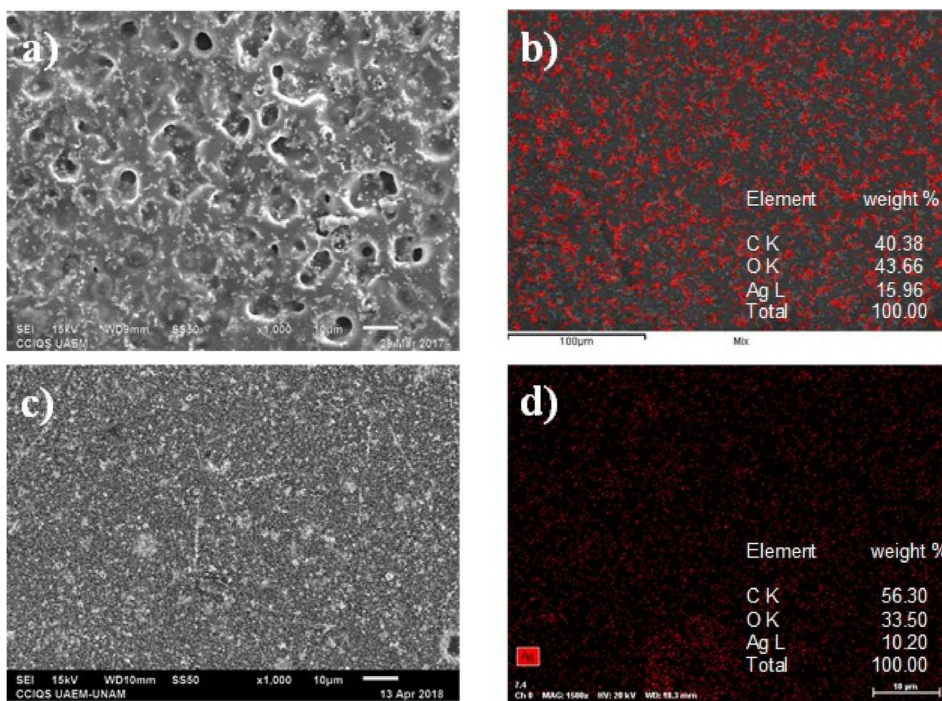


Fig. 11. SEM/EDS analysis of PVA-AgQ hybrid (a and b) and PVA-AgV hybrid (c, and d).

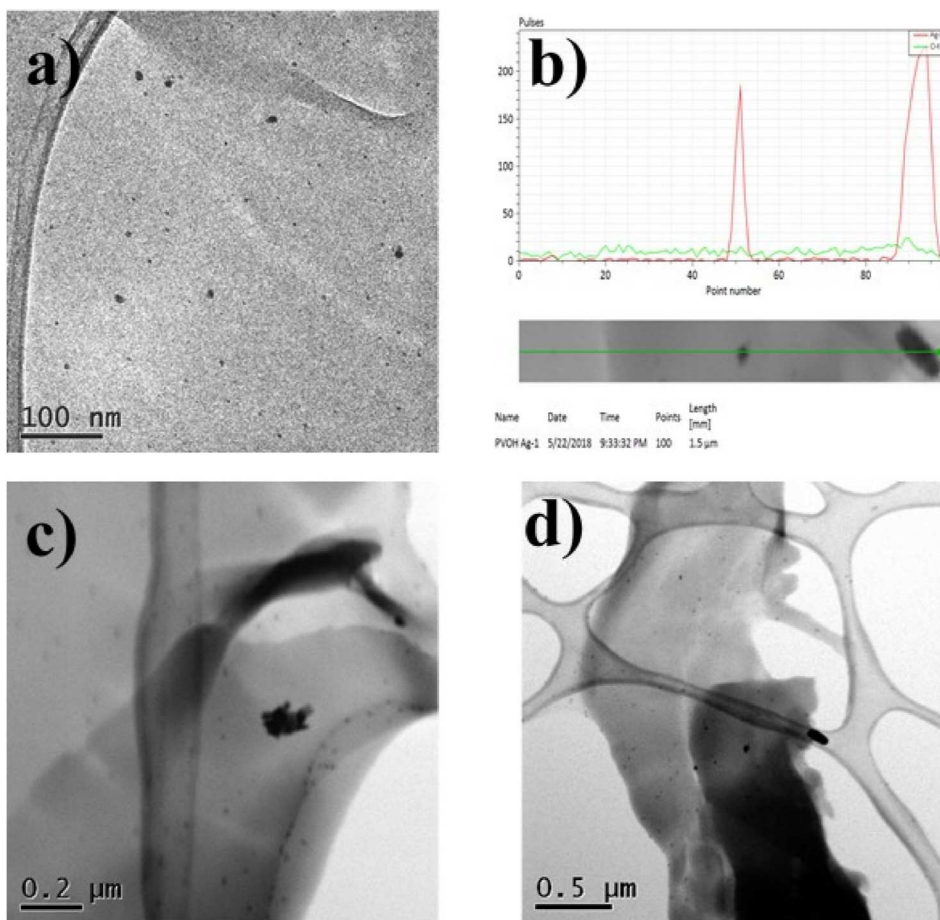


Fig. 12. Image analysis of thin slices of PVA-AgQ hybrid: a), c) and d) TEM images at different magnifications, b) STEM-Bright Field.

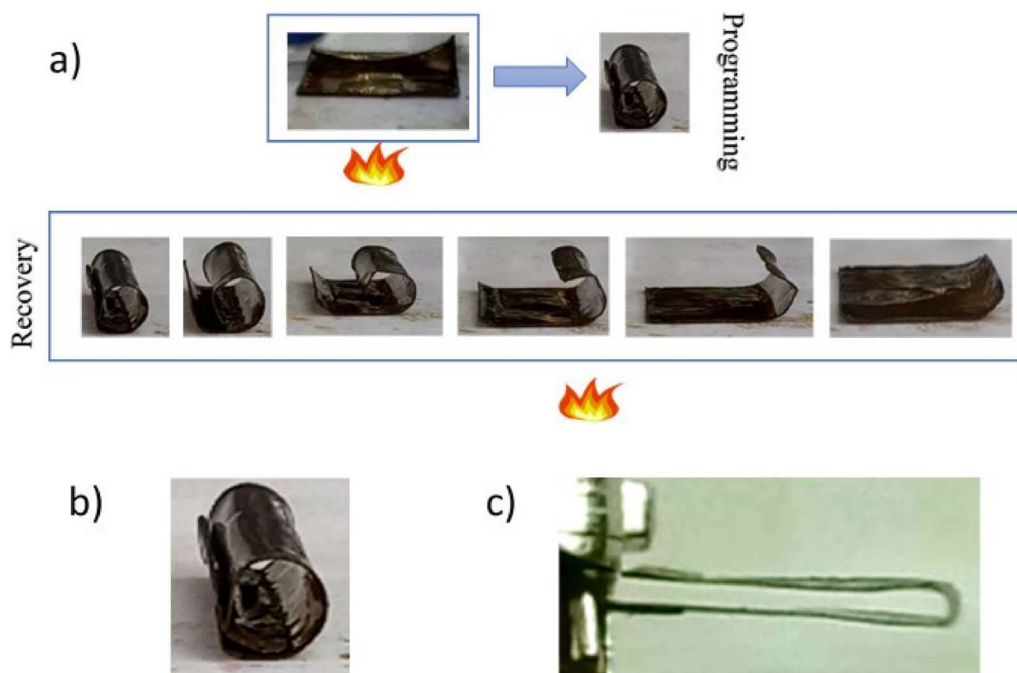


Fig. 13. a) General shape memory process in obtained hybrid composites, examples of programmed shape: b) rolled up and c) folded.

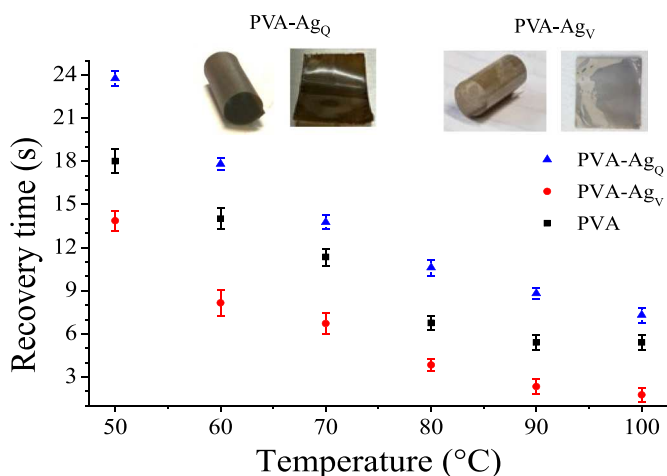


Fig. 14. Recovery time of PVA and hybrid materials.

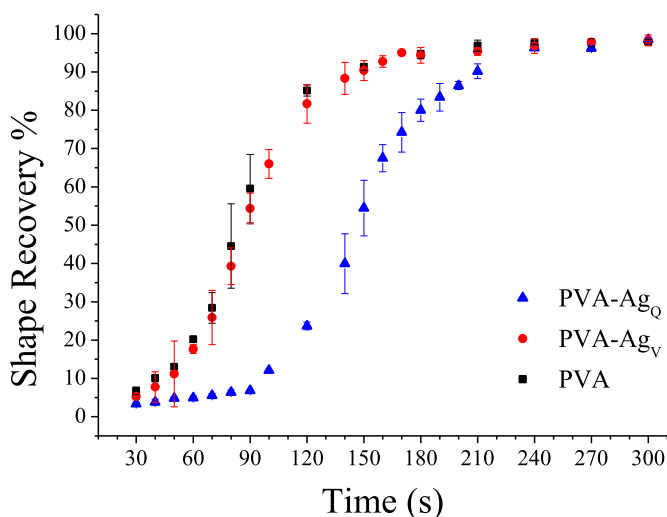


Fig. 15. Thermally shape recovery of hybrid materials, % of recovery vs response time.

in turn increase the thermal conductivity throughout the material [15, 58,64]. Likewise, the size and shape of the nanoparticles have a great influence over the thermal conductivity [5,63,65,66]. Warriar et al. [66], reported that thermal conductivity has a behavior proportional to the size of the nanoparticles when the size of the nanoparticles is decreased the thermal conductivity decreased as well; due to the way in which the nanoparticles are bonded.

Additionally, small nanoparticles have a bigger contact area than larger nanoparticles, so their contact resistance is increased and this has an influence on the electrons scattering, having, as a result, a low thermal conductivity. On the other hand, as the size of the nanoparticles increases, the contact resistance is way lower, inferring a higher thermal conductivity [5,66].

Agnps in PVA-Ag<sub>Q</sub> hybrid are smaller than those present in PVA-Ag<sub>V</sub> hybrid, influencing the shape recovery time and thus, the thermal conductivity; causing a better response time for PVA-Ag<sub>V</sub>. Therefore, although there is a thermal conductivity network in both hybrids, the size of the nanoparticles had a greater influence on the shape recovery time. Also, PVP had a great influence on the shape recovery rate due to its interaction with Agnps.

$T_g = 41\text{ }^\circ\text{C}$   
 $T_g = 48\text{ }^\circ\text{C}$

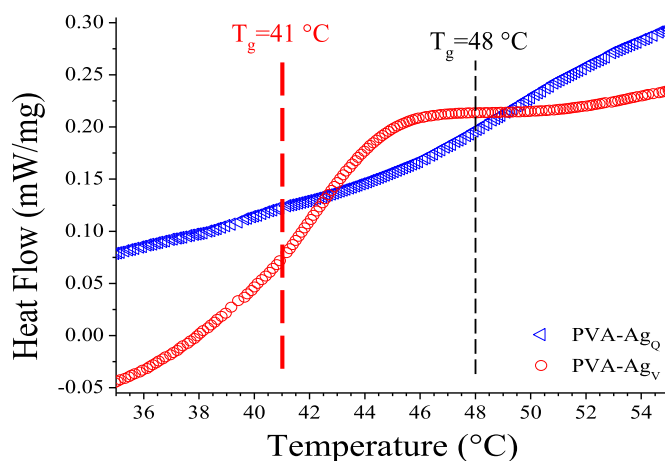


Fig. 16. DSC thermograms of hybrid materials: Transition range of  $T_g$ .

A side effect of adding nanoparticles in PVA is a decrease in interactions between chain segments, which increases their mobility and decrease  $T_g$  values [43,56,58,64]. Fig. 16 shows the glass temperature range ( $T_g$ ) of PVA-Ag<sub>V</sub> and PVA-Ag<sub>Q</sub> hybrids. In terms of the dynamics of polymer chains, it is evident that the transition range of PVA-Ag<sub>V</sub> is narrower than PVA-Ag<sub>Q</sub>. Babaahmadi et al. [61], found that polymers with shape memory and a wide  $T_g$  transition interval, have a slower recovery rate. Furthermore, he found that the narrowing of the transition zone is a signal of improvement in thermal conductivity. On the other hand, as observed on the thermal analysis, there was a diminishment of the crystalline phase when Agnps were added in PVA-Ag<sub>Q</sub>; whereas on PVA-Ag<sub>V</sub> the crystalline phase was almost steady. The literature states that those polymers who have a higher presence of crystalline phase, have better thermal conductivity due to a bigger mean free path of the phonon when compared with a higher amount of amorphous phase [5,63,67,68].

Therefore, PVA-Ag<sub>V</sub> has better thermal conductivity than PVA-Ag<sub>Q</sub>, which is due to the presence of a homogeneous distribution of Agnps on PVA, as well as their larger size and possible interactions with -OH groups from PVA, causing a narrower  $T_g$  transition zone and a lesser PVA crystalline phase perturbation. Finally, PVA-Ag<sub>V</sub> shows better shape recovery times than PVA-Ag<sub>Q</sub>. A similar finding was reported for other polymer composites [15,20,60,61]. Bai et al. [14] reported recovery times of 33 s using a temperature of 90 °C, for a system consisting of PVA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles, contrasting with recovery times of PVA/Agnps hybrids of this work of less than 10 s, these faster recovery times could be due to the better thermal conductivity of silver nanoparticles, and possibly a better distribution. They also reported recoveries above 95%. Du et al. [15] reported recovery times of 35 s using electricity for a PVA/MWNTs system, which is still slower than the recovery times observed in our PVA/Agnps system, additionally their results were performed using a 20 wt% of MWNTs, with lower percentages requiring higher voltages.

### 3.2.3. Shape memory cyclic (SMC)

SMC tests are shown in Fig. 17. The shape recovery percentage has fluctuations of 1% when cycle tests were carried out in all samples. Overall PVA-Ag<sub>Q</sub> and PVA samples seem to have less fluctuations than PVA-Ag<sub>V</sub> but all of them are in the range of 1% of change along the cycles. These results show that the hybrids can withstand 5 cycles and still present an acceptable shape recovery, similar to that of PVA. Regarding recovery times PVA tends to increase its recovery times from 270 s to 300 s, this represents a 10% increase on recovery time, in comparison the hybrids present different behaviors depending on the amount of Agnps added, for 3 mL PVA-Ag<sub>V</sub> shows slower recovery times after the second cycle ending with about 16% slower recovery times,

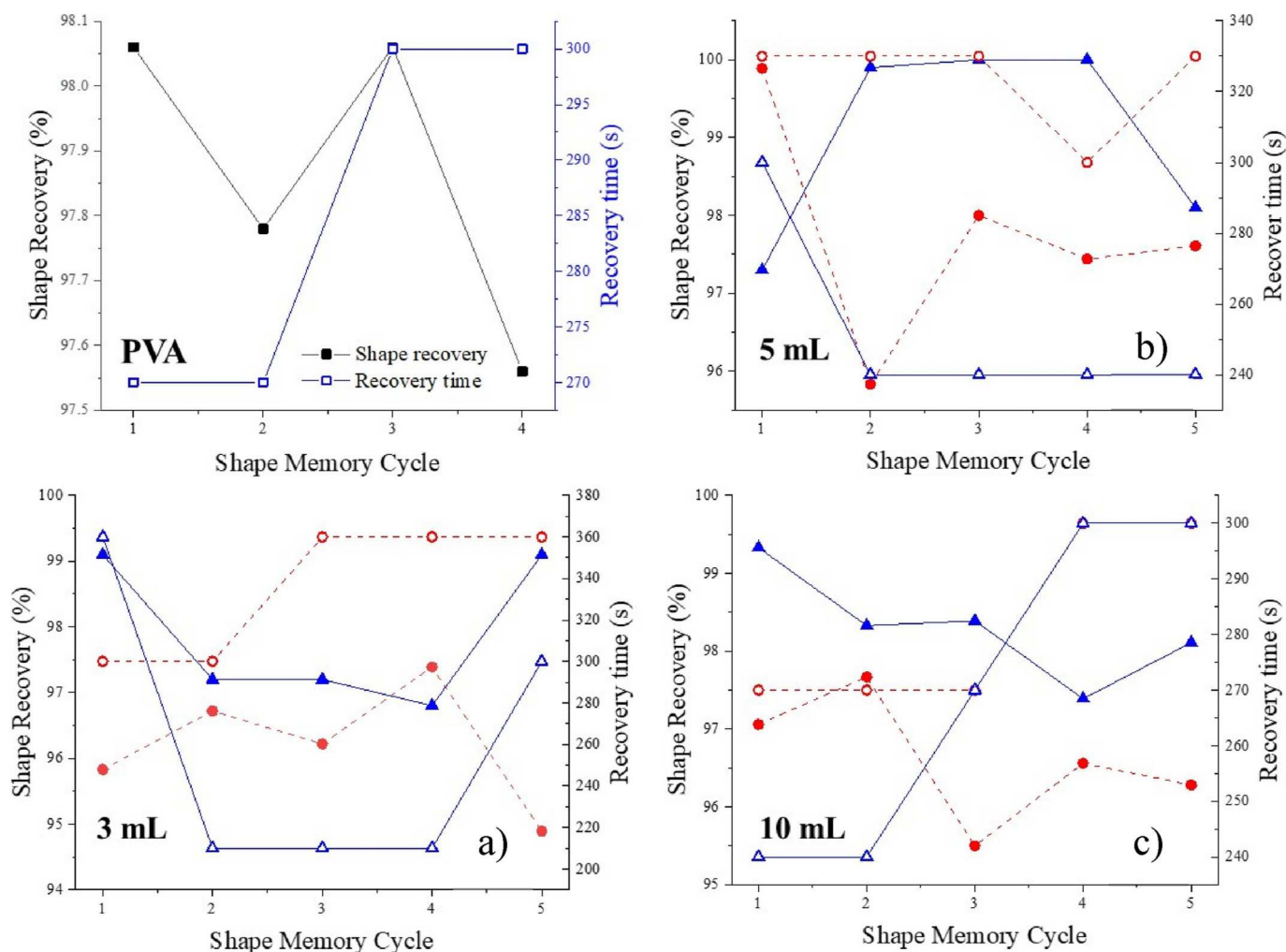


Fig. 17. SMC of hybrid samples with a) 3 mL, b) 5 mL and c) 10 mL. Solid and hollow symbols correspond to shape recovery and recovery time, respectively. PVA-Ag<sub>v</sub> correspond to circle symbol whereas PVA-Ag<sub>Q</sub> correspond to triangle symbol.

PVA-Ag<sub>Q</sub> however actually diminishes its recovery time after the first cycle, with about 41% faster times, after the fourth cycle it increases to 300 s, which is still faster than the original time of 360 s, this could be due to the greater modification of the polymer network compared to that of PVA-Ag<sub>v</sub> that was corroborated in previous characterization. For 5 mL of Agnps added, PVA-Ag<sub>v</sub> has a slight variation in the fourth cycle with a decrease in the recovery time of 30 s, but for the fifth cycle it returns to its original time of 330 s, overall it can be said that it maintains its recovery times, PVA-Ag<sub>Q</sub> however shows faster recovery times after the first cycle and stabilizes after the second cycle, overall it would represent a 20% faster recovery time. Finally for 10 mL of Agnps added, both hybrids tend to increase their recovery times, both ending after the fifth cycle with a recovery time identical to that of PVA (300 s), these differences in recovery times must be related to the degree of modification of the polymer network, and also the distribution of Agnps, however further tests are necessary to accurately relate the factors affecting these differences.

#### 4. Conclusion

An SMH was successfully obtained in a very easy way by mixing PVA in an aqueous solution with a colloidal solution of Agnps, these nanoparticles were synthesized using two methods: bioreduction with *Camellia sinensis* extract, which resulted in Agnps with an average size of 68 nm, and chemical reduction, using PVP as capping agent, producing Agnps with an average size of 14 nm. The size of Agnps as well as the

synthesis method used have a great influence on the PVA's shape memory behavior. PVP from the chemical synthesis interacts with Agnps according to the FT-IR and XPS analysis, as well as with the crystalline structure of PVA according to the DSC-TGA analysis. Therefore, by affecting the crystalline phase, the Agnps effectiveness on the thermal conductivity decreases, which causes a slower recovery time when compared to PVA. On the other hand, Agnps obtained by bioreduction showed a better recovery time; because the crystalline phase of the polymeric matrix was not affected, having as a result, an efficient thermal conductivity generated by Agnps.

Besides, it was observed that increasing the temperature results in faster recovery times. Finally, there was better reproducibility on the shape memory experiments when the programmed form was a cylindrical rolled-up shape, attaining recovery values of 95%, and response times of 3.8 s at 80 °C or less than 1.5 s when using 100 °C, this represents an improvement in the recovery speed up to 55% when compared with PVA, besides the results indicate that it is possible to tune the recovery rate by using Agnps with different sizes, and also with the temperature used to trigger the SME. Regarding SMC tests, the recovery percentage has average fluctuations of 1% after 5 cycles for the hybrids which is similar to that of PVA. For the recovery time the amount of Agnps added has an effect on recovery times, PVA-Ag<sub>v</sub> tends to get slower recovery times and PVA-Ag<sub>Q</sub> tends to get faster recovery times at 3 and 5 mL of Agnps added, for 10 mL of Agnps added both hybrids tend to get slower recovery times but after the fifth cycle they end with the same times (300 s) as PVA. These could allow the tuning of

recovery times for specific applications, however. further testing is necessary to determine the effect several cycles have on recovery times and the factors affecting them.

#### Declaration of competing interest

None.

#### CRediT authorship contribution statement

**José E. Moreno-Marcelino:** Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Writing - original draft, Visualization. **E. Gutierrez-Segura:** Resources, Validation. **Alfredo R. Vilchis-Nestor:** Investigation, Funding acquisition, Resources. **Ernestina Castro-Longoria:** Methodology, Investigation. **Gustavo López-Téllez:** Conceptualization, Methodology, Validation, Resources, Writing - review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition.

#### Acknowledgment

We gratefully acknowledge M. C. Alejandra Núñez Pineda and M. C. Lizbeth Triana Cruz for DSC/TGA and FT-IR technical support respectively. To the laboratory of chemical-engineering UAEM for the supply of PVA reagent. This research was financially supported by CONACYT Grant No. 280518 and Grant A1-S-34533.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106668>.

#### References

- Z.G. Wei, R. Sandstrom, S. Miyazaki, Review Shape memory materials and hybrid composites for smart systems Part II Shape-memory hybrid composites, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 3743–3762.
- F. Pilate, A. Toncheva, P. Dubois, J.M. Raquez, Shape-memory polymers for multiple applications in the materials world, *Eur. Polym. J.* 80 (2016) 268–294, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.05.004>.
- W.M. Huang, Z. Ding, C.C. Wang, J. Wei, J. Zhao, H. Purnawali, Shape memory materials, *Mater. Today* 13 (2010) 54–61, <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-37127-8.00014-5>.
- T. Pretsch, Review on the functional determinants and durability of shape memory polymers, *Polymers* 2 (2010) 120–158, <https://doi.org/10.3390/polym2030120>.
- H. Chen, V.V. Ginzburg, J. Yang, Y. Yang, W. Liu, Y. Huang, L. Du, B. Chen, Thermal conductivity of polymer-based composites: fundamentals and applications, *Prog. Polym. Sci.* 59 (2016) 41–85, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.03.001>.
- Q. Meng, J. Hu, A review of shape memory polymer composites and blends, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 40 (2009) 1661–1672, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.08.011>.
- W.M. Huang, Y. Zhao, C.C. Wang, Z. Ding, H. Purnawali, C. Tang, J.L. Zhang, Thermo/chemo-responsive shape memory effect in polymers: a sketch of working mechanisms, fundamentals and optimization, *J. Polym. Res.* 19 (2012), <https://doi.org/10.1007/s10965-012-9952-z>.
- I.A. Rousseau, Challenges of shape memory Polymers : a review of the progress toward overcoming SMP 's limitations, *Polym. Eng. Sci.* (2008) 2075–2089, <https://doi.org/10.1002/pen.21213>.
- B.Q.Y. Chan, Z.W.K. Low, S.J.W. Heng, S.Y. Chan, C. Owh, X.J. Loh, Recent advances in shape memory soft materials for biomedical applications, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 10070–10087, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b01295>.
- I. Saini, J. Rozra, N. Chandak, S. Aggarwal, P.K. Sharma, A. Sharma, Tailoring of electrical, optical and structural properties of PVA by addition of Ag nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.* 139 (2013) 802–810, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.02.035>.
- H. Du, J. Zhang, Solvent induced shape recovery of shape memory polymer based on chemically cross-linked poly(vinyl alcohol), *Soft Matter* 6 (2010) 3370–3376, <https://doi.org/10.1039/b922220k>.
- M. Mohsin, A. Hossin, Y. Haik, Thermal and mechanical properties of poly(vinyl alcohol) plasticized with glycerol, *J. Polym. Sci.* 122 (2011) 3102–3109, <https://doi.org/10.1002/app>.
- J.-S. Park, J.-W. Park, E. Ruckenstein, On the viscoelastic properties of poly(vinyl alcohol) and chemically crosslinked poly(vinyl alcohol), *J. Appl. Polym. Sci.* 82 (2001) 1816–1823, <https://doi.org/10.1002/app.2023>.
- Q. Bai, G. Zhang, B. Xu, X. Feng, H. Jiang, H. Li, Thermal and water dual-responsive shape memory poly(vinyl alcohol)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite, *RSC Adv.* 5 (2015) 91213–91217, <https://doi.org/10.1039/C5RA17103B>.
- F.P. Du, E.Z. Ye, W. Yang, T.H. Shen, C.Y. Tang, X.L. Xie, X.P. Zhou, W.C. Law, Electroactive shape memory polymer based on optimized multi-walled carbon nanotubes/polyvinyl alcohol nanocomposites, *Compos. B Eng.* 68 (2015) 170–175, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.08.043>.
- Z.H. Mbhele, M.G. Salemane, C.G.C.E. Van Sittert, J.M. Nedeljković, V. Djoković, A.S. Luyt, Fabrication and characterization of silver-polyvinyl alcohol nanocomposites, *Chem. Mater.* 15 (2003) 5019–5024, <https://doi.org/10.1021/cm034505a>.
- M. Ghanipour, D. Dorrnanian, Effect of Ag-nanoparticles doped in polyvinyl alcohol on the structural and optical properties of PVA films, *J. Nanomater.* 2013 (2013) 1–10, <https://doi.org/10.1155/2013/897043>.
- S. Lin, R.-Z. Wang, Y. Yi, L.-M. Hao, J.-H. Wu, Hu He, Facile and green fabrication of electrospon poly (vinyl alcohol) nanofibrous mats doped with narrowly dispersed silver nanoparticles, *Int. J. Nanomed.* 9 (2014) 3937–3947.
- S.K. Muntaz Begum, K. Ravindranadh, R.V.S.S.N. Ravikumar, M.C. Rao, Spectroscopic studies on PVA capped ZnSe nanoparticles, *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.* 10 (2016) 889–892.
- X. Luo, P.T. Mather, Conductive shape memory nanocomposites for high speed electrical actuation, *Soft Matter* 6 (2010) 2146–2149, <https://doi.org/10.1039/c001295e>.
- M. Klinger, More features, more tools, more CrysTBox, *J. Appl. Crystallogr.* 50 (2017) 1226–1234, <https://doi.org/10.1107/S1600576717006793>.
- V.K. Sharma, R.A. Yngard, Y. Lin, Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities, *Adv. Colloid Interface Sci.* 145 (2009) 83–96, <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.09.002>.
- H. Wang, X. Qiao, J. Chen, X. Wang, S. Ding, Mechanisms of PVP in the preparation of silver nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.* 94 (2005) 449–453, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.05.005>.
- M. Ahamed, M.A. Majeed Khan, M.K.J. Siddiqui, M.S. Alsalhi, S.A. Alrokayan, Green synthesis, characterization and evaluation of biocompatibility of silver nanoparticles, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 43 (2011) 1266–1271, <https://doi.org/10.1016/j.physe.2011.02.014>.
- N.L. Pacioni, C.D. Borsarelli, V. Rey, A. V. Veglia, Synthetic routes for the preparation of silver nanoparticles: a mechanistic perspective, in: E. Alarcon, M. Griffith, K.I. Udekwo (Eds.), *Silver Nanoparticle Appl. Fabr. Des. Med. Biosensing Devices*, 2015, pp. 13–46, <https://doi.org/10.1007/978-3-319-11262-6>.
- A. Mirzaei, K. Janghorban, B. Hashemi, M. Bonyani, Characterization and optical studies of PVP-capped silver nanoparticles, *J. Nanostructure Chem.* 7 (2017) 37–46, <https://doi.org/10.1007/s40097-016-0212-3>.
- Y.W.O.O. Kim, D.O.K. Lee, K.J.U. Lee, B.R. Min, J.H.A.K. Kim, In situ formation of silver nanoparticles within an amphiphilic graft copolymer film, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 45 (2007) 1283–1290, <https://doi.org/10.1002/polb>.
- A.K. Mittal, Y. Chisti, U.C. Banerjee, Synthesis of metallic nanoparticles using plant extracts, *Biotechnol. Adv.* 31 (2013) 346–356, <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2013.01.003>.
- I. Sivash, Green synthesis of metal nanoparticles using plants, *Grenn Chem.* 13 (2011) 2638–2650, <https://doi.org/10.1039/c1gc15386b>.
- A.R. Vilchis-Nestor, V. Sánchez-Mendieta, M.A. Camacho-López, R.M. Gómez-Espinosa, M.A. Camacho-López, J.A. Arenas-Alatorre, Solventless synthesis and optical properties of Au and Ag nanoparticles using *Camellia sinensis* extract, *Mater. Lett.* 62 (2008) 3103–3105, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.01.138>.
- J. Huang, Q. Li, D. Sun, Y. Lu, Y. Su, X. Yang, H. Wang, Y. Wang, W. Shao, N. He, J. Hong, C. Chen, Biosynthesis of silver and gold nanoparticles by novel sundried *Cinnamomum camphora* leaf, *Nanotechnology* 18 (2007), <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/10/105104>.
- P. Raveendran, J. Fu, S.L. Wallen, Completely “green” synthesis and stabilization of metal nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 13940–13941, <https://doi.org/10.1021/ja029267j>.
- D. Paul, S. Paul, N. Roohpour, M. Wilks, P. Vadgama, Antimicrobial, mechanical and thermal studies of silver particle-loaded polyurethane, *J. Funct. Biomater.* 4 (2013) 358–375, <https://doi.org/10.3390/jfb4040358>.
- H.J. Li, A.Q. Zhang, Y. Hu, L. Sui, D.J. Qian, M. Chen, Large-scale synthesis and self-organization of silver nanoparticles with Tween 80 as a reductant and stabilizer, *Nanoscale Res. Lett.* 7 (2012) 1–13, <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-612>.
- A.M. Ferraria, A.P. Carapeto, A. Maria, X-ray photoelectron spectroscopy : silver salts revisited, *Vacuum* 86 (2012) 1988–1991, <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2012.05.031>.
- A.S. Kutsenko, V.M. Granchak, Photochemical synthesis of silver nanoparticles in polyvinyl alcohol matrices, *Theor. Exp. Chem.* 45 (2009) 300–305.
- O. Şanlı, E. Orhan, G. Asman, Release of salicylic acid through poly(vinyl alcohol)/poly(vinyl pyrrolidone) and poly(vinyl alcohol-g-N-vinyl-2-pyrrolidone) membranes, *J. Appl. Polym. Sci.* 102 (2006) 1244–1253, <https://doi.org/10.1002/app.24453>.
- A. Nimrodh Ananth, S. Umapathy, J. Sophia, T. Mathavan, D. Mangalaraj, On the optical and thermal properties of in situ/ex situ reduced Ag NP's/PVA composites and its role as a simple SPR-based protein sensor, *Appl. Nanosci.* 1 (2011) 87–96, <https://doi.org/10.1007/s13204-011-0010-7>.
- P.K. Khanna, N. Singh, S. Charan, V.V.V.S. Subbarao, R. Gokhale, U.P. Mulik, Synthesis and characterization of Ag/PVA nanocomposite by chemical reduction method, *Mater. Chem. Phys.* 93 (2005) 117–121, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.02.029>.

- [40] D. Malina, A. Sobczak-Kupiec, Z. Wzorek, Z. Kowalski, Silver nanoparticles synthesis with different concentrations of polyvinylpyrrolidone, *Dig. J. Nanomater. Biostructures*. 7 (2012) 1527–1534.
- [41] G.G. Suchkova, L.I. Maklakov, Amide bands in the IR spectra of urethanes, *Vib. Spectrosc.* 51 (2009) 333–339, <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2009.09.002>.
- [42] Y. Zhang, J.-Y. Liu, S. Ma, Y.-J. Zhang, X. Zhao, X.-D. Zhang, Z.-D. Zhang, Synthesis of PVP-coated ultra-small Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as a MRI contrast agent, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 21 (2010) 1205–1210, <https://doi.org/10.1007/s10856-009-3881-3>.
- [43] I.S. Elashmawi, H.E. Abdel Baieth, Spectroscopic studies of hydroxyapatite in PVP/PVA polymeric matrix as biomaterial, *Curr. Appl. Phys.* 12 (2012) 141–146, <https://doi.org/10.1016/j.cap.2011.05.011>.
- [44] M. Krumova, D. López, R. Benavente, C. Mijangos, J.M. Pereña, Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly (vinyl alcohol), *Polymer* 41 (2000) 9265–9272.
- [45] M. Abdelaziz, E.M. Abdelrazek, Effect of dopant mixture on structural, optical and electron spin resonance properties of polyvinyl alcohol, *Phys. B Condens. Matter* 390 (2007) 1–9, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2006.07.067>.
- [46] S. Naz, A.R. Khaskheli, A. Aljabour, H. Kara, F.N. Talpur, S.T.H. Sherazi, A. A. Khaskheli, S. Jawaid, Synthesis of highly stable cobalt nanomaterial using gallic acid and its application in catalysis, *Adv. Chem.* 2014 (2014) 1–6, <https://doi.org/10.1155/2014/686925>.
- [47] W. Wang, Q. Chen, C. Jiang, D. Yang, X. Liu, S. Xu, One-step synthesis of biocompatible gold nanoparticles using gallic acid in the presence of poly-(N-vinyl-2-pyrrolidone), *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 301 (2007) 73–79, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.037>.
- [48] J.M. Ino, P. Chevallerier, D. Letourneur, D. Mantovani, C. Le Visage, Plasma functionalization of poly(vinyl alcohol) hydrogel for cell adhesion enhancement, *Biomater* 3 (2013), e25414, <https://doi.org/10.4161/biom.25414>.
- [49] C.Y. Tang, Y. Kwon, J.O. Leckie, Effect of membrane chemistry and coating layer on physicochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry, *DES* 242 (2009) 149–167, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.04.003>.
- [50] P. Louette, F. Bodino, J.-J. Pireaux, Poly(vinyl alcohol) (PVA) XPS reference core level and energy loss spectra, *Surf. Sci. Spectra* 12 (2005) 106–110, <https://doi.org/10.1116/11.20050922>.
- [51] P. Stoyanov, S. Akhter, J.M. White, XPS study of metal/polymer interaction: evaporated aluminum on polyvinyl alcohol polymer, *Surf. Interface Anal.* 15 (1990) 509–515, <https://doi.org/10.1002/sia.740150903>.
- [52] H. Yang, S. Xu, L. Jiang, Y. Dan, Thermal decomposition behavior of poly (vinyl alcohol) with different hydroxyl content, *J. Macromol. Sci. Part B Phys.* 51 (2012) 464–480, <https://doi.org/10.1080/00222348.2011.597687>.
- [53] T. Zhao, R. Sun, S. Yu, Z. Zhang, L. Zhou, H. Huang, R. Du, Size-controlled preparation of silver nanoparticles by a modified polyol method, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 366 (2010) 197–202, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.06.005>.
- [54] S. Lin, R.-Z. Wang, Y. Yi, L.-M. Hao, J.-H. Wu, Hu He, Facile and green fabrication of electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibrous mats doped with narrowly dispersed silver nanoparticles, *Int. J. Nanomed.* 9 (2014) 3937–3947.
- [55] S. Clémenson, L. David, E. Espuche, Structure and morphology of nanocomposite films prepared from polyvinyl alcohol and silver nitrate: influence of thermal treatment, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Phys.* 45 (2007) 2657–2672, <https://doi.org/10.1002/pola>.
- [56] J.B. González-Campos, E. Prokhorov, I.C. Sanchez, J.G. Luna-Bárceñas, A. Manzano-Ramrez, J. González-Hernández, Y. López-Castro, R.E. Del Río, Molecular dynamics analysis of PVA-AgNP composites by dielectric spectroscopy, *J. Nanomater.* (2012) 1–11, <https://doi.org/10.1155/2012/925750>.
- [57] Y. Nishio, T. Haratani, T. Takahashi, Miscibility and orientation behavior of blends, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 28 (1990) 355–376.
- [58] S. Mahendia, a.K. Tomar, S. Kumar, Electrical conductivity and dielectric spectroscopic studies of PVA–Ag nanocomposite films, *J. Alloys Compd.* 508 (2010) 406–411, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.08.075>.
- [59] H. Awada, C. Daneault, Chemical modification of poly(vinyl alcohol) in water, *Appl. Sci.* 5 (2015) 840–850, <https://doi.org/10.3390/app5040840>.
- [60] C. Liu, P.T. Mather, A shape memory polymer with improved shape recovery \*, *Mater. Res. Soc.* 855 (2005) 1–6.
- [61] M. Babaahmadi, M. Sabzi, G.R. Mahdavinia, M. Keramati, Preparation of amorphous nanocomposites with quick heat triggered shape memory behavior, *Polymer* 112 (2017) 26–34, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.01.074>.
- [62] A. Tessema, D. Zhao, J. Moll, S. Xu, R. Yang, C. Li, S.K. Kumar, A. Kidane, Effect of filler loading, geometry, dispersion and temperature on thermal conductivity of polymer nanocomposites, *Polym. Test.* 57 (2017) 101–106, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.11.015>.
- [63] Z. Han, A. Fina, Thermal conductivity of carbon nanotubes and their polymer nanocomposites: a review, *Prog. Polym. Sci.* 36 (2011) 914–944, <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.11.004>.
- [64] A. Gautam, S. Ram, Preparation and thermomechanical properties of Ag-PVA nanocomposite films, *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 266–271, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.08.050>.
- [65] L. Rivière, A. Lonjon, E. Dantras, C. Lacabanne, P. Olivier, N.R. Gleizes, Silver fillers aspect ratio influence on electrical and thermal conductivity in PEEK/Ag nanocomposites, *Eur. Polym. J.* 85 (2016) 115–125, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.08.003>.
- [66] P. Warriar, A. Teja, Effect of particle size on the thermal conductivity of nanofluids containing metallic nanoparticles, *Nanoscale Res. Lett.* 6 (2011) 247, <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-247>.
- [67] W.N. Dos Santos, J.A. De Sousa, R. Gregorio, Thermal conductivity behaviour of polymers around glass transition and crystalline melting temperatures, *Polym. Test.* 32 (2013) 987–994, <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.05.007>.
- [68] I. Krupa, I. Novák, I. Chodák, Electrically and thermally conductive polyethylene/graphite composites and their mechanical properties, *Synth. Met.* 145 (2004) 245–252, <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2004.05.007>.