



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**MODELACIÓN MOLECULAR Y EVALUACIÓN
DEL PROCESO DE FORMACIÓN DE PELÍCULA
A PARTIR DE DISPERSIONES POLIMÉRICAS
COLOIDALES**

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA-PROCESOS

P R E S E N T A:

YURI REYES MERCADO

TUTOR:

Dr. YOURI DOUDA



2007



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. Valeri Orlov

Secretario: Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez

Vocal: Dr. José Francisco Aguilar Martínez

1er. Suplente: Dr. Javier Revilla Vázquez

2do. Suplente: Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre

El presente trabajo de tesis se desarrolló en la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México en colaboración con el Programa de Ingeniería Molecular del Instituto Mexicano del Petróleo.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Youri Douda



FIRMA

“... Lo que tenemos que hacer por lo pronto es esfuerzo tras esfuerzo para ir de prisa detrás de tantos como nosotros y delante de otros muchos. De eso se trata. Ya descansaremos bien a bien cuando estemos muertos.”

Talpa
Juan Rulfo

“Oxalá, o tempo passe, hora a hora,
Oxalá, que ninguém se vá embora,
Oxalá, se aproxime o Carnaval,
Oxalá, tudo corra, menos mal.”

Oxalá
Madredeus

A mi mamá y a mi hermano

AGRADECIMIENTOS

Mi más amplio y sincero reconocimiento al Dr. Yurko Duda no sólo por la adecuada dirección de este trabajo, sino también por el tiempo y entusiasmo invertido en el desarrollo del proyecto.

También, estoy en deuda con los miembros del comité tutorial, Dr. Francisco J. Rodríguez Gómez y Flavio S. Vázquez Moreno por estar al tanto del desarrollo del trabajo.

Al Dr. Pedro Orea por las sugerencias y colaboraciones hechas durante este tiempo.

De igual forma, agradezco a los miembros del jurado por sus acertados comentarios y correcciones que enriquecieron en gran medida este trabajo.

A los Profesores Dra. Katharina Landfester (Universidad de Ulm, Alemania) y Dr. Flavio Deflorian y Dr. Stefano Rossi (Universidad de Trento, Italia) por permitirme realizar una estancia de investigación en sus respectivas Universidades.

También agradezco el apoyo económico del CONACYT y en especial de la DGEP-UNAM.

A todos los compañeros de los diferentes lugares donde se desarrolló esta tesis.

A Gabriel Peña Valdés.

A la UNAM.

Yuri Reyes Mercado

RESUMEN	i
SUMMARY	ii
ПІДСУМКИ	iii
ACHICTLAHCUILOLLI	iv
OBJETIVO	v
1. ANTECEDENTES	
1.1. Recubrimientos orgánicos	2
1.2. Proceso de formación de película a partir de dispersiones poliméricas	8
1.2.1. Etapa I. Evaporación y ordenamiento de las partículas	11
1.2.1.1. Secado normal a la superficie	13
1.2.2. Etapa II. Deformación de las partículas	18
1.2.3. Etapa III. Interdifusión de las cadenas poliméricas	21
1.3. Síntesis de dispersiones coloidales poliméricas	22
1.3.1. Algunas características de los polímeros en emulsión	27
1.3.1.1. Tamaño de partícula y distribución de tamaño de partícula	27
1.3.1.2. Temperatura de transición vítrea, Tg	29
1.4. Modelamiento de dispersiones coloidales	30
1.4.1. Naturaleza de las dispersiones coloidales	30
1.4.2. Potenciales de interacción	33
1.4.2.1. Potencial de esferas duras	34
1.4.2.2. Potencial de esferas suaves	36
1.4.2.3. Potencial de Yukawa atractivo	38
1.4.3. Simulación por computadora	40

1.4.3.1. Ensamble	41
1.4.3.2. Método de Monte Carlo	44
1.4.3.3. Simulación de Monte Carlo en el ensamble canónico	47
1.4.3.4. Condiciones periódicas	48
1.4.3.5. Función de distribución radial	49
1.4.3.6. Perfiles de densidad	52
2. MODELADO	
2.1. Descripción del modelo	56
2.1.1. Celda de simulación	56
2.2. Potenciales de interacción	60
2.2.1. Potencial de esferas duras	60
2.2.2. Potencial de esferas suaves	63
2.3. Topología y rugosidad	65
2.4. Permeabilidad	67
2.5. Absorción de agua	69
3. MATERIALES Y MÉTODOS	
3.1. Síntesis de polímeros en emulsión	72
3.1.1. Partículas de poli(metacrilato de metilo)	72
3.1.2. Partículas de poli(Estireno-co-Acrilato de <i>n</i> -butilo-co-Metacrilato de metilo-co-Ácido acrílico)	74
3.2. Formación de película	75
3.2.1. Sustratos	75
3.2.1. Control de la velocidad de secado	76
3.3. Microscopía de fuerza atómica	77
3.4. Permeabilidad	79
3.5. Espectroscopía de impedancia electroquímica	80

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1. Aplicaciones del potencial de esferas duras	84
4.1.1. Estudio de la velocidad de secado	84
4.1.2. Estudio de la difusión de las partículas	91
4.1.3. Topología de la superficie de las partículas	98
4.1.4. Efecto de la polidispersidad	102
4.2. Variación de la carga superficial de los coloides.	
Aplicación del potencial de esferas suaves.	115
5. CONCLUSIONES	125
BIBLIOGRAFÍA	130

Desde hace varios años hay una tendencia mundial para eliminar, o por lo menos, disminuir el uso de recubrimientos poliméricos base solvente debido a que pueden representar una fuente importante de compuestos orgánicos volátiles. Por ello, se han buscado tecnologías alternativas que reduzcan sustancialmente el empleo de disolventes orgánicos, como son los recubrimientos base agua, pero hasta el momento, el mecanismo por el cual una dispersión polimérica coloidal se transforma en una película no ha sido completamente esclarecido, aún cuando es un paso clave para la obtención de recubrimientos de alto desempeño. El mecanismo que más se acepta para describir la formación de una película consiste en tres etapas: I evaporación del agua y ordenamiento de las partículas poliméricas, II deformación de las partículas y, III interdifusión de las cadenas poliméricas que constituyen las partículas. Cada una de estas etapas se ha estudiado con diferentes métodos experimentales, pero su estudio con aproximaciones teóricas es muy limitado.

El objetivo del presente trabajo es desarrollar un modelo que describa el empaquetamiento de las partículas poliméricas coloidales conforme se evapora el medio continuo, es decir, modelar la etapa I del proceso de formación de película en función de diversos parámetros como son la velocidad de evaporación, la difusión de las partículas, la polidispersidad en tamaño de los coloides, la modificación de la interacción entre las partículas poliméricas por el aumento de la carga superficial, etc. A diferencia de otros modelos que se han planteado con anterioridad, el modelo aquí propuesto permite el estudio detallado de la estructura interna de las películas coloidales y su correlación con ciertas propiedades. Algunas de las tendencias mostradas por los resultados obtenidos mediante la simulación se corroboran con resultados obtenidos con diferentes técnicas experimentales.

Debido a que el modelo planteado es adecuado para estudiar la estructura de las películas coloidales y su correlación con algunas propiedades, éste puede ser usado para determinar las condiciones experimentales y las características que deben tener las dispersiones poliméricas para obtener recubrimientos con propiedades deseadas.

SUMMARY

Since many years ago there is a world wide tendency to eliminate, or at least to diminish the use of solvent borne organic coatings, because they may represent a significant source of volatile organic compounds. Therefore, new technologies are required to substantially reduce the use of organic solvents in this field. Within these technologies, waterborne organic coatings are an attractive alternative. However, the mechanism involved in the transformation of a polymeric dispersion into a continuous film has not been totally understood, although it is a key step to obtain high performance organic coatings. The most accepted mechanism of the latex film formation is divided in three stages: I. evaporation of water and particle packing, II. particle deformation and III. polymer chain interdiffusion. Each of these stages has been studied with experimental techniques, but there are scarce studies from the theoretical point of view.

The main objective of this work is to develop a model to describe the particle packing as the evaporation of the continuous media goes on, it means, a model to study stage I of the latex film formation process. Contrary to other models reported before, the model developed in this thesis allows to study the internal film morphology and to relate it to some film properties.

With the proposed model it is possible to study the particle packing during the water evaporation as a function of different parameters such as the evaporation rate, particle diffusion, colloid size polydispersity, the modification of the interparticle interaction due to the change of colloid superficial charge, among others. Some of the tendencies shown by the simulation results are corroborated with results obtained with different experimental techniques.

Since the model developed in this work allows a detailed analysis of the colloidal film structure and its correlation with some properties, the model can be used to determine the experimental conditions as well as the characteristics of the polymeric emulsions in order to obtain a film with desired properties.

ПІДСУМКИ

Тривалий час існує стійка тенденція у світі до усунення або принаймні до зменшення використання полімерних покриттів на основі хімічних розчинників, які є джерелом органічних складників, що забруднюють повітря. В зв'язку з цим йдуть пошуки альтернативних технологій, що значно зменшили б застосування органічних розчинників. Застосування води замість розчинника – є одним з перспективних шляхів, що суттєво зменшує виробничі затрати і є екологічно привабливим. Проте, механізм утворення плівок покриття з водного розчину колоїдів, на даний момент, є слабо вивченим.

Вважається, що такий механізм складається з трьох наступних етапів:

1. випаровування води і впорядкування полімерних частинок-колоїдів,
2. деформація колоїдів, та
3. інтердифузія полімерних ланцюжків, що утворюють колоїди.

Кожен з цих етапів вивчається в основному різними експериментальними техніками. Їх теоретичне вивчення є наразі досить слаборозвинутим та обмеженим.

Мета представленої роботи - розвиток моделі, що описує впорядкування полімерних колоїдів під час випаровування води, тобто, моделювання першого етапу утворення плівки покриття. На відміну від інших моделей, запропонованих до цього часу, наша модель дозволяє детальне вивчення внутрішньої структури колоїдних плівок та різноманітних кореляцій між їх властивостями.

Запропонована модель дозволила вивчити впорядкування полімерних колоїдів під час випаровування (висихання) води в залежності від різних параметрів, як наприклад, швидкість випаровування, дифузія частинок, полідисперсність розмірів та видозміна взаємодії між колоїдами через зміну поверхневого заряду. Деякі тенденції отримані теоретично були перевірені експериментально.

Запропонована і вивчена модель може бути застосована (як це показано в роботі) для вивчення експериментальних умов та характеристик, якими повинен володіти розчин, для отримання покриттів з бажаними властивостями.

ACHICTLAHCUILOLLI

In cemanahuac amoquinquezxihuime texhuiacetlachipinilli neloa ullitlaquentiame monequi. Aullitlaquentiame nextia iuhcayotl nechicolli yelizyotlapanahuiliztli. Nican nextilloa necia ceh ixiptli necia ullixcoyameaqui inoquic atemaztlilli. Machilia manilia ullitlaquentiame in aixcoyame Carlo Tepepohualli. Ca yei tlaquentiamechihua centlaxime:

Ceh) Temaztlilli ihtic tlaquentiame,

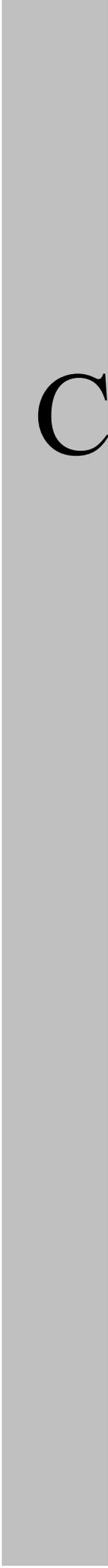
Ome) ixcoyameamocualneci no

Yei) Intzalanolinia ullimecame ihtic ixcoyame.

Hueliti machtia ixcoyatlaquentiame nechicolli tlayectiliztli no achicualliyi anehuatzime. Machtia yeyecolizcayotl in temaztlificacyotl, in ixcoyame amoneuhquixquichi yeyecolizcayotl, in icpiticaixco yeyecolizcayotl, ocoquintin ocachi. In yeyecolizcayotl nenehuila melahuactequio no achicualli in atl in ullitlaquentiam cencahua.

OBJETIVO

Estudiar el proceso de formación de película a partir de dispersiones poliméricas coloidales con la aplicación de un nuevo modelo teórico que describa el empaquetamiento de las partículas conforme se evapora el medio continuo. Además, realizar una serie de experimentos para determinar la capacidad que tiene el modelo planteado para describir el proceso de secado y establecer las condiciones experimentales así como las características que debe tener la dispersión coloidal para obtener películas con propiedades deseadas.



Capítulo 1

Antecedentes

1.1. Recubrimientos orgánicos

Los recubrimientos se pueden encontrar en una gran variedad de artículos de uso cotidiano. Por ejemplo en las casas, los autos, envases para alimentos, aparatos electrodomésticos, y también en aplicaciones más avanzadas como componentes electrónicos, televisiones, computadoras hasta en transbordadores espaciales. Dichos recubrimientos deben tener determinadas características para ser utilizados en aplicaciones específicas. Por mencionar algunos ejemplos, los recubrimientos arquitectónicos se usan para proteger y decorar las estructuras de concreto, tanto en exteriores como en interiores. A su vez, los recubrimientos o acabados industriales se aplican en automóviles, aviones, latas, etc. para proteger los sustratos de daños causados por ambientes agresivos.

Los primeros recubrimientos que utilizó el ser humano se emplearon para decorar cuevas, construcciones, instrumentos y armas, como se muestra en la Fig. 1.1. La mayor parte de estos recubrimientos empleaban sustancias naturales como clara de huevo, resinas de árboles y ceras; para dar color a estas sustancias se les agregaban tierras, cenizas, sustancias orgánicas u otros compuestos capaces de dar color por largo tiempo. Al cambiar las necesidades de la sociedad, se crearon estructuras tanto arquitectónicas como metálicas cada vez más complejas y que necesitaban ser protegidas de los ambientes agresivos que disminuyen su resistencia y pueden representar serios riesgos en su funcionamiento¹.



Fig. 1.1. Arte rupestre en la Sierra de San Francisco en Baja California Sur.

Con el desarrollo de la ciencia de los polímeros durante el siglo XX, se desarrollaron recubrimientos con mejores propiedades protectivas, especialmente durante las Guerras Mundiales. Uno de los factores que frenó el desarrollo de los recubrimientos poliméricos fue la industria de los disolventes. Al estudiar el comportamiento de los polímeros en solución fue posible sintetizar polímeros con mejores propiedades al usar un disolvente específico o una mezcla de ellos. De igual forma, al entender la influencia de cada componente de un recubrimiento en su desempeño se desarrollaron nuevos y mejores materiales. Este desarrollo ha sido tan relevante que en 1996 la industria de los recubrimientos poliméricos produjo 230 millones de toneladas métricas, dando como resultado ventas cercanas a los 60 billones de dólares². En el 2006, las 5 compañías productoras de recubrimientos más grandes a nivel mundial reportaron ventas por 30.32 billones de dólares³.

Conforme se fueron desarrollando nuevos recubrimientos, se hizo necesario tener una clasificación de dichos materiales para facilitar su estudio, producción, distribución y venta. Tradicionalmente se aplica el término recubrimiento a una película orgánica o inorgánica que debe cumplir ciertas características funcionales, más que decorativas, y cuyo espesor se encuentra alrededor de 235 μm . La formulación común de un recubrimiento orgánico se compone de⁴:

1. La resina, vehículo o polímero, que imparte la mayor parte de las propiedades de un recubrimiento. Este componente ocupa cerca del 40% en volumen del recubrimiento.
2. Los pigmentos, cuyo principal objetivo es el dar opacidad y color a la película. Se agregan en el orden de 7% en volumen.
3. Los aditivos se agregan para impartir una o más propiedades específicas al recubrimiento y se ocupan alrededor de 4% en volumen.
4. Finalmente, el resto de la formulación es ocupada por el o los disolventes, que tienen la función de hacer fluir al material en su aplicación y, al evaporarse, dejar la película sobre un substrato. Ocupan cerca del 50% en volumen del material.

Como se puede observar, el mayor componente de la formulación son los disolventes, que por lo general se evaporan para dar lugar a la formación de la película orgánica. Este es uno de los principales problemas asociados con los recubrimientos poliméricos, ya que al hacer uso de grandes cantidades de disolventes orgánicos se pueden generar Componentes Orgánicos Volátiles (COV's o VOC's, en inglés), que son perjudiciales para el personal en contacto directo con dichos materiales y para el medio. Se ha mencionado que el 25% de la emisión de COV's se debe al manejo de disolventes orgánicos y un tercio de dicho porcentaje se genera por la aplicación industrial de recubrimientos⁵. Debido a esto, se han ideado formas para disminuir el uso de disolventes orgánicos en los recubrimientos, como son la síntesis de recubrimientos con alto contenido de sólidos, los recubrimientos en polvo, los recubrimientos curados por radiación ultravioleta (UV) y el uso de agua como disolvente o medio dispersivo, cada uno con ciertas ventajas y desventajas^{6,7}. Por ejemplo, la elevada viscosidad de los recubrimientos de alto contenido de sólidos dificulta su procesamiento y manejo. En lo que respecta a los recubrimientos en polvo y a los curados por UV, el paso por hornos aumenta el consumo de energía y el tiempo que tarda el producto en la línea de producción. Por otra parte, aunque los recubrimientos base agua se han empleado principalmente con fines decorativos, pero su uso como recubrimientos de alto desempeño ha sido limitado.

Los recubrimientos orgánicos se consideran sistemas complejos debido a la gran cantidad de variables que influyen tanto en la síntesis de los polímeros sintéticos, así como en la aplicación y desempeño de estos materiales. De igual forma, extrapolar el comportamiento de los recubrimientos basándose en pruebas de laboratorio no siempre es adecuado, sobre todo cuando se trata de materiales completamente nuevos cuyo desempeño en operación se desconoce⁸.

Sin embargo, para obtener un material que resulte adecuado para ciertas aplicaciones, es necesario poner énfasis en una o algunas propiedades específicas, como la resistencia al paso de agentes agresivos al sustrato, la capacidad de la película para retener agua, la adherencia al sustrato o la resistencia a agentes químicos y/o biológicos, etc⁹. Algunas de estas propiedades se mencionan a continuación.

Uno de los usos de las películas poliméricas es aislar al sustrato del medio, ya que este último puede dañarse en presencia de agentes agresivos como humedad, sales, gases, etc. Para que la película funcione adecuadamente como aislante, ésta debe ser continua, de lo contrario, en los defectos de la película se pueden generar depósitos de materiales agresivos que por su alta concentración deterioran seriamente al sustrato. El uso de una película orgánica como aislante es una de las propiedades que más se ha explotado en los recubrimientos anticorrosivos.

La resistencia al paso de agua es una de las características principales de cualquier recubrimiento. El agua dentro de la película de polímero se desplaza principalmente por dos mecanismos simultáneos: por convección a través de los poros y defectos de la película y por difusión a través de la matriz polimérica. Mientras que la difusión es un proceso que no puede ser detenido en su totalidad, para obtener un recubrimiento adecuado es necesario que la película contenga la menor cantidad posible de defectos.

La presencia de grupos polares y no polares en las cadenas del polímero que componen la película también afecta el contenido de agua en la misma y la difusión de ésta a través de la película¹⁰. Si en el polímero se encuentran grupos polares como el grupo carboxilo, éstos interactuarán con el agua de manera favorable, incrementando la capacidad de la película para retenerla y dejarla pasar al sustrato. Por otra parte, si en el polímero hay grupos no polares como un anillo aromático, la película adquiere un carácter más hidrofóbico, pero se estimula el paso de sustancias no polares sumamente agresivas como el CO₂.

Además, la retención de agua por las películas orgánicas también afecta algunas características de las películas. Si en la formulación se introducen materiales solubles, éstos serán arrastrados por el agua y con ello se generan esfuerzos internos en la película que podrían fracturarla. Estos esfuerzos internos se generan por diferencias en la contracción de la película ya sea por gradientes de temperatura o por la extracción de materiales solubles, aunque también se pueden generar por la relajación de las moléculas de polímero y dan como resultado la formación de grietas en la película¹¹. También es posible que el agua

contenida dentro de la película se evapore por el aumento en la temperatura del ambiente, provocando la creación de un defecto en el recubrimiento.

La adhesión de una película orgánica al sustrato es de primera importancia. Si la adhesión es adecuada, el agua contenida en la película no podrá ser eliminada del lado del sustrato y por lo tanto, la película funcionará como un buen aislante. Por otro lado, si la adhesión es pobre, como se observa en la Fig. 1.2, el agua puede desorberse del lado del sustrato provocando reacciones con éste, que pueden derivar en la generación de defectos de la película¹². Estos defectos comprenden la pérdida de adherencia, la formación y el crecimiento de ampollas, ruptura del recubrimiento por la acumulación de productos de reacción entre el agua y el sustrato, entre otros. Aunado a lo anterior, si en la intercara sustrato-recubrimiento hay un exceso de sustancias de bajo peso molecular, la presencia de agua dará lugar a la formación de una solución de muy alta concentración, que en presencia de una membrana permeable (la película), funciona como un sistema osmótico.

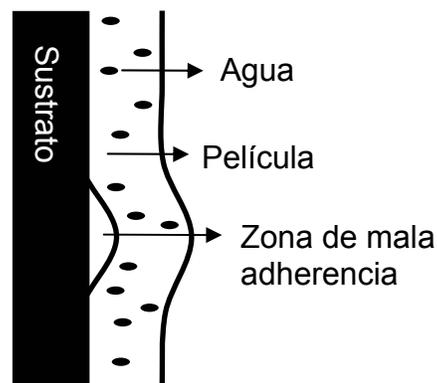


Fig. 1.2. Formación de defectos en la película debido a la pérdida de adherencia.

La adherencia se puede incrementar mediante la introducción de pequeñas cantidades de componentes polares en la superficie de las partículas, como es el ácido acrílico. Este tipo de moléculas aumentan la adhesión al conferir una mayor densidad de carga superficial a las partículas del coloide. Sin embargo, se debe tener en cuenta que esto promueve la retención y el paso de agua, como se mencionó anteriormente.

La adherencia de un recubrimiento también se puede aumentar con un tratamiento del sustrato, ya sea un tratamiento químico o físico. El primero comprende la formación de compuestos o películas inorgánicas que por sí mismas tienen una alta adherencia al sustrato y a la película¹³. En lo que respecta a los métodos físicos, lo que se hace es incrementar el área interfacial del sustrato y generar un patrón de anclaje, lo cual se muestra en la Fig. 1.3. Dicho patrón de anclaje se genera a partir de una superficie plana mediante el impacto de partículas sólidas como arena o esquirlas.

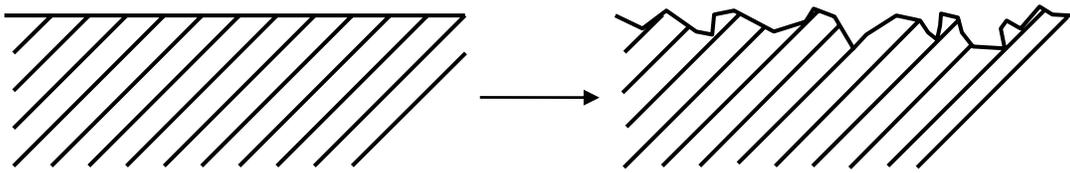


Fig. 1.3. Representación del aumento del área interfacial mediante el uso de un tratamiento físico.

La resistencia química se refiere a la capacidad que tiene el recubrimiento para soportar la acción de disolventes orgánicos, ácidos y bases sin perjudicar las propiedades de la película. Este parámetro es importante cuando el recubrimiento es utilizado en ambientes altamente contaminados como son las atmósferas industriales y urbanas. Más aún, las soluciones altamente básicas promueven la ruptura de los enlaces de las cadenas poliméricas (por ejemplo, la saponificación de los ésteres en medio básico¹⁴), lo que provoca la degradación del polímero e induce fallas en el recubrimiento. De igual forma, el recubrimiento debe ser resistente a agentes biológicos que promueven su degradación, como los hongos¹⁵.

Una película debe retener su integridad cuando es sometida a esfuerzos mecánicos. Esto es relevante cuando el sustrato tiene un coeficiente de dilatación alto. Si los cambios de temperatura son grandes, la película debe estirarse, pero sin romperse, a la misma velocidad y magnitud que lo hace el sustrato, de lo contrario, el recubrimiento podría fracturarse. Lo mismo sucede cuando el sustrato se deforma bajo la acción de esfuerzos externos. Una forma de mejorar esta propiedad es mediante el uso de mezclas de polímeros, uno que tenga

la capacidad de fluir bajo ciertas condiciones y otro polímero que incremente las propiedades mecánicas¹⁶.

Otra propiedad que es importante en los recubrimientos arquitectónicos y decorativos es el brillo que tenga la película en la aplicación final¹⁷. La pérdida de brillo se da sobre todo por la degradación del polímero debido a la acción de la radiación UV y/o por el impacto de partículas sólidas o líquidas sobre la superficie de la película, que aumenta la rugosidad de la superficie¹⁸. El brillo disminuye al aumentar la rugosidad ya que la luz que incide en la superficie de la película es reflejada en diferentes direcciones¹⁹.

Como se puede observar, los recubrimientos deben cumplir con una amplia gama de propiedades que no siempre es sencillo alcanzar, por lo que generalmente se debe llegar a un balance en las propiedades mencionadas y aumentar la que proporcione un producto adecuado para la aplicación que se requiera.

1.2. Proceso de formación de película a partir de dispersiones poliméricas

Las películas poliméricas se forman de varias maneras. Una de las más simples es disolver el polímero en un disolvente adecuado o en una mezcla de ellos a cierta concentración, aplicar la solución sobre el sustrato y permitir que el disolvente se evapore. Conforme el disolvente se evapora la viscosidad de la solución se incrementa y la película se forma debido al colapsamiento de las cadenas de polímero.

Sin embargo, el proceso de formación de una película a partir de una dispersión polimérica es considerablemente diferente. El proceso de formación de película se refiere a la serie de etapas que se presentan para que una dispersión acuosa de partículas poliméricas (un látex) se transforme en una película continua bajo condiciones adecuadas. Aunque este tipo de materiales han sido ampliamente explotados desde mediados del siglo pasado, el mecanismo por el cual se da esta transformación no ha sido descrito completamente, a pesar de que es un proceso clave para el desempeño apropiado de un recubrimiento polimérico. La comprensión de este proceso es primordial para sintetizar polímeros,

preparar la superficie, desarrollar formulaciones y métodos de aplicación para mejorar el funcionamiento de los recubrimientos base agua. Por otra parte, ya que las películas orgánicas tienen una amplia gama de usos como adhesivos, membranas, preformas, entre otros, es necesario entender qué factores afectan el proceso de formación de película²⁰.

Una de las primeras técnicas experimentales que se utilizaron para estudiar el proceso de formación de película fue la gravimetría. Esta técnica consiste en colocar una muestra de látex en una balanza y medir la pérdida acumulativa de agua con respecto al tiempo, es decir, conforme se va formando la película orgánica. Con base en estas mediciones se hace una descripción de esta curva que divide el proceso de formación de película en tres etapas y se esquematiza en la Fig. 1.4:

- I. Evaporación del medio continuo y ordenamiento de las partículas poliméricas
- II. Deformación de las partículas poliméricas
- III. Interdifusión de las cadenas de polímero que constituyen las partículas

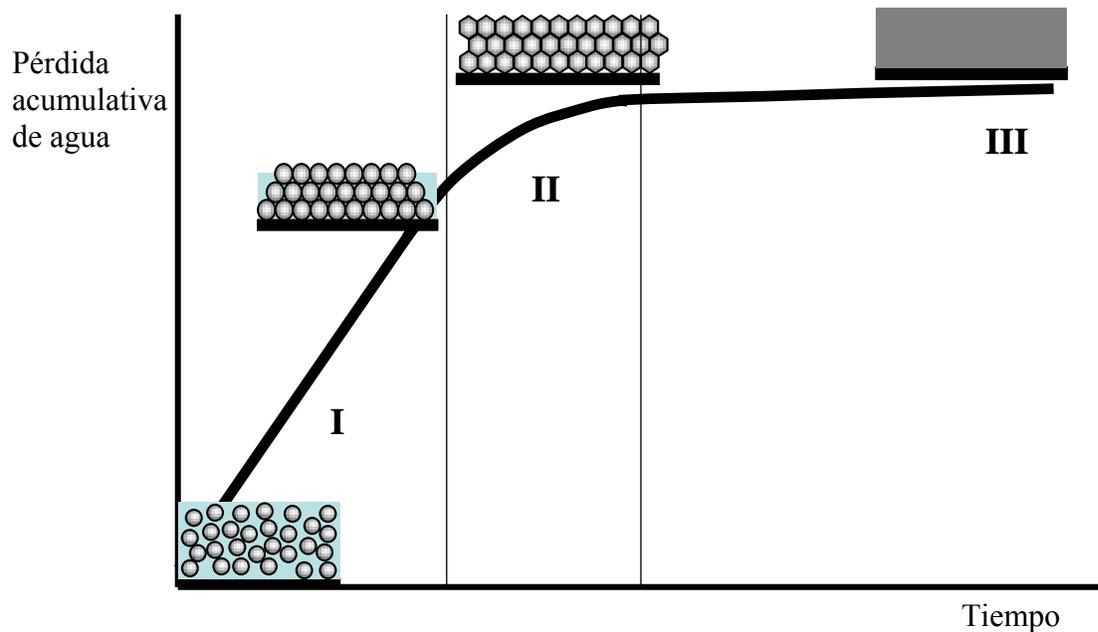


Fig. 1.4. Descripción del proceso de formación de película con base en las mediciones gravimétricas de pérdida de agua.

Etapa I. Al colocar la dispersión coloidal sobre el sustrato el agua se evapora, por lo que el volumen de la fase continua disminuye y las partículas tienden a entrar en contacto, ya que no tienen espacio suficiente para seguir moviéndose. En esta etapa las partículas ocupan entre 50 y 70% de la fracción volumen. El arreglo de partículas contiene agua en los intersticios que se forman entre las partículas de polímero.

Etapa II. Ya que el agua remanente esta contenida en los intersticios que hay entre las partículas, la rapidez con que ésta se evapora disminuye gradualmente. El agua es capaz de difundirse a través de dichos intersticios para dejar seca la película. Debido a diferentes factores, es posible que las partículas se deformen para eliminar los huecos dejados por el agua y se forme una película con mayor densidad, mecánicamente débil y ópticamente clara (en látex sin pigmentos).

Etapa III. Finalmente, en esta etapa las cadenas que forman las diferentes partículas poliméricas se interdifunden, eliminando las fronteras que diferencian a las partículas y se obtiene una película orgánica continua, mecánicamente estable.

Como se mencionó, esta descripción es muy general y algunas veces no es posible hacer una división exacta de las etapas porque se pueden traslapar. Además, es necesario que el proceso de formación de película se lleve a cabo bajo ciertas condiciones para poder obtener una película adecuada. Un parámetro que se emplea muy a menudo en la industria de los recubrimientos es la Temperatura Mínima de Filmificación (“Minimum Film-forming Temperature”, MFT), que de acuerdo a la norma ASTM D-2354-68 se define como la temperatura más baja posible a la cual ocurre la formación de una película de látex, determinada por observación visual de agrietamiento o blanqueo. Debido a que este parámetro no ha sido completamente establecido, también se ha propuesto que la MFT es la temperatura mínima a la cual una película de látex se vuelve continua y clara; por debajo de esta temperatura el látex seco es opaco²¹. Aunque existen otras definiciones del mismo concepto y no hay un acuerdo general de su significado, para que las partículas se deformen el sistema debe estar por arriba de la MFT.

Por otro lado, la *etapa III* descrita en los párrafos anteriores involucra el movimiento de las cadenas de polímero que constituyen las partículas coloidales. Este movimiento sólo se da si el polímero está por arriba de la Temperatura de Transición Vítrea (Tg). Cuando un polímero amorfo se encuentra por debajo de su Tg, es un material rígido sin capacidad de “fluir”, ya que las cadenas poliméricas no pueden desplazarse. Conforme aumenta la temperatura y se alcanza la Tg del polímero, inicia el movimiento de las cadenas debido a la energía térmica que adquieren²². Por tal motivo, para que se dé la interdifusión de las cadenas que constituyen las partículas poliméricas coloidales, el sistema debe estar por arriba de la Tg del polímero. Uno de los métodos que se emplea para disminuir la Tg del polímero y asegurar la formación de la película polimérica es la adición de agentes plastificantes, que por lo general son disolventes de bajo peso molecular²³ (THF, acetonas, glicoles, etc.) capaces de introducirse entre las cadenas del polímero, aumentar el volumen libre y por ende disminuir la Tg. Al terminar el proceso de formación de película el plastificante se evapora de la película. Sin embargo, por consideraciones ambientales se tiende a eliminar el uso de este tipo de aditivos y se han desarrollado otro tipo de metodologías, como es el uso de mezclas de látex y partículas compuestas^{24,25}.

1.2.1. Etapa I. Evaporación del medio continuo y ordenamiento de las partículas

El secado por evaporación durante el proceso de formación de película tiene una gran influencia en la morfología y en las propiedades de las películas poliméricas, ya que el orden que se alcance durante esta etapa permanecerá en las etapas siguientes. Sin embargo, el mecanismo por el cual una dispersión coloidal pierde agua es sumamente complejo y actualmente es el menos entendido²⁶.

De nueva cuenta, la técnica que más se ha empleado para estudiar esta etapa de la formación de película es la gravimétrica²⁷. Sin embargo, dichas mediciones proporcionan una “composición” promedio del sistema en estudio y lo que se requiere conocer es la microestructura, es decir, el perfil exacto de cómo se distribuyen los componentes del látex durante la etapa de evaporación. El empleo de técnicas de microscopía óptica está limitado por el tamaño de las partículas coloidales. De igual forma, las técnicas de microscopía

electrónica no resultaban adecuadas para estos sistemas por el vacío al que tienen que ser sometidas las muestras y por el daño que causa el haz electrónico a materiales no conductores. Hasta hace pocos años se empezaron a utilizar nuevas técnicas como la microscopía electrónica de barrido a temperaturas criogénicas y también las que usan bajo vacío. Asimismo, la microscopía de fuerza atómica se ha empleado para el estudio de este tipo de sistemas, como se mostrará posteriormente. La utilización de estas y otras técnicas de análisis han proporcionado información relevante del proceso de empaquetamiento de partículas coloidales durante la evaporación.

Con base en mediciones gravimétricas y observaciones visuales y de microscopía, se han descrito los siguientes modos de secado²⁸:

- 1) Secado homogéneo. En este caso la distribución de la fase continua y de las partículas coloidales es homogénea en el sistema conforme se desarrolla el secado. Muchos de los sistemas que experimentan secado tienden a tener una distribución uniforme de agua, sin embargo si la evaporación es muy rápida, el cambio del contenido de sólidos también lo es, impidiendo que el sistema alcance una distribución uniforme de los componentes.
- 2) Secado normal a la superficie. En este caso, la distribución del agua no es homogénea, y por lo general en la parte superior (del lado de la interfase líquido-vapor) hay menor cantidad de agua que en la parte inferior (del lado del sustrato). El secado se desarrolla por el desplazamiento del frente de secado en dirección normal a la superficie. En este tipo de sistemas se forma una “piel” constituida por partículas coaguladas. En aplicaciones prácticas, tal como la formación de recubrimientos, el secado normal a la superficie es de gran importancia²⁹.
- 3) Secado lateral. El frente de secado se puede desplazar de forma paralela al sustrato. Este tipo de secado se presenta sobre todo en el secado de gotas de dispersiones coloidales, donde el frente de secado se mueve a partir de los bordes de la gota

hacia el centro, por lo que las especies solubles en el agua se concentran en el centro de la gota, debido a la alta concentración de ésta en dicha zona.

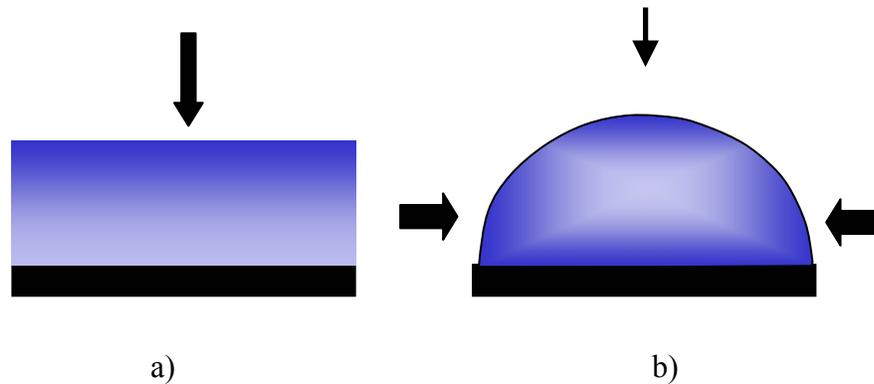


Fig. 1.5. Esquema de los diferentes modos de secado. Las flechas indican cómo se mueven los frentes de secado en a) el secado normal a la superficie y b) en el secado lateral.

1.2.1.1. Secado normal a la superficie

Por su gran importancia, se han planteado diferentes modelos que tratan de describir el secado normal a la superficie. Dichos modelos coinciden en que la velocidad de evaporación es la misma que para el agua pura, o bien, para una solución diluida de electrolito a las condiciones de presión y temperatura dadas. Además, estos modelos proponen la formación de una “capa seca” en la superficie del látex que constituye el frente de secado. El agua se difunde a través de los espacios formados entre las partículas de dicha capa. Si estas partículas forman una capa lo suficientemente compacta, el paso limitante del proceso es la difusión del agua a través de esta estructura.

Por otra parte, los componentes solubles en agua como son los surfactantes, electrolitos, oligómeros, etc. tenderán a permanecer en este medio tanto como sea posible, y como la mayor cantidad de agua se localiza por debajo del frente de secado, las especies solubles pueden migrar a la superficie del sustrato, lo que afecta de manera considerable el desempeño de la película como puede ser la adherencia al sustrato³⁰.

La primera descripción del secado normal a la superficie se hizo en³¹ 1965. En ese entonces, se propuso que en los primeros momentos del secado, se forma una piel de partículas coalescidas en la superficie del látex. El agua contenida en la película húmeda se debe difundir a través de esta piel para continuar con el proceso de evaporación. En este modelo se hace una analogía con un pistón, donde la capa de partículas ejerce presión sobre la zona húmeda del sistema.

Posteriormente, en 1973 se extendió la descripción anterior y la etapa de secado se divide en tres pasos. En el primero, el agua se evapora a la velocidad del agua pura (a la presión y temperatura del sistema), lo cual provoca el aumento de la concentración de partículas. El segundo paso comienza cuando la velocidad de evaporación disminuye debido a que las partículas se acumulan en la superficie e impiden la presencia de agua en esa zona. Finalmente, se da la difusión del agua restante a través de la capa de partículas, por lo cual la velocidad de evaporación disminuye aún más.

El modelo que más se acepta en lo que respecta al secado se debe a Croll³², quien lo presentó en 1986. A diferencia de los modelos anteriores, este autor propone dos pasos solamente. El primero corresponde a la formación de una capa de partículas en la interfase líquido-vapor. Sin embargo, esta capa no es lo suficientemente densa como para impedir el paso del agua a través de los canales que se forman entre las partículas, por lo que la velocidad de evaporación no se ve afectada por el espesor de esta capa. Cabe mencionar que el espesor de la capa va aumentando conforme se acerca al sustrato. El segundo paso inicia cuando la velocidad de evaporación comienza a disminuir. Esto sucede cuando la capa porosa que constituye el frente de secado alcanza el sustrato y el agua restante tiene que pasar a través de esta capa.

Los modelos descritos en los párrafos anteriores se basan en mediciones gravimétricas y observaciones visuales. Dichos modelos son adecuados para reproducir la pérdida de agua conforme transcurre el tiempo (la Fig. 1.4) mediante el ajuste de varios parámetros. Sin embargo, la principal limitación es que en ninguno de los modelos se hace referencia al

arreglo que pueden alcanzar las partículas coloidales como resultado de la evaporación del agua, es decir, la morfología de la estructura.

Por otra parte, los modos de secado no siempre están bien separados en sistemas reales. En muchos sistemas se pueden presentar ambos modos de secado, normal a la superficie y lateral. Lo anterior aumenta la complejidad del fenómeno, pues se ha observado que el secado lateral se da lugar a la formación de anillos por el flujo capilar que existe entre el centro y los bordes de la gota³³.

De cualquier forma, es importante resaltar que todos los modelos descritos toman en cuenta la formación de una capa de partículas en la interfase líquido-vapor. Recientemente, con la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido de temperatura criogénica, se ha observado experimentalmente la formación de esta capa al transcurrir la evaporación, como se muestra a continuación³⁴, Fig. 1.6. Las microfotografías fueron tomadas a diferentes tiempos de secado, congelando las muestras en metano líquido, usando una dispersión de partículas de poliestireno. Las películas se fracturaron y las imágenes se tomaron en una sección transversal.

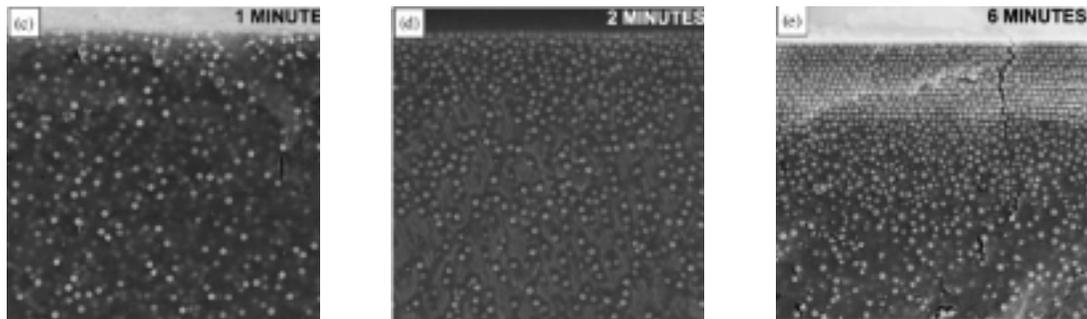


Fig. 1.6. Microfotografías de microscopía electrónica de barrido de una dispersión de partículas de poliestireno después de 1,2 y 6 minutos de secado, de izquierda a derecha, respectivamente. La parte superior muestra el frente de secado formado en la interfase líquido-vapor.

Ya que durante la evaporación se presenta un fenómeno convectivo por el desplazamiento del frente de secado y al mismo tiempo las partículas coloidales se encuentran en constante movimiento (difusión), una manera de saber qué fenómeno es más importante, la convección o la difusión, es usando el número de Péclet, Pe , que permite discernir cuál de los dos fenómenos mencionados tiene mayor influencia en el empaquetamiento de las partículas. Este número se define como³⁵

$$Pe = \frac{HE}{D_o} \quad (1.1)$$

donde H es el espesor inicial de la película, E es la velocidad de secado dada en unidades de longitud entre tiempo y D_o es el coeficiente de difusión. Cabe hacer notar que el coeficiente de difusión es directamente proporcional a la temperatura e inversamente proporcional al tamaño de la partícula coloidal y a la viscosidad del medio continuo. Para $Pe \gg 1$ se espera que la evaporación domine y las partículas se acumulen en la interfase líquido-vapor durante el secado. Por otra parte, para $Pe \ll 1$ la difusión de las partículas domina, por lo que éstas se mantendrán uniformemente distribuidas conforme se desarrolla el secado.

El número de Péclet también se ha empleado para establecer las ecuaciones de continuidad que describen el perfil de concentración de las partículas al evaporarse el medio continuo³⁶. Al resolver la ecuación de continuidad para diferentes valores del Pe , se observó que efectivamente se presenta un gradiente en la concentración de partículas a lo largo de la película cuando el $Pe > 1$. Según este modelo, las partículas se localizan de manera preferencial en la interfase líquido-vapor; el gradiente aumenta al incrementar el valor del Pe . De nueva cuenta, la principal limitación de este modelo es que no proporciona información sobre la morfología de la película y no reproduce la distribución de las partículas que se observan comúnmente en fluidos confinados.

Por otro lado, conforme se va perdiendo agua las partículas tendrán menor volumen en el cual pueden experimentar movimiento, por lo que la fracción volumen ocupada por las

partículas va aumentando. Se ha observado que conforme el volumen de agua en la película va disminuyendo, las partículas coloidales pueden alcanzar cierto orden o quedar distribuidas al azar, lo cual repercute en las propiedades de las películas formadas, ya que el orden que alcancen permanecerá en las etapas siguientes del proceso de formación de película. El que las partículas alcancen cierto orden depende de varios factores como pueden ser la velocidad de evaporación, la manera en que la dispersión es estabilizada, la presencia de surfactantes, del esfuerzo iónico, la polidispersidad del sistema, entre otros³⁷.

Las fuerzas de atracción-repulsión que se generan entre dos coloides afectan ciertas propiedades de las dispersiones como la estabilidad, la coagulación, el flujo de partículas y la estructura que se forma cuando se elimina el medio continuo. Se ha propuesto que los látex con bajo esfuerzo iónico y con partículas del mismo tamaño (monodispersas) forman cristales coloidales. El ordenamiento es promovido por las repulsiones que existen entre las partículas³⁸. Dependiendo de la concentración es posible que se forme una red cúbica centrada en las caras. En contra parte, las dispersiones con alto esfuerzo iónico y polidispersas pueden no formar fases cristalinas³⁹. De igual forma se ha observado que las partículas con baja densidad de carga y bajo esfuerzo iónico se pueden empacar en un arreglo hexagonal⁴⁰, aunque se ha logrado obtener monocapas altamente ordenadas a partir de dispersiones polidispersas, disminuyendo la velocidad de evaporación⁴¹.

La velocidad de evaporación tiene gran influencia en el arreglo final de las partículas de látex, ya que una velocidad de evaporación alta produciría estructuras desordenadas o bien con gran cantidad de defectos en el ordenamiento cristalino. Esto se debe a que las partículas no tienen tiempo para empacarse en una estructura ordenada.

Además, otra característica importante del secado es la localización de especies de bajo peso molecular como pueden ser oligómeros y surfactantes. Los surfactantes son de crucial importancia en la síntesis y estabilidad de un látex, sin embargo, éstos pueden influir significativamente durante el proceso de formación de película y en el desempeño de esta última. La presencia de surfactante puede disminuir la adhesión de la película orgánica al sustrato, aumentar la permeabilidad de la película, disminuir el brillo, entre otros efectos

adversos. Debido a la tendencia que tienen estas moléculas de migrar a las interfaces para disminuir la energía libre del sistema, los surfactantes se desplazan hacia las dos interfaces: el flujo de agua acarrea surfactante no adsorbido a la interfase líquido-vapor; además, la incompatibilidad polímero-surfactante es lo que genera el movimiento de las especies pequeñas hacia las interfaces^{42,43}.

En el presente trabajo se pretende elaborar un modelo para estudiar los diferentes parámetros que influyen el secado normal a la superficie, así como algunas metodologías para caracterizar las películas obtenidas. A diferencia de los modelos presentados con anterioridad, el modelo desarrollado debe ser capaz de dar información detallada sobre la forma en cómo se organizan las partículas poliméricas coloidales en función de diferentes parámetros, que incluyen las características de la dispersión coloidal y las condiciones experimentales a las cuales se lleva a cabo el proceso de formación de la película. También será posible relacionar el proceso de formación de película con algunas propiedades de las películas, como la permeabilidad y rugosidad superficial.

1.2.2. Etapa II. Deformación de las partículas

Una vez que las partículas han entrado en contacto debido a la evaporación del agua, las partículas se deformarán si el sistema se encuentra por arriba de la Temperatura Mínima de Filmificación (TMF), que es la temperatura a la cual la película se vuelve transparente. Existen diversas fuerzas que hacen que las partículas se deformen para formar una estructura sin huecos. Se han identificado diferentes fuerzas que provocan la deformación de las partículas; entre ellas están⁴⁴:

- 1) Sinterizado húmedo. Este fenómeno se presenta cuando las partículas se deforman para disminuir el área interfacial que existe entre las partículas poliméricas y el medio continuo. Sin embargo, este fenómeno requiere mucho tiempo y no es tan relevante en los sistemas de interés.

- 2) Sinterizado seco. Este fenómeno es análogo al anterior, pero la tensión interfacial entre el polímero y el aire es el factor que dirige el proceso. De igual forma, debido a la pequeña área interfacial de las partículas de polímero que están en contacto con el aire, no se considera muy importante.
- 3) Deformación capilar. Conforme el agua que quedó atrapada en la película se elimina al pasar por los canales que hay entre las partículas, se genera una presión capilar que puede ser suficiente para generar la deformación de las partículas. Generalmente la deformación de las partículas se atribuye a este fenómeno, siempre y cuando la presión capilar generada logre sobrepasar las componentes viscoelásticas del polímero.
- 4) Alejamiento del frente de secado. En este mecanismo la deformación inicia por acción de la presión capilar, sin embargo la deformación continua conforme el agua se elimina de la película y se da el sinterizado húmedo.
- 5) Deformación de Sheetz. Los modelos anteriores de la deformación de partículas asumen que hay una distribución homogénea de los componentes en la película, principalmente agua y partículas poliméricas. Sin embargo, si la película retiene agua en su interior, por la presencia de una capa muy compacta de partículas en la superficie, la difusión del agua a través de la capa superior puede crear una presión osmótica que puede sobrepasar las componentes viscoelásticas del polímero y deformar las partículas.

Como se mencionó, la deformación ocurre con el objetivo de eliminar los huecos que hay entre las partículas que están en contacto. Cuando las partículas han formado una estructura cristalina cúbica en la etapa del secado, lo que se obtiene es un dodecahedro rómbico como se observa en la Fig. 1.7. Por otra parte, si las partículas se encuentran en una estructura hexagonal, la deformación dará como resultado una estructura aún más compacta, con lo que obtendrá una película con mejores propiedades mecánicas y aislantes.

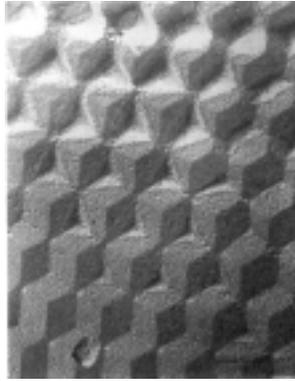


Fig. 1.7. Deformación de las partículas de una fase cúbica para formar un dodecahedro rómbico. Esta microfotografía se obtuvo por ruptura criogénica usando microscopía electrónica de transmisión⁴⁵.

La transparencia de la película en esta etapa se alcanza debido a que los huecos que permanecen en la película son menores a la longitud de onda de la luz visible, por lo que no es posible detectarlos fácilmente. Sin embargo, se han ocupado técnicas que permiten identificar la presencia de huecos, como es la elipsometría⁴⁶, conforme se desarrolla el proceso de formación de película.

Una de las propiedades que más influyen en la deformación de las partículas es la capacidad del polímero para fluir. Las propiedades viscoelásticas del polímero están relacionadas con la T_g del mismo. Para facilitar la deformación de las partículas es necesario que la temperatura a la cual se lleva a cabo esta etapa esté por arriba de la T_g del polímero, pero sin perder por completo la resistencia mecánica de la película seca. Para disminuir la T_g de las partículas poliméricas usualmente se agregan disolventes como tolueno, acetona y otros compuestos orgánicos que tienen la función de plastificar a los polímeros. Estos disolventes serán eliminados de la película una vez que se seque. Sin embargo, debido a las restricciones ambientales es necesario disminuir o eliminar este tipo de aditivos y diseñar polímeros que cumplan con este tipo de requerimientos. Por ejemplo, el agua plastifica el poli(acetato de vinilo) o bien, emplear partículas compuestas que tengan una fase dura (el núcleo) que imparta propiedades mecánicas y otra suave (la coraza) que promueva la deformación de las partículas⁴⁷.

1.2.3. Etapa III. Interdifusión de las cadenas poliméricas

En la *etapa II* lo que se obtiene es una película transparente pero mecánicamente débil. Para que la película adquiera resistencia a la elongación, a la deformación, etc. es necesario que las cadenas que forman las partículas poliméricas se interdifundan. Con la técnica de Dispersión de Neutrones de Ángulo Pequeños (SANS, en inglés) se ha calculado que el coeficiente de difusión de látex acrílicos es del orden de 10^{-16} cm²/s a 90° C, por lo que este proceso a temperatura ambiente toma mucho tiempo en llevarse a cabo en su totalidad⁴⁸.

La interdifusión de las cadenas poliméricas sólo se da si éstas tienen suficiente energía térmica para moverse a través de las fronteras de las partículas. Lo anterior es posible solamente si el sistema se encuentra por arriba de la Tg del polímero, por lo que una práctica común es el recocido (annealing)⁴⁹ a temperaturas mayores que la Tg.

La interdifusión también se ve afectada por la composición del polímero, el peso molecular, el entrecruzamiento, presencia de grupos polares superficiales, la presencia de surfactantes y algunos otros aditivos. La composición del copolímero se ve reflejada directamente en la Tg, y puede ser ajustada mediante la manipulación adecuada de las cantidades de monómeros o bien, por la adición de plastificante. En lo que respecta al peso molecular se ha mencionado que las cadenas largas de alto peso molecular se pueden anudar con otras cadenas, lo que disminuye la rapidez de interdifusión⁵⁰. Los grupos polares interfaciales retardarán la interdifusión por la incompatibilidad al mezclarse. Por otra parte, la presencia de surfactante puede retardar la interdifusión debido a la adsorción en la superficie de las partículas y por ello primero debe ser desorbido para después segregarlo.

En suma, la descripción anterior da un panorama general sobre la complejidad del proceso de formación de película y muestra la necesidad de aplicar nuevas herramientas para el mejor entendimiento del fenómeno con el objetivo de generar materiales con mejores propiedades.

1.3. Síntesis de dispersiones coloidales poliméricas

Los polímeros en emulsión han sido usados en gran cantidad desde la 2ª Guerra Mundial. Su amplio uso se debe a que esta técnica de polimerización tiene ciertas ventajas en comparación con otras técnicas para la obtención de materiales poliméricos. Por mencionar sólo algunas, los polímeros en emulsión se pueden utilizar casi sin tratamiento posterior para generar películas orgánicas, se pueden sintetizar sistemas coloidales con características específicas como carga superficial, tamaño y distribución de partícula. También se puede controlar la composición de copolímeros, lo que da lugar a la síntesis de materiales con propiedades térmicas y mecánicas determinadas. Además, dicha técnica de polimerización también tiene ventajas en lo que respecta al control de las condiciones de reacción, como la fácil remoción del calor generado por la reacción, el control de la composición de la mezcla reaccionante y debido a que se usa agua como medio dispersivo, el empleo de solventes orgánicos y otras sustancias agresivas al ambiente disminuye sustancialmente.

Si lo que se emplea son monómeros vinílicos en la reacción de polimerización en emulsión, la cinética que sigue la polimerización en emulsión es por radicales libres. En esta cinética, se presentan los siguientes pasos:

- a) Descomposición del iniciador para formar radicales libres
- b) Reacción de los radicales libres a una molécula de monómero para iniciar una cadena
- c) Crecimiento de las cadenas poliméricas o propagación
- d) Y, terminación de las cadenas de polímero por la reacción de terminación.

También, es posible que se presenten reacciones de transferencia al polímero, al monómero o a otras especies del sistema reaccionante. Un esquema simplificado de la cinética de radicales libres se presenta en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Esquema de la cinética por radicales libres. I_2 es el iniciador, M es un monómero y R es un radical cualquiera. El $*$ representa un radical libre. En este caso m y n representan los grados de polimerización.

$I_2 \longrightarrow 2I^*$	Descomposición
$I^* + M \longrightarrow IM^*$	Iniciación
$R_n^* + M \longrightarrow R_{n+1}^*$	Propagación
$R_m^* + R_n^* \longrightarrow R_{m+n}$	Terminación por acoplamiento
$R_m^* + R_n^* \longrightarrow R_m + R_n$	Terminación por dismutación

Ya que la polimerización en emulsión es una reacción heterogénea, el mecanismo por el que se lleva a cabo difiere en gran medida de otras técnicas empleadas en la síntesis de polímeros. El mecanismo de la polimerización en emulsión en presencia de surfactante por arriba de la Concentración Micelar Crítica (CMC) es el siguiente. El sistema más sencillo comprende en su etapa inicial la presencia de un medio dispersivo, generalmente agua, el monómero o los monómeros y un surfactante. Cuando el sistema se emulsiona, se formarán gotas de monómero estabilizadas por el surfactante, micelas (agregados de surfactante), micelas que contienen monómero, moléculas de surfactante libre y una parte muy pequeña de monómero quedará solubilizada en el agua. Un esquema del mecanismo de polimerización en emulsión se muestra en la Fig. 1.8, donde se pueden observar las diferentes etapas que se presentan durante la reacción.

Cuando se adiciona una sustancia capaz de generar radicales libres en la fase acuosa, dichos radicales reaccionarán con el monómero solubilizado dando lugar a la formación de oligómeros. Conforme estas cadenas incrementan su grado de polimerización, su carácter hidrofóbico aumenta, es decir, estos oligómeros están compuestos por un grupo polar (el iniciador) y una cadena no polar, por lo que se introducirán en las micelas que contienen monómero⁵¹. A este paso se le denomina nucleación. El hecho de que los oligómeros se introduzcan en las micelas y no en las gotas de monómero se debe a la mayor población de

estas últimas y a su gran área interfacial. Las micelas que contienen el monómero tienen un diámetro del orden de 10-20 nm, mientras que las gotas de monómero se encuentran en el orden de micrómetros, por lo que la reacción en éstas últimas es despreciable⁵².

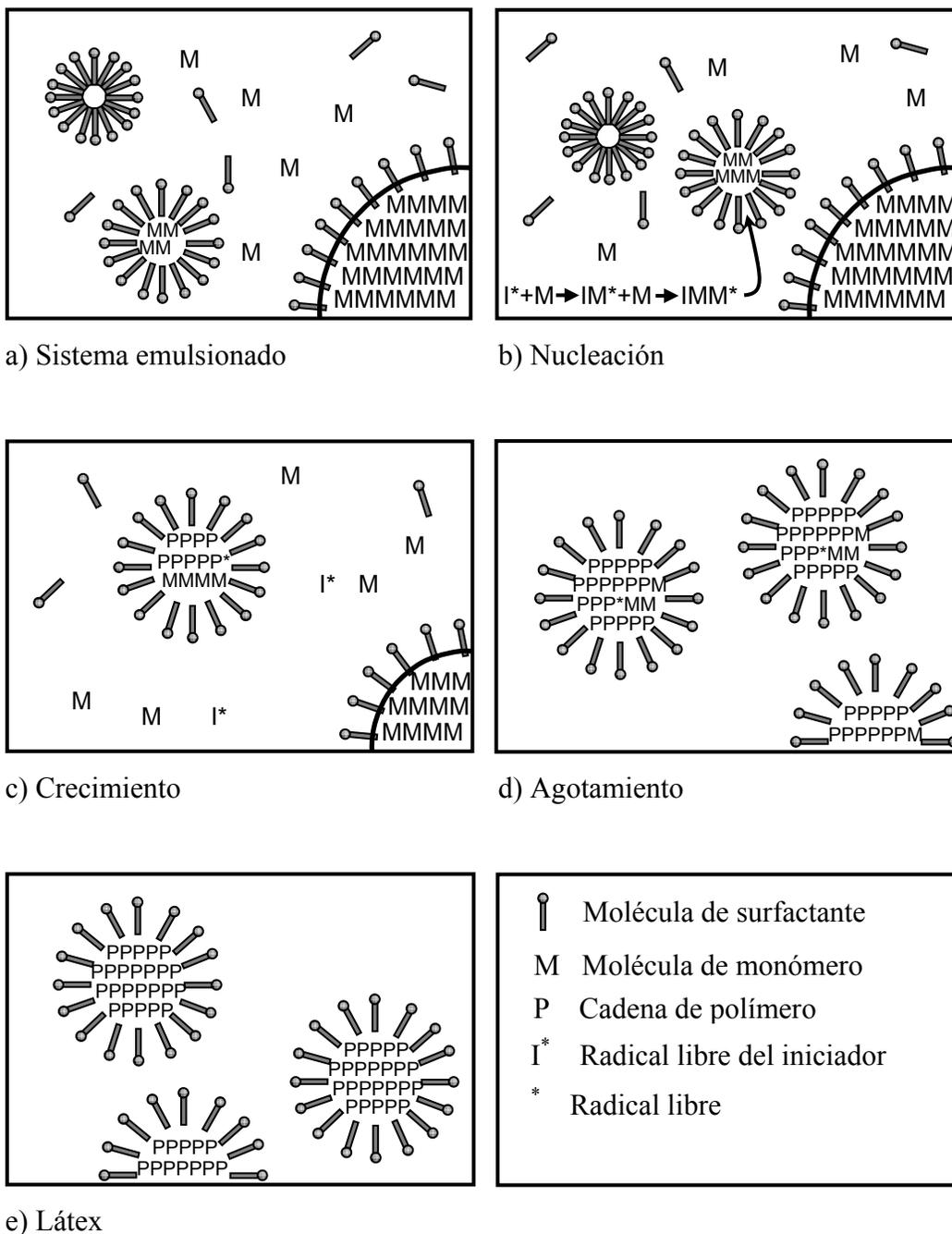


Fig. 1.8. Esquema del mecanismo de polimerización en emulsión.

Dentro de las micelas se lleva a cabo la reacción de propagación. El monómero que se consume dentro de las micelas proviene de las gotas de monómero, el cual se difunde desde las gotas a las partículas en crecimiento a través del medio continuo. Simultáneamente, las moléculas de surfactante migran a la superficie de las partículas en crecimiento para estabilizarlas y evitar la coagulación. Durante esta etapa se observa el crecimiento de las partículas poliméricas y la velocidad de reacción permanece constante. A esta etapa se le denomina de crecimiento.

Finalmente, cuando el monómero presente en las gotas se ha terminado, la velocidad de reacción decrece y sólo se consume el monómero que está dentro de las partículas de polímero. A esta etapa se le denomina agotamiento.

Al final de la reacción, lo que se obtiene es una dispersión de partículas de polímero que tienen un diámetro desde unas decenas de nanómetros hasta unas cuantas micras. Estas partículas están estabilizadas por las moléculas de surfactante o bien, por carga superficial que se genera mediante la adición de ciertos monómeros que contienen un grupo fácilmente ionizable, como el ácido acrílico. Aunque en su mayoría la fase continua está constituida por agua, por lo general contiene productos de reacciones secundarias (sobre todo del iniciador), moléculas de surfactante libre, sales empleadas para controlar el pH, oligómeros, entre otros componentes.

El procedimiento por el cual se lleva a cabo la síntesis de coloides mediante la polimerización en emulsión tiene un gran efecto en las propiedades finales del producto. En un proceso por lotes, todos los reactivos se adicionan al recipiente de reacción al inicio de la polimerización, mientras que en un proceso semicontinuo sólo una parte de los reactivos se adiciona al inicio de la reacción y el resto se añade de acuerdo a un programa establecido. También, es posible usar procesos continuos para la producción en grande escala⁵³.

El proceso por lotes se utiliza para hacer estudios cinéticos y probar formulaciones, ya que pocas variables se pueden introducir al sistema. Por otro lado, como el reactor semicontinuo tiene una amplia gama de condiciones de operación, la posibilidad de

sintetizar coloides con propiedades determinadas es más sencilla. Una de las variables que tiene gran influencia en el tamaño de partícula y su distribución, el peso molecular y su distribución, composición de los copolímeros, estabilidad coloidal, morfología de las partículas, etc. es la manera en cómo se adicionan los reactivos.

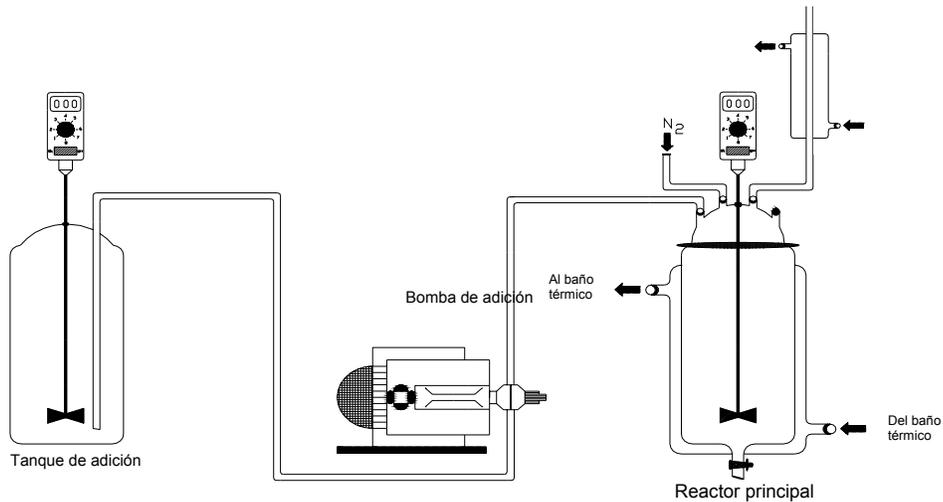


Fig. 1.9. Esquema del reactor semicontinuo

En el reactor semicontinuo lo que se hace es extender la etapa de crecimiento de las partículas mediante la adición controlada del monómero⁵⁴. En la Fig. 1.9 se muestra un esquema de un reactor semicontinuo. El reactor principal se encuentra a la temperatura de reacción, bajo atmósfera de nitrógeno. El monómero se agrega desde el tanque de adición con la ayuda de una bomba dosificadora a una velocidad controlada. Cuando la velocidad a la que se adiciona el monómero es menor que la velocidad de reacción, se dice que el reactor opera en condiciones de defecto de monómero (monomer-starved fedd conditions)⁵⁵. Además de controlar la velocidad a la que se adiciona el monómero, la cantidad de surfactante que esté dentro del sistema y la que se adiciona debe ser la suficiente para mantener la estabilidad coloidal y evitar la nucleación de nuevas partículas, con el objetivo de sintetizar coloides monodispersos.

Cabe mencionar que las dispersiones poliméricas coloidales han sido empleadas como coloides modelo, ya que muchas de las propiedades coloidales pueden ser ajustadas

mediante métodos químicos (durante la reacción de polimerización) o métodos físicos (adición de estabilizantes, electrolitos, etc.). Además, el comportamiento mostrado por estos sistemas es más complejo que el de fluidos simples⁵⁶.

1.3.1. Algunas características de los polímeros en emulsión

1.3.1.1. Tamaño de partícula y Distribución de Tamaño de partícula

En cualquier sistema disperso, como es el caso de los coloides, el tamaño de la fase dispersa juega un papel muy importante en las propiedades del sistema. La estabilidad coloidal, las propiedades reológicas, el procesamiento, la cinética de la polimerización en emulsión, entre otros, son factores que se ven afectados por el tamaño de partícula⁵⁷. En el caso de los recubrimientos, el brillo de la película es una función del tamaño de partícula y de su distribución; generalmente si las partículas son muy pequeñas y casi del mismo tamaño, se obtendrá más brillo⁵⁸.

Debido a que no todas las partículas tienen el mismo tamaño, lo más sencillo es describir el sistema mediante una distribución de tamaños de partícula. Dicha distribución se genera mediante un histograma que toma en cuenta el número de partículas que se encuentran dentro un intervalo de tamaño. A su vez, la distribución de tamaño de partícula se puede describir por una serie de parámetros. Por ejemplo, para describir la distribución normal o gaussiana requiere que se especifique la media y la desviación estándar. El primero de estos parámetros se refiere al valor donde la campana alcanza el valor máximo y el segundo, se refiere al ancho de la campana.

De igual forma, la distribución se puede describir mediante los siguientes diámetros promedio

$$d_n = \frac{\sum_i n_i d_i}{\sum_i n_i} \quad (1.2)$$

$$d_w = \frac{\sum_i n_i d_i^2}{\sum_i n_i d_i} \quad (1.3)$$

$$P = \frac{d_w}{d_n} \quad (1.4)$$

donde n_i se refiere al número de partículas con diámetro d_i . Los diámetros número promedio, d_n , y peso promedio, d_w , ayudan a calcular el índice de polidispersidad, P , de la muestra. Éste índice ayuda a saber qué tan dispersos o alejados están los datos con respecto a la media aritmética, que en este caso es igual a d_n . Como se observa en la ecuación 1.3, el diámetro peso promedio, d_w , es más sensible a la presencia de partículas de mayor tamaño, por lo que en la campana de la distribución se localizará a valores más altos que d_n . Si $P=1.0$ el sistema es monodisperso en tamaño, es decir, todas las partículas tienen exactamente el mismo tamaño. Conforme P se va alejando de la unidad, la polidispersidad del sistema aumenta.

Actualmente, se cuenta con una serie de técnicas experimentales que permiten determinar el tamaño de partícula y, algunas de ellas, dan la distribución completa. Por ejemplo, dispersión de luz, cromatografía por exclusión de tamaños, microscopía electrónica, fraccionamiento por difusión capilar, ultracentrifugación, entre otras. Cabe destacar que no todas las técnicas dan necesariamente el mismo valor del tamaño de partícula, debido a que miden diferentes propiedades del sistema⁵⁹. Una de las técnicas más empleadas para determinar la distribución del tamaño de partícula es la Dispersión Cuasi-Elastica de Luz, que mide el coeficiente de difusión de las partículas coloidales y a partir de este valor, calcula el tamaño de las partículas mediante la ecuación de Stokes-Einstein. Una de las ventajas de esta técnica es que proporciona la distribución completa en un mínimo de tiempo, ya que la muestra no necesita un tratamiento especial⁶⁰.

1.3.1.2. Temperatura de transición vítrea

La temperatura de transición vítrea (T_g) es uno de los principales parámetros de los sistemas amorfos y que determina en gran medida su uso final y procesamiento. Cuando un polímero está por debajo de su T_g , se le considera un líquido subenfriado con una viscosidad muy alta, ya que las cadenas no pueden moverse con facilidad. Conforme el polímero se acerca a la T_g , las cadenas poliméricas van adquiriendo energía térmica y se empiezan a desplazar cooperativamente, es decir, las cadenas poliméricas tienen suficiente energía y volumen accesible para desplazarse fácilmente⁶¹. En un intervalo estrecho de temperatura, las propiedades viscoelásticas del material se hacen presentes, y el polímero muestra una disminución pronunciada en su viscosidad, así como un cambio abrupto de otras propiedades.

La T_g tiene un alto impacto en la formación de película, así como en las propiedades de la misma. Como se mencionó, la *etapa III* del proceso formación de película comprende la interdifusión de las cadenas poliméricas que constituyen las partículas coloidales, por lo que es necesario que las cadenas tengan suficiente energía para desplazarse y que la película adquiera propiedades mecánicas adecuadas. Sin embargo, una vez que se ha formado la película, ésta debe ser rígida y estar por arriba de la T_g , para evitar que fluya y que tenga propiedades mecánicas apropiadas.

Las técnicas experimentales que se usan para determinar la T_g de un polímero se basan en la medición de alguna propiedad mecánica, volumétrica, viscoelástica, etc. con respecto a la temperatura. De igual forma, se han propuesto algunas ecuaciones con las cuales se puede calcular la T_g de un copolímero completamente al azar. Algunas de las ecuaciones comúnmente usadas son la regla de mezclado y la ecuación de Fox⁶², que se muestran a continuación:

$$T_g = \sum_i w_i T_{g_i} \quad (1.5)$$

$$\frac{1}{T_g} = \sum_i \frac{w_i}{T_{g_i}} \quad (1.6)$$

donde w_i es la fracción masa del monómero i , y Tg_i es la Tg del homopolímero i . Estas ecuaciones pueden estimar la Tg determinada experimentalmente.

1.4. Modelamiento de dispersiones coloidales

1.4.1. Naturaleza de las dispersiones coloidales

Una dispersión coloidal se ha definido como una suspensión de pequeñas partículas en un medio continuo. Aunque no existe un límite exacto para diferenciar un coloide, se considera que las especies coloidales tienen un tamaño que va de los 1-10 nm hasta unas cuantas micras. Cuando una sustancia se disuelve en otra para formar una solución verdadera, ambos componentes (soluto y disolvente) tienen dimensiones similares. En cambio, en los sistemas coloidales las partículas que corresponden al soluto son mucho más grandes que las moléculas de disolvente o medio continuo⁶³. Una de las principales características de los sistemas coloidales es que el área de contacto entre la fase dispersa (las partículas coloidales) y el medio continuo es relativamente grande, lo que rige en gran medida el comportamiento de estos sistemas.

Sin embargo, dado que las partículas están inmersas en un medio continuo se deben considerar algunas fuerzas que influyen en el comportamiento de los coloides. La fuerza de gravedad provoca la sedimentación de las partículas coloidales, sobre todo si la densidad de los coloides es mayor que la del medio continuo. Contrariamente, la fuerza de flotación hace que las partículas coloidales migren en sentido opuesto a la fuerza de gravedad cuando los coloides son menos densos que el medio que los contiene⁶⁴. Si la densidad de las partículas coloidales es similar a la del medio continuo, la influencia de ambas fuerzas se puede despreciar. Por lo general, en lo que respecta a coloides poliméricos dispersados en agua, ambas fuerzas tienen poca relevancia dado que la densidad de los coloides y del agua es cercana a la unidad a temperatura ambiente⁶⁵.

También se debe tener en cuenta que el medio continuo tiene una tensión superficial que hace que los coloides queden atrapados dentro de éste. La tensión superficial actúa como una fuerza que se opone al incremento del área del medio continuo⁶⁶. Por lo tanto, cuando una partícula coloidal se localiza cerca de la interfase líquido-vapor, la tensión superficial domina sobre otras fuerzas evitando que la partícula “escape” del medio continuo.

En el seno de la dispersión las partículas coloidales se encuentran en constante movimiento. Este movimiento se genera como resultado de la transferencia de momento de las moléculas del medio continuo, lo que hace el movimiento de los coloides sea al azar. A este fenómeno se le conoce como movimiento Browniano y tiene como objetivo disminuir gradientes de concentración (o potencial químico) de los coloides. A su vez, hay una fuerza que se opone al movimiento de los coloides, que se genera por la viscosidad del medio continuo y por el tamaño del coloide⁶⁷, es decir, la magnitud de la fuerza que se opone al desplazamiento de los coloides es directamente proporcional a la viscosidad del medio continuo y del tamaño del coloide.

Los coloides también experimentan fuerzas de atracción y de repulsión entre ellos. Para que un coloide sea estable (que las partículas dispersas no coagulen o floculen), es necesario que las fuerzas de repulsión sean mayores que las fuerzas de atracción. Existen dos métodos que se utilizan para incrementar las fuerzas de repulsión: estabilización estérica y estabilización electrostática. En el primero de ellos, las partículas coloidales son recubiertas por una capa de polímero. Cuando las partículas recubiertas se acercan una a otra lo suficiente las capas de polímero se interpenetran y se traslapan, lo que da lugar a la reducción de la entropía del polímero y la presencia de una fuerza de repulsión. Las cadenas poliméricas pueden estar adheridas físicamente a la superficie del coloide o bien, se pueden unir químicamente⁶⁸. Sin embargo, se debe tener en mente que si la cadena polimérica es muy larga, ésta se puede adherir en la superficie de dos partículas a la vez, lo que genera la atracción de las dos partículas y por consecuencia su floculación, lo que se conoce como floculación en puente⁶⁹.

En el caso de la repulsión electrostática, ésta se genera debido a que las partículas dispersas tienen carga eléctrica en su superficie. En el caso de los polímeros en emulsión, estas cargas son resultado de la presencia de grupos polares en los extremos de las cadenas provenientes del iniciador, aunque es común la adición de monómeros que tengan un grupo altamente polar como el ácido acrílico o metacrílico, que les confiere a las partículas carga negativa al ionizarse. Esto da lugar a la posibilidad de sintetizar coloides con propiedades superficiales bien controladas. Debido a que el sistema es eléctricamente neutro, el medio dispersante debe contener una carga equivalente pero de signo opuesto. Sin embargo, los contraiones que compensan la carga eléctrica superficial de las partículas no se encuentran distribuidos homogéneamente en el medio dispersivo, sino que se concentran alrededor de la superficie del coloide, y su concentración va disminuyendo conforme se aleja de la superficie, lo que se conoce como Doble Capa Eléctrica. Este fenómeno ha sido ampliamente estudiado desde hace muchos años ya que tiene gran impacto sobre el comportamiento de los coloides⁷⁰. La estabilidad electrostática es muy sensible a la presencia de electrolitos, ya que éstos modifican la estructura y el alcance de la doble capa, por lo que la interacción de las partículas coloidales se modifica fuertemente por la adición de electrolitos.

Sin embargo, no sólo las fuerzas de repulsión son responsables del comportamiento de los sistemas coloidales, sino que también, es necesario considerar las fuerzas de atracción. Estas fuerzas de atracción fueron propuestas por van der Waals, y fueron explicadas por London tomando como base la mecánica de ondas. Dichas fuerzas son el resultado de la influencia mutua que hay entre dos átomos debido al movimiento de los electrones. La fluctuación de la carga de un átomo causa un dipolo eléctrico que también fluctúa en el tiempo. Este dipolo temporal induce un dipolo en el segundo átomo, teniendo como resultado una fuerza de atracción. De igual forma, la fluctuación del dipolo en el segundo átomo, induce un dipolo en el primero⁷¹. Por otra parte, si las moléculas de disolvente pueden formar una red como hace el agua mediante los puentes de hidrógeno, se puede presentar una fuerza de atracción entre los coloides, la cual incrementa al aumentar el tamaño de las partículas dispersas, lo que se denomina fuerza de potencial efectivo⁷².

Para simplificar el estudio de las dispersiones coloidales generalmente se utiliza la aproximación de un fluido de un componente. En esta aproximación, las moléculas del medio continuo quedan incluidas en el modo en que interactúan las partículas coloidales mediante un potencial de interacción efectiva^{73,74}. Con ello se logra disminuir la complejidad del problema debido a la gran asimetría en tamaño de los componentes y además, muchas de las técnicas experimentales utilizadas para caracterizar las dispersiones coloidales son sensibles solamente a los coloides⁷⁵.

1.4.2. Potenciales de interacción

Como se mencionó anteriormente, si se conoce la forma en que interactúan los componentes de un sistema es posible describir y predecir su comportamiento en detalle, es decir, es posible determinar las propiedades macroscópicas de un sistema considerando la manera en que interactúan sus componentes.

Si dos partículas están alejadas una de otra por una distancia r , se presenta una fuerza de atracción que tratará de juntarlas. Si las partículas están muy cerca se presentará una fuerza de repulsión que tratará de separarlas. Dado que la energía, $U(r)$, está relacionada con la fuerza $F(r)$ mediante la siguiente ecuación

$$F(r) = -\frac{dU(r)}{dr} \quad (1.7)$$

generalmente se habla de la energía de interacción o potencial de interacción, ya que sólo depende de la distancia r para partículas esféricas.

También debe tenerse en cuenta que las partículas están en constante movimiento y tienen masa, por lo que tienen energía cinética. En ausencia de campos externos, la energía total del sistema es simplemente la suma de la energía potencial que tienen las partículas y la energía cinética de las mismas. Por ejemplo, en gases diluidos la energía cinética de los componentes es mucho mayor que la energía potencial, en contra parte, para un sólido a

baja temperatura la energía potencial es mucho mayor que la cinética; para un líquido, ambas energías tienen magnitudes similares⁷⁶.

Los potenciales de interacción o potenciales de interacción efectiva se pueden determinar mediante cálculos de mecánica cuántica o bien por diferentes técnicas experimentales, como son las técnicas de dispersión de neutrones, rayos x y en el caso de coloides, por técnicas de microscopía. Sin embargo, también es posible utilizar potenciales de interacción simplificados que capturen los fenómenos físicos que se observan en la naturaleza. A continuación se mencionan los potenciales de interacción que se emplearon en el presente trabajo.

1.4.2.1. Potencial de Esferas duras

Cuando dos átomos están separados por una distancia cercana a su diámetro atómico, sus nubes electrónicas se pueden traslapar, lo que da lugar a una fuerza de repulsión extremadamente grande, que determina qué tan cerca dos átomos pueden aproximarse uno a otro, es decir, este potencial de interacción toma en cuenta sólo el volumen excluido de los componentes del sistema, por lo que también es adecuado para describir el comportamiento de sistemas coloidales.

Matemáticamente, este potencial está dado por

$$\beta U(r) = \begin{cases} \infty & r \leq \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \quad (1.8)$$

donde σ es el diámetro de la esfera dura y $\beta = 1/k_B T$, donde k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura.

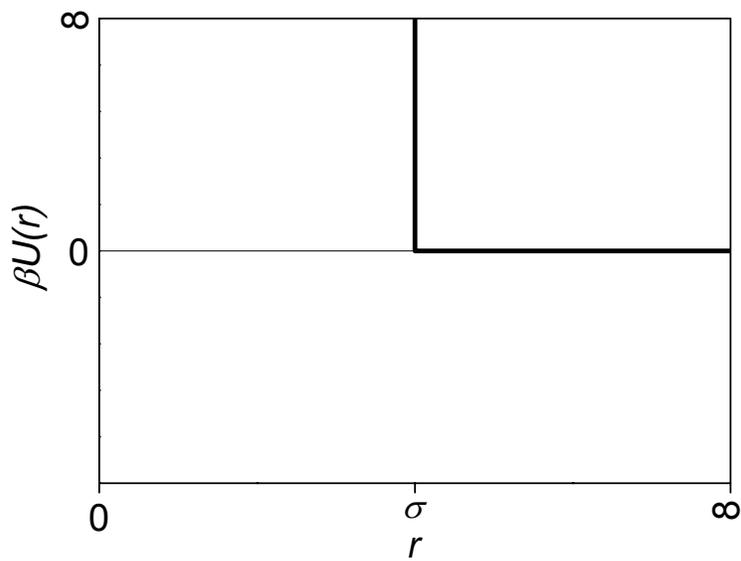


Fig. 1.10. Gráfica del potencial de esferas duras.

Este potencial representa una desviación del comportamiento de un gas ideal al tomar en cuenta el volumen que tienen las partículas. Ya que el potencial de esferas duras sólo considera la repulsión que hay entre las partículas y no la atracción entre ellas, este potencial es adecuado para estudiar sistemas de altas densidades, donde el comportamiento está dictado sobre todo por la repulsión entre las partículas⁷⁷, además, debido a la ausencia de atracción los sistemas de esferas duras no presentan una transición líquido-vapor. Sin embargo estos sistemas presentan una transición fluido-sólido a una fracción volumen entre 0.49 y 0.54. Al incrementar la densidad del sistema el sólido pasará de una estructura amorfa a una cristalina hasta alcanzar una fracción volumen aproximadamente⁷⁸ de 0.74. Estas transiciones han sido ampliamente estudiadas con diferentes aproximaciones y aún siguen bajo estudio⁷⁹.

Una característica importante del potencial de esferas duras es que en la actualidad es posible sintetizar sistemas coloidales que se comporten como esferas duras y utilizar técnicas experimentales para estudiar su comportamiento en espacio real⁸⁰. Bajo condiciones adecuadas, las dispersiones de coloides estabilizados estéricamente pueden llegar a comportarse como esferas duras⁸¹. En este tipo de sistemas, las partículas están estabilizadas por una capa de polímero unido a la superficie de las partículas y son

dispersadas en un medio con el mismo índice de refracción para minimizar las atracciones de van der Waals⁸². Algunos sistemas coloidales que se han empleado como esferas duras son partículas de poli(metacrilato de metilo), poliestireno y esferas de sílica. En lo que respecta a los coloides poliméricos, ambos polímeros tienen una temperatura de transición vítrea por arriba de los 100 °C, lo que hace que a temperatura ambiente sean polímeros “duros”, es decir, tienen una viscosidad muy elevada, por lo que son sistemas adecuados para estudiar el empaquetamiento de las partículas, tanto experimentalmente como por simulación.

1.4.2.2. Potencial de esferas suaves

Aunque el potencial de esferas duras es adecuado para describir algunos sistemas coloidales o fluidos atómicos, es necesario tener en cuenta que las especies tienen cierto grado de compresibilidad o “suavidad”, es decir, las partículas no muestran una repulsión súbita al entrar en contacto, sino que la repulsión va incrementando gradualmente conforme las partículas se aproximan cada vez más. Este potencial se define mediante la siguiente ecuación

$$\beta U(r) = \left(\frac{\sigma}{r} \right)^n \quad (1.9)$$

donde σ es el diámetro de las especies del sistema, r es la distancia centro a centro de dos partículas y n es un parámetro que da la suavidad de la repulsión. En la Fig. 1.11 se muestra cómo afecta el valor de n en el potencial de interacción.

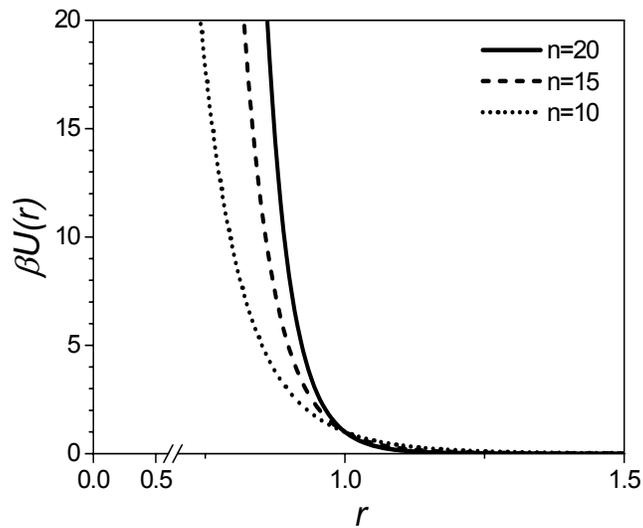


Fig. 1.11. Gráfica del potencial suave para diferentes valores de n .

Como se puede observar al incrementar el valor de n , la repulsión es mayor a la misma distancia r entre partículas. También se ve que las partículas se empiezan a repeler aún antes de entrar en “contacto”, $r=\sigma=1$, para todos los valores de n mostrados en la figura. En el límite cuando $n \rightarrow \infty$ las partículas se vuelven rígidas y se aproximan al comportamiento de esferas duras. Este potencial además de mostrar el efecto del volumen excluido, considera que las especies interactúan esencialmente por repulsiones de corto alcance y la parte atractiva es despreciable.

La repulsión entre las partículas coloidales se puede ajustar mediante estabilización estérica o electrostática, así como mediante el cambio de pH o esfuerzo iónico⁸³. Hablando específicamente de coloides poliméricos sintetizados mediante polimerización en emulsión, las partículas pueden soportar carga superficial debido al iniciador que se emplea en la síntesis, al empleo de un surfactante iónico o bien, a la adición de monómeros que contengan un grupo polar, por lo tanto, las partículas coloidales tenderán a repelerse aún antes de entrar en contacto, además, la repulsión aumentará conforme la carga superficial también lo haga. Este comportamiento puede ser descrito por el potencial de esferas suaves. Además, en comparación con otros potenciales que describen el comportamiento de

coloides con carga superficial⁸⁴, el potencial de esferas suaves sólo tiene un parámetro ajustable, el parámetro de suavidad n .

Otra característica que puede reproducir este potencial es el cambio de las propiedades viscoelásticas de las partículas poliméricas. Si la temperatura de transición vítrea del polímero es cercana o menor a la temperatura ambiente, entonces la baja viscosidad del polímero puede hacer que las partículas se compriman cuando el sistema se encuentre a altas densidades o bien, por la acción de fuerzas capilares, como sucede en la *etapa II* del proceso de formación de película. Este fenómeno también puede ser reproducido por este potencial⁸⁵.

El potencial de esferas suaves también se emplea para modelar el comportamiento de polímeros estrella, donde la suavidad está relacionada con el número de brazos y la longitud de los mismos; entre menor número de brazos y su longitud la suavidad aumenta⁸⁶.

1.4.2.3. Potencial de Yukawa atractivo

El potencial de Yukawa contiene la parte correspondiente a una esfera dura, Ec. 1.8, a la cual se le agrega una parte atractiva, como se muestra en la siguiente ecuación,

$$\beta U(r) = \begin{cases} \infty & r < \sigma \\ ke^{-\frac{Z_y r}{\sigma}} & r \geq \sigma \end{cases} \quad (1.10)$$

donde k y Z_y son constantes que se relacionan con la profundidad del pozo atractivo y con el alcance del potencial, respectivamente. Al incrementar el valor de k , la profundidad del pozo atractivo aumenta y conforme Z_y/σ se hace más grande, disminuye el alcance del potencial.

El potencial de Yukawa se ha empleado para modelar coloides con carga superficial. La interacción entre los coloides está dado por la parte de la esfera dura y la presencia de la nube iónica que rodea al coloide se introduce en la otra parte del potencial, que es un

potencial apantallado. Este potencial se ha usado para modelar sistemas tales como fluidos simples, electrolitos, sales fundidas, metales líquidos, plasmas densos, dispersiones coloidales, micelas y microemulsiones, entre otros⁸⁷.

Al graficar el potencial de Yukawa con los siguientes valores, $k = -5$ y $Z_y=3$, Fig. 1.12, se observa que la parte del volumen excluido se conserva y la parte atractiva corresponde a un potencial apantallado.

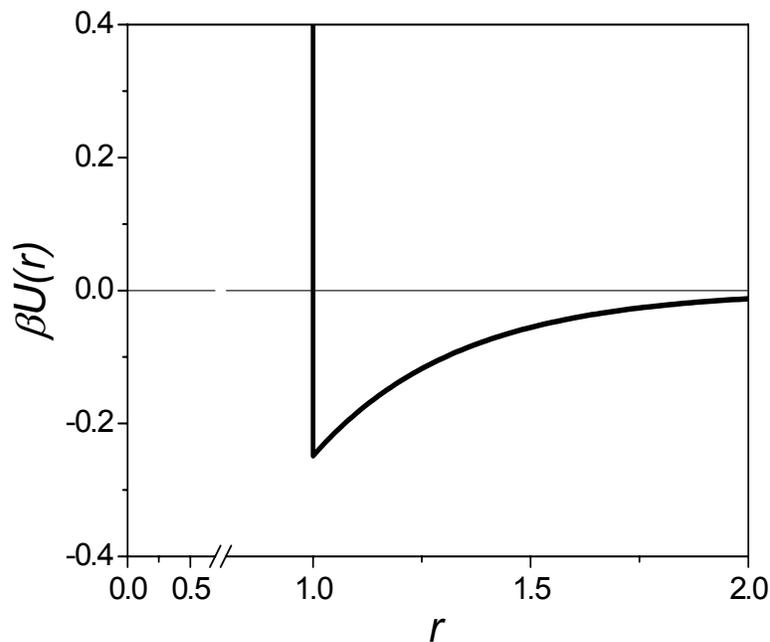


Fig. 1.12. Gráfica del potencial de Yukawa.

Debido a que este potencial contiene una parte atractiva, que puede variar en profundidad y alcance, estos sistemas presentan más transiciones de fase que los mostrados por potenciales descritos anteriormente⁸⁸; más aún, utilizando mezclas de coloides con polímeros se puede ajustar el alcance del potencial, lo que ha generado interés en el estudio de sistemas de corto alcance de este potencial⁸⁹.

También, este potencial se puede emplear para modelar la interacción que existe entre una pared y un fluido⁹⁰. En el contexto del presente trabajo, este potencial se utiliza para

modelar la atracción que existe entre una pared y las partículas coloidales, tomando en cuenta la presencia de la nube iónica que rodea a la partícula coloidal.

1.4.3. Simulación por computadora

Un modelo es una representación conceptual o física de un sistema que se plantea con el fin de analizar su comportamiento, desarrollar supuestos y permitir una mejor comprensión del sistema al cual el modelo representa. Cabe mencionar que para describir un mismo sistema se pueden plantear diversos modelos, que den mayor importancia diferentes variables.

Una vez que se tiene el modelo, éste se puede estudiar con diferentes metodologías, dentro de las cuales se encuentra la simulación por computadora. Lo que se obtiene de la simulación es una serie de mediciones que no se pueden determinar experimentalmente o bien, su determinación es muy difícil. De igual forma, la simulación proporciona resultados “exactos”, evitando las aproximaciones que se incluyen en los tratamientos teóricos (ecuaciones integrales, funcionales de densidad, teorías de perturbación, etc.) de los modelos.

Cuando el fenómeno que se está estudiando depende de muchas variables, mediante la simulación es posible hacer un estudio sistemático de la influencia de uno o más parámetros, sin alterar las otras variables del sistema. Además, la simulación proporciona una descripción detallada de las propiedades macroscópicas de un sistema con base en las propiedades microscópicas del mismo.

Debido a la gran cantidad de cálculos que conllevan los diferentes métodos de simulación, el avance en la velocidad de cálculo de las computadoras ha permitido el desarrollo de metodologías más complejas que permite el estudio de sistemas y modelos cada vez más complicados.

Existen dos métodos muy generales que se emplean en simulación. El primero de ellos se denomina “Dinámica Molecular” (DM) y el segundo método de Monte Carlo (MC). En un

cálculo convencional de DM las ecuaciones de movimiento de Newton se resuelven para un conjunto de N partículas, de la forma

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{F}_i^{ext}[\mathbf{r}_i(t)] + \sum_{j \neq i}^N \mathbf{F}_{ij}[\mathbf{r}_i(t), \mathbf{r}_j(t)] \quad (1.11)$$

donde m_i es la masa de la partícula i , $\mathbf{r}_i(t)$ es la posición en tiempo t , y \mathbf{F}_i^{ext} y \mathbf{F}_{ij} son las fuerzas aplicadas sobre la partícula i por un campo externo y por la partícula j , respectivamente. Para resolver el sistema de ecuaciones diferenciales se requieren de condiciones iniciales, tanto de posición como de velocidad. Por medio de DM, se pueden obtener propiedades dependientes del tiempo como son las propiedades de transporte.

Otro de los métodos que se usa en la simulación por computadora, es el método de Monte Carlo. Esta metodología se basa en la descripción probabilística del sistema utilizando números aleatorios. De esta manera, se genera una trayectoria estocástica en el espacio fase del modelo considerado y lo que se determina es el promedio de las diferentes propiedades que se desean medir. El método de Monte Carlo se explica a continuación, puesto que es el que se usa en el presente trabajo.

1.4.3.1. Ensemble

Los estados microscópicos de un sistema cambian con el tiempo, ya que las partículas cambian de posición y de velocidad conforme éste transcurre. Por lo tanto, cierta propiedad macroscópica que depende del estado microscópico del sistema se puede medir cada cierto intervalo de tiempo y al final, determinar un promedio de dicha propiedad microscópica. A una colección de un gran número de estados microscópicos que satisfacen ciertas condiciones se le denomina ensemble estadístico. Si se conoce la probabilidad de que un estado microscópico arbitrario se presente, entonces el promedio estadístico de una propiedad se puede determinar. A este procedimiento se le conoce como promedio de un ensemble.

Un sistema se puede describir por la posición de las partículas ($\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$) y por el momento de cada partícula ($\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N$). Por simplicidad se utilizarán las abreviaciones \mathbf{r} y \mathbf{p} para nombrar al un conjunto de posiciones y momentos de las N partículas, y de igual forma, $d\mathbf{r}$ y $d\mathbf{p}$ para sus derivadas. El promedio del ensamble de una propiedad dinámica que depende de la posición y el momento de las partículas, $A(\mathbf{p}, \mathbf{r})$, se puede calcular como

$$\langle A \rangle = \iint A(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \rho(\mathbf{p}, \mathbf{r}) d\mathbf{p} d\mathbf{r} \quad (1.12)$$

donde $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{r}) d\mathbf{p} d\mathbf{r}$ es la probabilidad de que un estado microscópico se encuentre entre el elemento desde (\mathbf{p}, \mathbf{r}) a $(\mathbf{p}+d\mathbf{p}, \mathbf{r}+d\mathbf{r})$. A la función $\rho(\mathbf{p}, \mathbf{r})$ se le denomina función de distribución del espacio fase, o en general, función de densidad de probabilidad. Por otra parte, el promedio temporal de la propiedad medida se puede calcular mediante la siguiente ecuación

$$\bar{A} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_{t_0}^t A(\tau) d\tau \quad (1.13)$$

La forma de relacionar ambos promedios, el promedio temporal y el obtenido a partir del ensamble es mediante el teorema de ergodicidad, que propone que

$$\bar{A} = \langle A \rangle \quad (1.14)$$

Por lo tanto, al calcular adecuadamente el promedio de un ensamble, lo que se obtiene es una medida que puede ser considerada como un promedio temporal. Cabe mencionar que el teorema de ergodicidad no siempre se cumple, ya que el promedio del ensamble puede depender de las condiciones iniciales del sistema⁹¹. Por ejemplo, cuando se trabaja con potenciales de muy corto alcance los métodos convencionales para muestrear el espacio fase no son adecuados y es necesario implementar otro tipo de metodologías más complejas⁹².

El ensamble canónico, que es el que se emplea en el este trabajo, es aquél en el cual el número de partículas N , el volumen del sistema V y la temperatura T permanecen constantes. A este ensamble también se le conoce como NVT . Si el sistema se encuentra en el estado i y tiene la energía E_i , la densidad de probabilidad, $\rho(E_i)$, para el ensamble canónico esta dada por

$$\rho(E_i) = \frac{\exp(-E_i/k_B T)}{Z} \quad (1.15)$$

donde

$$Z = \sum_i \exp(-E_i/k_B T) \quad (1.16)$$

En la ecuación anterior, Z , representa la función de partición y la suma se realiza en todos los estados i que pueda alcanzar el sistema. La energía total del sistema está dado por el Hamiltoniano, H , del sistema, que es la suma de la energía cinética de las partículas $K(\mathbf{p})$ y la energía potencial $U(\mathbf{r})$. En términos del Hamiltoniano, la densidad de probabilidad y la función de partición para el ensamble canónico se pueden calcular como

$$\rho(\mathbf{p}, \mathbf{r}) = \frac{\exp(-H(\mathbf{p}, \mathbf{r})/k_B T)}{N! h^{3N} Z} \quad (1.17)$$

$$Z = \frac{1}{N! h^{3N}} \iint \exp(-H(\mathbf{p}, \mathbf{r})/k_B T) d\mathbf{p} d\mathbf{r} \quad (1.18)$$

donde h es la constante de Plank. La función de partición se puede separar de la siguiente manera

$$Z = \left(\frac{1}{N! h^{3N}} \int \exp(-K(\mathbf{p})/k_B T) d\mathbf{p} \right) \left(\int \exp(-U(\mathbf{r})/k_B T) d\mathbf{r} \right) \quad (1.19)$$

donde el primer término del lado derecho de la ecuación es la integral del momento y el segundo término, la integral de las posiciones, es la integral configuracional. El conocer la función de partición para un ensamble dado es importante porque mediante dicha función es posible obtener las propiedades termodinámicas de un sistema. Combinando las ecuaciones 1.12, 1.17 y 1.19, el promedio del ensamble de una propiedad que depende de la posición y del momento de las partículas, se puede calcular mediante la siguiente ecuación

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\mathbf{p}, \mathbf{r}) \exp(-H(\mathbf{p}, \mathbf{r})/k_B T) d\mathbf{p} d\mathbf{r}}{\int \exp(-H(\mathbf{p}, \mathbf{r})/k_B T) d\mathbf{p} d\mathbf{r}} \quad (1.20)$$

Generalmente, la integral con respecto al momento se puede llevar a cabo analíticamente, no así la integral configuracional. En este caso, la evaluación de una integral multidimensional no se puede llevar a cabo analíticamente, sino que es necesario emplear métodos numéricos.

1.4.3.2. Método de Monte Carlo

El método de Monte Carlo es un método numérico que se usa para resolver integrales definidas. En la forma más simple MC, muestrea uniformemente el integrando en el intervalo de interés, y calcula un promedio de la función a integrar.

En el caso de un sistema compuesto de N partículas, cuyas propiedades dependen sólo de la posición de las partículas \mathbf{r} , la propiedad promedio del ensamble se puede evaluar mediante

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(\mathbf{r}) \exp(-U(\mathbf{r})/k_B T) d\mathbf{r}}{\int \exp(-U(\mathbf{r})/k_B T) d\mathbf{r}} \quad (1.21)$$

Sin embargo, resolver las integrales anteriores mediante el método de MC no es adecuado debido a su baja eficiencia. La baja eficiencia en el método de MC se debe a que conforme se muestrea el integrando, se presentan estados microscópicos que no son representativos

del ensamble, por lo que se hizo necesario desarrollar metodologías para hacer un muestreo que le diera mayor peso a los estados que se tienen mayor probabilidad de presentarse.

Para hacer un muestreo adecuado de los estados microscópicos del sistema mediante MC, se puede utilizar las cadenas de Markov⁹³. Básicamente, las cadenas de Markov ayudan a determinar la probabilidad de pasar a un estado j , a partir de un estado i , es decir

$$p_{ij} = p(\mathbf{r}_j | \mathbf{r}_i) \quad (1.22)$$

La importancia de aplicar las cadenas de Markov en la simulación de MC es para generar una cadena tal que la probabilidad de que se alcancen ciertos estados microscópicos, siga la densidad de probabilidad del ensamble utilizado. Por ejemplo, para el ensamble canónico la densidad de probabilidad del estado i , está dada por

$$\rho_i = \frac{\exp(-U(\mathbf{r}_i)/k_B T)}{\sum_i \exp(-U(\mathbf{r}_i)/k_B T)} \quad (1.23)$$

donde $U(\mathbf{r}_i)$ es la energía potencial del estado i . La probabilidad de transición de pasar de un estado i a un estado j , p_{ij} , debe satisfacer las siguientes condiciones

$$(1) p_{ij} > 0 \quad (\text{para todo } i \text{ y } j) \quad (1.24)$$

$$(2) \sum_j p_{ij} = 1 \quad (\text{para todo } i) \quad (1.25)$$

$$(3) \rho_i = \sum_j \rho_j p_{ij} \quad (\text{para todo } i) \quad (1.26)$$

Para incluir la reversibilidad del sistema, la condición (3) se cambia por

$$(3)' \rho_i p_{ij} = \rho_j p_{ji} \quad (1.27)$$

Metropolis *et al.*⁹⁴ propuso la siguiente probabilidad de transición, que cumple con las condiciones antes dadas.

$$p_{ij} = \begin{cases} \alpha_{ij} & (i \neq j \text{ y } \rho_j/\rho_i \geq 1) \\ \alpha_{ij} \rho_j/\rho_i & (i \neq j \text{ y } \rho_j/\rho_i < 1) \end{cases} \quad (1.28)$$

$$p_{ii} = 1 - \sum_{j(\neq i)} p_{ij} \quad (1.29)$$

donde α_{ij} es la probabilidad de pasar a un estado j a partir del estado i . Sin embargo, no es necesario tener una forma explícita de α_{ij} para llevar a cabo la simulación. Una manera de evitar el cálculo de α_{ij} es usando el siguiente algoritmo.

1. Escoger una partícula, lo cual puede ser al azar u ordenadamente
2. Mover la partícula escogida aleatoriamente para generar el estado j'
3. Calcular el valor de $\rho_{j'}/\rho_i$
4. Si $\rho_{j'}/\rho_i \geq 1$, se acepta el nuevo estado y se regresa al paso 1
5. si $\rho_{j'}/\rho_i < 1$, se toma un número aleatorio RND
 - 5.1. Si $\rho_{j'}/\rho_i \geq RND$, se acepta el nuevo estado y se regresa al paso 1
 - 5.2. Si $\rho_{j'}/\rho_i < RND$, se rechaza el estado j' , y el anterior estado i se considera como el nuevo estado j , y se regresa al paso 1.

La forma explícita de $\rho_{j'}/\rho_i$ depende del ensamble que se emplee en la simulación. A su vez, el ensamble que se emplee en la simulación debe representar el sistema en estudio. Por ejemplo, se puede obtener la densidad de un sistema en función de la presión (ensamble NPT), o bien determinar las propiedades del sistema en función del potencial químico (ensamble μVT), que se emplea para sistemas donde hay intercambio de materia como en los equilibrios de fase, etc.

1.4.3.3. Simulación de Monte Carlo en el ensamble canónico

En el ensamble canónico o NVT , la función explícita para la probabilidad de transición, p_{ij} , está dada por la siguiente ecuación

$$\rho_j/\rho_i = \exp[-(U(\mathbf{r}_j) - U(\mathbf{r}_i))/k_B T] \quad (1.30)$$

Con esta expresión, se puede derivar el algoritmo de una simulación de MC para el ensamble canónico. El algoritmo general para dicho ensamble es el siguiente.

1. Especificar una condición inicial
2. Calcular la energía potencial, U
3. Escoger una partícula al azar u ordenadamente, la partícula k
4. Desplazar la partícula k mediante el uso de números aleatorios tomados de una serie de números aleatorios ($0 < RND < 1$) de su posición “vieja” $\mathbf{r}_k = (x_k, y_k, z_k)$ a una “nueva” posición, $\mathbf{r}_k' = (x_k', y_k', z_k')$
5. Calcular la energía potencial de la nueva configuración, U'
6. Si $\Delta U = U' - U \leq 0$ se acepta la nueva configuración y se hace el cambio $\mathbf{r}_k = \mathbf{r}_k'$ y se regresa al paso 3
7. Si $\Delta U > 0$, se toma un número aleatorio, RND , de la secuencia
 - 7.1. Si $\exp(-\Delta U/k_B T) \geq RND$, se acepta la nueva configuración, se toma $\mathbf{r}_k = \mathbf{r}_k'$ y $U = U'$ y se regresa al paso 3
 - 7.2. Si $\exp(-\Delta U/k_B T) < RND$, no se acepta la nueva configuración y se considera a la configuración “vieja” como “nueva”, y se regresa al paso 3

En el algoritmo anterior, el paso 6 asegura que el sistema alcanzará la energía potencial mínima y el paso 7, permite que el sistema fluctúe para calcular adecuadamente los promedios y el sistema no se congele en una sola configuración.

1.4.3.4. Condiciones periódicas

Una de las dificultades de la simulación por computadora es que los sistemas que se puede estudiar son pequeños, del orden de 10^3 - 10^4 partículas, mientras que un mol de cualquier sustancia está compuesto por 10^{23} átomos, moléculas, etc. Además, si se desea estudiar los fenómenos que ocurren en el seno del material, se debe eliminar la presencia de superficies, es decir, se debe eliminar el efecto que tiene la celda de simulación. Ello se logra mediante el uso de condiciones periódicas en la frontera, como se ilustra en la Fig. 1.13.

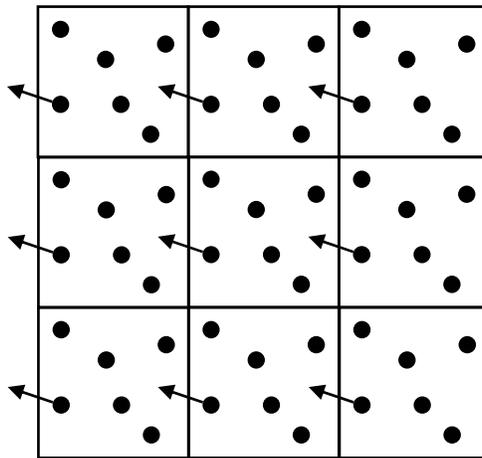


Fig. 1.13. Muestra cómo se usan las condiciones periódicas en la simulación.

Como se puede observar, la celda de interés (la celda central) está rodeada infinitamente por imágenes de ella misma, es decir, la celda se replica con el mismo número de partículas en la misma posición relativa. Cuando una partícula entra o sale por una cara de una celda, el movimiento se balancea por una imagen de esa partícula, que entra o sale por la cara opuesta. Además las condiciones periódicas proporcionan la interacción entre las partículas más cercanas. Cabe mencionar que aunque la celda cúbica de simulación es adecuada para el estudio de muchos sistemas, la forma de la celda de simulación se debe escoger de tal manera que represente el fenómeno físico a estudiar. Además, se debe llegar a un balance en el que los resultados que se obtengan no se vean influenciados por el tamaño de la celda de simulación y el tiempo de cómputo⁹⁵.

Por otra parte, para estudiar el comportamiento de fluidos confinados lo que se hace es eliminar las condiciones periódicas en una dirección de la celda de simulación. Por ejemplo, para introducir una pared dura y sin estructura se puede utilizar el potencial de esferas duras, lo cual evita que las partículas salgan (o entren) por las caras de la celda en las que se eliminaron las condiciones periódicas⁹⁶. Al emplear otro tipo de potencial, lo que se introduce es la atracción o repulsión que existe entre las partículas y las paredes del sistema, que modifica la forma en que las partículas se distribuyen espacialmente⁹⁷.

1.4.3.5. Función de distribución radial

Como se ha mencionado, los métodos de la mecánica estadística plantean el cálculo de propiedades macroscópicas a partir de las interacciones microscópicas, por lo que es necesario disponer de información de los estados microscópicos accesibles del sistema. Una de estas mediciones es la estructura que tenga el líquido o la dispersión coloidal (cómo las moléculas o partículas están distribuidas espacialmente), a partir de la cual se pueden extraer otro tipo de propiedades, por ejemplo la presión, o bien, el cálculo del potencial de fuerza promedio, si la estructura se ha determinado experimentalmente. La estructura promedio de corto alcance en un líquido se establece mediante la función de distribución radial, $g(r)$, que se describe a continuación.

En un sistema donde las fuerzas intermoleculares sean despreciables, cada molécula se mueve independientemente de las moléculas restantes en el sistema, es decir, se comporta como un gas ideal. Sin embargo, cuando las interacciones moleculares se toman en cuenta, la presencia de una partícula en un punto determinado tiene influencia en la probabilidad de encontrar a otra partícula en un punto cercano al primero. La probabilidad conjunta, P_{12} , de observar dos moléculas en elementos diferenciales de volumen dV_1 en la distancia r_1 y dV_2 en r_2 es

$$P_{12} = \rho^2 g(r_1, r_2) dV_1 dV_2 \quad (1.31)$$

$$P_{12} = (\rho dV_1) \rho g(r_1, r_2) dV_2$$

donde ρ es el número de densidad, $\rho=N/V$. La función $g(r_1, r_2)$ es la función de distribución por pares, que toma en cuenta la influencia que tienen parámetros del sistema (temperatura, densidad, potenciales de interacción, etc.) en encontrar dos moléculas en r_1 y r_2 simultáneamente. En este caso, ρdV_1 es la probabilidad de observar una molécula en el elemento dV_1 localizado en r_1 y, $\rho g(r_1, r_2) dV_2$ es la probabilidad condicional de observar una molécula en el elemento dV_2 localizado en r_2 , dado que la otra molécula esta en dV_1 en el seno de un líquido. La función de distribución por pares es una función de la distancia entre los puntos r_1 y r_2 en caso de potenciales isotrópicos, por lo que se puede escribir como

$$g(r_1, r_2) = g(r) \quad r = |r_1 - r_2| \quad (1.32)$$

Por lo tanto $\rho g(r)$ se puede interpretar como una densidad local dado que una molécula se encuentra en el origen de un sistema coordenado, o en otros palabras, $4\pi r^2 \rho g(r) dr$ es el número de partículas localizadas dentro de una coraza esférica de radio interno y externo r y $r+dr$, respectivamente, tomados a partir de cualquier partícula del sistema, como se muestra en la Fig. 1.14.

En dos dimensiones, la $g(r)$ se calcula mediante la siguiente ecuación

$$g(r) = \left\langle \frac{A}{N} \frac{N_k(r, r\Delta r)}{2\pi[(r + \Delta r)^2 - r^2]} \right\rangle \quad (1.33)$$

donde A es el área, N el número total de partículas, N_k el número de partículas dentro de la coraza k con radio interno r y radio externo $r+\Delta r$. Los paréntesis $\langle \dots \rangle$ denotan el promedio del ensamble.

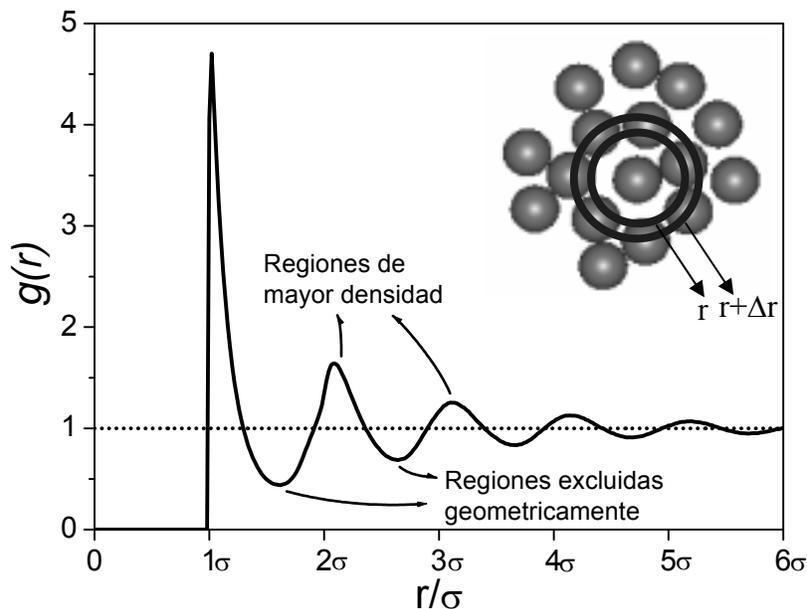


Fig. 1.14. Esquema de la función de distribución radial. La inserción es una configuración típica que corresponde a la $g(r)$ mostrada.

Como se puede ver en la Fig. 1.14, debido a la gran repulsión que existe entre las partículas cuando se encuentran a distancias similares a su diámetro (1σ), la probabilidad de encontrar a un par de partículas separadas por una distancia menor a su diámetro es cero. Sin embargo, conforme se incrementa la distancia a partir de cualquier partícula, hay un primer máximo que corresponde a la coraza de primeros vecinos. Conforme la distancia continúa creciendo, la $g(r)$ oscila; en ciertas regiones la probabilidad de encontrar partículas es alta, mientras que en otras regiones, la probabilidad de encontrar partículas disminuye. También se observa que las regiones de mayor densidad se ubican cerca de los múltiplos del diámetro de partícula (2σ , 3σ , etc). En un sólido perfectamente cristalino a 0 K, sólo se observarían las líneas correspondientes a la distancia entre los componentes del cristal, pero debido a que en un líquido o una dispersión coloidal las partículas están en constante movimiento, lo que se observa es la probabilidad de encontrar a las partículas en ciertas regiones. Finalmente, se observa que cuando $r/\sigma \rightarrow \infty$ $g(r) \rightarrow 1$, es decir, las partículas dejan de estar correlacionadas.

La importancia de la $g(r)$ en la descripción de fluidos no sólo es relevante en lo que respecta a la determinación de la estructura a partir de simulación o mediante tratamientos teóricos, sino que además, existe una relación que permite comparar los resultados calculados con determinaciones experimentales. A su vez, ya que en la actualidad se cuenta con técnicas de microscopía que permiten en análisis de sistemas coloidales en espacio real, si se determina la $g(r)$ se puede obtener el potencial de interacción efectiva, $w(r)$, mediante la siguiente ecuación

$$g(r) = \exp[-\beta w(r)] \quad (1.34)$$

1.4.3.6. Perfiles de densidad

Los perfiles de densidad son una representación estadística del cómo se distribuyen los componentes dentro de la celda de simulación, en otras palabras, es una distribución espacial de las partículas. En estos perfiles se pueden identificar regiones con diferente densidad, que pueden describir diferentes fases o el cómo se distribuyen los componentes del sistema.

Dependiendo de la geometría de la celda de simulación y del fenómeno bajo estudio, es posible visualizar diferentes perfiles de densidad. Por ejemplo, para un paralelepípedo conviene analizar los perfiles en función del lado de mayor longitud⁹⁸, por otro lado, si tiene la presencia de una pared, es conveniente analizar los perfiles en función de la coordenada que sea perpendicular al plano de la pared, como se muestra a continuación

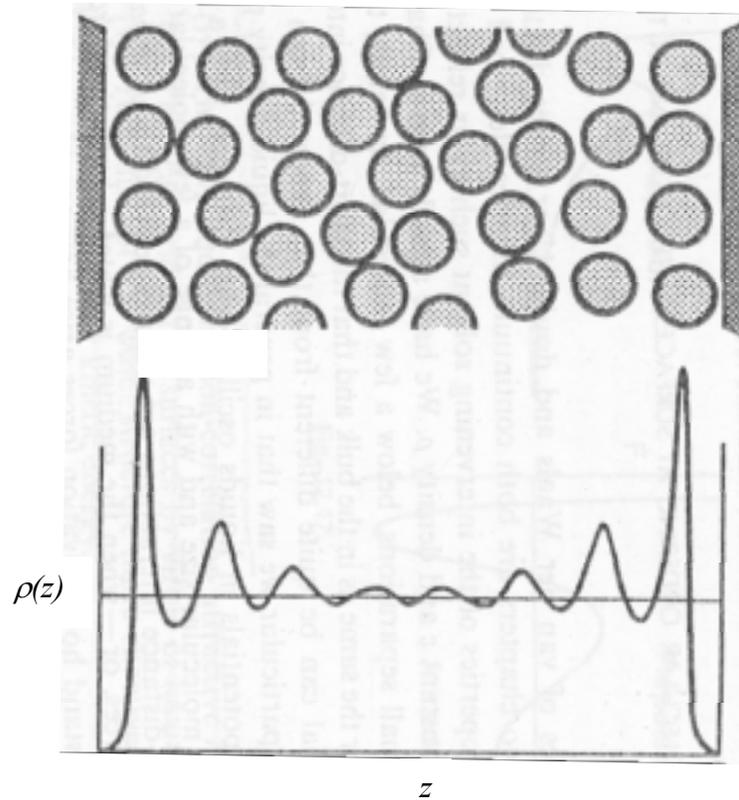


Fig. 1.15. Perfil de densidad de un fluido confinado por dos paredes duras y sin estructura⁹⁹.

El plano xy es perpendicular al eje z . En la parte superior se muestra una configuración típica de las partículas.

Cuando el fluido está en contacto con una pared, se observa que éste tiende a estructurarse formando una capa sobre la pared. Al alejarse de las paredes, la estructura del fluido se va perdiendo y aproximadamente en el centro, se alcanza la densidad promedio. En este caso, puesto que el potencial de interacción entre las paredes y las partículas es el mismo, el perfil de densidad es simétrico.

Los perfiles de densidad se calculan mediante la siguiente ecuación:

$$\rho(z) = \left\langle \frac{N(z, \Delta z)}{A(z + \Delta z)} \right\rangle \quad (1.35)$$

donde $\rho(z)$ es la densidad a lo largo del eje z de la celda de simulación y $N(z, \Delta z)$ es el número de partículas que hay en el volumen $A(z+\Delta z)$. Hay dos factores que se deben tomar en cuenta con respecto al valor de Δz . Si Δz es muy pequeño, el ancho de la “rebanada” es muy pequeño por lo que el número de partículas varía mucho y la dispersión de los datos es muy grande. Por otro lado, si el valor de Δz es grande, es posible perder detalles en el perfil de densidad. Por ello se debe escoger un valor de Δz que sea adecuado para obtener un perfil de densidad satisfactorio.



Capítulo 2

Modelado

2.1. Descripción del modelo

Aunque el método de Monte Carlo (MC) se usa para calcular propiedades en el equilibrio, también es posible hacer uso de esta metodología para estudiar procesos irreversibles como aglomeración de coloides^{1,2} o el crecimiento de películas³, lo que se denomina Monte Carlo cinético o de no equilibrio. En dicha metodología la secuencia de configuraciones generadas por el método convencional de MC es relacionada con la evolución del sistema en el tiempo. La principal ventaja de éste método es que se pueden simular sistemas con gran número de partículas y que la evolución del sistema se puede relacionar con escalas de tiempo mayores a los nanosegundos, que es una limitante de la simulación por dinámica molecular⁴.

Para hacer un análisis adecuado de los resultados obtenidos mediante la metodología mencionada en el párrafo anterior, es necesario asegurar que los datos sean estadísticamente confiables. Por tal motivo, se hicieron varias repeticiones de los cálculos con diferentes condiciones iniciales para calcular un valor promedio. Mediante este análisis se comprobó que los resultados tienen una pequeña dependencia con respecto a los valores iniciales, sin embargo, los resultados que se muestran son el promedio de al menos tres experimentos independientes, lo que asegura que los resultados reportados son estadísticamente confiables para obtener una tendencia apropiada.

2.1.1. Celda de simulación

Para simular el empaquetamiento de las partículas coloidales conforme se evapora el agua se utilizó la celda que se muestra a continuación (Fig. 2.1). En la celda se introdujeron al azar N partículas con diámetro unitario, $\sigma=1$, sin que se traslaparan. Para simplificar los cálculos se consideró que la unidad de longitud es σ . La celda tiene un área de $L_x \times L_y$ y una longitud inicial L_{z0} , en unidades de σ . Estos parámetros (N y el volumen inicial de la celda) definen el contenido inicial de sólidos en el sistema real. La

pared izquierda de la celda representa el sustrato, que es impenetrable y sin estructura. El sustrato y las partículas interactúan con el siguiente potencial

$$\beta U_s(z) = \begin{cases} \infty & z < 0 \\ 0 & z > 0 \end{cases} \quad (2.1)$$

donde $\beta=1/k_B T$ y z es la distancia normal de una partícula coloidal con respecto al sustrato. Como se observa en el diagrama de la celda, la interacción entre la pared y las partículas se calcula con respecto al centro de éstas.

En algunos casos se incluyó un potencial atractivo entre el sustrato y las partículas del tipo Yukawa, dado por

$$\beta U_s(z) = \begin{cases} \infty & z < 0 \\ -5 \exp\left(-\frac{3z}{\sigma}\right) & z \geq 0 \end{cases} \quad (2.2)$$

Como se mencionó en el Capítulo 1, este potencial se incluye para considerar la atracción que puede existir entre una partícula coloidal y el sustrato (dado por la parte atractiva del potencial) así como el volumen excluido del coloide.

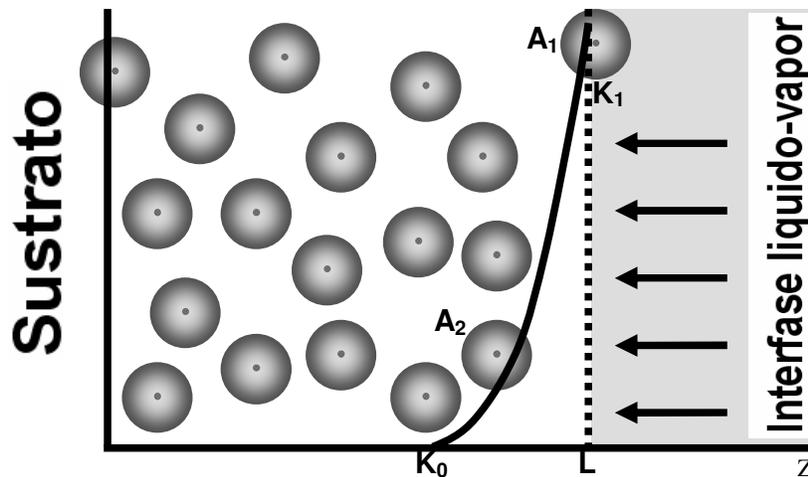


Fig. 2.1. Esquema de la celda de simulación.

La interfase líquido-vapor del medio continuo (agua) se modela mediante el uso de un potencial suave, que tiene sólo la parte repulsiva, de la forma

$$\beta U_r(z_r) = \begin{cases} \left(\frac{\sigma}{z_r}\right)^n & z_r < 3\sigma \\ 0 & z_r > 3\sigma \end{cases} \quad (2.3)$$

En este caso, z_r es la distancia normal con respecto al lado derecho de la celda. El potencial se truncó a una distancia de 3σ y se trasladó de tal manera que $\beta U_r(3\sigma)=0$. Este potencial se esquematiza en la Fig. 2.1 con la curva K_0 - K_1 . Este potencial repulsivo se introdujo para modelar cualitativamente el efecto de la tensión superficial de la fase continua, que evita que las partículas coloidales salgan de la emulsión. Conforme ésta interfase va reduciendo el volumen de la celda, simula el frente de secado. Al parámetro n del potencial suave se le denomina “parámetro de suavidad”, y en el modelo está relacionado con la humedad y la temperatura. Al aumentar la temperatura la tensión superficial disminuye y el ancho de la interfase líquido-vapor es mayor^{5,6}, por lo que la repulsión de dicha interfase hacia las partículas coloidales disminuye; el mismo comportamiento se espera cuando la humedad incrementa. Por lo tanto, la variación del parámetro n permite modificar la magnitud con la que las partículas pueden ser repelidas por la interfase líquido-vapor (ver Fig. 1.11), es decir, a valor pequeño de n corresponde a una mayor temperatura o mayor humedad.

La evaporación del agua se simula mediante el desplazamiento de la interfase líquido-vapor, es decir, ésta va disminuyendo su valor para reducir el volumen total de sistema, lo que incrementa la densidad de la película, que en el experimento real corresponde a un mayor contenido de sólidos de la misma⁷. Las flechas en la Fig. 2.1 muestran cómo se desplaza la interfase líquido-vapor en una magnitud l_i . El modelo asume que el secado es normal a la superficie, porque sólo se usan condiciones periódicas en las direcciones x y y de la celda, ya que en $z=0$ se localiza el sustrato donde se depositan las partículas y $z=L$ corresponde a la posición de la interfase líquido-vapor. Se considera que el desplazamiento de la interfase líquido-vapor es lineal con respecto al tiempo, es decir, que la pérdida de agua es lineal durante la evaporación, como se ha demostrado experimentalmente⁸.

El modelo que se plantea usa el número de pasos de Monte Carlo para controlar la velocidad de secado. En cada paso de MC, las N partículas que constituyen la dispersión coloidal tratan de moverse m veces de acuerdo al algoritmo de Metrópolis *et al*⁹. descrito en el capítulo anterior. Conforme las partículas tengan más oportunidad de moverse, la velocidad de secado disminuye, por tanto, la velocidad de secado, v , es inversamente proporcional al número de veces que las partículas pueden moverse antes de que la interfase líquido-vapor se desplace para disminuir el volumen de la celda de simulación. Entre menor sea la velocidad de secado, el sistema tendrá mayor oportunidad de alcanzar el equilibrio local, lo que corresponde a un valor mayor de m . La velocidad de secado se puede controlar experimentalmente mediante el ajuste de la temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso, así como la humedad del ambiente.

El desplazamiento máximo de las partículas coloidales, l_p , se puede relacionar con la viscosidad del medio continuo, ya que si la viscosidad de la fase dispersante es alta, las partículas se moverán menos. También, este parámetro puede referirse al tamaño del coloide, entre más grande sea el coloide menor será su difusión. Tanto la viscosidad del medio continuo como el tamaño del coloide se relacionan con su el coeficiente de difusión mediante la ecuación de Stokes-Einstein¹⁰.

Por otra parte, como se explicó en el capítulo anterior, experimentalmente se ha observado la formación de una o varias capas de partículas en el frente de secado, que son lo suficientemente porosas como para no disminuir la velocidad a la cual se evapora el agua. Esta consideración se introduce en el modelo de la siguiente manera. La partícula A_2 en la Fig. 2.1 es repelida por el potencial suave de la interfase líquido-vapor, sin embargo, cuando la partícula se acerca más a dicha interfase y alcanza un valor alto del potencial $\beta U_r(z_r)$, partícula A_1 , dicha partícula ya no se mueve porque se considera que está fuera de la fase continua, y ya no puede experimentar movimiento.

El algoritmo termina cuando el espesor de la película es cero y/o todas las partículas están inmovilizadas, es decir, se ha eliminado el medio continuo por evaporación.

Mediante el modelo presentado se puede estudiar la influencia de diversos parámetros, tales como el contenido inicial de la tasa de sólidos, velocidad de secado, modificación de la tensión superficial, la modificación de la interacción entre las partículas coloidales

debido a su composición, a la presencia de aditivos, etc., así como la modificación de la interacción entre las partículas y el sustrato, entre otros.

Las mediciones que se obtienen directamente de la simulación son los perfiles de densidad conforme transcurre la evaporación y de las películas totalmente secas, así como la $g(r)$ de la capa de partículas directamente sobre el sustrato. También se puede calcular la cantidad de partículas que se van depositando sobre el sustrato y que atraviesan por diferentes lugares de la película. Finalmente, se tienen imágenes instantáneas que muestran configuraciones típicas del sistema. Estos resultados permiten hacer un análisis detallado del cómo afectan diferentes parámetros a la estructura que pueda alcanzar la película.

Es importante tomar en cuenta que los resultados de la simulación se expresan en unidades relativas¹¹. En lo que respecta a la longitud, la unidad es el diámetro de partícula $\sigma=1$, es decir, si una partícula coloidal tiene un diámetro de 100 nm, éste se considera como diámetro unitario en los cálculos de simulación, con lo cual los resultados de la simulación se puede reescalar fácilmente con respecto a un sistema real. De igual forma, es posible relacionar el tiempo de un experimento con los pasos de MC, por ejemplo, un cierto tiempo se puede expresar con un determinado número de pasos de MC.

2.2. Potenciales de Interacción

2.2.1. Potencial de Esferas duras

Para obtener resultados a partir de simulación que describan un sistema de manera adecuada, se debe utilizar un potencial lo más realista posible. Una forma de saber si el potencial que se emplea es conveniente, es haciendo una comparación entre resultados experimentales y de simulación. Una de las mediciones que se puede comparar fácilmente es la estructura, representada por medio de la función de distribución radial, $g(r)$. Experimentalmente esta medición se hace mediante técnicas de dispersión de neutrones, de rayos x o de luz, por medio de las cuales se determina directamente el factor de estructura, $S(k)$, que puede ser usado para calcular la $g(r)$.¹² El factor de estructura se relaciona con la $g(r)$ mediante la siguiente ecuación¹³:

$$S(k) = 1 + 4\pi\rho \int r^2 g(r) \frac{\text{sen } kr}{kr} dr \quad (2.4)$$

donde ρ es la densidad y k es el vector de dispersión definido por

$$k = \frac{4\pi \text{sen } \frac{1}{2}\theta}{\lambda} \quad (2.5)$$

En esta última ecuación λ es la longitud de onda que se emplea en el experimento y θ es el ángulo de dispersión.

Sin embargo, debido a que un coloide tiene dimensiones que va de los nanómetros a las micras, es posible determinar la $g(r)$ usando técnicas de microscopía. Un ejemplo es el uso de video microscopía digital para determinar la $g(r)$ en dos dimensiones¹⁴. Con esta técnica se toma una serie de fotografías de alta velocidad que posteriormente se digitalizan y se calcula la posición relativa de las partículas con una resolución cercana¹⁵ a los 10 nm. Estos datos se introducen en la Ec. 1.33 para calcular la $g(r)$ y se compara con resultados obtenidos a partir de simulación o bien obtenidos con teoría de ecuaciones integrales.

Como se mencionó en el capítulo anterior, uno de los potenciales que más se ha empleado en el estudio de las propiedades de fluidos, incluyendo a las dispersiones coloidales, es el de esferas duras. De hecho, algunos sistemas coloidales que se consideran como esferas duras han sido utilizados para estudiar fenómenos de vitrificación¹⁶ y equilibrio de fases¹⁷. Para estudiar estos fenómenos en detalle, un grupo de investigadores adscritos a la Universidad de Utrech, Holanda, sintetizaron una serie de partículas fluorescentes y partículas núcleo-coraza, cuyo núcleo es fluorescente y la coraza no lo es, por lo que dichas partículas son adecuadas para estudiar su comportamiento con la ayuda de Microscopía Láser Confocal de Barrido (Confocal Scanning Laser Microscopy, CSLM)^{18,19}. Estas partículas de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) entrecruzado, pueden ser dispersadas en diferentes disolventes o una mezcla de ellos, para igualar la densidad de las partículas poliméricas, así como el

índice de refracción para minimizar las fuerzas de atracción y acercarse más al comportamiento ideal de esferas duras²⁰.

En la Fig. 2.2 se muestra la comparación de la $g(r)$ obtenida experimentalmente mediante CSLM y mediante simulación. A la derecha se muestra un arreglo típico de donde se calcula la $g(r)$. Las imágenes fueron tomadas directamente sobre la superficie del contenedor, y por lo tanto, se puede considerar como una $g(r)$ en dos dimensiones.

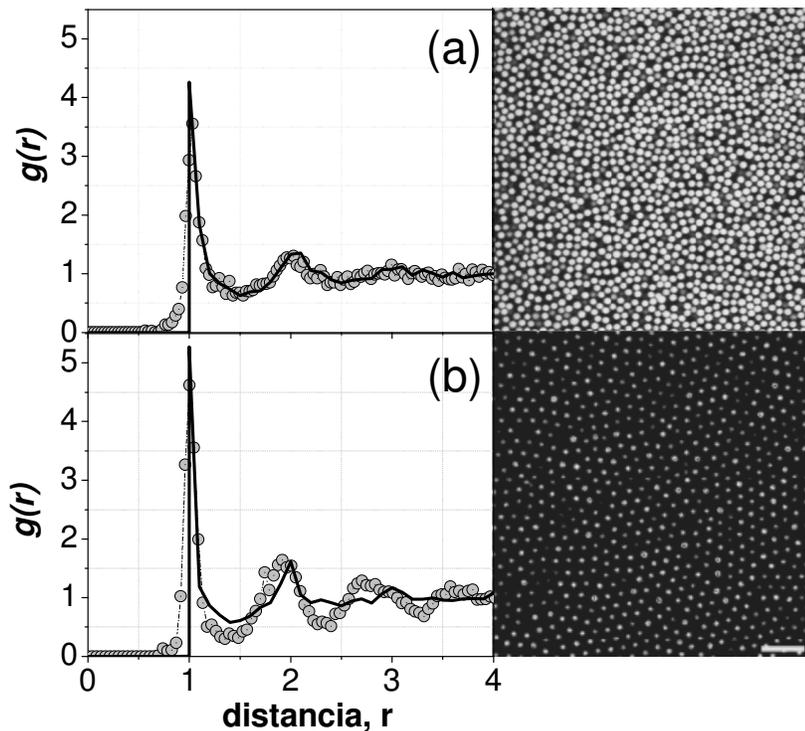


Fig. 2.2. Comparación de la $g(r)$ para el potencial de esferas duras. Los puntos corresponden al experimento y la curva sólida a la simulación. A la derecha se muestra una imagen experimental que corresponde a la $g(r)$. Las imágenes se tomaron en el fondo del contenedor (a) a una fracción volumen $\eta_{CSLM}=0.59$ y (b) dejando evaporar el medio continuo.

En la parte superior de la Fig. 2.2, la $g(r)$ se calculó con las partículas de PMMA entrecruzado dispersas en tolueno a una fracción volumen¹⁶ de $\eta_{CSLM}=0.59$ y en la simulación fue de $\eta_{MC}=0.58$. En la segunda parte¹⁷, b), la dispersión se dejó secar sobre

el porta muestras y en el caso de la simulación se utilizó el algoritmo descrito anteriormente, comparando la $g(r)$ calculada directamente sobre el sustrato.

Como se puede observar, el potencial de esferas duras reproduce de manera adecuada el comportamiento observado en el experimento. En el primer caso, no se observa un orden de largo alcance, y por lo tanto, en la $g(r)$ sólo se observa el punto de contacto (en $r=\sigma=1$) y un ligero segundo pico. Sin embargo en el sistema que está completamente seco, se observa un mayor ordenamiento. En ambos sistemas, se observa que la simulación no predice el comportamiento de la $g(r)$ cuando $r < 1$, ya que las partículas empleadas en el experimento no son esferas duras perfectas. De igual manera, en la segunda gráfica, se observa que la discrepancia entre los datos experimentales y la simulación para $r > 2$ aumenta, lo cual se puede deber a la resolución del microscopio y a la polidispersidad en tamaño del sistema real.

La comparación mostrada en la Fig. 2.2 permite justificar el empleo del potencial de esferas duras para modelar el comportamiento de coloides de cierto tipo y bajo ciertas condiciones.

2.2.2. Potencial de Esferas suaves

Aunque el potencial de esferas duras permite estudiar el comportamiento de sistemas coloidales, se debe tener en cuenta que en algunos casos los coloides se desvían de este comportamiento “ideal” por diversas razones. Una de estas razones es la presencia de cargas superficiales en las partículas coloidales, que provienen del iniciador que se use en la polimerización en emulsión, de la adición de un surfactante iónico y principalmente, de la adición de un monómero que contenga grupos ionizables. Debido a la presencia de estas cargas electrostáticas las partículas se empiezan a repeler aún antes de entrar en contacto. También, este tipo de sistemas se pueden emplear para obtener cristales coloidales que se puedan deformar al aplicar un esfuerzo²¹.

Otra razón por la que las partículas se pueden desviar del comportamiento de esferas duras es debido a que a altas densidades las fuerzas capilares o superficiales pueden ser tales que las partículas se deforman aún antes de que termine de evaporarse el agua, por lo que las partículas se comprimen parcialmente. Este fenómeno está asociado a las

componentes viscoelásticas del polímero, que a su vez, se relaciona con la temperatura de transición vítrea (T_g). Si la T_g del polímero es baja o cercana a la temperatura ambiente, es probable que las partículas se deformen al estar a una alta concentración, como ocurre en la *etapa II* del proceso de formación de película.

Una forma de disminuir la T_g de un polímero es mediante la adición de un agente plastificante. Este tipo de componentes son sustancias de bajo peso molecular como el agua, alcoholes, acetonas u otros disolventes. El grupo de investigadores mencionado anteriormente¹⁷, colocó las partículas de poli(metacrilato de metilo) entrecruzado en tetrahidrofurano (THF) y les determinó su función de distribución radial; las partículas de PMMA se hincharon y alcanzaron casi el doble de su tamaño original al ser dispersadas en THF. El entrecruzamiento de las cadenas poliméricas es indispensable para dispersar las partículas en disolventes orgánicos como tolueno, cloroformo o THF, ya que de no hacerlo, las partículas se disolverían para formar una solución de polímero. Un polímero entrecruzado en presencia de disolventes orgánicos se hincha, pero no se disuelve, por tal motivo las partículas de PMMA incrementaron su tamaño al hincharse.

La $g(r)$ que se muestra a continuación (Fig. 2.3) se determinó por CSLM, dispersando las partículas de PMMA en THF a una fracción volumen de $\eta_{CSLM}=0.44$. Las imágenes de las partículas para calcular la $g(r)$ se tomaron en el fondo del contenedor.

La línea sólida de la Fig. 2.3 se obtuvo mediante un cálculo de MC en equilibrio en dos dimensiones, usando el potencial suave (ec. 1.9) con $n=16$. Como se puede observar, los datos de la simulación coinciden con los datos experimentales. Usando la información proporcionada por el experimento, se obtiene un valor de $\rho\sigma^2=1.082$, donde ρ es la densidad (número de partículas dividida por el área) y σ diámetro de las partículas, mientras que la simulación da un valor de 1.136 (error relativo de aproximadamente 5%), por lo que los datos obtenidos de la simulación se ajustan adecuadamente a los datos experimentales. De nueva cuenta, la ligera discrepancia entre ambos cálculos se puede deber a la polidispersidad en tamaño del sistema real y a la resolución del microscopio.

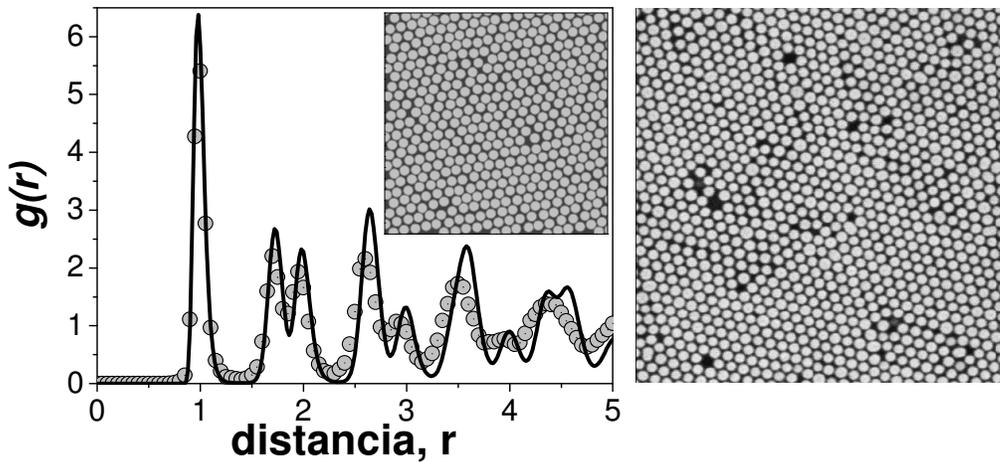


Fig. 2.3. Comparación de la $g(r)$ para el potencial de esferas suaves. La inserción en la gráfica de la izquierda es una configuración típica del sistema obtenida por simulación.

A la derecha se muestra una imagen experimental de las partículas de PMMA entrecruzadas dispersadas en THF tomada de la Ref. 17.

Por otro lado, se ha observado que cuando se introduce un monómero hidrofílico en la síntesis de coloides mediante polimerización en emulsión, éste se colocará preferentemente en la superficie de la partícula. Si el monómero tiene grupos ionizables, éstos conferirán carga superficial al coloide. Entre mayor número de cargas superficiales tenga el coloide, la repulsión entre las partículas aumenta. Además, en la superficie de las partículas se puede generar una “corona” de cadenas poliméricas que contienen el monómero hidrofílico (hairy latex particles)^{22,23}. Esta corona, además de soportar carga e inducir estabilidad electrostática a los coloides, se puede comprimir como respuesta a al esfuerzo iónico. Por tal motivo, el potencial de esferas suaves puede ser utilizado para modelar la adición de un monómero funcional, en este caso, ácido acrílico, ya que al aumentar la cantidad del monómero funcional hay una mayor repulsión entre las partículas no sólo por la densidad de carga superficial, sino también la corona que rodea a las partículas es menos compresible, lo que corresponde a un mayor valor de n en la Ec. 1.9.

2.3. Topología y rugosidad

Una técnica que ha ganado terreno en el estudio de superficies es la Microscopía de Fuerza Atómica (MFA). Mediante esta técnica se puede observar directamente la

topografía en tres dimensiones de un material con resolución nanométrica y desde sus inicios ha sido ampliamente usada en el estudio de películas orgánicas y películas de látex, ya que no requiere condiciones de alto vacío, no es necesario que las muestras sean conductoras y las muestras no se dañan por el haz electrónico, como ocurre en las microscopías electrónicas. También, mediante un experimento de MFA se puede determinar cuantitativamente parámetros superficiales como la rugosidad²⁴.

Este tipo de estudios se pueden implementar mediante una simulación que emula el funcionamiento del MFA^{25,26}. Una vez que se tienen las coordenadas de las partículas que constituyen la película coloidal, una partícula de prueba se desplaza perpendicularmente hacia la superficie con un espaciado determinado en los ejes x y y , Δx y Δy , respectivamente, lo cual reproduce el movimiento de la muestra en el MFA. Una vez que dicha partícula de prueba toca una partícula que pertenece a la superficie de la película, la coordenada z del centro de la partícula de prueba se guarda. El algoritmo que se utiliza se esquematiza en la Fig. 2.4.

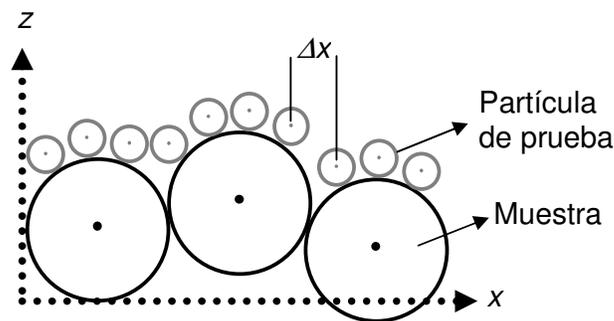


Fig. 2.4. Esquema del algoritmo para determinar la topología de películas simuladas. El eje y es perpendicular al plano de la página.

Mediante esta metodología se pueden generar perfiles en 2 dimensiones o bien generar toda la superficie de la película. Como se puede observar en la Fig. 2.4, entre más pequeño sea el diámetro de la partícula de prueba mayor definición se tendrá en el perfil obtenido, que dará como resultado una variación de los parámetros que se obtengan en las mediciones²⁷. Sin embargo, se debe tener en cuenta que las puntas del MFA tienen cierta forma y curvatura, que debe ser tomada en cuenta en la simulación para obtener resultados apegados al experimento.

Actualmente, los paquetes que controlan el MFA tienen una serie de herramientas que ayudan a caracterizar el sistema en estudio. Dentro de estos parámetros se encuentran la altura media, z_{med} , y la desviación estándar o rugosidad, RMS , que se calculan mediante las siguientes ecuaciones

$$z_{med} = \frac{\sum z_i}{n_p} \quad (2.6)$$

$$RMS^2 = \frac{\sum (z_i - z_{med})^2}{n_p} \quad (2.7)$$

donde n_p es el número de puntos usados en el cálculo y z_i es el la altura correspondiente al punto i . A la RMS también se le denomina rugosidad debido a que es la dispersión de la altura con respecto a la z_{med} . Este parámetro juega un papel muy importante en las películas orgánicas ya que es inversamente proporcional al brillo²⁸ y también se relaciona con la estructura interna de una película²⁹, así como con las propiedades de fricción³⁰ y de mojado de las películas³¹.

2.4. Permeabilidad

La permeabilidad se refiere a la capacidad de un material para permitir el paso de ciertas especies a través de él. La permeabilidad de un recubrimiento orgánico es importante para su funcionamiento, ya que si el recubrimiento permite el paso de vapores o gases agresivos al sustrato, el recubrimiento dejará de funcionar como un aislante³². Además, es posible que algunos componentes que se encuentren en la matriz polimérica sean extraídos y se cree un esfuerzo interno de la película y ésta se fracture³³.

Para estudiar la permeabilidad de las películas simuladas, se colocó un millar de partículas de “ataque” en el lado de la película que no está en contacto con el sustrato, Fig. 2.5. Estas partículas de ataque se difunden preferentemente hacia el sustrato a través de la película, en una razón de 3:1. Se considera que las partículas atacantes se comportan como un gas ideal entre ellas y, con respecto a la película interactúan como esferas duras o bien, con un potencial de esferas suaves. Este algoritmo considera que el

paso de las especies que se difunden a través de la película se da por los espacios entre las partículas, como se ha observado experimentalmente³⁴.

Al igual que en la simulación del proceso de formación de película, un paso de MC considera que todas las partículas atacantes se desplazan de acuerdo al algoritmo de Metrópolis, por lo que el número de pasos se puede relacionar con el tiempo necesario para que un número determinado de partículas se difundan a través de la película y lleguen al sustrato. Entre más pasos se requieran, se tiene una película con menor cantidad de huecos, una película mejor estructurada con menor porosidad y viceversa. Uno de los parámetros que se pueden modificar en este algoritmo es la interacción que haya entre las partículas que se difunden y las partículas de la película, por lo que este modelo es adecuado para estudiar la porosidad de las películas.

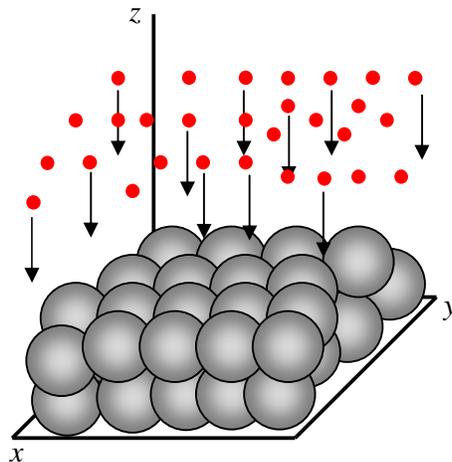


Fig. 2.5. Esquema del algoritmo empleado para determinar la permeabilidad de las películas.

Este algoritmo corresponde a las mediciones experimentales de la permeabilidad de películas, donde el proceso está fuera del equilibrio y existe un gradiente de concentración grande³⁵. La película funciona como una membrana que separa las regiones con diferente concentración; dicho gradiente de concentración se introduce en la simulación no sólo por la diferencia de densidad, sino también por la preferencia de las partículas atacantes a difundirse hacia el sustrato.

2.5. Absorción de agua

Generalmente cuando una película está en contacto con agua o con un ambiente de muy alta humedad, la película tiende a adsorber agua y varias de sus propiedades disminuyen sustancialmente o se pierden por completo, tales como la adherencia³⁶ o las propiedades mecánicas³⁷. De igual forma, la absorción de agua en una película de látex se puede deber a la inclusión de agua en huecos de tamaño nano o micrométrico, que se generan debido a la mala estructura de la película, así como también a la presencia de defectos como fracturas, canales, etc. Sin embargo, la presencia de grupos altamente polares en el polímero puede hacer que las moléculas de agua estén presentes en el seno de la partícula polimérica. Cuando las macromoléculas tienen grupos polares la interacción entre éstos y las moléculas pueden dar lugar a la plastificación del polímero, lo que disminuye la T_g ³⁸.

Para determinar la absorción de agua de las películas obtenidas de la simulación se utiliza el cálculo de la isoterma de adsorción, Γ , que se calcula mediante

$$\Gamma = \int_0^{z_{\max}} \rho'(z) dz \quad (2.8)$$

donde z_{\max} es el ancho de las películas, calculado a partir de los perfiles de densidad de las películas simuladas, y $\rho'(z)$ es el perfil de densidad de las partículas que se absorben en la película. Éste último perfil, se determina mediante la colocación de cierto número de partículas al lado de la película, para alcanzar cierta densidad y dejándolas alcanzar el equilibrio, de manera análoga al estudio de la difusión de disolventes en polímeros vítreos^{39,40}. A diferencia del algoritmo empleado para determinar la permeabilidad, en este caso se calcula el perfil de densidad en el equilibrio, ya que experimentalmente se ha observado que conforme transcurre el tiempo la cantidad de agua en la película tiende a un valor constante⁴¹.

Para esta simulación, la interacción entre las partículas atacantes considera únicamente su volumen excluido, mientras que para la interacción con las partículas de la película se considera un potencial suave.

Cabe mencionar que este algoritmo no toma en cuenta la modificación de la estructura de la película debido a la presencia de las partículas absorbidas, y considera que la absorción de agua se da principalmente por la interconexión de los huecos que hay entre las partículas.

Capítulo 3

Materiales y métodos

3.1. Síntesis de polímeros en emulsión

Los monómeros empleados en la síntesis de las dispersiones coloidales poliméricas fueron proporcionados por National Starch & Chemical. Los monómeros metacrilato de metilo (MMA), estireno, acrilato de n-butilo y ácido acrílico (AA) fueron usados sin tratamiento posterior. Como iniciador se utilizó persulfato de amonio $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$ de Aldrich. El bicarbonato de sodio (NaHCO_3) , también de Aldrich, se usó como tampón. Como surfactantes se emplearon Abex 26 S[®] de Rhodia y Disponil ALS 28[®] de Cognis, los cuales se emplearon sin tratamiento posterior. Se empleó agua destilada en las reacciones y la dilución de las dispersiones.

3.1.1. Partículas de Poli(metacrilato de metilo)

El poli(metacrilato de metilo) o PMMA es un polímero cuya Tg está cercana¹ a los 105 °C, por lo que a temperatura ambiente se le considera un polímero duro. Este polímero no forma una película continua como tal, ya que a condiciones ambientales (temperatura cercana a los 25 °C) no tiene suficiente energía para que las partículas coloidales se deformen y las cadenas poliméricas se interdifundan, por lo que es un polímero adecuado para estudiar el empaquetamiento de las partículas conforme transcurre la evaporación, sin que se introduzcan otro tipo de efectos.

Para tal efecto se realizó la síntesis de partículas de PMMA en un reactor semicontinuo, usando la formulación mostrada en la Tabla 3.1.

El dispositivo experimental consiste en un reactor de vidrio (ver Fig. 1.9) de 1 L mantenido a una temperatura constante de 70 °C durante todo el proceso. Una vez que se cargaron todos los reactivos correspondientes en el reactor principal (a excepción del iniciador) el reactor se llevó a la temperatura de reacción bajo atmósfera de nitrógeno. Cuando el reactor principal se mantuvo aproximadamente 30 minutos en la temperatura establecida, se adicionó la solución de persulfato de amonio (iniciador) y 10 min después, se inició la adición de la pre-emulsión desde el tanque de adición mediante una

bomba dosificadora. El tiempo de adición fue de 2 h. En seguida, la emulsión se mantuvo a 70 °C por 1 hora más y posteriormente se dejó enfriar a temperatura ambiente. La tasa de sólidos del látex fue de 22.65% p con un pH=7.

Tabla 3.1. Formulación empleada en la síntesis de partículas de PMMA.

Sustancia	Reactor principal (g)	Tanque de adición (g)
Monómero, MMA	0	100
Iniciador, persulfato de amonio al 2.5% p	10	50
Tampón, bicarbonato de sodio al 1% p	10	0
Surfactante, ABEX 26 S [®] al 4% p	1	24
Surfactante, Disponil ALS 28 [®] al 4% p	1	24
Agua	120	160

El diámetro de partícula del látex se determinó mediante Dispersión Cuasi-Elastica de Luz en un equipo LS Coulter 120 Nanosizer. En la Fig. 3.1 se muestra la distribución del tamaño de partícula, así como los diámetros promedio calculados de acuerdo a las ecuaciones 1.2 a 1.4.

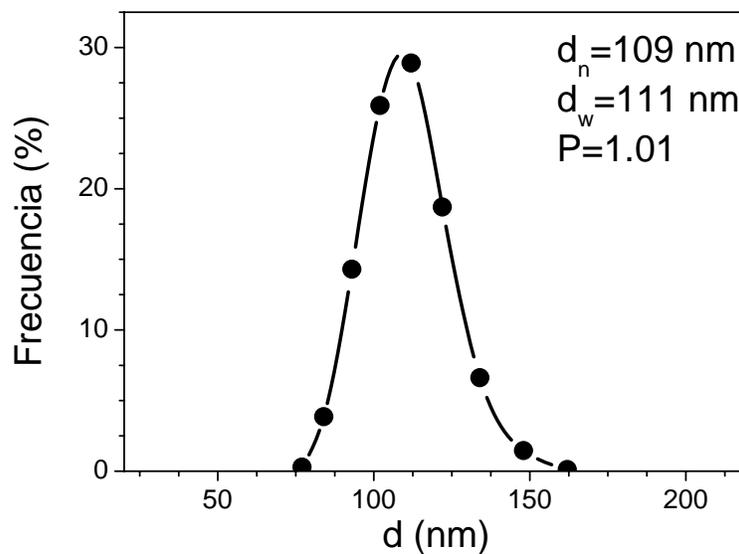


Fig. 3.1. Distribución del tamaño de partícula de partículas de PMMA determinada por dispersión de luz.

Como se puede observar, la distribución de tamaños de partícula es muy estrecha, por lo que el índice de polidispersidad es muy cercano a la unidad y por tanto, se puede considerar que los coloides son monodispersos en tamaño.

3.1.2. Partículas de Poli(Estireno-co-Acrilato de n-butilo-co-Metacrilato de metilo-co-Ácido acrílico)

Este tetrapolímero se sintetizó para estudiar la influencia que tiene el cambio de la interacción entre las partículas en las propiedades de la película, ya que variando la cantidad de ácido acrílico se varía la carga superficial de las partículas y por lo tanto, el modo en que interactúan. Para sintetizar estas partículas se empleó la formulación mostrada en la Tabla 3.2. Se sintetizaron copolímeros con 2, 4 y 6% p de ácido acrílico con respecto al monómero.

Tabla 3.2. Formulación utilizada para la síntesis de partículas con diferente cantidad de ácido acrílico.

Sustancia	Reactor principal (g)	Tanque de adición (g)
Acrilato de n-butilo (ABu)	0	120
Metacrilato de metilo (MMA)	0	12
Estireno (S)	0	103.2, 98.4 y 93.6
Ácido acrílico (AA)	0	4.8, 9.6 y 14.4
Iniciador, persulfato de amonio al 5% p	26	70
Tampón, bicarbonato de sodio al 1% p	10	0
Surfactante, ABEX 26 S [®] al 10% p	10	50
Surfactante, Disponil ALS 28 [®] al 10% p	10	50
Agua	142	0

Como se observa en la Tabla 3.2, para sintetizar los copolímeros con diferente composición, la cantidad de estireno que se eliminó de la reacción, se agregó de AA. Ello se hizo con la finalidad de no modificar sustancialmente la Tg del copolímero, ya que la Tg de ambos homopolímeros es cercana a los 100 °C.

El procedimiento experimental fue el mismo que el seguido anteriormente. Sin embargo, ya que la cantidad de monómero es mayor, el tiempo de adición fue de 4 h y la temperatura de reacción fue de 80 °C. Al final de la reacción las dispersiones se neutralizaron con una solución concentrada de hidróxido de sodio. En todos los casos, el diámetro de partícula determinado por Dispersión Cuasi-Elastica de Luz fue de $d_n \sim 400$ nm y un índice de polidispersidad $P \leq 1.01$, por lo que las partículas se pueden considerar monodispersas. De igual forma, todas las emulsiones tuvieron un contenido de sólidos cerca del 40% p como se diseñó.

Aunque el monómero funcional que confiere carga a las partículas, el AA, no se agregó hacia el final de la reacción para colocar la mayor parte de cargas en la superficie de la partícula, la hidrofiliidad del PAA hace que la mayor parte de las cargas quede en la superficie².

3.2. Formación de película

Aunque el sustrato tiene una gran influencia en las propiedades de la película³, para el presente estudio se hizo necesario el empleo de tres sustratos diferentes, dependiendo de la técnica que se utilizara para caracterizar la película.

3.2.1. Sustratos

Mica

La mica se empleó para caracterizar la superficie mediante Microscopía de Fuerza Atómica (MFA). La mica es un sustrato ampliamente utilizado en MFA porque provee superficies molecularmente planas de largo alcance, por lo que las imágenes y las determinaciones cuantitativas no se ven seriamente afectadas por topología del sustrato⁴. La mica fue separada inmediatamente antes de usarla (freshly cleaved mica). La mica que se empleó fue muscovite verde de grado óptico.

Vidrio

Aunque el vidrio no es un sustrato completamente plano, permite obtener películas que se pueden desprender fácilmente. Aunque se ha demostrado que existen diferencias en las propiedades de las películas libres, en comparación con el sistema película-sustrato⁵, hay ciertas técnicas donde es indispensable el uso de películas libres. Para su uso como sustrato, las placas de vidrio se lavaron con jabón y posteriormente con acetona, y se dejaron secar en una estufa por 24 h a 40 °C.

Acero (AISI 1018, UNS 10180)

Este sustrato se usó para estudiar las propiedades de las películas mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. Para preparar este sustrato, se lavó, se lijó con papel No. 600 y se limpió con acetona. Este sustrato tiene la ventaja de permitir la caracterización del sistema película-sustrato directamente. Sin embargo, se debe tener en cuenta que el sustrato tiene ciertas características que pueden complicar la interpretación de los datos obtenidos, pues no tiene una superficie completamente plana y además, puede reaccionar cuando entra en contacto con ciertos ambientes.

3.2.2. Control de la velocidad de secado

Existen diferentes opciones que pueden ser ocupadas para controlar este parámetro. Uno de ellas es el control de la temperatura a la cual se lleva a cabo el proceso de formación de película. Sin embargo, cuando la temperatura se incrementa es posible que se incluyan otros fenómenos (hidrodinámicos, por ejemplo) que pueden alterar el comportamiento del sistema.

Otra forma de aumentar la evaporación del agua es mediante la disminución de la humedad que rodea al sistema⁶. La disminución de la humedad se puede llevar a cabo mediante la aplicación de una corriente gaseosa, al aplicar vacío o bien, si el sistema se coloca en un contenedor hermético, la humedad se puede remover mediante el uso de una sustancia que retenga la humedad. Esta opción parece la más favorable para modificar la velocidad de evaporación, ya que no generan otro tipo de efectos sobre el sistema.

3.3. Microscopía de Fuerza Atómica

El estudio de los sistemas a nivel molecular y/o atómico se ha visto favorecido con el desarrollo de diversas técnicas de microscopía. El estudio de películas de látex por medio de las microscopías de electrónicas convencionales, tanto de barrido como de transmisión, se ve limitado por el alto vacío que ambas técnicas requieren, ya que esto puede provocar que la morfología se altere y no se puedan estudiar muestras con humedad. Además, muchas de las películas de látex no son conductoras, por lo que se ven afectadas por el haz de electrones. Lo anterior hace que la MFA⁷ sea una herramienta adecuada para el estudio de las superficies de las películas de látex, ya que la superficie de la película se puede observar casi sin tratamiento especial de la muestra.

Como en otras microscopías de prueba, el MFA utiliza una sonda que muestrea la superficie de la muestra por medio de un escáner. En el caso del MFA la sonda es una punta que está colocada en el final de un sujetador (cantilever), el cual se puede flexionar como respuesta a las fuerzas de atracción o repulsión que se presentan entre la punta y la superficie de la muestra.

La muestra se mueve en dos dimensiones con la ayuda de un escáner constituido por materiales piezoeléctricos. Cuando la muestra se acerca o se aleja de la punta, el sujetador se desplaza cierta distancia, la cual se determina al hacer incidir un haz láser en el extremo del sujetador, como se muestra en la Fig. 3.2. Con esta distancia y conociendo la constante de resorte del sujetador, se puede calcular la fuerza con la cual la punta es atraída o repelida por la superficie.

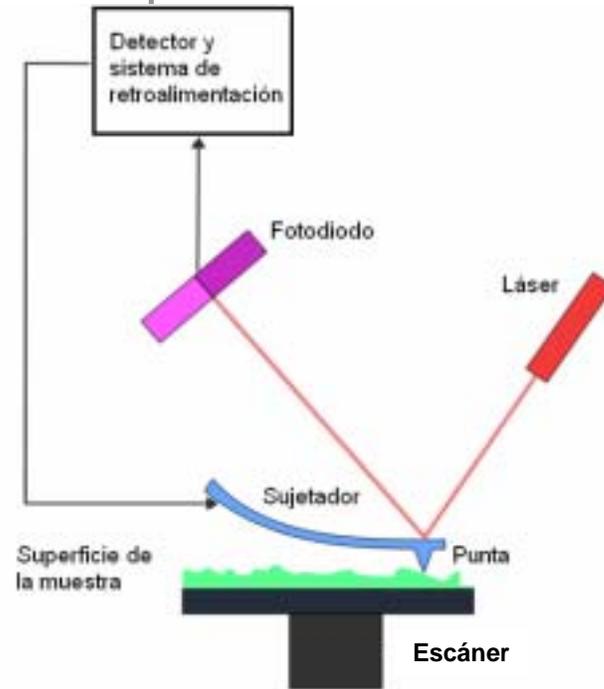


Fig. 3.2. Esquema del funcionamiento del MFA.

Con la información recabada por el equipo, se procede a formar una imagen en tres dimensiones. La altura generalmente se representa por una escala de colores, lo que también da la oportunidad de obtener perfiles en dos dimensiones, así como determinaciones cuantitativas de la superficie del material que se examina.

Existen varios modos en los que un MFA puede operar. Uno de ellos es manteniendo la altura de la muestra constante y lo que se mide es la fuerza con la que la punta es atraída o repelida por la superficie de la muestra. Este modo que no usa el sistema de retroalimentación, no puede usarse en muestras cuya topografía es muy accidentada, pues es posible que la punta se dañe al chocar con la superficie. Para evitar este daño de la punta, se puede usar el sistema de retroalimentación para mantener constante la fuerza que actúa sobre la punta, modificando la altura de la muestra, lo que se denomina modo de contacto. Mediante este modo de operación se previene el daño de la punta y se logra obtener una imagen topográfica de la muestra con resolución nanométrica. Sin embargo las muestras suaves pueden sufrir daño por el contacto con la punta.

Por otro lado, se tiene otro modo de operación que se denomina intermitente. En este caso el sujetador y la punta se hacen vibrar cerca de su frecuencia de resonancia mediante componentes piezoeléctricos. La amplitud, la fase y la frecuencia de resonancia del sujetador y la punta se ven afectados por las fuerzas de interacción con la muestra, lo que permite obtener mayor información del material en estudio. El sistema de retroalimentación ajusta la distancia entre la punta y la superficie de la muestra de tal manera que la amplitud de la oscilación se mantenga en un valor establecido. Este modo de operación es adecuado para estudiar materiales suaves como biomoléculas o polímeros suaves, ya que la punta no entra en contacto con la muestra⁸.

En el presente trabajo se utilizó un microscopio NanoScope IV (Digital Instruments, California, EU), con un scanner de $15 \times 15 \mu\text{m}$, operando en modo intermitente. Se utilizó una punta de silicio (Veeco Probes) con una curvatura $>10 \text{ nm}$, con constantes de resorte entre 40-80 N/m y factores de calidad entre 300-400 a una frecuencia de resonancia en el intervalo de 300-400 kHz. El tratamiento de las imágenes se hizo con el paquete del equipo.

El MFA se utilizó para caracterizar la superficie de películas de PMMA usando mica como sustrato, con el objetivo de estudiar la influencia que tiene la velocidad de secado en las propiedades superficiales. Para tal efecto, la dispersión de PMMA se diluyó a una tasa de sólidos del 0.01% p. Posteriormente, $75 \mu\text{L}$ de la dispersión diluida se colocó sobre una superficie de mica de aproximadamente 0.5 cm^2 de área, dentro de un contenedor. Para incrementar la velocidad de secado, se hizo fluir una corriente de aire por encima de la dispersión (5 cm aprox.). En el caso del secado lento, la dispersión se dejó secar en condiciones ambientales ($21 \text{ }^\circ\text{C}$ y 50% HR) por 24 horas. Ambas películas fueron analizadas con el MFA.

3.4. Permeabilidad

La permeabilidad se refiere al paso de ciertas especies a través de una membrana. Controlar la permeabilidad de un recubrimiento es importante para proteger al sustrato de un ambiente agresivo o bien, para mantener la apariencia de la película. Existen diferentes parámetros que afectan la permeabilidad de un recubrimiento, como son la

estructura de la película, el tipo de polímero o la adición de pigmentos y la morfología de los mismos⁹.

Para determinar la permeabilidad al vapor de agua de una película actualmente se cuenta con métodos normalizados, como la norma ASTM E-96, “Métodos estándar para determinar la transmisión de vapor de agua en materiales”. Esta norma hace referencia a dos tipos de ensayo, la copa seca y la copa húmeda. En el primer caso, a un contenedor se le agrega cierta cantidad de una sustancia higroscópica y se sella con la película. La muestra se pesa periódicamente para determinar la cantidad de agua que va adquiriendo como resultado del paso de vapor de agua a través de la película. En el ensayo de la copa húmeda, al contenedor se le agrega cierta cantidad de agua y, de igual forma, se sella con la película. La pérdida de peso de la muestra se determina pesándola. En ambos ensayos se tiene que emplear películas libres, es decir, películas que han sido desprendidas del sustrato, lo cual puede introducir cierta desviación en las mediciones.

En el presente trabajo se empleó el ensayo de la copa húmeda utilizando contenedores de vidrio, con un área abierta de 3.14 cm^2 , aproximadamente. Las películas se obtuvieron al expandir con una varilla de vidrio 3 mL de la dispersión con diferente cantidad de ácido acrílico en vidrios de $10 \times 10 \text{ cm}^2$, dejándolas secar a condiciones ambientales ($21 \text{ }^\circ\text{C}$ y 50% HR aproximadamente) por 5 días y posteriormente se desprendieron del sustrato. Las muestras se mantuvieron en condiciones ambientales ($21 \text{ }^\circ\text{C}$ y 50% HR) por el tiempo que duró el experimento, pesando las muestras cada 24 h. Se hicieron 3 experimentos independientes por cada muestra.

3.5. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

La determinación de las propiedades de un recubrimiento no es sencilla debido a las muchas variables que influyen en el sistema. Aunque actualmente se cuenta con métodos normalizados para tal propósito, muchos de estos ensayos no proporcionan información detallada sobre el desempeño de las películas. Desde hace varios años los métodos electroquímicos han ganado terreno en el estudio de los recubrimientos debido a que tienen la capacidad de proporcionar información que permite el estudio específico de ciertas propiedades del sistema.

Dentro de los métodos electroquímicos que se emplean para estudiar recubrimientos, la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, EIE, ha sido una de las más empleadas. A diferencia de los métodos electroquímicos de corriente continua (resistencia a la polarización, curvas de polarización y mediciones de potencial electroquímico), la EIE se basa en la aplicación de un potencial variando la frecuencia para obtener un espectro de impedancia, con una pequeña perturbación del orden de ± 20 mV. También es posible aplicar corriente alterna y obtener la respuesta en potencial.

Cuando se aplica corriente alterna a un circuito, no sólo las componentes resistivas tienen la capacidad de modificar el flujo de la carga, sino que también las componentes capacitivas e inductivas tienen esta propiedad, lo que se denomina impedancia. Además de limitar el paso de carga, éstas dos últimas componentes modifican las propiedades dinámicas de la respuesta, lo que también proporciona información sobre el comportamiento del sistema¹⁰.

Para interpretar un espectro de EIE generalmente se recurre al uso Circuitos Eléctricos Equivalentes, los cuales se componen de una serie de elementos resistivos, capacitivos e inductivos. Es importante resaltar que cada uno de los componentes eléctricos que se incluyan en el circuito se debe asociar a un fenómeno que se presente en el sistema bajo estudio. Por ejemplo, la resistencia se asocia a la oposición del movimiento de los iones en la película o a la presencia de una reacción electroquímica donde se da la transferencia de carga. Por otra parte, un comportamiento capacitivo se manifiesta debido a la presencia de un aislante (película orgánica) o una doble capa eléctrica, por lo que se puede usar para determinar la absorción de agua en los recubrimientos¹¹.

Para simular el sistema metal-recubrimiento se han propuesto diferentes circuitos eléctricos equivalentes. Uno de los más comunes es el siguiente

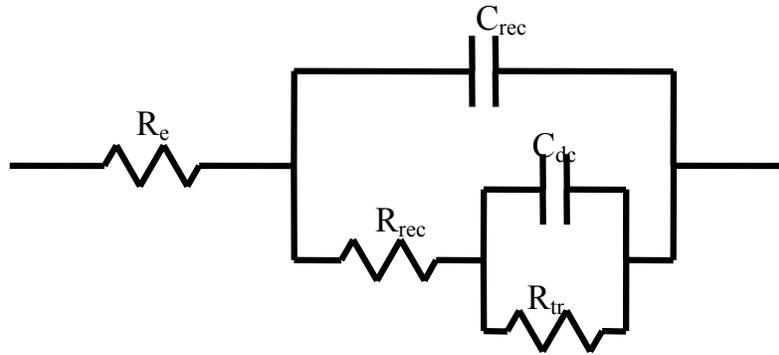


Fig. 3.3. Circuito eléctrico equivalente para el sistema metal-recubrimiento.

En la figura anterior, R_e es la resistencia asociada al electrolito, R_{rec} es la resistencia que presenta el recubrimiento como resultado de la movilidad de los iones dentro de la película, C_{rec} es la capacitancia del recubrimiento que se asocia a las propiedades dieléctricas o aislantes de la película, R_{tr} es la resistencia que tiene el sustrato a la transferencia de carga y C_{dc} es la capacitancia de la doble capa eléctrica del sustrato. Una vez que se tiene el espectro de impedancia y se ha propuesto el circuito eléctrico, se hace un ajuste del espectro al circuito propuesto, con lo cual se obtienen diferentes valores que nos ayudan a estudiar las propiedades del sistema¹². Dado que la capacitancia es directamente proporcional a la constante dieléctrica del material aislante, dicho valor es indicativo de la sensibilidad que tiene la película para retener agua¹³.

En el presente trabajo se empleó un potenciostato Gill AC, de ACM Instruments, para realizar obtener los espectros de impedancia en un intervalo de frecuencia entre 10^4 y 10^{-1} Hz con una perturbación de ± 10 mV. Se utilizó un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia y grafito como electrodo auxiliar. El electrolito fue sulfato de sodio 0.5 M. El ajuste de los espectros se hizo con el software ZView Version: 2.9b, utilizando el circuito mostrado en la Fig. 3.3.

Para llevar a cabo este análisis se utilizó metal como sustrato utilizando las dispersiones con diferente cantidad de ácido acrílico. Las películas se obtuvieron al expandir con una varilla de vidrio 2.5 mL de cada dispersión sobre una placa de 6×8 cm² de área. Las películas se dejaron por 5 días a 21 °C y 50% HR, dando un espesor de 160 μ m, con una desviación del 15%.

Capítulo 4

Resultados y discusión

4.1. Aplicaciones del potencial de esferas duras

4.1.1. Estudio de la velocidad de secado

En los capítulos anteriores se ha mencionado que uno de los potenciales de interacción que describen adecuadamente el comportamiento de las dispersiones coloidales es el potencial de esferas duras, y además, ya que este potencial sólo considera el volumen excluido de los coloides, tiene ventajas en lo que respecta al tiempo de cómputo. De igual forma, dada la sencillez de este potencial, permite estudiar un modelo con una serie de simplificaciones que facilitan su análisis.

Como primera parte, se muestran los resultados obtenidos al utilizar el potencial de esferas duras y se analiza la influencia de la velocidad de secado¹. También, con esta serie de cálculos se corrobora que el modelo planteado reproduce algunas de las características observadas experimentalmente y de la misma forma, permite estudiar la influencia de otros parámetros, como la difusión de las partículas coloidales. Dicho análisis incluye los perfiles de densidad conforme se desarrolla la evaporación, la cantidad de partículas que se localizan en diferentes lugares de la película y la función de distribución radial de la capa de coloides directamente sobre el sustrato.

Cabe recordar que la velocidad de secado, como se define en el modelo, es inversamente proporcional al número de veces m que todas las partículas tratan de moverse antes del desplazamiento de la interfase líquido-vapor, por lo tanto, la velocidad de secado, v , se definirá como $v=1/m$. Como consecuencia, entre menor sea la velocidad de evaporación las partículas coloidales tendrán mayor oportunidad experimentar movimiento antes de que el medio continuo sea eliminado por la evaporación.

Los parámetros que se utilizaron en esta serie de cálculos fueron los siguientes. En la celda de simulación se introdujeron $N=3000$ partículas con diámetro unitario $\sigma=1$ sin que se traslaparan (la unidad de longitud es el diámetro de las partículas). La celda es un paralelepípedo con dimensiones $L_x=L_y=30$ y $L_z=12$. El desplazamiento máximo de las

partículas es $l_p=0.05$ y el desplazamiento de la interfase es $l_i=0.01$. El parámetro de suavidad de la interfase líquido-vapor se mantuvo constante, $n=8$. Cuando la interacción entre coloides es del tipo de esferas duras, se consideró que las partículas dejan de moverse cuando el potencial de interacción entre las partículas y la interfase líquido-vapor es $\beta U_i(z_r) \geq 1000$. Para este primer caso el sustrato es duro y sin estructura.

En la serie de perfiles de densidad de la Fig. 4.1 se muestra la evolución del cómo se van ordenando las partículas coloidales conforme se evapora el medio continuo. Al analizar esta figura, se observa que en tiempos iniciales ($t=200$) la distribución de las partículas coloidales es uniforme a través de la película, a excepción de la parte correspondiente al sustrato ($z=0$) y en la interfase líquido-vapor, donde existe cierta acumulación de partículas. Conforme transcurre el tiempo se observa la formación de capas en la región cercana a la interfase líquido-vapor y la densidad de la capa directamente sobre el sustrato aumenta apreciablemente. Este comportamiento se observa en fluidos confinados² (Fig. 1.15), en fluidos en presencia de una pared^{3,4}, en la interfase líquido-vapor de dispersiones coloidales concentradas⁵ y también se observa en el secado de soluciones poliméricas estudiadas por dinámica molecular⁶ y dinámica browniana⁷. De igual forma, se ha observado experimentalmente la acumulación de partículas coloidales en la interfase líquido-vapor conforme transcurre la evaporación del medio continuo⁸ (ver Fig. 1.5).

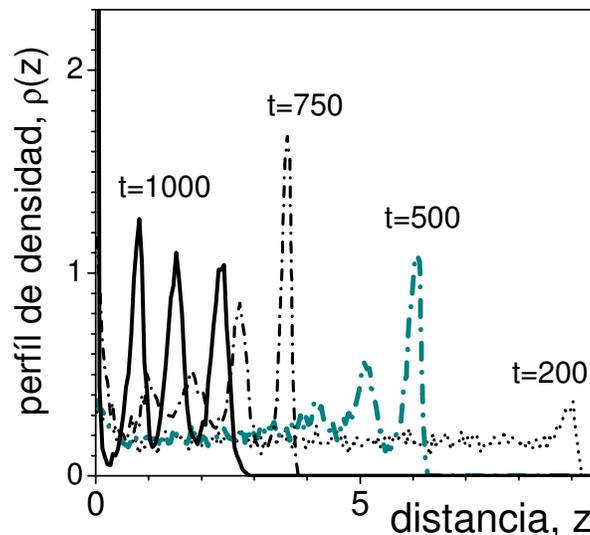


Fig. 4.1. Evolución de los perfiles de densidad conforme transcurre el tiempo t (en unidades arbitrarias), para una velocidad de secado de $v=1/8$.

Al avanzar el frente de secado, claramente se observa que la película se va estructurando en capas. La altura de los picos y el ancho de éstos permiten analizar la estructura interna de la película. Al final de la evaporación la película se compone de cuatro capas, siendo la capa directamente sobre el sustrato la que mayor densidad alcanza.

En la Fig. 4.2 se muestra la relación que hay entre la capa directamente sobre el sustrato y la capa que está en la interfase líquido-vapor, es decir, la evolución de la altura de los picos correspondientes a la capa sobre el sustrato y la que se ubica en la interfase líquido-vapor, que es una medida de la cantidad de partículas que hay en cada capa de la película. Puesto que la manera en que interactúan las partículas con el sustrato y con la interfase líquido-vapor es diferente (esta última se modela con un potencial repulsivo suave y además esta última se va desplazando para reducir el volumen de la celda de simulación), la adsorción de partículas en cada región del sistema es desigual; este comportamiento se muestra en la Fig. 4.2.

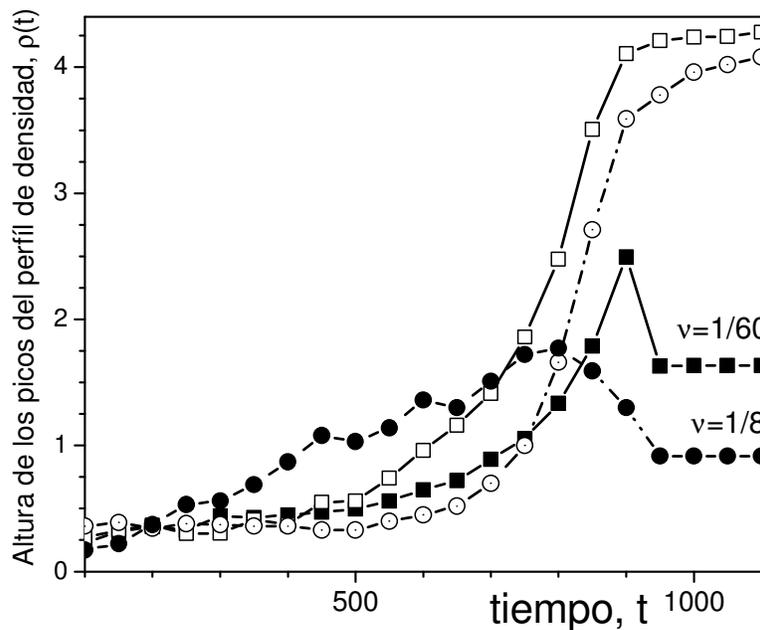


Fig. 4.2. Altura de los picos de los perfiles de densidad correspondientes a las capas sobre el sustrato (símbolos vacíos) y del último pico localizado en la interfase líquido-vapor (símbolos llenos) para dos velocidades de secado. Los círculos corresponden a $v=1/8$ y los cuadrados a $v=1/60$.

Cuando la velocidad de secado es alta ($v=1/8$), la cantidad de partículas coloidales es mayor en la interfase líquido-vapor que en el sustrato hasta aproximadamente $t=750$, y posteriormente la densidad sobre el sustrato incrementa de forma apreciable. Sin embargo, si la velocidad de secado es lenta, $v=1/60$, se observa que la densidad sobre el sustrato es más alta que en la interfase líquido-vapor, aún en los inicios del proceso de evaporación. Ello se debe a que al emplear una velocidad de secado lenta, el sistema tiene mayor oportunidad de aproximarse al equilibrio y las partículas que se encuentran cerca de la interfase serán repelidas, distribuyéndose preferentemente en el seno de la película hasta depositarse sobre el sustrato. Este fenómeno dará como consecuencia que las partículas tengan mayor oportunidad de empaquetarse en estructuras más ordenadas. Sin embargo, aunque la altura de los picos localizados en la interfase líquido-vapor va aumentando, se puede observar que hacia el final de la evaporación la densidad de las capas decae debido a que las partículas tienden a migrar hacia las capas internas de la película por la presencia de dicha interfase; además, puesto que al emplear una velocidad de evaporación alta, $v=1/8$, las capas internas tienen una estructura menos compacta, las partículas que están en la interfase líquido-vapor se pueden colocar dentro de estas capas internas, por lo que la densidad de la capa que corresponde a la superficie de la película al final del proceso es menor, que al emplear una menor velocidad de evaporación. A tiempos mayores de 900, la densidad de la capa en la interfase líquido-vapor permanece constante debido a que las partículas ya no pueden desplazarse, puesto que el modelo considera que están fuera de la fase continua ($\beta U_r(z_r) \geq 1000$) y ya no pueden experimentar movimiento.

Para analizar la influencia de la velocidad de secado en la estructura de la película se muestran los perfiles de densidad de películas completamente secas en la Fig. 4.3. Cuando la velocidad de secado es muy alta, $v=1/2$, podemos observar sólo la formación de un pequeño pico cerca del sustrato, sin embargo, conforme la velocidad de evaporación disminuye, los picos correspondientes a las capas de partículas alcanzan mayor altura y son más estrechos, lo que permite inferir que la película alcanza mejor estructura. Experimentalmente, también se ha observado que disminuir la velocidad de evaporación mejora el ordenamiento de monocapas coloidales⁹. La distancia que hay entre los picos (0.7 – 0.8 en unidades del diámetro de partícula) al emplear un secado lento sugiere que en la distancia perpendicular al sustrato se obtiene una estructura hexagonal¹⁰.

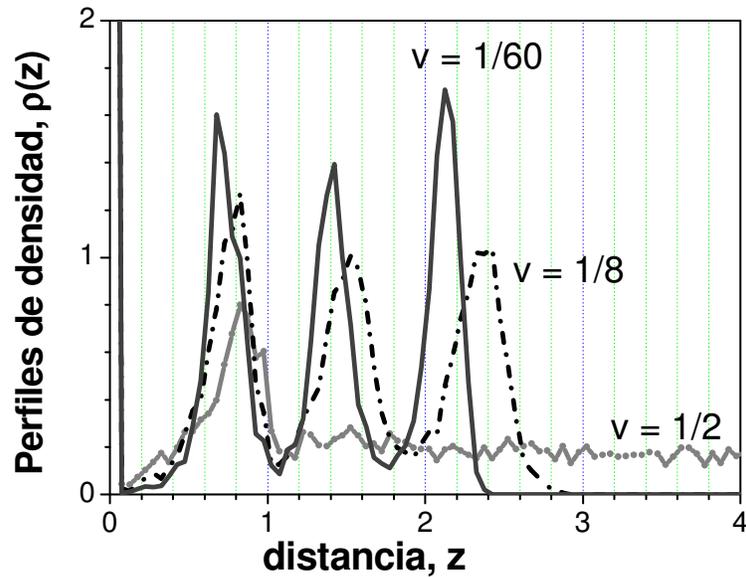


Fig. 4.3. Perfiles de densidad de películas completamente secas para diferentes velocidades de secado.

Podemos que la densidad de las capas que forman la película esté relacionada una con otra al transcurrir la evaporación, lo cual se analiza en la Fig. 4.4. Al inicio del proceso de secado, el número de partículas a lo largo de la película es casi constante, a excepción de la capa directamente sobre el sustrato. Conforme transcurre el proceso de secado, la capa localizada sobre el sustrato comienza a ganar partículas. Si la velocidad de secado es lenta, $v=1/60$, la primer capa empieza a crecer antes que las otras capas debido a que el sistema tiene más oportunidad para alcanzar el equilibrio. En este caso de secado lento se puede observar que las partículas que gana una capa son suplidas por la capa siguiente, por ejemplo, el máximo en la segunda capa aparece cuando la tercer y la cuarta (numeradas a partir de la capa sobre el sustrato) capa alcanzan un máximo y empiezan a decrecer. Ello también se observa a una velocidad intermedia, $v=1/8$. Hacia el final del proceso de evaporación, la densidad de las capas permanece constante por dos motivos. En primer término, la densidad en las capas externas es constante porque las partículas han sido alcanzadas por la interfase líquido-vapor y, en segundo lugar, en lo que respecta a las capas internas, las partículas se ven “atrapadas” por la presencia del frente de secado y el sustrato, lo que les da mayor oportunidad de estructurarse hasta que dejan de moverse completamente.

Otra característica importante se aprecia cuando se emplea una velocidad de secado rápida, $v=1/2$. Al irse acumulando las partículas sobre el sustrato, se pueden observar algunas inflexiones en la curva de llenado, que se relacionan a la reorganización de las partículas en una transición de desorden-orden conforme la densidad de la película aumenta¹¹. Este tipo de reorganización no se observa claramente cuando la velocidad de secado es baja, ya que las partículas tienen mayor oportunidad de reordenarse conforme transcurre el proceso de secado y no tienen que hacer una reorganización repentina.

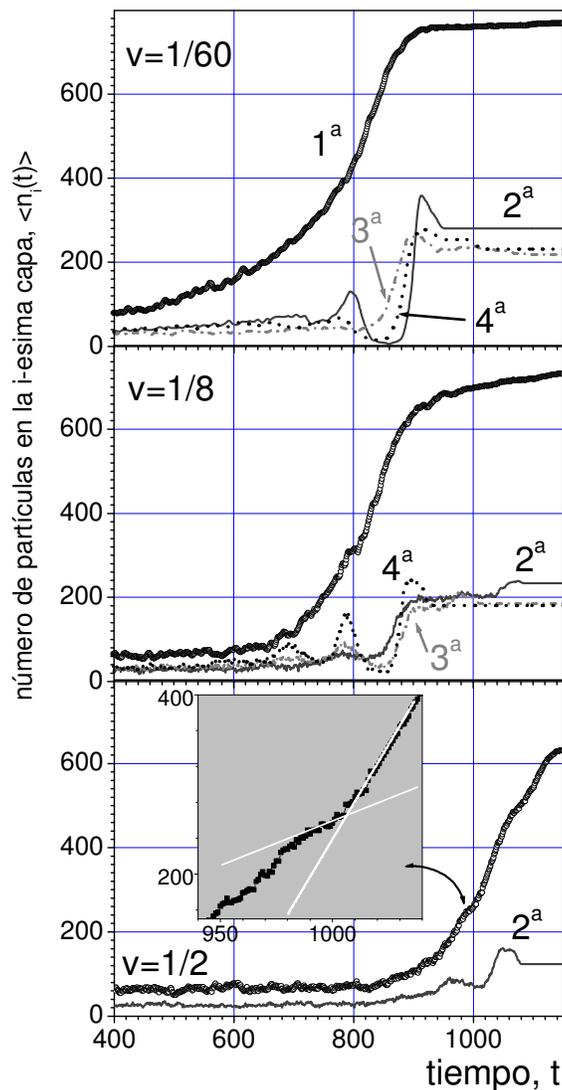


Fig. 4.4. Número de partículas que pasan a través de las diferentes capas de la película en función del tiempo, para las distintas velocidades de secado. Los números 1^a, 2^a, etc. se refieren a las capas que se observan en los perfiles de densidad de la Fig. 4.3, contadas a partir de la capa directamente sobre el sustrato.

Por otra parte, el crecimiento de cristales coloidales y su calidad son afectados seriamente por la velocidad de cristalización, que está gobernada por la velocidad de evaporación¹². Ello se observa tanto en los perfiles de densidad mostrados anteriormente, Fig. 4.3, como en la figura mostrada a continuación, Fig. 4.5, en la cual se muestra la función de distribución radial en dos dimensiones de la capa directamente sobre el sustrato. Al emplear una velocidad de evaporación alta, se observa que la capa está pobremente estructurada, ya que en la $g(r)$ sólo se observan dos picos correspondientes al contacto entre partículas en $r=\sigma=1$ y en $r=2$. Sin embargo, al disminuir la velocidad de secado, la capa se estructura de mejor manera, dando lugar la coexistencia de estructuras semicristalinas cúbicas y hexagonales¹³. La primera se identifica por un pico a una distancia a $r\sim\sqrt{2}$ y la segunda por un pequeño pico a una distancia^{14,15} $r\sim 2.2$. Además, el valor de la $g(r)$ en contacto, $r=\sigma=1$, cambia de 5.27 a 8.63 al disminuir la velocidad de secado, lo que indica que la probabilidad de contacto aumenta conforme decrece la velocidad de evaporación. En la Fig. 4.5, también se muestra una configuración instantánea para la velocidad de secado lenta, donde claramente se aprecia la coexistencia de las estructuras mencionadas. Este tipo de estructuras bien ordenadas son importantes para obtener películas con menor contenido de defectos, ya que son estructuras con alta densidad¹⁶. Además, al deformarse las partículas, éstas lo harán en forma regular.

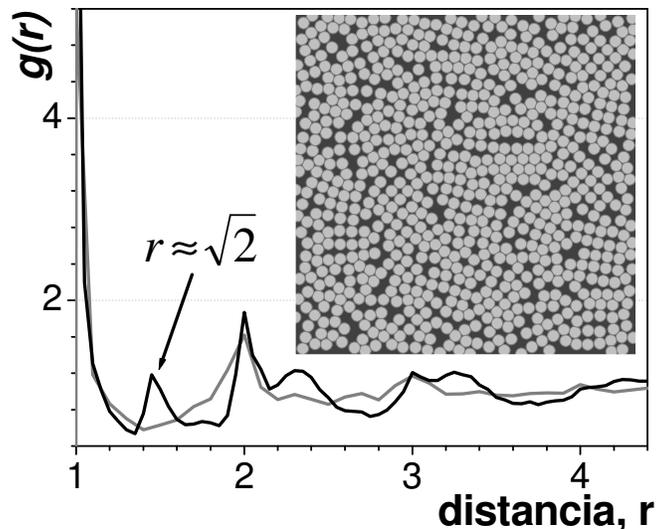


Fig. 4.5. Función de distribución radial en dos dimensiones de la capa sobre el sustrato para dos velocidades de secado. Línea negra $v=1/60$ y línea gris $v=1/8$. La figura insertada es una configuración típica para $v=1/60$.

La coexistencia de las redes cúbica y hexagonal se ha observado experimentalmente con técnicas de microscopía en la superficie de las películas coloidales, y de igual forma, al analizar la Fig. 2.2, donde se muestra una foto experimental del arreglo que alcanzan partículas coloidales sobre el sustrato, se puede observar la coexistencia de las redes mencionadas, aunque la red cúbica se encuentra en menor proporción. Debido a la presencia del sustrato y del frente de secado, y a que se trata de un sistema fuera del equilibrio, al incrementar la densidad de la película las partículas no alcanzan una estructura cristalina¹⁷.

También es importante mencionar que el modelo utilizado no toma en cuenta la presencia de fuerzas de atracción entre las partículas coloidales, ni las fuerzas capilares laterales, fuerzas de flotación y otro tipo de fuerzas de largo alcance. Sin embargo, aunque el modelo tiene estas simplificaciones, reproduce adecuadamente varios de los fenómenos observados experimentalmente. Además, demuestra que las interacciones de corto alcance son responsables de la formación de estructuras ordenadas.

Otro parámetro que se varió fue el valor de n , el parámetro de suavidad correspondiente al potencial de esferas suaves que simula la presencia de la interfase líquido-vapor del medio continuo. Sin embargo, no se observó que este parámetro tuviera mucha influencia en la estura de la película.

4.1.2. Estudio de la difusión de las partículas

Siguiendo con el modelo de esferas duras, a continuación se presenta un estudio de la influencia que tiene la difusión de las partículas durante el proceso de evaporación en el empaquetamiento de las mismas. En el modelo, este parámetro se relaciona de manera cualitativa con el desplazamiento máximo de las partículas¹⁸, l_p . En un sistema real el coeficiente de difusión, D_0 , se ve afectado por el tamaño de los coloides con diámetro d y con la viscosidad del medio continuo, μ , mediante la ecuación de Stokes-Einstein,

$$D_0 = \frac{k_B T}{3\pi\mu d} \quad (4.1)$$

De acuerdo a la Ec. 1.1, que define el número de Peclet, Pe , como la razón de la velocidad del frente de secado con respecto al coeficiente de difusión de las partículas, si $Pe \gg 1$ la velocidad de evaporación domina el proceso, mientras que para $Pe \ll 1$ la difusión de las partículas domina y se éstas distribuirán homogéneamente conforme transcurre la evaporación^{19,20}, por lo tanto para que la difusión de las partículas domine el proceso se deben utilizar partículas pequeñas y el medio continuo debe tener baja viscosidad. A continuación se muestran una serie de cálculos para analizar la influencia de ambos parámetros, tanto la velocidad de secado como la difusión de los coloides que están involucrados en el Pe .

En las simulaciones siguientes, se introduce un potencial atractivo del tipo Yukawa, Ec. 2.2, entre las partículas coloidales y el sustrato. Esta consideración se introduce debido a que generalmente el sustrato al momento de ser mojado adquiere carga, y las partículas coloidales también tienen cierta carga superficial, que es opuesta a la del sustrato. Los otros parámetros de la simulación son los mismos que en la sección anterior.

En primer lugar se muestran los perfiles de densidad para diferentes tiempos usando dos velocidades de secado, manteniendo l_p constante. En la Fig. 4.6 podemos ver la misma tendencia que se mencionó anteriormente, es decir, que la densidad a lo largo de la película oscila y sobre el sustrato y en la interfase líquido-vapor hay un incremento en la cantidad de partículas coloidales. En este caso, se puede observar que al aumentar la velocidad de secado, $v=1/2$, la acumulación de partículas en la interfase líquido-vapor es mayor, si se compara con la una velocidad de secado lenta. Para una velocidad de evaporación rápida, el pico del perfil de densidad que se localiza en la interfase líquido-vapor tiene valores $\rho(z) \geq 0.8$, mientras que para la velocidad lenta este valor sólo se alcanza hacia el final del proceso de evaporación. De acuerdo al modelo de secado de Croll²¹, las capas de partículas que se forman en la interfase líquido-vapor son lo suficientemente porosas como para no disminuir la velocidad de evaporación, sin embargo, estas capas pueden tener defectos que disminuyen las propiedades superficiales de las películas²². Por tal motivo es necesario evitar estos gradientes de concentración, ya sea mediante el control de las condiciones a las cuales se lleva a cabo la evaporación (velocidad de evaporación) o con el ajuste de otros parámetros, como se verá más adelante.

Otra diferencia que se observa en la Fig. 4.6 es que al final de la evaporación, $t \geq 900$, al emplear una velocidad de secado rápida hay una variación en el ancho y la posición de los picos localizados en la proximidad del sustrato, mientras que para una velocidad lenta no hay un cambio de posición, aunque si hay una ligera variación en la altura, que se podría deber a la reorganización de los coloides en estas capas.

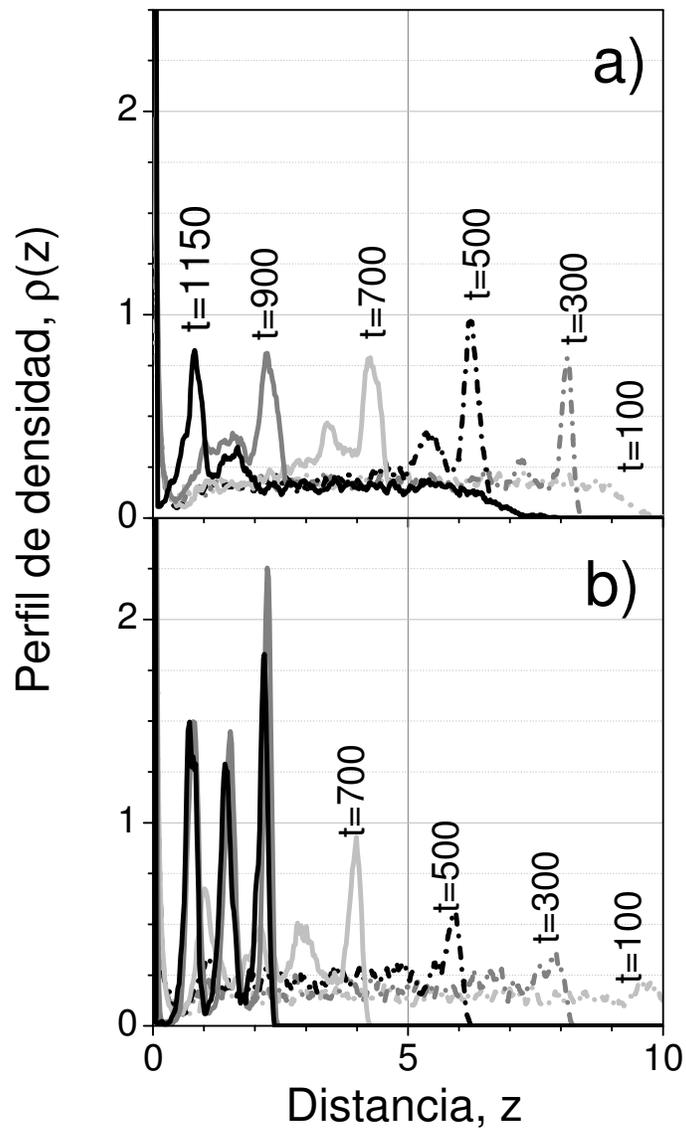


Fig. 4.6. Perfiles de densidad para diferentes tiempos con dos velocidades de secado, a) $v=1/2$ y b) $v=1/48$. $l_p=0.05$ en ambos casos.

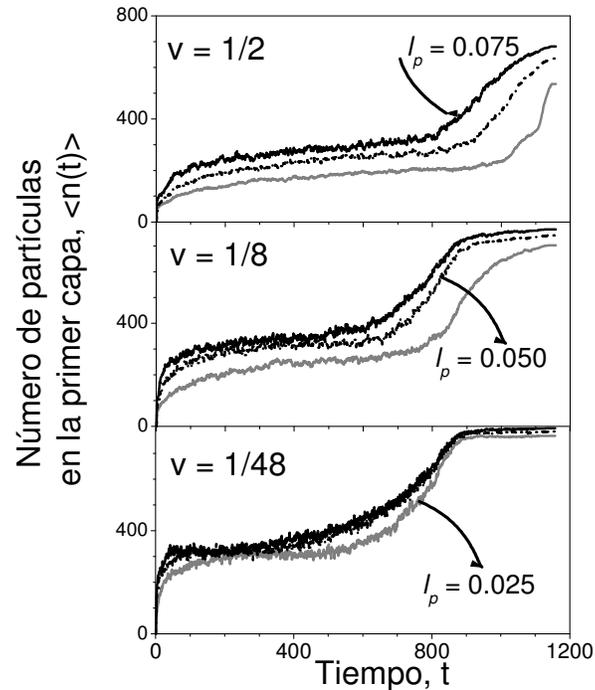


Fig. 4.7. Número de partículas en la primera capa conforme pasa el tiempo, para diferentes velocidades de secado y diferentes desplazamientos de las partículas.

En la Fig. 4.7 se analiza la influencia que tienen tanto el desplazamiento de las partículas coloidales como la velocidad de evaporación en el llenado de la capa directamente sobre el sustrato. Si la velocidad de secado es rápida, $v=1/2$, la movilidad de las partículas tiene gran influencia en el llenado de la primera capa, ya que la evaporación domina el proceso. Conforme aumenta la difusión de las partículas, lo que se obtiene es un incremento en la cantidad de los coloides sobre el sustrato. Al disminuir la velocidad de secado, $v=1/8$, el desplazamiento de las partículas pierde influencia, es decir, la diferencia que hay en el número de partículas sobre el sustrato como función del tiempo para diferentes valores de l_p disminuye, sin embargo, al aumentar la difusión de las partículas, el llenado de la primera capa se presentan en tiempos menores.

Como se mencionó anteriormente, en estos cálculos también se observan algunas inflexiones de la curva de llenado de la capa directamente sobre el sustrato, relacionadas con la reorganización de las partículas conforme transcurre el secado. Este fenómeno se presenta sobre todo en velocidades de secado altas y cuando el valor de l_p es pequeño.

En lo que respecta la velocidad de secado lenta, $v=1/48$, se observa que la influencia de l_p es mucho menor que en los casos anteriores, ya que la diferencia entre las curvas de llenado disminuye. La mayor diferencia se presenta cuando $l_p=0.025$, ya que a las partículas les toma más tiempo aproximarse al sustrato, aunque al final del proceso se alcanza casi la misma densidad.

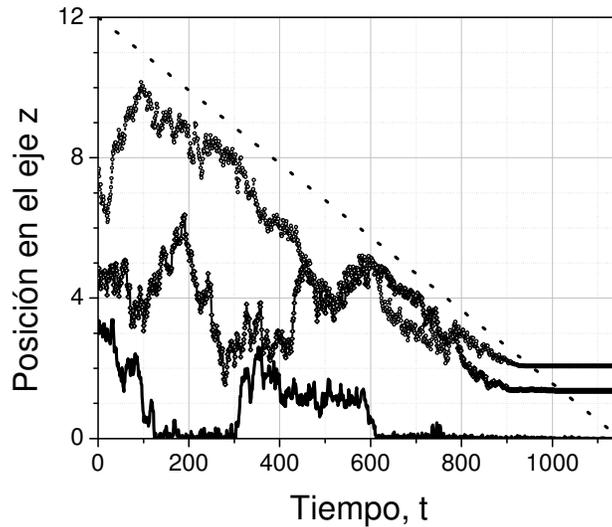


Fig. 4.8. Posición en el eje z de 3 partículas tomadas al azar para $v=1/48$ con $l_p=0.050$. La línea negra punteada muestra dónde se localiza la interfase líquido-vapor conforme transcurre el tiempo.

En la Fig. 4.8 se grafica la posición en el eje z (perpendicular al sustrato) en función del tiempo de 3 partículas tomadas al azar, lo cual permite analizar la movilidad de las partículas conforme se presenta la evaporación. De igual forma, en la figura se muestra la posición de la interfase líquido-vapor en función del tiempo. Aunque en esta determinación no es posible hacer un promedio de varios cálculos como se hace en las otras mediciones, se puede observar que hay una separación entre las partículas próximas a la interfase líquido-vapor y ésta, debido a la presencia del potencial repulsivo que se emplea para considerar la tensión superficial del medio continuo. En la gráfica se puede ver cómo las partículas tienen oportunidad de estar en diferentes zonas al transcurrir la evaporación. Por ejemplo, hay una partícula que tiende a migrar al sustrato para después regresar al seno de la película y volver a quedar sobre de éste. Otra partícula se mueve en diferentes regiones de la película. También se puede ver que

la partícula que está cerca del frente de secado deja de moverse aproximadamente en $t=900$, ya que es alcanzada por el frente de secado.

En los perfiles de densidad mostrados en la Fig. 4.9 se vuelve a manifestar la influencia que tienen tanto la difusión de los coloides como la velocidad de secado. Al emplear una alta velocidad de secado lo que se observa es que el desplazamiento de las partículas tiene gran influencia en la estructura de la película, ello debido a que la velocidad de evaporación es mayor que la difusión de las partículas y estas últimas son alcanzadas por la interfase líquido-vapor antes de poder empaquetarse en una estructura ordenada. Al disminuir la velocidad de secado, $v=1/8$, se observa que las películas se estructuran de mejor manera. Sin embargo, cuando $l_p=0.025$, la película es más ancha, al igual que los picos correspondientes a las diferentes capas que conforman la película, si se compara con la película cuando $l_p=0.075$, lo que indica que la película es menos estructurada. Además, la altura de los picos va decreciendo conforme se aleja del sustrato, lo que demuestra que tanto la velocidad de secado como la difusión de las partículas tienen influencia en estructura de la película. De hecho, si el coeficiente de difusión de las partículas es más alto, éstas tenderán a aproximarse al sustrato preferentemente.

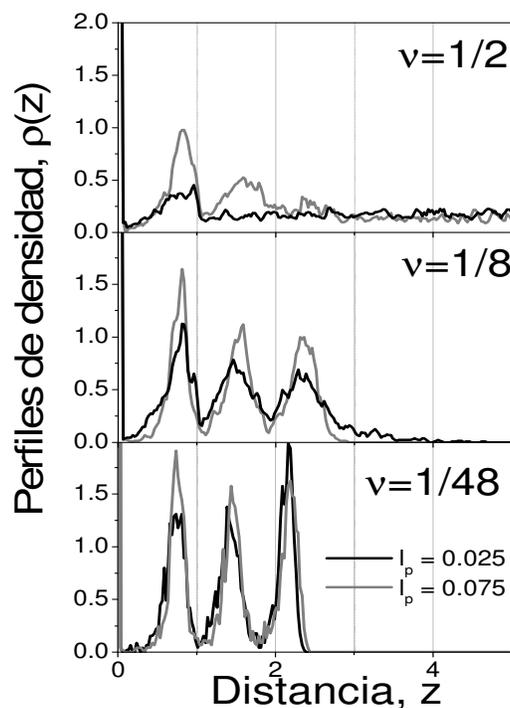


Fig. 4.9. Perfiles de densidad para diferentes velocidades de secado, modificando el desplazamiento máximo de las partículas.

Con la velocidad de secado más lenta, $v=1/48$, se obtienen películas más delgadas y la altura de los picos es mayor, lo que quiere decir que se obtiene una película con mejor estructura que en los casos anteriores. Sin embargo, hay una diferencia entre los picos que se localizan a un lado del sustrato y en la interfase líquido-vapor para los dos valores de l_p analizados. Para $l_p=0.075$, el pico localizado aun lado sustrato tiene mayor altura porque las partículas tuvieron la oportunidad de aproximarse más al sustrato y estructurarse de mejor manera. El caso opuesto se presenta cuando $l_p=0.025$, donde el pico localizado en la interfase líquido-vapor es que el que mayor altura alcanzó, ya que un mayor número de partículas no pudieron llegar a la región cercana al sustrato y dejaron de moverse al ser alcanzadas por la interfase líquido-vapor. El fenómeno observado en la Fig. 4.9 se puede relacionar con el comportamiento de películas de adhesivos, donde se ha observado que las propiedades dependen en gran medida del tamaño de las partículas coloidales, dando los mejores resultados las películas obtenidas con diámetros de partícula pequeños (y coeficientes de difusión grandes), como resultado de una mejor estructura de la partícula²³.

A partir de esta serie de cálculos, se puede mencionar que para obtener películas con una estructura adecuada es necesario emplear una velocidad de evaporación baja y además, que la difusión de las partículas coloidales debe ser alta. El primer parámetro se puede relacionar con las condiciones experimentales a las cuales se lleva a cabo el proceso de formación de película, mediante el control de la temperatura, humedad, corrientes de aire, etc. Por otra parte, ya que el coeficiente de difusión es inversamente proporcional al tamaño del coloide y a la viscosidad del medio continuo, para que el coeficiente de difusión aumente es necesario reducir el tamaño de las partículas o disminuir la viscosidad de la fase dispersante.

En las fotografías instantáneas de la Fig. 4.10 se muestra una clara diferencia en el arreglo final de las partículas que se encuentran sobre el sustrato. La velocidad de secado rápida hace que las partículas no adquieran cierto orden de largo alcance, lo que también se puede analizar en la $g(r)$. Sin embargo, al disminuir la velocidad de evaporación claramente se observa la presencia de regiones semicristalinas²⁴. En este caso también se observa la coexistencia de redes cúbicas y hexagonales.

Las funciones de distribución radial de la Fig. 4.10 corresponden a los parámetros que se utilizaron en los cálculos de la Fig. 4.5, con la diferencia de que en los últimos cálculos se introdujo un potencial atractivo entre las partículas y el sustrato. Aunque la introducción de este potencial atractivo parece no afectar el número de partículas que se depositan sobre el sustrato (en las Fig. 4.4 y 4.7 se ve que el número de partículas sobre el sustrato es cercano a 800 al final de la evaporación con una velocidad de secado baja), la estructura sí se ve afectada, ya que el valor de la $g(r)$ en el contacto ($r=\sigma=1$) se incrementa de manera sustancial con la inclusión del potencial atractivo, como se observa en las inserciones de la Fig. 4.10 que muestran este valor.

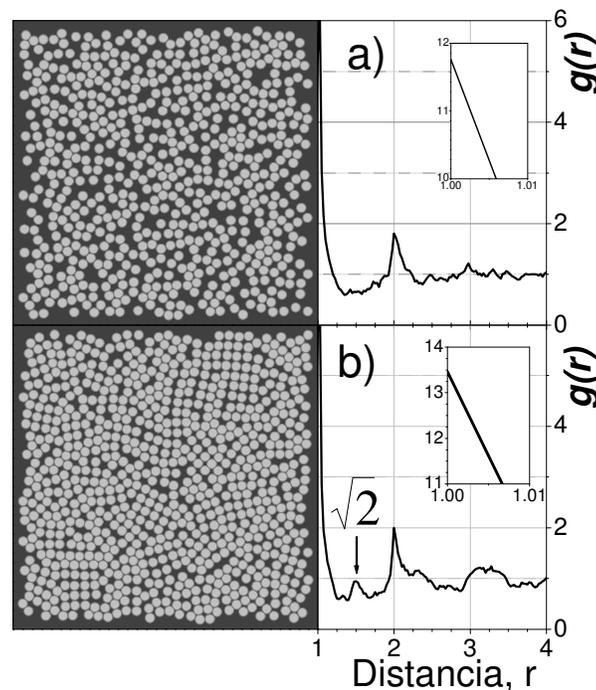


Fig. 4.10. Configuraciones típicas de la capa sobre el sustrato y función de distribución radial para dos diferentes velocidades de secado, a) $v=1/8$ y b) $v=1/60$ con $l_p=0.05$.

4.1.3. Topología de la superficie de las películas

Sin embargo, no sólo la estructura de la película juega un papel importante en las propiedades de las películas, sino que las características superficiales también tienen influencia en el desempeño del recubrimiento. Las películas transparentes tienen superficies lisas, mientras que las superficies que tienen una superficie rugosa dispersan la luz visible²⁵ y dan una apariencia menos brillante²⁶. Por tal motivo, la superficie de

las películas se ha estudiado ampliamente, sobre todo con Microscopía de Fuerza Atómica (MFA), que permite hacer un análisis superficial detallado con resolución nanométrica. Además, ya que este tipo de estudios también se puede realizar con las películas obtenidas de la simulación, se hace una comparación con los datos experimentales.

Como se puede observar en las siguientes imágenes experimentales de MFA, la velocidad de secado también tiene una gran influencia en las propiedades superficiales de las películas obtenidas.

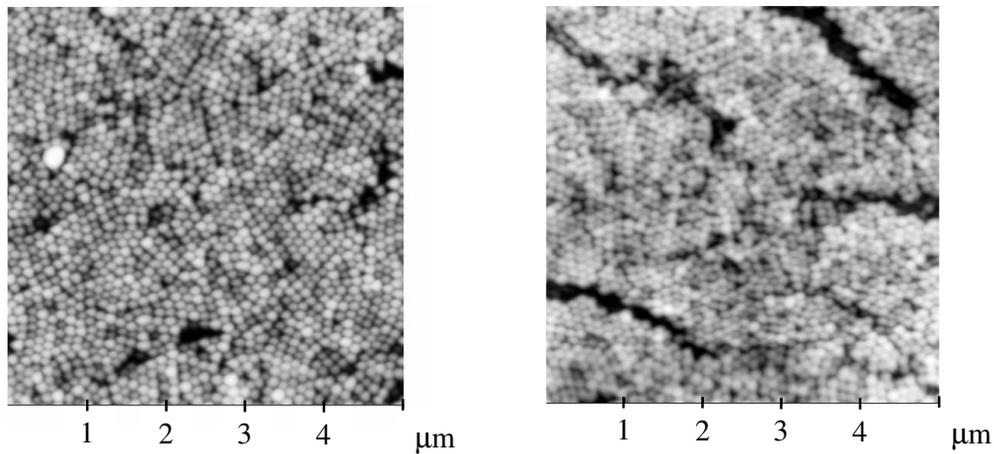


Fig. 4.11. Imágenes de las superficies de películas de poli(metacrilato de metilo) obtenidas con secado lento (izquierda) y secado rápido(derecha) usando mica como sustrato. El tamaño de partícula determinado por Dispersión Cuasi-Elastica de Luz y por MFA es de 110 nm, con un índice de polidispersidad de $P=1.01$.

Al analizar las imágenes de la Fig. 4.11, se observa que al emplear una velocidad de secado lenta las partículas tienden a formar estructuras ordenadas. En este caso también se observa la coexistencia de las redes cúbica y hexagonal en la superficie de las películas. Además, puesto que la altura de las partículas se muestra con una escala de grises (las partes más blancas son más altas) se observa que la mayor parte de las partículas se localizan en un mismo plano. En lo que respecta a la muestra obtenida por secado rápido se ve que las partículas de la superficie no se ordenen de manera adecuada, o por lo menos las estructuras semicristalinas disminuyen su alcance, y por la escala de grises, se ve que las partículas se localizan en diferentes planos. Además,

debido a esta diferencia en la localización de las partículas el microscopio no es capaz de obtener una imagen nítida de las partículas porque la superficie es más accidentada.

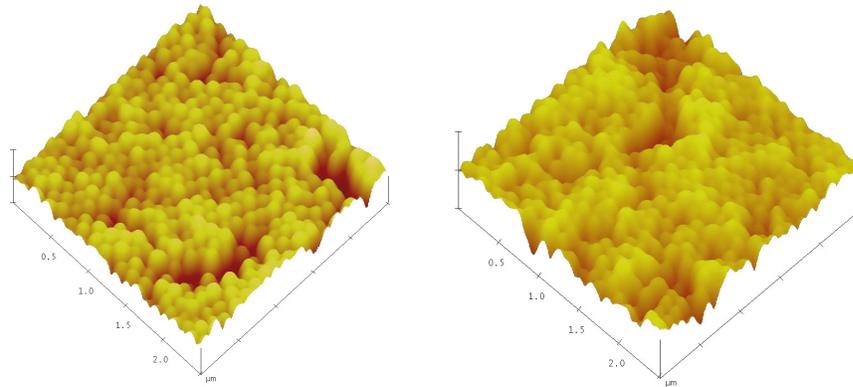


Fig. 4.12. Imágenes 3D de $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}$ de las películas obtenidas mediante secado lento (izquierda) y secado rápido (derecha). Estas imágenes son una ampliación de las mostradas en la Fig. 4.11.

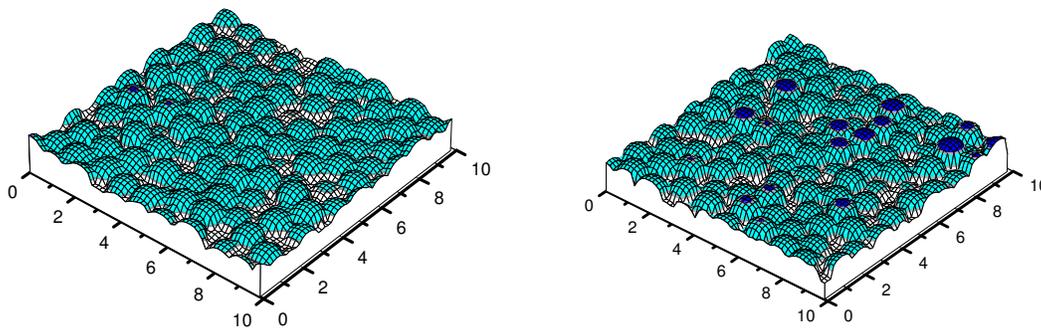


Fig. 4.13. Superficie de las películas simuladas obtenidas con $v=1/60$ (izquierda) y $v=1/8$ (derecha).

En las imágenes tridimensionales de MFA de las películas obtenidas se muestra la misma tendencia descrita anteriormente, es decir, que la velocidad de secado influye en el arreglo de las partículas en la superficie. En las figuras tridimensionales se observa de mejor manera que las partículas muestran una mayor dispersión con respecto a la altura, es decir, se localizan en diferentes planos al emplear una velocidad de secado alta. Sin embargo, al disminuir la velocidad de secado, se observa que las partículas tienden a

permanecer en un mismo plano. Este fenómeno también se observa en las películas obtenidas mediante la simulación, mostradas en la Fig. 4.13.

En el caso de las películas simuladas, por la escala de colores se observa que las películas obtenidas con una baja velocidad de evaporación tienen cierta estructura en la superficie, donde se alcanzan a distinguir redes cúbicas y hexagonales, y en la escala de colores se muestra que la mayor parte de las partículas están en el mismo plano, no así en la película formada con una rápida velocidad de secado, donde la estructura se pierde y las partículas se localizan en diferentes planos.

El MFA permite analizar cuantitativamente las características de la superficie de las películas mediante el análisis de perfiles en dos dimensiones y con la determinación de la rugosidad de la superficie (Ec. 2.6 y 2.7), como se muestra en seguida.

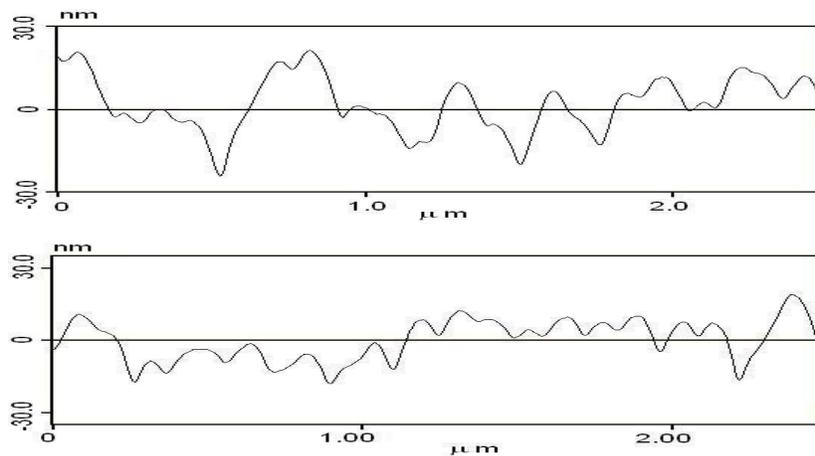


Fig. 4.14. Perfiles experimentales de la superficie de las películas obtenidas por secado rápido (superior) y secado lento (inferior) para el sistema monodisperso. Estos perfiles fueron obtenidos mediante el análisis de las imágenes mostradas en la Fig. 4.12.

En los perfiles experimentales, Fig. 4.14, se observa que cuando las películas se secaron más rápido, hay una dispersión mayor de la altura con respecto a la media, mientras que para el secado lento dicha dispersión disminuye. El mismo comportamiento se observó en los perfiles de las películas simuladas, Fig. 4.15. Para obtener una mejor comparación entre los perfiles experimentales y los obtenidos por simulación, éstos

últimos se suavizaron. Además, en la figura de la simulación se muestra la rugosidad (o desviación estándar con respecto a la altura) mediante líneas punteadas.

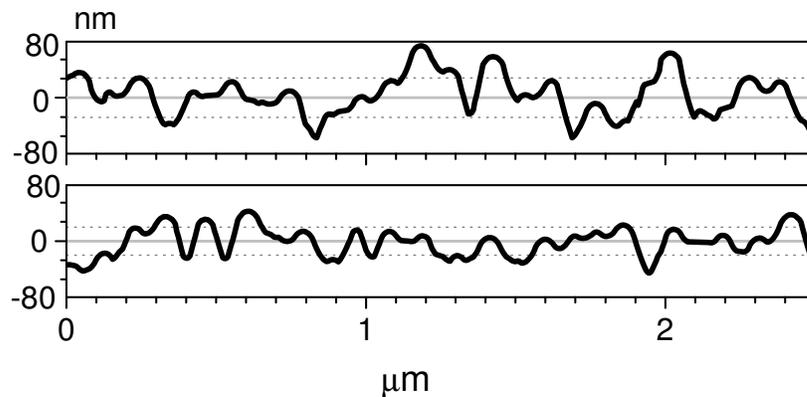


Fig. 4.15. Perfiles de la superficie de las películas obtenidas por simulación para $v=1/8$ (superior) y $v=1/60$ (inferior). En este caso se re-escaló la figura considerando que las partículas de PMMA tienen un $d_n=110$ nm.

La rugosidad de las películas mostradas en la Fig. 4.11, determinada mediante MFA en toda el área de la imagen es 0.123 y 0.103, para el secado rápido y el secado lento, respectivamente. Estos valores se normalizaron con respecto a d_n . En el caso de las películas obtenidas de la simulación, la rugosidad para $v=1/8$ y $v=1/60$ de la Fig. 4.13 es 0.260 y 0.180, respectivamente. Con estos resultados se demuestra que al incrementar la velocidad de evaporación la rugosidad de la superficie de las películas aumenta, lo que puede influir en las propiedades de las películas.

4.1.4. Efecto de la polidispersidad

Uno de los parámetros que mayor influencia tienen en el empaquetamiento de los sistemas dispersos es la diferencia de tamaños que existe entre los componentes²⁷. Aún en los métodos más sofisticados de síntesis de polímeros coloidales es casi imposible obtener partículas de un solo tamaño, sobre todo cuando el diámetro del coloide disminuye. Debido a la diferencia en tamaño, los sistemas polidispersos presentan una serie de diferentes fenómenos comparados con los sistemas monodispersos^{28, 29, 30}.

En lo que respecta a los coloides poliméricos, se ha demostrado que al emplear una distribución ancha de tamaños de partícula, se puede obtener un mayor contenido de sólidos, reduciendo la viscosidad de la emulsión, lo que facilita su manejo y aplicación³¹. Sin embargo, se debe tener en cuenta que la polidispersidad del sistema puede modificar las propiedades de las película orgánicas³².

Para determinar la diferencia en tamaño de un sistema disperso se puede utilizar el índice de polidispersidad, P, determinado por la Ec. 1.4 o bien la desviación estándar de la muestra. Si $P=1.0$, el sistema es completamente monodisperso y conforme P aumenta, el sistema tiende a ser más polidisperso, es decir, la diferencia de tamaño de las partículas aumenta.

Para modelar la polidispersidad de una dispersión coloidal, se utiliza la aproximación de un fluido de 5 componentes que interactúan como esferas duras, es decir, el potencial de interacción entre las partículas, $U_{pp}(r_{ij})$, está dado por

$$U_{pp}(r_{ij}) = \begin{cases} \infty, & \text{si } r_{ij} < D_{ij} \equiv \frac{1}{2}(D_i + D_j) \\ 0, & \text{si } r_{ij} \geq D_{ij} \end{cases}, \quad (4.2)$$

donde i y j representan dos partículas con su diámetro D_i y D_j , respectivamente. En el presente estudio, se utilizaron dos distribuciones que se muestran en la figura 4.15, además del sistema monodisperso. En la misma figura se observa que al aumentar el índice de polidispersidad, P, la diferencia en tamaño aumenta.

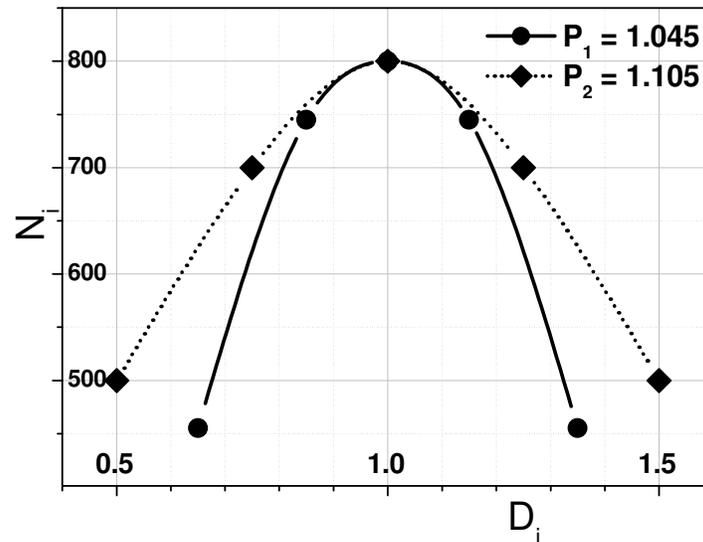


Fig. 4.16. Distribuciones en tamaño empleadas para analizar la influencia de la polidispersidad. Para sistemas monodispersos, $P_0=1$.

Para estos cálculos³³ en la celda de simulación se introdujeron $N=3200$ partículas sin traslaparse. Durante el proceso de evaporación el desplazamiento máximo de las partículas fue de $l_p=0.05$ y con un movimiento de la interfase de $l_i=0.01$. El tamaño de la caja de simulación es $L_x=L_y=25$ y $L_z=12$. El parámetro de suavidad del potencial de la interfase líquido-vapor se mantuvo constante $n=8$.

Además del análisis de los perfiles de densidad para caracterizar las películas obtenidas mediante simulación, se emplearon las metodologías descritas en el Capítulo 2, que comprenden el estudio de la superficie de la película y de la permeabilidad de los sistemas simulados.

El análisis inicia con el estudio del efecto de la polidispersidad y de la velocidad de secado, mediante la descripción de los perfiles de densidad mostrados en la Fig. 4.17. Al mantener la velocidad de secado constante, claramente se observa que al incrementar la polidispersidad se obtienen películas más anchas y poco estructuradas, ya que los picos que corresponden a la capas de las partículas se desvanecen. Estos resultados sugieren que la polidispersidad evita la formación de estructuras ordenadas. De hecho, la ausencia de estructuras ordenadas de largo alcance en películas coloidales se ha atribuido a la polidispersidad^{34, 35}. El ancho de la película también aumenta conforme la

polidispersidad se hace más grande debido a la presencia de partículas de mayor tamaño.

Además, en la misma figura, Fig. 4.17, se observa la influencia que tiene la velocidad de secado en la estructura de las películas. Los resultados mostrados en esta parte concuerdan con los descritos en la sección anterior, es decir, que al disminuir la velocidad de secado se obtienen películas con mejor estructura.

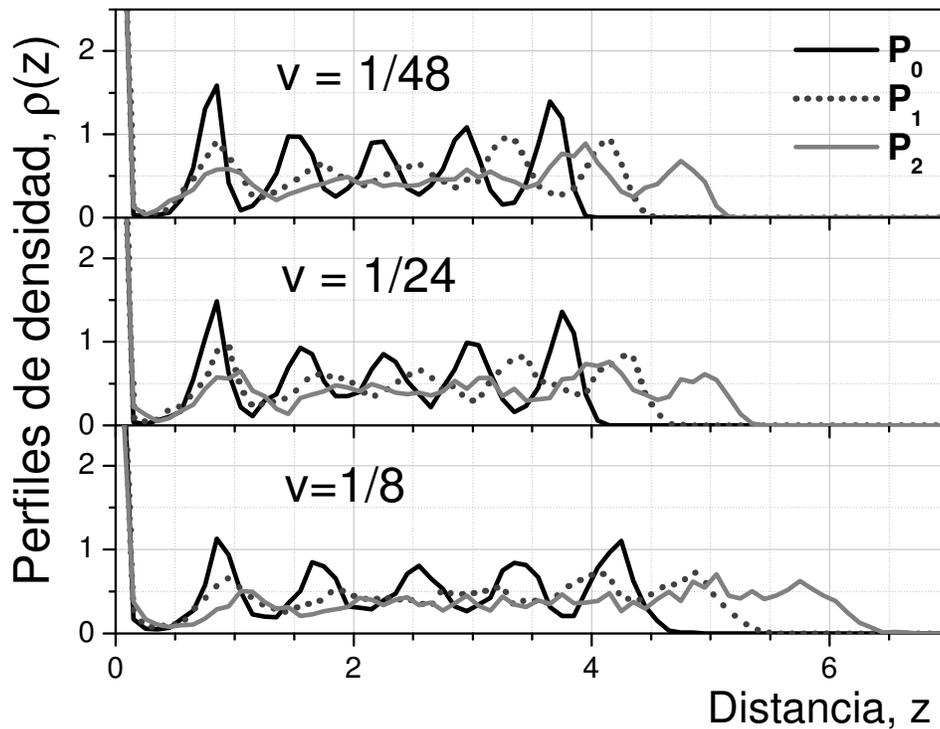


Fig. 4.17. Perfiles de densidad de las películas completamente secas para los sistemas estudiados variando la velocidad de secado y la polidispersidad.

Generalmente, los cristales coloidales se obtienen a partir de dispersiones altamente monodispersas, pues la diferencia en tamaños tiende a destruir el arreglo y sólo se obtienen estructuras desordenadas. Sin embargo, se ha logrado la síntesis de estructuras complejas a partir de muestras polidispersas³⁶. En dichas muestras se observa una segregación de partículas según el tamaño de éstas, aunque también las características fisicoquímicas de las partículas promueven la segregación³⁷.

Mediante cálculos de simulación y con el uso de la teoría de funcionales de densidad, también se ha observado la segregación de partículas de esferas duras polidispersas en presencia de una pared³⁸. Esta segregación también se observa en el proceso de secado, como se ve en los perfiles de densidad de la siguiente figura, Fig. 4.17.

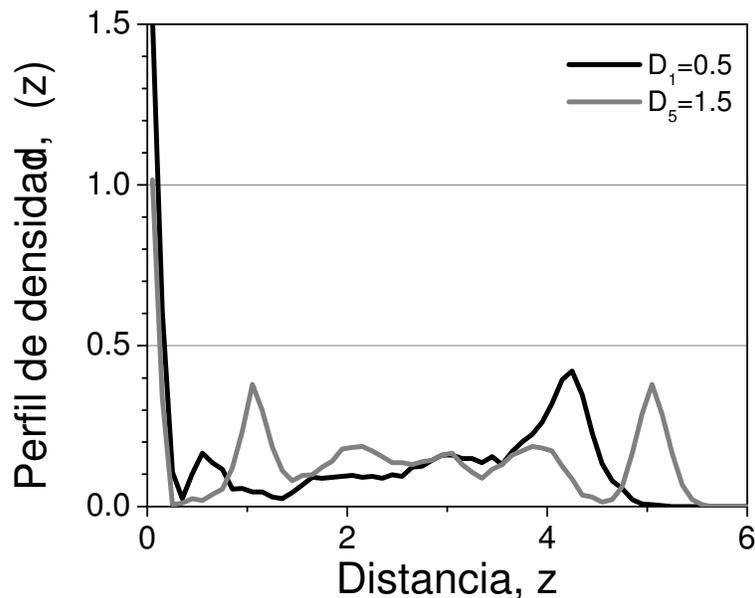


Fig. 4.18. Perfiles de densidad del sistema P_2 , para una velocidad de $v=1/24$.

Como se puede observar hay una marcada diferencia en la distribución de las partículas a lo largo de la película según su tamaño. Las partículas más pequeñas se localizan sobre el sustrato y en la región cercana a la superficie de la película, mientras que las partículas de mayor tamaño, aparte de estar en la capa sobre el sustrato en menor cantidad, se localizan en la superficie de la película. Este tipo de separación se ha observado en sistemas polidispersos en presencia de una pared³⁹. La segregación según el tamaño está relacionada con efectos entrópicos, ya que cuando las partículas de mayor tamaño se localizan en las interfases hay un incremento en la entropía del sistema que favorece esta segregación; de igual forma, al incrementar el tamaño del coloide su coeficiente de difusión disminuye, lo que aumenta la posibilidad de que las partículas de mayor tamaño permanezcan en las interfases del sistema. Además,

El fenómeno observado en la Fig. 4.18, donde las partículas de mayor tamaño quedan directamente sobre la superficie de la película, se ha podido observar experimentalmente con el uso del MFA⁴⁰.

En seguida se muestra la superficie de una película obtenida mediante secado lento, pero a partir de una dispersión de partículas de poli(metacrilato de metilo) con polidispersidad $P=1.07$. En las imágenes de MFA se ve claramente la diferencia en tamaño que existe entre las partículas. De igual forma, no se logra observar la formación de estructuras ordenadas en la superficie de las películas, como sucede en el secado de dispersiones monodispersas, Fig. 4.11. Además, también se puede observar la presencia de partículas de mayor tamaño en la superficie de las películas, de acuerdo a lo obtenido a partir de la simulación, como se muestra en los perfiles de densidad de la Fig. 4.18, debido a la segregación de las partículas de acuerdo a su tamaño.

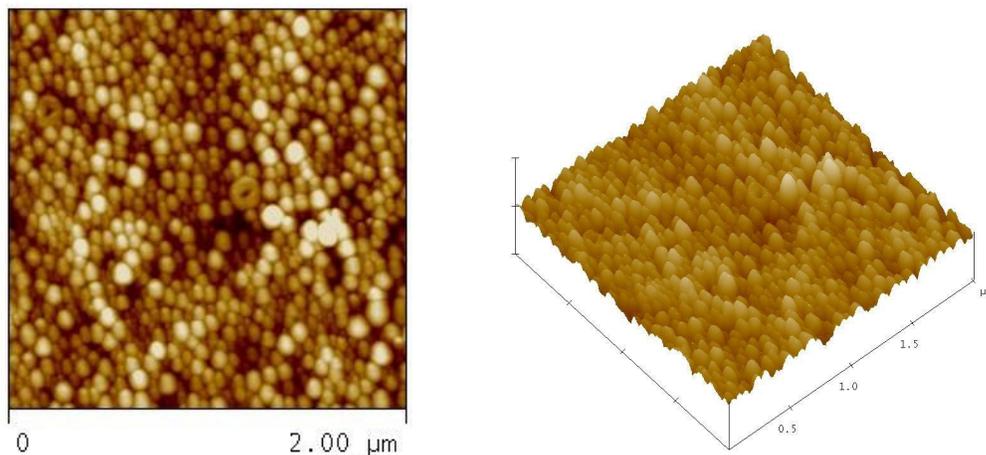


Fig. 4.19. Imágenes de MFA de películas formadas de una dispersión de partículas con $d_n=80.5$ nm y con un índice de polidispersidad $P=1.07$.

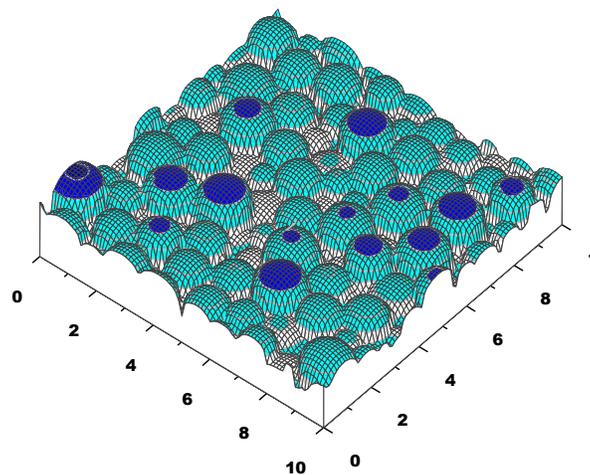


Fig. 4.20. Superficie de la película del sistema P_2 con $v=1/24$.

El mismo efecto descrito anteriormente se observa al comparar la imagen de la superficie de una película obtenida mediante simulación para un sistema polidisperso, es decir, la diferencia en tamaño no permite la formación de estructuras ordenadas y las partículas de mayor tamaño se localizan preferentemente en la superficie de la película. En el caso de la película obtenida a partir del sistema polidisperso, la rugosidad normalizada con respecto a d_n es 0.130. Esta variación muestra que los sistemas polidispersos presentarán una mayor rugosidad al compararlos con los sistemas monodispersos, independientemente de la velocidad de secado.

El comportamiento de la rugosidad para los diferentes sistemas estudiados en función de la velocidad de secado se muestra la Fig. 4.21. Al analizar el sistema monodisperso, se observa que la rugosidad disminuye conforme la velocidad de secado aumenta, hasta aproximadamente $v=1/48$, donde la rugosidad incrementa sustancialmente para después no crecer de manera marcada. El sistema con menor polidispersidad, P_1 , muestra un comportamiento diferente, es decir, la rugosidad incrementa con la velocidad de secado para luego disminuir y aumentar ligeramente. El sistema con la mayor polidispersidad muestra un incremento continuo de la rugosidad con respecto a la velocidad de secado.

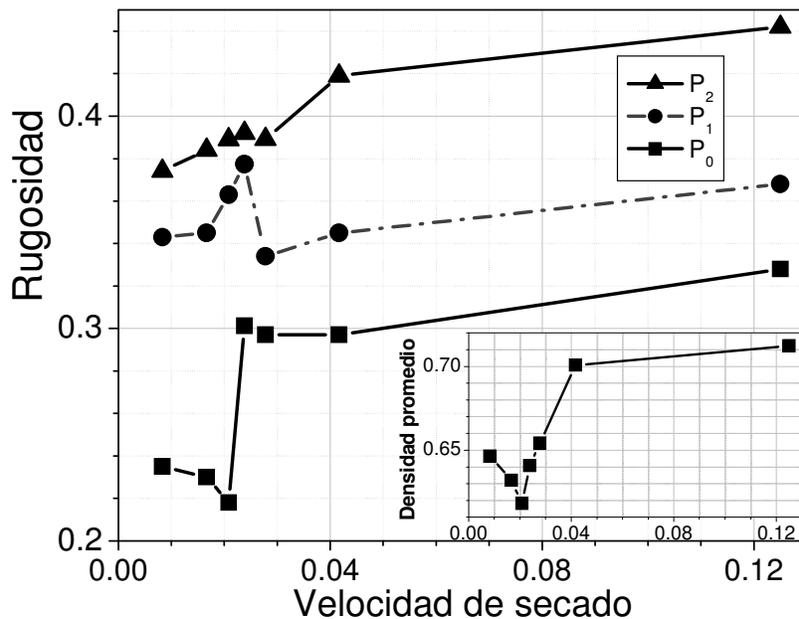


Fig. 4.21. Rugosidad de la superficie de las películas como función de la velocidad de secado para los diferentes sistemas estudiados.

En la figura 4.21 también se observa que independientemente de la velocidad de secado, la rugosidad de las películas aumenta al incrementar la polidispersidad. El hecho que los sistemas polidispersos den películas con mayor rugosidad se puede deber a que las partículas de mayor tamaño quedan preferentemente en la superficie como se muestra en las figuras 4.19 y 4.20, y además, a que las partículas no forman estructuras ordenadas. Sin embargo, en lo que respecta al sistema monodisperso, este incremento abrupto de la rugosidad se relaciona no sólo con la última capa de la película, sino que también la penúltima capa influye en este comportamiento. Esto se ve en la inserción de la figura 4.21, que muestra la densidad promedio de las dos últimas capas localizadas en el lado opuesto del sustrato, calculada a partir de los perfiles de densidad. Es importante mencionar que en los perfiles de densidad mostrados en la Fig. 4.17 no se observa una diferencia marcada que permita ver el comportamiento descrito en la figura anterior, por lo que es necesaria la aplicación de diferentes metodologías para caracterizar adecuadamente las películas simuladas.

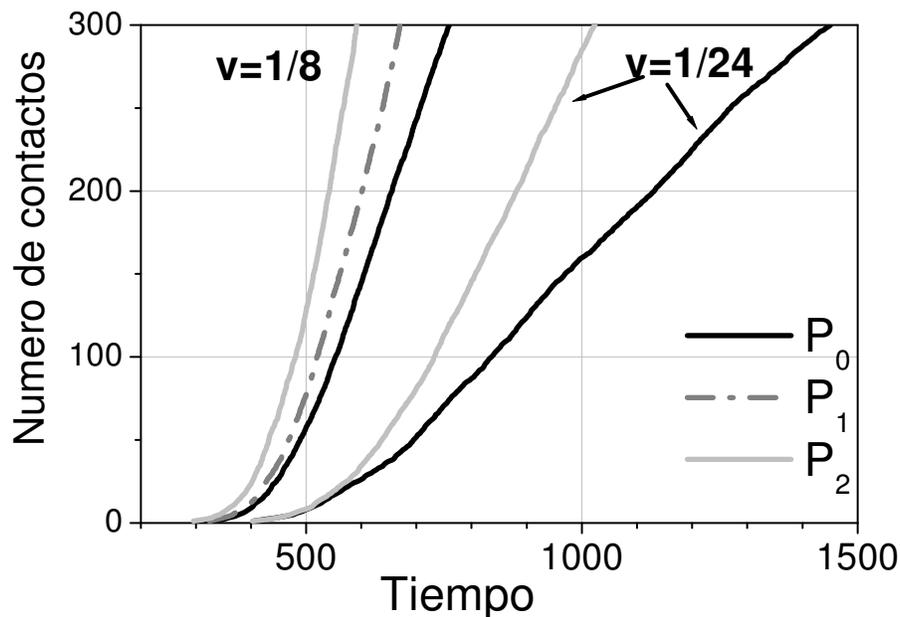


Fig. 4.22. Número de contactos de partículas “permeantes” como función del tiempo para dos velocidades de secado y diferentes polidispersidades. El diámetro de las partículas “permeantes”, D_a , es 0.18.

Continuando con la caracterización de las películas obtenidas por simulación, en la Fig. 4.22 se muestra la permeabilidad de estos sistemas. Entre mayor tiempo se requiera para

que un número dado de partículas alcancen el sustrato, mejor será la estructura de las películas. Cabe resaltar que este algoritmo considera que el paso de las partículas atacantes se da entre los espacios remanentes que hay entre las partículas y no a través de las partículas poliméricas. Por lo tanto, el comportamiento mostrado en la figura 4.22 es una medida indirecta de la porosidad de las películas. En lo que respecta a una velocidad de secado alta, $v=1/8$, se observa que el sistema monodisperso está mejor estructurado, ya que le toma más tiempo a las partículas para llegar al sustrato; esta protección disminuye conforme la polidispersidad aumenta. Al emplear una velocidad de secado lenta, $v=1/24$, la película alcanza una estructura más compacta, ya que a las partículas que se difunden a través de los huecos de la película les toma más tiempo llegar al sustrato. Por ejemplo, considerando el sistema monodisperso, P_0 , para que 100 partículas “permeantes” lleguen al sustrato, se requieren 550 y 850 unidades de tiempo utilizando una velocidad de secado $v=1/8$ y $v=1/24$, respectivamente, lo que indica que la disminución de la velocidad de secado permite que las partículas se empaqueten en estructuras más compactas.

De nueva cuenta, independientemente de la velocidad de evaporación, el sistema monodisperso alcanza una mejor estructura que el sistema polidisperso. Además, la diferencia que existe entre ambas películas es mayor al emplear una velocidad de secado baja, es decir, al emplear una velocidad de secado rápida, la polidispersidad tiene menor efecto en las propiedades de las películas.

Como se mencionó, el paso de sustancias agresivas (iones, oxígeno, agua, etc.) a través de una película tiene gran impacto en las propiedades del recubrimiento. Usando la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, se determinó que existe una relación entre el tamaño de los iones hidratados y la movilidad de éstos en las películas orgánicas, a mayor diámetro de los iones hidratados, menor es la difusión de éstos dentro de la película⁴¹.

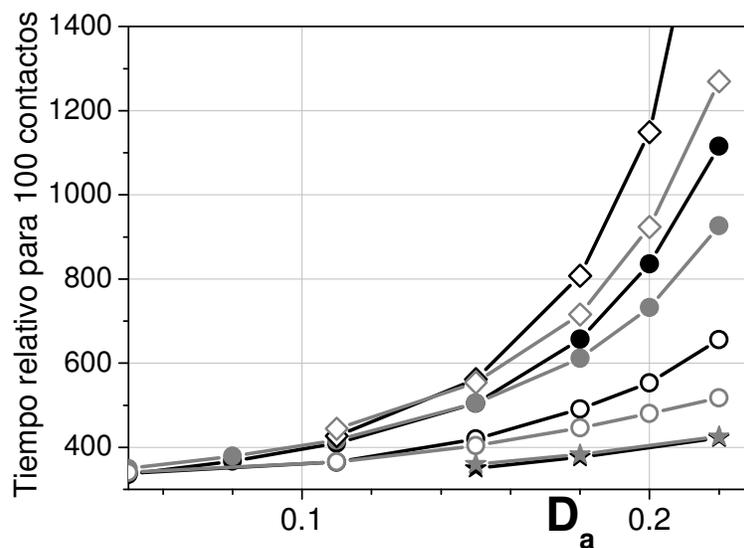


Fig. 4.23. Tiempo necesario para que 100 partículas “atacantes” lleguen al sustrato, en función de su diámetro, D_a . Las líneas (y símbolos) negros y grises corresponden a P_0 y P_2 , respectivamente. Las películas se obtuvieron a $v=1/60$ (rombos), $v=1/24$ (círculos llenos), $v=1/8$ (círculos vacíos) y $v=1/4$ (estrellas).

En la Fig. 4.23 se muestra la relación que existe entre el tamaño de las partículas que se difunden a través de las películas y las condiciones a las cuales se obtuvieron las mismas. En este caso se observa que si la especie que se difunde tiene un tamaño pequeño, la película no puede funcionar como una barrera entre el medio que la rodea y el sustrato. Sin embargo al aumentar el tamaño de dichas especies, la película evita que éstas lleguen al sustrato fácilmente, sobre todo cuando la velocidad de secado disminuye. En la misma figura, también se observa que hay una diferencia en esta propiedad entre los sistemas monodispersos y polidispersos, siendo los primeros los que evitan de mejor manera que las especies pequeñas lleguen al sustrato. También se observa que al disminuir la velocidad de secado, la diferencia entre los sistemas P_0 y P_2 se hace más grande, lo que indica que la polidispersidad disminuye su influencia al emplear una velocidad de secado alta.

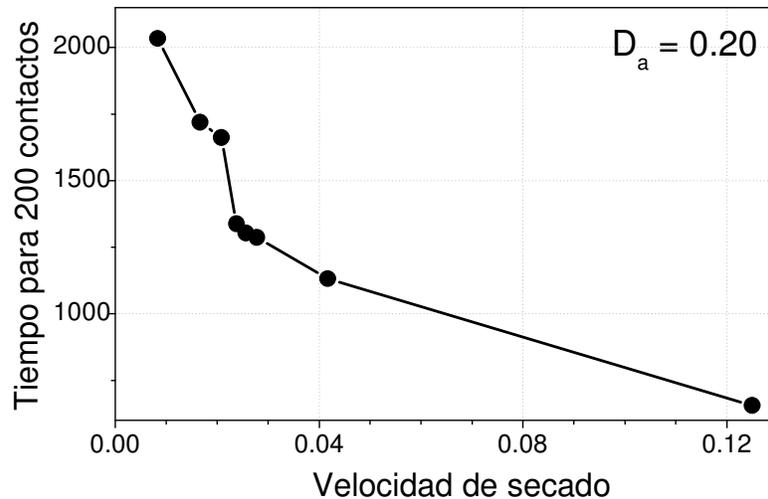


Fig. 4.24. Tiempo necesario que 200 partículas lleguen al sustrato como función de la velocidad de secado, para el sistema monodisperso.

En la Fig. 4.24 se muestra cómo al aumentar la velocidad de evaporación la permeabilidad de las películas aumenta, ya que se requiere menos tiempo para que un número dado de partículas lleguen al sustrato. Esto también es indicativo de la porosidad de las películas como función de la velocidad de secado. Al comparar esta figura con la 4.21, se observa que hay una correspondencia entre la rugosidad de la superficie y la permeabilidad de la película. Conforme la rugosidad aumenta, la permeabilidad de la película también lo hace, y a la velocidad de secado donde se muestra un cambio abrupto de la rugosidad, también hay un cambio marcado en la permeabilidad de la película. Mediante una simulación de Monte Carlo del crecimiento de películas delgadas se determinó que las propiedades superficiales de las películas están relacionadas con la presencia de huecos dentro de las mismas⁴², es decir, una superficie rugosa es resultado de huecos dentro de la película que disminuyen las propiedades barrera. De igual forma, una superficie irregular sugiere la presencia de canales que pueden favorecer la penetración de vapor de agua en la película⁴³. Por otra parte, el análisis de películas de látex mediante elipsometría sugiere una correlación entre la cantidad de huecos dentro de la película y las características superficiales⁴⁴. En este caso, se corrobora la existencia de una relación entre las propiedades superficiales de las películas y su desempeño como aislantes. Esta relación es significativa ya que la rugosidad de un recubrimiento se relaciona con las características estéticas del mismo,

sobre todo con el brillo, sin embargo, es necesario tener en mente que medir el brillo puede indicar que un recubrimiento tiene bajas propiedades barrera.

En la siguiente figura se muestra la fracción de empaquetamiento en dos dimensiones de la capa directamente sobre el sustrato. En lo que respecta al sistema con menor polidispersidad, P_1 , no se muestra un cambio muy marcado en el comportamiento de las curvas, salvo en las partículas más grandes, cuya fracción aumenta al incrementar la velocidad de secado. En los sistemas con mayor polidispersidad, se observa que al disminuir la velocidad de secado, las partículas de menor tamaño cubren una mayor superficie y no hay un cambio sustancial en el comportamiento de las partículas más grandes. Esta observación es consistente con lo observado en los perfiles de densidad de la Fig. 4.18 y se puede explicar con base en la movilidad de las partículas de menor tamaño, que pueden pasar por lo huecos que se forman entre las partículas más grandes que están sobre el sustrato. También se observa una variación en el comportamiento de las partículas de tamaño intermedio. En general, conforme disminuye la velocidad de secado la fracción cubierta por las partículas aumenta.

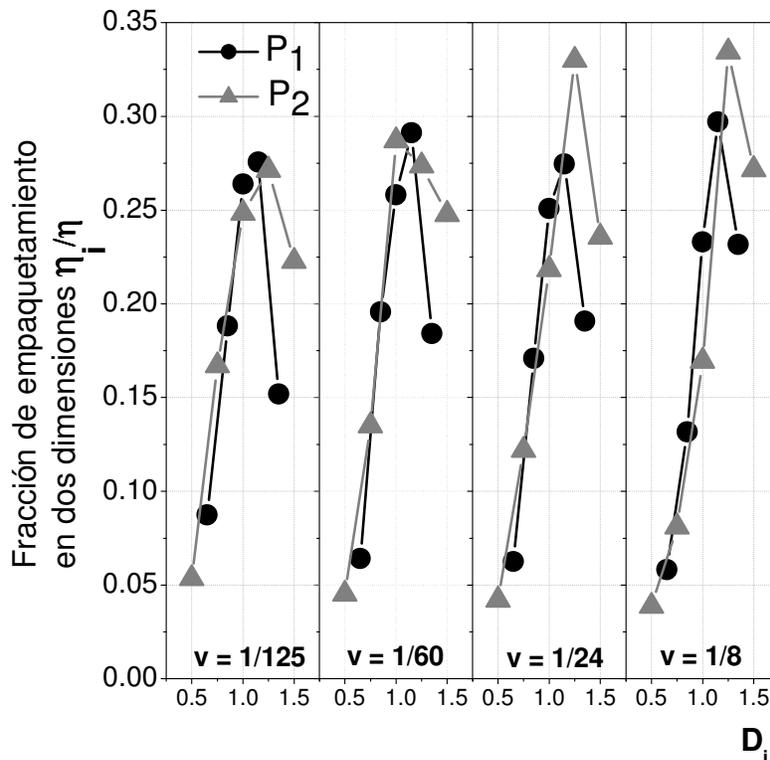


Fig. 4.25. Fracción de empaquetamiento en 2 dimensiones en función del diámetro de partícula para los diferentes sistemas simulados, variando la velocidad de evaporación.

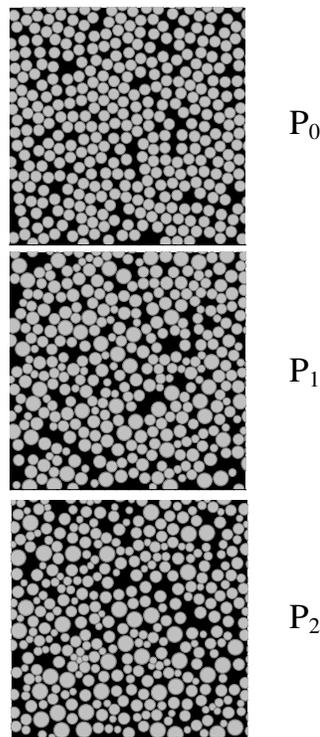


Fig. 4.26. Fotografías instantáneas obtenidas a $v=1/60$ para los sistemas P_0 , P_1 y P_2 , de arriba hacia abajo.

Finalmente, en lo que respecta a los sistemas polidispersos, se muestran fotografías instantáneas del arreglo que alcanzan las partículas directamente sobre el sustrato en la Fig. 4.25. En el caso del sistema monodisperso se observa la formación de estructuras ordenadas, de manera similar a los resultados mostrados anteriormente. No obstante, en los sistemas polidispersos no se distinguen regiones ordenadas, ya que la diferencia en tamaño no permite el ordenamiento adecuado de las partículas⁴⁵. Sin embargo, en la misma figura claramente se observa que con una baja polidispersidad, P_1 , aún es posible distinguir regiones estructuradas, lo cual se pierde al incrementar la diferencia en tamaño de los componentes⁴⁶. Si la polidispersidad continua aumentando, lo que se obtiene es una estructura similar a la de un líquido donde no hay un orden de largo alcance. De hecho, al incrementar la polidispersidad y la densidad del sistema, se ha observado una transición sólido-fluido⁴⁷.

Una alternativa que se ha planteado para generar recubrimientos de alto desempeño a partir de dispersiones coloidales es el empleo de mezclas bimodales, es decir, utilizar

dos dispersiones monodispersas con tamaños diferentes⁴⁸. En este caso, además de aumentar el contenido de sólidos de la emulsión y disminuir su viscosidad se podrían obtener películas con una mejor estructura, donde los intersticios entre las partículas de mayor tamaño podrían ser ocupados por las partículas pequeñas. Este tipo de sistemas podrían ser analizados con el modelo desarrollado.

4.2. Variación de la carga superficial de los coloides. Aplicación del potencial de esferas suaves.

En este apartado se muestran los resultados obtenidos al emplear el potencial de esferas suaves, Ec. 1.9. Este potencial se utiliza para modelar el cambio de interacción entre las partículas coloidales debido a la modificación de carga superficial de las mismas⁴⁹. La presencia de grupos polares en la superficie de las partículas incrementa la estabilidad coloidal y modifica la forma en que éstas interactúan, aunque también, se ha observado que retarda el proceso de interdifusión de las cadenas poliméricas⁵¹ y aumenta la rigidez de las películas⁵².

Los resultados obtenidos mediante la simulación se comparan con resultados experimentales, los cuales se obtuvieron mediante la síntesis de copolímeros en emulsión con diferente cantidad de ácido acrílico (AA). La cantidad de ácido acrílico en el copolímero es 2, 4 y 6% en peso con respecto al monómero (Tabla 3.2). Estas dispersiones se emplearon para obtener películas de 160 μm de espesor con una desviación del 15%. Para obtener las películas libres se empleó vidrio como sustrato y para las pruebas electroquímicas se utilizó metal. Las películas libres se emplearon para determinar la permeabilidad de las películas en función de la cantidad de AA y la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica se utilizó para determinar la capacitancia de las películas, que está relacionada con la absorción de agua.

Para esta serie de cálculos, los parámetros empleados en la simulación son $N=4000$ partículas, colocadas en una caja de $L_x=L_y=25$ y $L_z=15$. En este caso, la velocidad de secado se mantuvo constante $v=1/16$, al igual que el parámetro de suavidad del potencial de la interfase líquido-vapor, $n=8$. El desplazamiento máximo de las partículas y el desplazamiento de la interfase líquido-vapor fue de $l_p=0.05$ y $l_i=0.01$, respectivamente. Este estudio se enfoca principalmente a investigar la influencia que

tiene la adición de carga superficial a las partículas coloidales en las propiedades de las películas.

Una diferencia relevante con respecto a las simulaciones anteriores, es que en esta serie de cálculos las partículas que se localizan cerca de la interfase líquido-vapor dejan de moverse cuando $\beta U_r(z_r) \geq 100$, el cual es diez veces menor que en los cálculos anteriores. Esta consideración se hizo debido a que al tratarse de esferas suaves, cuando el sistema alcanza altas densidades y el espesor de la película es pequeño, se podría llegar a la situación donde las partículas se pueden penetrar casi en 50% de diámetro, lo que físicamente no es factible. Por lo tanto, $\beta U_r(z_r)$ es un parámetro que se puede ajustar para modelar los cambios de la tensión superficial de la interfase líquido-vapor debido a la adición de surfactantes, agentes de humectación, etc.

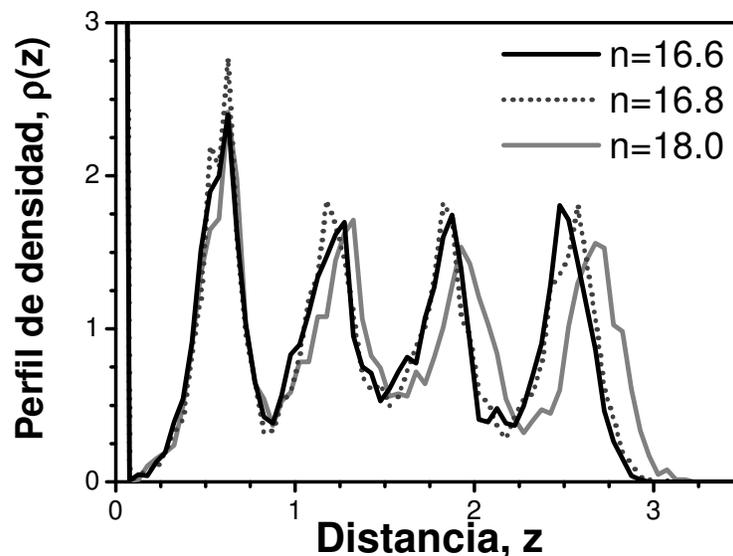


Fig. 4.27. Perfiles de densidad de las películas obtenidas al variar el parámetro de suavidad n .

Para determinar qué tanto afecta el parámetro de suavidad n en la estructura de las películas, se muestran los perfiles de densidad de las películas obtenidas mediante la variación dicho parámetro, Fig. 4.27. Al emplear $n=16.6$ se considera que la repulsión entre los coloides es débil, por lo que este caso representa al coloide con 2% p de AA y $n=18.0$ modela el coloide con mayor cantidad de AA empleado en la síntesis, 6% p. La elección de los valores de n se hizo de tal manera que reprodujeran resultados

experimentales de permeabilidad que se muestran a continuación. Cabe mencionar que los valores de n empleados en la simulación son similares al valor utilizado para reproducir la función de distribución radial determinada experimentalmente para partículas suaves, Fig. 2.3.

En los perfiles de densidad se observa que la estructura de las capas próximas al sustrato no se ve seriamente afectada por la variación de la suavidad del coloide, sin embargo, las capas próximas a la superficie si se ven modificadas por dicho parámetro. También se observa una variación importante cuando $n=18$, la película es más ancha y los dos últimos picos tienen menor altura. Al igual que en los sistemas de esferas duras, la distancia de 0.6-0.7 en unidades del diámetro de partícula sugiere que éstas forman una red hexagonal perpendicular al sustrato.

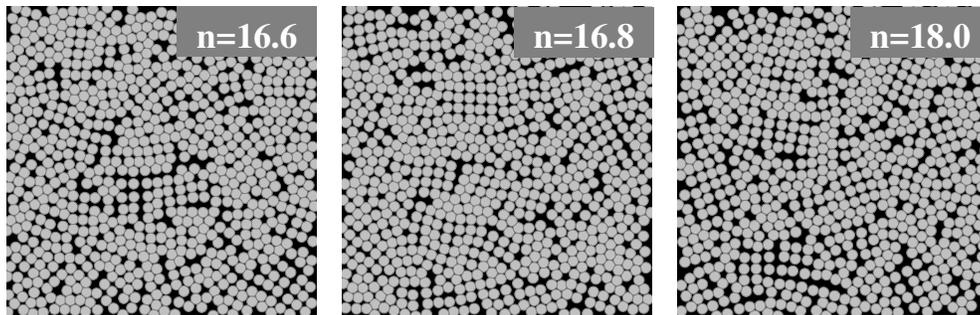


Fig. 4.28. Fotografías instantáneas de la capa sobre el sustrato al final de la evaporación para diferentes valores de n con $v=1/16$.

En la figura 4.28 no se observa un cambio notable para los diferentes sistemas caracterizados en lo que respecta a la estructura de la capa directamente sobre el sustrato. En todos los casos se presenta la formación de estructuras semicristalinas con la presencia de redes cúbicas y hexagonales. Cabe mencionar que el potencial empleado en estas simulaciones y el potencial de esferas duras utilizado anteriormente sólo toman en cuenta la repulsión de entre los coloides y se desprecia la contribución atractiva, por lo que las fuerzas repulsivas de corto alcance son determinantes en la formación de estas regiones semicristalinas. Sin embargo, la modificación de la carga superficial de las partículas tiene mucha influencia en otras propiedades de las películas, como se muestra a continuación.

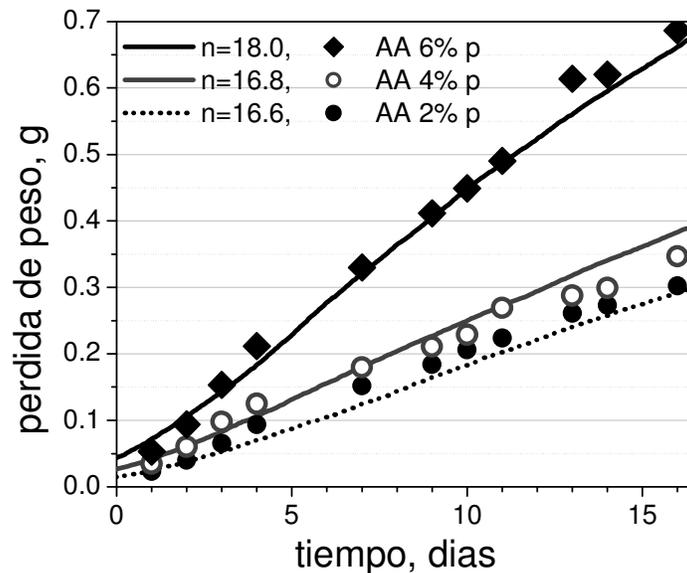


Fig. 4.29. Comparación de la permeabilidad de las películas experimentales (símbolos) y de simulación (líneas). Los datos del experimento son el promedio de tres mediciones independientes donde la desviación estándar es del orden del tamaño del símbolo.

En los capítulos anteriores se mencionó la importancia que tiene el conocer la capacidad que tiene una película para permitir el paso de sustancias, es decir, la permeabilidad de la película. Por tal motivo, es necesario determinar cómo afectan algunos parámetros a esta propiedad. En la figura 4.29 se muestran los datos experimentales de la permeabilidad al vapor de agua en función de la cantidad de ácido acrílico obtenidos mediante el ensayo de la copa húmeda, descrito en el Capítulo 3. Se observa que la menor pérdida de peso y por tanto mayor resistencia al paso del vapor de agua se obtiene con la película formada a partir del copolímero con 2% p de AA. Conforme aumenta la cantidad de AA en el copolímero, la permeabilidad de la película aumenta. La variación entre el copolímero de 2 y 4% p de AA no es muy notoria, en comparación con el copolímero de 6% de AA.

Las curvas que se muestran en la misma figura se obtuvieron a partir de la simulación del algoritmo de permeabilidad, similar a la figura 4.22; en este caso, se empleó un diámetro de las partículas atacantes de 0.10. El ajuste de los resultados de la simulación con los datos experimentales se hizo de la siguiente manera. Una vez que se obtuvo la curva de permeabilidad para el sistema con $n=18$, se consideró que 500 partículas que

llegaron al sustrato se representan 0.67 g de agua que se perdió, y que 1560 pasos de MC corresponden a 16 días, eliminado los primeros 400 pasos que se refieren al lapso de tiempo que tarda la primer partícula en llegar sustrato, ya que inicialmente las partículas se colocaron a una distancia de $z=10$.

Por lo tanto, se obtiene una relación lineal entre el agua que se perdió y el número de partículas que llegan al sustrato; también hay una relación lineal entre los pasos de MC y el tiempo del experimento real. Ambas relaciones se muestran en la Fig. 4.30. En el caso de la relación entre el tiempo en días y los pasos de MC es igual para los tres sistemas. En la gráfica que corresponde a la pérdida de peso y el número de partículas que llegan al sustrato, se muestran los puntos que corresponden al final del experimento, es decir, al día 16 para cada uno de los valores de n .

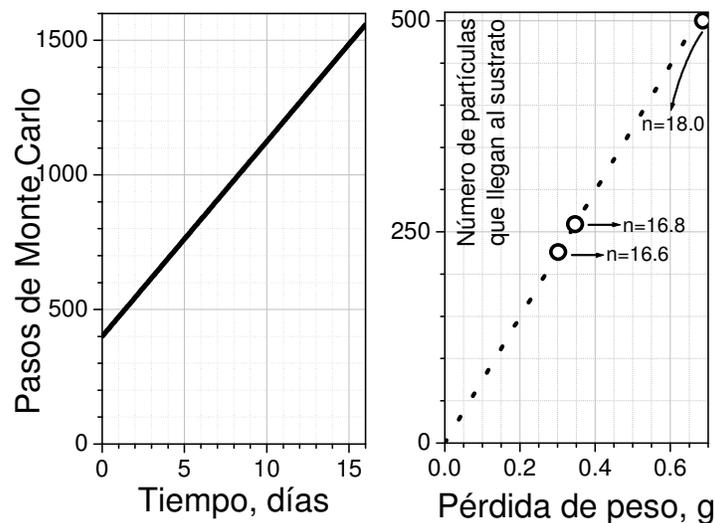


Fig. 4.30. Relación entre el número de días y los pasos de MC y relación entre la pérdida de peso y el número de partículas que llegan al sustrato; ambas curvas se utilizaron para re-escalar los datos de la simulación y ajustarlos a los datos experimentales.

Mediante esta relación, se hizo el re-escalamiento para ajustar los resultados obtenidos de la simulación. Como se puede observar, el comportamiento mostrado por el experimento se reproduce adecuadamente por los resultados de la simulación, donde la menor permeabilidad la tiene la película obtenida con las partículas con menor carga superficial o con el menor valor de n , como resultado de una estructura más compacta.

A partir de los resultados de la figura anterior, se puede establecer que conforme aumenta la cantidad de AA en el copolímero, la morfología de la película se ve afectada por la mayor repulsión que hay entre las partículas coloidales, dando películas con mayor contenido de poros por donde el vapor de agua puede pasar⁵².

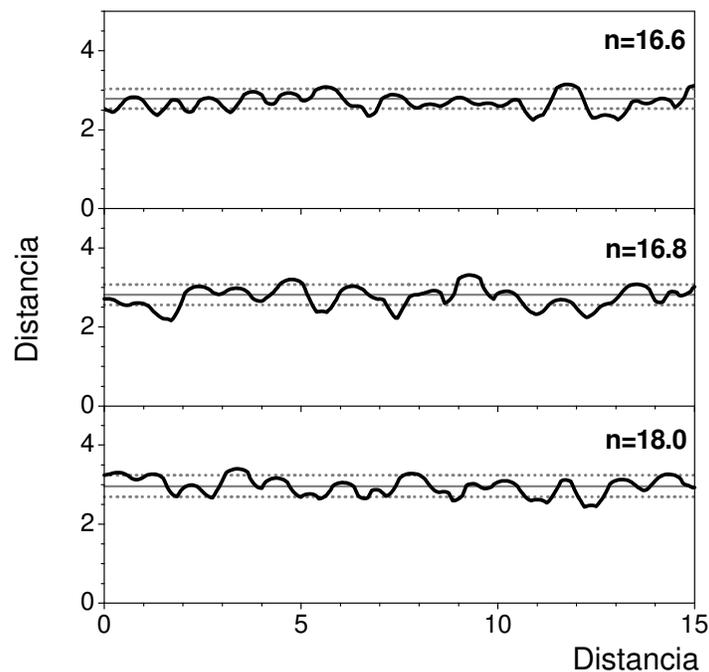


Fig. 4.31. Perfiles de la superficie de las películas obtenidas por simulación. La distancia está dada en unidades del diámetro de las partículas, $\sigma=1$.

En lo que respecta a la superficie de las películas obtenidas por la simulación, Fig. 4.31, no se muestra una diferencia muy marcada en las características superficiales. Al emplear un menor valor de n , se observa que la superficie es más uniforme y la rugosidad es menor, si se compara con los otros sistemas, esto como consecuencia de que la mayor parte de las partículas en la superficie se localizan en un mismo plano al disminuir el valor de n , como se observa en los perfiles de densidad de la Fig. 4.27.

Sin embargo la modificación de la composición del copolímero por la adición de AA no sólo altera la interacción de entre las partículas coloidales, sino que también modifica la hidrofiliidad del copolímero: entre mayor contenido de AA se incrementa la hidrofiliidad del copolímero por la presencia de un grupo altamente polar, como es el

grupo carboxilo⁵³. Experimentalmente, se ha mencionado que el parámetro que más influencia tiene en la sensibilidad de las películas al agua es la composición del copolímero⁵⁴, pero no se ha tomado en cuenta la estructura que puedan tener las películas debido a la interacción entre las partículas y las condiciones experimentales a las cuales se lleva a cabo la formación de la película. Una de las técnicas que se puede emplear para determinar la sensibilidad de las películas al agua es determinar la cantidad de agua que una película puede retener en su interior ya sea por mediciones gravimétricas, de espectroscopía IR, calorimetría diferencial de barrido, análisis mecánico-dinámico o capacitancia de las películas. Este tipo de mediciones también se pueden llevar a cabo en un estudio de simulación^{55, 56}. Esta metodología es similar al algoritmo empleado para determinar la permeabilidad de las películas, con la diferencia de que para determinar la adsorción de agua el sistema se deja equilibrar para calcular la isoterma de adsorción.

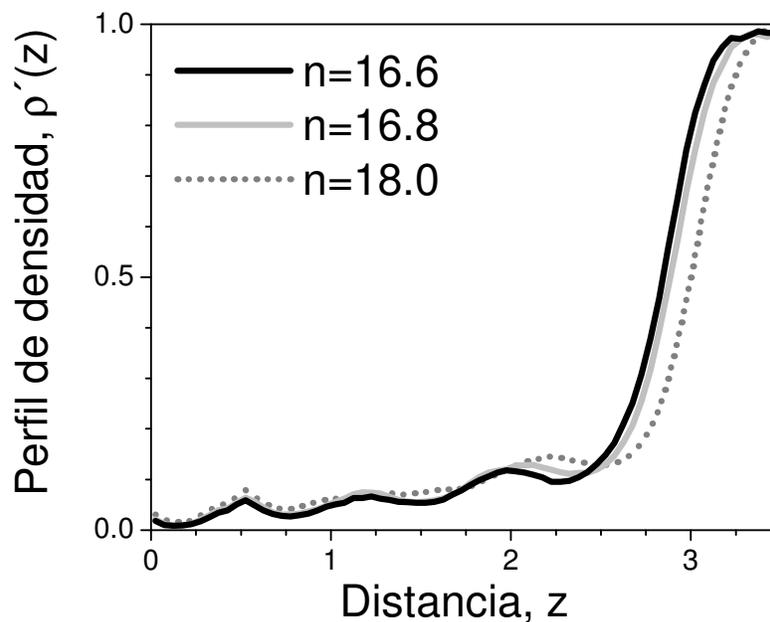


Fig. 4.32. Perfiles de densidad en el equilibrio de las partículas que se encuentran en la película en el equilibrio.

En la figura anterior se muestra el perfil de densidad en el equilibrio de partículas que se colocan a un lado de la película y se les permite difundirse a través de ésta. Se muestra que en las capas internas de la película no hay diferencia marcada en la cantidad de partículas, sino que la diferencia se da en las capas externas, como se muestra en los

perfiles de densidad de las películas. Cabe resaltar que el algoritmo plantea que la penetración de agua en las películas se da a través de los poros o canales que existen en la película, que se ha identificado como el principal mecanismo por el cual una película retiene agua⁵⁷, y son regiones donde se concentran moléculas hidrofílicas como surfactantes u oligómeros⁵⁸.

Otra forma de determinar la cantidad de partículas que se han difundido a través de la película, es mediante el cálculo de la isoterma de absorción, Γ , que es la integral de los perfiles mostrados en la figura 4.32.

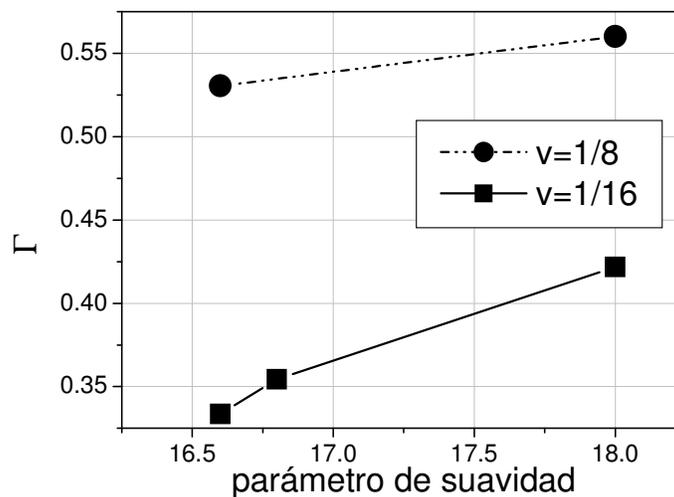


Fig. 4.33. Isotherma de adsorción normalizada con el ancho de la película para dos velocidades de secado.

En los puntos que se muestran en la Fig. 4.33 se observa que al incrementar el valor del parámetro de suavidad las películas tienen mayor capacidad de adsorción, ya que la estructura es menos compacta. Para determinar qué parámetro influye más en la absorción de agua, el aumento de la hidrofiliidad del polímero debido a la adición de AA o bien, el cambio de estructura de la película debido a las condiciones en las que se realizó el secado, en la misma gráfica se muestran los resultados al emplear una velocidad de secado más rápida. Para éste último caso se observa que al incrementar la velocidad de secado la interacción que hay entre las partículas disminuye su influencia, ya que las películas tienden a tener una estructura menos compacta, como se mencionó en los apartados anteriores. Además, al emplear una alta temperatura de secado, lo que

incrementa la velocidad de evaporación, se ha observado que las películas tienden a absorber más agua, aún en presencia de agentes de filmificación⁵⁹, como resultado de la estructura que alcanza la película.

Para corroborar este resultado arrojado por el modelo, se determinó la capacitancia de las películas mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica después de 24 horas de inmersión continua en una solución de sulfato de sodio al 0.3 % p; se eligió esta técnica para determinar la cantidad de agua que contiene la película debido a que permite la caracterización del sistema metal-recubrimiento fácilmente, sin tener que desprender la película formada y por lo tanto introducir menor error experimental. La capacitancia de un recubrimiento se calcula mediante la siguiente ecuación^{60, 61}:

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{d}$$

donde ϵ es la constante dieléctrica del recubrimiento, ϵ_0 es la constante dieléctrica del vacío, S es el área en la que se realizó la medida y d es el espesor de la película. El valor de la constante dieléctrica para los polímeros se encuentra entre un valor⁶² de 3 a 5, mientras que para el agua dicho valor es cercano a 80 a 25 °C. Asumiendo que el espesor de la película es constante durante el tiempo en el que se llevó a cabo el experimento, el incremento de la capacitancia se puede atribuir a la presencia de agua dentro de la película, lo que quiere decir que la capacitancia es directamente proporcional a la absorción de agua por la película.

En la Fig. 4.33 se observa que efectivamente, al incrementar la cantidad de AA en el copolímero la capacitancia de la película aumenta, ya que éstas tienden a absorber una mayor cantidad de agua, debido a que la mayor repulsión entre las partículas genera películas con una estructura menos compacta, como se observa en los perfiles de densidad de la Fig. 4.26. La película con menor cantidad de ácido acrílico tiene una capacitancia del orden de 10^{-8} - 10^{-9} F/cm², que es un valor común en recubrimientos, sin embargo, la película con mayor contenido de ácido acrílico tiene valores de capacitancia del orden de 10^{-4} - 10^{-5} F/cm², que es un valor cercano al de la doble capa eléctrica, lo que indica que las películas con mayor cantidad de carga superficial dejan pasar electrolito al sustrato y no tienen un carácter aislante.

Sin embargo, al incrementar la velocidad de secado, lo que se muestra es que la absorción de agua es independiente de la cantidad de ácido acrílico que se utilice en la síntesis. Al modificar la velocidad de secado, hay un aumento de cinco órdenes de magnitud en la capacitancia de las películas obtenidas con las partículas que contienen 2% p AA, es decir, que las propiedades de una película dependen en gran medida de las condiciones a las cuales se lleve a cabo el proceso de evaporación.

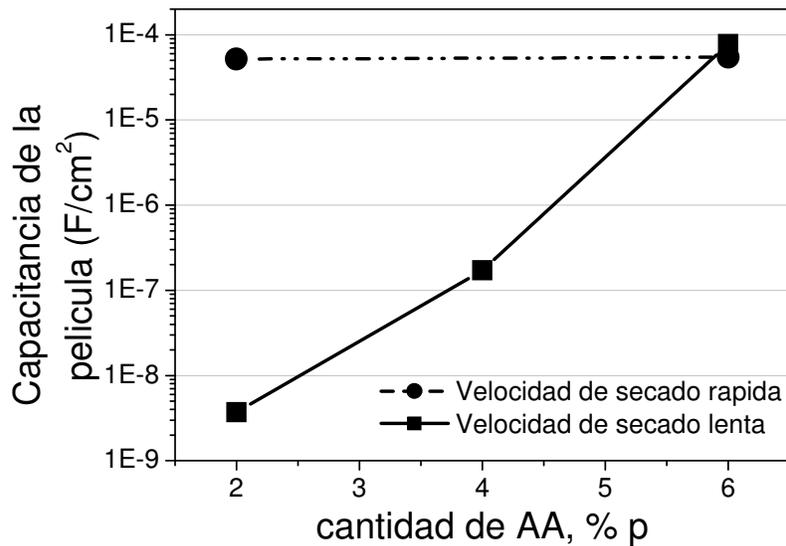


Fig. 4.34. Capacitancia de los recubrimientos en función del AA para dos velocidades de secado. Los puntos son el promedio de tres mediciones con una variación del orden del tamaño del símbolo. Las líneas son una guía visual.

Capítulo 5

Conclusiones

En el presente trabajo se desarrolló un modelo para estudiar el empaquetamiento de partículas coloidales al evaporarse el medio continuo, es decir, durante la etapa I del proceso de formación de película. El modelo propuesto es adecuado para estudiar el empaquetamiento de las partículas en función de diversos parámetros como son la velocidad de evaporación, la difusión de los coloides, la polidispersidad en tamaño de las partículas, el aumento de carga superficial, etc. A diferencia de otros modelos planteados para analizar el mismo proceso, el que se ha desarrollado en la presente tesis tiene la ventaja de permitir el análisis de la morfología de las películas y correlacionarla con algunas propiedades de las mismas.

El potencial de esferas duras se empleó para estudiar el efecto que tiene la velocidad de evaporación en la morfología y las propiedades de las películas. Con el análisis de los perfiles de densidad que se obtienen conforme transcurre el secado, se observa la formación de capas de partículas en las regiones cercanas al sustrato y a la interfase líquido-vapor. Entre menor sea la velocidad de evaporación, la cantidad de partículas en la interfase líquido-vapor disminuye, ya que el sistema tiene mayor oportunidad de aproximarse al equilibrio. También, se observa que al emplear una velocidad de evaporación lenta, la capa directamente sobre el sustrato contiene estructuras semicristalinas, donde se observa la presencia de redes cúbicas y hexagonales. El alcance de estas estructuras semicristalinas incrementa al disminuir la velocidad de secado.

Asimismo, al analizar la influencia tanto de la velocidad de secado como de la difusión de las partículas en la estructura de las películas, se observa que una velocidad de evaporación alta provoca que las partículas no tengan oportunidad de formar estructuras ordenadas, independientemente de la difusión que tengan las partículas. Conforme disminuye la velocidad de evaporación, la estructura que alcanzan las películas se ve menos afectada por la movilidad de las partículas.

La velocidad de secado no sólo modifica la estructura interna de las películas, sino que además, tiene influencia en las propiedades superficiales, lo cual se corroboró en el presente trabajo con imágenes experimentales de Microscopía de Fuerza Atómica de la superficie de películas de poli(metacrilato de metilo) y con imágenes de la superficie de las películas obtenidas por simulación. En la superficie de las películas se observó la presencia de estructuras cúbicas y hexagonales, las cuales van desapareciendo al aumentar la velocidad de secado. También se demostró que la rugosidad de la superficie de la película crece con el incremento de la velocidad de secado.

El análisis de los resultados obtenidos al estudiar sistemas polidispersos permite concluir que la diferencia en tamaño de las partículas inhibe la formación de películas con estructuras compactas y ordenadas. Más aún, con una mayor polidispersidad, la película es más ancha y menos estructurada. Además, en los sistemas polidispersos se observa una segregación de las partículas según su tamaño, donde las partículas más grandes quedan preferentemente en la superficie, lo cual provoca que las películas obtenidas a partir de sistemas polidispersos tengan mayor rugosidad superficial que los sistemas monodispersos. De igual forma, se encontró que existe una correlación entre las características superficiales de las películas y la capacidad que tienen éstas para actuar como aislantes, es decir, una película tendrá mayor contenido de huecos y será más permeable si la rugosidad es alta.

Para modelar el cambio en la interacción entre partículas coloidales con diferente carga superficial se empleó el potencial de esferas suaves. En estos resultados se pudo observar que con el incremento de la carga superficial de los coloides (y por consiguiente la fuerza con que se repelen) las películas que se obtienen son más anchas y adquieren una estructura menos compacta, lo cual da como resultado que aumente su capacidad para permitir el paso de vapor de agua. Este comportamiento se observó tanto en los resultados de la simulación como en los resultados experimentales. Además, se demuestra que no solo la incorporación de un monómero polar al coloide incrementa la capacidad de las películas para retener agua, sino que también, la estructura que adquiera la película como resultado del empaquetamiento de las partículas juega un papel muy relevante en esta propiedad.

Finalmente, ya que el modelo desarrollado tiene la capacidad de describir adecuadamente algunos fenómenos que se observan durante el proceso de formación de película a partir de dispersiones coloidales, éste es adecuado para determinar las condiciones experimentales y las características que debe tener una dispersión coloidal para obtener películas con propiedades deseadas. Asimismo el modelo puede ser utilizado para analizar la influencia de otros parámetros que puedan afectar las propiedades de las películas.

Artículos publicados a partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo:

Yuri Reyes, Yurko Duda. Modeling of drying in films of colloidal particles. *Langmuir* **2005**, 21, 7057-7060.

Yuri Reyes, Flavio Vázquez, Yurko Duda. The simplest model of the latex film formation through evaporation deposition: Monte Carlo study. *Adv. in Tech. of Mat. and Mat. Proc. J. (ATM)* **2005**, 7, 127-130.

Noemi Soto, Marta Sanmiguel, Yuri Reyes, Marco A. Domínguez, Yurko Duda, Flavio Vázquez. On the adhesive properties of vinyl-acrylic latex particles functionalized with acrylic acid. *Int. J. of Polym. Mat.* **2006**, 55, 187-201.

Roberto López-Redón, Yuri Reyes, Pedro Orea. Thermodynamic properties of short-range square well fluid. *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 084508.

Yuri Reyes, José Campos-Terán, Flavio Vázquez, Yurko Duda. Properties of films obtained from aqueous polymer dispersions: study of drying rate and particle polydispersity effects. *Modeling Simul. Mater. Sic. Eng.* **2007**, 15, 355-368.



Bibliografía

Capítulo 1

- ¹ C.K. Shoff. *Prog. Org. Coat.* **2005**, 52, 21-27.
- ² Z.W. Wicks Jr, F.N. Jones, S.P. Pappas. *Organic coatings, science and technology*. Ed. Wiley-Interscience. 2a ed. EU, 1999. Cap. 1.
- ³ 2006 Top Companies. *Coating World*, Enero 2007.
- ⁴ N.R. Roobol. *Industrial painting, principles and practices*. Ed. Hanser Gardner Publications. EU, 1997. Cap. 1.
- ⁵ H.A. Mohamed, B.M. Badran, H.A. Aglan. *J. App. Polym. Sci.* **2001**, 80, 286-296.
- ⁶ F. Masson, C. Decker, T. Jaworek, R. Schwalm. *Prog. Org. Coat.* **2000**, 39, 115-126.
- ⁷ C. Decker, F. Masson, R. Schwalm. *Macromol. Mater. Eng.* **2003**, 288, 17-28.
- ⁸ G.R. Pilcher. *Macromol. Symp.* **2002**, 187, 1-15.
- ⁹ C.G. Munger. *Corrosion prevention by protective coatings*. Ed. NACE. EUA, 1984. Cap. 3.
- ¹⁰ W.R. Vieth. *Diffusion in and through polymers, principles and applications*. Ed. Hanser Publishers. Alemania, 1991. Cap. 8.
- ¹¹ N.G. McCrum, C.P. Buckley, C.B. Bucknall. *Principles of polymer engineering*. Ed. Oxford University Press. NY, 1989. Cap. 5.
- ¹² J.D. Croasen, J.M. Sykes, G.A.D. Briggs, J.P. Lomas. "Studies of adhesion and disbonding of coatings by scanning acoustic microscopy" en *Organic coatings for corrosion control*. G.P. Bierwagen (ed). Ed. ACS. Washington, 1998.
- ¹³ E. Onofre-Bustamante, M.A. Domínguez-Crespo, J. Genescá-Llongueras, F.J. Rodríguez Gómez. *Surf. Coat. Tech.* **2007**, 201, 4666-4676.
- ¹⁴ A.S. Wingrove, R.L. Caret. *Química orgánica*. Ed. Harla. México, 1984. Cap. 23.
- ¹⁵ A. Villanueva, Y. Reyes, J. Arenas, M. Corea, M. Morales, F. Vázquez. *Rev. Mex. Fis.* **2004**, 50, 63-65.
- ¹⁶ J. Tang, E.S. Daniels, V.L. Dimonie, M.S. Vratsanos, A. Klein, M.S. El.Aasser. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86, 2788-2801.
- ¹⁷ B.V. Gregorovich, K. Adamsons, L. Lin. *Prog. Org. Coat.* **2001**, 43, 175-187.
- ¹⁸ N. Tahmassebi, S. Moradian. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, 83, 405-410.

- ¹⁹ J. van den Bulcke, J. van Acker, H. Saveyn, M. Stevens. *Prog. Org. Coat.* **2007**, 58, 1-12.
- ²⁰ Y. Holl. “Mécanismes de formation de films mices polymères à partir de latex” en *Les latex synthétiques*. J.C. Daniel, C. Pichot (eds). Ed. Tec & Doc. Francia, 2004.
- ²¹ J.L. Keddie. *Mat. Sci. Eng.* **1997**, 21, 101-170.
- ²² L.H. Sperling. *Introduction to physical polymer science*. Ed. John Wiley & Sons. EUA, 1992. Cap. 8.
- ²³ D. Juhué, J. Lang *Macromolecules* **1994**, 27, 695-701.
- ²⁴ Y. Duda, F. Vázquez. *Langmuir* **2005**, 21, 1096-1102.
- ²⁵ M. Sanmiguel, N. Soto, Y. Reyes, F. Vázquez. *Int. J. Polym. Mat.* **2006**, 55, 595-604.
- ²⁶ Y. Holl, J.L. Keddie, P.J. McDonald, M.A. Winnik. “Drying modes of polymer colloids” en *Film formation in coatings: mechanisms, properties and morphology*. T. Provder, M.W. Urban (eds). Ed. ACS. EU, 2001.
- ²⁷ S. Kiil. *Prog. Org. Coat.* **2006**, 57, 236-250.
- ²⁸ M.S. Tirumkudulu, W.B. Russel. *Langmuir* **2005**, 21, 4938-4948.
- ²⁹ T. Narita, P. Hébraud, F. Lequeus. *Eur. Phys. J. E* **2005**, 17, 69-76.
- ³⁰ W.P. Lee, V.R. Gundabala, B.S. Akpa, M.L. Johns, C. Jeynes, A.F. Routh. *Langmuir* **2006**, 22, 5314-5320.
- ³¹ Ibidem Y. Holl *et al.*
- ³² S.G. Croll. *J. Coat. Tech.* **1986**, 58, 41-49.
- ³³ R.F. Deegan, O. Bakajin, T.F. Dupont, G. Huber, S.R. Negel, T. Witten. *Nature* **1997**, 389, 827-829.
- ³⁴ Y. Ma, H.T. Davis, L.E. Scriven. *Prog. Org. Coat.* **2005**, 52, 46-62.
- ³⁵ J.P. Gorce, D. Bovey, P.J. McDonald, P. Palasz, J.L. Keddie. *Eur. Phys. J. E* **2002**, 8, 421-429.
- ³⁶ A.F. Routh, W.B. Zimmerman. *Chem. Eng. Sci.* **2004**, 59, 2961-2968.
- ³⁷ D. Juhué, J. Lang. *Langmuir* **1993**, 9, 792796.
- ³⁸ H. Matsuoka, T. Harada, H. Yamaoka. *Langmuir* **1994**, 10, 4423-4425.
- ³⁹ M.A. Winnik. “The film formation and properties of latex films” en *Emulsion polymerization and emulsion polymers*. P.A. Lovell, M.S. El-Aasser (eds). Ed. John Wiley and Sons. EU, 1997.
- ⁴⁰ Ibidem J.L. Keddie.
- ⁴¹ S. Rakers, L.F. Chi, H. Fuchs. *Langmuir* **1997**, 13, 7121-7124.
- ⁴² V.R. Gundabala, W.B. Zimmerman, A.F. Routh. *Langmuir* **2004**, 20, 8721-8727.

- ⁴³ A. Tzitzinou, P.M. Jennesson, A.S. Clough, J.L. Keddie, J.R. Lu, P. Zhdan, K.E. Treacher, R. Satguru. *Prog. Org. Coat.* **1999**, 35, 89-99.
- ⁴⁴ A.F. Routh, W. B. Russel. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 4302-4308.
- ⁴⁵ Y. Wang, A. Kats, D. Juhué, M.A. Winnik, R. R. Shivers, C.J. Dinsdale. *Langmuir* **1992**, 8, 1435-1442.
- ⁴⁶ J.L. Keddie, P. Meredith, R.A.L. Jones, A.M. Donald. *Macromolecules* **1995**, 28, 2673-2682
- ⁴⁷ S. Kirsch, A. Pfau, J. Stubbs, D. Sundberg. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2001**, 183, 725-737.
- ⁴⁸ H.B. Kim, M.A. Winnik. *Macromolecules* **1995**, 28, 2033-2041.
- ⁴⁹ O. Peckan, E. Arda, K. Kenseci, E. Piskin. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 79-2014-2021.
- ⁵⁰ S.D. Kim, A. Klein, L.H. Sperling. *Macromolecules* **2000**, 33, 8334-8343.
- ⁵¹ R.M. Fitch. *Polymer colloids: a comprehensive introduction*. Ed. Academic Press. EUA, 1997. Cap. 2.
- ⁵² A. Musyanovych, R. Rossmanith, C. Tontsch, K. Landfester. *Langmuir* **2007**, 23, 5367-5376.
- ⁵³ H.S. Fogler. *Elements of chemical reaction engineering*. Ed. Prentice Hall. 3a ed. EUA, 1999. Cap. 1.
- ⁵⁴ C. Plessis, G. Arzamendi, J.R. Leiza, H.A.S. Schoonbrood, D. Charmont, J.M. Asúa. *Macromolecules* **2000**, 33, 5041-5047.
- ⁵⁵ P.A. Lovell. "Batch and Semi-batch processes" en *Emulsion polymerization and emulsion polymers*. P.A. Lovell, M.S. El-Aasser (eds). Ed. John Wiley and Sons. EU, 1997.
- ⁵⁶ E. Zaccarelli, I. Saika-Voivod, S.V. Buldyrev, A.J. Moreno, P. Tartaglia, F. Sciortino. *J. Chem. Phys.* **2006**, 12, 124908 (13 p).
- ⁵⁷ A. Sood. *Appl. Polym. Sci.* **2004**, 92, 2884-2902.
- ⁵⁸ E.A. Collins. "Measurement of particle size and particle size distribution" en *Emulsion polymerization and emulsion polymers*. P.A. Lovell, M.S. El-Aasser (eds). Ed. John Wiley and Sons. EU, 1997.
- ⁵⁹ C.A. Silebi. "Experimental methods for the characterization of latex particle size and particle size distribution" en *35th Annual short course on advances in emulsion polymerization and latex technology*. Ed. EPI, Lehigh University. EUA, 2004. Cap. 14.

- ⁶⁰ M.M. Haridas, J.R. Bellare. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **1998**, 133, 165-171.
- ⁶¹ H.G. Elias. *Macromolecules*. Ed. Plenum Press. EUA, 1984.
- ⁶² S.K. Ooi, W.D. Cook, G.P. Simon, C.H. Such. *Eur. Polym. J.* **2002**, 38, 903-910.
- ⁶³ R.J. Hunter. *Introduction to modern colloid science*. Ed. Oxford University Press. Inglaterra, 1996.
- ⁶⁴ J.P. Hoogenboom, P. Vergeer, A. van Blaaderen. *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 3371-3383.
- ⁶⁵ J.R. Fried. *Polymer science and technology*. Ed. Prentice Hall. EUA, 1995. Cap. 4.
- ⁶⁶ G.W. Castellan. *Fisicoquímica*. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana. 2a. ed. EUA, 1983. Cap. 18.
- ⁶⁷ R.J. Hunter. *Foundations of colloid science*. Ed. Oxford University Press. Inglaterra, 2001. Cap. 1.
- ⁶⁸ Y. Mei, A. Witteman, G. Sharma, M. Ballauf. *Macromolecules* **2003**, 36, 3452-3456.
- ⁶⁹ H.D. Ou-Yang, M.M. Santore. "Thermodynamic and kinetic aspects of bridging flocculation" en *Polymer Interfaces and Emulsions*. K. Esumi (ed). Ed. Marcel Dekker, Inc. EU, 1999.
- ⁷⁰ E.J.W. Verwey, J.Th. G. Overbeek. *Theory of the stability of lyophobic collods*. Ed. Dover Publications, Inc. EUA, 1999. Cap. 1.
- ⁷¹ Ibidem E.J.W. Verwey et al.
- ⁷² Y. Duda. *J. Colloid Int. Sci.* **1999**, 213, 498-505.
- ⁷³ L. Belloni. *J. Phys.; Condens. Matter* **2000**, 12, R549-R587.
- ⁷⁴ F.W. Tabares, D. Bratko, J.M. Prausnitz. *Curr. Opin. Colloid Int. Sci.* **2004**, 9, 81-86.
- ⁷⁵ S.H. Behrens, D.G. Grier. *Phys. Rev. E* **2001**, 64, 050401-1-050401-4.
- ⁷⁶ J.P. Hansen, I.R. McDonald. *Theory of simple liquids*. Ed. Academic Press. EUA, 1986. Cap. 1.
- ⁷⁷ M.D. Rintoul, S. Torquato. *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 9258-9265.
- ⁷⁸ H. Koch, C. Radin, L. Sadun. *Phys. Rev. E* **2005**, 72, 016708 (3 p).
- ⁷⁹ M. Robles, M. López de Haro, A. Santos, S. Bravo Yuste. *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 1290-1291.
- ⁸⁰ R.P.A. Dullens. *Soft Matter* **2006**, 2, 805-810.
- ⁸¹ G. Bryant, S.R. Williams, L. Quian, I.K. Snook, E. Peres, F. Pincet. *Phys. Rev. E* **2002**, 66, 060501.
- ⁸² W.K. Kegel. *Langmuir* **2000**, 16, 939-941.

- ⁸³ S. Prestipino, F. Saija, P.V. Giaquinta. *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 144110 (9 p).
- ⁸⁴ A. Ramírez-Saito, M. Chávez-Páez, J. Santana-Lozano, J.L. Arauz-Lara. *Phys. Rev. E* **2003**, 67, 050403.
- ⁸⁵ A.C. Branka, D.M. Heyes. *Mol. Phys.* **2005**, 103, 2359-2373.
- ⁸⁶ M. Watzlawek, H. Löwen, C.N. Likos. *J. Phys.: Condens. Matter* **1998**, 10, 8189-8205.
- ⁸⁷ K.P. Shukla. *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 10358-10366.
- ⁸⁸ M. Dijkstra. *Phys. Rev. E* **2002**, 66, 021402.
- ⁸⁹ Y. Duda, A. Romero-Martínez, P. Orea. *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 224510 (4 p).
- ⁹⁰ J.S. Rowlinson. *Physica A* **1989**, 156, 15-34.
- ⁹¹ D. Frenkel, B. Smit. *Understanding molecular simulation, from algorithms to applications*. Ed. Academic Press. San Diego, CA. 1996. Cap. 2 y 3.
- ⁹² D.L. Pagan, J.D. Gaton. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 184515 (6 p).
- ⁹³ H.T. Davids. *Statistical mechanics of phases, interphases and thin films*. Ed. Wiley & Sons. NY, 1996. Cap. 1.
- ⁹⁴ N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller und E. Teller. *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 1087-1092
- ⁹⁵ P. Orea, J. López-Lemus, J. Alejandre. *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 114702 (6 p).
- ⁹⁶ Y. Duda, E. Vakarin, J. Alejandre. *J. Colloid Int. Sci.* **2003**, 258, 10-19.
- ⁹⁷ R.B. Pandey, A. Milchev, K. Binder. *Macromolecules* **1997**, 30, 1194-1204.
- ⁹⁸ P. Orea. *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 144704 (8 p).
- ⁹⁹ J.N. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Ed. Academic Press. 2a ed. EUA, 1992. Cap. 13.

Capítulo 2

- ¹ M. Bárcenas, Y. Duda. *Phys. Lett. A.* **2007**, 365, 454-457.
- ² S. Díez-Orrite, S. Stoll, P. Schurtenberg. *Soft Matter* **2005**, 1, 364-371.
- ³ G. Le Saux, P. Krüger, B. Domenichini, L. Imhoff, S. Bourgeois. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252, 5399-5402.
- ⁴ J. Cho, D.G. Ferry, R. LeSar, C.G. Levi. *Mater. Sci. Eng. A* **2005**, 391, 390-401.
- ⁵ P. Orea, Y. Duda, J. Alejandre. *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 5635-5639.

- ⁶ R. López-Redón, Y. Reyes, P. Orea. *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 084508 (5 p).
- ⁷ Q. Liao, L. Chen, X. Qu, X. Jin. *J. Colloid int. Sci.* **2000**, 227, 84-94.
- ⁸ J.P. Gorce, D. Bovey, P.J. McDonald, P. Palasz, D. Taylor, J.L. Keddie. *Euro. Phys. J. E.* **2002**, 8, 421-429.
- ⁹ N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller und E. Teller. *J. Chem. Phys.* **1953**, 21, 1087-1092.
- ¹⁰ P.C. Heimenz, R. Rajagopalan. *Principles of colloid and surface chemistry*. Ed. Marcel Dekker, Inc. 3a ed. EU, 1997.
- ¹¹ D. Frenkel, B. Smit. *Understanding molecular simulation, from algorithms to applications*. Ed. Academic Press. San Diego, CA. 1996. Cap. 3.
- ¹² J.L. Yarnell, M.J. Katz, R.G. Wenzel, S.H. Koenig. *Phys. Rev. A.* **1973**, 7, 2130-2144.
- ¹³ J.P. Hansen, I.R. McDonald. *Theory of simple liquids*. Ed. Academic Press. EUA, 1986. Cap. 5.
- ¹⁴ A. Ramírez-Saito, M. Chávez-Pérez, J. Santana-Solano, J.L. Arauz-Lara. *Phys. Rev. E.* **2003**, 67, 050403.
- ¹⁵ J. Baumgartl and C. Bechinger. *Europhys. Lett.* **2005**, 71, 487-493.
- ¹⁶ M.B. Simeonova, W.K. Kegel. *Faraday Discuss.* **2003**, 123, 27-35.
- ¹⁷ P. Chaudhuri, S. Karmakar, C. Dasgupta, H. R. Krishnamurthy, A. K. Sood. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 248301.
- ¹⁸ R.P.A. Dullens, E.M. Claesson, D. Derks, A. van Blaaderen, W.K. Kegel. *Langmuir* **2003**, 19, 5963.
- ¹⁹ R. P. A. Dullens, E.M. Claesson, W.K. Kegel. *Langmuir* **2004**, 20, 658.
- ²⁰ J.N. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Ed. Academic Press. 2a ed. EUA, 1992. Cap. 6.
- ²¹ Y. Men, J. Rieger, S.V. Roth, R. Gehrke, X. Kong. *Langmuir* **2006**, 22, 8285-8288.
- ²² X. Wu, T.G.M. van de Ven. *Langmuir* **1996**, 12, 3859-3865.
- ²³ P. Borget, F. Lafuma, C. Bonnet-Gonnet. *J. Colloid Int. Sci.* **2005**, 285, 136-145.
- ²⁴ Y. Zhang, S. Sundararajan. *Langmuir* **2007**, 23, 8347-8351.
- ²⁵ M. Bogana, D. Donadio, G. Benedek, L. Colombo. *Europhys. Lett.* **2001**, 54, 72-76.
- ²⁶ M.S. Byshkin, A.S. Bakau, N.P. Lazarev, A.A. Turkin. *Condensed Matter Physics* **2003**, 6, 93-104.
- ²⁷ F. Lin, D.J. Meier. *Langmuir* **1995**, 11, 2726-2733.
- ²⁸ D.B. Otts, L.A. Cueva-Parra, R.B. Pandey, M.W. Urban. *Langmuir* **2005**, 21, 4034-4032.

- ²⁹ Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K. Ohara, T. Murakami, *J. Phys. Soc. Japan* **2000**, 69, 3607.
- ³⁰ K.E. Strawhecker, S.K. Kumar. *Macromolecules* **2001**, 34, 4669-4672.
- ³¹ A. Oláh, M.A. Hempenius, S. Zou, G.J. Vancso. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252, 3714-3728.
- ³² V.N. Nguyen, F.X. Perrin, J.L. Vernet. *Corr. Sci.* **2005**, 47, 397-412.
- ³³ A.J.J. van der Zanden, E.L.J. Goossens. *Chem. Eng. Proc.* **2004**, 43, 139-743.
- ³⁴ J. Richard, C. Mignaud, K. Wong. *Polym. Int.* **1993**, 30, 431-439.
- ³⁵ B.J. Sung, A. Yethiraj. *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, 034704 (5 p).
- ³⁶ A.S.L. Castela, A.M. Simoes, M.G.S. Ferreira. *Prog. Org. Coat.* **2000**, 38, 1-7.
- ³⁷ N. Agarwal, R.J. Farris. *J. App. Polym. Sci.* **1999**, 72, 1407-1419.
- ³⁸ C. Gauthier, O. Sindo, G. Vigier, A. Guyot, H.A.S. Schoonbrood, M. Unzue, J.M. Asúa. *J. App. Polym. Sci.* **2002**, 84, 1686-1700.
- ³⁹ M. Tsige, G.S. Grest. *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, 17, S411-S4132.
- ⁴⁰ M. Tsige, G.S. Grest. *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 7513-7519.
- ⁴¹ A.S. Castela, A.M. Simoies. *Prog. Org. Coat.* **2003**, 46, 130-134.

Capítulo 3

- ¹ J. Bicerano. *Prediction of polymer properties*. Ed. Marcel Dekker, Inc. EU, 1993.
- ² P.S. Mohanty, R. Kesavamoorthy, K. Matsumoto, H. Matsouka, K.A. Venkatesan. *Langmuir* **2006**, 22, 4552-4557.
- ³ M. Zeng, L. Zhang, Y. Zhou. *Polymer* **2004**, 45, 3535-3545.
- ⁴ Y. Wang, D. Juhué, M.A. Winnik, O.M. Leung, M.C. Goh. *Langmuir* **1992**, 8, 760-762.
- ⁵ A.S.L. Castela, A.M. Simoes, M.G.S. Ferreira. *Prog. Org. Coat.* **2000**, 38, 1-7.
- ⁶ S. Rakers, L.F. Chi, H. Fuchs. *Langmuir* **1997**, 13, 7121-7124.
- ⁷ G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber. *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 930-933.
- ⁸ K.S. Birdi. *Scanning probe microscopes, applications in science and technology*. Ed. CRC Press. EUA, 2003. Cap. 2.
- ⁹ N.L. Thomas. *Prog. Org. Coat.* **1991**, 19, 101-121.
- ¹⁰ J. Mendoza Flores, R. Durán Romero, J. Genescá Llongueras. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica en corrosión en *Técnicas electroquímicas para el control*

y estudio de la corrosión. J. Genescá (Ed). Ed. Facultad de Química, UNAM. México, 2002.

- ¹¹ A.S. Castela, A.M. Simoes, *Prog. Org. Coat.* **2003**, 46, 130-134.
- ¹² Y. Reyes, F.J. Rodríguez, J.M. del Río, M. Corea, F. Vázquez. *Prog. Org. Coat.* **2005**, 52, 366-371.
- ¹³ F. Deflorian, L. Fedrizzi, S. Rossi, P.L. Bonora. *Electrochem. Acta.* **1999**, 44, 4243-4249.

Capítulo 4

- ¹ Y. Reyes, Y. Duda. *Langmuir* **2005**, 21, 7057-7060.
- ² J. Israelachvili. *Intermolecular and surface forces*. Ed. Academic Press. Londres, 1981.
- ³ F. Varnik, J. Baschnagel, K. Binder. *Phys. Rev. E* **2002**, 65, 021507 (14 p).
- ⁴ J. Schuster, F. Cichos, Ch. Von Borezyskowaki. *Eur. Phys. J. E* **2003**, 12, S75-S80.
- ⁵ A. Madsen, O. Conovalov, A. Robert, G. Grübel. *Phys. Rev. E* **2001**, 64, 061406 (6 p).
- ⁶ M. Tsiges, G.S. Grest. *Macromolecules* **2004**, 37, 4333-4335.
- ⁷ Q. Liao, L. Chen, X. Qu, X. Jin. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, 227, 84-94.
- ⁸ Y. Ma, H.T. Davis, L.E. Scriven. *Prog. Org. Coat.* **2005**, 52, 46-62.
- ⁹ S. Rakers, L.F. Chi., H. Fuchs. *Langmuir* **1997**, 13, 7121-7124.
- ¹⁰ D.J. Cumberland, R.J. Crawford. *The parking of particles*. Ed. Elsevier. Amsterdam, 1987.
- ¹¹ R.P.A. Dullens, W. Kegels. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 195702 (4 p).
- ¹² C.D. Dushkin, G.S. Lazarov, S.N. Kotsev, H. Yoshimura, K. Nagayama. *Colloid Polym. Sci.* **1999**, 277, 914-930.
- ¹³ J.P. Santos, P. Corpart, K. Wong, F. Galembeck. *Langmuir* **2004**, 20, 10576-10582.
- ¹⁴ A. Huerta, D. Henderson, A. Trokhymchuck. *Phys. Rev. E* **2006**, 74, 061106 (4 p).
- ¹⁵ K.W. Wojciechowski, A.C. Brańka, D. Frenkel. *Physica A* **1993**, 196, 519-545.
- ¹⁶ A. Galembeck, C.A. Rodrigues-Costa, M.C.V. Madeiros da Silva, F. Galembeck. *J. Colloid Int. Sci.* **2001**, 234, 393-399.
- ¹⁷ S. Zohrehvand, R. Cai, B. Reuvers, K. te Nijenhuis, A.P. de Boer. *J. Colloid Int. Sci.* **2005**, 284, 120-128.

- ¹⁸ Y. Reyes, F. Vázquez, Y. Duda. *Adv. in Tech. of Mat. and Mat. Proc. J. (ATM)* **2005**, 7, 127-130.
- ¹⁹ A.F. Routh, W.B. Zimmerman. *Chem. Eng. Sci.* **2004**, 59, 2961-2968.
- ²⁰ J.P. Gorce, D. Bovey, P.J. McDonald, P. Palasz, D. Taylor, J.L. Keddie. *Eur. Phys. J. E* **2002**, 8, 421-429.
- ²¹ S.G. Croll. *J. Coat. Tech.* **1986**, 58, 41-49.
- ²² Z.Z. Yang, L.J. Wang, Z.P. Liu, D.L. Zhao. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 80, 1835-1840.
- ²³ S. Roberge, M.A. Dubé. *Polymer* **2006**, 47, 799-807.
- ²⁴ M. Evers, H.J. Shöpe, T. Palberg, N. Dingenouts, M. Ballauff. *J. Non-cryst. Solids* **2002**, 307-310.
- ²⁵ M. Benz, W.B. Euler, O.J. Gregory. *Langmuir* **2001**, 17, 239-243.
- ²⁶ D.B. Otts, L.A. Cueva-Parra, R.B. Pandey, M.W. Urban. *Langmuir* **2005**, 21, 4034-4042.
- ²⁷ Y. Reyes, J. Campos-Terán, F. Vázquez, Y. Duda. *Modeling Simul. Mater. Sci. Eng.* **2007**, 15, 355-368.
- ²⁸ M. Fasolo, P. Sollich. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 91, 068301 (4 p).
- ²⁹ D.A. Kofke, P.G. Bolhuis. *Phys. Rev. E.* **1999**, 59, 618-622.
- ³⁰ P. Sollich. *J. Phys.: Condens. Matter* **2002**, 14, R79-R117.
- ³¹ D. Colombini, H. Hassander, O.J. Karlsson, F.H.J. Maurer. *Macromolecules* **2004**, 37, 6865-6873.
- ³² M. do Amaral, A. Roos, J.M. Asúa, C. Creton. *J. Colloid Int. Sci.* **2005**, 281, 325-338.
- ³³ Ibidem Y. Reyes *et al.* **2007**
- ³⁴ N. Dingenouts, M. Ballauff. *Langmuir* **1999**, 15, 3283-3288.
- ³⁵ S.R. Rastogi, N.J. Wagner, S.R. Lustig. *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 9249-9258.
- ³⁶ M. Antonietti, J. Hartman, M. Neese, U. Seifert. *Langmuir* **2000**, 16, 7634-7639.
- ³⁷ N.B. Wilding, P. Sollich, M. Fasolo, M. Buzzacchi. *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 014908 (12 p).
- ³⁸ Y.X. Yu, J. Wu, Y.X. Xin, G.H. G. *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 1535-1541.
- ³⁹ M. Buzzacchi, I. Pagonabarraga, N.B. Wilding. *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 11362-11373.
- ⁴⁰ J. Mallegól, G. Bennett, P.J. McDonald, J.L. Keddie, O. Dupont. *J. Adhesion* **2006**, 82, 217-238.
- ⁴¹ F. Deflorian, S. Rossi. *Electrochemical Acta* **2006**, 51, 1736.

- ⁴² Y. Kaneko, Y. Hiwatari, K. Ohara, T. Murakami. *J. Phys. Soc. Japan* **2000**, 69, 3607-3613.
- ⁴³ E. Aramendia, M.J. Barandiaran, J. Grade, T. Blese, J.M. Asúa. *Langmuir* **2005**, 21, 1428-1435.
- ⁴⁴ A. Tzitzinou, J.L. Keddie, J.M. Geurts, A.C.I.A. Peters, R. Satguru. *Macromolecules* **2000**, 33, 2695-2708.
- ⁴⁵ R.P.A. Dullens, W.K. Kegel. *Phys. Rev. E* **2005**, 71, 011405 (9 p).
- ⁴⁶ P. Chaudhuri, S. Karmakar, C. Dasgupta, H.R. Krishnamurthy, A.K. Sood. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 95, 248301 (4 p).
- ⁴⁷ M. Fasolo, P. Sollich. *Phys. Rev. E* **2004**, 70, 041410 (18 p).
- ⁴⁸ A. Tzitzinou, J.L. Keddie, J.M. Geurts, A.C.I.A. Peters, R. Satguru. *Macromolecules* **2000**, 33, 2695-2708.
- ⁴⁹ A.Y.C. Koh, S. Mange, M. Bothe, R.J. Leyner, R.G. Gilbert. *Polymer* **2006**, 47, 1159-1165.
- ⁵⁰ H.B. Kim, M.A. Winnik. *Macromolecules* **1995**, 28, 2033-2041.
- ⁵¹ N. Soto, M. Sanmiguel, Y. Reyes, M.A. Domínguez, Y. Duda, F. Vázquez. *Int. J. Polym. Mat.* **2006**, 55, 187-201.
- ⁵² I.C. Hodges, J. Hern, M.C. Wilkinson. *Studies on porosity in polymer latex films*, en Film formation in coatings, Mechanisms, properties and morphology. T. Provder, M.W. Urban (eds). Ed. American Chemical Society, EU, 2001.
- ⁵³ L.N. Butler, C.M. Fellows, R.G. Gilbert. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 92, 1813-1823.
- ⁵⁴ L.N. Bluter, C.M. Fellows, R.G. Gilbert. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 456-464.
- ⁵⁵ M. Tsige, G.S. Grest. *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 7513-7519.
- ⁵⁶ M. Tsige, G.S. Grest. *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, 17, S411-S4132.
- ⁵⁷ N. Agarwal, R.J. Farris. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, 72, 1407-1419.
- ⁵⁸ G. Gauthier, O. Sindt, G. Vivier, A. Guyot, H.A.S. Schoonbrood, M. Unze, J.M. Asúa. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 84, 1686-1700.
- ⁵⁹ S. Zohrehvand, K. te Nijenhuis. *J. Colloid Int. Sci.* **2005**, 288, 75-82.
- ⁶⁰ F. Deflorian, L. Fredizzi, S. Rossi, P.L. Bonora. *Electrochem. Acta* **1999**, 44, 4243-4249.
- ⁶¹ Y. Reyes, F. Deflorian, S. Rossi, M. Fedel. *Wear* **2007**, enviado.
- ⁶² J. Bicerano. *Prediction of polymer properties*. Ed. Marcel Dekker, Inc. EU, 1993.