



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – METALURGIA

RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS HÍBRIDOS POSS-ACRÍLICO.
CORRELACIÓN ESTRUCTURA-PROPIEDADES

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
MARTÍN CORTÉS ARANDA

TUTOR PRINCIPAL
ÁNGEL ROMO URIBE, ICF

MÉXICO, D. F. AGOSTO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Rafael Herrera Nájera
Facultad de Química UNAM

Secretario: M. I. Carlos Guzmán de las Casas
Facultad de Química UNAM

Vocal: Dr. Roberto Olayo González
UAM – I

1^{er} Suplente: Dr. Bernardo Fabián Campillo Illanes
Centro de Ciencias Físicas

2^{do} Suplente: Dr. Ángel Romo Uribe
Instituto de Ciencias Físicas

Lugar donde se realizó la tesis:

Laboratorio de Nanopolímeros y Coloides, Instituto de ciencias Físicas, UNAM.

**Departamento de Física Macromolecular del Instituto de Estructura de la Materia del
Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Madrid, España.**

TUTOR DE TESIS:

ÁNGEL ROMO URIBE

FIRMA

Agradecimientos

Institucional

- Universidad Nacional Autónoma de México
- Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería-UNAM
- Facultad de Química-UNAM
- Instituto de Ciencias Físicas-UNAM
- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)
- Departamento de Física Macromolecular del Instituto de Estructura de la Materia del Consejo Superior de Investigaciones Científicas en Madrid, España.

Tutor:

- Dr. Ángel Romo Uribe

Colaboración:

- Dra. Araceli Flores Aguilar-Amat

Contribuciones:

Prof. Marian Gómez Rodríguez

Dra. Ana María Diez Pascual

Dr. Fernando Ania García

Dr. Bernardo Campillo Illanes

Revisión:

Dr. Ángel Romo Uribe, Dr. Rafael Herrera Nájera, Dr. Bernardo Fabián Campillo Illanes, Dr. Roberto Olayo González, M. I. Carlos Guzmán de las Casas.

.

Agradecimientos

Agradezco de manera infinita al Dr. Ángel Romo Uribe la oportunidad permitida para realizar esta investigación bajo su tutoría con resultados extraordinarios en el campo de nanocompuestos poliméricos. Su valiosa guía me permitió desarrollar el sentido crítico requerido para realizar las nuevas aportaciones a nuestro campo de estudio. Gracias al Dr. Romo me fue posible presentar gran parte de esta investigación en un foro internacional.

Un agradecimiento particularmente invaluable es para la Dra. Araceli Flores por permitirme realizar una estancia de investigación en su laboratorio (Departamento de Física Macromolecular del Instituto de Estructura de la Materia del Consejo Superior de Investigaciones Científicas en Madrid, España) como parte de este trabajo de tesis de maestría, y además por su colaboración para potencializar el desarrollo de esta investigación.

Un agradecimiento muy especial al Dr. Fernando Ania, la Prof. Marian González y a la Dra. Ana Díez del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Madrid, España) por su contribución y conocimientos aportados a esta investigación.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) el apoyo por la beca otorgada para permanecer durante el periodo de dos años en el Programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería de la UNAM.

En el mismo contexto de importancia, agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México por medio de la Facultad de Química el haberme permitido el ingreso al Programa de Maestría y Doctorado para cumplir los requerimientos para optar por el Grado de Maestro en Ingeniería.

Extiendo de manera especial mi agradecimiento al Dr. Bernardo Campillo Illanes tanto en el aspecto académico como personal para realizar las sugerencias y recomendaciones oportunas para la finalización de la presente tesis doctoral. En el mismo sentido, agradezco al Dr. Osvaldo Flores por su contribución en esta tesis.

Con gran alegría quiero agradecer las recomendaciones realizadas a mi tesis de maestría a los integrantes que conforman el Laboratorio de Nanopolímeros y Coloides.

ÍNDICE

RESUMEN	i
ABSTRACT	ii
OBJETIVO GENERAL	iii
OBJETIVOS PARTICULARES	iii
SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS	v
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES	11
2.1. RECUBRIMIENTOS	11
2.2. RECUBRIMIENTOS ACRÍLICOS	13
2.2.1. Propiedades generales	13
2.3 Poliacrílico [AA + AB + MMA]	18
2.4. NANOTECNOLOGÍA	21
2.5. RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS	22
2.5.1. Efectos interfaciales sobre la transición vítrea en recubrimientos nanoestructurados	25
2.5.2. Recubrimientos con compuestos basados en nanopartículas	25
2.5.3. Desempeño del recubrimiento nanocompuesto	27
2.5.3.1. Recubrimientos nanocompuestos claros, Resistencia al rayado	27
2.5.3.2. Recubrimientos anticorrosión y de barrera	27
2.5.3.3. Recubrimientos nanocompuestos para el control de radiación UV, IR, y otras radiaciones	28
2.5.3.4. Recubrimientos Fotocatalíticos, de Auto-limpieza y Súper hidrofóbicos	29

2.5.3.5. Recubrimientos Conductivos	29
2.5.3.6. Otras Nanopartículas	29
2.6. NANOBLOQUES DE POSS	30
2.6.1 Aplicaciones de materiales basados en POSS	34
2.6.2. Características típicas del POSS	35
2.7. Nanocompuestos poliméricos basados en POSS	35
CAPÍTULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL	41
3.1. Métodos de análisis	41
3.1.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)	41
3.1.1.1. Control del instrumento y análisis de resultados	44
3.1.1.2. Aplicaciones	44
3.1.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	44
3.1.2.1. Capacidad Calorífica (Cp)	46
3.1.2.2. Temperatura de Transición Vítrea (Tg)	47
3.1.2.3. Temperatura de Cristalización (Tc)	48
3.1.2.4. Temperatura de Fusión (Tm)	49
3.1.3. Reología (Oscilación)	51
3.1.3.1. Viscoelasticidad	51
3.1.3.2. Experimentos dinámicos u oscilatorios.	52
3.1.3.3. Barridos de Frecuencia	54
3.1.3.4. Principio de superposición temperatura-tiempo.	55
3.1.4. Análisis Dinámico Mecánico	57
3.1.5. Ángulo de Contacto	62
3.1.6. Deformación uniaxial	63
3.1.7. Difracción de rayos X a ángulo grande	67
3.1.8. Microscopía Electrónica de Barrido	71
3.1.8.1. Muestras y preparación	73

CAPÍTULO 4: RESULTADOS	74
4.1. Incorporación de la nanopartícula POSS al Poliacrílico	74
4.2. Estabilidad Térmica	79
4.3. Transiciones Térmicas	86
4.4. Reología (Oscilación)	90
4.5. Análisis Dinámico Mecánico (DMA)	97
4.6. Ángulo de Contacto	110
4.7. Deformación Uniaxial	113
4.8. Difracción de Rayos X a Ángulo Grande (WAXS)	116
4.9. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	120
CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES	124
REFERENCIAS	128
PRESENTACIÓN EN CONGRESO	140

RESUMEN

En este trabajo de tesis se realizaron estudios estructurales, térmicos, mecánicos, reológicos, morfológicos y de superficie sobre un material Poliacrílico, compuesto por tres monómeros, Metilmetacrilato, Ácido Acrílico, Acrilato de Butilo, [MMA+AA+AB]; sintetizado a partir de una emulsión por un proceso semi continuo. El estudio de este material es importante dada las diferentes aplicaciones a las que puede aspirar.

La principal aplicación de este material Poliacrílico es en la industria de los recubrimientos. Con la finalidad de mejorar sus propiedades físicas, se incorporó, por medio de mezcla física a esta matriz la nanopartícula POSS, con el propósito de establecer una correlación estructura-propiedades. Se prepararon mezclas con concentraciones de POSS que van desde 0 hasta 5% en peso.

Se emplearon diversas técnicas para la caracterización del nanocompuesto híbrido POSS-Acrílico, así como para estudiar la influencia de la nanopartícula en el sistema. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) permitió conocer la temperatura de transición vítrea. El análisis termogravimétrico (TGA) dio información acerca de la estabilidad térmica del sistema. El estudio de reología (oscilación) mostró algunas propiedades reológicas tales como módulos de almacenamiento y pérdida, energía de activación y la viscosidad dinámica. Con la medición del ángulo de contacto existente entre la superficie del material y una gota de agua se observó la hidrofobicidad del sistema. Las pruebas de deformación uniaxial permitieron conocer el módulo de Young. El análisis dinámico mecánico (DMA) permitió conocer el comportamiento mecánico en función del incremento de la temperatura. La microestructura fue analizada por medio de difracción de rayos X a ángulo grande (WAXS) y finalmente se observó la dispersión de la nanopartícula en la matriz Poliacrílica con microscopía electrónica de barrido (SEM).

ABSTRACT

In this thesis work, we performed a series of structural, thermal, mechanical, rheological, morphological and surface studies on a polyacrylic material, composed of methyl methacrylate, acrylic acid and butyl acrylate, MMA+AA+AB, synthesized from an emulsion by a semi-continuous process. The study of this material is important because the different applications that can aspire.

The main application of this polyacrylic material is in the coatings industry. In order to improve its physical properties, POSS nanoparticle was incorporated into this matrix, through a physical mixture, for establishing a structure-property correlation. POSS-methacrylate contents ranged from 0 %g/g to ca. 5 %g/g.

Different techniques were used to characterize the hybrid nanocomposite, as well as for studying the influence of the nanoparticle in the system. Differential scanning calorimetry (DSC) enabled the glass transition temperature. Thermogravimetric analysis (TGA) gave information about the thermal stability of the system. Rheology study (oscillation) showed some rheological properties such as storage and loss modulus, the activation energy and the dynamic viscosity. By measuring the contact angle between the material surface and a water drop it was observed the system hydrophobicity. Uniaxial deformation tests allowed to know the Young's modulus. Dynamic mechanical analysis (DMA) enabled the mechanical behavior as a function of temperature increase. The microstructure was analyzed using wide angle X-ray scattering (WAXS) and finally observed nanoparticle dispersion in the polyacrylic matrix with scanning electron microscopy (SEM).

OBJETIVO GENERAL

Determinar la correlación estructura-propiedades en un recubrimiento a base de látex poliacrílico con reforzamiento en escala nanométrica, incorporando la Nanopartícula POSS mezclada físicamente. Además, estudiar las propiedades físicas de este recubrimiento y establecer la influencia de la nanopartícula sobre estas propiedades.

OBJETIVOS PARTICULARES

- Preparar una serie de películas del sistema híbrido POSS-Acrílico con diferentes concentraciones de la nanopartícula, por evaporación de disolvente.
- Determinar la estabilidad térmica que es la temperatura a la cual el recubrimiento degradará, esto con Análisis Termogravimétrico (TGA).
- Determinar las propiedades térmicas, como son transiciones térmicas, de los recubrimientos nanoestructurados por medio de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).
- Determinar las propiedades viscoelásticas de los recubrimientos (en el régimen huloso, de transición y vítreo) por la incorporación de la nanopartícula POSS utilizando Reología.
- Estudiar la respuesta del módulo dinámico mecánico y la disipación de energía mecánica como función de la temperatura y frecuencia de deformación del recubrimiento nanoestructurado usando Análisis Dinámico Mecánico (DMA).

- Determinar el grado de hidrofobicidad del recubrimiento nanoestructurado por medio de pruebas de ángulo de contacto con gota de agua.
- Establecer el reforzamiento mecánico y determinar el módulo mecánico de Young mediante pruebas de deformación uniaxial a tasa controlada de deformación y temperatura ambiente.
- Analizar la microestructura de los recubrimientos nanoestructurados por medio de Difracción de Rayos X a Ángulo Grande (WAXS).
- Determinar la influencia de nanopartículas en el modo de fractura del recubrimiento nanoestructurado, por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

POSS	Poliedro oligosilsesquioxano	a_T	Factor de corrimiento del eje x
AA	Ácido Acrílico	δ	Ángulo de desfase entre esfuerzo y deformación
AB	Acrilato de Butilo	Tan δ	Disipación máxima de energía
MMA	Metil Metacrilato	η^*	Viscosidad dinámica
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido	Ea	Energía de activación
Tg	Temperatura de transición vítrea	DMA	Análisis Dinámico Mecánico
TGA	Análisis Termogravimétrico	E'	Módulo elástico
T_i	Temperatura de pérdida del 2% de peso	E''	Módulo viscoso
T_{max}	Temperatura de la tasa máxima de pérdida de peso	Tα	Temperatura de relajamiento mecánico alfa
DTG	Derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura	WAXS	Difracción de Rayos X a Ángulo Grande
G'	Módulo de almacenamiento	λ	Longitud de onda
G''	Módulo de pérdida	d	Distancia interplanar
LVE	Régimen Viscoelástico Lineal	θ	Ángulo de difracción
T_{ref}	Temperatura de referencia	SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
ω	Velocidad angular		

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

Históricamente, muchas épocas se han caracterizado por los materiales que entonces eran importantes para la sociedad humana (edad de piedra, edad de bronce y la edad de hierro). El siglo XX ha adquirido varias etiquetas de este tipo, incluyendo la era nuclear y la era del petróleo, sin embargo, el mejor nombre es probablemente la era del plástico ^[1]. Durante este período ningún avance tecnológico, excepto la entrega de energía eléctrica a todos los hogares, ha afectado a nuestras vidas más que el uso generalizado de los plásticos sintéticos en la ropa, los utensilios de uso doméstico, materiales de construcción, automóviles y juguetes, por mencionar algunos.

Estos materiales, han estado con nosotros desde inicios de la historia en forma natural; como son el caparazón de la tortuga o la savia de los árboles que producen látex. Al ser procesados con calor y presión se obtuvieron artículos útiles como adornos para el cabello y joyería. Es así, como los polímeros naturales comienzan a ser modificados químicamente durante las primeras décadas de 1800 para producir nuevos materiales; los más famosos de ellos el caucho vulcanizado (resultado de la reacción de entrecruzamiento del caucho con azufre por Charles Goodyear), nitrocelulosa (guncotton) y celuloide, destacando también la primera fibra sintética Rayón desarrolla en 1894, y el primer polímero semi-sintético Bakelita en 1909. Incluso con estos descubrimientos, no fue sino hasta la segunda guerra mundial que cambios significativos tomaron lugar en la industria de polímeros. Antes de la segunda guerra mundial, las sustancias naturales estaban disponibles, por lo tanto, los productos sintéticos que se desarrollaban no eran una necesidad ^[2].

Una vez que el mundo cayó en guerra, las fuentes naturales de látex, lana, seda y otras materias se cortaron; haciendo crítico el uso de productos sintéticos. Durante este periodo, se utilizó nailon, acrílicos, neopreno, polietileno, SBR (Styrene-

Butadiene-Rubber) y otros polímeros que reemplazaron a los naturales que no estaban disponibles.

Son alrededor de 10,000 compañías en USA activas en polímeros sintéticos; divididas en:

1. Manufactureras. Más de 200 empresas producen el "bulto" de polímeros que son utilizados por los otros dos grupos de empresas; es decir, producen los polímeros a granel en grandes cantidades.
2. Procesadoras. Los procesadores pueden especializarse en el uso de polímeros seleccionados, tales como polipropilenos, polietilenos, o nailons; en un modo particular de procesamiento, o en la producción de determinados mercados tales como películas, láminas, laminados, adhesivos, o recubrimientos.
3. Fabricantes. La gran mayoría de empresas se dedican a la fabricación y el acabado de polímeros que contienen productos.

El campo de polímeros es extenso, tanto en industria como en investigación para desarrollar nuevos materiales así como en la mejora de propiedades de los ya existentes; una vez estudiados puede extrapolarse su aplicación a las necesidades del ser humano con el objetivo de optimizar sus funciones ^[3].

Si bien los metales se caracterizan por presentar estructuras ordenadas o cristalinas, los polímeros suelen presentar estructuras amorfas, ya que la tendencia a cristalizar es inferior en estos materiales. Sin embargo es posible hallar combinaciones de ambos tipos de agrupaciones en algunos polímeros, coexistiendo una parte amorfa, en que las cadenas no guardan ningún tipo de orden, con otra parte cristalina, en la que se encuentran grupos de largas cadenas plegadas sobre sí mismas, como se muestra en la Figura 1.1. Cuanto más cristalino es un polímero, mayor es su densidad, a causa de la compactación en el ordenamiento de cadenas. También se observa que un alto grado de cristalinidad va acompañado de un incremento en la rigidez y en la resistencia. Por otro lado, cuanto más amorfa es una estructura polimérica, más transparente es el material,

con lo cual se puede decir que el incremento de cristalinidad se traduce en una mayor opacidad^[4].

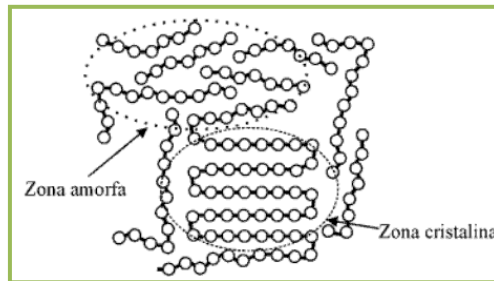


Figura 1.1. Estructura polimérica que presenta una región cristalina rodeada de cadenas no ordenadas (región amorfa).

Los cristales característicos denominados cristalitas o lamelas de los polímeros son pequeños y normalmente se organizan en estructuras piramidales más grandes y de poco espesor llamadas esferulitas que pueden ser vistas sin ayuda del microscopio. Una vez descritas las conformaciones de la cadena y los arreglos que pueden tener, se pueden determinar las temperaturas características en polímeros, denotadas por una transición de fase.

Por su respuesta a la temperatura, los polímeros se dividen en dos grupos: termoplásticos y termofijos. La mayoría de los polímeros son termoplásticos; los cuales a temperatura ambiente son plásticos o deformables, se derriten cuando se calientan y se endurecen en un estado vítreo cuando se enfrían lo suficiente. Los más usados son el polietileno (PE), el polipropileno (PP), el poliestireno (PS), el polimetilmetacrilato (PMMA), el policloruro de vinilo (PVC), el politereftalato de etileno (PET), el teflón (o politetrafluoretileno, PTFE) y el nailon (un tipo de poliamida). Los termoplásticos pueden sufrir ciclos de frío y calor repetidamente, esta cualidad los vuelve reciclables. Los termofijos o termoestables son plásticos que una vez moldeados no pueden modificar su forma, y por lo tanto no pueden ser reciclados. Bajo efecto de la temperatura, en vez de fundir comenzarán a degradarse. Los ejemplares de estos materiales son el caucho natural vulcanizado, la baquelita, melanina, resina epoxi (utilizada como adhesivo y en plásticos reforzados), poliuretanos y siliconas.

Cada polímero tiene diferentes características, pero la mayoría de ellos presenta atributos como:

1. Resistencia a químicos. Considerando los productos de limpieza que hay en casa y que son empacados en plástico, se requiere que el empaque no reaccione con la sustancia que va a contener.
2. Pueden ser aislantes térmicos o eléctricos. La resistencia térmica es evidente en la cocina, con los mangos de las ollas y sartenes hechos de polímero así como los recipientes para microondas. La resistencia eléctrica debe requerirse en materiales que se usaran para revestimiento de cables y enchufes eléctricos.
3. Son ligeros y a la vez fuertes. Por ejemplo en los chalecos antibalas, se requiere que sean ligeros para poder cargar con ellos y además sean lo suficientemente fuertes para disipar la energía por el impacto de las balas.
4. Pueden ser procesados de varias maneras. Los plásticos pueden ser moldeados en botellas o en el cuerpo de un automóvil, o pueden mezclarse con disolventes para convertirse en un adhesivo o pintura.

Al aplicar nuevas metodologías en la optimización de funciones, como lo es el desarrollo de plásticos, debe tomarse en cuenta también el factor ambiental. Los plásticos se deterioran pero nunca se descomponen completamente, pero tampoco el vidrio, papel o aluminio; los plásticos constituyen en peso el 9.9% de la basura comparado con papel que representa el 39%, vidrio y metales 13%. Los polímeros son entonces, materiales versátiles con la capacidad de sustituir a otros (metales, cerámicos), por sus bajos costos de procesabilidad, baja densidad, y por la amplia gama de propiedades que presentan^[5].

Son además materiales que pueden ser reciclables y reutilizables a modo de disminuir el impacto ambiental. Las bondades de los polímeros son innumerables, más allá de querer limitar su aplicación a la preservación de energía en sustitución de otros materiales, son también utilizados en campos de medicina, agricultura, textiles e incluso alimentos. Y es precisamente, la naturaleza orgánica de los polímeros el principal factor que hace a la mayoría de estos materiales reciclables,

reutilizables, biodegradables y biocompatibles; características y aplicaciones con alto valor agregado.

Los polímeros son materiales con una variedad aparentemente limitada de características y colores, pero estas propiedades inherentes pueden ser reforzadas por una amplia gama de aditivos para ampliar sus usos y aplicaciones. La Nanotecnología ha cobrado increíble importancia y vasto número de aplicaciones en muchas áreas durante las últimas 2 décadas. Fundamentalmente, la nanotecnología es dependiente de la existencia o abastecimiento de nuevos nanomateriales que forman el prerrequisito para todo progreso en esa nueva e interdisciplinaria área de la ciencia y tecnología ^[6, 7].

Los nanocompositos pueden ser considerados como estructuras sólidas con distancias dimensionalmente repetidas a escala nanométrica entre las diferentes fases que constituyen la estructura. Estos materiales consisten típicamente de un sólido inorgánico (huésped) que contiene un componente orgánico o viceversa. O pueden consistir de dos o más fases inorgánicas/orgánicas en alguna forma combinatoria con la restricción de que al menos alguna de las fases o características estén en el orden de nanómetros ^[8, 9, 10].

Los nanocompuestos poliméricos (PNCs) han sido un área de intensa investigación industrial y académica en los pasados 20 años. Los PNCs representan una alternativa radical a los polímeros “de relleno” o mezclas de polímeros. En contraste con los compuestos convencionales, donde el reforzamiento está en el orden de micrómetros, los PNCs se caracterizan por constituyentes discretos del orden de algunos nanómetros, 10 000 veces más finos que el cabello humano. El valor de la tecnología de los PNCs no está basado exclusivamente en las mejoras mecánicas del polímero puro ni el reemplazo directo del relleno actual o tecnología de mezcla. En su lugar, la importancia de los PNCs proviene de proveer propiedades de valor añadido que no están presentes en los polímeros puros, sin sacrificar su procesabilidad inherente ni sus propiedades mecánicas y sin añadir exceso del peso del material ^[11].

Uno de los temas principales de la presente tesis son los *Recubrimientos* que son un material que es depositado sobre la superficie de un objeto, por lo general denominado sustrato. En muchos casos los recubrimientos son realizados para mejorar algunas propiedades o cualidades de la superficie del sustrato, tales como aspecto, adhesión, características de mojado, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, y resistencia a las ralladuras entre muchas otras. En otras ocasiones, particularmente en procesos de impresión y fabricación de dispositivos semiconductores (en los cuales el sustrato es un disco de material semiconductor), el recubrimiento es una parte esencial para la funcionalidad del producto terminado ^[12].

El sector más grande de aplicación de los recubrimientos, en especial los acrílicos, son pinturas en emulsión para techos, paredes y fachadas. Estas pinturas en emulsión son generalmente secadas físicamente y sólo contienen una pequeña cantidad de aglutinante; los principales constituyentes son los pigmentos y extendedores. Dispersiones acrílicas para pinturas tienen una buena permeabilidad al vapor de agua y buena resistencia al agua ^[12].

Los recubrimientos son aplicados mediante procesos en forma de líquidos, gases o sólidos. Los recubrimientos pueden ser medidos y ensayados para verificar sus características y espesor de la película utilizando tarjetas para observación visual del color, opacidad o contraste ^[12].

Un término fundamental para este trabajo de investigación es recubrimientos inteligentes, que son los materiales que son capaces de adaptar sus propiedades de forma dinámica a un estímulo externo. El término "recubrimiento inteligente" se refiere al concepto de los recubrimientos que son capaces de percibir su entorno y dar una respuesta adecuada a ese estímulo. El pensamiento estándar con respecto a los revestimientos ha sido como una capa pasiva que no responde al medio ambiente. La tendencia actual en la tecnología de recubrimientos es controlar la composición del recubrimiento en un nivel molecular y la morfología en la escala nanométrica. La idea de controlar el conjunto de capas

macromoleculares secuenciales y el desarrollo de materiales que pueden formar estructuras definidas con propiedades únicas se están estudiando para la investigación científica pura y aplicaciones industriales. Muchos sistemas de recubrimientos inteligentes se han desarrollado, analizado y están actualmente bajo investigación por numerosos laboratorios e industrias de todo el mundo. Ejemplos de recubrimientos inteligentes incluyen materiales sensibles a estímulos, antimicrobianos, conductores, de auto curación, y los sistemas súper hidrofóbicos [13].

En la presente investigación se incorporaron por medio de mezcla física dos materiales que pertenecen cada uno en su campo a lo más promisorio en aplicación tecnológica de los últimos años. Esta incorporación física tuvo el propósito de formar nanocompuestos poliméricos híbridos e inteligentes.

El primer campo refiere a los materiales poliacrílicos, empleados como base de las formulaciones de los recubrimientos. Estos materiales son una familia de polímeros que pertenece a un tipo de polímeros vinílicos. Los monómeros acrilato son ésteres que contienen grupos vinílicos, es decir, dos átomos de carbono unidos por una doble ligadura, directamente enlazados al carbono del carbonilo. Los poliacrílicos se utilizan en aplicaciones que van desde pinturas, los adhesivos y los modificadores de hormigón y espesantes [14].

El segundo campo lo agrupan materiales poliédricos oligosilsesquioxano [15] generalmente llamados POSS y que se distinguen por sus estructuras poliédricas de sílice (-Si-O-Si) cuyo tamaño promedio proporcionado por la compañía que los sintetiza, Hybrid Plastics Inc, es de 1.5 a 3 nanómetros con un módulo mecánico de 1 GPa. La aplicación más destacable de los nanobloques de POSS viene dada por la compatibilidad molecular orgánica diseñada en su estructura poliédrica y su consecuente incorporación en matrices poliméricas [16, 17]. Las primeras investigaciones mostraron que los nanobloques de POSS pueden aumentar la temperatura de descomposición de la matriz polimérica con tan solo un 10% en mol de POSS [11] y aumentar la rigidez de la fase polimérica por el aumento en el

valor de la transición vítrea T_g de hasta 100°C ^[18, 19, 20]. Otras ventajas observadas han sido el aumento en la resistencia a la oxidación en ambientes extremos ^[21, 22], resistencia a la flama ^[23, 24], y como reforzante mecánico de la matriz polimérica a nivel molecular ^[23, 25]. Posterior a estos primeros resultados, un gran número de investigaciones se han reportado sobre la incorporación de POSS en una gran variedad de matrices poliméricas (lineales y redes covalentes) de diversa naturaleza química. La estrategia de incorporar los nanobloques de POSS a las cadenas poliméricas puede ser covalentemente o físicamente. En la incorporación o conexión covalente los nanocompuestos POSS-polímero han mostrado una arquitectura más ordenada y en la incorporación física de los nanobloques donde sólo se obtiene una mezcla con las cadenas poliméricas se ha observado una arquitectura molecular menos ordenada. Sumado a esto, J. Wu y P.T. Mather^[15] puntualizan la presencia constante de ciertas relaciones propiedad-estructura a pesar de la variedad en arquitectura de estos sistemas POSS-polímero. Una de estas relaciones propiedad-estructura son los estados de agregación o cristalización de los nanobloques de POSS en la matrices poliméricas que impactan en las propiedades físicas como la viscosidad y elasticidad en el estado fundido. La otra relación importante y que compete con las interacciones POSS-POSS de agregación y cristalización es la interacción de los nanobloques de POSS con las cadenas poliméricas. Bhardawaj ^[26] mostró en sus resultados un efecto de anclaje sobre las cadenas poliméricas por parte de los nanobloques de POSS pero sin que estos presentaran estados de agregación o cristalización. Es importante enfatizar que hasta ahora los resultados obtenidos sobre estas relaciones propiedad-estructura provienen de análisis a nivel cristalográfico, es decir, en la escala de distancias interatómicas por lo que las relaciones propiedad-estructura a escala nanométrica donde se puede determinar si existe o no superestructura aún no ha sido explorada. El establecimiento de correlaciones propiedad-estructura entre las escalas cristalina, nanométrica y micrométrica para los nanocompuestos POSS-polímero será fundamental en el desarrollo de nuevas aplicaciones. Sumado a la falta de estudios profundos y detallados sobre la relación propiedad-estructura a corto (cristalográfico) y largo alcance (nanométrico

y micrométrico). Cabe señalar que hasta la presente tesis los nanobloques POSS no han sido incorporados o combinados con recubrimientos acrílicos. Así, en este sentido y en el contexto expuesto es como se fundamenta la presente tesis de investigación.

Los principales objetivos de esta investigación fueron dos, el primero crear un sistema nanocompuesto polimérico híbrido, incorporando una nanopartícula a una matriz empleada como base de recubrimientos. El segundo objetivo fue estudiar la influencia de la nanopartícula para establecer una correlación propiedad-estructura.

La incorporación física se llevo a cabo mezclando la Matriz Poliacrílica con los nanobloques de POSS funcionalizado con un grupo acrilato, en concentraciones que fueron desde 0% hasta 5% en peso de POSS, disolviendo ambos componentes en Cloroformo, manteniendo la mezcla en agitación constante para lograr una buena disolución. La mezcla obtenida se vertió en cajas de teflón para conseguir la formación de películas delgadas para así poder llevar a cabo la caracterización del sistema nanocompuesto híbrido.

Una característica propia del Poliacrílico es su transparencia, la cual no fue afectada por la incorporación de la nanopartícula POSS.

En relación al número de capítulos desarrollados en esta tesis se estableció la siguiente secuencia: el capítulo 1 abarca la introducción de la tesis describiendo brevemente el propósito, la estrategia y los logros alcanzados. El capítulo 2 contiene los antecedentes del campo de la nanotecnología, los recubrimientos y el campo de los nanobloques de POSS desde sus características básicas hasta su enfoque en la formación de nanocompuestos poliméricos. En este mismo capítulo se enfatiza sobre el número de trabajos que se han aportado sobre la incorporación de la nanopartícula POSS a diversas matrices poliméricas. En el capítulo 3 se expone el desarrollo experimental y el análisis de las propiedades para el sistema POSS-Poliacrílico. En los subcapítulos se tratan los conceptos básicos de las principales técnicas de análisis de los nanocompuestos híbridos. El

capítulo 4 contiene los resultados y las discusiones de cada prueba hecha. Por último el capítulo 5 trata las conclusiones generales del sistema POSS-Poliacrílico.

Respecto a la contribución científica de la presente investigación, el capítulo 4 contiene los resultados y análisis para el sistema formado por la matriz polimérica [MMA+AA+AB] y el reforzante, la nanopartícula POSS. La influencia y la correlación existente entre ambos se establecieron mediante el análisis estructural, el comportamiento térmico, mecánico y el dinámico-mecánico, la morfología y las propiedades superficie que a continuación se resumen.

Como conclusión de este trabajo se tiene que los análisis térmicos sugieren que hay una fase de miscibilidad entre el POSS y la matriz poliacrílica, así como un incremento en la estabilidad térmica, la temperatura de transición vítrea no mostró un incremento significativo, la matriz Poliacrílica tiene una Tg de 5.7° C mientras que la muestra con mayor concentración de POSS (5% en peso) mostró una Tg de 8.7° C. Las mezclas mostraron un régimen viscoelástico lineal por lo tanto fue aplicado el principio de superposición tiempo – temperatura para todas las mezclas, se observó que la energía de activación decreció a medida que la concentración de POSS aumentaba. Sorprendentemente se encontró que la viscosidad dinámica fue disminuyendo conforme POSS se incrementaba. Se encontró que el ángulo de contacto de todas las mezclas aumentó en comparación con la matriz polimérica. Mediante deformación uniaxial se demostró que el módulo de Young se incrementó conforme la concentración de POSS crecía. Las mezclas con un contenido de POSS superior a 1% en peso fueron capaces de cristalizar. En el análisis dinámico mecánico se obtuvieron los valores de módulo de tensión E', los máximos de $\tan \delta$ y los módulos de disipación de energía E". Estos resultados muestran que la nanopartícula POSS influencia altamente las propiedades físicas de la matriz poliacrílica.

CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES

2.1. RECUBRIMIENTOS

Recubrimiento es un material que es depositado sobre la superficie de un objeto, por lo general denominado sustrato. En muchos casos los recubrimientos son realizados para mejorar algunas propiedades o cualidades de la superficie del sustrato, tales como aspecto, adhesión, características de mojado, resistencia a la corrosión, resistencia al desgaste, y resistencia a las ralladuras entre muchas otras (Figura 2.1). En otras ocasiones, particularmente en procesos de impresión y fabricación de dispositivos semiconductores (en los cuales el sustrato es un disco de material semiconductor), el recubrimiento es una parte esencial para la funcionalidad del producto terminado.



Figura 2.1. Ejemplos de aplicaciones de los recubrimientos.

Los recubrimientos son aplicados mediante procesos en forma de líquidos, gases o sólidos, formando películas adherentes en la superficie del sustrato. Los recubrimientos pueden ser medidos y ensayados para verificar sus características y espesor de la película.

La formación de la película puede ocurrir física o químicamente. La formación física de la película de recubrimientos líquidos que se conoce como secado,

mientras que para recubrimientos en polvo, es el proceso de fusión. El secado se asocia siempre con la evaporación de disolventes orgánicos o agua. La formación física de una película sólo es posible si los componentes del recubrimiento que quedan en el sustrato son sólidos y no pegajosos. La formación química de la película es necesaria si los componentes del recubrimiento son líquidos, pegajosos o pastosos; la conversión a una película no pegajosa sólida se lleva a cabo por reacción química entre los componentes. Los componentes reactivos pueden ser constituyentes del recubrimiento, y la reacción puede ser iniciada por la energía (calor o radiación) después de la aplicación del recubrimiento. Sin embargo, también es posible añadir una pareja de reacción mientras se aplica el recubrimiento (pinturas multipack). Un caso especial de una película formada químicamente es la oxidación del componente de recubrimiento por el oxígeno atmosférico (secado al aire). La formación física y química de una película se combina a menudo, por ejemplo, en las pinturas de secado en estufa que contienen disolvente, donde la primera etapa es la evaporación del disolvente, después de lo cual la película se cura por secado al horno. Las propiedades de una pintura están determinadas por la composición cualitativa y cuantitativa, la elección adecuada de los cuales permite la viscosidad, conductividad eléctrica, y el comportamiento de secado que se ajustará a las condiciones de aplicación. Además, las propiedades de la película de recubrimiento (brillo, elasticidad, resistencia al rayado, dureza, adherencia, y la estructura superficial) están determinadas por las propiedades de la pintura. Sin embargo, la condición de la superficie del sustrato (limpieza y ausencia de polvo y grasa) es también importante^[12].

Los recubrimientos deben cumplir con muchos requisitos. Ellos protegen el sustrato contra la corrosión, erosión, y los daños mecánicos, tienen una función decorativa (pinturas para automóviles, electrodomésticos, muebles); proporcionan información (señales de tráfico, señales de información, publicidad), o tienen otras propiedades específicas^[12].

2.2. RECUBRIMIENTOS ACRÍLICOS

2.2.1. Propiedades generales

Las pinturas que contienen resinas acrílicas como aglutinantes se conocen desde la década de 1930. Estos son ahora una de las clases más grandes de productos en el sector de pinturas y recubrimientos ^[12].

Los acrilatos son una familia de polímeros que pertenece a un tipo de polímeros vinílicos (Figura 2.2). Los monómeros acrilato son ésteres que contienen grupos vinílicos, es decir, dos átomos de carbono unidos por una doble ligadura, directamente enlazados al carbono del carbonilo ^[14].

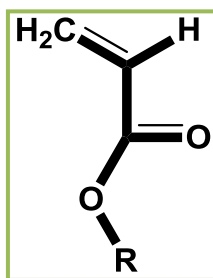


Figura. 2.2 Ésteres acrílicos ^[14].

La estructura de los monómeros acrílico-éster está representado por la Figura 2.2, en donde, el sustituyente R sobre el grupo éster domina las propiedades de los polímeros formados. Este grupo R de la cadena lateral transmite una amplia gama de propiedades a los polímeros éster acrílicos que se utilizan en aplicaciones que van desde pinturas a los adhesivos y los modificadores de hormigón y espesantes.

Los poliácrlatos como aglutinantes constan de copolímeros de ésteres de acrilato y metacrilato. Otros monómeros insaturados (por ejemplo, estireno y viniltolueno) también se pueden incorporar, pero por lo general, en menor medida. Como se mencionó anteriormente la elección de monómeros adecuados permite una amplia variación de las propiedades físicas y químicas del polímero resultante.

Hidrofilicidad, hidrofobicidad, propiedades ácido-base, así como la Tg se puede ajustar. Algunas ventajas que presenta el uso de monómeros acrílicos son ^[12]:

1. Los poliacrilatos son sólo atacados ligeramente por sustancias químicas, y confiere un alto grado de resistencia a las pinturas.
2. Los poliacrilatos son incoloros, transparentes, y no de color amarillo, incluso después de que la tensión térmica se prolongue.
3. Los poliacrilatos no absorben por encima de 300 nm y por tanto no son degradados por la radiación UV (siempre que no contengan compuestos aromáticos como estireno o similar).
4. Los poliacrilatos no tienen enlaces dobles inestables.
5. Los poliacrilatos tienen excelente brillo y retención del mismo.
6. Los acrilatos, especialmente metacrilatos, son estables a la hidrólisis ^[12].

Las siguientes propiedades del recubrimiento pueden ser atribuidas a los monómeros individuales. El metacrilato de metilo promueve la resistencia a la intemperie, resistencia a la luz, dureza, brillo y retención de este. El estireno aumenta la dureza y resistencia al agua, productos químicos, y la brisa marina pero reduce resistencia a la luz y la retención del brillo. Los acrilatos de alquilo y metacrilatos de alquilo imparten flexibilidad e hidrofobicidad, mientras que el ácido acrílico y ácido metacrílico mejoran la adhesión a los metales.

La temperatura de transición vítrea (Tg), afecta a la adhesión, el escamado y pelado del substrato, la formación de grietas, y la resistencia al impacto. La temperatura de transición vítrea (Tg) describe la temperatura aproximada por debajo de la cual aparece una rigidez segmentaria. Si, por otra parte, se eleva la temperatura a la que se expone una película por encima del rango de transición vítrea, la película de polímero se vuelve suave y elástica. Los valores de Tg para homopolímeros más comunes de ésteres acrílicos se enumeran en la Tabla 2.1 ^[14]

Tabla 2.1. Temperatura de transición vítrea de los polímeros acrílicos

Polímeros	Fórmula del monómero molecular	T _g °C
Acrilato de metilo	C ₄ H ₆ O ₂	6
Acrilato de etilo	C ₅ H ₈ O ₂	-24
Acrilato de propilo	C ₆ H ₁₀ O ₂	-45
Acrilato de isopropilo	C ₆ H ₁₀ O ₂	-3
Acrilato de n-butilo	C ₇ H ₁₂ O ₂	-50
Acrilato de sec-butilo	C ₇ H ₁₂ O ₂	-20
Acrilato de isobutilo	C ₇ H ₁₂ O ₂	-43
Acrilato de tert-butilo	C ₇ H ₁₂ O ₂	-43
Acrilato de hexilo	C ₉ H ₁₆ O ₂	-57
Acrilato de heptilo	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	-60
2-Acrilato de heptilo	C ₁₀ H ₁₈ O ₂	-38

Las propiedades de los polímeros de éster acrílico mejoran a medida que aumenta el peso molecular. Las propiedades físicas de los polímeros son principalmente determinado por el peso molecular y composición química. Sin embargo, el peso molecular del polímero también influye en la viscosidad y solubilidad. La facilidad de procesamiento de los polímeros depende de su viscosidad y su solubilidad, en donde los polímeros de alta viscosidad y pobre solubilidad tienden a aumentar la dificultad y el costo de procesamiento.

Los polímeros acrílicos utilizados en soluciones típicas de recubrimientos son de un peso molecular substancial alrededor de 200,000. Esta característica los coloca entre los recubrimientos poliméricos industriales de mayor peso molecular, algunos ejemplos de polímeros de bajo peso molecular son la dextrina y goma laca. El peso molecular debe ser suficiente para hacer al recubrimiento seco, fuerte y duradero. Esta escala de peso molecular es suficientemente grande para que un recubrimiento acrílico en solución sea más difícil de manejar en una brocha o cepillo en lugar de un recubrimiento en base goma laca, por ejemplo, a menos que se diluya en gran medida con disolvente ^[12].

Las propiedades mecánicas y térmicas de un polímero dependen en gran medida la naturaleza de los grupos éster de cadena lateral de sus monómeros

compuestos. Con H como una cadena lateral, el ácido poli (acrílico) es un material frágil a temperatura ambiente, que es capaz de absorber grandes cantidades de agua. El primer miembro de la familia éster acrílico, poli (acrilato de metilo), es un material duro de formación de película a temperatura ambiente. El siguiente material de mayor longitud de la cadena, el poli (acrilato de etilo), es más suave, más elástico y más fácil de extender. Poli (acrilato de butilo) es considerado táctico a temperatura ambiente y es capaz de servir como un material adhesivo. La información sobre estos homopolímeros se resume en la Tabla 2.2^[14].

Tabla 2.2. Propiedades físicas de monómeros acrílicos.

Acrilatos	Peso molecular	Punto de inflamación °C	Solubilidad en agua g/100g H ₂ O	Calor de evaporación J/g	Calor específico J/g
Metil	86	10	5	385	2.01
Etil	100	10	1.5	347	1.97
N-butil	128	39	0.2	192	1.92
Isobutil	128	42	0.2	297	1.92
t-butil	128	19	0.2		

En cuanto a la aplicación, las pinturas de acrílico se utilizan en diferentes áreas y son aplicadas por todos los métodos de uso común. Las pinturas de acrílico con un bajo contenido de disolvente presentan algunas dificultades en la aplicación. Sólo una pequeña cantidad de disolvente se evapora de la película húmeda, el aumento de la viscosidad durante el secado es ligero y la pintura permanece en estado líquido con una viscosidad baja durante un tiempo largo. Si se aplica un recubrimiento excesivamente grueso, puede conducir fácilmente al pandeo y la evaporación también se ve obstaculizada, por lo tanto el control del espesor de la capa se hace difícil. Durante el secado al horno, la viscosidad inicialmente cae y por lo tanto la estabilidad de la pintura sólo aumenta después de la iniciación de la reacción de reticulación y el incremento se asocia con la masa molecular. La reología de pinturas con alto contenido en sólidos, por lo tanto, debe ser finamente controlada con aditivos apropiados durante la aplicación y secado al horno. Estos

aditivos actúan como agentes tixotrópicos y aseguran buena nivelación durante la aplicación sin afectar negativamente a la estabilidad del espesor de las capas ^[12].

La reología de un material de pintura puede ser descrita por su viscosidad y la dependencia de esta viscosidad en parámetros tales como tasa de corte, tiempo, etc. Los líquidos newtonianos no muestran ninguna dependencia a la tasa de corte, su viscosidad es constante en una amplia gama de tasas de corte. Sólo los líquidos ideales muestran este comportamiento. No se encuentra en recubrimientos y no es deseable para recubrimientos, porque las fuerzas de cizalla muy bajas harán que el flujo de material conduzca a la sedimentación. El comportamiento del flujo de un Pseudoplástico ("corte-adelgazamiento") es ideal para los materiales de recubrimiento: la viscosidad es bastante alta a bajas tasas de corte lo que evita la sedimentación y ofrece buenas propiedades anti-pandeo. A altas tasas de corte, la viscosidad se reduce, lo que permite un fácil manejo y la aplicación del material. A menudo se observa que el comportamiento del flujo se complica aún más por el hecho de que la viscosidad no sólo dependen de la tasa de corte, si no que es también dependiente del tiempo: los materiales tixotrópicos no muestran una viscosidad constante para una tasa de corte dada en el tiempo, pero la viscosidad disminuye con el tiempo de corte (Figura 2.3). La viscosidad medida de tales materiales depende de la historia de cizallamiento de la muestra bajo ensayo. En muchos sistemas con un comportamiento de flujo pseudoplástico se observa un punto de fluencia: una fuerza de cizallamiento mínima dada debe ser aplicada al material antes de que comience a fluir. Si la tasa de corte aplicada es inferior a este valor de rendimiento, el material no fluirá.

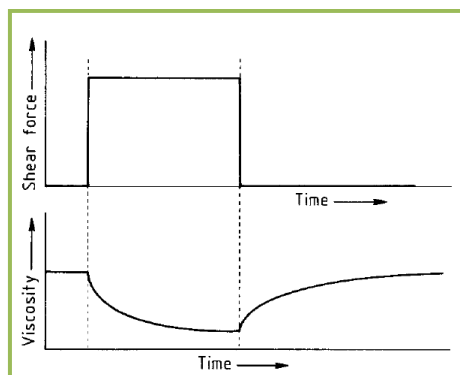


Figura 2.3. Tixotropía: La viscosidad es dependiente de la fuerza cortante y dependiente del tiempo.

Se emplean aditivos reológicos para modificar el comportamiento del flujo de recubrimientos con el fin de conseguir una reología más favorable. En particular, se utilizan para crear un comportamiento de flujo pseudoplástico o tixotrópico con el fin de mejorar la resistencia al pandeo y propiedades anti-sedimentación. La acción reológica de los aditivos anteriormente mencionados se basa en el hecho de que forman redes tridimensionales en la pintura. Estas estructuras reticulares son destruidas por las fuerzas de cizallamiento, pero se recuperan cuando las fuerzas se retiran. Sin embargo, esta recuperación no es inmediata. La viscosidad inicialmente en aumento permite la nivelación de la superficie pero posteriormente se evita la flacidez. Este comportamiento tixotrópico permite ajustar el balance entre la flacidez y nivelación ^[12].

En lo que respecta a los usos, el sector más grande de la aplicación de los aglutinantes acrílicos son pinturas en emulsión para techos, paredes y fachadas. Estas pinturas en emulsión son generalmente secadas físicamente y sólo contienen una pequeña cantidad de aglutinante; los principales constituyentes son los pigmentos y extendedores. Las dispersiones acrílicas para pinturas tienen una buena permeabilidad al vapor de agua y buena resistencia al agua. En el sector de recubrimientos industriales, los acrilatos se utilizan para satisfacer requisitos especiales. Se utilizan acrilatos auto-reticulados para aparatos domésticos debido a su buena resistencia a los detergentes y a la temperatura, así como su estabilidad a la coloración amarillenta ^[12].

2.3 Poliacrílico [AA + AB + MMA]

El polímero [AA + AB+ MMA] está compuesto por las unidades estructurales ácido acrílico, acrilato de butilo y metilmetacrilato. La principal aplicación de este material Poliacrílico es en la industria de los recubrimientos ^[14].

Cada una de sus unidades estructurales le confiere cierta característica que lo hacen un material atractivo para las formulaciones de recubrimientos, a continuación se hablará de ellas.

Los monómeros son los componentes unitarios que van a formar la cadena del polímero. Se clasifican en monómeros “duros” y monómeros “blandos” según la Tg del homopolímero o copolímero que forman (Tabla 2.1). Los monómeros duros presentan una Tg superior a los 70°C y están caracterizados por grupos funcionales voluminosos que limitan su capacidad de desplazamiento (por ejemplo, estireno) y cadenas alifáticas cortas (metacrilato de metilo, ácido metacrílico, etc.) mientras que los llamados blandos exhiben una Tg inferior a los 70°C y presentan estructuras móviles y flexibles (cadenas lineales largas tales como las de los acrilatos de propilo, butilo, hexilo, dodecilo, etc.)^[14].

La Tg del polímero es la que determina la temperatura de formación de la película (MFT), y a la vez determinará las características finales del recubrimiento en cuanto a dureza, resistencia al rayado, etc. La elección del monómero adecuado debe ser realizada, no solo teniendo en cuenta que el polímero resultante satisfaga el uso final que se dará al mismo, sino también asegurar la compatibilidad con pigmentos, cargas y asegurar que el látex sea “procesable”. Normalmente las propiedades deseadas del polímero no pueden ser logradas por el uso de un solo monómero, razón por la cual, normalmente son utilizados copolímeros de un monómero blando con un monómero duro, en adecuada proporción.

El poliacrílico [AA + AB + MMA] consta de dos monómeros llamados principales que son el metilmetacrilato y el acrilato de butilo; el primero a pesar de ser un derivado del ácido acrílico forma parte de los “duros” y su Tg de homopolímero es 105°C; y el segundo se trata de un monómero blando, con una Tg de -43° C.

El tercer monómero constituyente del poliacrílico es el ácido acrílico, considerado como un monómero estabilizador debido a que por lo general se busca mejorar la hidrofobicidad del látex con la introducción de sectores polares en el polímero, esto se logra con monómeros que son más polares. El ácido acrílico es incorporado durante la elaboración de recubrimientos acrílicos para además de facilitar la polimerización, mejorar la adhesión y alcanzar solubilidad en agua^[14].

Los polímeros en emulsión se fabrican en batch, semi-continuo y continuo, en el caso del poliacrílico [AA + AB + MMA], fue sintetizado a partir de una emulsión por un proceso semicontinuo el cual consiste en dosificar todo o gran parte del monómero en el reactor a lo largo de un tiempo lo que favorece el control de la exoterma y permite obtener copolímeros con una composición. Este método de polimerización es el mas utilizado para la fabricación industrial de los polímeros en emulsión con casi todos los monómeros convencionales y tiene la ventaja de admitir gran cantidad de variables con lo que se pueden obtener productos de muy diversas características ^[14].

La polimerización en emulsión es un tipo de polimerización por radicales libres que generalmente comienza con una emulsión que incorpora agua, monómeros y un tensoactivo generalmente denominado también emulsificante o surfactante. La definición de emulsión es la siguiente: "Una suspensión coloidal estable constituida por un líquido inmiscible disperso y retenido en otro líquido por una sustancia llamada emulsificante". Así, la dispersión que resulta de la polimerización en emulsión se llama a menudo látex (especialmente si procede de un caucho sintético) o emulsión (a pesar de que "emulsión" en sentido estricto se refiere a una dispersión de un líquido inmiscible en agua). Estas emulsiones se utilizan como en adhesivos, pinturas, recubrimientos de papel y recubrimientos textiles, entre otros.

En una polimerización en emulsión son muchos los componentes incluidos en la formulación de un látex (agua, monómeros, tensoactivos, iniciadores, buffers y eventualmente agentes de transferencia de cadena) y todos ellos pueden afectar la formación del polímero y por lo tanto las propiedades del mismo, de las cuales dependerá su aptitud para un dado uso. Muchos de los componentes de la formulación son agregados luego de finalizada la polimerización influenciando la estabilidad coloidal del látex o bien brindando al material propiedades particulares como ser: resistencia UV, retardo a la llama, prevenir reacciones de oxidación (especialmente para sistemas basados en butadieno), impedir el crecimiento de hongos y bacterias, mejorar la reología. La formulación de un látex presenta, por lo

tanto, un gran número de variables y reactivos para seleccionar. A continuación se dan las características de los componentes incluidos en la formulación de un látex [14].

Monómeros, de los cuales sus características ya fueron mencionadas con anterioridad.

El agua actúa como fase continua e inerte además de que mantiene baja la viscosidad y también se comporta como un buen agente de transferencia de calor. El agua es además, el medio de transferencia de monómero desde las gotas a la partícula. Siendo así, el sitio donde ocurre la descomposición de iniciadores y a menudo, la formación de oligómeros, desempeñándose como el medio de intercambio dinámico de emulsionantes entre las fases. Por lo general se utiliza agua desionizada, ya que puede influir en la estabilidad de una emulsión o dispersión.

Tensoactivo (también referidos como surfactantes, emulsificantes) es un material superficialmente activo, esto es, que varía la tensión superficial de un fluido en el que está disuelto. El tensoactivo es un importante componente del sistema de polimerización en emulsión, con gran impacto en el desarrollo de la reacción, en la apariencia física y en las propiedades finales del producto.

Iniciadores, en química, los iniciadores de radicales son compuestos inestables en agua que se descomponen formando radicales libres. Los iniciadores de radicales se utilizan en procesos industriales tales como la síntesis de polímeros. En las polimerizaciones aumentan sensiblemente la velocidad de reacción (no son catalizadores, ya que éste permanece inalterable durante una reacción) y transfieren la reactividad a las partículas de monómero iniciando una reacción en cadena.

2.4. NANOTECNOLOGÍA

La nanotecnología es reconocida como una de las alternativas más prominentes en el desarrollo de nuevas tecnologías para el siglo XXI. En la industria de

materiales, el desarrollo de nanocompuestos poliméricos es una actividad multidisciplinaria en rápida expansión.

La investigación en nanocompuestos poliméricos ha experimentado un crecimiento explosivo en los últimos años. La perspectiva de una tecnología sobre nuevos materiales que puedan funcionar como una alternativa de bajo costo para los compuestos de alto rendimiento ha probado ser irresistible para la industria y los investigadores en todo el mundo.

Existen a la fecha aplicaciones de estos nuevos materiales en la industria automotriz y aeronáutica (por ejemplo, tanques de combustible, paneles interiores y exteriores, defensas de automóviles, etc.), la industria electrónica y eléctrica (por ejemplo, nanocircuitos impresos y componentes electrónicos), la industria de empaquetamiento (por ejemplo, bolsas para preservar alimentos y medicinas), la industria de la construcción (por ejemplo, paneles prefabricados, tejas, tubería eléctrica y de plomería), y la industria farmacéutica (por ejemplo, la aplicación selectiva y dosificada de medicamentos).

La esencia de la nanotecnología es la habilidad de trabajar a un nivel molecular para crear estructuras macroscópicas con una estructura molecular fundamentalmente nueva. Los materiales con características en la escala de nanómetros a menudo tienen propiedades diferentes de las de sus contrapartes macroscópicas. Los materiales más importantes a nivel nanoescalar son los materiales nanocompuestos o nanohíbridos, en los cuales los materiales constituyentes están mezclados a una escala nanométrica^[27].

2.5. RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS

Las aplicaciones de la nanotecnología en los recubrimientos han mostrado un crecimiento notable en los últimos años. Este es el resultado de dos factores principales: 1) una mayor disponibilidad de materiales en escala nanométrica, tales como diversos tipos de nanopartículas, y 2) los avances en los procesos que pueden controlar la estructura de recubrimiento en la nanoescala. Otra razón

importante para este crecimiento es el potencial de la nanotecnología para hacer frente a muchos desafíos de desempeño presentados por la amplia gama de productos y estructuras de los cuales los recubrimientos son una parte integral. Las aplicaciones de los recubrimientos incluyen pinturas interiores y exteriores de casas, muebles, vidrios recubrimientos de fachadas de edificios y todo tipo de vehículos de transporte y estructuras (automóviles, aviones, puentes, marcas viales, embarcaciones, naves espaciales, etc), y una amplia variedad de los recubrimientos de mantenimiento industrial y no industrial. En una escala mucho menor, los revestimientos se utilizan en numerosos productos electrónicos y productos biomédicos. Los revestimientos desempeñan uno o más de los tres roles principales en estas aplicaciones: 1) mejorar el atractivo estético del producto, 2) proteger el sustrato de una amplia gama de abusos (por ejemplo, los daños debidos al rayado o impacto, la corrosión y exposición prolongada a la intemperie), y 3) proporcionar una funcionalidad especializada para el producto (por ejemplo, conductividad, aislamiento, repelencia al agua, y reflexión del calor). Es en estos dos últimos papeles es donde la nanotecnología ha abierto posibilidades muy interesantes para mejorar los atributos de rendimiento de los revestimientos y los productos asociados. Es generalmente aceptado que un material que tiene al menos una de sus dimensiones dentro de longitud inferior a 100 nm, entra dentro de la nanotecnología^[28].

La Figura 2.4 ilustra esquemáticamente la disposición ideal de moléculas en un material bidimensional, representado por círculos pequeños. El radio de los círculos grandes representa la distancia efectiva de las fuerzas intermoleculares, con respecto a las moléculas A, B, C y D en la Figura 2.4 (a) y la molécula E en la Figura 2.4 (b). Las moléculas A y B [Figura 2.4 (a)] están en el interior del material, y como resultado tienen moléculas que les rodea suficientemente para equilibrar las fuerzas intermoleculares que actúan sobre ellos en varias direcciones. Sin embargo, los círculos alrededor de las moléculas C y D no están llenos de moléculas, y como resultado, las fuerzas intermoleculares se desequilibran. Estas moléculas constituyen un estado diferente de la materia y se considera moléculas

superficiales. En un material de grandes dimensiones, el número de moléculas superficiales sería insignificante en comparación con la mayoría de las moléculas. En consecuencia, su influencia sobre el comportamiento del material en general es insignificante. Sin embargo, como el tamaño disminuye al mismo orden de magnitud de las distancias fuerza intermolecular (es decir nano-escala), el contenido molecular de la superficie se incrementa dramáticamente. Como se muestra en la Figura 2.4 (b), si el tamaño es lo suficientemente pequeño, todas las moléculas estarían bajo fuerzas intermoleculares desequilibradas. En consecuencia, sus propiedades no son escalables en comparación con sus propiedades generales, y que podrían mostrar comportamientos muy particulares y diferentes. Además, el mismo análisis se puede extender a una interfaz entre dos materiales. Las moléculas de un material cerca de la interfaz con otro material tendrían moléculas del otro material en su esfera de fuerzas intermoleculares. Esto hará que las moléculas interfaciales estén en un estado diferente del resto de las moléculas de uno u otro material. El contenido de material interfacial se mejora considerablemente en un nanocompuesto, en comparación con un compuesto macroscópico ^[28].

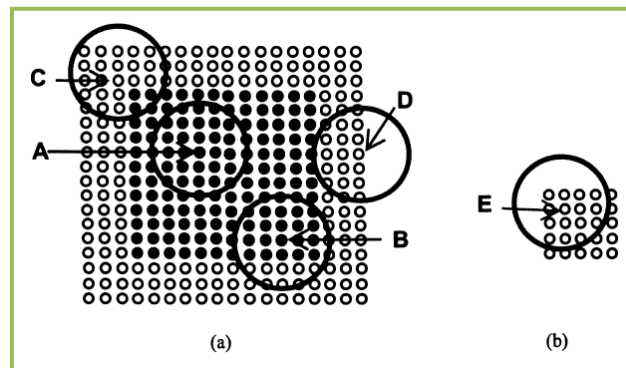


Figura 2.4. Representación esquemática de las interacciones intermoleculares entre moléculas de material en escala, (a) macroscópica y (b) nanométrica.

La claridad óptica es una propiedad esencial de un gran número de clases de recubrimientos tales como capas claras de automóviles, las capas de desgaste del suelo, y revestimientos de lentes ópticos. A menos que el índice de refracción pueda ser igualado al de la resina de recubrimiento, la adición de partículas

inorgánicas causa dispersión de luz que conduce a la reducción o eliminación de la claridad de la película. Puesto que las nanopartículas son mucho más pequeñas en tamaño en comparación con el rango de longitud de onda de luz visible (400 - 800 nm), que dispersan la luz muy poco [28].

2.5.1. Efectos interfaciales sobre la transición vítrea en recubrimientos nanoestructurados

La temperatura de transición vítrea (T_g) es uno de los parámetros más importantes que rigen el comportamiento de los polímeros. La capacidad de un polímero para lograr la suficiente movilidad molecular para la transición desde un estado vítreo a un comportamiento de goma puede ser afectada significativamente por una segunda fase adyacente. Varios estudios teóricos y experimentales han demostrado que la T_g de un polímero dado en forma de película ultrafina puede ser muy diferente de su T_g en la forma de sólido. La influencia de la química del sustrato sobre la T_g y otro tipo de propiedades de películas poliméricas ultrafinas empleadas en microelectrónica ha sido reportada.

En un compuesto orgánico / inorgánico, la T_g del polímero podría cambiar debido a los efectos estéricos y entálpicos que alteran la movilidad en un segmento de la molécula de polímero en la interfaz de polímero/relleno. Los estudios sobre alúmina/PMMA, poliuretano/sílica, poliuretano/organoarcilla, poliuretano/montmorillonita, y polietileno/sílica han demostrado que la T_g del polímero puede aumentar, disminuir o no mostrar cambios dependiendo de la naturaleza de las interacciones interfaciales entre el polímero y la fase inorgánica [28].

2.5.2. Recubrimientos con compuestos basados en nanopartículas

La incorporación de nanopartículas preformadas en las formulaciones de recubrimientos orgánicos es uno de los métodos más sencillos para la preparación de revestimientos nanocompuestos. El incremento en la disponibilidad de nanopartículas de óxidos inorgánicos es blanco de diversas mejoras en las propiedades de los recubrimientos orgánicos, esto ha ayudado enormemente a las

empresas productoras de revestimientos para introducir productos de nanotecnología. Como resultado, la mayoría de los productos exitosos en el mercado están basados en nanopartículas predispersadas en diversos disolventes, y en algunos casos, en la misma resina del revestimiento. Una lista de las propiedades que se pueden mejorar y los tipos de nanopartículas adecuadas para mejorar una propiedad específica se muestra en la Tabla 2.2 ^[28].

Tabla 2.2. Nanopartículas candidatas para mejorar las propiedades de los recubrimientos ^[28].

Propiedad del recubrimiento	Nanomaterial
Antimicrobial	CuO; TiO ₂ ; ZnO
Barrera de gas	Nanoarcillas
Corrosión	Nanoarcillas, boehmita
Conductividad eléctrica, disipación de carga estática	ITO, ATO, SnO ₂
Retardante a la flama	Nanoarcillas
IR absorción/reflexión	ITO, ATO, TiO ₂ , In ₂ O ₃
Magnetismo	Fe ₂ O ₃
Mecánica, resistencia al rayado	Al ₂ O ₃ ; SiO ₂ ;ZrO ₂
Fotocatálisis, auto-limpieza	TiO ₂ ; ZnO
Estabilidad UV	TiO ₂ ; ZnO; BaSO ₄ ; CeO ₂

Como se mencionó anteriormente, la predispersión de nanopartículas inorgánicas en la resinas del recubrimiento es de fundamental importancia para que la dispersión, a nano-escala sea más manejable para los fabricantes de recubrimientos. Este método funciona bien para revestimientos basados en disolventes. En estos recubrimientos, cuando los disolventes se eliminan durante la etapa de secado, la resina puede formar una película con nanopartículas bien dispersas. La fabricación de resinas predispersadas para pinturas de latex base agua es un desafío más difícil. En las pinturas de látex, las partículas de resina necesitan unirse correctamente durante la etapa de secado. La incorporación de otra fase dispersa (nanopartículas) puede interferir con la coalescencia de las partículas de látex del polímero ^[28].

2.5.3. Desempeño del recubrimiento nanocompuesto

2.5.3.1. Recubrimientos nanocompuestos claros, Resistencia al rayado

Hasta los recientes avances que llevaron a la disponibilidad de una amplia gama de nanopartículas inorgánicas, sílice ha sido el material de elección para reforzar los recubrimientos transparentes para aplicaciones tales como acabados automotrices, capas de suelo desgastado, lentes acrílicos y hojas de policarbonato resistente al rayado para varias aplicaciones. Sílica coloidal ha estado disponible durante décadas en un rango de tamaños de partícula desde aproximadamente 2 a 100 nm, en medios acuosos y no acuosos. El índice de refracción (RI) de sílica que es 1,46 se aproxima al índice de refracción de los aglutinantes orgánicos comunes en los recubrimientos, y por lo tanto, los altos niveles de carga de sílica se pueden lograr sin causar problemas de turbulencia en los recubrimientos. Ha sido reportado su uso para la preparación de recubrimientos curados UV con la mejora en la resistencia a la abrasión, al rayado y resistencia química mientras se mantiene un alto brillo y claridad de la película. El uso de óxidos inorgánicos de altos índices de refracción tales como alúmina, óxido de zinc y dióxido de titanio (RI = 1,76, 2,00, 2,50-2,70, respectivamente) en recubrimientos transparentes ha crecido en los últimos años con los avances de los procesos de fabricación de nanopartículas. Como la diferencia entre el índice de refracción del material inorgánico y la resina matriz se incrementa, el tamaño de partícula debe ser reducida para evitar la dispersión de la luz que lleva a la turbidez en el revestimiento transparente^[28].

2.5.3.2. Recubrimientos anticorrosión y de barrera

El papel de los nanocompuestos en las películas de barrera para aplicaciones de envasado ha sido revisado junto con una lista completa de los otros enfoques. Productos en el mercado hoy en día incluyen películas compuestas de poliamidas, PET y PP que contienen nano-arcillas. Recubrimientos de 1 a 2 micras de espesor de este nanocompuesto se afirma que es tan eficaz como una capa de 12 μm de espesor del copolímero vinilo de etileno vinil alcohol (EVOH) como una barrera de

oxígeno para el PET. Se ha reportado el uso superficies modificadas con nanopartículas de boehmita para conseguir un pH activado contra la corrosión^[28].

2.5.3.3. Recubrimientos nanocompuestos para el control de radiación UV, IR, y otras radiaciones

Los recubrimientos juegan un papel crítico en el control de los efectos de la radiación electromagnética (ultravioleta, visible, IR) en muchas superficies. La gama de frecuencias electromagnéticas específicas de interés es un factor que determina la selección de ingredientes para la formulación de revestimiento. Varios pigmentos orgánicos e inorgánicos se seleccionan para este propósito. TiO_2 (IR = 2.5 a 2.7) es el pigmento blanco más eficaz, su poder de cobertura es mayor alrededor de 250 nm de tamaño de partícula.

La exposición prolongada a la radiación UV provoca la degradación de las películas del recubrimiento, y son necesarios aditivos especiales para minimizar el daño del recubrimiento. En el caso de recubrimientos transparentes, son necesarios estabilizadores UV que no comprometan la claridad de la película. En los últimos años, óxidos de tamaño nanométrico tales como TiO_2 , ZnO , y CeO_2 han demostrado ser buenos absorbentes de radiación UV que pueden proporcionar protección duradera para diversos sustratos. Fue investigado el comportamiento de TiO_2 nanométrico como un absorbente de radiación UV en dos revestimientos, un acrílico base de agua y acrílico base isocianato.

El control de los efectos de las ondas IR es otra característica altamente deseable de los recubrimientos en un gran número de aplicaciones (por ejemplo, aislamiento térmico de cristales de ventanas y camuflar equipos militares o vehículos de detección de infrarrojos). Recientemente, ha habido intentos de desarrollar recubrimientos líquidos para estas aplicaciones mediante el uso de nanopartículas. Se utilizan para este propósito nanopartículas de óxido de indio-estaño, In_2O_3 , y óxido de antimonio estaño^[28].

2.5.3.4. Recubrimientos Fotocatalíticos, de Auto-limpieza y Súper hidrofóbicos

La actividad fotoquímica de TiO_2 y otros pigmentos blancos tales como ZnO juega un papel importante en las aplicaciones de estos pigmentos en los recubrimientos. Una superficie de TiO_2 puro puede catalizar la degradación de compuestos orgánicos en presencia de radiación UV y el oxígeno o la humedad. Tras la exposición a los rayos UV y la humedad, la capa superior de estas pinturas se degradan y se convierten en "polvo". Durante una lluvia esta capa podría lavarse quitando cualquier suciedad, manteniendo así una apariencia limpia. Dado que la degradación fotocatalítica es indeseable, en otros recubrimientos más típicos, se suministran grados ocultos de TiO_2 en una capa delgada de sílice, alúmina o algún tratamiento superficial. Hay un gran interés en la utilización de la actividad fotocatalítica de TiO_2 para crear superficies germicidas y auto-limpieza. Se ha reportado el uso de ZnO como un agente antibacteriano y como un estabilizador de la luz. Otra utilidad de la actividad fotocatalítica de dióxido de titanio se encuentra en la preparación de superficies anti-empañamiento^[28].

2.5.3.5. Recubrimientos Conductivos

El control de la conductividad eléctrica y magnética de los recubrimientos es importante en gran número de aplicaciones, incluyendo pantallas, celdas solares, dispositivos optoelectrónicos y sensores de gas. Un enfoque común utilizado para crear tales recubrimientos es depositar un material tal como óxido de indio-estaño (ITO) utilizando PVD, CVD, o técnicas de sol-gel^[28].

2.5.3.6. Otras Nanopartículas

Cabe señalar que existen otros materiales tales como nanopartículas de BaSO_4 , CaCO_3 , talco, poliedros oligoméricos silsesquioxanos (POSS) que también son utilizados en los recubrimientos. Materiales de carbono en nano-escala, tales como los nano-tubos de carbono (CNT) representan otra clase importante de nanomateriales. Desde la primera síntesis de nanotubos de carbono de paredes

múltiples por lijima en 1991, estos materiales han recibido una enorme cantidad. Aunque algunas de las aplicaciones se encuentran en recubrimientos, aún queda mucho trabajo por hacer, especialmente en el área de nanotubos de pared única. Grafeno, nanoláminas de carbono de dos dimensiones, son los nuevos materiales de esta clase ^[28].

2.6. NANOBLOQUES DE POSS

Los polímeros reforzados con bloques o estructuras con tamaño nanométrico en al menos una dimensión, son referidos como nanocompuestos poliméricos. Este tipo de materiales nanoestructurados representan una alternativa radical en propiedades respecto a los compuestos poliméricos convencionales ^[29-36]. Las propiedades de los nanocompuestos poliméricos están determinadas principalmente por la interacción entre las fases y entre las interfases de los componentes. Por ser bloques o estructuras reforzantes de tamaño nanométrico su interacción con las cadenas poliméricas se establece a nivel molecular y por tanto el reforzamiento es altamente eficiente. Además, el área superficial de estos nanoreforzantes es mucho mayor que los reforzantes convencionales permitiendo una mayor interacción entre los nanoreforzantes y las cadenas poliméricas. Así, el mejoramiento de las propiedades mecánicas podría obtenerse a una concentración más baja comparada con el uso de concentraciones de reforzantes convencionales ^[42]. Por tanto se esperaría que el mecanismo de reforzamiento fuera totalmente diferente al mecanismo de los reforzantes convencionales por lo que este tema de investigación apenas se encuentra en su etapa inicial.

Muchos de los bloques o estructuras reforzantes en los nanocompuestos poliméricos son de naturaleza inorgánica. La combinación de un material orgánico como los polímeros, y un material inorgánico, como los nanoreforzantes inorgánicos lleva a la definición de nanocompuestos híbridos.

La aparición y utilización de un tipo de nanobloques reforzantes como los poliedros oligosilsesquioxano ^[37-45] comúnmente referidos como POSS (Figura 2.5) han marcado desde hace una década una ventaja enorme en versatilidad al combinarse con matrices poliméricas en comparación a nanoreforzantes como las arcillas, fibras de carbono, y nanotubos de carbono.

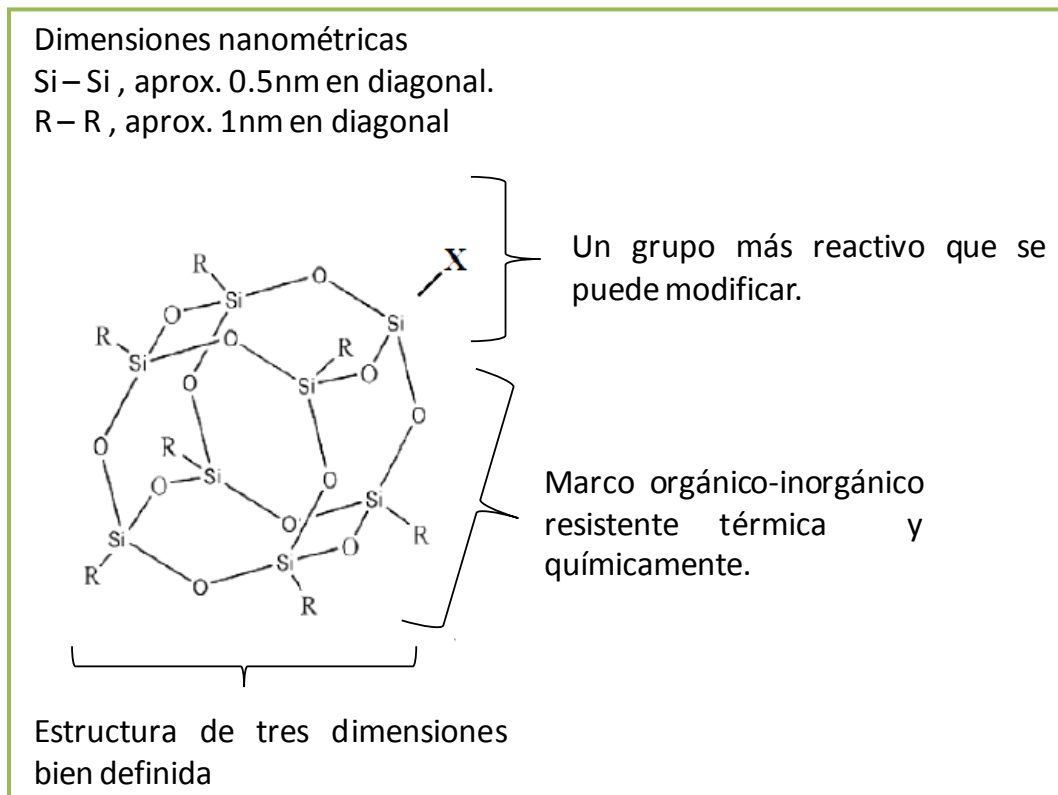


Figura 2.5. Características generales de los nanobloques de POSS ^[43].

Las ventajas de los nanobloques de POSS inician por su distribución monodispersa de tamaño, baja densidad, y además pueden ser modificados químicamente para generar inmediatamente una variedad de sustituyentes químicos (Figura 2.6) y de esta manera enlazarse químicamente a las cadenas poliméricas o estar presente en forma no reactiva ^[46-49].

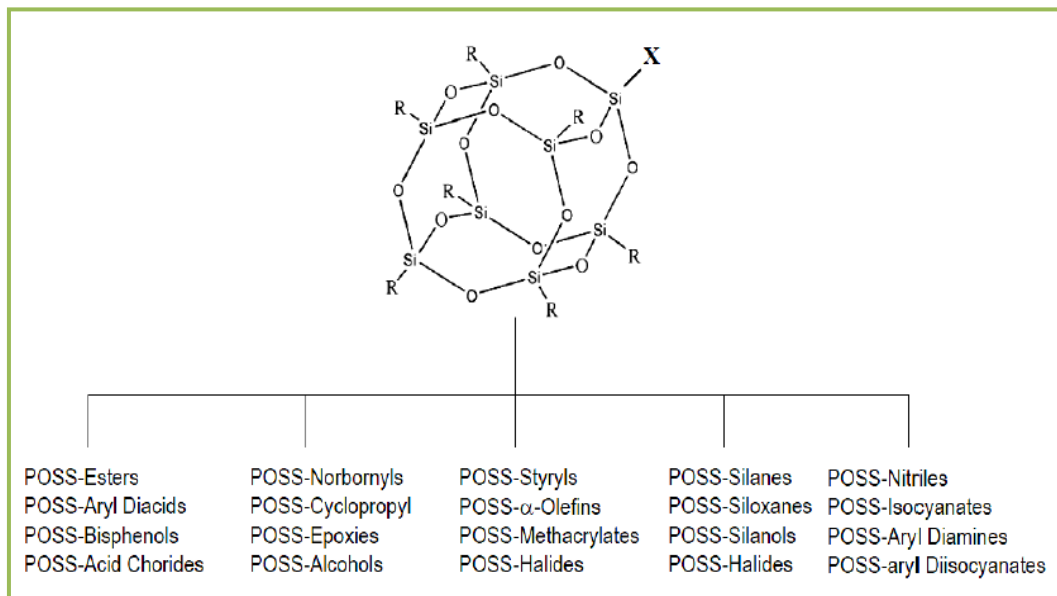


Figura 2.6. Funcionalidades que pueden ser preparadas sobre los nanobloques de POSS partiendo de precursores POSS-trisilanol ^[43].

Por su aproximada forma esférica, los nanobloques de POSS pueden reducir la viscosidad de las cadenas poliméricas actuando en forma de plastificantes. Los polímeros conteniendo nanobloques de POSS muestran mayor dureza y mayor humectabilidad sobre superficies fibrosas. Los nanobloques de POSS modifican las propiedades viscoelásticas de los polímeros obstruyendo el relajamiento de las cadenas poliméricas y cambiando así la microestructura.

La estructura molecular de una unidad individual de POSS se muestra en la figura 2.5. Un macrómero POSS típico es un grupo bien definido representado por la fórmula $P_1R_7Si_8O_{12}$ con un núcleo inorgánico de sílica (Si_8O_{12}) rodeado en sus esquinas por ocho grupos orgánicos (P_1R_7), siete de los cuales son inertes y sólo uno es reactivo. La esquina reactiva se puede variar infinitamente para dar una gama de moléculas de POSS no reactivo o reactivos. De esta manera, POSS se pueden incorporar en polímeros convencionales a través de copolimerización, injerto o mezcla ^[50]. La arquitectura molecular de los silsesquioxano se pueden clasificar en dos categorías: (a) estructuras tipo caja incompleta y (b) tipo caja completa. Los silsesquioxanos de tipo caja completa usualmente se les nombra

poliedros oligosilsequioxano y en forma abreviada como POSS. Debido a sus dimensiones nanoscópicas (1-3 nm) posiblemente sean las partículas de sílice más pequeñas que existan ^[51]. Una diversidad de sustituyentes orgánicos se puede sintetizar en cada estructura esférica de POSS. Generalmente, siete de estos grupos orgánicos son idénticos y tienen el propósito de controlar el grado de compatibilidad de POSS con la matriz polimérica, mientras que la posición restante es ocupada por un grupo reactivo para poder conectarse covalentemente a las cadenas poliméricas. De esta forma, una gran variedad de nanocompuestos POSS-polímero se han sintetizado por la versatilidad química de estos nanobloques ^[43]. Los nanobloques de POSS pueden dispersarse en la matriz polimérica como partículas aisladas o formar agregados. Diferentes autores han atribuido el mejoramiento de propiedades de las matrices poliméricas debido a la dispersión y agregación de los nanobloques de POSS, sin embargo existe poca investigación sobre las características estructurales de estos nanobloques en las matrices poliméricas.

En las investigaciones de copolímeros de POSS, los nanobloques se han incorporado como estructuras colgantes en polinorborno, poli(4-metilestireno), polimetacrilato, como parte de polímeros de siloxano, en poli-epóxidos, como núcleo de dendrímeros y en polímeros con estructura de red altamente porosos conteniendo nanobloques de POSS. A diferencia de las nanoarcillas, las nanofibras de carbono y los nanotubos de carbono que se dispersan físicamente en matrices poliméricas, la mayor investigación de los nanocompuestos poliméricos conteniendo nanobloques de POSS se ha enfocado y centrado para que POSS sea parte integral de las cadenas poliméricas por homopolimerización o copolimerización en bloque. Por otra parte, solo muy pocos estudios se han ocupado sobre la dispersión de POSS de manera física (mezcla) en matrices poliméricas, por ejemplo por mezclado en fundido u otras técnicas.

De manera general, hay tres tipos de nanocompuestos POSS/polímero:

- a) Tipo estrella: Estos se preparan utilizando nanobloques de POSS con grupos orgánicos múltiples en donde inicia la polimerización.
- b) Tipo perla: Nanobloques de POSS con dos grupos orgánicos funcionales son incorporados en las columnas de las cadenas poliméricas.
- c) Tipo colgante: Aquí las moléculas de POSS con un solo grupo funcional puede utilizarse para polimerizar.
- d) No reactivo: Nanobloques de POSS con grupos orgánicos no reactivos se dispersan físicamente en la matriz polimérica.

2.6.1 Aplicaciones de materiales basados en POSS

Como aditivos:

- Pinturas y recubrimientos resistentes al calor y a la abrasión
- Modificadores de las propiedades mecánicas
- Agentes de reticulación
- Modificadores de la viscosidad
- Modificadores térmicos
- Retardadores del fuego

Como plásticos:

- Materiales médicos
- Resinas resistentes al espacio exterior
- Embalaje / revestimientos
- Resinas y elastómeros
- Plásticos avanzados
- Resinas compuestas

- Materiales electrónicos
- Plásticos ópticos

Como pre-cerámicos

- Materiales ablativos (boquillas, aislamientos, etc.)
- Revestimientos / recubrimientos para electrónica
- Precursores de matrices vítreas o de cerámica

2.6.2. Características típicas del POSS

- 1) Resistencia al calor.
- 2) Extiende los rangos de temperatura de las resinas.
- 3) Hace que las resinas sean más fuertes, más ligeras y más duraderas.
- 4) Aumenta la resistencia a la oxidación al tiempo que reduce la conductividad térmica, la inflamabilidad y la evolución de calor.

2.7. Nanocompuestos poliméricos basados en POSS

Desde el punto de vista microscópico, el tamaño típico nanoscópico de la molécula POSS (1,5 nm) es comparable a las dimensiones de los segmentos poliméricos en la fase condensada, casi el doble del espaciado intermolecular típico ^[52]. Sin duda, la incorporación de POSS en cadenas poliméricas lineales y/o redes de polímero va a modificar las interacciones moleculares locales, topología molecular local, y la cadena de polímero resultante y la movilidad del segmento. Estas modificaciones microscópicas se manifiestan en las propiedades macroscópicas físicas y de rendimiento, tales como el módulo, la fuerza, la temperatura de transición vítrea, estabilidad térmica y estabilidad dimensional. Las capas de nanoarcilla son hojas de aluminosilicato que se extienden en dos dimensiones e interactúan con una

dimensión, que interacciona con la matriz polimérica. En este sentido tales rellenos se consideran unidimensionales. En contraste, los nanotubos simple y multi-pared, las nanofibras de carbono, y varillas rígidas moleculares se extienden en una dimensión e interactúan con la matriz polimérica en dos dimensiones del espacio circundante, y por lo tanto se consideran 2D. Por último, POSS es como otras moléculas altamente simétricas, incluyendo dendrímeros, por ser más o menos esféricas e interacciona con la matriz en las tres dimensiones del espacio que rodea^[43].

A diferencia de sílice o siliconas, cada molécula POSS está unida a ocho grupos orgánicos que rodean su caja y se une a los vértices de silicio, estos grupos varían en la composición e incluyen metilo, isobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo, anilina, entre otros. Así, las moléculas POSS incorporan un núcleo híbrido inorgánico/arquitectura de coraza orgánica que es, naturalmente, compatible con la matriz orgánica, tal como polímeros y biomateriales naturales. Además, uno o más grupos R pueden ser sustituidos por un grupo funcional a través de conversiones convencionales orgánicas^[16, 17]. Estos grupos funcionales versátiles, tales como metacrilato, acrilato, estireno, norborneno, amina, epoxi, alcohol y fenol, proporcionan la posibilidad de incorporar POSS en una cadena de polímero o de la red a través de polimerización o injerto. De esta manera, es posible una gran diversidad de arquitecturas POSS-polímero. Como se muestra en la Figura 2.7^[43], pueden ser diseñadas polimerizaciones y reacciones con POSS para localizar arquitectónicamente la fracción POSS en una cadena polimérica.

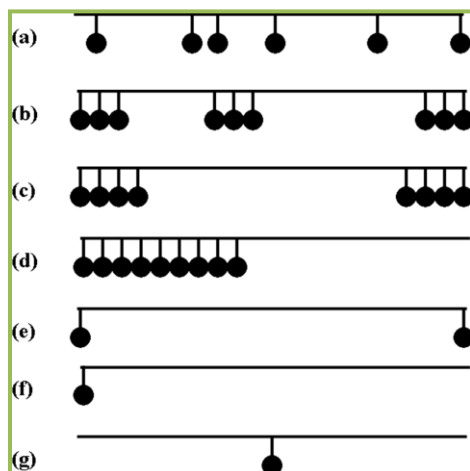


Figura 2.7. Arquitecturas moleculares de la cadena del polímero con la incorporación POSS. (a) Aleatoria; (b) bloques aleatorios; (c) tri-bloque; (d) di-bloque; (e) oligómero con grupos terminales funcionales capaces de polimerizar; (f) oligómero con un grupo funcional en un extremo capaz de polimerizar; (g) oligómero con un grupo funcional en el centro capaz de polimerizar. La línea recta y círculos sólidos representan la cadena del polímero y las moléculas POSS, respectivamente^[43].

Independientemente de los métodos de preparación, el factor clave para determinar las propiedades físicas es la dispersión y el auto-ensamblaje de POSS en la matriz polimérica. Este comportamiento depende de la interacción termodinámica entre POSS y la matriz del polímero, en particular los segmentos de polímeros constituyentes. Naturalmente, las propiedades físicas resultantes variarán con el nivel de dispersión de POSS (o agregación)^[44].

La mayoría de los estudios sobre POSS se han centrado en nanocompuestos poliméricos basados en POSS, preparados en una de dos maneras: mezcla física (monomérico) de POSS libre o copolimerización al azar. En el primer caso, POSS puede dispersarse en la matriz de polímero a un nivel mediante interacciones débiles (van derWaals) o fuertes (enlace de hidrógeno). En este último caso, POSS se puede incorporar covalentemente como un grupo colgante a lo largo de una cadena de polímero a través de homo o copolimerización. Una diferencia fundamental de estos dos enfoques es que la mezcla física puede conducir a la separación entre la fase macroscópica POSS y la matriz polimérica, mientras que esto no puede ocurrir en copolímeros POSS debido a la unión covalente. En

términos prácticos, la mezcla física es una forma más fácil de preparar nanocompuestos POSS y, naturalmente, ha sido adoptado por muchos grupos de investigación.

El POSS Polimérico tiene excelentes propiedades dieléctricas y ópticas. También se ha utilizado para los elementos de visualización líquidos, medios de grabación magnéticos, las capas aislantes, en placas de circuitos electrónicos, y recubrimientos de fibras ópticas (Baney et al. 1995) ^[54]. Pu et al. (2006) ^[55] han reportado los avances más recientes tanto en relaciones estructura-propiedades de los polímeros que contienen POSS y las aplicaciones de POSS en los semiconductores orgánicos. Por otro lado, Pan et al. (2006) ^[56] han resumido los avances recientes en materiales híbridos electroluminiscentes y en cristales líquidos híbridos basados en POSS, así como el comportamiento de auto-ensamblaje de los derivados POSS. Polímeros basados en POSS también han mostrado una promesa significativa para el uso en aplicaciones biomédicas, tales como implantes de tejido (Kannan et al 2007.) ^[57], materiales dentales (Kim et al 2007; Siang Soh et al 2006.) ^[58, 59], y materiales de suministro de fármacos (McCusker et al 2005) ^[60].

La incorporación de los derivados de POSS en los materiales poliméricos puede conducir a mejoras en las propiedades del polímero que incluyen, pero no se limitan a, aumento de la temperatura de trabajo, resistencia a la oxidación, endurecimiento superficial, y propiedades mecánicas mejoradas, así como la reducción en la evolución de calor inflamabilidad, y la viscosidad durante el procesamiento. Estas mejoras se ha demostrado que se aplican a una amplia gama de termoplásticos y unos pocos sistemas termoestables (Ellsworth y Gin 1999; Haddad et al 1999) ^[60, 61].

POSS se han incorporado en polinorboneno (Mather et al 1999; Haddad et al 2000; Zheng et al 2001) ^[25, 63, 64], poli (metil metacrilato) (Lichtenhan et al 1995; Xu et al 2007; Kopesky et al 2004, 2006a) ^[65-67], polietil tereftalato (Ciolacu et al 2007) ^[68], polietileno (Joshi et al 2006) ^[69], poli (4-metil-estireno) (Haddad y Lichtenhan

1996; Romo-Uribe et al 1998) ^[18, 20], en polímeros de siloxano (Lichtenhan et al 1993; Mantz et al 1996) ^[70, 71], en resinas epóxicas (Li et al, 2001a, b, 2002; Abad et al 2003) ^[16, 72-74], poliimididas (Feger y Franke 1996; Fu et al 2001) ^[75-76], poliolefinas (Tamaki et al. 2000) ^[77], dendrímeros (Hong et al. 1997) ^[78], y en polímeros de red altamente porosas basados en POSS (Zhang et al 1998) ^[79].

Monómeros, tales como estiril-POSS, metacrilato-POSS-, norbornilo-POSS, vinilo-POSS, epoxi-POSS, y siloxano-POSS, se han sintetizado y se han incorporado en polímeros convencionales. Por ejemplo, Romo-Uribe et al. (1998) ^[20] estudiaron el efecto de aumentar la fracción molar del monómero estiril-POSS en copolímeros styryl-POSS/4-methyl-styrene. La incorporación del monómero estiril-POSS mejoró las propiedades térmicas de poli (4-metil-estireno) y modificó sus propiedades reológicas. Sus resultados sugirieron que los monómeros POSS retardan el movimiento de la cadena de polímero. Mather et al. (1999) ^[25] preparó el copolímero poli (norbornilo-POSS). Observaron que la copolimerización mejoró la temperatura de relajación- α , T_α , en proporción a la fracción en peso del comonómero POSS-norbornilo. Sin embargo, el aumento en T_α fue también dependiente del tipo de grupo sustituyente alquilo, el grupo ciclohexilo en comparación con el grupo ciclopentilo. Además, a temperaturas inferiores a la de la relajación β , hubo un refuerzo significativo de POSS al módulo de almacenamiento. Wu et al. (2007) ^[80] investigaron una serie de copolímeros de poliestireno y estirilo basados POSS con isobutilo (iBu) en las esquinas inertes. Los estudios térmicos indicaron que iBuPOSS tiene un efecto plastificante, produciendo una disminución monotónica de la temperatura de transición vítrea con un contenido creciente de iBuPOSS. Las mediciones reológicas revelaron que el comportamiento viscoelástico lineal de los copolímeros es también profundamente influenciado por la presencia de iBuPOSS. La incorporación de iBuPOSS disminuye dramáticamente el módulo de la meseta de caucho (G_N^0), lo que sugiere un efecto fuerte de dilatación de iBuPOSS en la densidad de entrelazamiento. La energía de activación de flujo aparente incrementa monotónicamente conforme el contenido iBuPOSS aumenta, lo que indica una

menor sensibilidad de los copolímeros de POSS a cambios de temperatura. Ellos atribuyeron sus observaciones a la topología microscópica de las cadenas que componen al polímero, alteradas por comonomeros iBuPOSS que actúan como ramas compactas volumétricas.

Un sistema termoestable se estudió por Kim et al (2003) ^[81]. Se prepararon (POSS)-termoestables reforzados basado en epoxi octaglicidil POSS curados con 4,4-diaminodifenil sulfona (DDS). El análisis mecánico dinámico mostró que el aumento de la concentración DDS aumentó el módulo de almacenamiento dinámico en los estados vítreos y gomosos, simplemente a través de un aumento en la densidad de reticulación. Ellos encontraron que el mecanismo de endurecimiento principal en POSS-termoestables reforzados estudiados fue la formación de huecos en la escala nanométrica, posiblemente templado por la agregación limitada POSS.

Fu et al (2004) ^[82] injertó moléculas de POSS en un copolímero tribloque de poliestireno-butadieno-poliestireno. Su análisis mecánico dinámico mostró que POSS había impedido estéricamente el movimiento de los bloques de polibutadieno. La presencia de POSS en los segmentos blandos también resultó en un pico cónico $\tan \delta$ asociado con la transición de cristal de poliestireno y una resistencia a la tracción más alta cuando se deforma a temperaturas próximas a la T_g de poliestireno sin afectar el comportamiento de elongación de SBS a temperaturas por encima de T_g de polibutadieno.

CAPÍTULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. Métodos de análisis

3.1.1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades. En el análisis térmico, los cambios de peso configuran la base de la termogravimetría (TG). Así por ejemplo, la termogravimetría permite establecer cuándo una muestra pierde o gana peso y cuánto.

En un análisis termogravimétrico se registra, de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, ya sea en función de la temperatura, o bien en función del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo (experimento isoterma), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Existen otros tipos de análisis denominados de termogravimetría diferencial donde se registra o representa la variación de masa o derivada con respecto a la temperatura o respecto al tiempo dependiendo de que el experimento sea dinámico o isoterma respectivamente (Figura 3.1) ^[85].

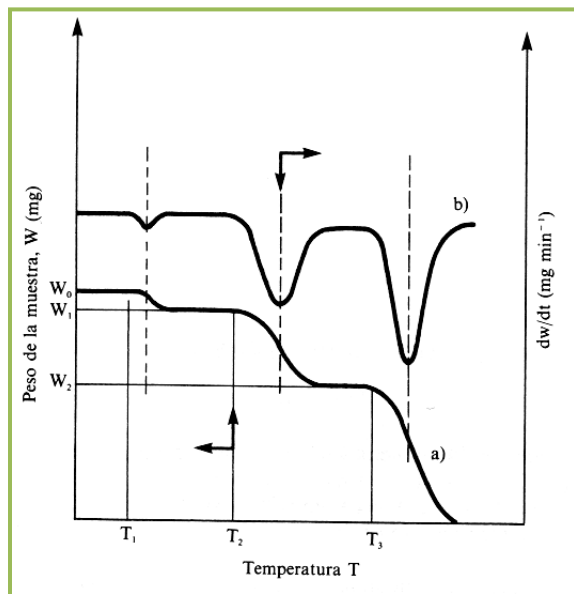


Figura 3.1. Termogramas a) convencional. b) diferencial ^[85].

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de:

- ❖ Una balanza analítica sensible, que son capaces de proporcionar información cuantitativa sobre muestras cuyas masas van desde 1 g hasta 100 g (Figura 3.2).
- ❖ Horno, El intervalo de temperaturas de la mayoría de los hornos que se usan en termogravimetría va desde la temperatura ambiente hasta 1500 °C. A menudo se pueden variar las tasas de calentamiento o enfriamiento del horno desde aproximadamente cero hasta valores tan elevados como 200 °C/min. Para evitar la transferencia de calor a la balanza es necesario aislar y refrigerar el exterior del horno. Normalmente se utiliza nitrógeno y argón para purgar el horno y prevenir la oxidación de la muestra.

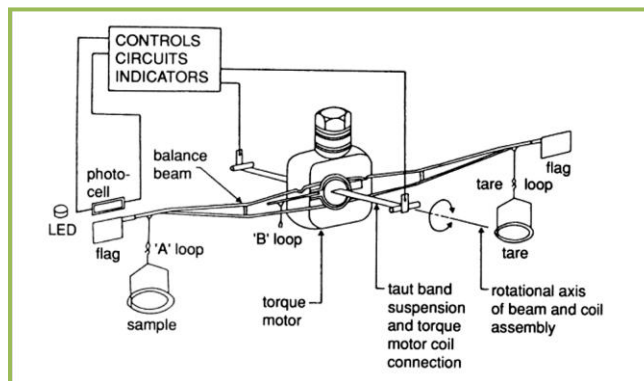


Figura 3.2. Esquema de una balanza electromagnética^[85].

En general, la preparación de una muestra para realizar análisis termogravimétrico no conlleva dificultades. La Figura 3.3 muestra un esquema sobre la manipulación de muestra para situarla en el interior del horno de la balanza termogravimétrica. Se adiciona una cantidad relativamente pequeña de muestra sobre una cápsula de platino y ésta se suspende, mediante un soporte, de un alambre en forma de gancho quedando finalmente en el interior del horno que a su vez está aislado del exterior mediante un tubo de vidrio. La propia termobalanza se utiliza para pesar la masa inicial de muestra^[85].

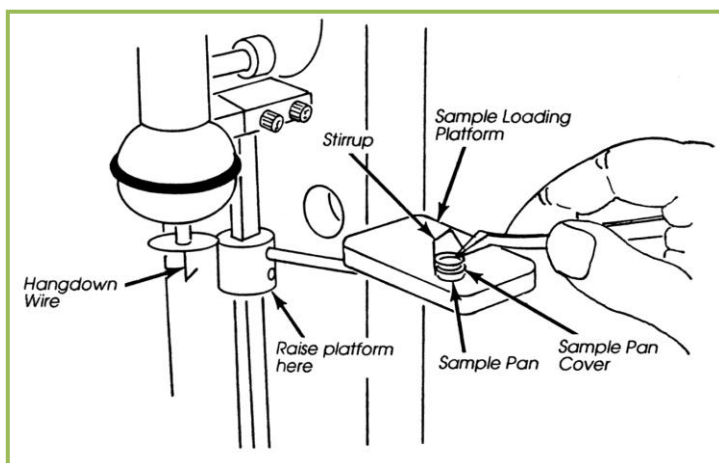


Figura 3.3. Esquema sobre la manipulación de muestra para situarla en el interior del horno de la balanza termogravimétrica^[85].

3.1.1.1. Control del instrumento y análisis de resultados

La temperatura registrada en un termograma es idealmente la temperatura real de la muestra. Esta temperatura puede, en principio, obtenerse introduciendo un pequeño termopar directamente en la muestra. Sin embargo, este procedimiento rara vez se sigue debido a las posibles descomposiciones catalíticas de las muestras, a las potenciales contaminaciones de las mismas y errores de pesada que provienen de las terminaciones del termopar. Debido a estos problemas, las temperaturas registradas se miden generalmente con un pequeño termopar localizado lo más cerca posible del contenedor de la muestra. Las temperaturas registradas dan entonces la temperatura real de la muestra ^[85].

3.1.1.2. Aplicaciones

Quizás, entre las aplicaciones más importantes de los métodos termogravimétricos se encuentre el estudio de polímeros. Los termogramas proporcionan información sobre los mecanismos de descomposición de diversas preparaciones poliméricas. Además, los modelos de descomposición son característicos de cada tipo de polímero y, en algunos casos, pueden ser utilizados con finalidades de identificación ^[85].

3.1.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (*DSC*, por sus siglas en inglés) es una técnica que se emplea para estudiar lo que ocurre cuando un polímero es calentado o enfriado. Esta técnica se basa en observar el comportamiento del flujo de calor en una muestra para un rango de temperaturas en una atmosfera específica. Se utiliza también para analizar las *transiciones térmicas* de un polímero ^[83]. Las transiciones térmicas son cambios que tienen lugar en un

polímero al calentarlo o enfriarlo y un ejemplo de ello es la temperatura de fusión de un polímero. La transición vítrea es también una transición térmica.

El dispositivo típico experimental de un calorímetro se muestra en la Figura 3.4, en esta se describe la forma en cómo se coloca la muestra y la ubicación del platillo de referencia. Cada platillo se apoya sobre la parte superior de un calefactor. Por medio del programa en la computadora se activan los calefactores controlando el calentamiento de los platillos a una tasa específica, comúnmente se utiliza una rampa de 10°C por minuto. El programa en la computadora asegura que la tasa de calentamiento sea exactamente la misma a lo largo de todo el experimento. Lo anterior se debe a que los dos platillos son diferentes, uno contiene un polímero y el otro no. La muestra polimérica implica que hay material extra en el platillo. Así, al tener material extra en el platillo hará falta más calor para lograr que la temperatura del platillo de la muestra aumente a la misma tasa que la del platillo de referencia. De modo que el calefactor situado debajo del platillo de la muestra, debe trabajar más intensamente que el calefactor que está debajo del platillo de referencia para suministrar más calor. En un experimento de calorimetría, se mide la cantidad de calor que debe suministrarse adicionalmente. Sobre el *eje x* se gráfica la temperatura y sobre el *eje y* la diferencia de producción de calor entre los dos calefactores a una cierta temperatura.

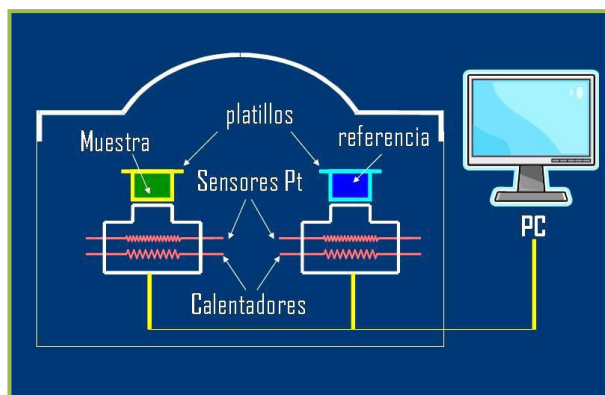


Figura 3.4. Esquema de un calorímetro diferencial de barrido [84].

3.1.2.1. Capacidad Calorífica (C_p)

Cuando inicia el calentamiento de los dos platillos, uno de ellos con la muestra del polímero, la computadora comienza a registrar la diferencia de calor producido entre los dos calefactores en función de la temperatura. Al principio, la curva se verá como se muestra en la Figura 3.5.

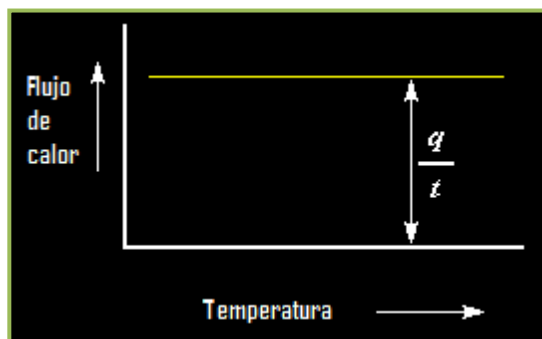


Figura 3.5. Flujo de calor con respecto a la temperatura^[84].

El flujo de calor será:

$$\frac{\text{calor}}{\text{tiempo}} = \frac{q}{t} = \text{flujo de calor} \quad \text{Ec. (3.1)}$$

Esta relación expresado en unidades de calor q , suministrado por unidad de tiempo, t . La tasa de calentamiento es el incremento de temperatura T , por unidad de tiempo, t . Si ahora se divide el flujo de calor q/t por la tasa de calentamiento T/t , se tendrá el calor suministrado dividido por el incremento de temperatura:

$$\frac{q/t}{\Delta T/t} = \frac{q}{\Delta T} = C_p \quad \text{Ec. (3.2)}$$

Cuando se agrega una cierta cantidad de calor a un objeto, su temperatura se incrementará en una cierta cantidad y a la cantidad de calor necesaria para producir ese determinado incremento se le llama *capacidad calorífica*, o C_p . Se obtiene la capacidad calorífica dividiendo el calor suministrado por el incremento

resultante de temperatura. Es decir, se puede deducir la capacidad calorífica a partir de la gráfica de calorimetría.

3.1.2.2. Temperatura de Transición Vítrea (T_g)

Mediante calorimetría diferencial de barrido se puede averiguar más que la capacidad calorífica de un polímero. Cuando se calienta el polímero, luego de una cierta temperatura, la curva puede dar un salto brusco, como se muestra en la Figura 3.6. Esto se atribuye a que hay un mayor flujo de calor. También significa que se ha obtenido un incremento en la capacidad calorífica del polímero. Esto sucede porque el polímero ha experimentado la transición vítrea.

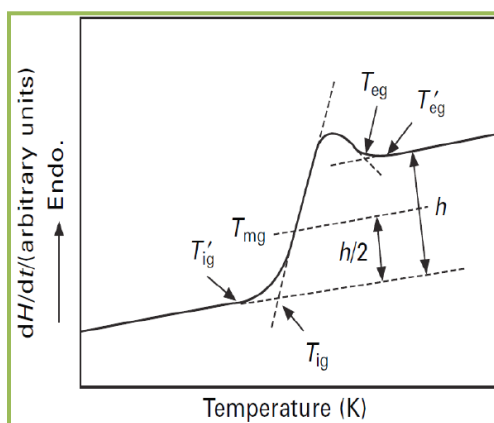


Figura 3.6. Después de calentar un tiempo la muestra se produce una transición vítrea T_g ^[84].

Los polímeros poseen una mayor capacidad calorífica por encima de la temperatura de transición vítrea que por debajo de esta. Se puede apreciar que el cambio no ocurre repentinamente, sino que tiene lugar a través de un rango de temperatura. Esto hace que resulte un poco arbitrario asignar una temperatura de transición T_g , pero generalmente se toma como T_g el punto medio de la región inclinada, tal como lo marca T_{mg} en la Figura 3.6.

3.1.2.3. *Temperatura de Cristalización (T_c)*

Por encima de la transición vítrea, los polímeros poseen una gran movilidad. Existen modos de vibración y torsión (crank-shaft, término usado en inglés) y no permanecen en una misma conformación molecular durante mucho tiempo. Cuando se enfría un polímero a una temperatura determinada ha ganado suficiente energía como para adoptar una disposición sumamente ordenada, esto resulta en la formación de cristales. Cuando los polímeros se disponen en esos ordenamientos cristalinos, liberan calor y cuando este calor se pierde, el pequeño calefactor no tiene que suministrar más calor para hacer que la temperatura del platillo aumente. Esta caída en el flujo de calor se observa como una depresión en la curva flujo de calor versus temperatura tal como lo exhibe la Figura 3.7.

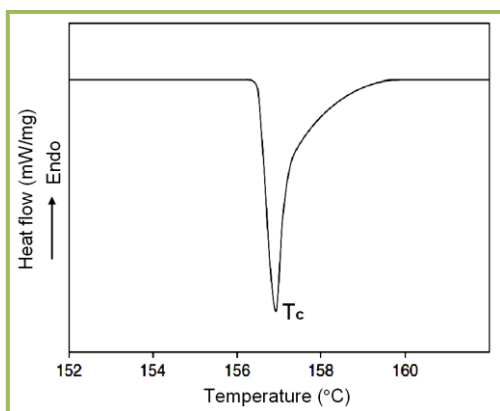


Figura 3.7. Temperatura de cristalización de un polímero T_c [84].

La temperatura en el punto más bajo de la misma, se considera generalmente como la temperatura de cristalización del polímero, T_c . También se puede medir el área bajo la curva, lo cual proporciona la energía latente de cristalización del polímero. Si se analizará un polímero 100 % amorfo, no se observaría ninguna depresión, ya que estos materiales no contienen estructura cristalina. Además, dado que el polímero entrega calor cuando cristaliza, se dice que la cristalización es una *transición exotérmica*. Pero, lo que es más importante de esta depresión es que nos dice que el polímero es capaz de cristalizar.

3.1.2.4. Temperatura de Fusión (T_m)

El calor puede permitir que se formen cristales en un polímero, pero si se suministra en exceso, puede causar su destrucción. Cuando se calienta un polímero más allá de su T_c , se alcanza otra transición térmica que se denomina temperatura de fusión. Cuando se alcanza la temperatura de fusión del polímero T_m , los cristales poliméricos comienzan a separarse. Las cadenas poliméricas abandonan sus arreglos ordenados y comienzan a moverse libremente. Cuando los cristales poliméricos funden, deben absorber calor para poder hacerlo. La fusión es una transición de primer orden.

Esto quiere decir que cuando se alcanza la temperatura de fusión, la temperatura del polímero no se incrementará hasta que hayan fundido todos los cristales. Es decir, el pequeño calefactor que está debajo del platillo de la muestra deberá suministrar una gran cantidad de calor al polímero para fundir los cristales y para que la temperatura siga aumentando a la misma tasa que lo hace la del platillo de referencia. Este calor extra durante la fusión aparece como un pico ancho en la curva del calorímetro, similar al de la Figura 3.8. Se puede medir el *calor latente de fusión* midiendo el área de este pico. La temperatura en la parte superior del pico se considera como la temperatura de fusión del polímero, T_m . Puesto que ha habido un suministro de energía para que el polímero funda, se dice que la fusión es una *transición endotérmica*.

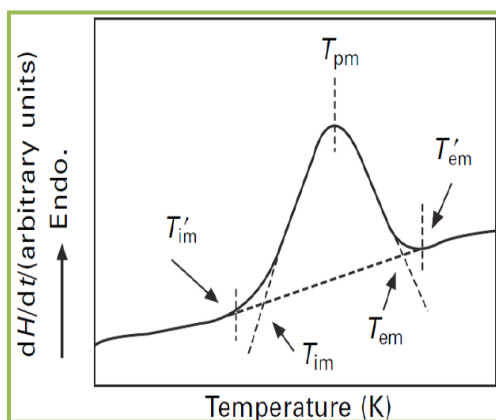


Figura 3.8. Temperatura de fusión de un polímero ^[84].

Estos eventos térmicos se resumen en el caso de un polímero semi-cristalino como el tereftalato de polietileno (PET), Figura 3.9. De hecho, no todos estos eventos térmicos estarán presentes en cada gráfica de calorimetría. La depresión que forma la cristalización y la fusión sólo aparecerá en los polímeros capaces de formar cristales. Los polímeros completamente amorfos, no exhibirán ni cristalización ni fusión. Pero los polímeros que contengan dominios tanto cristalinos como amorfos (semicristalinos), mostrarán todas las características que vemos en la Figura 3.9. Si se observa atentamente la curva de calorimetría del PET, se puede apreciar una gran diferencia entre la transición vítrea y las otras dos transiciones térmicas, cristalización y fusión. En el caso de la transición vítrea, no hay ninguna depresión, así como ningún pico. Esto es porque durante la transición vítrea, no hay calor latente entregado o absorbido. Pero la fusión y la cristalización sí involucran entrega o absorción de calor. Lo único que se observa en la temperatura de transición vítrea es un cambio en la capacidad calorífica del polímero. Puesto que hay un cambio de capacidad calorífica, pero no hay calor latente involucrado en la transición vítrea, se dice que ésta es una *transición de segundo orden*. Las transiciones como la fusión y la cristalización, que sí tienen calores latentes, son denominadas *transiciones de primer orden*.

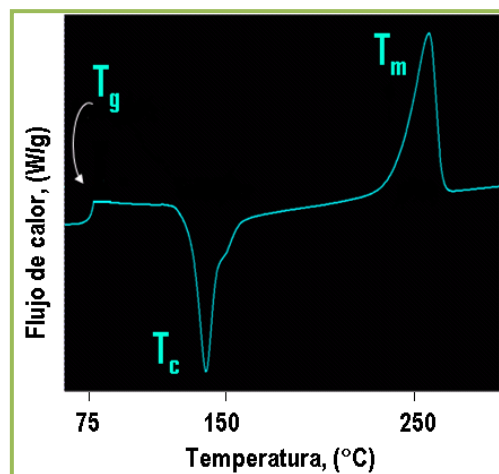


Figura 3.9. Termograma de tereftalato de polietileno (PET) enfriado rápidamente y calentado a 20° C/ min bajo atmósfera de nitrógeno seco ^[84].

3.1.3. Reología (Oscilación)

3.1.3.1. Viscoelasticidad

La teoría clásica de la elasticidad considera las propiedades mecánicas de los sólidos elásticos de acuerdo con la ley de Hooke, es decir, la deformación conseguida es directamente proporcional al esfuerzo aplicado (Figura 3.10a). Por otra parte, la teoría hidrodinámica trata las propiedades de los líquidos viscosos para los que, de acuerdo con la ley de Newton, el esfuerzo aplicado es directamente proporcional a la tasa de deformación (Figura 3.10b), pero independiente de la deformación misma^[137].

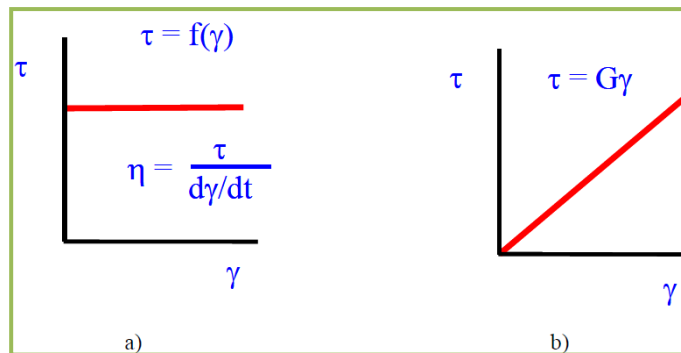


Figura 3.10. Representación de las leyes de a) Newton y b) Hooke.

Estas dos categorías son idealizaciones, aunque el comportamiento de muchos sólidos se aproxima a la ley de Hooke (comportamiento elástico) en infinitesimales deformaciones y el de muchos líquidos se aproxima a la ley de Newton (comportamiento viscoso) para tasas de deformación bajas.

De esta forma si se aplica un esfuerzo sobre un sólido elástico éste se deforma (Figura 3.11a) hasta que la fuerza cesa y la deformación vuelve a su valor inicial. Por otra parte, si un esfuerzo es aplicado sobre un fluido viscoso (Figura 3.11b) éste se deforma, pero no recupera nada de lo que se deforma. Un comportamiento intermedio es el comportamiento viscoelástico (Figura 3.11c), en el que el cuerpo sobre el que se aplica el esfuerzo recupera parte de la deformación aplicada^[137].

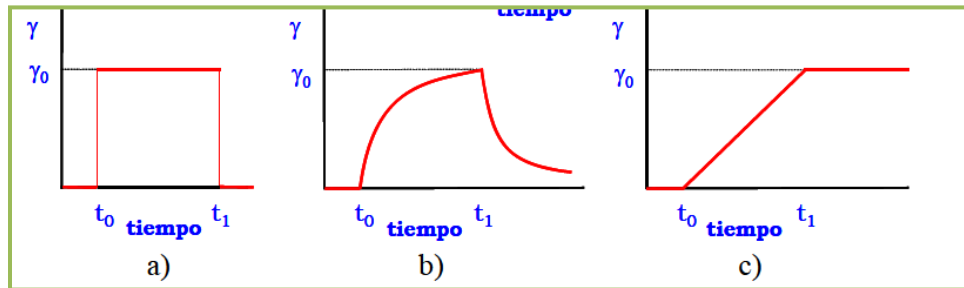


Figura 3.11. Comportamiento a) elástico b) viscoso y c) viscoelástico.

Los experimentos más comunes empleados, basados en la viscoelasticidad lineal para la caracterización de materiales son los siguientes:

- Relajación de esfuerzos.
- Ensayo de fluencia.
- Recuperación elástica.
- Experimentos dinámicos u oscilatorios.

3.1.3.2. Experimentos dinámicos u oscilatorios.

Las medidas mecánicas dinámicas u oscilatorias están cobrando un interés creciente debido a que permiten caracterizar las propiedades viscosas y elásticas del material. En este tipo de experimentos la deformación aplicada varía sinusoidalmente (Figuras 3.12 y 3.13) con el tiempo de acuerdo con la expresión:

$$\gamma = \gamma^0 \sin \omega t \quad \text{Ec. (3.3)}$$

Mientras que el esfuerzo varía con la misma frecuencia ω , pero presentando un desfase δ con respecto a la deformación (Figura 3.13):

$$\sigma = \sigma^0 \sin(\omega t + \delta) \quad \text{Ec. (3.4)}$$

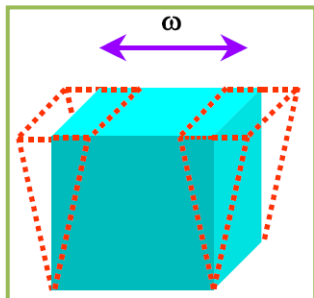


Figura 3.12. Deformación oscilatoria aplicada a un cuerpo.

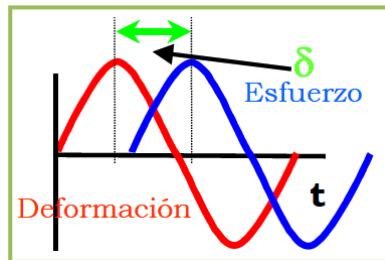


Figura 3.13. Material Viscoelástico: esfuerzo, deformación y desfase δ entre ambos.

El módulo elástico (G') está asociado con la energía almacenada en el material mientras que el módulo viscoso (G''), éste es asociado con la energía disipada por el material, y δ representa el desfase existente entre el esfuerzo y la deformación, siendo un parámetro indicativo de la relación entre la energía disipada y la almacenada por el material y de la viscoelasticidad del mismo ^[137]:

- Si es un material elástico el esfuerzo y la deformación están en fase y $\delta \approx 0^\circ$.
- Si el material es viscoso entonces el esfuerzo y la deformación están en desfase y $\delta \approx 90^\circ$.
- Si es un material viscoelástico δ tendrá valores entre 0 y 90° .

De lo anterior se desprende otro término G^* , que recibe el nombre de módulo complejo o dinámico, el cual es el módulo del vector obtenido como suma de las contribuciones de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') (Figura 3.14).

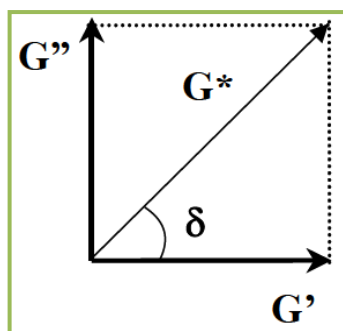


Figura 3.14. Representación del módulo complejo como combinación de dos vectores, que son los módulos elástico y viscoso.

Este tipo de experimentos es quizá el más empleado por poder ser aplicados en una amplia gama de campos, dependiendo de la modalidad de ensayo utilizado.

3.1.3.3. Barridos de Frecuencia

Los barridos de frecuencia (temperatura constante) son normalmente empleados para la caracterización de materiales. Teniendo en cuenta el principio de equivalencia entre tiempo ↔ frecuencia ↔ temperatura, es inmediato suponer que la forma de las curvas obtenidas para cualquier módulo o para la tangente de pérdidas haciendo un barrido de frecuencias o un barrido de temperaturas será muy semejante. A modo de ejemplo en la Figura 3.15 se muestra el comportamiento típico de un polímero.

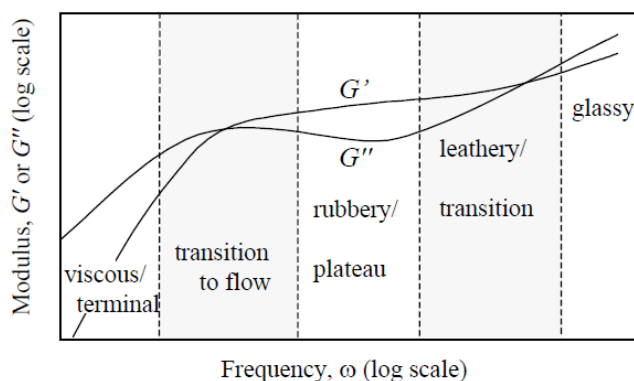


Figura 3.15. Comportamiento típico de un polímero al realizar un barrido de frecuencias^[137].

Como se observa en la Figura 3.15 a muy altas frecuencias (equivalentes a bajas temperaturas) el módulo elástico es mayor que el viscoso: el polímero se comporta como un típico polímero cristalino. Como consecuencia de una reducción en la frecuencia (equivalente a un aumento en la temperatura) se produce una mayor movilidad en las cadenas poliméricas y tiene lugar una transición hasta alcanzar un estado de comportamiento "gomoso", en el que el módulo elástico sigue siendo mayor que el viscoso; a presencia de esta meseta o "plateau" es más patente en

polímeros de alto peso molecular, y según algunos autores está relacionada con el enmarañamiento o entrelazamientos entre cadenas poliméricas.

A menores frecuencias (o mayores temperaturas) comienza el flujo del material y el módulo elástico disminuye hacia valores más próximos al viscoso. Entre la región cristalina y la zona gomosa hay una zona de transición en la que se observa una inversión en los valores de los módulos elástico y viscoso al mismo tiempo que se alcanza un máximo en el módulo viscoso, como consecuencia de la aportación de la energía necesaria para producir un aumento en la movilidad de las cadenas del polímero.

Sin embargo la determinación del barrido de frecuencias en un intervalo tan amplio como el mostrado en la Figura 3.215, o los que normalmente se encuentran en la bibliografía puede no ser posible, entre otras cosas por limitaciones instrumentales. De esta forma, teniendo en cuenta el principio de equivalencia tiempo \leftrightarrow frecuencia \leftrightarrow temperatura se suelen determinar los barridos de frecuencia a distintas temperaturas, y se intentan superponer todas las curvas obtenidas multiplicando la frecuencia por un factor a_T y corrigiendo cada uno de los módulos con el factor conveniente hasta que alcancen a una de ellas, que se ha elegido como temperatura de referencia. La curva obtenida finalmente se suele emplear para la caracterización de la sustancia ensayada, y se suele denominar curva maestra.

3.1.3.4. Principio de superposición temperatura-tiempo.

Antes de entrar en detalle al principio de superposición temperatura - tiempo es conveniente revisar qué se entiende por tiempo de relajación; el tiempo de relajación viene a ser el tiempo que necesita una determinada sustancia para reorganizar su estructura (los ángulos de enlace, puentes de Hidrógeno,...) y alcanzar un nuevo estado de equilibrio, tras haber sido perturbado su estado inicial por un esfuerzo externo; así por ejemplo, el agua, tiene un tiempo de relajación

próximo a 10-13 s, mientras que los polímeros, en los que la complejidad de las moléculas en interacciones entre las mismas son mucho más complejas, necesitan tiempos muchos mayores. Así, un aumento en la temperatura reduce los tiempos de relajación, ya que las moléculas poseen una mayor movilidad y necesitan menos tiempo para readaptarse; por tanto, cualquier sustancia podría alcanzar el mismo estado de relajación empleando bajos tiempos a altas temperaturas o altos tiempos a bajas temperaturas. De esto se desprende la equivalencia: "altos tiempos ↔ altas temperaturas", que supone la consideración del principio de superposición tiempo-temperatura.

El enunciado más básico del principio de superposición establece que un cambio en la temperatura produce la misma modificación en toda la distribución de tiempos de relajación, de forma que todos los tiempos correspondientes a una distribución obtenida a una temperatura (T_1) se relacionan con los tiempos correspondientes a los de otra distribución obtenida a otra temperatura (T_0) mediante la ecuación ^[108]:

$$a_T = \frac{T_0}{T_1} \quad \text{Ec. (3.5)}$$

Donde a_T es una constante que representa el desfase entre ambas distribuciones (Figura 3.16); que será menor que la unidad si $T_1 < T_0$.

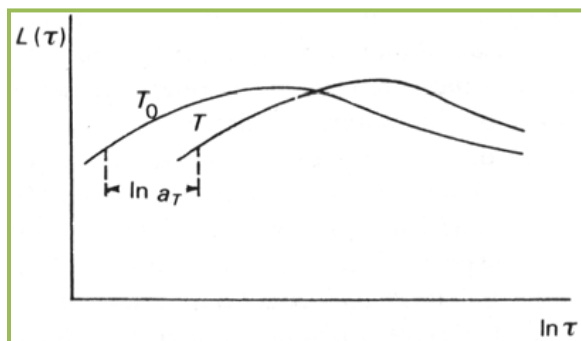


Figura 3.16. Modificación de la posición de la distribución de tiempos de relajación con la temperatura ^[108].

3.1.4. Análisis Dinámico Mecánico

El análisis mecánico dinámico ^[83, 105, 106] es una técnica en la que se aplica un esfuerzo o deformación a un material, y la respuesta de este proporciona información sobre su rigidez y amortiguamiento mecánico el cual se reporta como módulo elástico, módulo viscoso y tangente delta ($\tan \delta$). Debido a que se aplica una fuerza sinusoidal, es posible expresar a la componente que está en fase como el módulo elástico (módulo de almacenamiento de energía) y la componente fuera de fase como el módulo viscoso (módulo de disipación de energía), ver Figura 3.17. El cociente del módulo viscoso y el módulo elástico es la tangente delta ($\tan \delta$) y este cociente puede calcularse directamente del ángulo de fase. La tangente delta es una medida de la fricción interna del material e indica la cantidad de energía perdida en forma de calor. Esto permite predecir cuánto un material amortiguará vibraciones mecánicas o acústicas.

Además esta técnica es muy sensible a movimientos de cadenas poliméricas, por lo que también se denomina espectroscopía mecánica y es una herramienta poderosa para medir transiciones en materiales poliméricos. Se estima que es 100 veces más sensible en las transiciones vítreas comparado con la técnica de calorimetría diferencial de barrido, así como también de que en el análisis mecánico dinámico se pueden detectar otras transiciones, por ejemplo los relajamientos mecánicos α , β y γ ^[83,106].

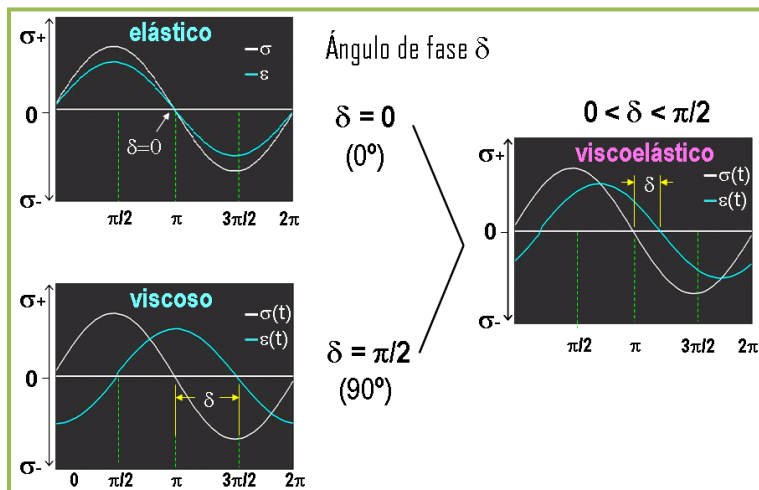


Figura 3.17. Esquema que ejemplifica el comportamiento de materiales elásticos y viscosos y lo que resulta de la combinación de estos dos tipos de materiales al aplicar en todos los casos un esfuerzo oscilante de tipo sinusoidal (σ). En los materiales elásticos la respuesta sinusoidal de deformación estará en fase ($\delta=0$), mientras que en los viscosos la respuesta está fuera de fase ($\delta=90^\circ$), y la combinación de ambos comportamientos dará una respuesta cuya fase este entre 0 y 90° , y recibirán el nombre materiales viscoelásticos ^[106].

Los valores de los módulos viscoelásticos en los materiales poliméricos cambian con la temperatura y las transiciones pueden observarse como cambios en las curvas del modulo elástico E' (o modulo viscoso) y tangente delta ($\tan \delta$). Esto incluye no solo la transición vítrea y transición de fundido sino también otras transiciones dentro las regiones vítreas o tipo hule (rubbery) como se muestra en la Figura 3.18.

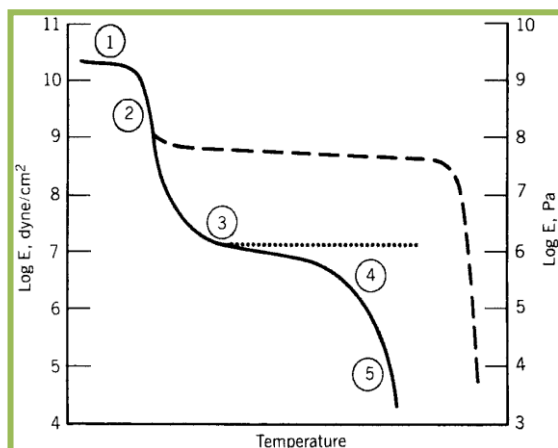


Figura 3.18. Variación del módulo de almacenamiento con la temperatura y aparición de las transiciones que pueden ser observadas por cambios en las curvas de E' vs T ^[126].

- Métodos de análisis para evaluar el modulo elástico y viscoso, tan delta y transiciones térmicas en un material.

a) Transición Vítrea

Para evaluar la transición vítrea existen los siguientes métodos:

- 1) Método del escalón, como el empleado en las curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- 2) Método del punto de inflexión.
- 3) Método de la tangente.
- 4) Método del 2%.

El método de escalón utilizado para determinar el intervalo de temperatura de transición vítrea está basado en el método estandarizado de calorimetría diferencial de barrido (ISO 11357-1) e involucra una temperatura inicial, una temperatura intermedia y una temperatura final. En la Figura 3.19 se ilustra la forma en cómo se obtienen estas temperaturas.

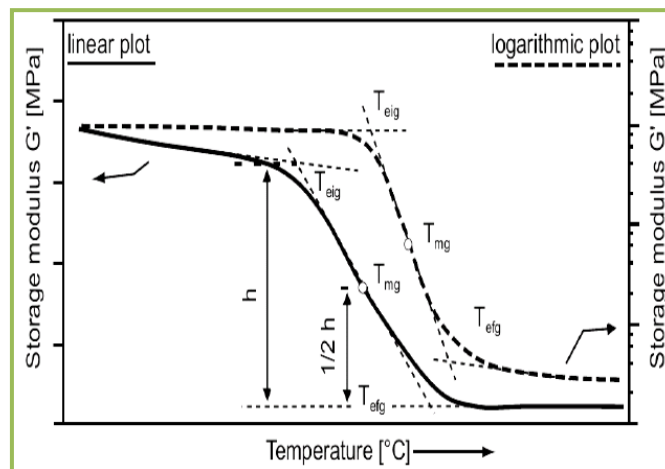


Figura 3.19. Método de evaluación de la transición vítrea basado en el método estandarizado (ISO 11357-1) de calorimetría diferencial de barrido.

La temperatura inicial asignada como T_{eig} se obtiene de la tangente inicial y tangente de inflexión de la curva. La temperatura intermedia es determinada por la

altura media de la parte escalón en la curva. Por último, la temperatura final es obtenida de la tangente de inflexión y tangente final de la curva. Cabe mencionar que para los métodos de evaluación de la temperatura de transición es altamente recomendable utilizar graficas de las curvas en forma logarítmica. Siendo T_g las de mayor valor numérico en gráficas de tipo logarítmico.

En el método de punto de inflexión, la temperatura de transición vítrea es identificada matemáticamente por el punto de inflexión en la parte escalón de la curva módulo elástico-temperatura. La Figura 3.20 contiene de manera esquemática lo que de manera calculada resulta de realizar la primera derivada de la curva. Sin embargo, este método puede producir diferentes valores de T_g porque los diversos programas usan diferentes algoritmos para efectuar este cálculo. En el método de tangente (Figura 3.21), se procede de la siguiente manera, las tangentes son obtenidas de la primera y segunda porción lineal de la curva G vs T y en el punto de intersección es donde se define la temperatura de transición vítrea, designada como T_{g0} .

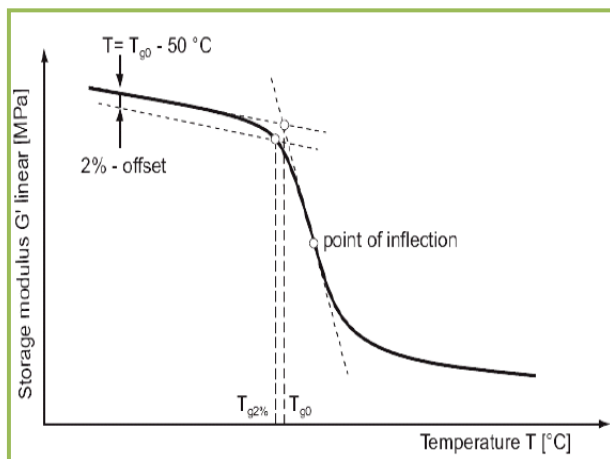


Figura 3.20. Tres métodos que ilustran como obtener la transición vítrea. En T_{g0} inicia la transición vítrea por el método de tangente, en $T_{g2\%}$ inicia la transición vítrea por el método de 2%. (ISO 11357-1).

Como método alternativo al de tangente, se encuentra el método del 2% el cual es útil para el caso específico de polímeros reforzados con fibras (por ejemplo, fibras

de vidrio o carbono). Se traza una línea paralela a la tangente de la porción lineal inicial de la curva a una temperatura de $[T_{g0} - 50^{\circ}\text{C}]$, expresado en términos del módulo elástico, que resulta ser 2% por debajo de la tangente. Las intersecciones de estas paralelas con la curva son definidas como el inicio de la transición vítrea $T_{g2\%}$, como se puede ver en la Figura 3.19.

b) Evaluación del Módulo Viscoso G'' y la tangente delta ($\tan \delta$) en los puntos máximos

Otra manera de evaluar la temperatura de transición vítrea es mediante los máximos (picos) del módulo viscoso G'' (módulos de disipación E'' o G'') o el máximo de tangente delta (módulo de amortiguamiento mecánico $\tan \delta$), ASTM D 4065-2001 y Rieger ^[170]. Ambos picos en las curvas, Figura 3.21, son prácticamente más fáciles de evaluar que en el método de escalón.

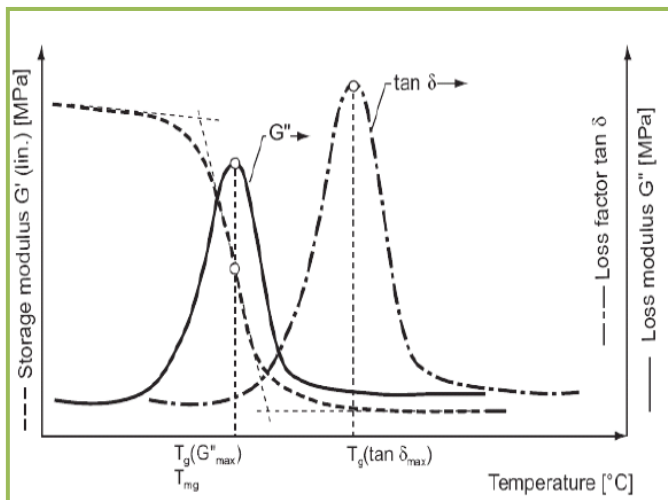


Figura 3.21. Identificación de la temperatura de transición vítrea mediante los máximos del módulo viscoso E'' o G'' , y de la tangente delta ($\tan \delta$). ASTM D 4065-2001.

3.1.5. Ángulo de Contacto

En la actualidad el desarrollo de materiales poliméricos (plásticos) que se utilizan en recubrimientos, ingeniería de tejidos, y sensores, entre otros, deben presentar propiedades tanto hidrofóbicas, como hidrofílicas, para aplicaciones específicas, ya sea protección de sustratos ó crecimiento celular. Esta propiedad, esencial para este tipo de aplicaciones, es medida mediante equipos ópticos que permiten observar el grado de mojabilidad de un líquido con respecto a la superficie de contacto (material polimérico) ^[109].

El ángulo de humectancia se refiere al ángulo que forma la superficie de un líquido al entrar en contacto con un sólido (Figura 3.22). El valor del ángulo de contacto depende principalmente de la relación que existe entre las fuerzas adhesivas entre el líquido y el sólido y las fuerzas cohesivas del líquido. Cuando el ángulo formado es mayor a 90° entonces se tendrá una superficie hidrofóbica. Por otro lado, si el ángulo es menor a 90° será una superficie hidrofílica ^[110].



Figura 3.22. Ángulo de contacto formado por una gota de agua sobre una membrana electrohilada de nailon ^[109].

La preparación de las muestras para medir el ángulo de contacto consiste recortar una pieza cuadrada de material de 1 cm. x 1 cm. La cual se coloca en el instrumento y se le aplica una gota de agua y así medir el ángulo (Figura 3.23).

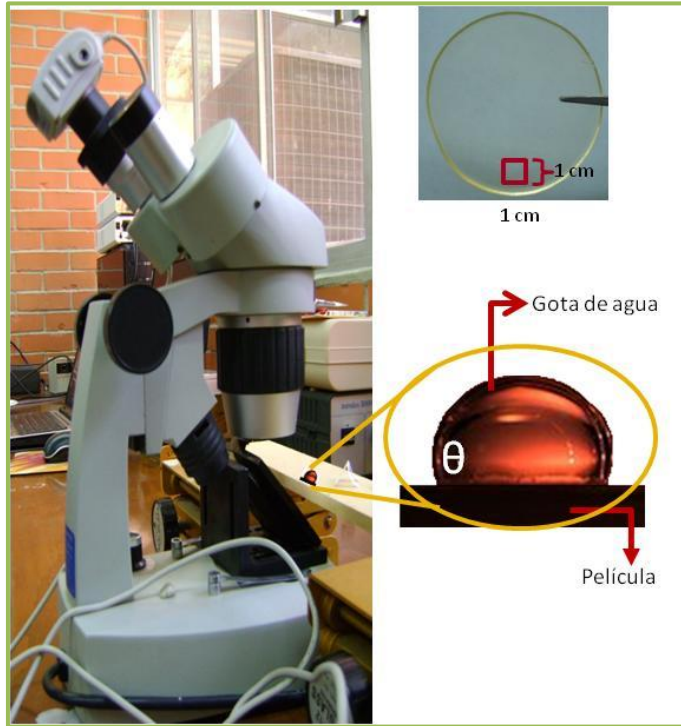


Figura 3.23. Configuración de una prueba para medir un ángulo de contacto.

3.1.6. Deformación uniaxial

Muchos materiales en condiciones de servicio están sometidos a fuerzas o cargas; el comportamiento mecánico de un material refleja la relación entre la respuesta o deformación del material ante una fuerza o carga aplicada. Algunas de las propiedades mecánicas más importantes son resistencia, dureza, ductilidad y rigidez.

Estas propiedades se determinan realizando ensayos cuidadosos de laboratorio que reproducen lo más fielmente posible las condiciones de servicio. Entre los factores que deben considerarse están la naturaleza de la carga aplicada, su duración, así como las condiciones del medio ambiente.

Uno de los ensayos mecánicos de esfuerzo – deformación más común es el realizado a tracción. Normalmente una probeta se deforma hasta la rotura con una carga de tracción que aumenta en forma gradual y que se aplica uniaxialmente a lo largo del eje mayor de la probeta. Por lo general la probeta es circular, pero

también se utilizan probetas rectangulares. Esta configuración de “hueso de perro” (Figura 3.24) de la probeta se escogió a fin de que durante el ensayo la deformación este confinada a la región central más estrecha y reducir la posibilidad de fractura en los extremos de la probeta.



Figura 3.24. Configuración de probeta “hueso de perro”

La probeta se sujeta en los extremos con las mordazas de la máquina de ensayos (Figura 3.25). La máquina de ensayos de tensión está diseñada para alargar la probeta a una velocidad constante, así como para medir continua y simultáneamente la carga aplicada instantáneamente (con una celda de carga) y los alargamientos resultantes (utilizando un extensómetro). El ensayo es destructivo, la probeta de ensayo se deforma permanentemente y a menudo se fractura.

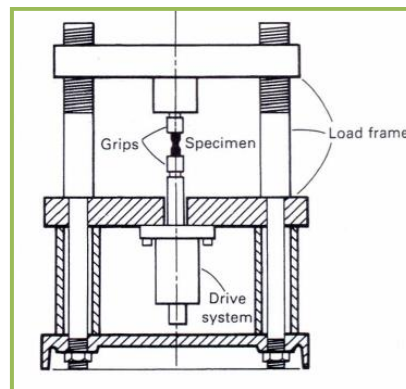


Figura 3.25. Esquema del dispositivo empleado para ensayos de tensión^[102].

La carga y el alargamiento están sujetos a la normatividad para los parámetros de esfuerzo nominal y deformación nominal, respectivos. El esfuerzo nominal σ se define mediante la relación

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad \text{Ec. (3.6)}$$

Donde F es la carga instantánea aplicada perpendicularmente a la sección transversal de la probeta (N o lb_f) y A_0 es el área de la sección transversal original antes de aplicar la carga (m² o pulg²). Las unidades de esfuerzo son megapascales (MPa). La deformación nominal ϵ se define como

$$\epsilon = \frac{l_i - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \quad \text{Ec. (3.7)}$$

Donde l_0 es la longitud original antes de aplicar la carga y l_i es la longitud instantánea. De este ensayo se determinan las siguientes propiedades, que se engloban en un *Diagrama Esfuerzo – Deformación* (Figura 3.25).

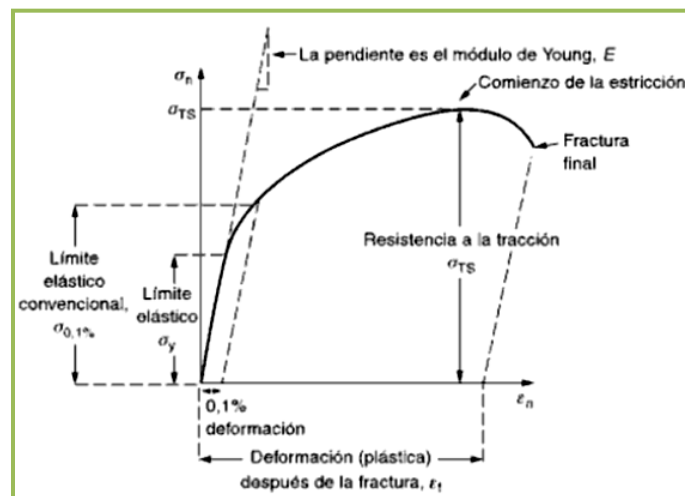


Figura 3.26. Diagrama Esfuerzo – Deformación^[103].

- **Límite elástico**, es la tensión máxima que un material elástico puede soportar sin sufrir deformaciones permanentes. Si se aplican tensiones

superiores a este límite, el material experimenta deformaciones permanentes y no recupera su forma original al retirar las cargas.

- **Módulo de Young**, es la pendiente de la curva tensión-deformación en la zona elástica. Es, por tanto, una medida de la rigidez del material, esto es su resistencia a la deformación elástica.
- **Límite de fluencia**, valor de la tensión que soporta la probeta en el momento de producirse el fenómeno de la cedencia o fluencia. Este fenómeno tiene lugar en la zona de transición entre las deformaciones elásticas y plásticas y se caracteriza por un rápido incremento de la deformación sin aumento apreciable de la carga aplicada.
- **Esfuerzo a la fractura**, es el nivel de carga responsable de producir una falla catastrófica en un material, dividido entre el área de la sección transversal de la probeta.
- **Deformación a la fractura**, incremento de longitud que ha sufrido la probeta. Se mide entre dos puntos cuya posición está normalizada y se expresa en tanto por ciento.
- **Estricción**, es la reducción del área de la sección transversal que se produce en la zona de la rotura.

Las propiedades mecánicas de los polímeros se especifican siguiendo muchos de los mismos parámetros que se utilizan en los metales, es decir, módulo de elasticidad, fluencia y límite elástico, y resistencia a la tracción. En muchos materiales poliméricos se emplea el ensayo de tensión para establecer algunos de estos parámetros mecánicos. En general, las propiedades mecánicas de los polímeros son altamente sensibles a la velocidad de deformación, a la temperatura y a la naturaleza química del medio^[105].

En los materiales poliméricos se observan tres tipos diferentes de comportamiento esfuerzo – deformación, como se muestra en la Figura 3.27. La curva A ilustra un comportamiento típico de un polímero frágil, el cual se rompe al tiempo que se deforma elásticamente. El comportamiento del material plástico, curva B, es similar al observado en muchos metales. Por último, la deformación exhibida por la

curva C es totalmente elástica, que es característica de una clase de polímeros llamados elastómeros ^[105].

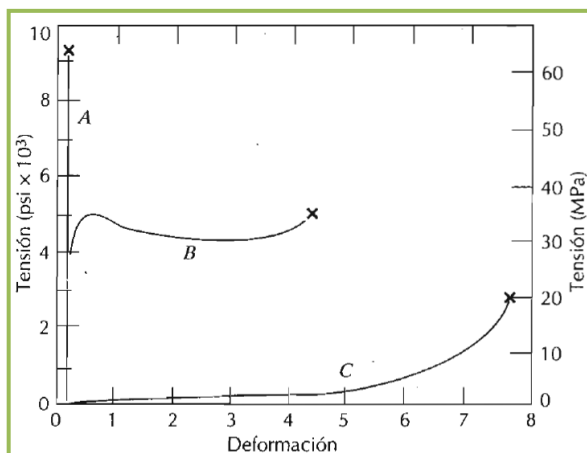


Figura 3.27. Comportamiento esfuerzo – deformación de los polímeros: frágil (curva A), plástico (curva B) y con elevada elasticidad (curva C) ^[105].

3.1.7. Difracción de rayos X a ángulo grande

La gran versatilidad de los materiales poliméricos para tener aplicación como plásticos, películas, capas protectoras y fibras se debe a la estructura tan compleja que llegan a formar. A esto, la difracción de rayos X ha venido a utilizarse exitosamente en el estudio de estructuras complejas, particularmente en polímeros semicristalinos. En este grupo de polímeros semicristalinos se encuentran los termoplásticos, los elastómeros y los cristales líquidos poliméricos.

Los polímeros exhiben estructuras complejas a diferentes escalas de longitud ^[86, 87] tal y como se ve en la Figura 3.28. Cuando un polímero es enfriado desde su estado fundido, una fracción de las cadenas poliméricas (0.5 nm en diámetro) cristaliza en lámelas o pequeños cristales (~10 nm) y otra fracción permanece amorfa. La organización de estos cristales en el siguiente nivel de jerarquía depende de un control externo. Entonces, las lámelas son organizadas en hebras (~100 nm) las cuales forman filamentos (~5 μm) y al final llegar a constituirse como fibras poliméricas (~0.5 mm). En la ausencia de una fuerza orientadora, las lámelas se organizan en esferulitas (1 μm a 10 μm en diámetro).

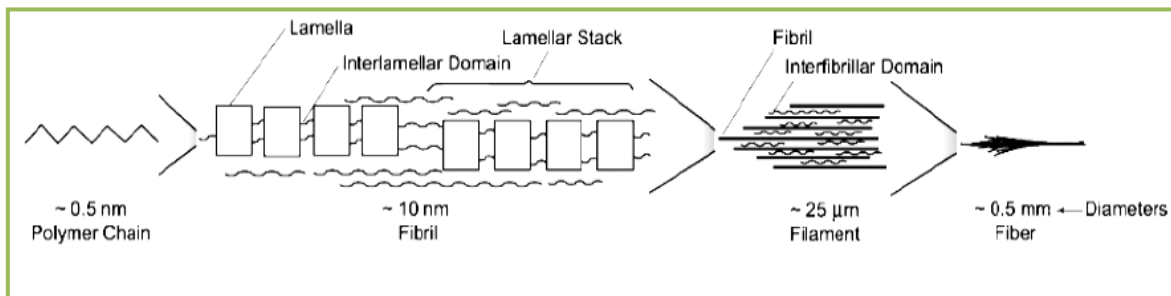


Figura 3.28. Modelo de polímeros semicristalinos con orientación en diferentes escalas de longitud [88].

Un continuo de estructuras ligadas con fase amorfa y fase cristalina están presentes en polímeros semicristalinos cuya complejidad es modelada en términos de valores promedio de estas dos fases. La fracción cristalina, grado de cristalinidad o índice cristalino son los parámetros principales que se obtienen de este modelo de dos fases. El valor del grado de cristalinidad utilizando difracción a ángulo grande (WAXS, por sus siglas en inglés) se determina comparando el área bajo los picos cristalinos con respecto al área total de la intensidad difractada [89]. La precisión de estas mediciones se establece al introducir una línea base y un templado de fase amorfa y la elección adecuada de las reflexiones cristalinas [90,91].

Por otro lado, el desorden en el dominio cristalino se evalúa por medio de la ecuación de Scherrer. En este caso se mide el tamaño del cristal mismo que está relacionado a los anchos radiales (2θ) de las reflexiones a un ángulo de difracción 2θ . En realidad, hay dos contribuciones a la anchura radial, una es el tamaño y la otra es la paracristalinidad [92, 93]. El desorden en el dominio cristalino también es observado por las dimensiones de la celda unitaria. Aunque el cálculo de los parámetros de la celda unitaria requiere una medición precisa de las posiciones de todos los picos cristalinos, en la práctica, las posiciones relativas de estos picos seleccionados se usan para determinar los cambios en los parámetros de la celda unitaria [94, 95]. La estructura a mayor escala que la celda unitaria (~1 nm hasta ~10 nm) es investigada por difracción de rayos x a ángulo pequeño (SAXS, por sus siglas en inglés). La metodología de este análisis se ha extendido y es accesible en la literatura de difracción de rayos X [91, 96-100]. Mientras la difracción a ángulo

grande es útil para estudiar la orientación de los cristales y empaquetamiento dentro de estos, la difracción a ángulo pequeño es ampliamente utilizada para el estudio de estructura lamelar, así como el espesor de la capa transitoria entre el dominio amorfo y dominio cristalino. Por ejemplo, en el análisis de fibras, la difracción a ángulo pequeño proporciona información de los detalles de la morfología fibrillar, así como el diámetro de las hebras y su orientación.

Así, las técnicas de difracción de rayos X a ángulo bajo (SAXS) y ángulo grande (WAXS) resultan ser la forma más práctica de obtener información estructural en tres escalas de longitud: 1 nm, 10 nm y 100 nm.

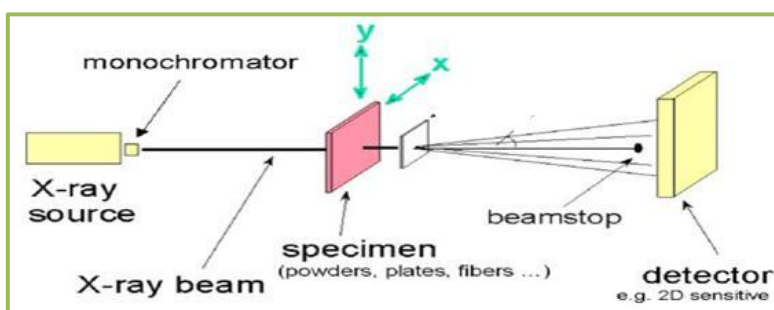


Figura 3.29. Esquema de funcionamiento de un equipo WAXS.

Para los experimentos de WAXS se aplica la ecuación de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \quad \text{Ec. (3.8)}$$

Donde 2θ es el ángulo de difracción, λ es la longitud de onda del haz de rayos X, y d es el espacio interplanar.

Como se mencionó anteriormente, una medida cualitativa de la cristalinidad en materiales semicristalinos isotrópicos es directamente obtenida del espectro de WAXS ^[101], la Figura 3.30 es un ejemplo de ello. Este espectro pertenece al polímero de tereftalato de polietileno (PET), la línea más gruesa del espectro

muestra muchas reflexiones. Estas reflexiones o picos indican que se trata de un material con alta cristalinidad. La delgada línea continúa corresponde a un material completamente amorfo que solo muestra dos picos muy anchos llamados de primer y segundo orden. Obviamente el material semicristalino contiene su fracción amorfa el cual generalmente aparece a ángulos de difracción más grandes ^[90]. El cambio de la cristalinidad en materiales isotrópicos a partir de reflexiones de ángulo grande puede determinarse calculando el área bajo la curva de difracción del material. Primero se encuentra la frontera entre las reflexiones de primer orden y segundo orden del halo amorfo.

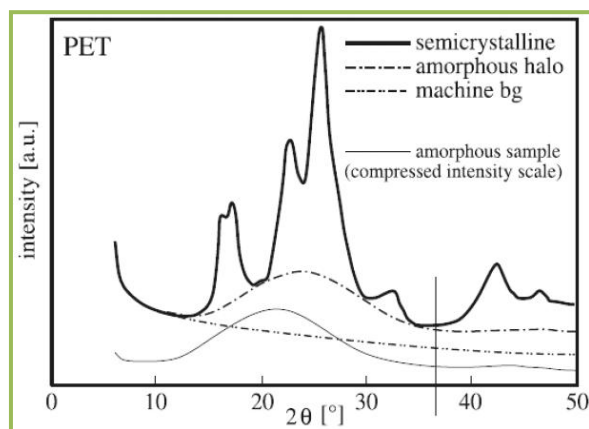


Figura 3.30. Espectros de difracción de rayos x a ángulo grande (WAXS) del tereftalato de polietileno (PET) amorfo y semicristalino. En este esquema se observa la diferencia en intensidad de las fracciones cristalina, amorfa y el del background en la medición ^[101].

Por ejemplo, en la Figura 3.30 del material de PET, la frontera se asigna para $2\theta \approx 37^\circ$ (línea vertical en la gráfica), luego se integra el área entre el halo amorfo y el background utilizado en el experimento de difracción, y designado a esta área integrada como l_{am} . El siguiente paso es integrar el área entre las reflexiones cristalinas y el halo amorfo llamando a esta l_{cr} , y por último se puede calcular el índice de cristalinidad X_c :

$$X_c = \frac{l_{cr}}{l_{am} + l_{cr}} \quad \text{Ec. (3.9)}$$

3.1.8. Microscopía Electrónica de Barrido

La microscopía es el conjunto de técnicas y métodos destinados a hacer visible los objetos de estudio que por su pequeñez están fuera del rango de resolución del ojo normal. Por su parte, el microscopio *óptico* se basa en el uso de lentes ópticos que se sirven de la luz visible para crear una imagen aumentada al objeto. Mientras que, el microscopio *electrónico* utiliza electrones en lugar de fotones o luz visible para formar imágenes de objetos diminutos. Los microscopios electrónicos permiten alcanzar una capacidad de aumento muy superior a los microscopios convencionales debido a que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la de los fotones "visibles". La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4 Angstroms y la longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es alrededor de 0.5 Angstroms. La técnica consiste de un haz de electrones que incide sobre una muestra y de la interacción de estos electrones con los átomos de la misma produce una serie de radiaciones secundarias: electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones transmitidos, radiación X, electrones Auger, catodoluminiscencia y energía absorbida por la muestra. La utilización de una u otra nos permite obtener distintas informaciones sobre la muestra ^[111].

En el microscopio electrónico de barrido se hace incidir un delgado haz de electrones acelerados, con energías desde unos cientos de eV hasta unas decenas de keV, sobre una muestra gruesa, opaca a los electrones. Este haz se focaliza sobre la superficie de la muestra de forma que realiza un barrido de la misma siguiendo una trayectoria de líneas paralelas.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados sin

embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra. La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra. El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. Así, por ejemplo, si la sonda barre un área de 1 mm^2 de la muestra y la imagen en la pantalla es de 100 mm^2 , ésta ha sido ampliada 100 veces^[111].

Un equipo de SEM moderno consta esencialmente de:

- Una unidad óptica-electrónica, que genera el haz que se desplaza sobre la muestra.
- Un portamuestra, con distintos grados de movimientos.
- Una unidad de detección de las señales que se originan en la muestra, seguida de un sistema de amplificación adecuado.
- Un sistema de visualización de las imágenes (tubo de rayos catódicos).
- Un sistema de vacío, un sistema de refrigeración y un sistema de suministro eléctrico, relativamente similares a los del TEM.
- Un sistema de registro fotográfico, magnético o de video.
- Un sistema de procesamiento de la imagen con ayuda computacional (optativo).

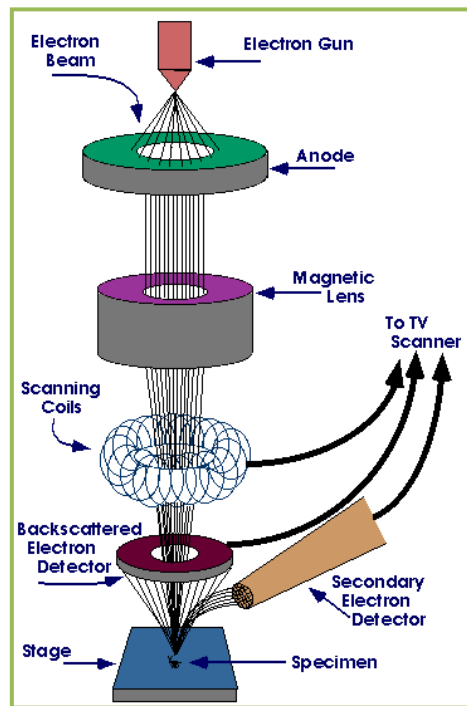


Figura 3.31. Esquema representativo del microscopio electrónico de barrido ^[112].

3.1.8.1. Muestras y preparación

Debido a que se utilizan condiciones de vacío y usa electrones para formar una imagen, se requieren preparaciones de muestra especiales. Toda el agua debe ser removida, dado que esta vaporiza en el vacío. En caso de muestras metálicas, no se requiere preparación alguna pues ya son conductores; mientras que las no metálicas necesitan ser conductoras, y esto se logra cubriéndolas con una capa delgada de material conductor mediante un dispositivo denominado “sputter coater” (aplicador catódico), o bien usando un portamuestras metálico. Este aplicador utiliza un campo eléctrico y gas argón. La muestra se coloca en una cámara pequeña que está en vacío. El argón y campo eléctrico provoca la remoción de un electrón del argón, cargándolo positivamente. Los iones argón son atraídos a la carga negativa de la lámina conductora, depositándose el material conductor sobre la muestra creando así el recubrimiento ^[112].

CAPÍTULO 4: RESULTADOS

4.1. Incorporación de la nanopartícula POSS al Poliacrílico

Los Nanobloques de POSS con nomenclatura Poly[(propylmethacryl-heptaisobutyl-POSS)-co-(methyl methacrylate)] (CAS: 56, 517-2), nombrados en esta investigación como POSS-metacrilato fueron adquiridos de Sigma Aldrich y fueron usados tal como se recibieron. La matriz está formada por los monómeros Metilmetacrilato [$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$], Ácido acrílico [$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$] y Acrilato de butilo [$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$] con concentraciones de 21.36, 0.7521 y 28.03% respectivamente; que para esta investigación se referirá a ella como Poliacrílico. La cual fue sintetizada en el Laboratorio de Nanopolímeros y Coloides del Instituto de Ciencias Físicas de la Universidad Nacional Autónoma de México. Esta matriz fue sintetizada a partir de una emulsión por un proceso semicontinuo, cabe señalar que la polimerización de esta matriz se llevó a cabo con un contenido de sólidos del 50%; y se usó tal como se recibió. El disolvente empleado para hacer las películas del sistema híbrido POSS-Acrílico, fue cloroformo el cual fue adquirido de Sigma Aldrich.

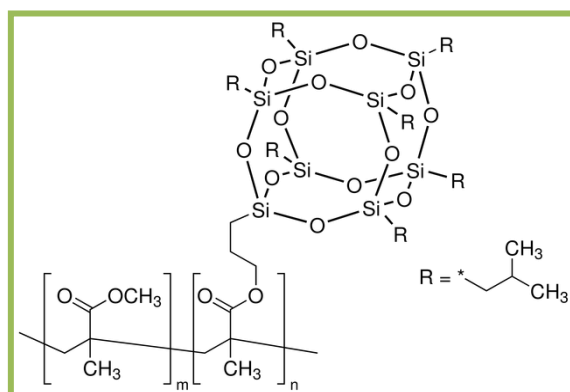


Figura 4.1. Estructura química de la nanopartícula Poly[(propylmethacryl-heptaisobutyl-POSS)-co-(methyl methacrylate)]

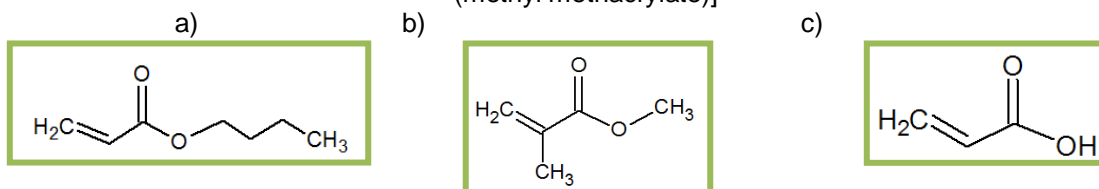


Figura 4.2. Monómeros constituyentes del poliacrílico. a) Acrilato de Butilo (AB). b) Metilmetacrilato (MMA). c) Ácido Acrílico (AA).

La incorporación se llevó a cabo por medio de una mezcla física de la nanopartícula POSS en la matriz de Poliacrilato, para estudiar la influencia del POSS en las propiedades térmicas, mecánicas, microestructurales y de superficie del Poliacrílico. Para ello se prepararon muestras a diferentes concentraciones partiendo en 0% (muestra control) hasta 5%, las cuales se muestran en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Concentraciones de las películas POSS – Acrílico

Muestra	% POSS- metacrilato	% Poliacrílico	% neto de POSS
M0	0	100	0
M1	1	99	0.25
M2	3	97	0.75
M3	5	95	1.25
M4	10	90	2.5
M5	15	85	3.75
M6	20	80	5

Con la intención de obtener películas de POSS – acrílico con un espesor de 250 micras aproximadamente, teniendo en cuenta que se utilizarían cajas de teflón con un diámetro de 5 cm., se empleó la siguiente ecuación para determinar las cantidades necesarias para lograrlo.

$$\rho = \frac{m}{v} \tag{Ec. (4.1)}$$

Donde ρ es la densidad del polímero, m la masa y v el volumen.

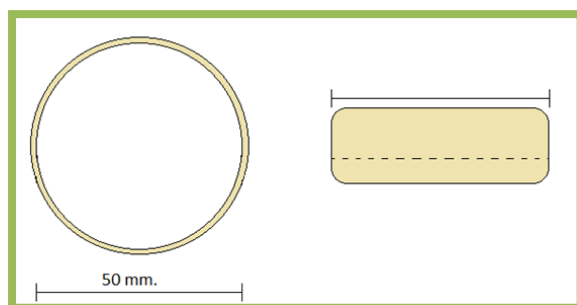


Figura 4.3. Esquema de las dimensiones de una caja de teflón.

Una vez determinadas las cantidades que se usarían para cada muestra, tanto de la nanopartícula como del poliacrílico se procedió a pesar los componentes por separado para después colocarlos en viales ámbar (Figura 4.4).

Figura 4.4. a) Proceso de pesaje de cada uno de los componentes para las películas POSS – Acrílico. b) Viales ámbar conteniendo a la nanopartícula y al poliacrílico en su concentración correspondiente.



El siguiente paso en la elaboración de las películas POSS – Acrílico es agregar 10 ml de cloroformo a los viales que contienen el poliacrílico y la nanopartícula, para poder llevar a cabo la mezcla y la correcta disolución del nanocompuesto se colocan los viales en los rodillos de agitación durante 8 horas (Figura 4.5a) para después verter el contenido de cada uno de los viales en cajas de teflón y colocarlos en la campana de extracción (Figura 4.5b).

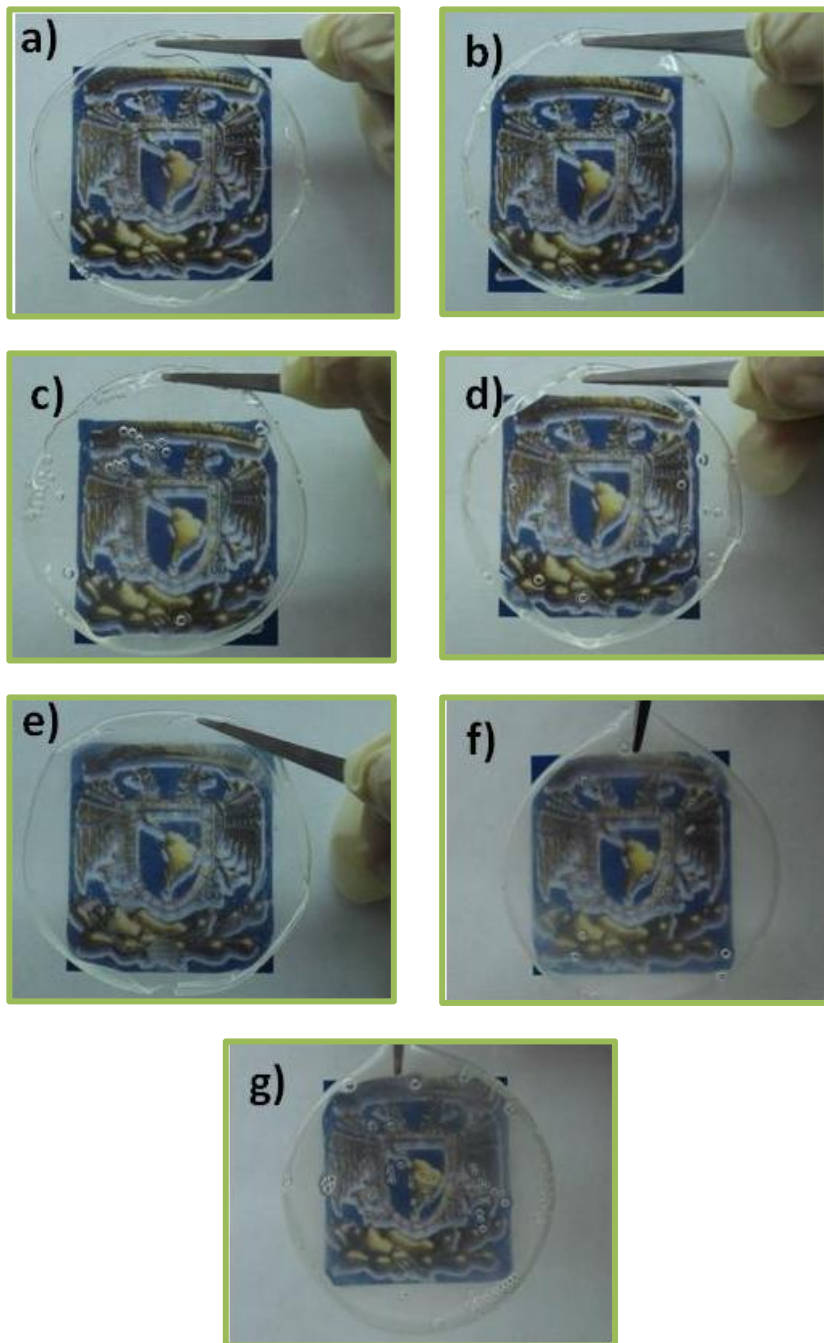
La película se formó al cabo de 24 horas y posteriormente se secó en una estufa de vacío durante 3 horas a temperatura ambiente (Figura 4.5c).



Figura 4.5. a) Rodillos de agitación. b) Campana de extracción. c) Estufa de vacío.

En la Figura 4.6 se muestran cada una de las películas, como se puede apreciar la película M0 (muestra control) es totalmente transparente, tal como se describe en la literatura acerca de los acrílicos; por otro lado las mezclas claramente conservan esta característica de transparencia, comprobando que los Nanobloques de POSS no están afectando las propiedades ópticas del poliacrílico. Los rellenos y otras partículas especialmente las nanopartículas son notoriamente difíciles de dispersar y pueden conducir a la opacidad en polímeros que originalmente son transparentes, POSS, por otra parte, se disuelve fácilmente y no produce “neblina” debido a que las nanopartículas POSS son demasiado pequeñas para dispersar la luz visible^[113].

Figura 4.6. Transparencia óptica a la luz visible de las películas POSS – Acrílico. a) M0 (0%). b) M1 (0.25%). c) M2 (0.75%). d) M3 (1.25%). e) M4 (2.5%) f) M5 (3.75%). g) M6 (5%).



4.2. Estabilidad Térmica

El estudio de termogravimetría se llevó a cabo empleando un analizador termogravimétrico TGA Q500 manufacturado por TA Instruments (Figura 4.7). Se llevaron las muestras hasta una temperatura de 800° C, con una tasa de calentamiento de 10° C/min, este estudio se realizó bajo dos condiciones de trabajo diferentes, en primera instancia la prueba se hizo bajo una atmósfera controlada de N, para después hacer la prueba con la misma tasa de calentamiento, esta vez en una atmósfera de aire y así poder hacer una comparación del comportamiento del material estando en diferentes condiciones atmosféricas.

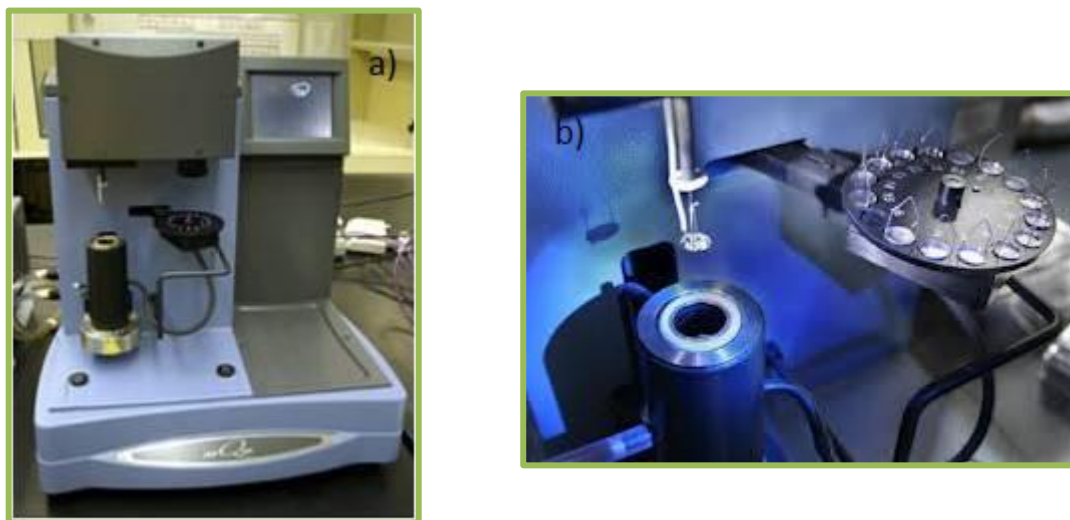


Figura 4.7. a) TGA Q500, TA Instruments. b) Balanza Termogravimétrica.

Como se mencionó anteriormente la primer prueba se hizo bajo una atmósfera de N, de donde se obtuvo la temperatura de degradación térmica que se define como la temperatura de pérdida del 2% de peso (T_i). La Figura 4.8 muestra el termograma de TGA de la matriz poliacrítica, del POSS-Metacrilato, así como de las mezclas con diferentes concentraciones de POSS. El poliacrítica muestra una T_i alrededor de los 275° C y dos escalones más de pérdida de peso (291° y 379°C). Por otro lado todas las mezclas con diferentes concentraciones de POSS

también muestran una T_i que va incrementando conforme aumenta la concentración de POSS desde los 276° hasta 286° C para cada muestra, solo en la muestra M1 se pueden observar dos escalones más de pérdida de peso de igual manera que la matriz, mientras que las muestras restantes (M2-M6) exhiben solo una temperatura más de degradación.

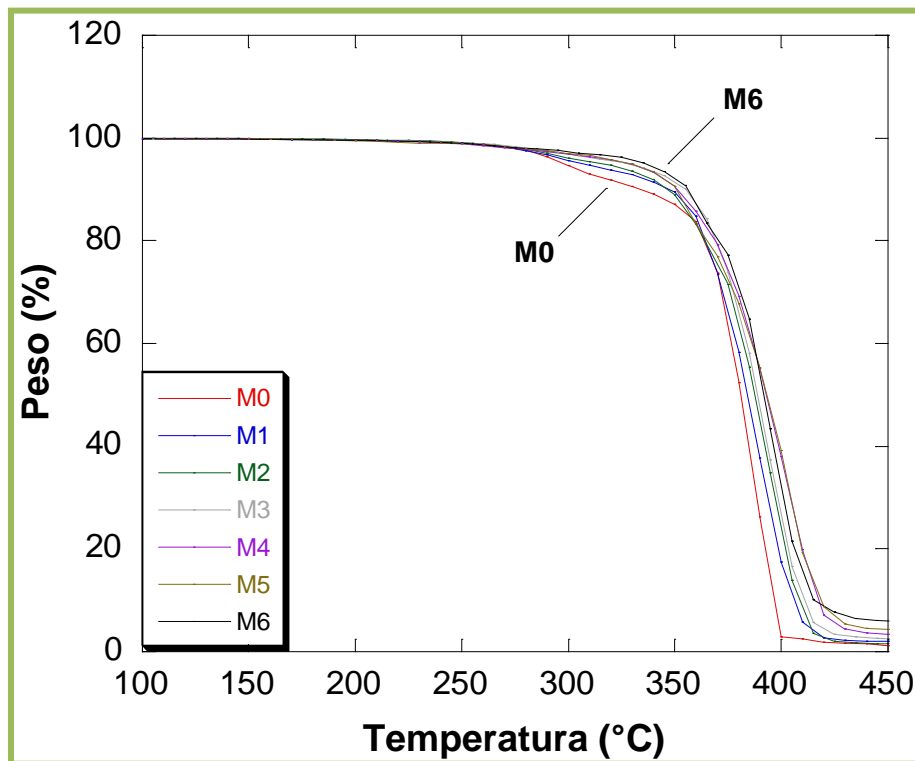


Figura 4.8. Termograma TGA en N de la matriz Poliacrílica y las mezclas con diferentes concentraciones de POSS.

Las temperaturas de descomposición térmica de cada escalón de pérdida de peso para el sistema POSS-Acrílico que se realizó bajo una atmósfera controlada de Nitrógeno, se engloban en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Temperaturas de Degradación en Nitrógeno del Sistema POSS-Acrílico.

Muestra	T _i (°C)	T _{max1} (°C)	T _{max2} (°C)
M0	275	291	379
M1	276	291	379
M2	277.7	-	395
M3	282	-	395
M4	284	-	400
M5	283.3	-	400
M6	285	-	415

T_i: Temperatura de degradación térmica del 2% de pérdida de peso.

T_{max1}: Temperatura del primer escalón de la tasa máxima de pérdida de peso.

T_{max2}: Temperatura del segundo escalón de la tasa máxima de pérdida de peso.

Claramente podemos observar en la Tabla 4.2, que a medida que se va incrementando la concentración de POSS en la matriz poliacrítica existe un aumento en la estabilidad térmica, indicando que la degradación térmica se ve restringida al mezclar las nanopartículas POSS en la matriz Poliacrítica.

El siguiente paso es hacer el mismo análisis, pero en esta ocasión la atmósfera empleada fue aire. La Figura 4.9 muestra el termograma de TGA de la matriz poliacrítica, el POSS-Metacrilato, así como de las mezclas con diferentes concentraciones de POSS. El Poliacrilato muestra una T_i alrededor de los 225° C y sólo un escalón de pérdida de peso (290° C). Por otra parte todas las mezclas con diferentes concentraciones de POSS también muestran una T_i que va incrementando desde los 229° hasta 240° C para cada muestra y de igual manera que la matriz solo exhiben una temperatura más de degradación.

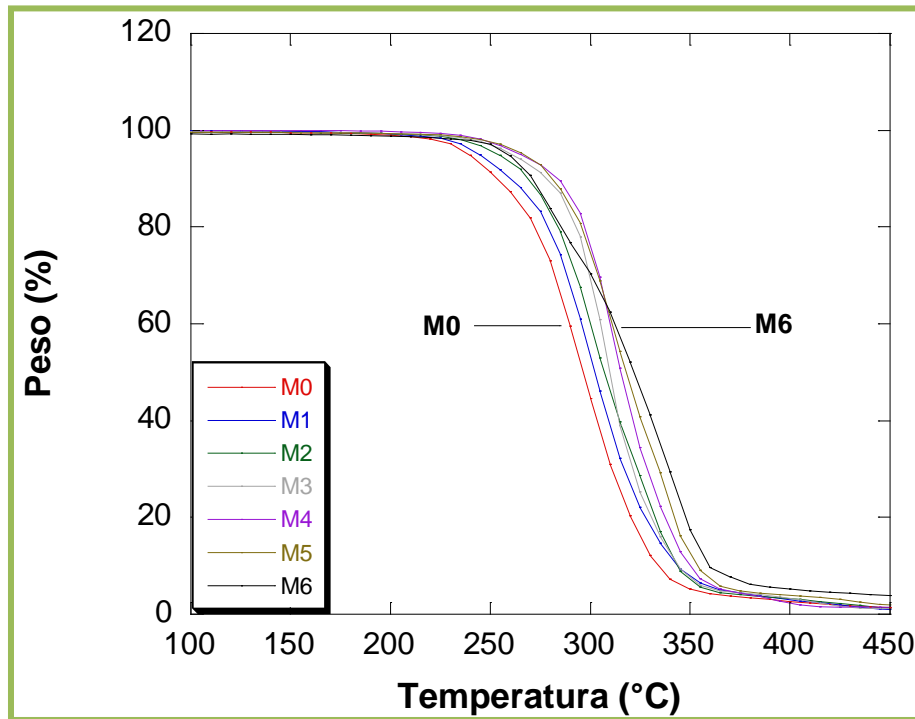


Figura 4.9. Termograma TGA en aire de la matriz Poliacrílica y las mezclas con diferentes concentraciones de POSS.

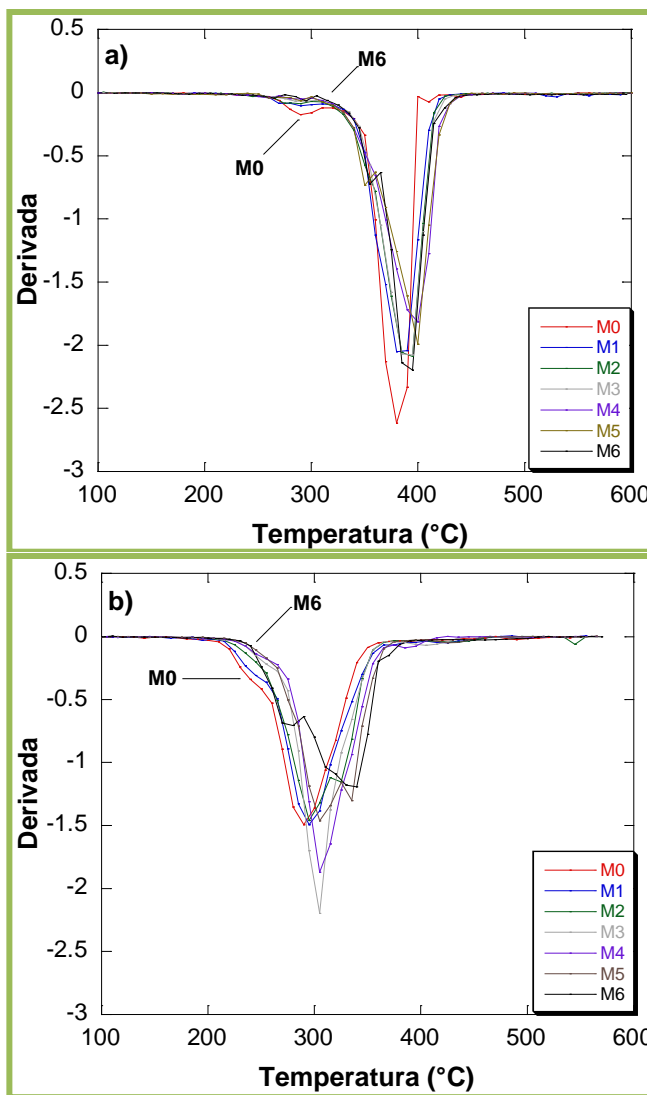
Tabla 4.3. Temperaturas de Degradación en Aire para el Sistema POSS-Acrílico.

Muestra	T _i (°C)	T _{max1} (°C)
M0	224.3	290
M1	228	295
M2	235	295
M3	242	305
M4	241.7	305
M5	245.3	305
M6	242.7	340

En la Tabla 4.3 se recaban las temperaturas de pérdida de peso cuando la atmósfera a la que esta sometida el material es Aire; en la cual podemos observar que la incorporación y el incremento en la concentración de la nanopartícula

POSS trae como consecuencia un aumento en la estabilidad térmica del sistema POSS-Acrílico.

Figura 4.10. Derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura (DTG). a) Bajo atmósfera de Nitrógeno. b) Bajo atmósfera de Aire.



En el análisis de DTG para las muestras del sistema híbrido POSS-Acrílico (Figura 4.10) se pueden observar dos picos de degradación. El primer pico de degradación (alrededor de 290 °C) se relaciona con el inicio de la degradación de los extremos de vinilo insaturados^[114], al mismo tiempo este pico está relacionado con la descomposición del PMMA^[115]. Mientras que el segundo pico (379 – 415

°C) puede ser asignado a la escisión grupo lateral éster^[114, 115]. El sistema híbrido POSS-Acrílico es completamente destruido a los 415 °C. El pico alrededor de los 290 °C se debilita hasta desaparecer conforme la concentración de POSS aumenta, mientras que el segundo pico se debilita y se desplaza hacia temperaturas más altas, es decir, se mejora la estabilidad térmica del material.

Al comparar los resultados obtenidos para las dos atmósferas empleadas (Nitrógeno y Aire), podemos destacar dos puntos importantes, el primero es que en ambas atmósferas todas las muestras pierden toda la masa orgánica alrededor de 400° C, quedando los remanentes inorgánicos de POSS; y el segundo es que la estabilidad térmica del material se ve altamente afectada cuando está expuesta en una atmósfera oxidativa. Es decir, en comparación con las temperaturas T_i obtenidas de la prueba en N, las T_i en aire mostraron una disminución de aproximadamente 15%. En la Figura 4.11 se muestran las temperaturas de degradación al 2% de pérdida de peso T_i en función de la concentración de POSS en la matriz Poliacrítica, así como la comparación de los resultados obtenidos en ambas atmósferas. De la gráfica mostrada en la Figura 4.11 se puede destacar que los valores que denotan el incremento de la estabilidad térmica, se comportan como una función polinomial de segundo orden, esto se da para ambas atmósferas.

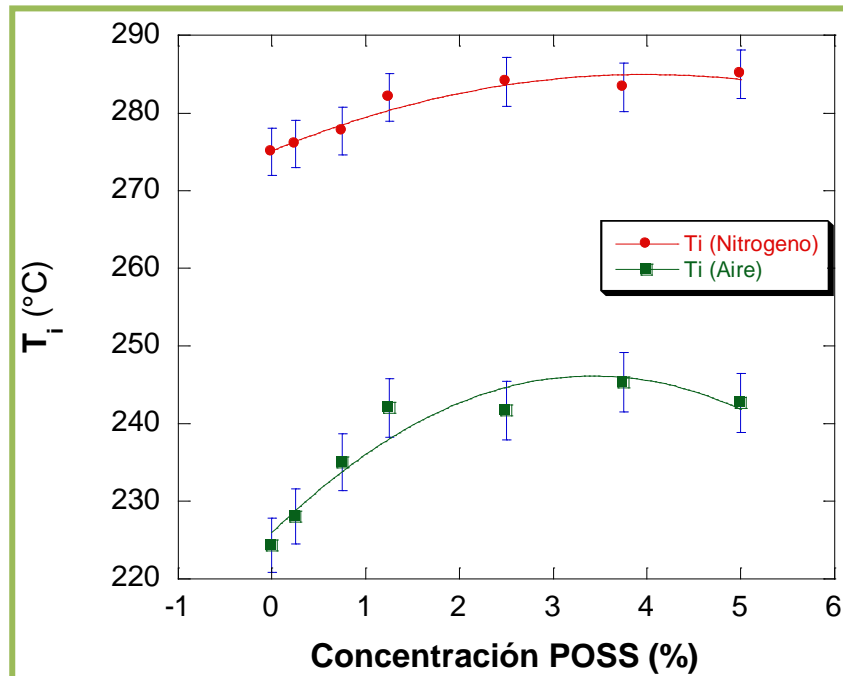


Figura 4.11. Temperatura de Degradación Térmica, T_i , en función de la concentración de POSS. Bandas de error de $\pm 1.1\%$ para el nitrógeno y de $\pm 1.56\%$ para el aire.

Resaltando que independientemente de la atmósfera en la que se encuentre el material, la incorporación de la nanopartícula POSS se está reflejando positivamente en la estabilidad térmica, aumentándola en medida que se incrementa la concentración de POSS^[116] en la matriz Poliacrílica. Esto significa que el material será capaz de mantener sus propiedades físicas con el incremento de temperatura hasta los 220° C aproximadamente ^[117, 118].

4.3. Transiciones Térmicas

Para este estudio se utilizó el calorímetro DSC 6000 de Perkin Elmer (Figura 4.12). Se colocaron muestras de aproximadamente 7 mg. dentro de platillos de aluminio sellados. El material de referencia no debe experimentar eventos térmicos en el intervalo de temperaturas a estudiar, ni reaccionar con la capsula que lo contiene o con los termopares. Por esta razón se empleo como material de referencia un platillo de aluminio vacio en todos los barridos.



Figura 4.12. DSC Perkin Elmer 6000.

Los análisis fueron realizados en atmósfera inerte de N_2 inyectado a 20 psi para evitar oxidaciones no deseadas en la muestra.

Las curvas fueron obtenidas con una tasa de calentamiento de $5^\circ C/min$ para permitirle al material responder lentamente, bajo el siguiente protocolo.

- Primer calentamiento: consistió en llevar la muestra progresivamente desde una temperatura inicial de $-40^\circ C$ hasta $100^\circ C$ manteniendo la temperatura final por 2 minutos. Esta etapa se realizó con la finalidad de borrar la historia térmica de las muestras.
- Primer enfriamiento: se efectuó la disminución gradual de la temperatura de la muestra de $100^\circ C$ hasta $-40^\circ C$ manteniendo esta temperatura por 2 minutos.

- Segundo calentamiento: la muestra volvió a ser calentada desde -40 a 100°C reteniendo esta última temperatura por un lapso de 2 minutos.
- Segundo enfriamiento: la muestra volvió a ser enfriada desde 100°C hasta llegar a la temperatura ambiente.

El termograma del segundo calentamiento se muestra en la Figura 4.13. El POSS-metacrilato y el Poliacrílico así como las mezclas con diferentes porcentajes mostraron sólo transición vítrea (Tg); tales temperaturas se pueden observar en la Tabla 4.4.

Figura 4.13. Termograma de DSC. (a) POSS-metacrilato. (b) M0. (c) M1. (d) M2. (e) M3. (f) M4. (g) M5. (h) M6.

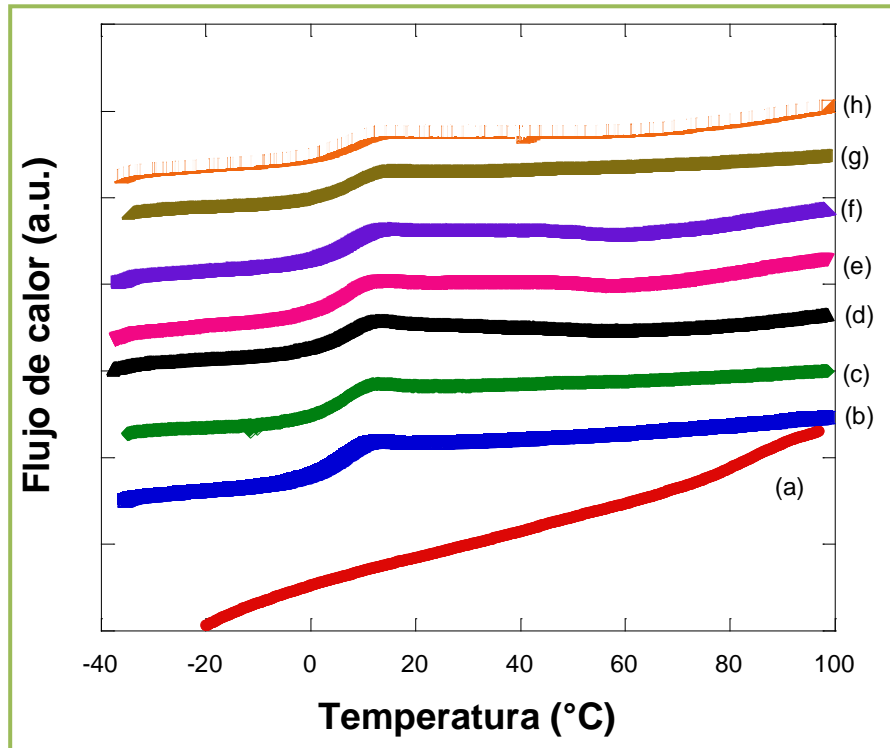


Tabla 4.4. Propiedades Térmicas de las películas POSS – Acrílico

Muestra	Tg (°C)
POSS-metacrilato	82.7
M0	5.6
M1	6.1
M2	6.4
M3	7.4
M4	7.8
M5	8.2
M6	8.7

La temperatura de transición vítrea (Tg) del POSS-metacrilato es de 83° C (curva a), tal como la reporta el fabricante, mientras que la Tg de la matriz Poliacrílica es de 5.7° C (curva b), ya que esta consiste de MMA, AA, AB, y sus temperaturas de transición vítrea son 105°, 106° y -43° C respectivamente, la ley de Fox (Ecuación 4.1) predice una Tg para la matriz de 4.8°C, consistente con los resultados experimentales. Por otra parte, se observó que el POSS-metacrilato tuvo una influencia en cuanto a las propiedades térmicas de la matriz Poliacrílica.

$$\frac{1}{T_{g\ cop}} = \sum \frac{x_i}{T_{gi}} \tag{Ec. (4.2)}$$

Donde: x_i = Fracciones en peso de los comonómeros.

T_{gi} = Temperaturas de transición vítrea de los correspondientes homopolímeros.

La Figura 4.14 muestra la tendencia polinomial que sigue el comportamiento de la temperatura de transición vítrea conforme se va incrementando la concentración de la nanopartícula POSS en el nanocompuesto.

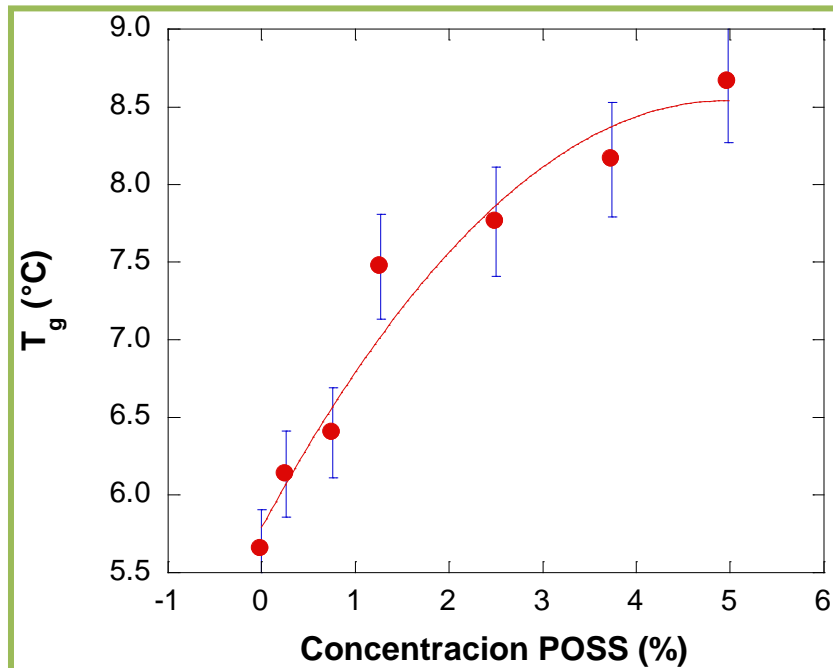


Figura 4.14. Comportamiento de la T_g en función de la concentración de la nanopartícula POSS. Bandas de error de $\pm 4.5\%$.

El método más comúnmente utilizado para inferir la miscibilidad en mezclas poliméricas es a través de la determinación de la transición o transiciones vítreas y finalmente comparar sus valores con aquellos que registran los componentes individuales.

El uso del valor de la T_g en la determinación de miscibilidad en mezclas poliméricas está basada en la premisa de que la presencia de una sola T_g indica que los dominios de fase se encuentran debajo de 15 nm^[119]. Esto ha dado lugar al establecimiento de los siguientes criterios para medir de manera indirecta el nivel de miscibilidad en sistemas poliméricos basándose en cálculos de T_g. W. J. MacKnight^[120] dice que las mezclas miscibles muestran un solo valor de T_g intermedio entre las dos T_g de los constituyentes y posiblemente (no necesariamente), las mezclas seguirán un comportamiento descrito por las ecuaciones estándares de mezclas. Considerando lo opuesto, D. R. Paul^[121] mencionó que en mezclas inmícibles, cada componente exhibirá su T_g y como resultado estos sistemas presentarán bajas propiedades mecánicas.

En el caso de las mezclas del sistema POSS-Acrílico, tal como se puede observar en el termograma de la Figura 4.13, el sistema sólo exhibe una T_g , lo cual significa, como se mencionó anteriormente, que hay una fase de miscibilidad entre la nanopartícula POSS y la matriz de Poliacrilato.

4.4. Reología (Oscilación)

La prueba se llevó a cabo en un Reómetro CVO (Figura 4.15) manufacturado por Malvern Instruments. El Reómetro estuvo equipado con platos paralelos de 25 mm de diámetro con un GAP de 400 μm . El protocolo experimental fue como sigue: el reómetro se enfrió hasta 10° C, permitiendo que lograra equilibrar la temperatura para después colocar la muestra y poder comenzar la prueba.

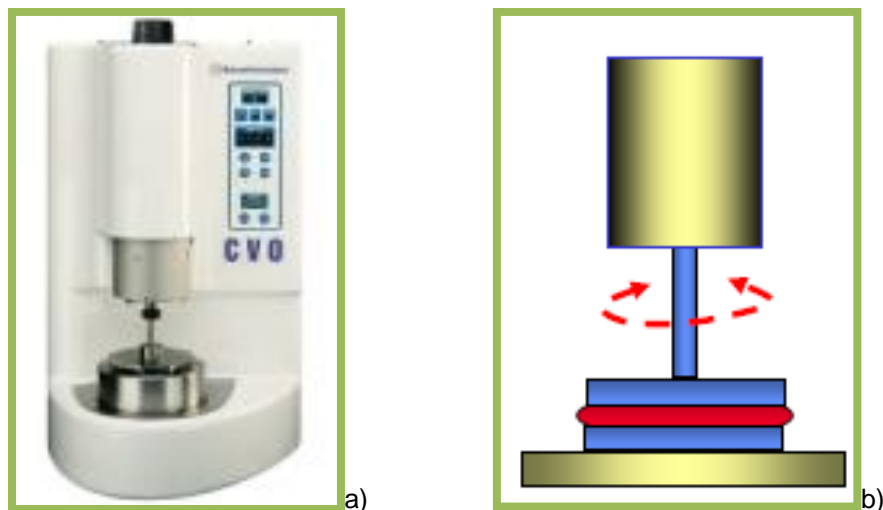


Figura 4.15. a) Reómetro CVO Malvern Instruments. b) Configuración del dispositivo para pruebas en oscilación con Platos Paralelos.

El comportamiento reológico tanto de la matriz polimérica como de las mezclas fueron investigados en el régimen Viscoelástico Lineal (LVE por sus siglas en inglés). Aplicando barridos de amplitud a una frecuencia controlada de 1 Hz,

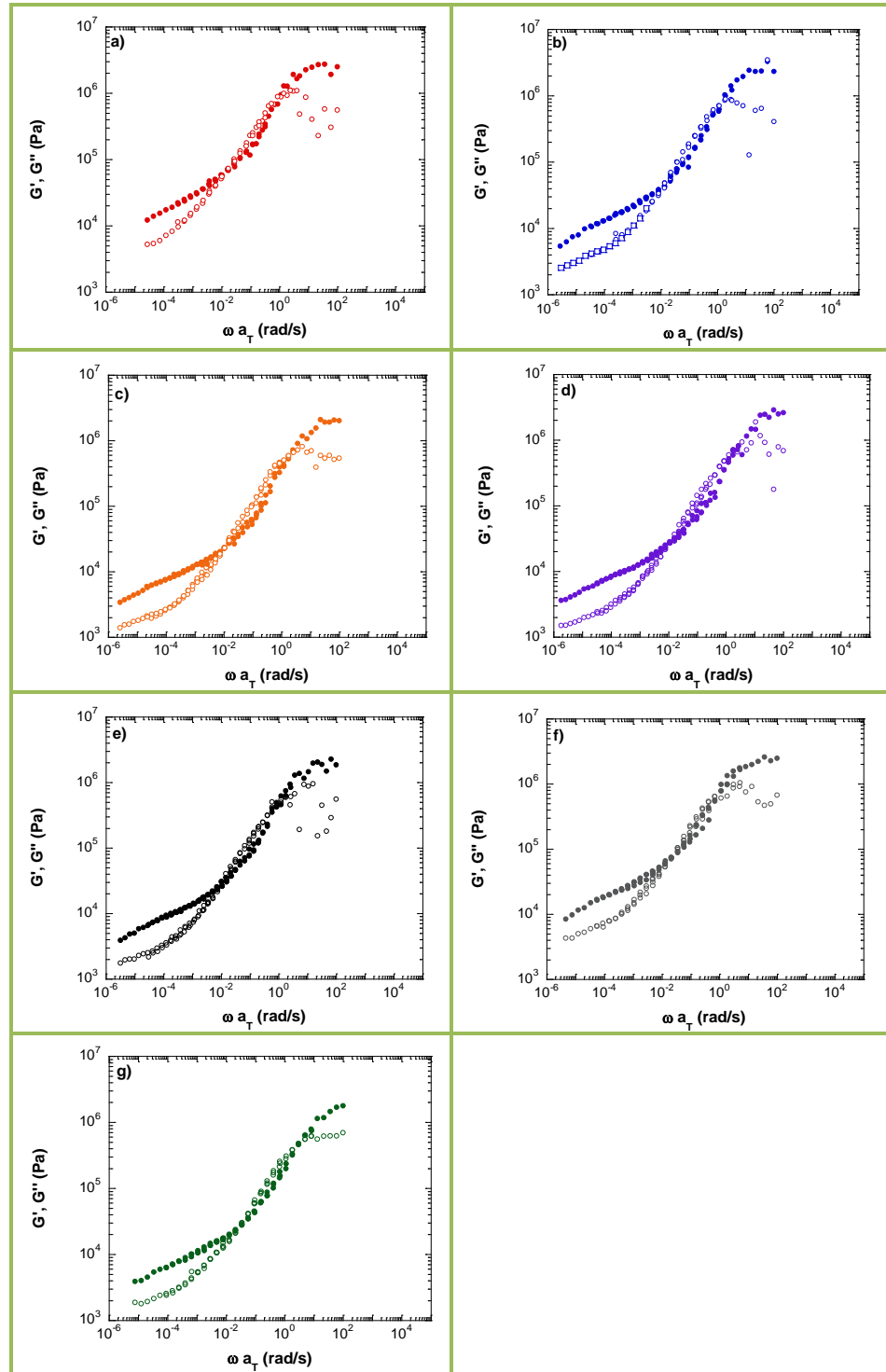
observamos que la matriz Poliacrílica y las mezclas POSS-Acrílico tienen un comportamiento viscoelástico lineal.

Principio de Superposición Tiempo – Temperatura

Los módulos dinámicos dentro del régimen LVE fueron caracterizados por barridos de frecuencia llevados a cabo en un rango de temperaturas de 10 a 60° C. Las curvas en escala logarítmica de $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ tomadas a una temperatura T fueron superpuestas a la curva obtenida a la temperatura de referencia T_{ref} por un factor de corrimiento a_T aplicado a lo largo del eje de la frecuencia. También fue necesario emplear un factor b_T empleado en el eje de los módulos dinámicos.

En este trabajo se eligió como temperatura de referencia (T_{ref}) 10° C. La Figura 4.16 muestra las curvas maestras obtenidas para la matriz Poliacrílica así como para las mezclas de POSS-Acrílico. La Figura 4.16a muestra la curva maestra del módulo de almacenamiento $G'(\omega)$ y el de pérdida $G''(\omega)$ como función de la frecuencia, ω (rad/s), para la matriz Poliacrílica.

Figura 4.16. Curvas Maestras de los módulos dinámicos $G'(\omega)$ (símbolos rellenos) y $G''(\omega)$ (símbolos abiertos). (a) Poliacrílico, (b-g) Pliacrílico conteniendo 0.25, 0.75, 1.25, 2.5, 3.75 y 5% en peso de POSS. $T_{ref} = 10^\circ \text{C}$



La matriz Poliacrílica (Figura 4.16a) muestra un comportamiento predominantemente elástico ($G'(\omega) > G''(\omega)$) a bajas frecuencias ($10^{-5} < \omega < 10^{-2}$), en la zona del módulo gomoso. Conforme se va incrementando la frecuencia se

observa un régimen de transición ($G'(\omega) \approx G''(\omega)$) a frecuencias intermedias ($10^{-2} < \omega < 10$), para finalmente mostrar un régimen vítreo a altas frecuencias ($\omega > 10$)

Los resultados muestran que las mezclas también obedecen el principio de superposición tiempo – temperatura. Las Figuras 4.16b-g muestran las curvas maestras de las mezclas POSS-Acrílico, en donde los datos se extienden aproximadamente ocho décadas de frecuencias. Las mezclas muestran un comportamiento reológico similar al observado en la matriz Poliacrílica. Esto quiere decir que las mezclas a bajas frecuencias (tiempos largos de relajación) exhiben un comportamiento predominantemente elástico ($G'(\omega) > G''(\omega)$), seguido de un comportamiento “huloso” a frecuencias intermedias y al igual que la matriz Poliacrílica al seguir incrementando la frecuencia se llegó a un régimen de transición ($G'(\omega) \approx G''(\omega)$) y finalmente dando lugar a un régimen vítreo a altas frecuencias (tiempos cortos de relajación). La presencia de esta meseta está altamente relacionada con el enmarañamiento o entrelazamiento entre cadenas poliméricas^[50, 82].

Con el rango de temperaturas estudiado se encontró que el principio de superposición tiempo – temperatura fue satisfactorio y aplicable, como se espera para polímeros amorfos de una sola fase.

En la Figura 4.17 se muestra las curvas correspondientes a $Tan \delta$ en función de la frecuencia, este gráfico representa el módulo de amortiguamiento de cada muestra, donde δ es el ángulo de desfase entre el esfuerzo y la deformación. El pico máximo de $Tan \delta$ denota la disipación máxima de energía. Mostrando que dichos picos no se encuentran en los límites elástico ni viscoso, por lo que su comportamiento es una combinación de ambas, denominado viscoelástico.

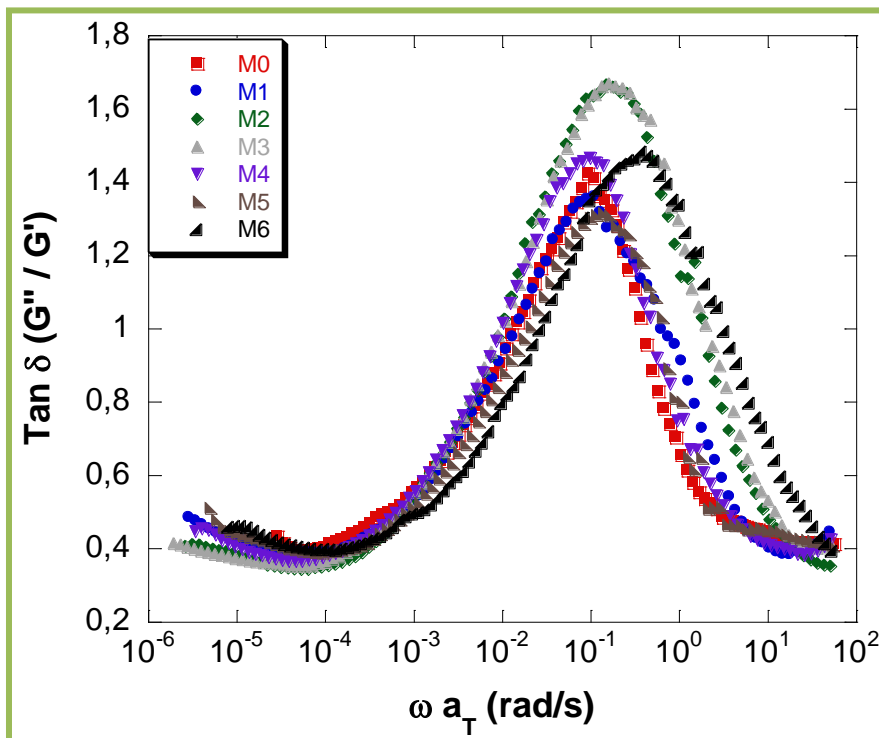


Figura 4.17. Módulo de amortiguamiento (Tan δ) de las películas POSS-Acrílico.

Como se aprecia en la Figura 4.17 los máximos de Tan δ están desplazándose hacia más altas frecuencias, lo cual indica que a medida que se incrementa la concentración de la nanopartícula POSS el nanocompuesto exhibe su máxima disipación de energía a tiempos de relajamiento más cortos.

Para corroborar lo anteriormente dicho se procede a calcular la Viscosidad Dinámica (η^*) la cual se obtiene a partir de la siguiente expresión

$$\eta^* = \frac{\sqrt{G'(\omega)^2 + G''(\omega)^2}}{\omega} \tag{Ec. (4.3)}$$

La Figura 4.18 muestra la Viscosidad Dinámica (η^*) como función de la frecuencia (ω) para las películas de Poliacrílico y sus mezclas. Sorprendentemente los resultados muestran que la viscosidad decrece conforme se incrementa la concentración de la nanopartícula POSS.

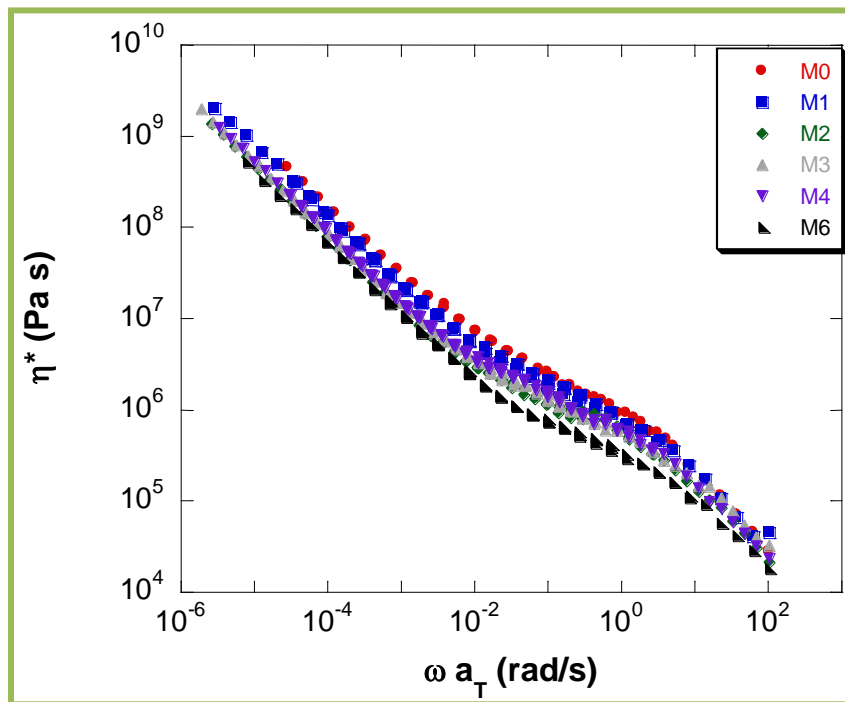


Figura 4.18. Viscosidad Dinámica (η^*) de las películas POSS-Acrílicas.

Estos resultados sugieren que la dinámica macromolecular del Poliacrílico se ve influenciada por la presencia de la nanopartícula POSS. El POSS está actuando como un agente lubricante para la matriz de Poliacrílico. Hay una reducción en la viscosidad de fundido y en el módulo huloso a medida que se incrementa la concentración de la nanopartícula POSS. Los resultados concuerdan con lo reportado por M.E. Romero^[50]. Y al mismo tiempo son contrarios a las predicciones y los datos experimentales reportados para los polímeros y fluidos complejos con rellenos de partículas en escala micrométrica^[122].

Una característica de suma importancia que se debe conocer para cada material es la energía de activación, es decir, la energía mínima necesaria para que el material reaccione ante determinado estímulo, en el caso de este estudio nos interesa saber en que medida la Nanopartícula POSS hará que la matriz de Poliacrílico se sensibilice ante el incremento de la temperatura. La energía de activación se obtiene a partir de la ecuación de Arrhenius

$$a_T = k e^{-Ea/RT} \quad \text{Ec. (4.4)}$$

Donde a_T es el factor de corrimiento empleado para la construcción de las curvas maestras, k es el factor de frecuencia, R es la constante de los gases ideales (8.3143 J/molK), T es la temperatura absoluta y Ea es la energía de activación.

El valor de la energía de activación (Ea) se determina experimentalmente representando gráficamente $\ln a_T$ en función de $1/T$, obteniendo de este gráfico la pendiente de la recta, la cual se multiplica por la constante de los gases ideales para obtener el valor de la energía de activación. En la Figura 4.19 se muestra el gráfico empleado para el cálculo de las energías de activación para cada muestra.

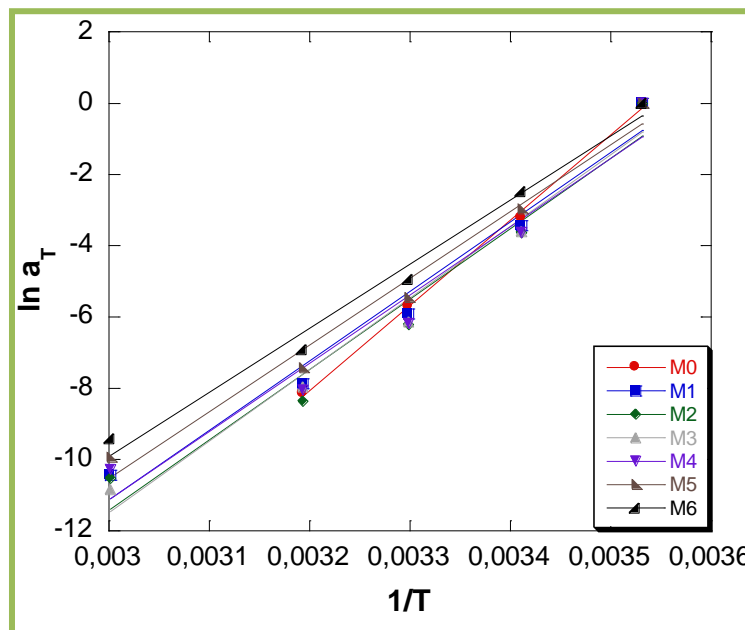


Figura 4.19. Energía de activación del sistema híbrido POSS-Acrílico.

La Tabla 4.5 muestra los valores obtenidos de las energías de activación para las películas POSS-Acrílico, así como los coeficientes de correlación obtenidos de la Figura 4.19, los cuales describen la relación lineal de los datos obtenidos.

Tabla 4.5. Energía de activación del sistema POSS-Acrílico y coeficiente de correlación lineal

Muestra	Energía de Activación (KJ/mol)	Coefficiente de correlación
M0	199	0.99908
M1	162.2	0.98636
M2	164.4	0.97934
M3	167.2	0.98738
M4	159.3	0.97865
M5	155.8	0.98973
M6	149.4	0.99317

Los resultados muestran que la energía de activación decrece gradualmente con el incremento de la concentración de POSS-metacrilato, y al tener menor energía de activación el sistema responde con mayor facilidad al incremento de temperatura. Un comportamiento de esta naturaleza, en el cual la nanopartícula POSS es responsable de la disminución gradual de la energía de activación, también ha sido observado en el nanocompuesto PS/POSS-styrene reportado por M-Romero^[50].

4.5. Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

El análisis dinámico mecánico es una técnica empleada para comparar a los materiales poliméricos en términos de sus propiedades dinámico mecánicas, especialmente en el caso de la temperatura de transición vítrea, T_g , y el módulo de almacenamiento, E' , del material. El interés industrial en torno de este tipo de análisis se basa fundamentalmente en el conocimiento de la T_g del material y su comportamiento a largo plazo. Es importante señalar que aunque la T_g se puede determinar mediante otras técnicas de análisis térmico, como la calorimetría diferencial de barrido (DSC) o el análisis térmico diferencial (DTA), las mediciones con DMA son muy usadas en la industria debido a que permite estudiar las contribuciones de distintas fases, componentes o refuerzos en el material, así

como la compatibilidad, tiempo de vida de materiales no polimerizados, resistencia a factores ambientales, entre otros.

Las técnicas antes señaladas, DSC y DTA, no detectan de manera sensible la transición vítrea, o no detectan en absoluto transiciones menores debido a los efectos térmicos asociados. La transición vítrea es una propiedad fundamental en el estudio del comportamiento mecánico de los polímeros, lo cual se debe, por una parte, a las relaciones existentes entre la T_g y la equivalencia temperatura – tiempo, y por otra, a que se puede estudiar a nivel molecular el material utilizando las relajaciones dinamicomecánicas. Por otra parte, y debido a que las propiedades esfuerzo – deformación presentan cambios profundos en la región de transición vítrea, la T_g puede considerarse como la característica más importante de un material con respecto a sus propiedades mecánicas, sobre todo en polímeros amorfos.

Las transiciones viscoelásticas del sistema híbrido POSS-Acrílico fueron determinadas por análisis mecánico dinámico. Así, un analizador mecánico dinámico *DMA 861^e Mettler Toledo* (Figura 4.20) fue utilizado en modo tensión. Se hizo un barrido de desplazamiento a temperatura ambiente controlada con una amplitud máxima de 1000 μm y una frecuencia de 1 Hz para obtener el límite lineal a dicha temperatura.



Figura 4.20. Analizador mecánico dinámico *DMA 861^e Mettler Toledo*.

Se decide hacer la prueba con un amplio rango de temperatura controlado, desde -100 °C hasta 100 °C, con una fuerza inicial de 0.36 N para sujetar a la muestra en la posición requerida. La muestra fue sometida a una amplitud de oscilación de 172 μm y una frecuencia de 1 Hz. Las muestras se cortaron con las siguientes dimensiones 30 x 4 x 0.3 mm. Después de colocar cada muestra en forma tensionada, se procedió a enfriar a -100 °C, equilibrar térmicamente y finalmente calentar hasta 100 °C con una tasa de calentamiento de 3 °C/min.

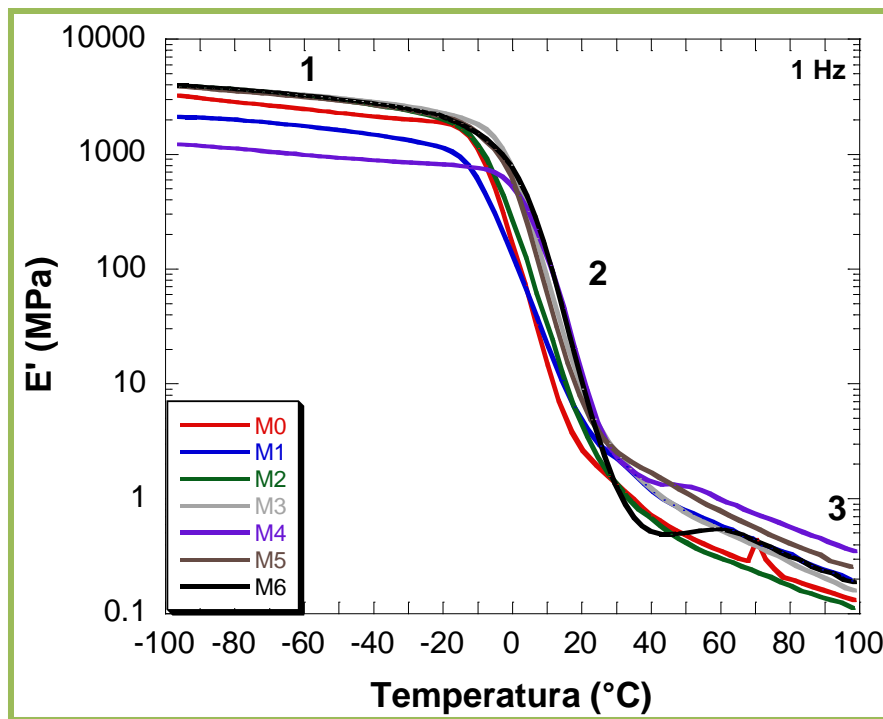


Figura 4.21. Módulo E' vs Temperatura para el sistema híbrido POSS-Acrílico, con una frecuencia de 1 Hz.

En la Figura 4.21 se presenta la gráfica de módulo E' versus temperatura para el sistema híbrido POSS-Acrílico. Como puede observarse este sistema solo exhibe tres regiones de comportamiento viscoelástico, la región 1 es la región vítrea, la cual se caracteriza por su elevado módulo E' , En temperaturas menores a T_g todas las mezclas son vítreas con un módulo mayor a 1 GPa, esta condición trae

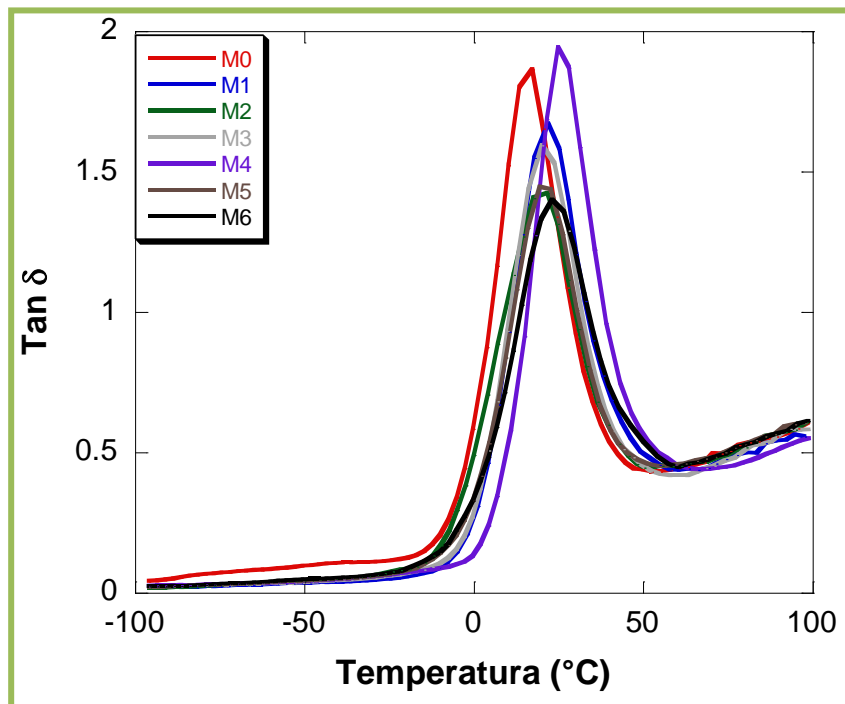
como consecuencia un material frecuentemente quebradizo, en el estado vítreo, los movimientos moleculares se limitan en gran medida a las vibraciones^[123].

La región 2 de la Figura 4.21 es la región de transición vítrea. Típicamente el módulo cae un factor de aproximadamente 1000 en un rango de 20 a 30 ° C, que se traduce en un ablandamiento del material. Cualitativamente, la región de transición vítrea puede ser interpretada como el comienzo de un movimiento molecular coordinado, en el cual, por debajo de la temperatura de transición vítrea, sólo están involucrados en movimientos de 1 a 4 átomos de la cadena, mientras que alrededor de 10 a 50 átomos de la cadena alcanzan suficiente energía térmica para moverse de una forma coordinada en la región de transición vítrea^[123].

La región 3 de la Figura 4.21 es la región de la meseta hulsosa. En donde al continuar incrementando la temperatura los módulos caen hasta valores inferiores a 1 MPa en temperaturas aproximadamente de 40 °C. El comportamiento en la región de la meseta de caucho, los polímeros comúnmente presentan baja viscosidad, lo que significa que el elastómero se puede estirar, quizás varios cientos por ciento, y regresar sustancialmente a su longitud original al ser liberado.

En la Figura 4.22 se muestra la tangente delta en función de la temperatura para el sistema híbrido POSS-Acrílico. Mediante esta curva se pueden determinar las temperaturas de relajamiento mecánico alfa, que están asociadas a la transición vítrea. En el análisis de la tangente delta, el máximo en la temperatura es el valor indicativo de la temperatura de transición vítrea T_g en un material polimérico.

Figura 4.22. Curvas de tangente delta en función de la temperatura para el sistema híbrido POSS-Acrílico, con una frecuencia de 1 Hz.



Los valores de las temperaturas de relajamiento mecánico alfa (T_g) así determinados para el sistema POSS-Acrílico se encuentran en la Tabla 4.6. Es posible observar en la gráfica de la Figura 4.23 la manera en que la incorporación de la nanopartícula POSS induce como resultado el incremento de la temperatura de transición vítrea (T_g), esto se debe a dos razones principales, la primera es debido a la rigidez propia de la caja de POSS y la segunda es que, como se mencionó con anterioridad, el diámetro de la caja de POSS es equivalente en tamaño a las cadenas del polímero^[52], lo cual significa que cuando interacciona de manera intramolecular con la cadena del polímero limitará el movimiento molecular y reducirá la flexibilidad mejorando la T_g ^[124]; este efecto se está manifestando en el sistema POSS-Acrílico.

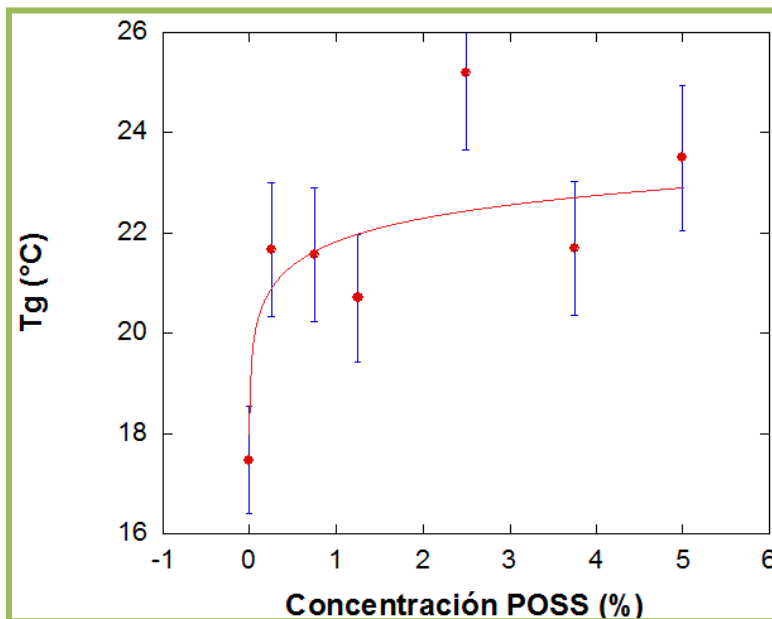


Figura 4.23. Temperatura de relajamiento mecánico alfa (asociado a la transición vítrea) como función de la concentración de POSS. Bandas de error de $\pm 6.14\%$

Como se mencionó con anterioridad si el ángulo $\delta \rightarrow 90^\circ$, se trata de un material viscoso, por otro lado si $\delta \rightarrow 0$ se trata entonces un material elástico. Para el caso del sistema híbrido POSS-Acrílico el cual se muestra en la Figura 4.22, es posible observar que en la medida que se está incrementando la concentración de la nanopartícula POSS, los picos máximos en la temperatura de las curvas de Tan (δ) comienzan a desplazarse hacia ángulos δ más bajos. Por lo que, su comportamiento se torna predominantemente elástico (Figura 4.24), lo cual significa que sus propiedades mecánicas se ven reforzadas, tal efecto es característico por la presencia de la nanopartícula POSS, debido a que estos nanobloques están modificando las propiedades viscoelásticas de la matriz poliacrítica, obstruyendo el relajamiento de las cadenas poliméricas, es decir, impidiendo el movimiento molecular. Este fenómeno es consistente con otras observaciones reportadas en la literatura, donde se considera a la nanopartícula POSS como un agente de reticulación física, lo que limita la movilidad de la cadena polimérica y por lo tanto alarga el tiempo de relajación local ^[125].

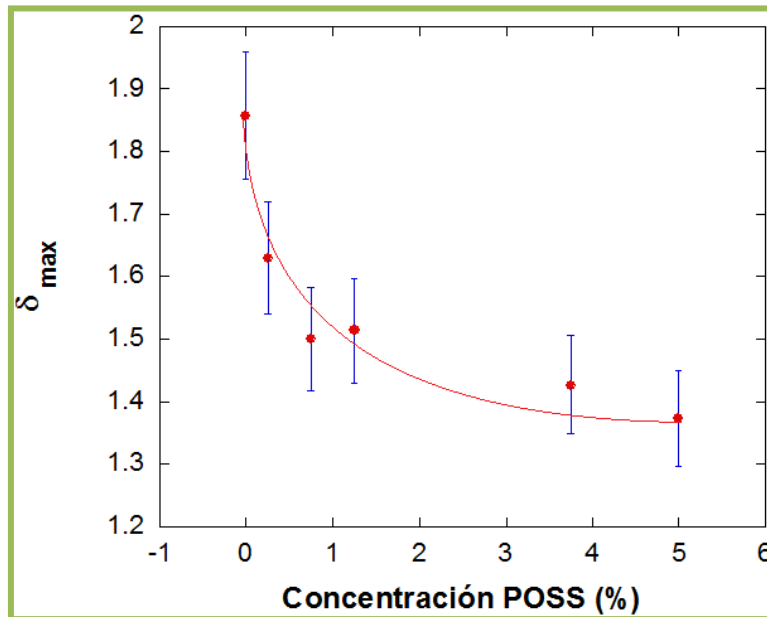


Figura 4.24. Valor de Tan δ máximo como función de la concentración de la nanopartícula POSS. Bandas de error de $\pm 5.5\%$

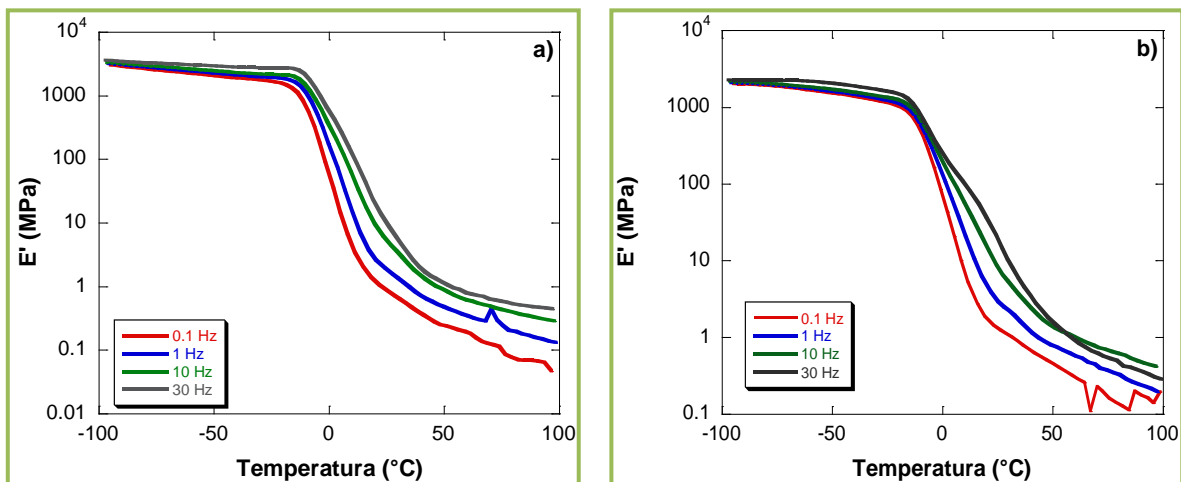
Tabla 4.6. Temperatura de relajamiento mecánico alfa y su energía de activación, obtenidos de análisis dinámico mecánico, usando barridos de temperatura y frecuencia. La energía de activación se obtuvo utilizando la formula de Arrhenius.

Muestra	Concentración (%)	T_g (°C)	Energía de activación (KJ/mol)
M0	0	17.4	218.73
M1	0.25	22.0	300.67
M2	0.75	21.8	293.73
M3	1.25	20.3	267.23
M4	2.5	25.0	237.53
M5	3.75	19.6	276.73
M6	5	23.3	260.23

El comportamiento de un polímero bajo condiciones dinámicas puede conducir a la determinación de diversas propiedades características, debido a que estos materiales pueden mostrar todas las etapas de comportamiento, desde viscoso a elástico, dependiendo de la temperatura y de la frecuencia de la prueba. Tal como lo marca el principio de Superposición Tiempo – Temperatura, a altas temperaturas

y bajas frecuencias los polímeros muestran un comportamiento viscoso mientras que el comportamiento elástico domina a bajas temperaturas y altas frecuencias. Pueden ocurrir rápidos cambios en las propiedades de un polímero si las resonancias o las relajaciones son estimuladas a frecuencias y temperaturas particulares, estos cambios incluyen la transición vítrea. Los experimentos mecánico dinámicos someten al espécimen a una deformación senoidal de baja amplitud y registran el esfuerzo senoidal resultante, caracterizado por el módulo de almacenamiento, el módulo de pérdidas y la diferencia de fase entre los dos (una medida del amortiguamiento del material).

Con la finalidad de tener un conocimiento más amplio del comportamiento viscoelástico de las muestras, se hicieron pruebas adicionales con el mismo rango de temperaturas, de -100°C a 100°C , con una fuerza de 0.36 N y una amplitud de $172\ \mu\text{m}$, pero esta vez se varió la frecuencia de la prueba, se hicieron barridos con frecuencias de 0.1 , 1 , 10 y 30 Hz . En la Figura 4.25 se muestran los módulos de almacenamiento E' obtenidos de cada barrido de frecuencias.



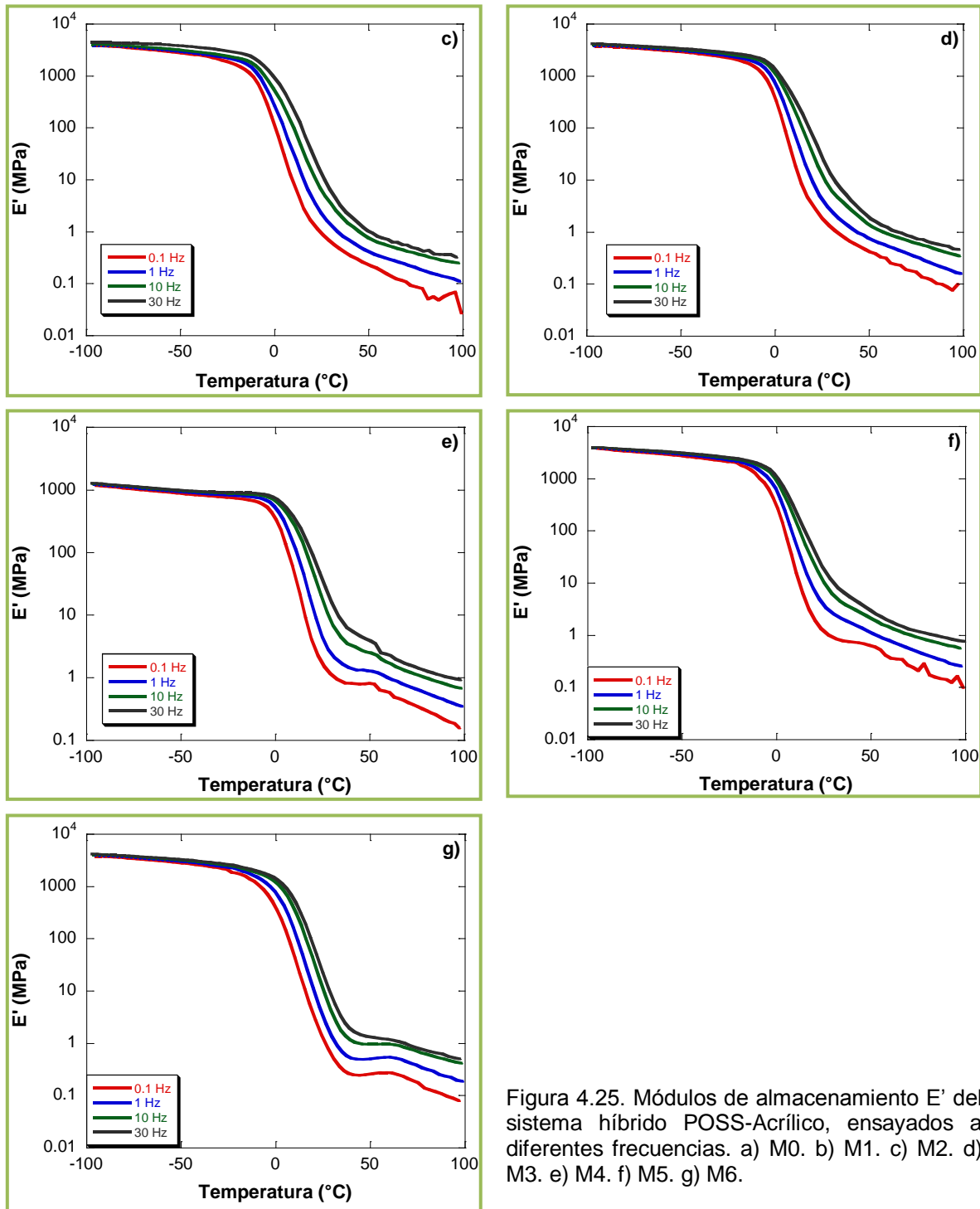
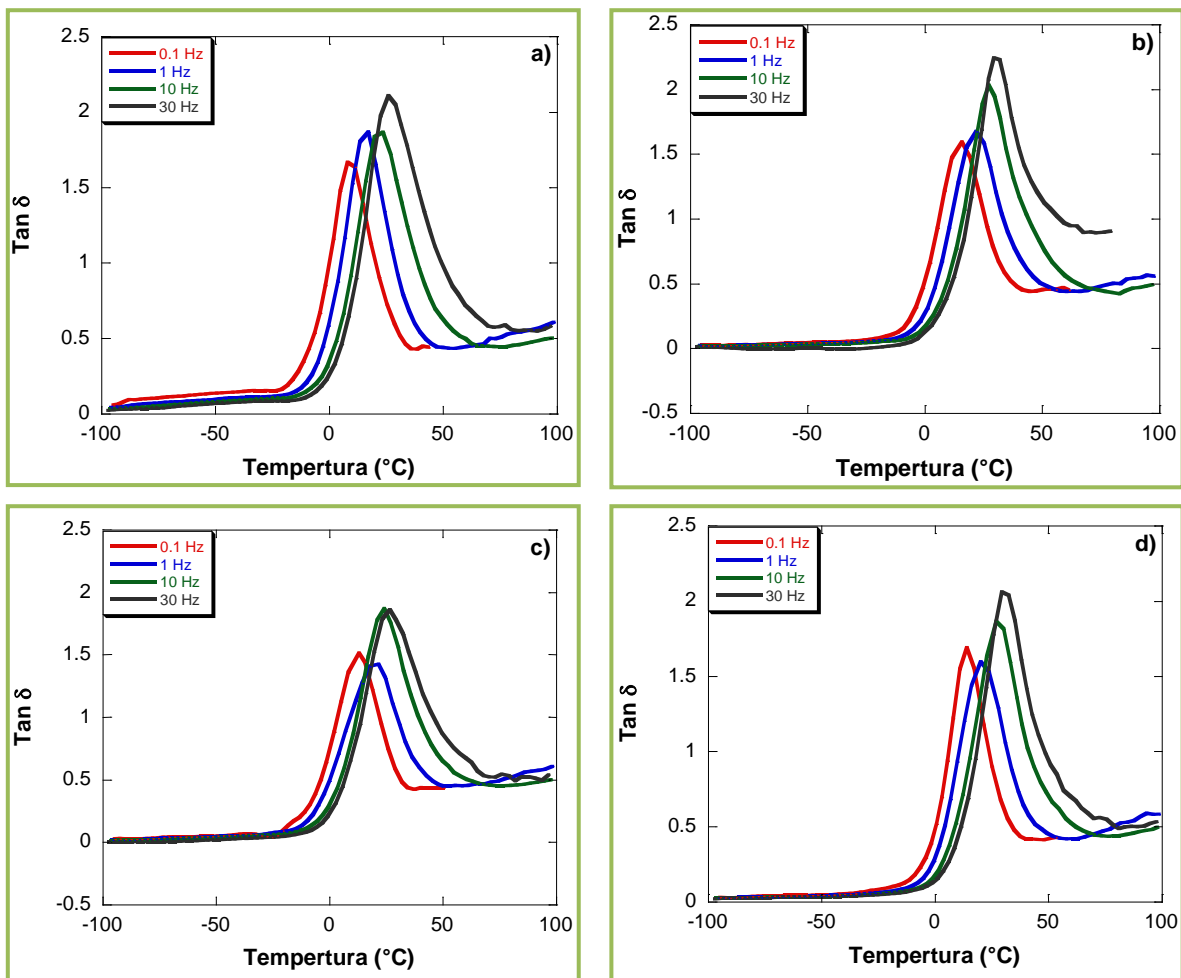


Figura 4.25. Módulos de almacenamiento E' del sistema híbrido POSS-Acrílico, ensayados a diferentes frecuencias. a) M0. b) M1. c) M2. d) M3. e) M4. f) M5. g) M6.

Un punto importante que debe ser señalado de las gráficas mostradas en la Figura 4.25, es que, tal como ocurre en el sistema híbrido POSS-Acrílico, en un gráfico E' vs T a frecuencias altas el módulo de almacenamiento aumenta en el rango vítreo. A medida que la frecuencia aumenta más allá de la capacidad de respuesta de las

cadena polimérica, el polímero se vitrifica. A frecuencias suficientemente bajas el polímero tenderá a fluir o tendrá un comportamiento gomoso ^[123].

Por otro lado en la Figura 4.26 podemos observar la tangente delta en función de la temperatura para cada barrido de frecuencias.



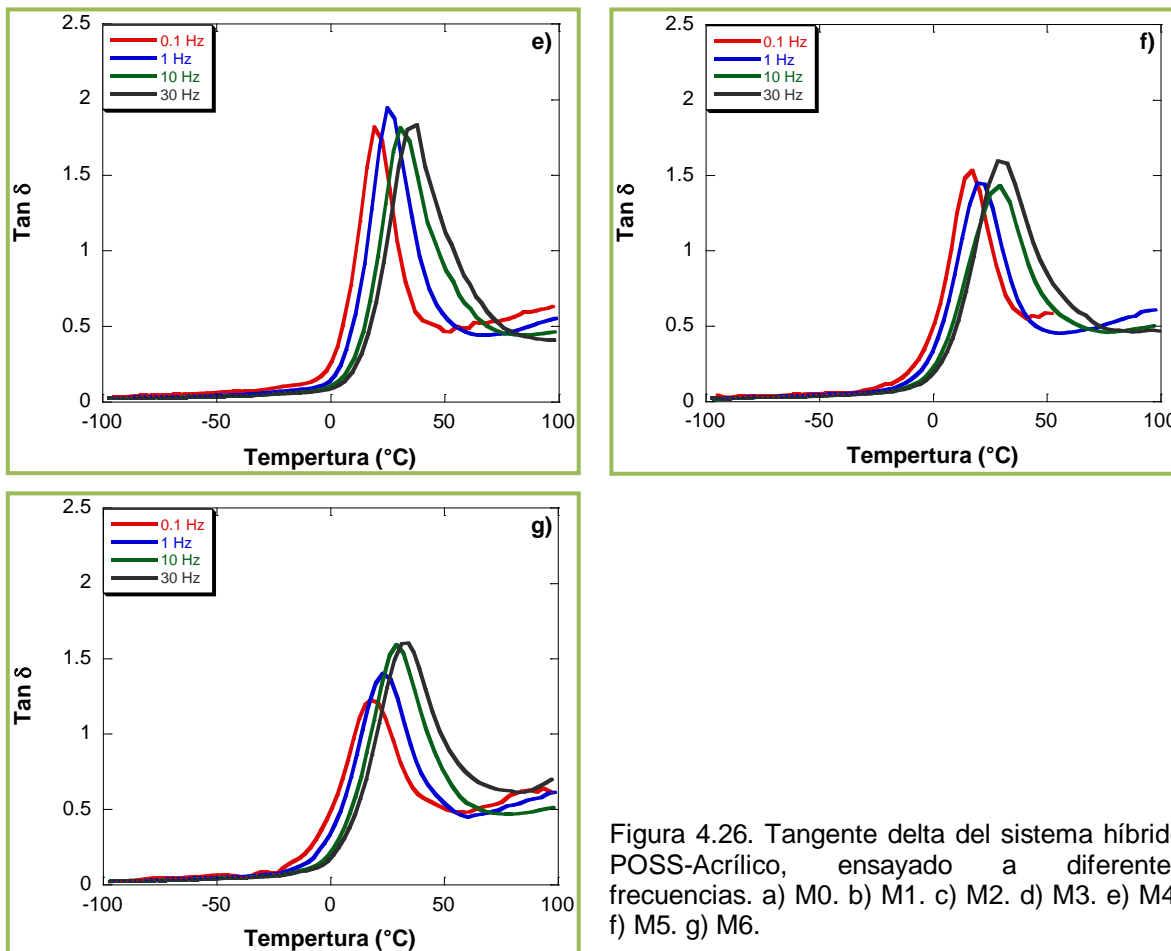


Figura 4.26. Tangente delta del sistema híbrido POSS-Acrílico, ensayado a diferentes frecuencias. a) M0. b) M1. c) M2. d) M3. e) M4. f) M5. g) M6.

Como ya se mencionó con anterioridad un criterio usado para determinar la temperatura de transición vítrea, es tomar el máximo valor de la temperatura, siendo este el valor de la Tg. Los fenómenos de relajación como lo es la Tg son dependientes de la frecuencia^[126], tal como se muestra en la Figura 4.26 para el sistema híbrido POSS-Acrílico, a medida que aumenta la frecuencia la Tg se está desplazando a temperaturas más altas. Algunos autores reportan que la Tg cambiará de 6 a 7 °C por cada década de frecuencia^[123, 126], lo cual concuerda con los resultados obtenidos para el sistema híbrido POSS-Acrílico.

Para obtener la energía de activación se emplea la ecuación de Arrhenius (Ecuación 4.5) donde se toman los picos del valor máximo de Tan δ correspondientes para cada concentración y cada frecuencia ensayada (0.1, 1, 10, 30 Hz) (Figura 4.26). Se grafica el ln (frq) en función del inverso de la temperatura

(1/T) (Figura 4.27), obteniendo de este gráfico la pendiente de la recta, la cual se multiplica por la constante de los gases ideales para obtener el valor de la energía de activación, la cual fue determinada experimentalmente ^[123]. En la Tabla 4.7 se muestran los parámetros empleados para la determinación de la E_a de cada muestra, así como los coeficientes de correlación lineal, obtenidos de la Figura 4.27. En la Figura 4.28 se muestra el valor de la energía de activación (E_a) del sistema híbrido POSS-Acrílico en función de la concentración de POSS, dichos valores se encuentran en la Tabla 4.6. Se observa en la Figura 4.28 la incorporación de la nanopartícula POSS, genera un incremento en la energía de activación del sistema.

$$frq = A \exp \frac{-E_a}{RT} \tag{Ec. (4.5)}$$

Tabla 4.7. Parámetros empleados para la construcción de las gráficas y posterior cálculo de la energía de activación del sistema híbrido POSS-Acrílico.

Frecuencia (Hz)	Tan δ_{max} (K)	ln (frq)	1/T	Coefficiente de correlación
0 %				
0.1	281.32	-2.3026	0.0035547	0.99023
1	290.58	0.0000	0.0034414	
10	296.92	2.3026	0.0033679	
30	299.22	3.4012	0.0033421	
0.25 %				
0.1	289.08	-2.3026	0.0034592	0.99822
1	295.18	0.0000	0.0033877	
10	300.62	2.3026	0.0033265	
30	302.82	3.4012	0.0033023	
0.75 %				
0.1	286.38	-2.3026	0.0034918	0.96573
1	294.95	0.0000	0.0033904	
10	297.45	2.3026	0.0033619	
30	300.05	3.4012	0.0033328	
1.25 %				
0.1	287.38	-2.3026	0.0034797	0.99926
1	293.42	0.0000	0.0034081	
10	300.32	2.3026	0.0033298	
30	302.82	3.4012	0.0033023	
2.5 %				
0.1	292.48	-2.3026	0.0034190	0.97961
1	298.18	0.0000	0.0033536	
10	303.82	2.3026	0.0032915	

30	311.25	3.4012	0.0032129	
3.75 %				
0.1	290.48	-2.3026	0.0034426	
1	292.75	0.0000	0.0034159	0.94442
10	302.78	2.3026	0.0033027	
30	301.75	3.4012	0.0033140	
5 %				
0.1	291.05	-2.3026	0.0034358	
1	296.42	0.0000	0.0033736	0.99209
10	302.32	2.3026	0.0033078	
30	307.62	3.4012	0.0032508	

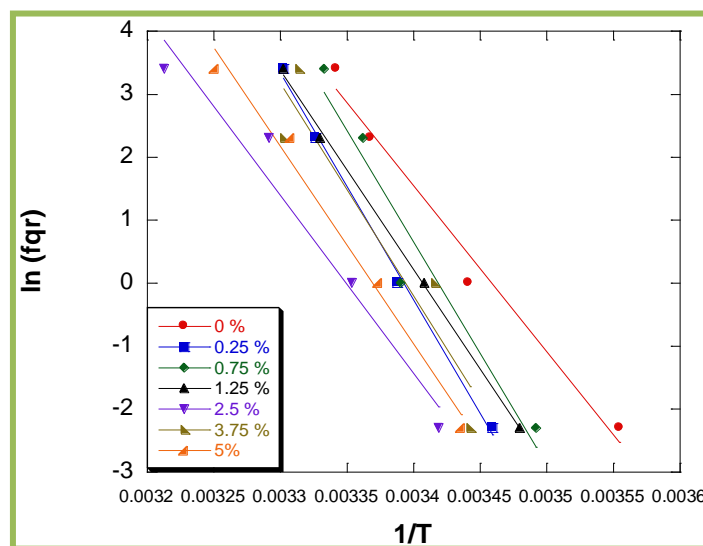


Figura 4.27. Energía de activación del sistema POSS-Acrílico.

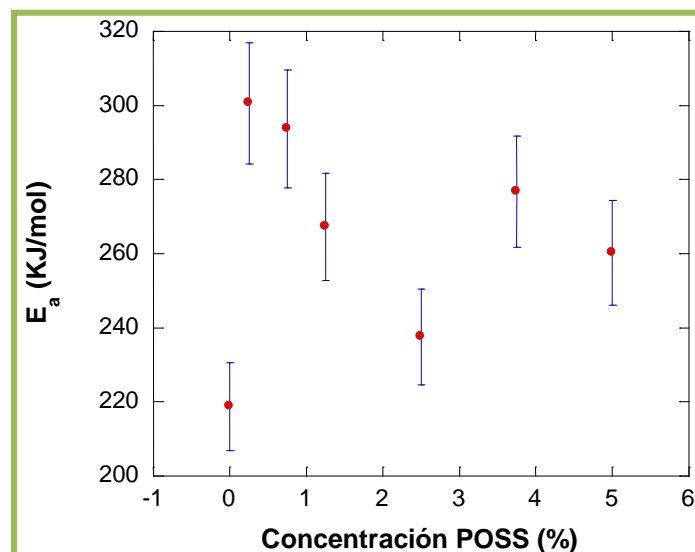


Figura 4.28. Energía de activación en función de la concentración de POSS. Bandas de error de $\pm 5.4\%$.

4.6. Ángulo de Contacto

Para la medición del ángulo de contacto fue necesario cortar un pequeño trozo de material de aproximadamente 1 cm x 1 cm para después colocar sobre él una gota de agua destilada con ayuda de una pipeta automática, una vez que la gota fue colocada en la superficie del material se midió el ángulo formado entre la superficie de material y la gota de agua (Figura 4.29).

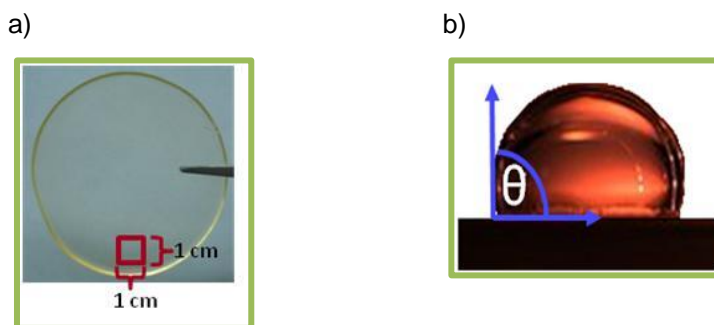


Figura 4.29. a) Sección necesaria para la medición. b) ángulo de contacto.

La finalidad de esta prueba es estudiar la permeabilidad del agua en la matriz Poliacrílica y la evolución que tendrá en medida que se incrementa la concentración de POSS-metacrilato. Como ya se ha mencionado si el ángulo es menor a 90° estaremos hablando de un material hidrofílico, es decir que este material tenderá a absorber agua, mientras que si el ángulo es mayor a 90° , en este caso nos referiremos a un material hidrofóbico o dicho de otra manera, un material que repelerá el agua.

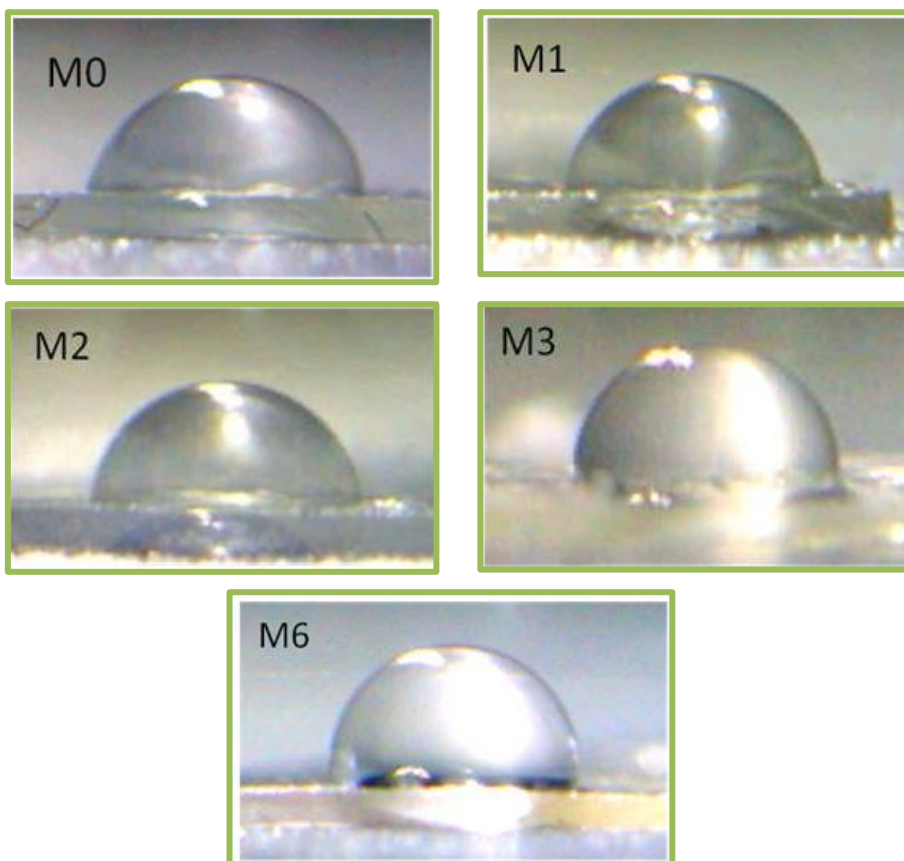
Para llevar a cabo las mediciones se utilizó un instrumento diseñado y manufacturado en el Laboratorio de Nanopolímeros y Coloides en el Instituto de Ciencias Físicas perteneciente a la UNAM (Figura 4.30). Este instrumento está equipado con un microscopio óptico STEREO MASTER II, FISHER SCIENTIFIC MODEL SPT-ITH que cuenta con una cámara que nos permite tomar las fotos de la muestra de material con una gota de agua destilada en su superficie y poder hacer la correcta medición del ángulo de contacto.



Figura 4.30. Dispositivo para medir ángulo de contacto. Diseñado y construido en el Laboratorio de Nanopolímeros y Coloides (ICF-UNAM), Castillo-Pérez & Romo-Uribe (2012)

A cada muestra se le colocó una gota de agua destilada y se midió el ángulo, este procedimiento se repitió en diferentes zonas del material. En la Figura 4.31 se muestran los ángulos de contacto resultantes para las muestras del sistema POSS-Acrílico.

Figura 4.31. Gotas de agua depositadas en la superficie de cada muestra.



En la Tabla 4.8 se agrupan los valores obtenidos de los ángulos de contacto correspondientes a cada muestra.

Tabla 4.8. Ángulo de contacto de las películas POSS-Acrílico, $\pm 0.7\%$ de error.

Muestra	Ángulo
M0	66.133°
M1	71.73°
M2	73.7°
M3	77°
M6	82.5°

En la Figura 4.32 se muestra un gráfico donde se observa como es el crecimiento del ángulo de contacto en función de la concentración de POSS, mostrando también bandas de error de $\pm 0.7\%$. De la curva se deduce que la incorporación de la nanopartícula POSS induce favorablemente en las propiedades superficiales del Poliacrílico, haciéndolo más hidrofóbico. Este efecto ya ha sido observado en otros sistemas donde se ha incorporado POSS ^[127, 128]. Como ya se ha mencionado una de las características del POSS es su alta hidrofobicidad, debido a la presencia del silicio en su estructura ^[129].

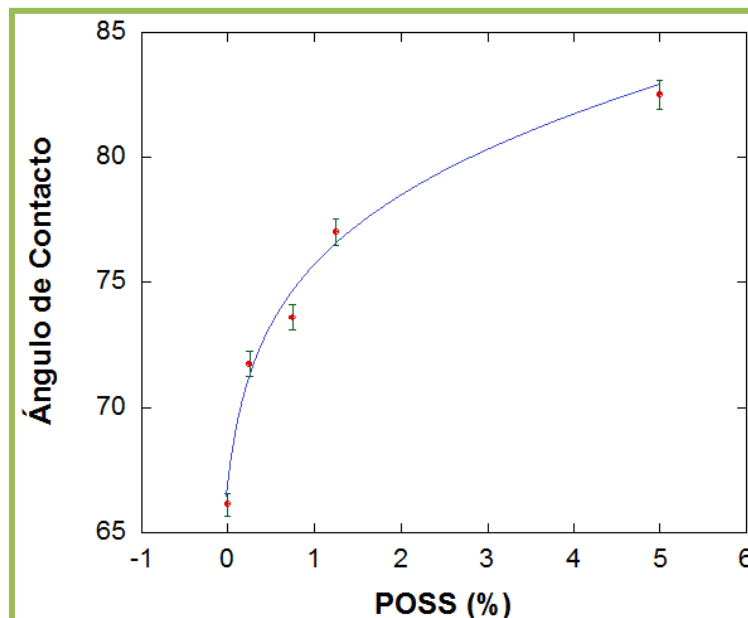


Figura 4.32. Ángulo de contacto en función de la concentración de POSS. Bandas de error de $\pm 0.7\%$.

4.7. Deformación Uniaxial

Para llevar a cabo esta prueba se cortaron probetas de cada una de las muestras con dimensiones óptimas para el instrumento, la cuales fueron 25x3x0.25 mm. Se hicieron dos probetas de cada una de las muestras (0 a 5% de concentración de POSS). Una vez listas las probetas se ensayaron montándolas en el instrumento LINKAM TST-350 (Figura 4.33) para aplicarles un esfuerzo uniaxial. La prueba se realizó con una velocidad de 83.4 $\mu\text{m/s}$ (5 mm/min) y a temperatura ambiente.



Figura 4.33. LINKAM TST – 350

En el diagrama Esfuerzo – Deformación que aparece en la Figura 4.34 se muestra cada una de las curvas obtenidas para el Poliacrílico y las mezclas con el POSS.

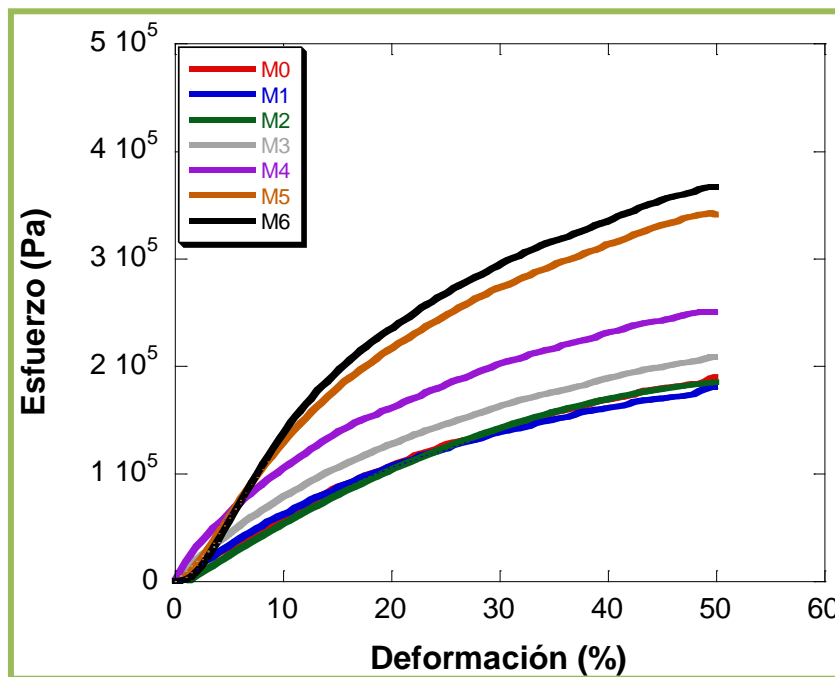


Figura 4.34. Diagrama Esfuerzo – Deformación de las probetas de las películas POSS-Acrílico

Como se puede observar en el diagrama esfuerzo – deformación las curvas que corresponden a las mezclas van mejorando su comportamiento mecánico en comparación con la muestra M0, es decir, conforme aumenta la concentración de POSS, está habiendo un reforzamiento mecánico a la matriz Poliacrítica. Esto es posible determinar observando como la pendiente de la región elástica aumenta, pero no al costo de las propiedades de elasticidad, también se debe destacar que al incrementar la concentración de POSS se está aumentando la tenacidad (área bajo la curva de la zona plástica), tal efecto concuerda con lo reportado por Sanchez C.^[117], lo cual significa que también al incrementar la concentración de POSS a la matriz Poliacrítica, se le estará brindando al material una mayor resistencia al impacto^[51, 130].

De la misma manera que ocurre con el sistema híbrido POSS-Acrílico, en la literatura se encuentra reportado para otros sistemas poliméricos con incorporación de POSS que las nanopáticulas de POSS obstaculizan el movimiento de las cadenas de polímero, proporcionando múltiples sitios de restricción física para oponerse a la fluencia, y esta resistencia es responsable de la mayor capacidad de carga ^[82].

A partir de esta zona elástica se determinó la variación del módulo de Young (Figura 4.35) que es la constante de proporcionalidad entre la deformación elástica y el esfuerzo uniaxial, y representa la pendiente de la parte lineal de la gráfica esfuerzo-deformación, que son cambios que experimenta un material cuando esta sometido a la acción de esfuerzos de tracción .

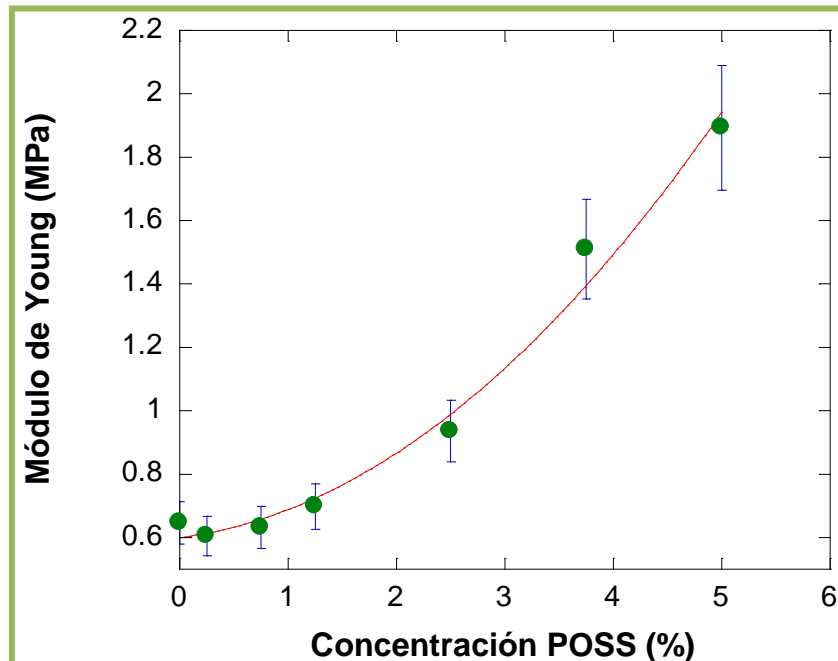


Figura 4.35. Tendencia del incremento del Módulo de Young con la variación de la concentración de POSS en la matriz de Poliacrílico. Bandas de error de $\pm 10.4\%$.

Como se puede observar en la Figura 4.35 el módulo de Young aumenta su valor conforme aumenta la concentración de POSS hasta aproximadamente tres veces el módulo de la matriz Poliacrílica. Es importante resaltar que una característica de los sistemas poliméricos a los cuales se ha incorporado la nanopartícula POSS, es que conservarán su módulo de Young a elevadas temperaturas^[113].

Cabe señalar que en esta prueba cada muestra se llevó solo hasta una deformación del 50%, como se muestra en el diagrama esfuerzo-deformación (Figura 4.34). El propósito de esto, es que para este trabajo de investigación solo se consideró el Módulo de Young, y además es que no se esperaba una fractura del material debido a que la matriz Poliacrílica se encuentra dentro de la clasificación de los materiales elastoméricos, de los cuales una característica fundamental es que pueden superar el 100% de deformación, sin llegar a la fractura.

4.8. Difracción de Rayos X a Ángulo Grande (WAXS)

Los patrones bidimensionales de rayos X a ángulo grande (WAXS) se obtuvieron mediante el equipo mar345 dtb, mostrado en la Figura 4.36. Este equipo usa una fuente de radiación de Cu con una longitud de onda $\lambda_{Cu-K\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$ y sus condiciones son 40kV y 60 mA. El tiempo de exposición para la obtención de datos a ángulo grande (WAXS) fue de 15 minutos.

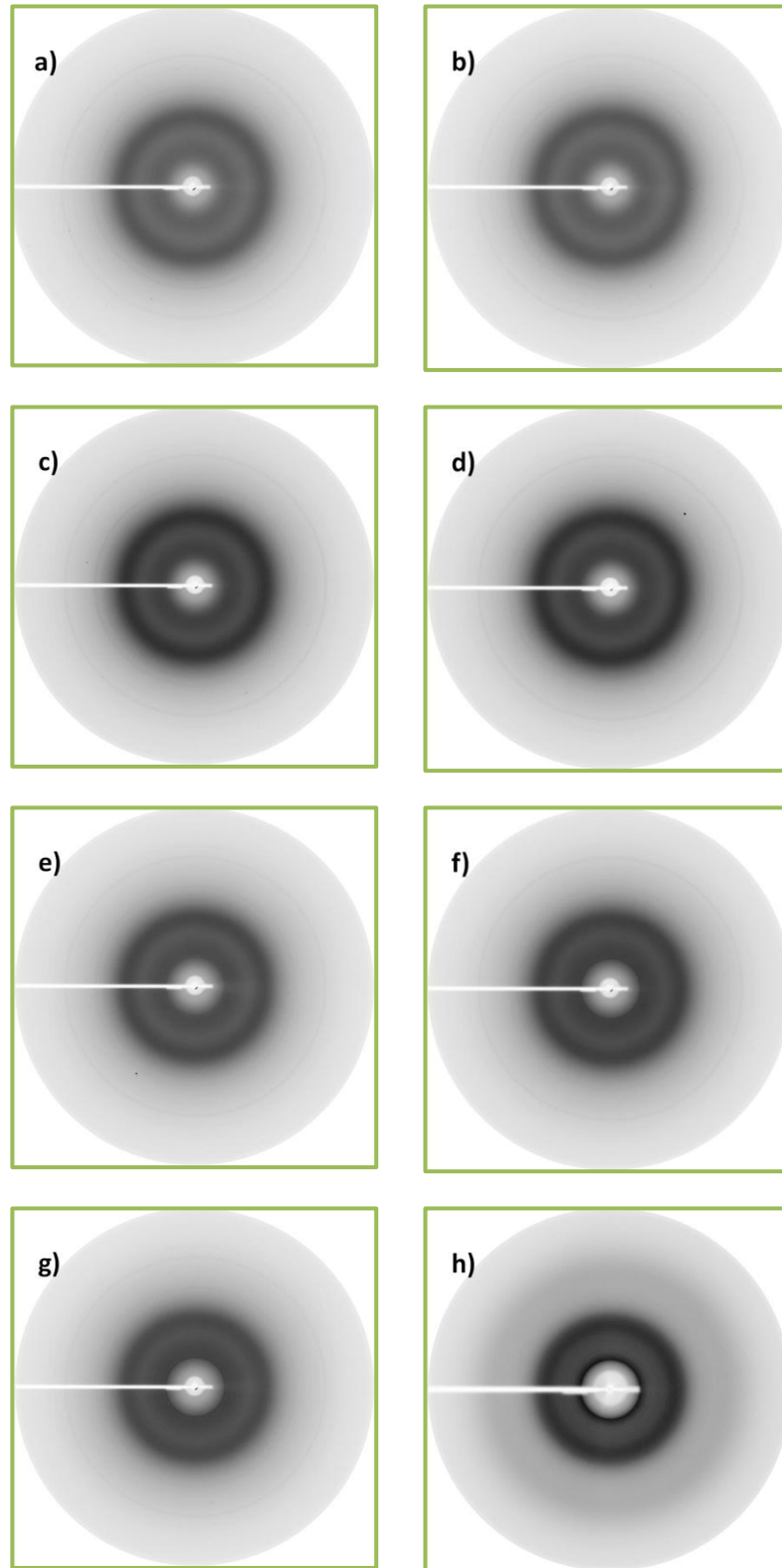


Figura 4.36.
Difractor de
Rayos X mar 345
dtb.

La distancia entre la muestra a analizar y el detector fue de 200 mm. Los patrones de WAXS fueron analizados utilizando el programa *fit 2D*. Los valores de las distancias interplanares d de de las trazas 2θ versus intensidad fueron obtenidos directamente del programa utilizado.

Los patrones de difracción WAXS para los nanobloques POSS, el poliacrílico y las mezclas con variación en concentración de POSS se agrupan en la Figura 4.37.

Figura 4.37. Patrones de difracción de Rayos X de las muestras a) M0. b) M1. c) M2. d) M3. e) M4. f) M5. g) M6. h) POSS-metacrilato



La muestra M0 (Figura 4.38a) muestra dos halos amorfos bien definidos localizados a ángulos 2θ igual a 10.4° y 18.6° correspondientes a las distancias interplanares d 8.5Å y 4.8Å respectivamente. Los halos son asignados de acuerdo a la literatura, donde se encuentran curvas de otros materiales acrílicos.

El diagrama de difracción de la muestra M0 se asemeja a los polimetacrilatos amorfos, especialmente en el caso de los que presentan cadenas laterales largas ^[131]. De acuerdo a lo reportado en la literatura el halo amorfo ubicado en $2\theta = 10.4^\circ$ (Figura 4.38a) este pico se ha asociado a una distancia intrasegmental entre cadenas laterales. Mientras que el halo amorfo que se encuentra en un ángulo 2θ igual a 18.6° se asocia a las distancias de van der Waals de átomos unidos no químicamente ^[131]; lo cual indica que se relaciona a las distancias entre las cadenas principales de la matriz poliacrílica.

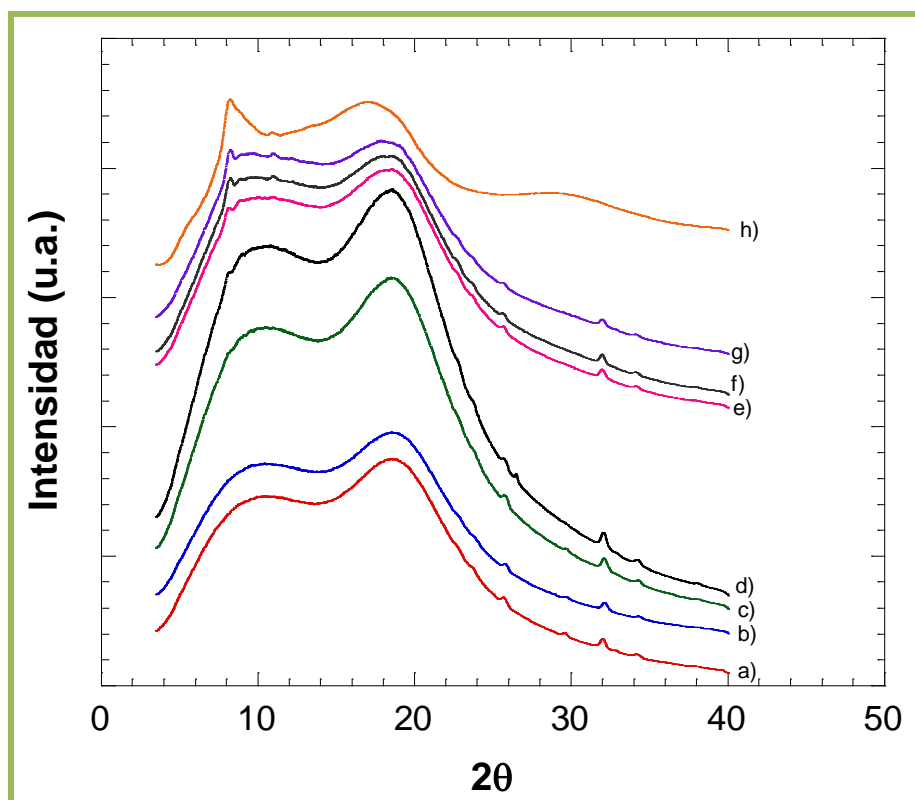


Figura 4.38. Trazas de difracción de Rayos X a ángulo grande (WAXS). a) M0. b) M1. c) M2. d) M3. e) M4. f) M5. g) M6. h) POSS-metacrilato.

En la Figura 4.38 (b, c) se muestran las trazas para las muestras M1 y M2, donde es posible observar que mantienen la misma forma que la muestra M0, es decir muestran los dos halos amorfos, estas muestras contienen una concentración baja de POSS. Por otro lado, en la curva correspondiente a M3 (Figura 4.38d) la cual contiene 1.25% en peso de POSS se observa como empieza a notarse un pico a 8.1° , y a medida que se sigue incrementando la concentración de POSS se hace más visible dicho pico desplazándose hacia ángulos más grandes estabilizándose en 8.2° cuando la concentración llega 3.75%, este pico es característico de POSS [132-135], lo cual sugiere que se está agregando y formando redes cristalinas.

Cuando la concentración de POSS llega a 3.75% aparece otro pico a 11.0° , el cual está reportado ser característico del POSS [132-135], a medida que aparece interactúa con la región amorfa de la matriz modificándola, haciendo que este halo amorfo ($2\theta = 18.6^\circ$) se haga cada vez más asimétrico y por lo tanto aumentando la diversidad de distancias entre las cadenas principales y presumiblemente desplazándolo a ángulos más pequeños.

El modelo estructural propuesto para la matriz poliacrílica consiste en capas locales de segmentos de cadena principales paralelas entre sí y separadas por capas de cadenas laterales [131] (Figura 4.39).

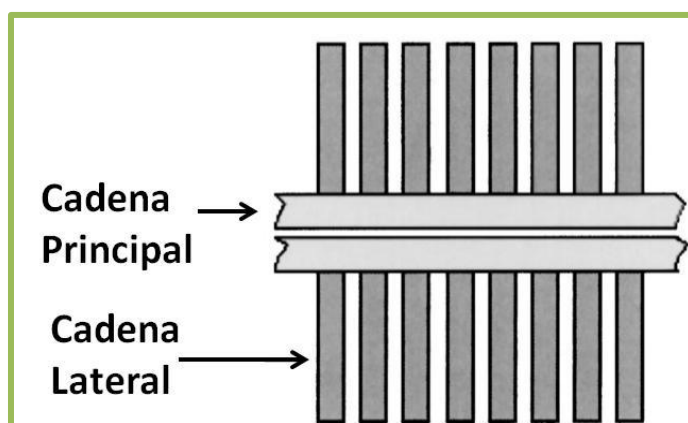


Figura 4.39. Representación de un polímero cuya estructura consta de una cadena principal y cadenas laterales [131].

Resumiendo, los resultados de WAXS indican que existen cristales de POSS embebidos en la matriz de Poliacrílico amorfo, observándose que el POSS está siendo capaz de cristalizar en las mezclas que contienen concentraciones superiores a 1% en peso, este comportamiento concuerda con lo reportado por Kopesky et al^[66].

4.9. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las micrografías SEM, que muestran la morfología de las muestras del sistema híbrido POSS-Acrílico fueron obtenidas del equipo SEM – HITACHI SU8000 (Figura 4.40).



Figura 4.40. Microscopio Electrónico de Barrido modelo SU8000 manufacturado por HITACHI.

Todas las muestras fueron fracturadas en nitrógeno líquido y recubiertas con una delgada capa de Cromo de 10 nm de espesor, esto como requerimiento para poder analizarlas en el equipo SEM (Figura 4.41).



Figura 4.41. Fractura de las probetas con nitrógeno líquido para su análisis en el Microscopio Electrónico de Barrido.

Las micrografías de la morfología de las muestras del sistema POSS-Acrílico fueron tomadas de la superficie de fractura como se muestra en la Figura 4.42.

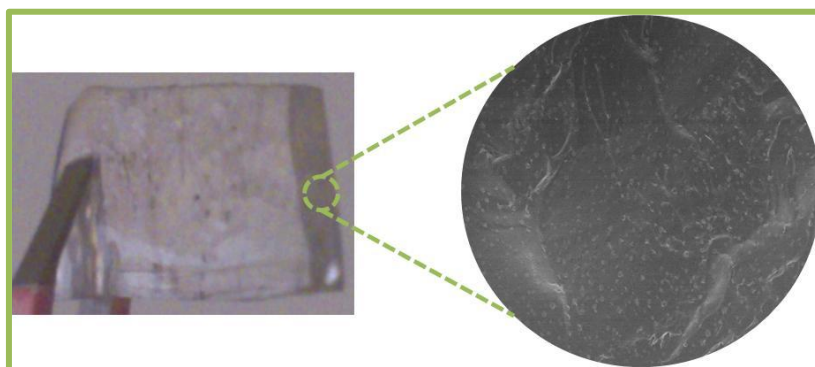


Figura 4.42. Morfología de la superficie de fractura de las muestras del sistema POSS-Acrílico.

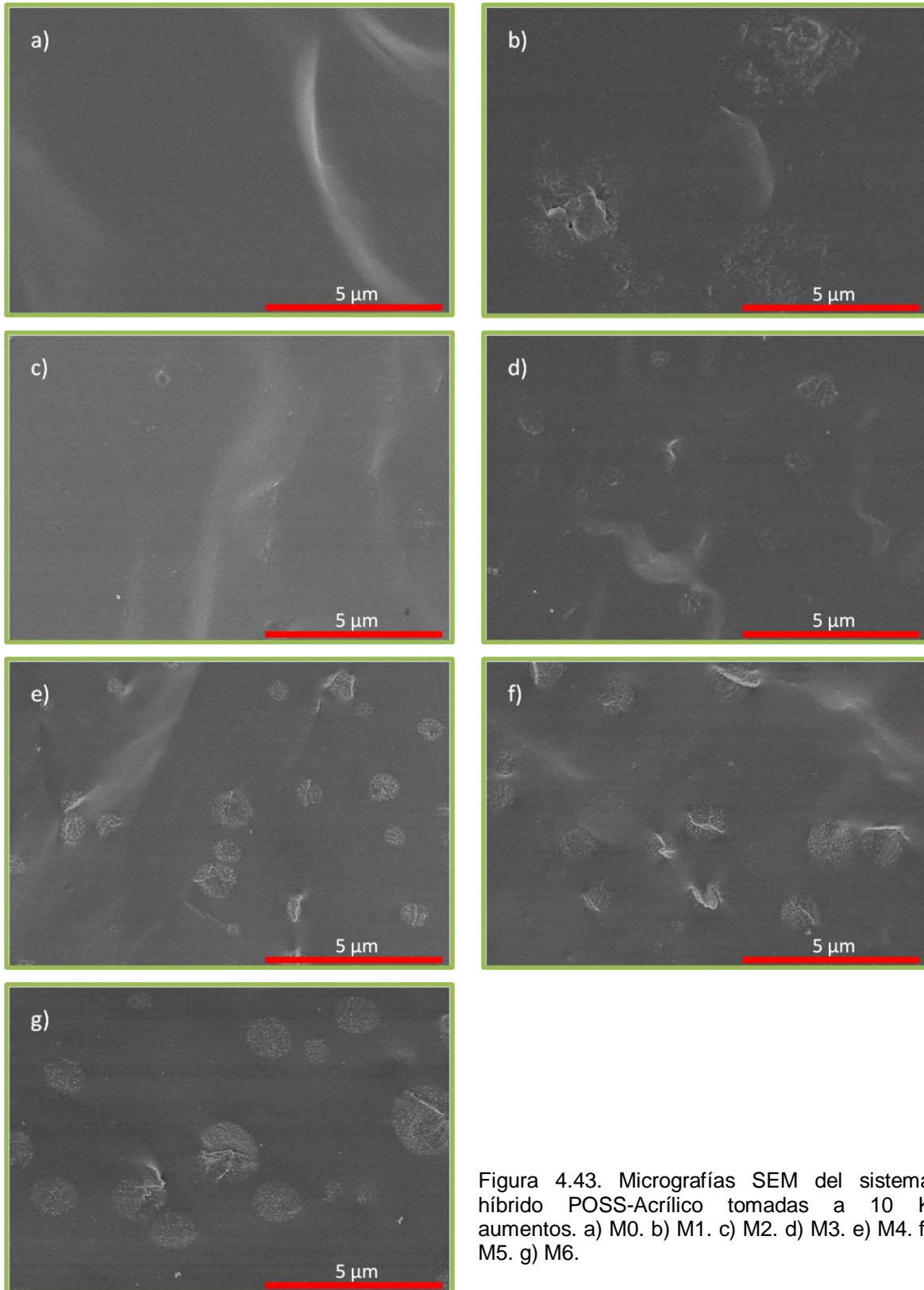


Figura 4.43. Micrografías SEM del sistema híbrido POSS-Acrílico tomadas a 10 K aumentos. a) M0. b) M1. c) M2. d) M3. e) M4. f) M5. g) M6.

En la Figura 4.43 se pueden observar las micrografías tomadas con el SEM de la superficie fracturada con nitrógeno líquido del sistema híbrido POSS-Acrílico. La Figura 4.43 (a-c) pertenece a las muestras que contienen una baja concentración de POSS (0, 0.25 y 0.75% en peso respectivamente) en donde se observa una superficie homogénea en la cuales no es posible observar la presencia de POSS. Sin embargo en la Figura 4.43d comienzan a hacerse visibles pequeños aglomerados de POSS, los cuales crecen y son aún más perceptibles conforme la concentración de la nanopartícula POSS aumenta (Figura 4.43 e-g). Esto concuerda con los resultados obtenidos en los experimentos de WAXS y al mismo tiempo corrobora lo mostrado en los ensayos de deformación uniaxial.

Con la finalidad de conocer el tamaño promedio de los aglomerados de POSS, estos fueron medidos, usando como herramienta el programa computacional *Image J*. Los resultados obtenidos mostraron que en la película M6, la cual contiene la mayor concentración de POSS (5% en peso), el tamaño promedio de los aglomerados es de $1.3 \mu\text{m} \pm 8.6\%$ de error. Si bien es cierto que el POSS se está agregando formando aglomerados, este hecho no está trayendo consecuencias graves en cuanto a las propiedades ópticas características de la matriz Poliacrítica, dado que el tamaño de dichos aglomerados aún permite el paso de la luz, teniendo como resultado un sistema híbrido POSS-Acrílico en el cual se mantiene la transparencia en todas las muestras, como se mostró con anterioridad en la Figura 4.6.

CAPÍTULO 5: CONCLUSIONES

Al lograr incorporar la nanopartícula POSS en una matriz Poliacrílica, que puede ser usada como base de recubrimientos, la cual está compuesta por tres monómeros [MMA + AA + AB]. Se logró un sistema con excelentes propiedades mecánicas, térmicas y de superficie. Este sistema pasa a formar parte del campo de los polímeros inteligentes.

La incorporación de la nanopartícula POSS en la matriz Poliacrílica se llevó a cabo sin afectar sus propiedades ópticas, se mantuvo la transparencia que es una característica principal de la matriz. Esto debido al tamaño nanométrico característico de la caja de POSS.

El análisis termogravimétrico reveló que el sistema híbrido POSS-Acrílico tiende a mejorar su estabilidad térmica a medida que aumenta la concentración de POSS. La degradación térmica se restringió al mezclar la nanopartícula POSS en la matriz Poliacrílica, debido a que POSS se compone de enlaces Si-O que son intrínsecamente estables^[113].

Se demostró que la estabilidad térmica de las mezclas disminuyó cuando se encuentran bajo una atmósfera oxidante. En comparación, la estabilidad térmica del sistema híbrido POSS-Acrílico en aire es aproximadamente 15% más baja que al estar bajo una atmósfera de nitrógeno.

Del análisis de calorimetría diferencial de barrido se observó que el sistema sólo mostró una transición térmica, T_g. Los resultados de los estudios térmicos indican que hay una fase de miscibilidad entre la matriz Poliacrílica y la nanopartícula POSS, debido a que todas las muestras solo mostraron una sola temperatura de transición vítrea. La incorporación de la nanopartícula POSS incrementó la

temperatura de transición vítrea a medida que se incrementó la concentración de los nanobloques.

Las medidas reológicas revelaron que todas las mezclas del sistema híbrido POSS-Acrílico son linealmente viscoelásticas y que este comportamiento viscoelástico lineal, está altamente influenciado por la presencia de la nanopartícula POSS. Al hacer las pruebas en oscilación se pudo observar que a frecuencias intermedias todas las mezclas mostraron un comportamiento huloso. Sorprendentemente la viscosidad dinámica disminuyó al aumentar la concentración de los nanobloques. Estos resultados indicaron que la nanopartícula POSS actuó como un agente lubricante para la matriz poliacrítica, y por otro lado esta incorporación provocó una disminución gradual de la energía de activación.

El análisis dinámico mecánico permitió comprobar los resultados obtenidos por DSC, mostrando que en el sistema híbrido POSS-Acrílico se provocó un incremento en la temperatura de transición vítrea al incorporar la nanopartícula POSS. Por otro lado los valores de la $\tan \delta$ obtenidos de este análisis mostraron un claro decremento, exhibiendo entonces un comportamiento principalmente elástico, debido a que los nanobloques de POSS actúan como un agente de reticulación física^[125]. Se comprobó además que la Tg dependerá del incremento de la frecuencia, aumentando 7° C aproximadamente por cada década de frecuencia que se incremente.

Las mediciones del ángulo de contacto mostraron que se indujo hidrofobicidad a la matriz Poliacrítica, obteniendo originalmente un ángulo de 66.2°, y este se logró incrementar hasta 82.5° cuando la concentración de POSS fue de 5% en peso.

Del estudio de deformación uniaxial, este reveló que la incorporación de los nanobloques de POSS mejoró el comportamiento mecánico de todas las muestras, incrementando su resistencia a la tracción, pero conservando su alta

elasticidad, y en consecuencia, su tenacidad, así como un incremento de aproximadamente tres veces el módulo de Young en comparación con la matriz.

Del análisis de difracción de rayos X a ángulo grande (WAXS), este confirmó que la matriz Poliacrílica es completamente amorfa y se dedujo que podría tratarse de un polímero con cadenas principales y cadenas laterales largas.

El análisis de WAXS permitió observar que al incorporar el POSS, este está siendo capaz de agregarse y formar cristales embebidos en la matriz Poliacrílica. Este fenómeno tiene lugar en concentraciones de POSS tan bajas como 1% en peso ^[66].

Del análisis hecho a la superficies fracturadas en nitrógeno líquido por microscopía electrónica de barrido (SEM), observó que en las mezclas que contienen 1.25, 2.5, 3.75 y 5% en peso de POSS se forman aglomerados, los cuales presentaron una buena dispersión, motivo por el cual se conservó la transparencia óptica de todas las muestras.

En este sistema híbrido POSS-Acrílico, el POSS incrementó la temperatura de transición vítrea del material. Del análisis de DMA, los picos máximos de $\tan \delta$ disminuyeron su valor, esto indicó que el material se reforzó mecánicamente, como fue posible observar en el análisis de deformación uniaxial. Además se comprobó que existió una limitación del movimiento de las cadenas poliméricas por la nanopartícula POSS y que trajo como consecuencia un incremento en la Tg. Esta restricción del movimiento molecular se debió a la rigidez propia de los nanobloques de POSS y a que su diámetro (1.5 nm) es equivalente en tamaño a las cadenas del polímero.

Por otra parte fue posible observar que los nanobloques POSS, en una concentración suficiente, comenzaron a agregarse y formar cristales, lo cual indicó

que las propiedades mecánicas, específicamente, el módulo de Young, se mejoró. Esto se comprobó mediante microscopia electrónica de barrido, donde se observaron dos factores. a) se formaron aglomerados cuando la concentración de la nanopartícula POSS llegó a 1. 25% en peso, esto significó que POSS se agrega para formar cristales y consecuentemente incrementó sus propiedades mecánicas; b) se observó que a pesar de que existieron agregados de POSS, estos presentaron una buena dispersión y por lo tanto conservaron su transparencia.

REFERENCIAS

1. Vaia, R., Wagner D. Materials Today. Elsevier Ltd, 2004. P. 32-37.
2. Morales M. J. Introducción al Desarrollo Histórico de la Industria de los Plásticos. Revista Hules y Plásticos de México.
<http://hulesyplasticosdemexico.es.tl/PI%E1sticos.htm>
3. Stewart M. R. History of Polymer and Plastics for Students. Education resources of American Chemistry Council.
<http://plastics.americanchemistry.com/Education-Resources/Hands-on-Plastics.html>
4. Seymour, R. Introducción a la química de los polímeros. Editorial Reverté. España, 2002. P. 39-42, 45-51.
5. Institute of Scrap Recycling Industries, Inc.
<http://www.isri.org/>
6. Guozhong, Cao. Nanoestructuras y nanomateriales: síntesis, propiedades y aplicaciones, Imperial College Press, 2004.
7. Rao, C., Müller, A., Cheetham, K. The Chemistry of Nanomaterials. Vol. 1. Wiley-VCH. Weinheim (2004). Chapter 1.
8. Quintana, M. Hirschbein, L., Pérez, E. Nanopartículas, Principios y Aplicaciones. Revista Ciencia y Desarrollo, del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. México, 2008.
<http://www.conacyt.mx/comunicacion/revista/221/Articulos/Nanoparticulas/Nano1.html>
9. Kumar, S., Krishnamoorti, R. Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 2010. 1, P. 37-58.
10. Park, B. Environmental Science and Technology, 2007. No. 24, P. 1-18.
11. P., Schadler, L., Braun, P. Nanocomposite Science and Technology. Wiley-VCH. Weinheim (2003). Chapter 2.
12. Stoye D; Freitag W., Paints, Coatings and Solvents, Second, Completely Revised Edition, Wiley-VCH, ISBN 3-527-28863-5 (1998).

13. Baghdachi J., *Smart Coatings*, ACS Symposium Series, Vol. 1002, Chapter 1, pp 3–24 (2009).
14. ML Hernandez-Vargas, Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, Universidad Autónoma del Estado de Morelos (2011).
15. Wu, J.; Mather P.T., *POSS Polymers: Physical Properties and Biomaterials, Applications*, Polymer Reviews, 1558-3716, 49, 1, 25-63 (2009).
16. Li G, Wang L, Ni H, Pittman Jr CU. Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: a review. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 11:123–154 (2001).
17. Pracella M, Chionna D, Fina A, Tabuani D, Frache A, Camino G, Polypropylene-POSS nanocomposites: morphology and crystallization behaviour, *Macromolecular Symposia*, 234:59–67 (2006).
18. Haddad T.S., Lichtenhan J.D., Hybrid Organic-Inorganic Thermoplastics: Styryl-Based Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Polymers, *Macromolecules* 29:7302 (1996).
19. Lee A., Lichtenhan J.D., Viscoelastic Responses of Polyhedral Oligosilsesquioxane Reinforced Epoxy Systems, *Macromolecules*, 31:4970 (1998).
20. Romo-Uribe A., Mather, P. T., Haddad, T. S., Lichtenhan, J. D., Viscoelastic characterization of hybrid PS/POSS copolymers, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 36, 1857-1872 (1998).
21. Gilman, J. W.; Schlitzer, D. S.; Lichtenhan, J. D. Low earth orbit resistant siloxane copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, 60, 591-596 (1996).
22. Brunsvold, A. L., Minton, T. K., Gouzman, I., Grossman, E., Gonzalez, R., An investigation of the resistance of polyhedral oligomeric silsesquioxane polyimide to atomic-oxygen attack, *High Perform. Polym*, 16, 303-318 (2004).
23. Liu, Y. R.; Huang, Y. D.; Liu, L., Influences of MonoSilanolisobutyl-POSS on thermal stability of polymethylsiloxane, *J. Mater. Sci.*, 42, 5544-5550 (2007).
24. Liu, Y. R.; Huang, Y. D.; Liu, L. Thermal stability of POSS/methylsilicone nanocomposites, *Compos. Sci. Technol*, 67, 2864-2876 (2007).

25. Mather PT, Jeon HG, Romo-Uribe A, Haddad TS and Lichtenhan JD, *Macromolecules* 32:1194 (1999).
26. Bharadwaj, R. K.; Berry, R. J.; Farmer, B. L., *Molecular dynamics simulation study of norbornene–POSS polymers*, *Polymer*, 41, 7209–7221(2000).
27. Poole C., Owens F., *Introducción a la Nanotecnología*, Ed. Reverté, ISBN: 978-84-291-7971-2, pág. 51-56 (2007).
28. Fernando R., *Nanocomposite and Nanostructured Coatings: Recent Advancements*, ACS Symposium Series, Vol. 1008, Chapter 1, pp 2–21 (2009).
29. Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. *Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid*. *J. Mater. Res.*, 8 (5), 1185–1189 (1993).
30. LeBaron, P.C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T.J., *Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview*. *Appl. Clay Sci.*, 15 (1–2), 11–29 (1999).
31. Kojima, Y.; Usuki, A.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O., *Sorption of water in nylon 6-clay hybrid*. *J. Appl. Polym. Sci.*, 49 (7), 1259–1264 (1993).
32. Yano, K.; Usuki, A.; Okada, A. *Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films.*, *J. Polym. Sci., Part A: Polym Chem.*, 35 (11), 2289–2294 (1997).
33. Gilman, J.W.; Kashiwagi, T.; Brown, J.E.T.; Lomakin, S.; Giannelis, E.P.; Manias, E. *Flammability studies of polymer layered silicate nanocomposites*. *International SAMPE Symposium and Exhibition, 43, “Materials and Process Affordability-Keys to the Future, Book 1”*, 1053–1066 (1998).
34. Okada, A.; Usuki, A. *The chemistry of polymer-clay hybrids*. *Mater. Sci. Eng., C: Biomim. Mater., Sensors Syst.*, C3 (2), 109–115 (1995).
36. Wang, Z.; Pinnavaia, T.J. *Hybrid organic-inorganic nanocomposites: exfoliation of magadiite nanolayers in an elastomeric epoxy polymer*. *Chem. Mater.*, 10 (7), 1820–1826 (1998).
37. Schwab, J.J., Lichtenhan, J.D. *Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-based polymers*, *Appl. Organomet. Chem.*, 1998, 12, 707–713.
38. Phillips, S.H., Haddad, T.S., Tomczak, S.J., *Developments in nanoscience: polyhedral silsesquioxane (POSS)-polymers oligomeric*, *Curr. Opin. Solid State Mat. Sci.*, 2004, 8, 21–9.

39. Joshi, M., Butola, B.S., Polymeric nanocomposites-Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) as hybrid nanofiller, *J. Macromol. Sci.-Polym. Rev*, 2004, C44, 389-410.
40. Ruben Y. Kannan, Henryk J. Salacinski,, Peter E. Butler, and, Alexander M. Seifalian., Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Nanocomposites: The Next Generation Material for Biomedical Application, *Accounts of Chemical Research*, 38 (11), 879-884 (2005).
41. Pielichowski,K., Njuguna, J., Janowski,B., Pielichowski, J., Polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS)-containing nanohybrid polymers, *Advances In Polymer Science*, 2006, 201, 225-296.
42. J. Wu and P.T. Mather, POSS Polymers: Physical Properties and Biomaterials Applications, *Polymer Reviews* 49: 25-63 (2009).
43. Cordes D.B., Lickiss P.D., Rataboul F., Recent Developments in the Chemistry of Cubic Polyhedral Oligosilsesquioxanes, *Chemical Reviews*, 110 (4), 2081-2173 (2010).
44. Guizhi Li, Lichang Wang, Hanli Ni and Charles U. Pittman, Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Polymers and Copolymers: A Review, *J. of Inor. And Org. Polym.* 11, 123-154 (2001).
45. Loy, D. A. In *Hybrid Materials: Synthesis Characterization and Applications*; Kickelbick, G., Ed.; Wiley: Weinheim, Germany, 2007; páginas 225-254.
46. Feher, F.J., Weller, K.J. "Synthesis and characterization of labile spherosilicates: $[(\text{Me}_3\text{SnO})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}]$ and $[(\text{Me}_4\text{SbO})_8\text{Si}_8\text{O}_{12}]$." 5 1991, 30, 880-882.
47. Lichtenhan, J.D. "Polyhedral oligomeric silsesquioxanes: building blocks for silsesquioxanebased polymers and hybrid materials." *Comments on Inorganic Chemistry*, 1995, 17, 115-130.
48. Voigt, A., Murugavel, R., Roesky, H.W. "Stannasiloxanes with acyclic, bicyclic, and cubic core structures: x-ray crystal structure of the bicyclic compound $[\text{RSi}(\text{OSnPh}_2\text{O})_3\text{SiR}]$ ($\text{R}=(2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{NSiMe}_3$)." *Organometallics*, 1996, 15, 5097-5101.
49. Ellsworth, M.W., Gin, D.L. "Recent advances in the design and synthesis of polymer-inorganic nanocomposites." *Polymer News*, 1999, 24, 331-341.

50. Romero-Guzmán M., Romo-Uribe A., Zárate-Hernández M., Cruz-Silva R., Viscoelastic properties of POSS–styrene nanocomposite blended with polystyrene, *Rheol Acta* (2009) 48:641–652.
51. Lichtenhan J. The economics and commercialization of nanostructured hybrid chemicals. In *Organic/inorganic Hybrid Materials*, Blum FD, Laine RM (eds). ACS, Division of Polymer Chemistry: Washington, DC, 2003.
52. Rubinstein, M., Colby, R.H. *Polymer Physics*, Oxford University. Press, 2003.
53. Pracella M, Chionna D, Fina A, Tabuani D, Frache A, Camino G. Polypropylene-POSS nanocomposites: morphology and crystallization behaviour. *Macromolecular Symposia* 2006; 234:59–67.
54. Baney RH, Itoh M, Sakakibara A, Suzuki T Silsesquioxanes. *Chem Rev* 95:1409–1430 (1995).
55. Pu K, Fan Q, Wang L, Huang W, *Advances in POSScontaining polymers*. *Prog Chem* 18:609–615(2006).
56. Pan Q, Fan X, Chen X, Zhou Q, *Progress in hybrid materials based on polyhedral oligomeric silsesquioxanes*. *Prog Chem* 18:616–621(2006).
57. Kannan RY, Salacinski HJ, Ghanavi JE, Narula A, Odlyha M, Peirovi H, Butler PE, Seifalian AM, Silsesquioxane nanocomposites as tissue implants. *Plast Reconstr Surg* 119:1653–1662 (2007).
58. Kim SK, Heo SJ, Koak JY, Lee JH, Lee YM, Chung DJ, Lee JI, Hong SD A, Biocompatibility study of a reinforced acrylic-based hybrid denture composite resin with polyhedraloligosilsesquioxane. *J Oral Rehab* 34:389–395 (2007).
59. Siang Soh M, Sellinger A, UJ Yap A, Dental nanocomposites. *Curr Nanosci* 2:373–381 (2006).
60. McCusker C, Carroll JB, Rotello VM, Cationic polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) units as carriers for drug delivery processes. *Chem Commun* 8:996–998 (2005).
61. Ellsworth MW, Gin DL, Recent advances in the design and synthesis of polymer–inorganic nanocomposites. *Polym News* 24:331–341 (1999).

62. Haddad TS, Stapleton R, Jeon HG, Mather PT, Lichtenhan JD, Phillips S, Nanostructured hybrid organic/inorganic materials. Silsesquioxane modified plastics. Am Chem Soc, Div Polym Chem Polym Prepr 40:496–497 (1999).
63. Haddad TS, Mather PT, Jeon HG, Chun SB, Phillips SH, Hybrid inorganic/organic diblock copolymers. Nanostructure in polyhedral oligomeric silsesquioxane polynorbornenes. Mat Res Soc Symp Proc 628:CC2.6.1–CC2.6.7 (2000).
64. Zheng L, Farris RJ, Coughlin EB, Novel polyolefin nanocomposites: synthesis and characterizations of metallocene-catalyzed polyolefin polyhedral oligomeric silsesquioxane copolymers. Macromolecules 34:8034–8039 (2001).
65. Lichtenhan JD, Otonari YA, Carr MJ, Linear hybrid polymer building blocks: methacrylate-functionalized polyhedral oligomeric silsesquioxane monomers and polymers. Macromolecules 28:8435–8437 (1995).
66. Kopesky ET, Haddad TS, Cohen RE, McKinleyGH, Thermomechanical properties of poly(methyl methacrylate)s containing tethered and untethered polyhedral oligomeric silsesquioxanes. Macromolecules 37:8992–9004 (2004).
67. Kopesky ET, McKinley GH, Cohen RE, Toughened poly(methyl methacrylate) nanocomposites by incorporating polyhedral oligomeric silsesquioxanes. Polymer 47:299–309 (2006a).
68. Ciolacu FCL, Choudhury NR, Dutta N, Kosior E, Molecular level stabilization of poly(ethylene terephthalate) with nanostructured open cage trisilanolisobutyl–POSS. Macromolecules 40:265–272 (2007).
69. Joshi M, Butola BS, Simon G, Kukaleva N, Rheological and viscoelastic behavior of hdpe/octamethyl–poss nanocomposites. Macromolecules 39:1839–1849 (2006).
70. Lichtenhan JD, Vu NQ, Carter JA, Gilman JW, Feher FJ, Silsesquioxane–siloxane copolymers from polyhedral silsesquioxanes. Macromolecules 26:2141–2142 (1993).
71. Mantz RA, Jones PF, Chaffee KP, Lichtenhan JD, Gilman JW, Ismail IMK, Burmeister MJ, thermolysis of polyhedral oligomeric silsesquioxane (poss) macromers and poss– siloxane copolymers. Chem Mater 8:1250–1259 (1996).

72. Li GZ, Wang L, Toghiani H, Daulton TL, Koyama K, Pittman CU, Viscoelastic and mechanical properties of epoxy/multifunctional polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites and epoxy/ladderlike polyphenylsilsesquioxane blends. *Macromolecules* 34:8686–8693 (2001b).
73. Li GZ, Wang L, Toghiani H, Daulton TL, Pittman CU, Viscoelastic and mechanical properties of vinyl ester (VE)/multifunctional polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) nanocomposites and multifunctional POSS–styrene copolymers. *Polymer* 43:4167–4176 (2002).
74. Abad MJ, Barral L, Fasce DP, Williams RJJ, Epoxy networks containing large mass fractions of a monofunctional polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS). *Macromolecules* 36:3128–3135 (2003).
75. Feger C, Franke H, In: Ghosh MK, Mittal MK (eds) *Polyimides: fundamentals and applications*. Marcel Dekker, New York (1996).
76. Fu BX, Yang L, Somani RH, Zong SX, Hsiao BS, Phillips S, Blanski R, Ruth P, Crystallization studies of isotactic polypropylene containing nanostructured polyhedral oligomeric silsesquioxane molecules under quiescent and shear conditions. *J Polym Sci B: Polym Phys* 39:2727–2739 (2001).
77. Tamaki R, Choi J, Laine RM, A polyimide nanocomposite from octa(aminophenyl) silsesquioxane. *Chem Mater* 15:793–797 (2000).
78. Hong B, Thoms TPS, Murfee HJ, Lebrun MJ, Highly dendritic macromolecules with core polyhedral silsesquioxane functionalities. *Inorg Chem* 36:6146–6147 (1997).
79. Zhang C, Babonneau F, Bonhomme C, Laine RM, Soles CL, Hristov HA, Yee AF, Highly porous polyhedral silsesquioxane polymers: synthesis and characterization. *J Am Chem Soc* 120:8380–8391 (1998).
80. Wu J, Haddad TS, Kim GM, Mather PT, Rheological behavior of entangled polystyrene–polyhedral oligosilsesquioxane (POSS) copolymers. *Macromolecules* 40:544–554 (2007).
81. Kim GM, Qin H, Fang X, Sun FC, Mather PT, Hybrid epoxy-based thermosets based on polyhedral oligosilsesquioxane: cure behavior and toughening mechanisms. *J Polym Sci* 41:3299–3313 (2003).
82. Fu BX, Lee A, Haddad TS, Styrene–butadiene–styrene triblock copolymers modified with polyhedral oligomeric silsesquioxanes. *Macromolecules* 37:5211–5218 (2004).

83. Herman F. Mark, Jacqueline I. Kroschwitz, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Wiley, New York, 2005 (thermal analysis of polymers, página 11).
84. Joseph D. Menczel, R. Bruce Prime, *Thermal Analysis of Polymers, Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 2009. ISBN: 0471769177.
85. D.A. Skoog, *Principios de Análisis Instrumental*, Mc Graw Hill, Madrid (2002).
86. E. Baer, A. Hiltner and H. D. Kieth, *Science*, 235, 1015–1022 (1987).
87. N. S. Murthy and D. T. Grubb, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 40, 691–705 (2002).
88. N. Sanjeeva Murthy, *The Rigaku Journal*, vol 21. No 1, 2004, 15-24.
89. L. E. Alexander, Wiley-Interscience, NY, pp. 582 (1969).
90. N. S. Murthy, *Advances in X-ray Analysis*, Plenum Press, New York, 39, 505–514. (1997).
91. N. S. Murthy and J. Barton, R, in *Industrial Applications of X-ray Diffraction*; F. H. Chung and D. K. Smith, Eds.; Marcel Dekker, New York, 2000.
92. D. R. Buchanan and R. L. Miller, *J. Appl. Phys.*, 37, 4003–4012. (1966).
93. N. S. Murthy, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 24, 549–561 (1986).
94. N. S. Murthy and H. Minor, *Polym. Commun.*, 32, 297–300 (1991).
95. N. S. Murthy, R. G. Bray, S. T. Correale and R. A. F. Moore, *Polymer*, 36, 3863–3873 (1995).
96. A. Guinier, Freeman: San Francisco, p. 124 (1963).
97. O. Glatter and O. Kratky, Academic Press New York, (1982).
98. N. S. Murthy; D. R. Salem, Ed.; Hanser, Munich, (2000).

99. H. Brumberger. Proceedings of the NATO Advanced Study Institute, Como, Italy, May 12–22, (1993).
100. P. Cebe, B. S. Hsiao and D. J. Lohse, ACS symposium Series, Boston, (1999).
101. N. Stribeck, X-Ray Scattering of Soft Matter, ISBN 978-3-540-69855, (2007).
102. ASM INTERNATIONAL, ASM HANDBOOK Mechanical Testing, Editorial Assistance, Volume 8, Página 370, 1978.
103. Ashby M., Jones D., Materiales para ingeniería 1. Introducción a las propiedades, las aplicaciones y el diseño. Editorial Reverté (2008).
105. William D. Callister, Jr., INTRODUCCIÓN A LA CIENCIA E INGENIERÍA DE LOS MATERIALES, Segunda Edición, Editorial Limusa (2006).
105. Herman F. Mark, Jacqueline I. Kroschwitz, in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Wiley, New York, 2005 (dynamic mechanical analysis, vol. 9, página 563).
106. Kevin P. Menard, Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction, CRC Press 2008, ISBN 1420053124, 9781420053128.
107. J. Rieger, T. Polymer Testing 20 (2001), pp. 199–204.
108. Whorlow, R.W.; Rheological Techniques , Ellis Horwood Ltd, (1980).
109. R Castillo-Pérez, A Romo-Urbe, “Diseño y construcción de un instrumento para medir ángulo de contacto”, Memorias del XVIII Congreso Internacional Anual de la SOMIM, ISBN: 78-607-95309-6-9, 772-779 (2012).
110. A Rodríguez-García, Proyecto Fin de Carrera Ingeniería Industrial, Universidad Carlos III de Madrid Escuela Politécnica Superior Departamento de Ciencia e Ingeniería de los Materiales e Ingeniería Química (2010).

111. Ibarra, F. C., Muñoz O. R. Seminario Ciencia de los materiales II. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile. 2001.
112. Métodos de Análisis Minearológico, Microscopía Electrónica de Barrido. Curso de Minearología, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Universidad Politécnica de Madrid. Actualizado en noviembre de 2008.
113. Phantom Plastics, POLYHEDRAL OLIGOMERIC SILSESQUIOXANE HANDBOOK, Hybrid Plastics Inc., USA (2010).
114. Bai X., Zhang C., Liu B., Jiang C., Mu J., Synthesis and thermal stability of hybrid polymers using UV photopolymerization based on polyhedral oligomeric silsesquioxanes, *High Performance Polymers* 24(4) 274–281 (2012).
115. Meneghetti P., Qutubuddin S., Synthesis of Poly(methyl methacrylate) Nanocomposites via Emulsion Polymerization Using a Zwitterionic Surfactant, *Langmuir* 2004, 20, 3424-3430.
116. Feng Y., Jia Y., Xu H., Preparation and Thermal Properties of Hybrid Nanocomposites of Poly(methyl methacrylate)/Octavinyl Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Blends, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 111, 2684–2690 (2009).
117. Sanchez C, Belleville P, Popall M, Nicole L, Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market. *Chemical Society Reviews* 2011; 40:696–753.
118. Alagar M, Velan TVT, Kumar AA, Mohan V. Synthesis and characterization of high performance polymeric hybrid siliconized epoxy composites for aerospace applications. *Materials and Manufacturing Processes* 1999; 14:67–83.
119. L. A. Utracki, *Multiphase Polymers: Blends and Lonomers*, L. A. Utracki y R. A. Weiss eds., Washington D. C. (1989).

120. W. J. MacKnight, F. E. Karasz, J. R. Fried, Solid State Transition Behavior of Blends, D. R. Paul, S. Newman eds., Academic Press, New York (1978).
121. D. R. Paul, S. Newman eds., Academic Press, New York (1978).
122. Larson RG, Sridhar T, Leal LG, McKinley GH, Likhtman AE, McLeish TCB (2003) Definitions of entanglement spacing and time constants in the tube model. *J Rheol* 47:809–818.
123. Sperling L.H., INTRODUCTION TO PHYSICAL POLYMER SCIENCE, Fourth Edition, A JOHN WILEY & SONS, INC. PUBLICATION, ISBN-13 978-0-471-70606-9 (2006).
124. ROMO–URIBE A., MATHER P. T., HADDAD T. S., LICHTENHAN J. D., Viscoelastic and Morphological Behavior of Hybrid Styryl-Based Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) Copolymers, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 36, 1857–1872 (1998).
125. FU, B. X.; Gelfer, M. Y.; Hsiao, B. S.; Philips, S.; Viers, B.; Blanski R.; Ruth P., *Polymer*, 44, 1499 (2003).
126. Widmann G., Schawe J., Riesen R., Informaciones para los usuarios de los sistemas de termoanálisis METTLER TOLEDO, UserCom (2002).
127. Wang X., Hu Y., Song L., Xing W., Lu H. Lv P., Jie G., UV-curable waterborne polyurethane acrylate modified with octavinyl POSS for weatherable coating applications, *J Polym Res* (2011) 18:721–729
128. Zhang S., Zou Q., Wu L., Preparation and Characterization of Polyurethane Hybrids from Reactive Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes, *Macromol. Mater. Eng.* 2006, 291, 895–901.
129. POSS® Enhanced Thermosets, Hybrid Plastics Inc.
130. Fina A, Tabuani D, Frache A, Camino G. Polypropylene–polyhedral oligomeric silsesquioxanes (POSS) nanocomposites. *Polymer* 2005; 46:7855–7866.
131. Wind M., Graf R., Renker S., Spiess H. W., Steffen W., Structure of amorphous polyethylmethacrylate...: A wide-angle x-ray scattering study, *THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS* 122, 014906 (2005).

132. Zheng L., Waddon A., Farris R., Coughlin B., X-ray Characterizations of Polyethylene Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane Copolymers, *Macromolecules* 2002, 35, 2375-2379.
133. Lai Y.S., Tsai C.W., Yang H.W., Wang G.P., Wu K.H., Structural and electrochemical properties of polyurethanes/polyhedral oligomeric silsesquioxanes (PU/POSS) hybrid coatings on aluminum alloys, *Materials Chemistry and Physics* 117 (2009) 91–98.
134. Waddon A. J., Coughlin E. B., Crystal Structure of Polyhedral Oligomeric Silsequioxane (POSS) Nano-materials: A Study by X-ray Diffraction and Electron Microscopy *Chem. Mater.* 2003, 15, 4555-4561.
135. Waddon A. J., Zheng L., Farris R. J., Coughlin E. B., Nanostructured Polyethylene-POSS Copolymers: Control of Crystallization and Aggregation, *NANO LETTERS* 2002 Vol. 2, No. 10 1149-1155.
136. Barnes H.A., *Handbook of Elementary Rheology*, University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Aberystwyth, ISBN 0-9538032-0-1 (2000).

PRESENTACIÓN EN CONGRESO

En base al éxito obtenido con esta investigación, el trabajo se sometió y fue aceptado para ser presentado en modalidad de póster en el 245th ACS National Meeting, llevado a cabo en la ciudad de New Orleans, Louisiana, Estados Unidos, del 7 al 11 de abril de 2013. A continuación muestro el póster presentado.

