

Funcionalización de esponjas de PDMS con ligantes orgánicos por diferentes metodologías de síntesis

Functionalization of PDMS sponges with organic ligands by different synthesis methodologies.

Carrillo-Serna Ariana¹., González-Suárez Édgar¹., Correa-Guerra Michelle¹., Sanchez-Saldaña Fernanda¹., Ramírez-Cruz Karla¹., Camacho-Ramírez Abygail²., Guerra-Contreras Antonio².

¹ Licenciatura en Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato

² Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato
ay.carrilloserna@ugto.mx¹., je.gonzalezsuarez@ugto.mx¹., dm.correaguerra@ugto.mx¹., mf.sanchezsaldana@ugto.mx¹.,
acamachoramirez@ugto.mx²., ja.guerra@ugto.mx².

1. Resumen

Los elastómeros a base de polidimetilsiloxano (PDMS) pueden obtenerse por diferentes reacciones de entrecruzamiento, las más comunes son hidrosililación y condensación. Además, es posible la introducción de grupos amino a la cadena, los cuales le otorgan propiedades híbridas distintas, aumentando su hidrofiliabilidad. En el presente trabajo se exploró la síntesis de esponjas de PDMS, introduciendo alilamina, 3-aminopropiltrietoxisilano (APTES) y polidimetilsiloxano amino terminal (PDMS-NH₂) como agentes modificadores mediante las metodologías de hidrosililación (Hy) condensación (Cond) y reacción de hidrosililación-Aza-Michael (AMHy). La porosidad de los materiales se logró empleándose partículas cristalinas (azúcar y la sal) como template, así como la formación de micelas por emulsión. Se evaluaron las relaciones volumétricas de condensación (5:1:4, 2:1:4 y 2:1:0.5), hidrosililación (1:2:4) y AMHy (1:1:1:1) y se observó que el uso de partículas cristalinas como template en comparación a la técnica de emulsión presenta una mayor homogeneidad en los poros. Por FTIR se identificaron las vibraciones características de PDMS. Sin embargo, mediante TGA-DTA fue evidente la funcionalización de las esponjas al observar un desplazamiento de T₃ y T₅ de 570 a 490°C, respectivamente, lo cual confirma que las esponjas por condensación fueron modificadas por el ligante orgánico.

Palabras clave: Elastómero, PDMS, Funcionalización, Hidrosililación, Condensación, Aza-Michael, esponjas.

2. Introducción

1.1 Elastómeros de PDMS.

Los elastómeros de silicio están presentes en numerosos productos de uso cotidiano como moldes y utensilios de cocina, selladores de baños, adhesivos, llantas, guantes de protección, entre otros. Asimismo, son ampliamente utilizados en tecnologías avanzadas como en componentes electrónicos, transporte de fármacos e implantes. La gran utilidad de estos se debe principalmente a su inherente flexibilidad, resistencia y biocompatibilidad.¹ Los elastómeros son materiales amorfos que se forma a partir de redes de cadenas poliméricas. En términos de flexibilidad y elasticidad son similares al caucho. Se pueden estirar fácilmente, volviendo a sus formas originales cuando se elimina la fuerza o el estrés aplicado. Presentan un comportamiento no lineal de tensión-deformación. Sin embargo, las propiedades de estos elastómeros dependerán de los métodos de síntesis, así como las proporciones de los polímeros precursores.^{1,2}

Uno de los precursores más utilizados para la elaboración de elastómeros de silicio es el polidimetilsiloxano (PDMS), cuya estructura básica consiste en una cadena repetitiva de unidades de siloxano [-Si-O-Si-]_n con dos grupos metilo (CH₃) sustituidos únicamente en los átomos de silicio. Su amplia utilidad se debe a sus notables propiedades, como buena estabilidad térmica, biocompatibilidad, resistencia a la corrosión, flexibilidad, bajo costo, facilidad de uso e inercia química.³ Los elastómeros a base de PDMS se obtienen de reacciones de entrecruzamiento, típicamente hidrosililación (catalizada por Pt) y condensación (catalizada

por Sn). En general la formulación de un elastómero de silicio consiste en un polímero base y un reticulante, los dos componentes se mezclan en diferentes proporciones según las propiedades de dureza que se desea en el elastómero.¹

1.2 Método por hidrosililación.

La reacción de hidrosililación implica la adición de un grupo sililo (-SiH₃) a un compuesto orgánico insaturado, como alquenos o alquinos, formando así un nuevo enlace carbono-silicio (-Si-C-) permitiendo sintetizar compuestos orgánicos de silicio. En esta reacción se hace uso del catalizador de Karstedt, un catalizador de platino ampliamente utilizado en la industria del silicio. Las temperaturas a las que se someten los elastómeros en el proceso de curado influyen en sus propiedades mecánicas. Por lo general, cuanto mayor es la temperatura, mayor será la elasticidad del módulo, además las altas temperaturas aumentan la difusividad, la movilidad de las cadenas poliméricas, así como la evaporación de los solventes y aditivos de manera eficiente.^{1,3,4}

1.3 Método por condensación.

Por otro lado, las reacciones de condensación son preparadas a través de una reacción de entre grupos silanoles (Si-OH) y un reticulante de silano con grupos hidrolizables como amino, amida, aciloxi, cetoxima o alcoxi. El tetraetilortosilicato (TEOS) es un compuesto comúnmente utilizado en este tipo de reacciones, debido a que sus grupos etoxi al hidrolizarse a silanoles terminales de la cadena de PDMS se condensan y permiten la formación de puntos de entrecruzamiento. Este proceso se lleva a cabo en presencia de un catalizador de estaño (Sn) lo que contribuye aún más a las dificultades de formulación de redes debido a la pérdida de grupos reactivos que participan en la reacción de reticulación. La reacción de condensación permite un curado eficiente a condiciones ambientales, lo que representa una ventaja significativa sobre los elastómeros de silicio ya que proporcionan las propiedades características de estos.^{5,6}

1.4 Funcionalización de elastómeros de PDMS

Ahora bien, es posible la introducción de otros grupos orgánicos funcionales, los cuales le otorgan propiedades híbridas distintas a las del polímero precursor, lo que les permite ser aplicados en diversas áreas como en la extracción de iones metálicos tóxicos de aguas residuales, como soportes para catalizadores metálicos o como estabilizadores para nanopartículas metálicas.^{1,7} Por ejemplo, Miguel A. y col⁸ sintetizaron elastómeros de PDMS modificados con ácidos carboxílicos mediante condensación. Por otro lado, J Zhang y col⁹, funcionalizaron elastómeros de PDMS por introducción de tioles en la estructura mediante la reacción de tior-ene. También Bui, R. y col¹⁰, acoplaron aldehídos a la red de PDMS obteniendo una base de Schiff con propiedades de autocuración.

Recientemente, se ha buscado la manera de obtener materiales porosos (esponjas) a partir de elastómeros por diferentes metodologías. De acuerdo con Zhu, D. y col¹¹ las técnicas empleadas para la obtención de esponjas son por uso de templates, vía emulsión, a través de la formación de un gas y lo más actual que es la impresión 3D. De tal forma que, en esta investigación se fabricaron esponjas de PDMS mediante el uso de templates de azúcar y sal, así como el uso de emulsiones. Además, se desarrollaron tres métodos de síntesis para la funcionalización de esponjas de PDMS: hidrosililación, condensación y Aza Michael. Asimismo, se evalúa las propiedades de estas esponjas modificadas con base en las proporciones de los reactivos de partida y sus modificaciones. El entrecruzamiento idóneo, así como la presencia del grupo funcional de interés se confirma mediante técnicas analíticas como FTIR-ATR, mientras que la estabilidad del material se comprueba mediante TGA.

3. Materiales

PDMSV (Poli(dimetilsiloxano), vinil-terminado), (PM= 25000, viscosidad=850-1150 cSt, 25 °C, lit.). **PDMSH** (Poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano), trimetilsilil-terminado), (PM= 950, viscosidad= 12 cSt, lit.). **Alilamina** (PM=57.09). **HO-PDMS-OH** (Poli(dimetilsiloxano), hidroxil-terminado) (viscosidad= 65 cSt). **TEOS** (Tetraetilortosilicato), (PM=208.33). **APTES** ((3-aminopropil) trietoxisilano), (PM= 221.37). **PDMS-Bisamino** (Poli(dimetilsiloxano), bis(3-aminopropil)-terminado) (PM=3229, viscosidad= 50 cSt(lit.)). **PEG** (diacrilato de polietilenglicol), (Mn=547). Como solventes se usaron hexanos y etanol, así como los catalizadores Karstedt

(Pt) y DBTL. Todos los reactivos anteriores fueron adquiridos en Sigma Aldrich y empleados como se recibieron.

3. Metodología.

3.1 Condensación.

En un vaso de precipitado se agregó PDMSOH y 1 mL EtOH como solvente, en seguida se añade TEOS, APTES y 10 μ L de catalizador DBTL bajo agitación constante hasta observar homogeneidad en la mezcla. Se realizaron distintas proporciones en relación volumen siguiendo dos metodologías para la formación de la porosidad. Para las relaciones de 2:1:4 y 5:1:4 en relación de PDMSOH: TEOS: APTES se usó azúcar y sal como template, la cantidad usada fue el doble del volumen total de la mezcla. Una vez empacado en un molde de silicón se llevó la reacción de curado a 60°C por 24 horas. Después se lixivió el template en agua destilada a 60°C y se secó la esponja en estufa a 100°C. La relación 2:1:0.5 (PDMSOH: TEOS: APTES) se realizó por emulsión de agua destilada (50% del volumen total de la mezcla) con ayuda de la punta ultrasónica durante 1.50 minutos, la mezcla se empaco en un molde de silicón y se lleva a la estufa a 120°C durante 5 horas para la evaporación del agua.

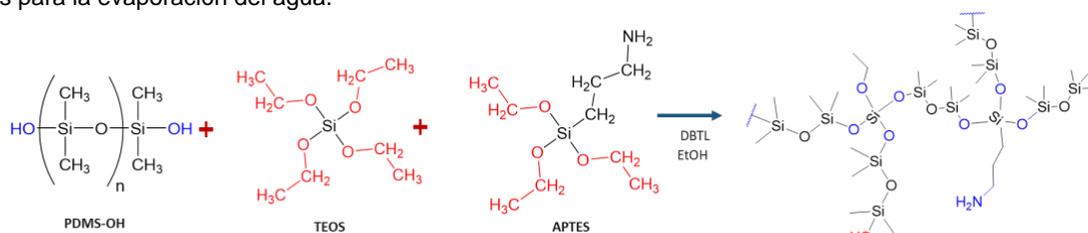


Figura 1. Reacción de Condensación llevada a cabo, el producto es una aproximación ideal al entrecruzamiento esperado.

3.2 Hidrosililación (Hy).

En un vial se colocó 1 mL de PDMSV (0.95 g) y 1 mL de hexanos como solvente, posteriormente se adicionaron 2 mL de PDMSH, 4 mL de alilamina y 330 μ L de una solución de Pt (catalizador de Kardest), estos últimos se adicionaron en condiciones inertes bajo atmosfera de nitrógeno. Se mantuvo una agitación constante durante 10 minutos, después se adicionó 18.81g del template orgánico (sal y azúcar) al observar la homogeneidad de la muestra. Una vez empacado en un molde de silicón, se llevó a la estufa a 100°C por 24 horas permitiendo el curado del material. La remoción del template se realizó por lixiviación en agua destilada a 60°C bajo agitación. Finalmente se secó la esponja a 100°C. Se utilizó una relación volumétrica (RV) de PDMSV: PDMSH: Alilamina.

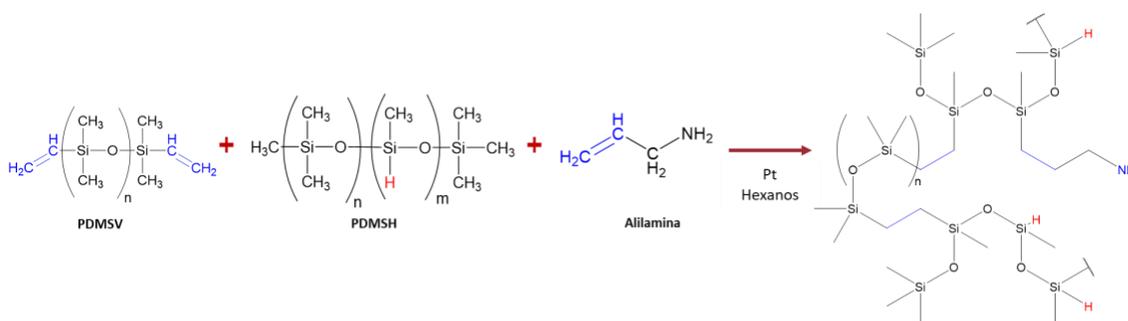


Figura 2. Reacción de hidrosililación llevada a cabo, el producto es una aproximación ideal al entrecruzamiento esperado.

3.3 Hidrosililación -AzaMichael (AMHy).

En un vaso de precipitado se agregó 0.5 mL PDMSV y 2 mL hexanos como solvente, se agregaron PDMSH, PDMSV, PDMS-Bisamino y el PEG en una relación equivalente bajo agitación. Después se añadió 330 μ L de catalizador de Karstedt, se mantuvo la agitación durante 5 minutos y se añadió agua destilada (50% del

volumen total de la mezcla). La muestra se sometió a la punta ultrasónica durante 7 minutos, posteriormente se llevó a la estufa a 120°C durante 30 minutos.

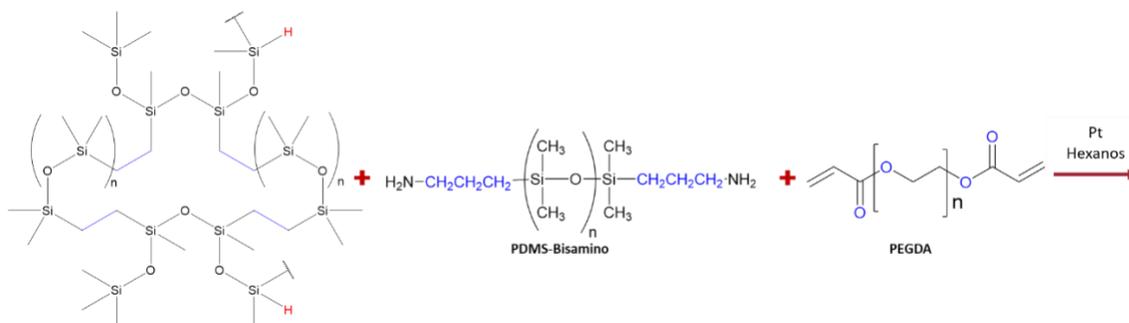


Figura 3. Reacción de Hidrosililación-AzaMichael llevada a cabo, se espera que los reactivos de Aza Michael interaccionen con la red obtenida a través de Hidroxilación.

3.4 Análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopia FTIR se utilizó para la caracterización estructural de los productos obtenidos. Los espectros fueron obtenidos en un espectrómetro Perkin-Elmer Precisely Spectrum 100 bajo la modalidad de Reflectancia Total Atenuada (ATR) en la región de 4000 –400 cm^{-1} .

3.5 Análisis termogravimétrico (TGA).

La estabilidad térmica de las esponjas y la funcionalización de las esponjas se determinó por TGA. El análisis se realizó con una rampa de temperatura de 10°C/min en un rango de 50 – 900 °C bajo atmosfera de nitrógeno.

4. Resultados y discusión

La Figura 4. muestra las esponjas sintetizadas por condensación (Cond) mientras que la Figura 5. muestra aquellas sintetizadas por hidrosililación (Hy) e Hidrosililación-AzaMichael (AMHy). Se puede observar que las esponjas funcionalizadas por condensación presentan una porosidad de menor tamaño y más uniforme en comparación de sus esponjas similares sin modificación. Por otro lado, las esponjas realizadas con template de sal se observan más opacas y de poros con una mayor profundidad que al emplear template de azúcar. Cuando se empleó la técnica de emulsión para la reacción de condensación, no fue posible observar una porosidad en comparación con el uso de template. Mientras que la esponja sintetizada por Hidrosililación-AzaMichael en emulsión (Fig.5-c) se observa una esponja de forma definida y con una porosidad uniforme. Por otro lado, la esponja sintetizada por hidrosililación sin modificar con template de azúcar (Fig.5-b), presentó una estructura física no uniforme y un tamaño de poro de mayor tamaño comparado con las esponjas sintetizadas por condensación. Además, la esponja modificada sintetizada por hidrosililación con template de azúcar-sal (50:50) exhibe roturas muy evidentes que influyen en el fraccionamiento y deformación de la esponja. De tal forma que podemos concluir que la técnica de template visualmente funciona mejor con la reacción de condensación y la de emulsión con la técnica Hidrosililación-AzaMichael. Sin embargo, es necesario observar las esponjas bajo un microscopio de luz o de electrones para corroborar lo anterior.

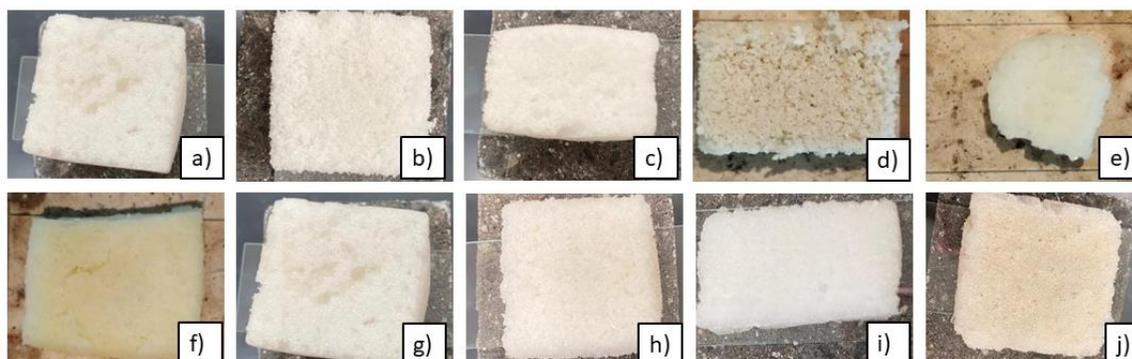


Figura 4. Esponjas sintetizadas por Co., RV y template, (a) 2:1 azúcar, (b) 2:1:4 azúcar, (c) 2:1 en sal, (d) 2:1:4 sal, (e) 2:1 emulsión, (f) 2:1:0.5 emulsión, (g) 5:1 azúcar, (h) 5:1:4 azúcar, (i) 5:1 Sal, (j) 5:1:4 Sal.



Figura 5. Esponjas sintetizadas por Hy, RV y template: a) 1:2 azúcar, (b) 1:2:4 azúcar : sal (50:50), (c) AMHy relación estequiométrica equivalente emulsión.

4.1 Análisis espectros FTIR

En todos los espectros de FTIR se observaron las bandas características de PDMS en las esponjas. Los valores de los enlaces Si-O-Si a $\sim 1077\text{ cm}^{-1}$ y $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ corresponden al estiramiento asimétrico y simétrico, respectivamente. Las bandas de absorción ubicadas en 1270 cm^{-1} y $\sim 800\text{ cm}^{-1}$ se asignan a la flexión y balanceo del grupo CH_3 del enlace Si- CH_3 . Mientras que en la banda ubicada entre $2962\text{-}2936\text{ cm}^{-1}$ se observa la señal de estiramiento del enlace C-H. En la Figura 6. de las esponjas sintetizadas por condensación presentan una señal distintiva en $\sim 3339\text{ cm}^{-1}$, solamente visible en las esponjas con template de azúcar. Por lo que es posible que esta señal corresponda al estiramiento de los grupos $\sim\text{OH}$ presentes en la estructura de la azúcar residual en la esponja. Asimismo, el ligero ensanchamiento en las señales de Si-O-Si, sugiere una interferencia constructiva con la del azúcar.

La esponja sintetizada por hidrosililación (Figura 7A.) presenta una señal de estiramiento del enlace Si-H en $\sim 2282\text{ cm}^{-1}$. Esta señal es más evidente en la reacción modificada dado a que algunos sitios de hidrosilano quedaron libres debido a la presencia de alilamina. Por otro lado, el espectro de la reacción de hidrosililación -AzaMichael (Figura 7B.) presenta una tensión del enlace N-H a $\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ de intensidad baja. Dicha señal no se observa en las otras reacciones dado a que la intensidad de la banda de la amina se ve afectada por el impedimento estérico ocasionado por el tamaño de las distintas redes poliméricas es por ello por lo que se acude al TGA para verificar la funcionalización.

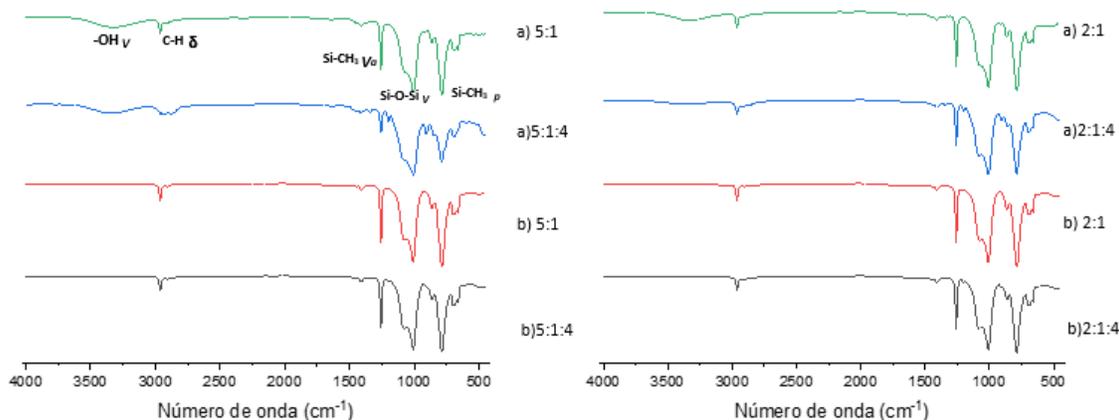


Figura 6. Comparación entre los espectros FT-IR por Cond en template de a) azúcar b) sal.

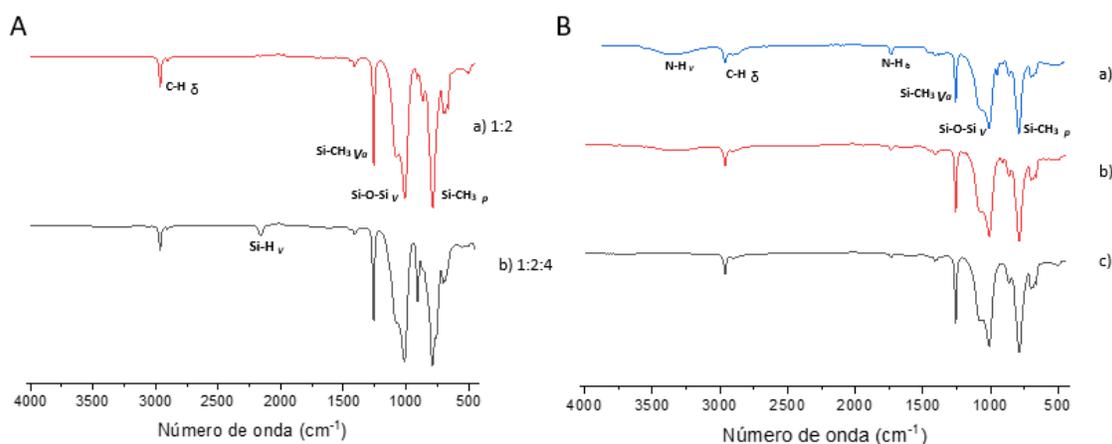


Figura 7. A) Espectros FT-IR de Hy en template de azúcar a) 1:2 b) 1:2:4 B) Espectros FT-IR de a) elastómero de AM b) elastómero reacción de AMHy c) reacción de AMHy por emulsión de agua.

4.2 Análisis por TGA.

En la Figura 8.-a se puede observar una primera pérdida de peso del 0.12% en 220°C (T_1) el cual es atribuido a la sacarosa presente en la esponja, debido al template de azúcar empleado que no fue removido por completo durante el proceso de lixiviación. Una segunda temperatura T_2 a 420°C, puede ser relacionada con la descomposición de reactivos que no condensaron por completo y que quedaron dentro de la matriz polimérica de la esponja. Esta misma temperatura se encuentra presente cuando la esponja es funcionalizada (T_4) (Figura 8-b), sin embargo, la pérdida de peso aumenta de 0.1% (T_2) a 0.22% (T_4), lo cual pudiera indicar que debido a la presencia de la amina se encuentran más sitios que no condensaron. Por otro lado, T_3 (570°C) y T_5 a (490°C-Figura 8-b) indican la depolimerización de la estructura de PDMS, por lo que el desplazamiento de 570 a 490°C es una evidencia clara de la funcionalización de la esponja con grupos amino.

Por otro lado, en la Figura 9. se observan varias etapas de degradación en la esponja, las caídas pertenecen a la presencia de diferentes productos de entrecruzamiento entre el reactivo base, entrecruzante y el agente de modificación (alilamina). Se considera que T_1 (260°C) podría corresponder a secciones donde la alilamina fue acoplada al PDMSH pero no al 100%, aunque también podría pertenecer a la presencia de sacarosa ya que es evidente que dentro de este hombro se observan más señales. Por otro lado, T_2 (380 °C) está relacionada con los reactivos que no condensaron por completo. T_3 (480°C) y T_4 (570°C) pudieran estar relacionadas con la depolimerización de diferentes secciones de bloques de amino y otros sin modificación. Por último, se considera que T_5 (690°C) pertenece al residuo de sal proveniente del template empleado para esta reacción¹⁴.

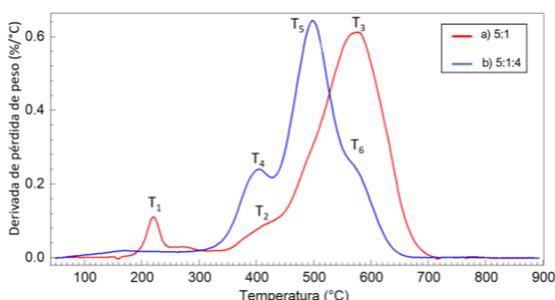


Figura 8. Comparación de curvas DTA de las esponjas por Cond. a) 5:1 y b) 5:1:4 en template de azúcar

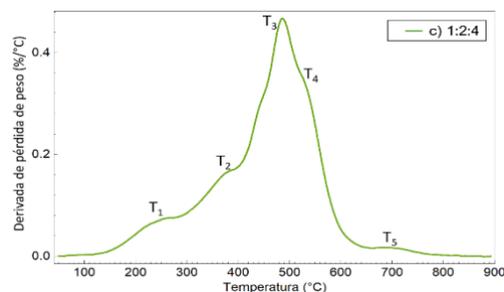


Figura 9. Curva DTA de la esponja por c) Hy C4 (1:2:4) en template de azúcar y sal 50:50

5. Conclusiones

A partir de la síntesis de esponjas de PDMS funcionalizadas con grupos amino se concluye que aquellas realizadas por la metodología de condensación tuvieron mejores resultados en cuestiones morfológicas y estructurales en comparación con las de hidrosililación y AMHy.

Los análisis de FT-IR muestran señales que sugieren la presencia de la funcionalización las cuales son evidentes en las esponjas realizadas por AMHy, aunque no se observan en las otras metodologías debido al impedimento estérico de las cadenas poliméricas. Por medio del análisis de TGA se observó que existe pérdida de peso que indica la presencia de grupos amino, además de una menor estabilidad térmica que se observa por el desplazamiento del pico característico de la caída de PDMS en el rango de 350°C a 600°C. Si bien la relación que existe entre estas técnicas de caracterización nos permite inferir la presencia de funcionalización en las esponjas, es necesario apoyarse de otras técnicas como el análisis elemental y RMN de sólidos para Si²⁹.

6. Agradecimientos

Los autores agradecen al Dr. Gustavo Cruz Jiménez del Departamento de Farmacia, DCNE-UG, por su apoyo con el equipo FTIR-ATR, al Laboratorio de Análisis Instrumental "Q. Fernando de Jesús Amézquita López" por permitirnos el uso del equipo de espectroscopia de UV visible, al Ing. Gilberto Álvarez Guzmán por su apoyo técnico en el laboratorio y sus comentarios, a la Dra. Esmeralda Lizet Martínez Piñeiro por su apoyo en el uso del microscopio óptico, a la Q. Isela Castro Becerra del Laboratorio de Termoanálisis por los estudios de TGA, a la Dra. Rosalba Fuentes Ramírez por permitirnos el uso del durómetro, a la Coordinación de Veranos UG-DAIP por el apoyo económico otorgado y a la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato por el acceso a las instalaciones. Por último, agradecemos el tiempo, el apoyo y la disposición por enseñar de la M.C. Abygail Camacho Ramírez, que nos acompañó durante la realización de todo el proyecto y coordinó los espacios para realizar los análisis en los laboratorios mencionados.

7. Bibliografía/Referencias

- [1] Mazurek, P., Vudayagiri, S., & Skov, A. L. (2019). How to tailor flexible silicone elastomers with mechanical integrity: a tutorial review. *Chemical Society Reviews*, 48(6), 1448–1464. <https://doi.org/10.1039/c8cs00963e>
- [2] Alarifi, I. M. (2023). A comprehensive review on advancements of elastomers for engineering applications. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2023.05.001>

- [3] Ariati, R., Sales, F., Souza, A., Lima, R. A., & Ribeiro, J. (2021). Polydimethylsiloxane composites characterization and its applications: A review. *Polymers*, 13(23), 4258. <https://doi.org/10.3390/polym13234258>
- [4] Naganawa, Y., Inomata, K., Sato, K., & Nakajima, Y. (2020). Hydrosilylation reactions of functionalized alkenes. In *Tetrahedron Letters* (Vol. 61, Issue 11). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2019.151513>
- [5] Izdihar, K., Razak, H. R. A., Supion, N., Karim, M. K. A., Osman, N. H., & Norkhairunnisa, M. (2021). Structural, mechanical, and dielectric properties of polydimethylsiloxane and silicone elastomer for the fabrication of clinical-grade kidney phantom. *Applied Sciences (Switzerland)*, 11(3), 1–13. <https://doi.org/10.3390/app11031172>
- [6] Meléndez Zamudio J. M. A., Villegas Gascaa J. A., Cervantes Jáureguia J., Meléndrez Amavizcab R. Polisiloxanos: materiales para aplicaciones de alta tecnología.
- [7] Chechelska-Noworyta, A., Owińska, M., & Hasik, M. (2019). Hydrosilylation of nitrogen-containing organic compounds: Model studies. *Journal of Organometallic Chemistry*, 898. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2019.07.017>
- [8] Melendez-Zamudio, M., Guerra-Contreras, A., Villegas, A., & Cervantes, J. (2020). Aggregation induced emission (AIE) effect based on fluorescent amino–siloxane copolymers. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30(3), 994–1001. <https://doi.org/10.1007/s10904-019-01344-4>
- [9] Zhang, J., Chen, Y., & Brook, M. A. (2013). Facile functionalization of PDMS elastomer surfaces using thiol–ene click chemistry. *Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 29(40), 12432–12442. <https://doi.org/10.1021/la403425d>
- [10] Bui, R., & Brook, M. A. (2019). Dynamic covalent Schiff-base silicone polymers and elastomers. *Polymer*, 160, 282–290. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.11.043>
- [11] Zhu, D., Handschuh-Wang, S., & Zhou, X. (2017). Recent progress in fabrication and application of polydimethylsiloxane sponges. *Journal of Materials Chemistry. A, Materials for Energy and Sustainability*, 5(32), 16467–16497. <https://doi.org/10.1039/c7ta04577h>
- [12] Turco, A., Primiceri, E., Frigione, M., Maruccio, G., & Malitesta, C. (2017). An innovative, fast and facile soft-template approach for the fabrication of porous PDMS for oil–water separation. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(45), 23785–23793. doi:10.1039/c7ta06840a
- [13] Xu, Feigao; Liu, Heng; Li, Dan (2016). Síntesis de híbridos PDMS-SiO₂ utilizando diferentes plantillas. *Revista de materiales porosos*, 23(5), 1133–1141. doi:10.1007/s10934-016-0171-6 <https://sci-hub.hkvisa.net/>
- [14] Chi, Lina; Qian, Yingjia; Zhang, Boyu; Zhang, Zhenjia; Jiang, Zheng (2016). Ingeniería de superficies y propiedades de autolimpieza de las novedosas membranas de ultrafiltración de TiO₂/PAA/PTFE. *Investigación petroquímica aplicada*, 6(3), 225–233. doi:10.1007/s13203-016-0158-x