



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

**NANOCOMPUESTOS HIBRIDOS VIA POLIMERIZACION EN EMULSION:
INFLUENCIA DEL TIPO DE NANOPARTICULA Y METODO DE
POLIMERIZACION**

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

PRESENTA:
MIREYA LIZBETH HERNÁNDEZ VARGAS

TUTOR PRINCIPAL
DR. BERNARDO FABIÁN CAMPILLO ILLANES IINSTITUTO DE CIENCIAS
FÍSICAS-UNAM

COMITÉ TUTOR
DR. RAFAEL HERRERA NÁJERA, FACULTAD DE QUÍMICA-UNAM
DR. ARTURO MOLINA OCAMPO, CIICAp – UAEM

CIUDAD DE MÉXICO, MARZO 2021



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. PALACIOS ALQUISIRA JOAQUÍN, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

Secretario: DR. ROSAS ABURTO ALBERTO, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

1^{er}. Vocal: DR. FLORES CEDILLO OSVALDO, INSTITUTO DE CIENCIAS FISICAS, UNAM

2^{do}. Vocal: DRA. DOMINGUEZ DÍAZ MARAOLINA, CINVESTAV, UNIDAD SALTILLO

3^{er}. Vocal: DR. CAMPILLO ILLANES BERNARDO FABIÁN, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: **EDIFICIO D-ANEXO DE LA FACULTAD DE QUÍMICA-UNAM, DEPARTAMENTO DE METALURGIA. INSTITUTO DE CIENCIAS FISICAS, CAMPUS MORELOS-UNAM.**

TUTOR DE TESIS:

NOMBRE

DR. CAMPILLO ILLANES BERNARDO FABIÁN

FIRMA

Agradecimientos

Institucionales

- Universidad Nacional Autónoma de México.
- Facultad de Química UNAM por los servicios prestados durante el posgrado.
- Instituto de Ciencias Físicas UNAM Campus Morelos por el uso de las instalaciones para el desarrollo del proyecto de doctorado.
- Laboratorio de Espectroscopia: FTIR y de Masas/De Emisión Óptica/Raman y Plasmas Atmosféricos, ubicado en el Instituto de Ciencias Físicas UNAM Campus Morelos.
- Programa de Posgrado en Ingeniería por las atenciones y el apoyo para la divulgación del trabajo de tesis en asistencias a Congresos.
- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para los estudios de posgrado clave CVU 421090.

Tutor

- Dr. Bernardo Fabián Campillo Illanes, por recibirme en su grupo de trabajo, por brindarnos la oportunidad de terminar la realización de este tema de investigación con interés y objetividad, cuando me encontraba a la deriva.

Contribuciones

- Dr. Osvaldo Flores Cedillo (ICF-UNAM) y al M. en C Mauro Cruz Morales (FQ-UNAM) por el apoyo en dudas, correcciones y propuestas para mejorar y enriquecer este trabajo de investigación.
- Dr. Horacio Martínez Valencia por su contribución al proporcionarnos un lugar dentro de su equipo de trabajo, por los análisis RAMAN y por invitaciones a los seminarios estudiantiles.
- Dr. Carlos F. Peña Malacara y al Dr. Modesto Millán Ponce (IBT-UNAM) por su contribución en el análisis de pesos moleculares mediante Cromatografía Líquida de Alta Eficacia.
- I.Q.M Iván Flores Galván por su contribución en el análisis de Nano-Indentación.
- Técnico Microscopista Iván Puente Lee (USAI-UNAM) y I.Q.M Itzel Reyes Chaparro por su contribución en el análisis de Microscopia Electrónica de Barrido.

- Dra. Karina Jiménez Durán (USAI-UNAM) por su contribución en el análisis de Microscopía Confocal y preparación de muestras con corte con micrótomo.

Comité Tutorial

- Dr. Rafael Herrera Nájera (FQ-UNAM) y Dr. Arturo Molina Ocampo (CIICAp-UAEM) por su revisión semestral y propuestas realizadas para enriquecer este trabajo.

Sinodales

Por su revisión y propuestas realizadas, agradezco a quienes conforman mi jurado examinador.

- Dr. Rosas Aburto Alberto
- Dr. Palacios Alquisira Joaquín
- Dr. Flores Cedillo Osvaldo
- Dr. Campillo Illanes Bernardo Fabián
- Dra. Maraolina Domínguez Díaz

Familia y Amigos

Por ser mi refugio, mi inspiración y hacer que todo valga la pena, por ser el motivo por el cual día a día decido seguir adelante, por ser mi mejor decisión. Los amo con todo mi corazón.

..."Pero lo más lindo que hizo Dios - dice la biblia - Fue la familia, creó al hombre y a la mujer; y les entregó todo; les entrego el mundo: "Crezcan, multiplíquense, cultiven la tierra, háganla producir, háganla crecer". Todo el amor que hizo en esa creación maravillosa se lo entregó a una familia"...

Papa Francisco.

Dedicatoria

..."Mi padre, luego de una vida de trabajo y sacrificio murió desocupado. Nada material dejó para dividir. Sin embargo, jamás me he cruzado con alguien que lo hubiera conocido sin que dijera: "Qué buen tipo era tu viejo". Guardo en mi corazón esa herencia benevolente que me ha dejado y, desde la admiración más profunda, fijo allí mi norte intentando dejar a mis hijos la misma huella. Por eso, cuando me pregunto "¿qué es ser un hombre?", no dudo. Un hombre es, antes que nada, un buen tipo"...

Gabriel Rolón

Libro Cara a Cara (La dimensión humana del analista).

A ti Dios por haberme heredado el tesoro más valioso que puede dársele a un hijo "sus padres". Por haberme permitido terminar con mis estudios y con mis metas, porque este sueño como tantos los he logrado gracias a ti.

Esta tesis realizada para obtener el grado de Doctora en Ingeniería Química va con dedicatoria especial y con todo mi corazón a mis padres Marcela Vargas de Hernández a quien atesoro día a día y agradezco a Dios por ser su hija; y a la memoria de Leodegario Hernández Miranda† por ser un buen tipo mi viejo, porque todo lo que me enseñaste me ha servido para enfrentarme a la vida y ver el vaso medio lleno, porque ambos me enseñaron que todo en la vida tiene una cuota de sacrificio, y que nada viene por arte de magia, porque he aprendido a conseguir lo que tengo con tesón y ahínco. No hay nada que valore más que el amor que me brindan. A mi hermano, Rito Daniel por sus palabras siempre de aliento, porque estuvieron ahí para mí, me protegieron, y sobre todo, me amaron. Podríamos pelear, gritar y discutir pero, a pesar de todo, es amor. Y por la inmensa alegría que me brindaron al ser tía de mi pequeña Leilany Sahide, porque ser tía es amar a alguien que no es tuyo, pero a quien tu corazón le pertenece.

También dedico este trabajo a mis abuelitos, la Sra. Elvira Hernández, la Sra. Ricarda Miranda†, al Sr. Rito Hernández† y al Sr. Daniel Vargas†, por todos los consejos y experiencias dadas, por su amor, comprensión y apoyo en los momentos más difíciles de mi vida y sobre todo por la luz que me han otorgado en cada una de las etapas de mi vida.

Es necesario incluir a quienes me acompañaron en este trayecto a la Familia Castillo Pérez, por darme la oportunidad de formar parte de su familia y aceptarme como una hija más, por siempre recibirme con los brazos abiertos y darme la bienvenida. Por los consejos y el apoyo incondicional que siempre me han brindado, por darme palabras de aliento en momentos difíciles de mi vida. Y sobre todo por la gran amistad desinteresada que me han mostrado tener. Por querer a mi familia y ser unidos.

Extiendo esta dedicatoria a mis amigos y compañeros que sin estar día a día conmigo me enseñan que una amistad no es aquella que se cultiva con los años, sino con el sincero afecto que se demuestra con el corazón, por todos los momentos compartidos y su apoyo incondicional. Porque el trabajo en equipo nos hace ser como una familia, cosechando triunfos y sobre todo por aportar nuevos conocimientos a mi vida. Por ayudarme a crecer y a encontrar mi lugar en el mundo, por darme muchos días felices y llenos de risas, por darme sus hombros para llorar y por dejarme entrar en sus vidas y compartir conmigo un poquito de cada uno de ustedes.

Por último, esta dedicatoria no podía faltar mi esposo, amigo y colega, Rubén Castillo Pérez. He tenido unos pocos amores en mi vida, algunos más intensos que otros pero sin duda nada se compara con lo que siento contigo, con este sentimiento que me inspiras. Mi amor, eres el único en mi vida, mejor dicho, eres mi vida y te amo con todas mis fuerzas. Gracias por regalarme un amor tan intenso, tan fuerte, tan eterno. No creas que paso por alto tus detalles y todo lo que haces por mí, amor. Aprecio mucho tu forma de ser y todo el cariño que me regalas. Gracias por ser como eres, por alegrarme la vida con tu amor.

*...” Me gustas cuando dices tonterías,
cuando metes la pata, cuando mientes,
cuando te vas de compras con tu madre
y llego tarde al cine por tu culpa.
Me gustas más cuando es mi cumpleaños
y me cubres de besos y de tartas,
o cuando eres feliz y se te nota,
o cuando eres genial con una frase
que lo resume todo, o cuando ríes
(tu risa es una ducha en el infierno),
o cuando me perdonas un olvido.
Pero aún me gustas más, tanto que casi
no puedo resistir lo que me gustas,
cuando, lleno de vida, te despiertas
y lo primero que haces es decirme:
«Tengo un hambre feroz esta mañana.
Voy a empezar contigo el desayuno»”...*

Luis Alberto de Cuenca

La rosa y el hacha (1993)

LISTA DE SIGLAS, SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

%NVM	Porcentaje de material no volátiles en peso
%vol	Porcentaje por volumen
AA	Ácido Acrílico
PSA	Persulfato de Amonio
ATR	Reflectancia Totalmente Atenuada
AB	Acrilato de Butilo
CMC	Concentración Crítica Micelar
DI	Agua Desionizada
E	Módulo de Young
EDS	Espectroscopia de rayos X de dispersión de energía
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
G' o E'	Módulo elástico
G'' o E''	Módulo viscoso
GMS	Gatan microscopy suite®
GPC	Cromatografía de Permeación en Gel
HMDS	bis(trimetilsilil)amina
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficacia
M_{ds}	Peso de la muestra seca
MMA	Metilmetacrilato
M_n	Promedio en número de pesos moleculares.
MPS	3-(trimetoxisilil)propilmetacrilato

MSMA	γ -trimetoxisililpropil metacrilato
M_w	Promedio en masa de pesos moleculares
M_{ws}	Peso de la muestra húmeda
NH ₄ OH	Hidróxido de amonio
PDI	Índice de polidispersidad
PLA	Ácido poli(láctico)
PMMA	Polimetilmetacrilato
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
Surfactante	Surfactol 9010-S, 30% Nonilfenol etoxilado sulfatado sal de amonio
$\tan \delta$	Amortiguamiento mecánico [$=G''/G'$]
TEM	Microscopia Electrónica de Transmisión
T_g	Temperatura de Transición Vítrea
TGA	Análisis Termogravimétrico
T_m	Temperatura de fundido
T_{max}	Temperatura de descomposición máxima
WPNC	Nanocompuestos poliméricos con madera

Resumen

Los látex híbridos compuestos por una fase orgánica e inorgánica, combinan los mejores atributos de los sólidos inorgánicos con las ventajas de procesabilidad, ligereza y manipulación de los polímeros orgánicos. Existen métodos comunes para producir nanocompuestos poliméricos, los cuales son: composición por fusión, polimerización in situ y mezclado en solución. La polimerización en emulsión es un proceso químico único, ampliamente utilizado para producir resinas a base de agua con diversas propiedades coloidales y fisicoquímicas. Este proceso de polimerización por radicales libres implica la emulsificación del monómero relativamente hidrófobo en agua mediante un emulsionante, seguido de la reacción de iniciación con un iniciador insoluble en este mismo medio de reacción. Los nanocompuestos poliacrílicos con incorporación de SiO₂, se sintetizaron mediante polimerización en emulsión por lotes, mediante semilleo in situ en un medio de reacción acuoso. El poliacrílico está formado por los monómeros acrílicos: acrilato de butilo (BA), metacrilato de metilo (MMA) y ácido acrílico (AA) a 50% de sólidos. Las nanopartículas de SiO₂ incorporadas presentan un tamaño de partícula de ~ 7 nm, con una condición de superficie no tratada y se incorporaron in situ en diversas concentraciones de hasta 3% g/g. Las polimerizaciones por lotes se llevaron a cabo durante 3.5 h, alcanzando porcentajes de conversión de aproximadamente 92% y no inferiores al 72%, al aumentar la concentración de nanoSiO₂, aumentando ligeramente el porcentaje de coágulo formados. Las películas obtenidas del secado de las emulsiones, poseen un espesor de aproximadamente 1 mm, mostrando transparencia óptica y no hay evidencia de macroagregados. El análisis de mapeo de elementos confirma la presencia de Si en todas las películas y la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) muestra evidencia de microagregados dispersos a altas concentraciones de SiO₂. Los análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y reología de corte mostraron que la temperatura de transición vítrea, T_g , disminuye significativamente en relación con el poliacrílico puro, es decir, $\Delta T_g < 0$, este efecto no se asocia con el peso molecular. El módulo elástico de corte más alto y el desplazamiento de $\tan \delta$ máxima en las películas secas del poliacrílico, denotan una modificación de la dinámica macromolecular por la presencia de las nanopartículas de SiO₂ a una concentración de 1% en peso. Este fenómeno es asociado a la interacción por puente de hidrogeno en los nanocompuestos, como lo muestra el

análisis de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), por el cambio en la intensidad máxima y la posición del grupo -C=O . Las propiedades de dureza y el módulo de tracción disminuyen aproximadamente 64% y 70% con respecto al poliacrílico puro, el análisis dinámico-mecánico (DMA) muestra un alto módulo elástico de corte y un desplazamiento de $\tan \delta$ máxima en el poliacrílico. Los resultados sugieren que existe una modificación de la dinámica molecular del polímero generada por las interacciones de las nanopartículas no tratadas superficialmente de SiO_2 con la matriz. Finalmente, las mediciones del ángulo de contacto con gota de agua muestran que el comportamiento hidrofílico se ve afectado por la adición de nanopartículas de SiO_2 en la matriz polimérica.

Abstract

Organic/inorganic composite latexes combine the best attributes of inorganic solids with the processability, lightweight and handling advantages of organic polymers. There are common methods to produce polymer nanocomposites: melt compounding, in-situ polymerization and solution mixing. Emulsion polymerization is a unique chemical process widely used to produce waterborne resins with various colloidal and physicochemical properties. This free radical polymerization process involves emulsification of the relatively hydrophobic monomer in water by an oil-in-water emulsifier, followed by the initiation reaction with a water insoluble initiator. Polyacrylic/SiO₂ nanocomposites were synthesized by in-situ seeded batch emulsion polymerization in aqueous reaction medium. The polyacrylic were copolymerized based on the acrylic monomer as butyl acrylate (BA), methyl methacrylate (MMA), and acrylic acid (AA) at 50% solids. SiO₂ nanoparticles of ~7 nm in size as supplied, with an un-treated surface condition were incorporated in-situ in several concentrations up to 3 %g/g. Batch polymerizations were carried out during 3.5 h, attaining yielded conversions as high as 92% and not lower than 72%, when nanoSiO₂ concentration was increased, and the percent of coagulum slightly increased. As-cast films about 1 mm thick show optical transparency and no evidence of macro-aggregation. The element map analysis confirmed the presence of Si throughout the films and scanning electron microscopy (SEM) show evidence of dispersed micro-aggregates at high SiO₂ concentrations. Differential scanning calorimetry (DSC) and shear rheometry showed that the glass transition temperature, T_g , significantly decreased relative to neat polyacrylic, i.e., $\Delta T_g < 0$, and this effect was not associated with molecular weight. The higher shear elastic modulus and shift of maximum of $\tan \delta$ in the polyacrylic as cast films denoting a modification of the macromolecular dynamics by the presence of the 1 wt% SiO₂ nanoparticles. This phenomenon is inherited by the H-bonding interaction in the nanocomposites, evidence by Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) analysis by the shift in peak intensity and position of $-C=O$ group. Hardness and tensile modulus decrease nearly 64% and 70% relative to the neat polyacrylic, Dynamic mechanical analysis (DMA) showed higher shear elastic modulus and shift of maximum of $\tan \delta$ in the polyacrylic. The results suggest a modified polymer dynamics driven by interactions of the un-treated nanoSiO₂ with the matrix. Finally, water contact angle measurements showed that the hydrophilic behavior is affected by the addition of SiO₂ nanoparticles in the polymer matrix.

Índice General

Capítulo 1	13
Introducción	13
Capítulo 2	23
Antecedentes	23
2.1 Una breve introducción a la Ciencia de Polímeros.	23
2.2 Definiciones fundamentales.....	23
2.2.1 Polimerización por adición	24
2.2.2 Sistemas de polimerización	25
2.2.3 Estructura molecular.	26
2.2.4 Clases de polímeros o Materiales poliméricos: Termoplásticos, Termoestables y Elastómeros.....	31
2.2.5. Aplicaciones de los polímeros.	32
2.3 Materiales híbridos orgánico-inorgánico.	34
2.3.1 Materiales poliméricos con incorporación de nanoSiO ₂	37
Capítulo 3	57
Objetivos	57
Capítulo 4	59
Métodos de Análisis	59
4.1 Gravimetría.....	59
4.1.1 Determinación de Conversión Monomérica	59
4.1.2. Determinación de Aglomerados.	60
4.2. Espectroscopia.	61
4.2.1 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).....	65
4.2.2. Movimientos vibracionales.	66
4.3 Análisis Térmico.	69
4.3.1. DSC (Differential Scanning Calorimetry, Calorimetría Diferencial de Barrido)	70
4.4 Análisis mecánico dinámico.	78
4.4.1 Métodos de análisis para evaluar el modulo elástico y viscoso, tan delta y transiciones térmicas en un material.	81
4.5 Determinación de hidrofiliidad.....	84

4.6. Determinación de propiedades mecánicas (Mini-Instron)	85
4.6.1. Comportamiento Esfuerzo-Deformación	85
4.7 SEM (Scanning Electron Microscopy, Microscopía Electrónica de Barrido)	89
4.8 TEM (Transmission Electron Microscope, Microscopía Electrónica de Transmisión).....	94
4.9 Microscopía Láser Confocal.....	96
Capítulo 5	101
Desarrollo Experimental.....	101
5.1 Materiales.	101
5.2 Síntesis de la matriz poliacrítica mediante polimerización en emulsión.....	106
5.3 Síntesis de nanocompuestos poliacrílico/SiO ₂ mediante polimerización en emulsión <i>in-situ</i>	108
5.5 Protocolos de análisis.....	111
5.5.1 Cuantificación del proceso de polimerización	111
5.5.2 Morfología.....	111
5.5.3 Microscopia confocal	112
5.5.4 La espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).....	112
5.5.5 RAMAN	112
5.5.6 Determinación de peso molecular: M_w y M_n	112
5.5.7 Propiedades térmicas.....	113
5.5.8 Propiedades mecánicas.....	113
5.5.9 Ángulo de contacto	113
Capítulo 6	115
Resultados	115
6.1.2 Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	117
6.1.3 Mecanismo de estabilización de nanoSiO ₂	122
6.2 Peso molecular del poliacrílico y de los nanocompuestos.....	124
6.3 Nanoestructura y morfología de los nanocompuestos.....	125
6.4. Caracterización óptica.....	126
6.5 Análisis de microscopia electrónica de barrido	126
6.5.1 Análisis de microscopia confocal.....	130
6.6 Propiedades termomecánicas de los nanocompuestos poliacrílico/SiO ₂	131
6.6.1 Estudio de multifrecuencia.	140

6.7 Propiedades de la hifrofólicas de los nanocompuestos.....	147
Capítulo 7	149
Conclusiones	149
Referencias.....	151
Publicaciones Científicas y	159
Perspectivas	159

Índice de Figuras y Tablas

Figura 1. Representación esquemática del proceso de funcionalización de una partícula.	18
Figura 2. Esquema de incorporación de SiO ₂ -MPS	19
Figura 3. Medidas de ángulo de contacto: (a) película sin SiO ₂ (P1) $\theta=50^\circ$, (b) película con 1%g/g SiO ₂ -MPS (P4), $\theta=77^\circ$	20
Figura 4. Diagrama esfuerzo-deformación de las películas secas de los látex sintetizados.	20
Figura 5. Estructura de un monómero (propileno) y un polímero (polipropileno). La unidad constitucional repetitiva se muestra entre paréntesis.	23
Figura 6. Representaciones de los tipos de tacticidad en polímeros; en a) isotáctico, b) sindiotáctico y c) atáctico.....	27
Figura 7. (a) Ejemplo de una diada meso y (b) diada racemo en una molécula de Polipropileno.	28
Figura 8. Representación de los isómeros: (a) <i>Cis</i> -1,2-dibromo-eteno y (b) <i>Trans</i> -1,2-dibromo-eteno.	28
Figura 9. Representación esquemática de homopolímero y diferentes clases de copolímeros: Al azar, Alternados, En bloque y de Injerto. Las dos unidades monoméricas diferentes se designan por círculos rojos y azules.....	29
Figura 10. Glucógeno, un polisacárido ramificado.	30
Figura 11. Representación esquemática de las estructuras poliméricas con diferente arquitectura molecular.	31
Figura 12. Representación esquemática de las estructuras poliméricas con diferente arquitectura molecular.	32
Figura 13. Aplicaciones de los polímeros en instrumentos utilizados en la vida cotidiana.	33
Figura 14. Curvas de (a) TG y (b) DTA del nanocompuesto sintetizado (NA), y del látex acrílico puro (A).....	37
Figura 15. Termogramas obtenidos de la técnica DSC del nanocompuesto sintetizado (NA), y del látex acrílico puro (A) en enfriamiento de 100°C a 0°C, con una tasa de enfriamiento de 10°C/min. .	38
Figura 16. Efecto de la concentración de nanoSiO ₂ sobre la polimerización (temperatura de reacción 75°C).	39
Figura 17. Efecto de la temperatura de reacción, sobre la polimerización.....	40
Figura 18. Curvas de DSC de los diferentes recubrimientos sintetizados: AB/MMA/MAA.....	41

Figura 19. Nanoindentación (a) módulo elástico y (b) dureza.	41
Figura 20. Resistencia a la tracción para la película de PLA puro y las películas de PLA con 0.2, 0.5, 1, 2, 3 y 5% en peso de silica.	42
Figura 21. Micrografías SEM de la superficie fracturada de PLA puro y los nanocompuestos de PLA: a) PLA puro, b) PLA+0.2% en peso de silica, c) PLA+0.5% en peso de silica, d) PLA+1% en peso de silica, e) PLA+2% en peso de silica, f) PLA+3% en peso de silica y g) PLA+5% en peso de silica. ...	43
Figura 22. Micrografía TEM de los nanocompuestos epoxi/SiO ₂ (12,000x).	44
Figura 23. Morfología de la fractura del análisis de impacto del nanocompuesto.	45
Figura 24. Morfología de la fractura de las pruebas de impacto de los nanocompuesto de SiO ₂	45
Figura 25. TGA de (a) nanopartículas de SiO ₂ no modificadas y (b) nanopartículas de SiO ₂ modificadas con MSMA, y (b) TGA de (a) madera, (b) SAN, y las muestras de madera tratadas (c) SAN/SiO ₂ (0.5%), (d) SAN/nanoarcilla(0.5%), (e) SAN/SiO ₂ (0.5%)/nanoarcilla(0.125%), (f) SAN/SiO ₂ (0.5%)/nanoarcilla(2.0%) y (g) SAN/SiO ₂ (0.5%)/nanoarcilla(0.5%).	46
Figura 26. Curvas TGA del polímero PI puro y del nanocompuesto híbrido PI/SiO ₂ con diferentes contenidos de silica modificada.	47
Figura 27. Curvas DSC del polímero PI puro y del nanocompuesto híbrido PI/SiO ₂ con diferentes contenidos de silica modificada.	48
Figura 28. Curvas de esfuerzo-deformación del polímero PI puro y del nanocompuesto híbrido PI/SiO ₂ con diferentes contenidos de silica modificada.	49
Figura 29. Micrografías SEM del polímero PI puro y del nanocompuesto híbrido PI/SiO ₂ con diferentes contenidos de silica modificada.	50
Figura 30. Espaciado entre capas (espesores de película) en los nanocompuestos "modelo" que producen la misma desviación de T_g a 0.4% en volumen de silica-PMMA y silica-P2VP. Desviaciones de T_g de los nanocompuestos "modelo" P2VP (cuadrados abiertos) y nanocompuestos "modelo" PMMA (círculos abiertos). Derecha e izquierda: imágenes de microscopía electrónica de transmisión de los nanocompuestos a 0.4% en volumen de silicaP2VP (derecha) y 0.4% en volumen de silica-PMMA (izquierda) (barra de escala = 100 nm). Las barras de error (± 1 K) representan el error inherente debido al ajuste de los datos requeridos para obtener T_g	51
Figura 31. Cinética de polimerización in situ de BA-MMA-AA en presencia de nanopartículas de SiO ₂ a diferentes porcentajes en peso.	53

Figura 32. Fracción de coagulación de los nanocompuestos poliméricos en presencia de SiO ₂ a diferentes porcentajes en peso.	53
Figura 33. Grafico comparativo de la distribución de pesos moleculares de los nanocompuestos poliméricos. M _n representa el promedio en número de pesos moleculares y M _w el promedio en masa de pesos moleculares.	54
Figura 34. (i) Curvas esfuerzo-deformación de nanocompuestos poliméricos, (ii) Región ampliada de la zona elástica de nanocompuestos con una concentración de nanorelleno de: a) 0, b) 1, c) 2, y d) 3g/g% de SiO ₂	55
Figura 35. (i) Curvas de termogravimetría derivada, (ii) Región ampliada de la primera etapa de degradación DTG, (iii) Región ampliada de la segunda etapa de degradación DTG ₂ de poliacrílicos conteniendo: a) 0, b) 1, c) 2, y d) 3 g/g% de nanoSiO ₂	56
Figura 36. Esquema que muestra el proceso y condiciones de secado para los aglomerados obtenidos en la polimerización.	60
Figura 37. Espectro electromagnético.	63
Figura 38. Movimientos vibracionales de tensión a) Simétrico y b) Asimétrico.	67
Figura 39. Flexiones en el plano a) Simétrica (“scissors”), b) Asimétrica (“rock”).	68
Figura 40. Flexiones fuera del plano a) Simétrica (“twist”) y b) Asimétrica (“wag”).	69
Figura 41. Tasa de suministro de energía dQ/dt graficado contra T o tiempo para una sustancia que sufre una transición de primer orden: (a) gráfica teórica para una sustancia calentada indirectamente con una resistencia térmica entre la muestra y el soporte cuya temperatura cambia con una tasa dT/dt.	71
Figura 42. Representación esquemática de un aparato de DSC. S es el pan de muestra y R el pan de referencia. Los sensores son termómetros de resistencia de platino. Por razones técnicas, se mantiene una pequeña diferencia constante de temperatura entre los blocks.	72
Figura 43. Diagrama de DSC para una muestra de un poliéster termoplástico que fue previamente enfriado, de manera que inicialmente fuera no-cristalino. En el calentamiento, sufre una transición vítrea, seguida de cristalización y finalmente, fusión.	74
Figura 44. Después de un tiempo de calentar la muestra se produce una transición vítrea, T _g	75
Figura 45. Temperatura de cristalización del polímero, T _c	76
Figura 46. Temperatura de fusión del polímero, T _m	77

Figura 47. Termograma de tereftalato de polietileno (PET) enfriado rápidamente y calentando a 20°C/min bajo atmósfera de nitrógeno seco.....	78
Figura 48. Esquema que ejemplifica el comportamiento de materiales elásticos y viscosos y lo que resulta de la combinación de estos dos tipos de materiales al aplicar en todos los casos un esfuerzo oscilante de tipo sinusoidal (σ). En los materiales elásticos la respuesta sinusoidal de deformación estará en fase ($\delta=0$), mientras que en los viscosos la respuesta está fuera de fase ($\delta=90$), y la combinación de ambos comportamientos dará una respuesta cuya fase este entre 0 y 90°, y recibirán el nombre materiales viscoelásticos,.....	79
Figura 49. Variación del módulo de almacenamiento con la temperatura y aparición de las transiciones que pueden ser observadas por cambios en las curvas de E' vs T	80
Figura 50. Método de evaluación de la transición vítrea basado en el método estandarizado (ISO 11357-1) de calorimetría diferencial de barrido.....	82
Figura 51. Tres métodos que ilustran como obtener la transición vítrea. En T_{g0} inicia la transición vítrea por el método de tangente, en $T_{g2\%}$ inicia la transición vítrea por el método de 2%. (ISO 11357-1).....	83
Figura 52. Identificación de la temperatura de transición vítrea mediante los máximos del módulo viscoso E'' o G'' , y de la tangente delta ($\tan \delta$). ASTM D 4065-2001.	84
Figura 53. Formación de la gota de agua en la superficie para medir el ángulo de contacto.....	85
Figura 54. Tres modos diferentes de deformación: a) Tensión, b) Compresión, c) Corte, d) Corte en tensión. Los esfuerzos de corte pueden producirse por tensión o compresión como en el caso d). .	86
Figura 55. Comportamiento esfuerzo-deformación de un material idealizado.	87
Figura 56. Esquema de un modelo atómico bidimensional, mostrando la deformación elástica y plástica.....	88
Figura 57. Características de la deformación de metales y plásticos bajo esfuerzos. La ruptura de los metales ocurre sin elongación después del cuello; a diferencia de los plásticos, la región del cuello sufre deformación, llamada drawing.	89
Figura 58. Interacción del haz de electrones con la muestra y tipos de análisis posibles.	90
Figura 59. Radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra.	91
Figura 60. Esquema representativo del microscopio electrónico de barrido.	93
Figura 61. Electrones emergentes al irradiar la muestra.....	94

Figura 62. Microscopio Electrónico de Transmisión: Arriba y a la izquierda se observa el tanque para nitrógeno líquido que contiene el detector de rayos X (1). La computadora que digitaliza y analiza las señales del detector de rayos X está indicada con el número 2 y su monitor con el 3. Las dos bombas atraparoras de iones (4) producen un vacío muy alto en la cámara del objeto para disminuir la contaminación del mismo durante la observación. Esta misma finalidad tiene el tanque de nitrógeno líquido situado inmediatamente por debajo de ellas (5). La unidad marcada con el número 6 comanda lo servomotores (7) que mueven el espécimen en las 3 dimensiones del espacio, lo rotan y lo inclinan. La compuerta (8) situada a la izquierda del anteojo binocular permite la entada y salida de la cámara de película de 35 mm y el cilindro diametralmente opuesto (9) contiene el motor que mueve dicha cámara. La unidad grande superior derecha (10) forma parte del accesorio de microscopía electrónica de barrido. El monitor de dicha unidad es la pantalla de observación del mencionado accesorio. Por encima de la bomba atraparora de iones derecha se observa el extremo superior del detector d electrones secundarios (11) destinado a barrido-reflexión y, bajo la mesa, en el eje de la columna se observa el detector de electrones de barrido-transmisión (12). La unidad con ruedas en primer plano (13) contiene un monitor especial y equipo fotográfico del accesorio de microscopía electrónica de barrido. 95

Figura 63. (A). Imagen de microscopía óptica de fluorescencia de un alga (Spyrogira). (B) Imagen del mismo tipo de muestra (Spyrogyra) obtenida con el microscopio confocal. 97

Figura 64. Esquema del principio de la microscopía confocal. La luz procedente de los puntos fuera del plano focal es eliminada por el diafragma o pinhole. 98

Figura 65. Espectro de excitación y de emisión de un fluorocromo. El pico de excitación estaría en 488 nm y el de emisión en 525 nm. 100

Figura 66. Estructuras moleculares de los reactivos: a) AB, b) MMA, c) AA, d) Surfapcol 9010-S, y e) PSA. 102

Figura 67. Desarrollo de la polimerización en emulsión vía radicales libres: Poliacrílico. 108

Figura 68. Polimerización en emulsión de a) poliacrílico, y los nanocompuestos con incorporación in-situ de SiO₂, b) 1, c) 2, y d) 3% en peso. 110

Figura 69. Películas de los nanocompuestos Poliacrílico/SiO₂ preparadas por secado. 110

Figura 70. Análisis de sólidos obtenidos en función del tiempo de polimerización para el (i) poliacrílico (●) y los nanocompuestos a (ii) 1 %g/g [Δ], (iii) 2 %g/g [□], y (iv) 3 %g/g [○] de nanopartículas de SiO₂. Las líneas solo son una guía para el ojo. 115

Figura 71. Conversión monomérica y porcentaje de aglomerados de las emulsiones poli-acrílicas/SiO ₂ en función de la concentración de SiO ₂ . Las líneas solo son una guía para el ojo....	116
Figura 72. (a) Espectros de infrarrojo de los nanocompuestos poliacrílicos que contienen (i) nanopartículas de SiO ₂ , (ii) 0, (iii) 1, (iv) 2 y (v) 3% en peso de SiO ₂ . Se normalizaron las intensidades de todos los espectros.(b) Región ampliada de espectros en (a); nótese la presencia de bandas de Si-O-Si en los nanocompuestos pero no en el poliacrílico puro. El espectro infrarrojo de las nanopartículas de SiO ₂ (i) se multiplicó en el eje de intensidad (Y) por un factor de 2, y se superpuso para observar el pico característico de las nanopartículas de SiO ₂ .	118
Figura 73. Diagrama esquemático que representa el posible mecanismo de interacción electrostática entre nanoSiO ₂ no tratada y los monómeros acrílicos copolimerizados en películas secas.	119
Figura 74. Espectros Raman de (i) poliacrílico y los nanocompuestos con (ii) 1%, (iii) 2% y (iv) 3% en peso de nanoSiO ₂ . (v) Nanopartículas de SiO ₂ sin modificadas.	121
Figura 75. Mecanismo de estabilización de nanopartículas de SiO ₂ .	123
Figura 76. a) Micrografía TEM de nanoSiO ₂ , e b) Histograma del tamaño de partícula de SiO ₂ .	125
Figura 77. Películas de nanocompuestos poliacrílico/SiO ₂ de aproximadamente 1.0 mm de espesor, preparadas a partir de sus respectivas emulsiones. Los círculos blancos punteados muestran las películas de los nanocompuestos. La concentración de nanopartículas de sílica son (a) 0%, (b) 1%, (c) 2% y (d) 3% en peso.	126
Figura 78. Micrografías SEM de la superficie del nanocompuesto poliacrílico/SiO ₂ en una concentración de 3% en peso de nanoSiO ₂ .	127
Figura 79. Micrografías SEM y mapa elemental de los nanocompuestos poliacrílico/SiO ₂ . Los puntos finos blancos corresponden a las señales elementales de rayos X.	128
Figura 80. Micrografías SEM de la superficie de los nanocompuestos poliacrílico/SiO ₂ . Los espectros EDS indican la presencia localizada de Si en los materiales.	129
Figura 81. Micrografía de las nanopartículas no tratadas de SiO ₂ pigmentadas con colorante.	130
Figura 82. Micrografía del nanocompuesto poliacrílico/SiO ₂ con 2% en peso pigmentada con colorante. (a) Superficie de caracterización mediante barridos de profundidad (cortes en capa), e (b) imagen 3D obtenida de la muestra analizada.	131
Figura 83. Termogramas DSC de los nanocompuestos poliacrílicos/SiO ₂ que contienen (a) 0%, (b) 1%, (c) 2% y (d) 3% en peso de nanopartícula.	132

Figura 84. Incremento de la temperatura de transición vítrea ΔT_g (●) y peso molecular (\square) en función de la concentración de nanoSiO ₂ . Las líneas punteadas son una guía para el ojo.	134
Figura 85. (a) Módulos dinámicos de corte elástico (G') y viscoso (G''), amortiguamiento mecánico ($\tan \delta$) y (b) Amortiguación mecánica en función de la temperatura de los nanocompuestos poliacrílico/SiO ₂	135
Figura 86. (a) Curva de % de pérdida de masa y (b) curva de termogravimetría derivada: (i) poliacrílico puro y los nanocompuestos que contienen (ii) 1, (iii) 2 y (iv) 3% en peso de nanopartículas de SiO ₂	136
Figura 87. Módulo de almacenamiento (\blacktriangle), módulo de pérdida (Δ) y $\tan \delta$ (\blacktriangle) como función de la temperatura para el poliacrílico puro.....	138
Figura 88. E' , E'' y $\tan \delta$ en función de la temperatura para los nanocompuestos con 0, 1, 2, 3% en peso de SiO ₂ a 1 Hz.	140
Figura 89. Variación de E' , E'' y $\tan \delta$ con la temperatura a diferentes frecuencias para la matriz poliacrílica pura.....	141
Figura 90. (a) Factores de cambio para el análisis de DMA para (\blacksquare) 0, (\bullet) 1, (\blacktriangle) 2 y (\blacktriangledown) 3% en peso de SiO ₂ . (b) E_a en función del contenido de SiO ₂	142
Figura 91. Curvas de esfuerzo-deformación del (a) poliacrílico puro y sus nanocompuestos en función de la concentración de SiO ₂ (b) 1%, (c) 2% y (d) 3% en peso.	143
Figura 92. Perfiles de carga-desplazamiento del (i) poliacrílico puro y sus nanocompuestos en función de la concentración de SiO ₂ a (ii) 1%, (iii) 2% y (iv) 3% en peso.....	144
Figura 93. Dureza en función de la profundidad de penetración en las superficies del (a) poliacrílico puro y sus nanocompuestos en función del contenido de nanoSiO ₂ (b) 1%, (c) 2% y (d) 3% en peso.	145
Figura 94. Dureza y modulo reducido como función de la profundidad de penetración en las superficies del poliacrílico puro y sus nanocompuestos en función del contenido de nanoSiO ₂	146
Figura 95. Representación esquemática de la conformación híbrida y distribución de fases cuando se aplica una carga.....	147
Figura 96. Ángulo de contacto con gota de agua de los nanocompuestos en función de la concentración de SiO ₂	148
Tabla 1. Ventajas y desventajas de la polimerización en emulsión.	26

Tabla 2. Características de las principales aplicaciones de los polímeros. [41]	33
Tabla 3. Morfología de las nanopartículas y las propiedades que benefician.....	35
Tabla 4. Nanopartículas incorporadas en recubrimientos.	36
Tabla 5. Efecto de la dispersión de las nanopartículas sobre las propiedades de los nanocompuestos.....	44
Tabla 6. Propiedades de flexión, tracción y LOI (%) de los nanocompuestos de madera no tratada y tratada.....	47
Tabla 7. Propiedades mecánicas del polímero PI puro y del nanocompuesto híbrido PI/SiO ₂ con diferentes contenidos de silica modificada.....	49
Tabla 8. Valores de cagulación.	53
Tabla 9. Valores de pesos moleculares.....	54
Tabla 10. Valores de temperatura de transición vítrea de las películas de látex.	55
Tabla 11. Información que se puede obtener de las técnicas espectroscópicas.	61
Tabla 12. Información de frecuencia, la longitud de onda y la energía de las diferentes partes del espectro electromagnético.....	64
Tabla 13. Información de frecuencia, la longitud de onda y la energía de las diferentes partes del espectro electromagnético.....	65
Tabla 14. Tamaño sugerido de la muestra para cada uno de los modos de caracterización termomecánico a utilizar. Perkin Elmer Inc. 2008.....	80
Tabla 15. Clasificación de los ángulos de contacto.	85
Tabla 16. Propiedades fisicoquímicas de los reactivos utilizados en la polimerización en emulsión.	102
Tabla 17. Reactivos químicos utilizados para la preparación de la polimerización en emulsión por lotes.	106
Tabla 18. Reactivos químicos utilizados para la preparación de los nanocompuestos poliacrílico/SiO ₂	109
Tabla 19. Peso molecular: promedio (M_w) y numérico (M_n).....	125
Tabla 20. Identificación de las regiones libres y con microagregados en los nanocompuestos poliacrílico/SiO ₂	128
Tabla 21. Propiedades termomecánicas obtenidas para los nanocompuestos poliacrílico/SiO ₂	133

Este trabajo de Doctorado se realizó bajo la tutoría del Dr. Bernardo F. Campillo Illanes, en el Laboratorio ubicado en el departamento de Metalurgia, Edificio D, anexo de la Facultad de Química, UNAM.

Con la colaboración del Dr. Osvaldo Flores Cedillo.

Enero 2014 – Diciembre 2020

Capítulo 1

Introducción

El ser humano desde épocas muy remotas ha transformado su ambiente y entorno natural para poder satisfacer sus necesidades, en cuanto al sector salud (combate de enfermedades), vivienda o de construcción, movilidad y/o transporte, de ocio y hoy en día en el sector de seguridad.

Esta necesidad lleva al ser humano a indagar en el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan ofrecer seguridad y esperanza de mejorar y hacer más fácil su vida. Para ello, ha manipulado las escalas de los materiales utilizados, por mencionar algunos ejemplos, la implantación de microchips (del tamaño de un grano de arroz) a mascotas para identificarlos y a animales que viven en libertad para poder rastrearlos, el reforzamiento de materiales utilizados en la industria automotriz, cuyos materiales tienen incorporados partículas de tamaño micrométrico y nanométrico.

La nanotecnología es reconocida como una de las alternativas más prominentes en el desarrollo de nuevas tecnologías para el siglo XXI. En la industria de materiales, el desarrollo de nanocompuestos poliméricos es una actividad multidisciplinaria en rápida expansión. Esto es debido al aumento de la relación de área superficial a volumen y el tamaño de la partícula utilizada. La gran propiedad superficial de las nanopartículas también resulta en una gran cantidad de interacciones entre los materiales mezclados en los nanocompuestos, dando lugar a propiedades especiales tales como mayor esfuerzo, resistencia química, resistencia al calor, entre otras. Adicionalmente, las nanopartículas tienen dimensión por debajo de la longitud de onda crítica de la luz, lo que las hace transparente, característica que las hace muy útiles para aplicaciones de envasado, en cosméticos y pinturas. [1]

La nanotecnología, sin embargo, trata de forma deliberada y conscientemente la explotación de la naturaleza de los materiales a nanoescala. Sin embargo, la nueva producción y capacidad de análisis a escala nanométrica y los avances en la comprensión teórica del comportamiento de los nanomateriales sin duda significa que la nanotecnología puede ser aplicada en un amplio panorama industrial.

Las nanopartículas están hechas de una variedad muy amplia de materiales, el más común de la nueva generación de nanopartículas cerámicas, se han dividido en óxidos metálicos, tales como el óxidos de titanio, zinc, aluminio y hierro, para nombrar algunos, y nanopartículas de silicato (silicatos, u óxidos de silicio), generalmente en forma de hojuelas de arcilla a nanoescala. De acuerdo con las definiciones más ampliamente aceptadas, por lo menos una de sus dimensiones debe ser menor que 100 nm, pero algunas aplicaciones nuevas e interesantes utilizan partículas de unos pocos cientos de nanómetros. Las nanopartículas de metal y nanopulvos de óxido de metal tienden a ser aproximadamente del mismo tamaño en las tres dimensiones, con unas dimensiones que van desde dos o tres nanómetros hasta unos pocos cientos (uno podría esperar que esas partículas finas puedan quedarse suspendidas en el aire pero en realidad al depositarse en un polvo muy fino, debe ser unidos por fuerzas electrostáticas). [2]

Las nanopartículas de silicato que se utilizan actualmente, son hojuelas de alrededor de 1 nm de espesor y de 100 a 1000 nm de diámetro. Se han producido desde hace muchos años, siendo montmorillonita la más utilizada. Las nanopartículas pueden incorporarse en un polímero ya sea durante la polimerización o por compuestos de fusión (mezcla con plásticos termoestables, plásticos que solo son procesados una sola vez, ya que quedan fijados por calor, y no puede ser re-fundido. Sin embargo, los termoplásticos por el contrario, puede ser repetidamente ablandados por calentamiento). [2, 3]

Las nanopartículas puras de metal pueden ser inducidas a fundirse en un sólido, sin fusión (proceso de sinterización) a temperaturas más bajas, que para las partículas más grandes, dando lugar a recubrimientos mejorados y más fáciles de crear, en particular en aplicaciones electrónicas tales como condensadores. Las nanopartículas de óxidos de metal también se pueden utilizar para crear capas delgadas, cristalinas o amorfas. [3]

A pesar de que los óxidos metálicos y las nanopartículas de silicato constituyen la mayoría de las nanopartículas con aplicaciones actuales y previstas, hay otros también. Una sustancia llamada chitosán, se ha utilizado en acondicionadores para el cabello y cremas para la piel, se ha hecho en forma de nanopartículas. Las nanopartículas son generalmente transferidas a una dispersión o suspensión líquida para facilitar la transformación industrial. Dependiendo del proceso de aplicación industrial final se elige el tipo de disolvente ya sea sistemas a base de agua, solventes con baja temperatura de evaporación, así como más viscosos. [1, 4]

Algunos usos de las nanopartículas son: películas delgadas de nanopartículas puras (puede ser procesado a través de las dispersiones de agua o base disolvente, con espesores: 10 nm - 10 micras), recubrimientos poliméricos (si tiene un sistema existente de recubrimiento de polimérico que puede equiparse con nanopartículas para propiedades nuevas o mejoradas), y dispersiones de nanopartículas líquidas (hasta un 50% en peso de contenido de nanopartículas en cualquier disolvente dado). [5-7]

La nanotecnología es reconocida como una de las alternativas más prominentes en el desarrollo de nuevas tecnologías para el siglo XXI. En la industria de materiales, el desarrollo de nanocompuestos poliméricos es una actividad multidisciplinaria en rápida expansión.

La investigación en nanocompuestos poliméricos ha experimentado un crecimiento explosivo en los últimos años. La perspectiva de una tecnología sobre nuevos materiales que puedan funcionar como una alternativa de bajo costo para los compuestos de alto rendimiento ha probado ser irresistible para la industria y los investigadores en todo el mundo. [6]

Las aplicaciones de la nanotecnología en los recubrimientos han mostrado un notable desarrollo, este es el resultado de dos factores principales: 1) una mayor disponibilidad de materiales a escala nanométrica, como los distintos tipos de nanopartículas, y 2) los avances en los procesos que pueden controlar la estructura del recubrimiento en la nanoescala. [3, 7]

Es así que los recubrimientos juegan uno o más de tres papeles claves en las aplicaciones anteriormente mencionadas, los cuales son: 1) mejorar la estética del producto, 2) proteger el sustrato de una amplia gama de abusos (por ejemplo, los daños debidos al rayado o impacto, corrosión, intemperie, e incrustación biológica), y 3) proporcionar una funcionalidad especializada para el producto (por ejemplo, la conductividad, el aislamiento, repelencia al agua, y la reflexión del calor, etc.). [2]

La combinación controlada de coloides de compuestos inorgánicos y orgánicos es de interés creciente, ya que permite a los químicos crear nuevos materiales nanoestructurados con inusual morfología, composición y propiedades procedentes de los bloques existentes.

La incorporación de materiales inorgánicos en polímeros es de considerable interés teórico y experimental en las comunidades de polímeros e ingeniería. [2, 8]

No sólo pueden estos sólidos inorgánicos (los cuales se mencionaran más adelante) proporcionar mejores propiedades físicas tales como rigidez, resistencia mecánica, inercia química, resistencia térmica, y las propiedades ópticas (transparencia, opacidad), pero también pueden contribuir de manera significativa a la reducción de costos. Aunque la adición de minerales para mejorar el rendimiento polimérico e impartir propiedades físicas y reológicas es común en la producción de plásticos modernos y en muchas formulaciones industriales (alimentos, tintas, pinturas, adhesivos, recubrimientos de papel, textiles, películas fotográficas, farmacéutica y cosmética), el notable progreso científico en la capacidad de fabricar, manipular, y montar los compuestos orgánicos e inorgánicos en la escala nanométrica ha revolucionado la forma en que estos materiales compuestos se elaboran, cuyo objetivo es planteado en esta investigación. [8]

Los látex de compuestos Orgánico/Inorgánicos (O/I) son ejemplos típicos de materiales nanocompuestos que combinan los mejores atributos de los sólidos inorgánicos con el procesamiento y el manejo de las ventajas de los polímeros orgánicos. Los enormes avances que se han logrado en química inorgánica permiten hoy en día la síntesis de nanopartículas de metales nobles, óxidos metálicos y semiconductores con excelentes propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas, o catalíticas en grandes cantidades mediante la descomposición térmica, la hidrólisis, la reducción y otros procesos químicos en solución. [8, 9]

Por otro lado, los látex sintéticos han despertado un interés creciente en el siglo pasado, y (poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC), policloropreno conocido como Neopreno, etc.) grandes cantidades de polímeros de gran consumo se fabrican en forma de dispersiones acuosas. La combinación de ambos materiales en una única partícula compuesta nanoestructurada es de obvio beneficio para ambas comunidades académicas e industriales. Dada la extensa variedad de materiales inorgánicos ahora comercialmente accesibles [arcilla, metales, sílice, óxido de titanio, alúmina, óxido de circonio, óxido de hierro, etc.], las posibles combinaciones de polímeros orgánicos y nanopartículas inorgánicas, y por lo tanto la confeccionabilidad de sus propiedades y prestaciones, es esencialmente infinito. Además, las propiedades de estos materiales coloidales de dos fases no sólo dependen en la naturaleza química de los componentes constitutivos orgánicos e inorgánicos, sino también puede beneficiarse enormemente de la capacidad de diseñar nanoestructuras de partículas. Las estructuras obtenidas son de particular interés para las tecnologías de encapsulación, la administración de fármacos, o como pigmentos para la industria de la pintura. Por lo tanto, mediante el control de la morfología de las partículas compuestas a través de métodos apropiados y

condiciones de reacción, pueden surgir propiedades completamente nuevas otorgadas a las nanopartículas sintetizadas. Muchas estrategias se han reportado para la elaboración de estos nanocompuestos coloidales incluyendo heterocoagulación, técnicas de montaje capa por capa, y la polimerización in situ. [10]

En particular, las nanopartículas de SiO₂ son nanoreforzantes atractivos en el área de recubrimientos poliméricos debido al mejoramiento de propiedades físicas. Se ha reportado que las nanopartículas de SiO₂ incrementan las propiedades de macrodureza, microdureza, resistencia a la abrasión, la resistencia al rayado y aumentan el módulo de Young, a costa de la reducción de la elongación a la rotura [11-13]. Además de los recubrimientos poliméricos, las nanopartículas de SiO₂ se han incorporado en diversos sistemas poliméricos termoplásticos y termoestables [14-19].

El método más utilizado para incorporar y dispersar eficientemente las nanopartículas inorgánicas en recubrimientos de acrílicos es a través de la modificación de la superficie de la partícula. De hecho, se ha reportado que la incorporación de nanopartículas de SiO₂ no modificadas no mejora las propiedades de los nanocompuestos y, en ocasiones, incluso han llegado a deteriorarlas [15, 19-23].

Los polímeros nanoreforzados son aquellos polímeros a los cuales se les ha adicionado partículas de tamaño nanométrico las cuales quedan embebidas en el polímero, dando como resultado un cambio en las propiedades físicas y mecánicas del polímero. Una de las condiciones para poder incorporar estas nanopartículas a un polímero es funcionalizándolas, es decir, adicionando grupos funcionales a su superficie por medio de métodos de síntesis química. El grupo funcional agregado puede ser sujeto a métodos de síntesis ordinarios, para agregar virtualmente cualquier tipo de compuesto orgánico a la superficie de la nanopartícula [24, 25] y esto puede hacerse por medio de una hidrólisis y posteriormente agregar un grupo terminal R, como se muestra en la figura 1 [8].

La síntesis y las propiedades fisicoquímicas de acrilatos nanoestructurados basados en los copolímeros de acrilato de butilo, metacrilato de metilo y ácido acrílico (AB, MMA, y AA, respectivamente) se han investigado en nuestro grupo utilizando partículas de SiO₂ modificadas en la superficie utilizando 3- (trimetoxisilil)propilmetacrilato, MPS, como agente compatibilizante. [26]

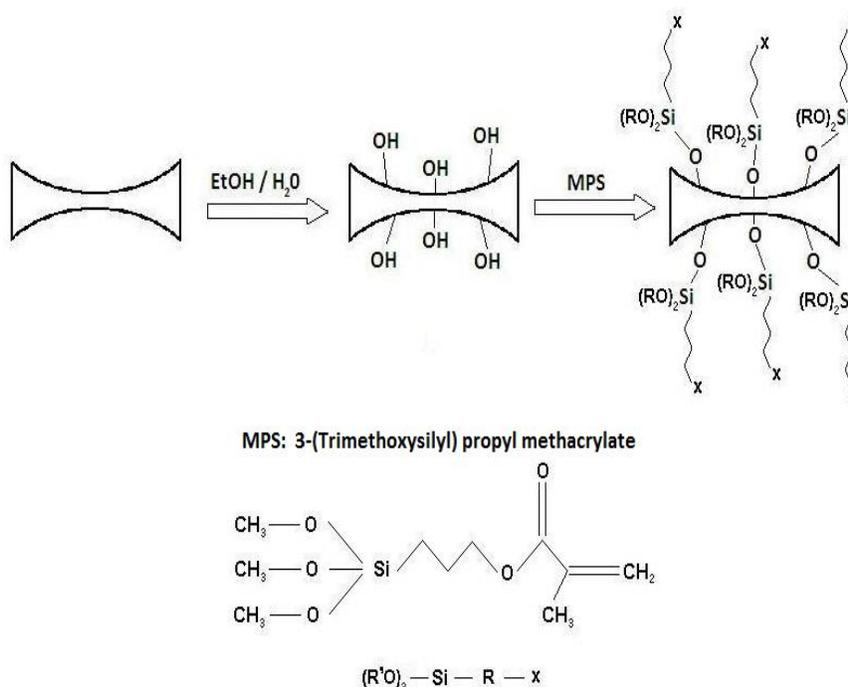


Figura 1. Representación esquemática del proceso de funcionalización de una partícula.

Previamente se incorporó SiO₂ funcionalizada con 3-(trimetoxisilil)propilmetacrilato (MPS) como agente acoplante, en una polimerización acrílica basad en los monómeros de acrilato de butilo, metilmetacrilato y acido acrílico. La polimerización en emulsión de monómeros acrílicos se llevó a cabo por radicales libres la cual consiste de 3 pasos: Iniciación, propagación y terminación. En el proceso de iniciación, la pre-emulsión fue preparada mezclando lo siguiente: agua DI y tensoactivo en un vaso de precipitados con agitación magnética por 3 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, se adicionaron los monómeros lentamente uno a uno en este orden: AB/MMA/AA y mezcladas por 3 minutos adicionalmente. Se prepararon por separado y duplicado cargas de solución iniciador/agua, una utilizada para dar inicio a la etapa de semilleo y la segunda para dar inicio al proceso de polimerización, denominadas primera y segunda solución de iniciador/agua. La carga inicial al reactor es agua DI, tensoactivo y una porción de 3%/g/g de la pre-emulsión a 40°C, con una agitación mecánica de 300 rpm para mantener el medio de reacción homogéneo, manteniendo en el reactor una atmosfera de nitrógeno para remover el oxígeno disuelto del medio de reacción. Cuando la temperatura en el reactor alcanza 85 ± 3°C, se adiciona la primera solución iniciador/agua. La mezcla es agitada por 15 minutos a 300 rpm, esta etapa es llamada etapa de semilleo. Al finalizar los 15 minutos de reacción de la etapa de semilleo, se adiciona al reactor el

resto de la pre-emulsión (porción de 97%g/g), así mismo la segunda solución de iniciador/agua. En La etapa de propagación, la polimerización fue realizada bajo condiciones de reflujo a $85 \pm 3^\circ\text{C}$ por 3.5 h, manteniendo una velocidad de agitación de 300 rpm y un flujo de N_2 constante (10mL/min). Al término de 210 minutos de polimerización (etapa de terminación) se enfría el reactor a 30°C y se adiciona la carga faltante de NH_4OH , el sistema se enfrió hasta alcanzar una temperatura ambiente, realizando un ajuste en pH en un intervalo de 8.5 a 9.5 utilizando NH_4OH .

El momento de la incorporación de nano SiO_2 -MPS se llevó a cabo en: en la pre-emulsión (P2), después de la fase de semillero (P4) al término de 210 minutos de reacción sin enfriar (P3), y por último antes de neutralizar con el látex a temperatura ambiente (P5). Con el objetivo de encontrar las condiciones óptimas para la incorporación de nanopartículas de SiO_2 en el recubrimiento acrílico. Como se muestra en la figura 2.

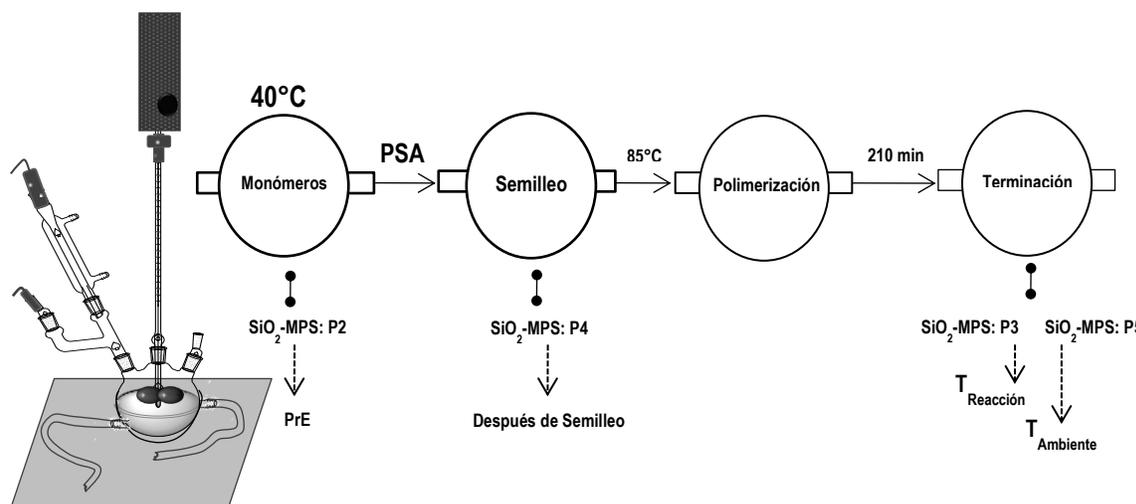


Figura 2. Esquema de incorporación de SiO_2 -MPS

La investigación de condiciones de reacción química demostró que las nanopartículas de SiO_2 -MPS deben incorporarse después del semillero y a una temperatura de 80 - 85°C . Las películas utilizadas para los análisis se obtuvieron mediante secado de las emulsiones en placas de teflón, de ellas se observa transparencia óptica, sugiriendo dispersión de la nanopartícula funcionalizada a nivel macroscópico. La incorporación de SiO_2 -MPS en las moléculas del poliacrilato provocaron un incremento en las propiedades físicas y mecánicas de películas (recubrimientos) obtenidas por secado de las emulsiones. Los análisis por espectroscopia IR y microscopía electrónica de barrido

(SEM) demostraron la presencia de SiO₂-MPS en el látex. [27] Por un lado se pudo observar por los estudios de calorimetría diferencial de barrido (DSC) que la temperatura de transición vítrea (T_g) de las películas se incrementa 11°C. Las medidas de ángulo de contacto mostraron que las películas se vuelven más hidrofóbicas aproximadamente 27°, ver figura 3.

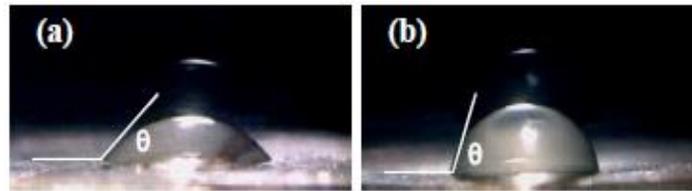


Figura 3. Medidas de ángulo de contacto: (a) película sin SiO₂ (P1) $\theta=50^\circ$, (b) película con 1%g/g SiO₂-MPS (P4), $\theta=77^\circ$.

Finalmente, las pruebas de tensión uniaxial demostraron que las películas se vuelven más resistentes a la deformación, y esto sin detrimento de su propiedad elástica, presentando un módulo de Young de 60 MPa, figura 4. Siendo la emulsión con incorporación de SiO₂ modificada adicionada en el semilleo de reacción la que presento mayor reforzamiento mecánico e hidrofóbico. [27]

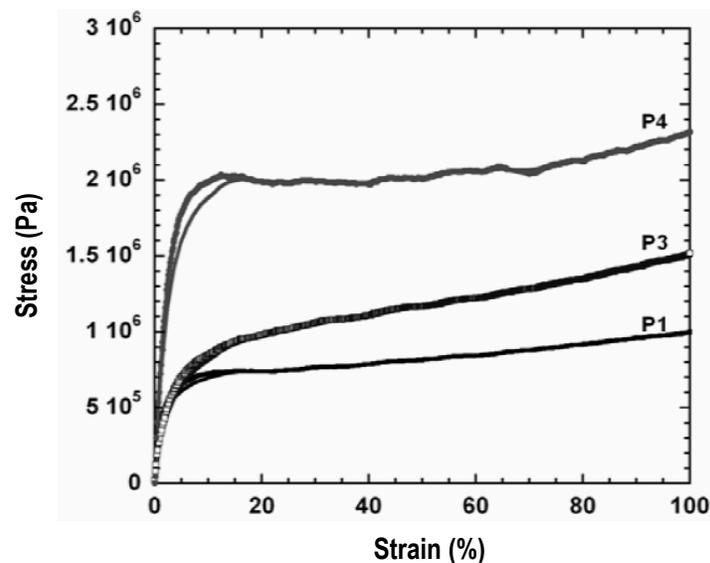


Figura 4. Diagrama esfuerzo-deformación de las películas secas de los látex sintetizados.

Sin embargo, se debe reconocer que la modificación de la superficie es un proceso químico tedioso, consume demasiada energía y es relativamente menos rentable, lo que desalienta la producción y

comercialización a gran escala de los nanocompuestos de polímero/SiO₂. Por lo tanto, todavía existe la necesidad de investigar rutas sintéticas más rentables y escalables para obtener nanocompuestos poliméricos con incorporación de SiO₂ (u otras nanopartículas inorgánicas). Por lo tanto, las condiciones de síntesis para los acrilatos de AB-MMA-AA en presencia de nanopartículas inorgánicas no tratadas (alúmina, sílice, arcilla, Fe₂O₃, y TiO₂) también se han investigado en este laboratorio. Por otra parte, hemos investigado la influencia del proceso de polimerización, la polimerización en emulsión por lotes, y semicontinua [28-31]. Independientemente de la ruta de polimerización, los resultados obtenidos hasta ahora han demostrado la mejora de las propiedades termomecánicas, lo que sugiere que las débiles interacciones de van der Waals y la unión de puentes de H pueden ser suficientes para permitir emulsiones estables y mejorar las propiedades físicas de los recubrimientos acrílicos.

Con el fin de evitar la superposición con críticas anteriores, se centrará principalmente sobre la síntesis y propiedades de látex compuestos O/I elaborados por polimerización en emulsión, un proceso que es ampliamente empleado industrialmente para la fabricación de una variedad de productos tales como pinturas, adhesivos, modificadores de impacto, entre otros.

La incorporación de nanopartículas de SiO₂ no tratadas en una matriz poliacrílica (acrilato de butilo, metacrilato de metilo y ácido acrílico) mediante la polimerización en emulsión in situ, mediante semilleo en medio acuoso, este procedimiento permite que las nanopartículas de SiO₂ formen complejos con el grupo carbonilo del monómero molecular estructura y los grupos -OH del ácido acrílico. Estas interacciones electrostáticas modifican la dinámica macromolecular, tal vez debido a los movimientos moleculares que se ven obstaculizados por las interacciones con el SiO₂ no tratado al 1% en peso, a través de enlaces de hidrógeno con la matriz polimérica, como lo demuestra la calorimetría diferencial de barrido (DSC), la reología de corte y la dinámica. Análisis mecánico (DMA). El peso molecular no se asoció a los cambios de T_g , E' y E'' , esto fue corroborado por propiedades mecánicas (DMA y pruebas de tracción). Es importante señalar que la investigación en curso del diseño de materiales híbridos orgánico/ inorgánico se centró en: 1.- La mejora y/o ajuste de las propiedades físico-químicas de la matriz polimérica. 2.- Comprensión sobre la promoción de la compatibilidad entre las partículas inorgánicas y el polímero. Además, en el presente trabajo, encontramos evidencia de que la interacción de la nanopartícula al 2 y 3% en peso con la matriz polimérica induce un efecto de plastificante interno que conduce a la inhibición de la dinámica molecular, analizada por reología, DMA y el análisis de propiedades mecánicas. Aunque diversos

trabajos se ocupan de la polimerización en emulsión que incorpora nanopartículas no tratadas, el mecanismo de interacción de la nanopartícula con la matriz polimérica no se comprende completamente [19, 32-34]. Estos resultados no se han reportado en sistemas similares de acrilato-SiO₂. Además, este documento será de interés para los lectores en las áreas de compuestos de polímeros.

Capítulo 2

Antecedentes

2.1 Una breve introducción a la Ciencia de Polímeros.

Basándonos en el tópico de esta investigación, a continuación se enuncian a manera de resumen conceptos fundamentales en el área de polímeros, cuyos términos serán utilizados de manera directa en el desarrollo de esta investigación.

2.2 Definiciones fundamentales.

Para comenzar, los *polímeros* son una gran clase de materiales, que se compone de un gran número de unidades que se repiten. Estas unidades, llamadas *monómeros* están conectadas por enlaces químicos covalentes, que forman largas cadenas con una elevada masa molecular, por lo que se conoce como *macromoléculas*. [35] De acuerdo a la definición básica de la IUPAC:

“Un polímero es una sustancia compuesta por moléculas caracterizadas por la repetición múltiple de una o más especies de átomos o grupos de átomos (unidades repetitivas) ligadas entre sí, en cantidades suficientes para proporcionar un conjunto de propiedades que no varían notablemente con la adición de una o pocas unidades repetitivas” [36].

La figura 5, muestra la estructura del poli-propileno, un polímero industrialmente importante.

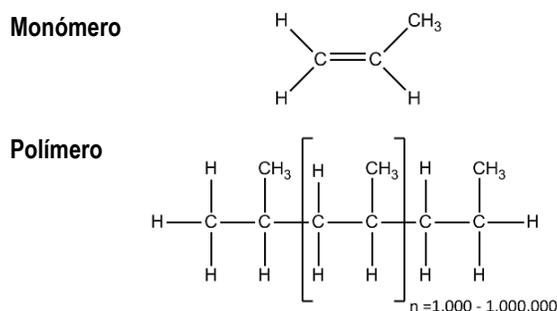


Figura 5. Estructura de un monómero (propileno) y un polímero (polipropileno). La unidad constitucional repetitiva se muestra entre paréntesis.

Una molécula con solo pocas unidades repetitivas es llamada oligómero, caracterizado por tener una masa molecular baja. Las propiedades físicas de un oligómero varían con la adición o eliminación de una o más de las unidades repetitivas que conforman esta molécula. Un monómero es la sustancia de la cual está hecho el polímero, la cual en el caso del polipropileno es propileno, también llamado propeno, figura 5). El proceso que transforma el monómero en polímero se llama polimerización.

“La polimerización es una reacción química en la que los monómeros, que son pequeñas moléculas con unidades estructurales repetitivas, se unen para formar una larga molécula en forma de cadena, denominada polímero.”

Cabe mencionar que en 1929 W. H. Carothers sugirió una clasificación de los polímeros en dos grupos, *polímeros de condensación y de adición*. [37]

2.2.1 Polimerización por adición

Es un proceso en el cual reaccionan monómeros bifuncionales que se van uniendo uno a uno, a modo de cadena. Para formar una macromolécula lineal. La polimerización por adición se realiza en tres etapas: iniciación, propagación y terminación.

2.2.1.1 Mecanismo de polimerización iniciada por radicales libres

Existen tres distintas etapas de reacción que tienen lugar en la polimerización por adición: Iniciación (Nacimiento), Propagación (Crecimiento), y Terminación. Las cuales se explican a continuación. [38] Carlos S. Marvel [39] representa estas etapas por las siguientes ecuaciones:



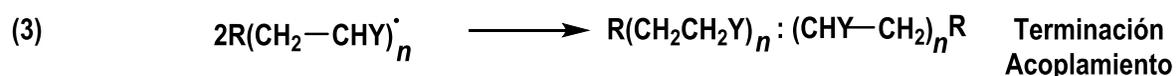
En donde un radical ataca a la olefina y se produce un nuevo radical, formado por el fragmento iniciador y una de las unidades del monómero.



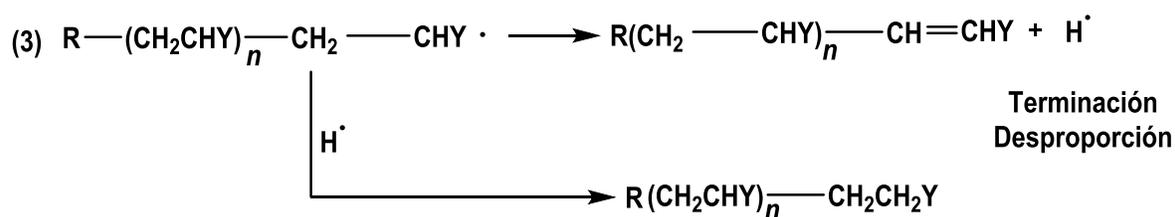
Este paso es muy rápido, y si las condiciones son favorables para el crecimiento no se producen polímeros de bajo peso molecular.

La terminación se puede producir en dos formas: Por acoplamiento, por desproporción y por transferencia de cadena.

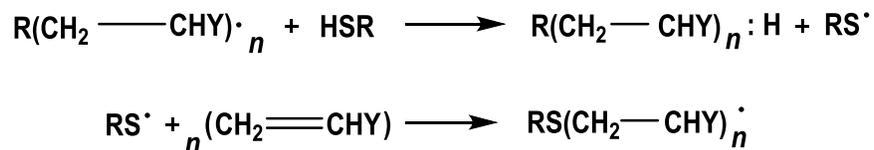
El acoplamiento es la terminación producida por la unión de dos radicales de peso molecular elevado.



La desproporción implica una terminación por transferencia de hidrogeno para completar otra molécula o comenzar una nueva cadena. Se ha sugerido que la desproporción da un hidrogeno radical:



La transferencia de cadena también es un mecanismo de terminación, que implica el uso de un agente de transferencia de cadena que es capaz de comenzar una cadena y finalizar otra; a estos agentes se les ha denominado “telomerizantes” que proviene del griego telos, que significa fin.



2.2.2 Sistemas de polimerización

La polimerización de compuestos por iniciación por radicales libres se puede realizar en sistemas de polimerización en masa, disolución, suspensión o emulsión. [39]

2.2.2.1 Polimerización en emulsión

La polimerización en emulsión es un método práctico de síntesis en donde el monómero emulsiona en agua mediante un tensoactivo, que puede ser de naturaleza ácida, básica o neutra. El sistema de dos fases. La ventaja de los sistemas en emulsión es su fluidez, que permite una buena transmisión de calor, los materiales de alto peso molecular pueden formarse e intercombinarse en estas emulsiones sin interferencias de efectos de viscosidad. Este sistema de polimerización no se puede aplicar a polímeros sensibles al agua. [39]

La tabla 1 resume las ventajas y desventajas de una polimerización en emulsión.

Tabla 1. Ventajas y desventajas de la polimerización en emulsión.

Ventajas	Desventajas
Se pueden producir polímeros de alto peso molecular a altas tasas de velocidad.	Los tensoactivos y otros coadyuvantes de polimerización permanecen en el polímero o son difíciles de eliminar.
La fase continua de agua, es un excelente conductor de calor.	Generalmente están diseñadas para funcionar a alta conversión de monómero a polímero. Esto puede resultar en una significativa transferencia de cadena al polímero.
Dado que las moléculas de polímero están contenidas dentro de las partículas, la viscosidad del medio de reacción se mantiene próxima a la del agua y no depende del peso molecular. El producto final puede ser utilizado como es y generalmente no necesita ser modificado o transformado.	

2.2.3 Estructura molecular.

Mediante estudios de la química, se sabe que la estructura molecular es la que determina las propiedades de cualquier sustancia. Los términos configuración y conformación se utilizan para describir la estructura geométrica de un polímero y se confunden a menudo. *Configuración* se refiere al orden que se determina por enlaces químicos. La configuración de un polímero no puede ser alterado a menos que los enlaces químicos se rompan o se vuelvan a formar. *Conformación* se refiere al orden que surge de la rotación de las moléculas sobre los enlaces sencillos. A continuación se describe la estructura configuracional. [36]

El termino configuración se refiere a la “permanente” estéreo-estructura de un polímero. La estructura es definida por el método de polimerización, y un polímero conserva esta configuración hasta que la reacción química ocurra. Un cambio en la configuración requiere la ruptura de un enlace químico. Existen diferentes configuraciones en polímeros con estéreo centros (tacticidad) y enlaces dobles (de la forma *cis* y *trans*), como se muestra en la figura 6.

La tacticidad proviene del griego *taktikos*, que significa "orden" o "arreglo" y se refiere a la configuración de las cadenas poliméricas cuando sus monómeros constituyentes tienen un centro quiral (es decir, átomos de carbono asimétricos). De acuerdo con la IUPAC, una macromolécula con tacticidad es aquella en la cual la configuración de las unidades repetitivas es constante o igual. [40] En la figura 6 se ilustra las tres principales clases de tacticidad.

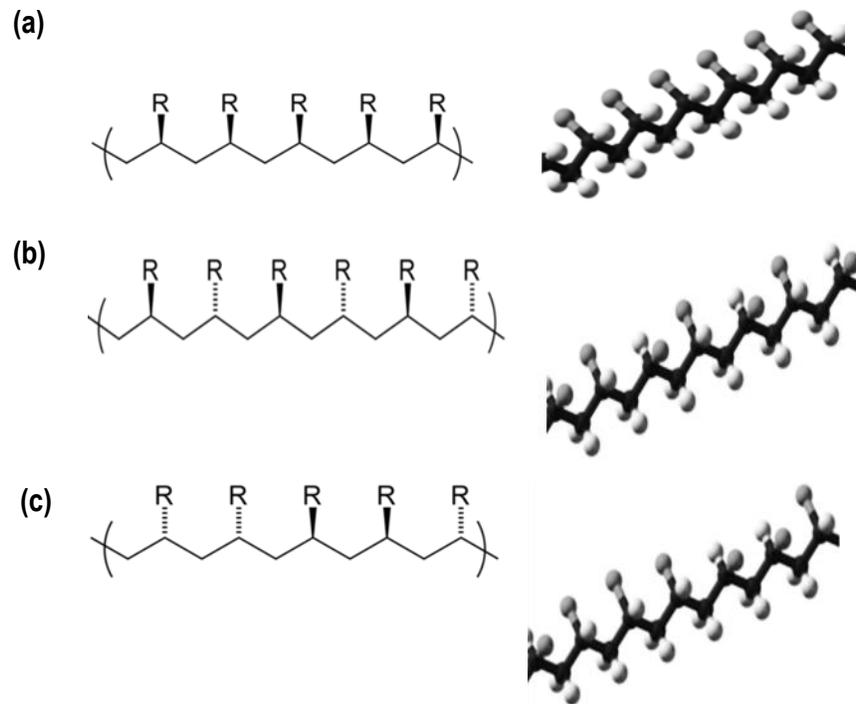


Figura 6. Representaciones de los tipos de tacticidad en polímeros; en a) isotáctico, b) sindiotáctico y c) atáctico.

- a. *Isotáctico*: Los sustituyentes de la cadena principal están enlazados a un carbono quiral en la *misma posición*, está constituido por lo tanto 100% de compuestos *meso*, lo que favorece la organización de las cadenas en hélices, condición para formar cristales. Figura 6(a).
- b. *Sindiotácticos*: poseen también un orden constante en los sustituyentes, sin embargo, estos se encuentran enlazados de *forma alternante* en el carbono quiral de la cadena principal del polímero. Está constituido por lo tanto 100% de compuestos *racémicos*. Figura 6(b).
- c. *Atáctico*: Los sustituyentes se encuentran distribuidos de *manera aleatoria* a lo largo de la cadena de la macromolécula. Los polímeros formados por reacciones de radicales libres generan normalmente productos atácticos (figura 6c), son amorfos debido a que la formación de un cristal requiere orden. Está constituida con una distribución 50/50 meso y racémico. Figura 7.

Meso

(a)

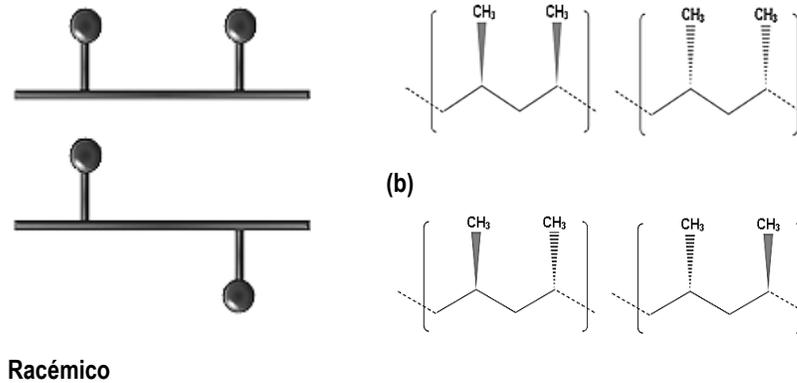


Figura 7. (a) Ejemplo de una diada meso y (b) diada racemo en una molécula de Polipropileno.

Los polímeros con dobles enlaces ($C=C$) en la cadena principal, muestran dos diferentes tipos de configuraciones llamadas *cis* y *trans*. Estas estructuras no se pueden cambiar por medios físicos (por ejemplo, rotación). [36]

La configuración *cis* surge cuando son grupos sustituyentes se encuentran en el mismo lado de un enlace doble carbono-carbono. *Trans* se refiere a los sustituyentes que se encuentran en lados opuestos del doble enlace [35], ver figura 8.



Figura 8. Representación de los isómeros: (a) Cis-1,2-dibromo-eteno y (b) Trans-1,2-dibromo-eteno.

2.2.3.1 Homopolímeros y Copolímeros.

Un tipo diferente de estructura de cadena surge cuando más que un tipo de monómero está implicado en la reacción de síntesis.

Un *homo-polímero* consiste en un solo tipo de unidades constitucionales repetitivas (A).

Los polímeros que incorporan más de un tipo de monómero en la cadena se denominan *copolímeros* (A, B). Hay cuatro tipos importantes de copolímeros, ver figura 9.

- i. *Copolímero al azar* contiene una disposición aleatoria de los monómeros múltiples a lo largo de la cadena.
- ii. *Copolímero de bloque* contiene bloques de monómeros del mismo tipo.
- iii. *Copolímero de injerto*, la cadena principal está formada por un solo tipo de unidad monomérica y todas las cadenas laterales están constituidas por otro tipo de unidad monomérica.
- iv. *Copolímero alternado*, como indica su nombre, las unidades monoméricas se van alternando en las posiciones de la cadena. El siguiente diagrama muestra los diferentes tipos de copolímeros, ver figura 9. [36, 41]

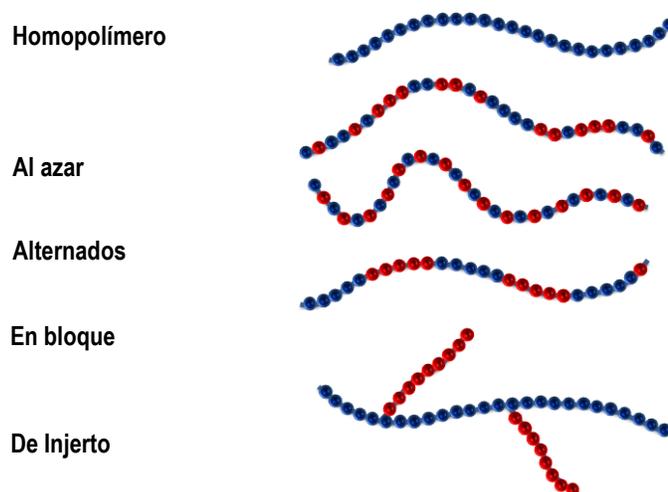


Figura 9. Representación esquemática de homopolímero y diferentes clases de copolímeros: Al azar, Alternados, En bloque y de Injerto. Las dos unidades monoméricas diferentes se designan por círculos rojos y azules.

2.2.3.2 Otras estructuras moleculares.

Arquitectura molecular se refiere a la forma de una molécula de polímero. La disposición geométrica de los enlaces no es la única forma de la estructura de un polímero puede variar. Un polímero ramificado se forma cuando hay "cadenas laterales" unidos a una cadena principal. [36] Un ejemplo sencillo de un polímero ramificado se muestra en la figura siguiente, figura 10.

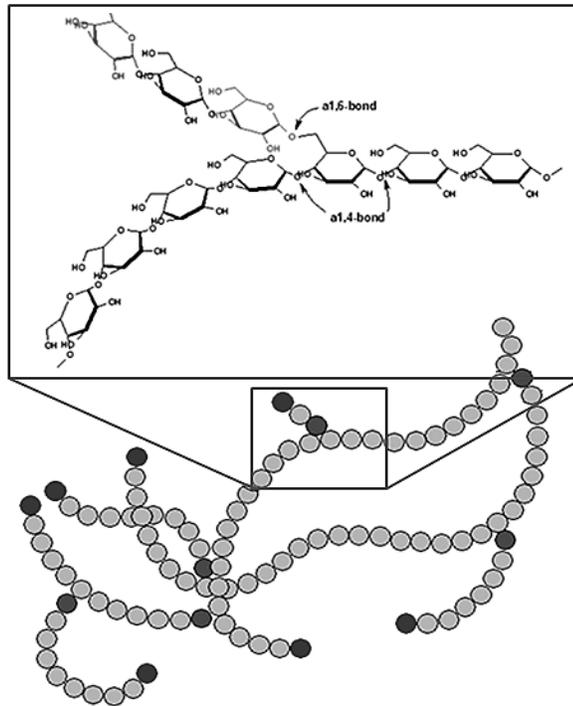


Figura 10. Glucógeno, un polisacárido ramificado.

Sin embargo, hay muchos aspectos en los que un polímero ramificado se puede arreglar. Algunos ejemplos de polímeros con diferente estructura molecular se muestran en la Figura 11. Uno de estos tipos es una *cadena corta ramificada* (short chain branched) tiene una naturaleza oligomérica, mientras que, una *larga cadena ramificada* (long chain branched) es de longitud polimérica. Un polímero de *red* (network) consiste de muchos segmentos de cadena interconectados y muchos caminos moleculares diferentes existentes entre dos átomos. Una *estrella ramificada* (star-branched) resulta cuando una polimerización se inicia con un monómero singular y tiene ramas radialmente hacia afuera desde un punto central. Un *dendrímero* o *polímero hiper-ramificado* (hyperbranched) es un polímero con un alto grado de ramificación. A menudo, en estas moléculas, las ramas mismas tienen más ramas. Esto tiende a dar a la molécula de una forma general esférica en tres dimensiones. [35]

Las estructuras moleculares tienden a presentar las siguientes propiedades: una *cadena corta ramificada* tiende a reducir la cristalinidad. Una *larga cadena ramificada* tiene efectos profundos sobre las propiedades reológicas. Un polímero de tipo *escalera* (ladder) presenta una alta resistencia y una elevada estabilidad térmica. Los polímeros *hiper-ramificados* consisten de moléculas con una

forma aproximadamente esférica y se ha demostrado que su viscosidad de fusión es significativamente menor que la de su análogo lineal con la misma masa molar. [36] Los polímeros *entrecruzados* (crosslinked) son polímeros forman enlaces directamente entre cadenas vecinas. Aunque no tan fuerte o rígido como los enlaces dentro de la cadena, estos enlaces cruzados tienen un efecto importante. Los polímeros con un alto grado de reticulación tienen memoria (*creep*). Cuando el polímero se estira, los enlaces cruzados evitan que las cadenas individuales se deslicen entre sí y las cadenas pueden enderezarse, pero una vez que se elimina la tensión vuelven a su posición original y el objeto vuelve a su forma original. [35]

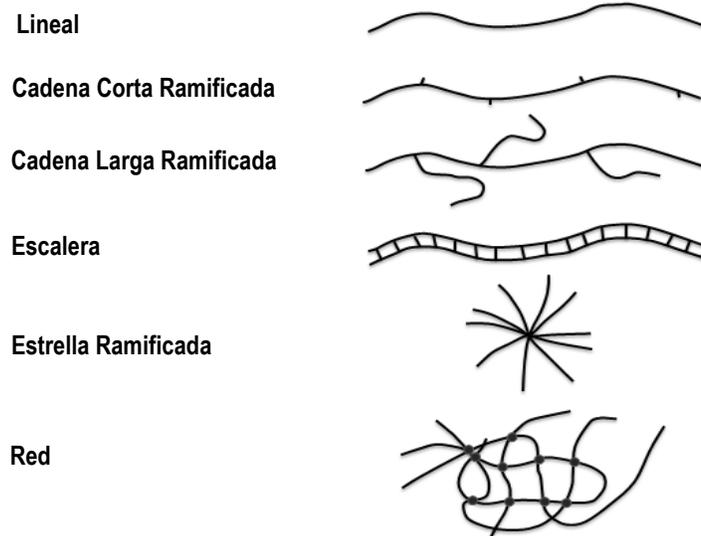


Figura 11. Representación esquemática de las estructuras poliméricas con diferente arquitectura molecular.

2.2.4 Clases de polímeros o Materiales poliméricos: Termoplásticos, Termoestables y Elastómeros.

Es común dividir a los polímeros en termoplásticos, termoestables y elastómeros. Los *termoplásticos* están compuestos de moléculas de polímero lineal o ramificado. Su estructura molecular presenta pocos (o ningún) entrecruzamientos y por esa razón se funden. Son plásticos con moléculas colocadas de manera tal, que cuando el material es calentado sus relaciones intermoleculares se debilitan y se vuelve más suave. Esto hace que se pueda moldear fácilmente por diferentes métodos. Cuando el material se enfría se endurece y vuelve a su estado normal. Ejemplos típicos de termoplásticos: polietileno (PE), polipropileno (PP), cloruro de polivinilo PVC, etcétera. Los

termofijos, llamados también *termoestables* no fluyen, y lo único que conseguimos al calentarlos es que se descompongan químicamente, en vez de fluir. Este comportamiento se debe a una estructura con muchos entrecruzamientos, que impiden los desplazamientos relativos de las moléculas. Los *elastómeros*, son plásticos con un comportamiento elástico que pueden ser deformados fácilmente sin que se rompan sus enlaces y no modifiquen su estructura [41], figura 12.

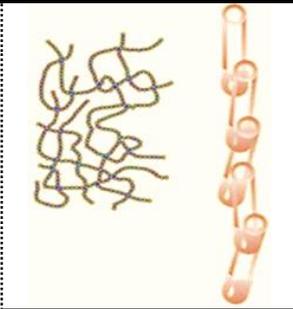
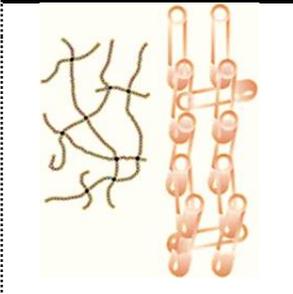
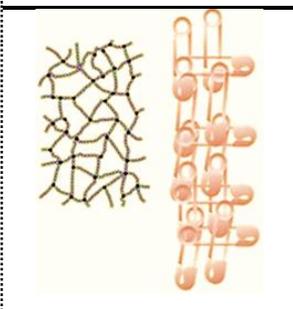
	<p style="text-align: center;">Termoplásticos</p> <p>Cadenas moleculares lineales. <i>Los plásticos más utilizados pertenecen a este grupo. Sus macromoléculas están dispuestas libremente sin entrelazarse.</i></p>
	<p style="text-align: center;">Elastómeros</p> <p>Cadenas moleculares débilmente reticuladas. <i>Sus macromoléculas se entrecruzan formando una red de malla cerrada.</i></p>
	<p style="text-align: center;">Termoestables</p> <p>Cadenas moleculares fuertemente reticuladas. <i>Sus macromoléculas se ordenan en forma de red de malla con pocos enlaces.</i></p>

Figura 12. Representación esquemática de las estructuras poliméricas con diferente arquitectura molecular.

2.2.5. Aplicaciones de los polímeros.

Pocas áreas de la ciencia y la tecnología han contribuido y contribuyen de forma tan manifiesta al bienestar de las sociedades actuales como lo hace la ciencia de polímeros, figura 13. Las relativamente pocas décadas en que esta ciencia ha tomado cuerpo han sido suficientes para lograr una revolución tecnológica que impregna prácticamente todos los ámbitos de nuestra vida. Fibras, materiales estructurales, cauchos, material de embalaje, materiales de altas prestaciones, etc. son en muchos casos de origen polímero. Estos polímeros se pueden encontrar en aplicaciones tan

diversas que van desde una simple bolsa de supermercado a un sofisticado implante biomédico. El impacto de la ciencia de polímeros en nuestra sociedad es tan profundo y extenso que, ciertamente podríamos afirmar sin equivocarnos, que la actual sociedad es imposible sin la contribución de los polímeros.



Figura 13. Aplicaciones de los polímeros en instrumentos utilizados en la vida cotidiana.

La siguiente tabla muestra algunas de las aplicaciones del vasto mundo de los polímeros.

Tabla 2. Características de las principales aplicaciones de los polímeros. [41]

Tipo de Material	Marcas registradas	Características de las principales aplicaciones	Aplicaciones típicas
Termoplásticos			
Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)	Marbon, Cyclocac, Lustran, Abson	Gran resistencia y tenacidad; resistente a la distorsión térmica; buenas propiedades eléctricas; inflamable y soluble en disolventes orgánicos.	Recubrimiento de interiores de frigoríficos; cortacéspedes y equipos de jardinería, juguetes y dispositivos de seguridad de carreteras.
Acrílicos [poli(metacrilato de metilo)]	Lucite, Plexiglas	Extraordinaria transmisión de luz y resistencia a la degradación ambiental; propiedades mecánicas regulares.	Lentes, ventanas de avión, material para dibujar, letreros exteriores.
Fluorocarbonos (PTFE o TFE)	Teflon TFE, Halon TFE	Químicamente inertes en la mayoría de los ambientes; excelentes propiedades eléctricas; bajo coeficiente de fricción; se pueden usar hasta los 260°C; nula o despreciable fluencia a temperatura ambiente.	Aislamientos anticorrosivos, tuberías y válvulas químicamente resistentes, cojinetes, recubrimientos antiadherentes, componentes eléctricos expuestos a altas temperaturas.
Polietileno	Alathon, Petrothene, Hi-fax	Químicamente resistentes y eléctricamente aislantes; blandos y bajo coeficiente de fricción; baja resistencia mecánica y poca resistencia a la degradación ambiental.	Botellas flexibles, juguetes, vasos, carcasas de pilas.
Polipropileno	Pro-fax, Tenite, Moplen	Resistencia a la distorsión térmica; excelentes propiedades eléctricas y	Botellas esterilizables, laminas para embalaje, televisores, maletas.

		resistencia a la fatiga; químicamente inerte, relativamente barato; poca resistencia a la radiación ultravioleta.	
Poliestireno	Styron, Lustrex, Rexolite	Excelentes propiedades eléctricas y claridad óptica; buena estabilidad térmica y dimensional; relativamente económico.	Tejados, electrodomésticos, carcasas de pilas, juguetes paneles de alumbrado doméstico.
Vinilos	PVC, Pliovic, Saran, Tygon	Materiales para aplicaciones generales y económicas; rígidos pero con plastificantes	Recubrimientos de suelos, tubería, recubrimientos aislantes de hilos eléctricos, discos fonográficos.
Poliéster (PET)	Mylar, Celanar, Dacron	Una de las películas plásticas más blandas; excelente resistencia a la fatiga; a la torsión; a la humedad; a los ácidos; a los aceites y a los disolventes.	Cintas magnetofónicas, paños, encordado de neumáticos.
Polímeros Termoestables			
Epoxis	Epon, Epi-rez, Araldite	Excelente combinación de propiedades mecánicas y de resistencia a la corrosión; dimensionalmente estables; buena adherencia; relativamente baratos; buenas propiedades eléctricas.	Enchufes, adhesivos, recubrimientos protectores, laminas reforzadas con fibras de vidrio.
Fenólicos	Bakelite, Durez, Renosin	Excelente estabilidad térmica hasta los 150°C; susceptible de formar materiales compuestos con muchas resinas; material de relleno; barato.	Carcasas de motores, teléfonos, distribuidores de automóvil (DELCO), accesorios eléctricos.
Poliésteres	Selectron, Laminac, Paraplex.	Excelentes propiedades eléctricas y barato; se puede usar a temperatura ambiente o elevada; se suele reforzar con fibras.	Cascos, barcos pequeños, paneles de automóvil, sillas, ventiladores.
Siliconas	DC resins	Excelentes propiedades eléctricas; extraordinaria resistencia al calor, relativamente económico.	Láminas y cintas aislantes a elevadas temperaturas.

2.3 Materiales híbridos orgánico-inorgánico.

Es muy amplio el uso de recubrimientos acrílicos en base agua debido a su excelente durabilidad, tenacidad, claridad óptica, estabilidad a los rayos UV, retención de color y respeto al medio ambiente, especialmente en vista de las actuales restricciones mundiales sobre recubrimientos a base de solventes que favorecen los compuestos orgánicos de baja volatilidad (VOC) [42, 43]. Las áreas más populares de aplicación de recubrimientos acrílicos son las arquitectónicas, la de protección de metales, de madera, de máquinas decorativas y comerciales [44], por mencionar algunas. Los nanocompuestos poliméricos híbridos consisten en una matriz polimérica orgánica y cargas inorgánicas con dimensiones a escala nanométrica [45-48]. Por lo tanto, se puede llamar material híbrido a cualquier sistema orgánico-inorgánico o biomineral en el cual, al menos unos de los componentes, orgánico o inorgánico, está presente con un escalamiento de tamaño de décimas a decenas de nanómetros [25]. Se ha reportado que un pequeño porcentaje (<5% en peso) de nanopartículas incrustadas en una matriz polimérica puede exhibir una mejora significativa en las propiedades del material [49, 50]. Por ejemplo, las propiedades mecánicas (p. Ej., Dureza, módulo

de tracción), estabilidad térmica, resistencia al fuego y propiedades de barrera contra gases, mejoran en relación con el polímero puro, lo que abre oportunidades en aplicaciones de alto rendimiento como automotriz, electrónica y aeroespacial [51].

Las propiedades de los materiales híbridos no son solo la suma de las contribuciones individuales de ambas fases, el rol de las fases internas podría ser predominante [40]. Los materiales híbridos pueden ser clasificados de diversas formas, dependiendo de la composición relativa de los componentes constituyentes, la naturaleza de las interacciones químicas entre ellos o los enlaces químicos involucrados. La composición química es un parámetro importante puesto que su variación lleva a los materiales híbridos a comportamientos fisicoquímicos distintivos y propiedades profundamente diferentes [25]. Se ha reportado el criterio que relaciona el tipo de interacciones o la naturaleza de enlace químico entre las especies orgánicas e inorgánicas. Siguiendo este criterio, los materiales nanoestructurados pueden clasificarse en dos distintas clases: Clase I. Los compuestos orgánicos e inorgánicos están embebidos y solamente los enlaces débiles (puentes de hidrógeno, interacciones de Van der Waals, balance hidrofóbico-hidrofílico), dan la cohesión a la estructura en conjunto. Clase II. En estos materiales las dos fases están ligadas a través de fuertes enlaces químicos (enlaces covalentes o iónico-covalente). [52]

También se ha establecido que las propiedades clave en los nanocompuestos poliméricos son la dimensión (por ejemplo, la relación de aspecto), el grado de dispersión de los nanorellenos en la matriz polimérica [2, 53] y la morfología, vea tabla 3.

Tabla 3. Morfología de las nanopartículas y las propiedades que benefician.

NANOESTRUCTURAS: MORFOLOGIAS		
NANOTUBOS NANOFIBRAS (CARBON)	<ul style="list-style-type: none"> • Elevada resistencia radio-longitud • Elevada resistencia mecánica • Excelentes propiedades eléctricas conductividad 1000 veces la del cobre) 	
NANOESTRUCTURAS EN CAPAS (ARCILLAS)	<ul style="list-style-type: none"> • Propiedades Mecánicas 	Módulo
		Tenacidad
	<ul style="list-style-type: none"> • Propiedades Térmicas 	Propiedades de barrera
		Propiedades térmicas
		Efectos ignífugantes

NANOPARTICULAS (ÓXIDOS METÁLICOS)	<ul style="list-style-type: none"> • Módulo de Young • Tenacidad • Flexión • Efecto retardante de llama • Actividad fotocatalítica • Propiedades magnéticas • Propiedades eléctricas
--	---

Por lo tanto, se están investigando diferentes enfoques para la producción de nanocompuestos, ya sea químicos que involucran polimerización in situ o físicos que involucran la mezcla de componentes en solución o en estado fundido [54]. La dispersión eficiente de nanopartículas en una matriz polimérica es difícil debido a su tendencia a agregarse en grupos de escala micrométrica que dan lugar a los compuestos poliméricos tradicionales. La polimerización in situ, que implica el crecimiento de cadenas de polímeros en presencia de nanopartículas, es un enfoque atractivo ya que la dispersión de nanopartículas se puede lograr inicialmente mediante el uso de condiciones apropiadas (por ejemplo, solventes, tensoactivos). La polimerización en suspensión, en miniatura y en emulsión son las rutas sintéticas más atractivas [54, 55], siendo la polimerización en emulsión la más favorecida [56]. El número de nanopartículas inorgánicas añadidas a los recubrimientos poliméricos ha aumentado a lo largo de los años, incluyendo, entre otras, nanoarcillas [56, 57], nanoóxidos [59-62], nanotubos de carbono [63, 64] y silsesquioxanos oligoméricos poliédricos (POSS) [46, 65, 66], por mencionar algunas partículas, ver tabla 4.

Tabla 4. Nanopartículas incorporadas en recubrimientos.

Recubrimientos	Beneficios	Nanopartículas
<i>Recubrimientos de barrera</i>	Esfuerzos mecánico, térmicos y protección química, protección balística, incremento en estabilidad en ambiente oxidante.	Al, SiO ₂ , Al ₂ O ₃
<i>Recubrimientos ópticos</i>	Soporte de almacenamiento, recubrimientos termo trópicos o foto crómicos, resistencia al rayado.	Ag, Ti, ZnO, TiO ₂ , SnO ₂ , SiO ₂
<i>Resistencia a la abrasión</i>	Incremento al desgaste, resistencia al rayado	SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃
<i>Metalización</i>	Propiedades magnéticas, recubrimientos anti estáticos, blindaje electromagnético.	Fe, Ag, Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃

2.3.1 Materiales poliméricos con incorporación de nanoSiO₂.

2.3.1.1 Estado del arte.

Las nanopartículas inorgánicas esféricas de SiO₂ son utilizadas comúnmente en recubrimientos poliméricos como agentes reforzantes, especialmente recubrimientos acrílicos. Son un tipo de nanorelleno tradicional atractivo con varias ventajas favorables, tales como que es relativamente barato, no tóxico, biocompatible, de alta resistencia térmica [11-13] y especialmente su estabilidad para reforzar la matriz polimérica debido a la mejora de las propiedades termomecánicas [67, 68] y su uso en otras aplicaciones potenciales como administración de fármacos, ingeniería de tejidos, portador para aplicaciones antimicrobianas, biosensores [69, 70]. El interés ha crecido gracias a su efectividad para mejorar las propiedades físicas de los acrilatos puros. Por ejemplo, Khalina et al. [71], mediante polimerización en miniemulsión con aplicabilidad en adhesivos sensibles a la presión, sintetizó el material polimérico formado por los monómeros 2-Etilhexilo acrilato/ácido acrílico/metacrilato de metilo, los autores reportan hasta un 200% de aumento en el módulo de corte y hasta un 300% de aumento en la resistencia a la adherencia, agregando solo hasta 4% en peso de nanosilica. Por otro lado, Pishvaei y Tabrizi [72] reportan un aumento en la temperatura de descomposición térmica de 8°C mediante el análisis de DTA (figura 14) y un aumento en la temperatura de transición vítrea, añadiendo solo 5% en peso de nanosilica, ver figura 15.

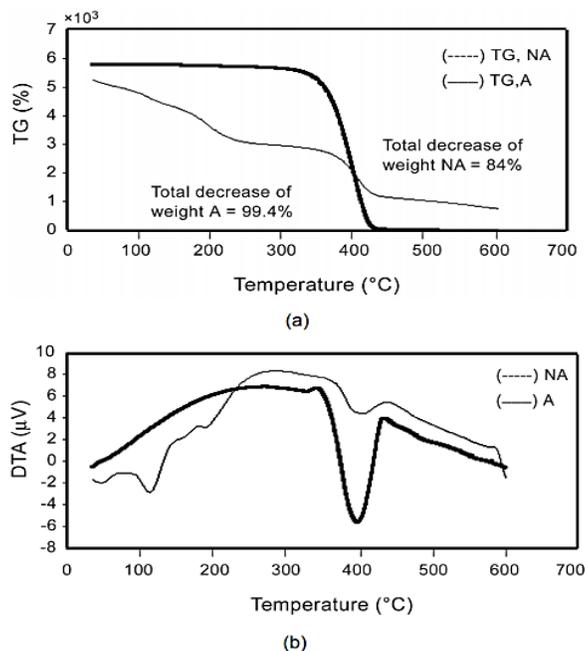


Figura 14. Curvas de (a) TG y (b) DTA del nanocompuesto sintetizado (NA), y del látex acrílico puro (A).

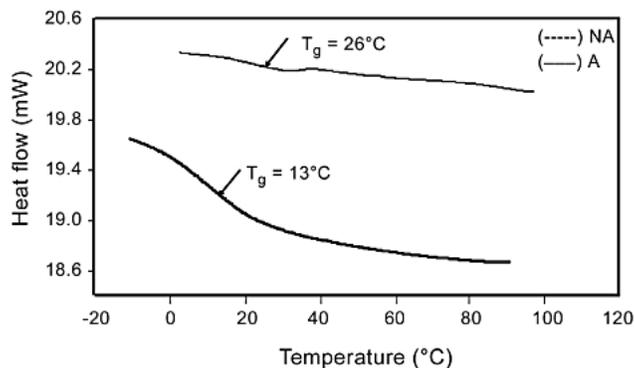


Figura 15. Termogramas obtenidos de la técnica DSC del nanocompuesto sintetizado (NA), y del látex acrílico puro (A) en enfriamiento de 100°C a 0°C, con una tasa de enfriamiento de 10°C/min.

Zhang y colaboradores [19] polimerizaron estireno con metilmetacrilato en presencia de nanopartículas de SiO₂ como semillas, ellos estudiaron el efecto de factores como el nivel de nanoSiO₂ sobre la temperatura de reacción y el tratamiento con ultrasonido de nanoSiO₂ sobre la estabilidad de la reacción de polimerización. Los autores reportan para los nanocompuestos de acrilato-SiO₂ una reducción de la conversión y un aumento de los coágulos a medida que la concentración de nanosilica aumenta hasta un 15% en peso. La figura 16 de cinética de reacción indica que el nivel de nanoSiO₂ presenta menos influencia en la velocidad de reacción que la temperatura de reacción. Como se puede observar en sus resultados.

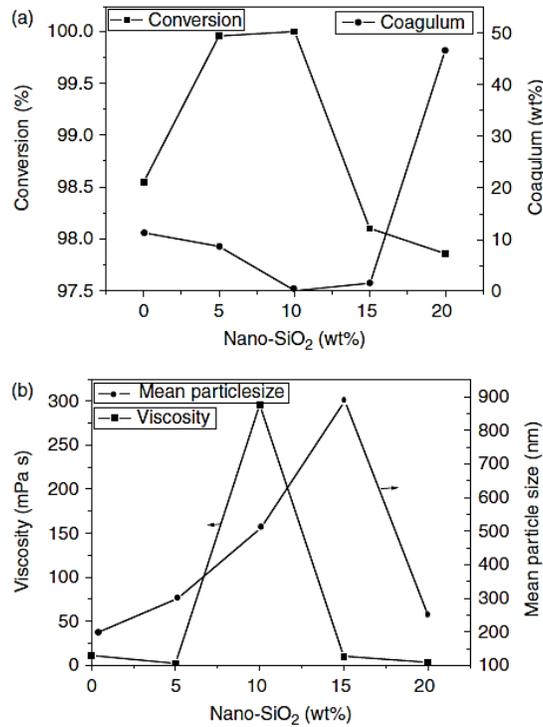


Figura 16. Efecto de la concentración de nanoSiO₂ sobre la polimerización (temperatura de reacción 75°C).

Los autores citan que la escasez de emulsionante conduce a una superficie “desnuda” de partículas, por lo que las partículas se aglomeran debido a la colisión entre ellas y luego se produce un porcentaje de coágulos más alto. Cuando se adiciona más concentración de nanoSiO₂, se reduce la solubilidad del emulsionante en agua, y la concentración micelar crítica (CMC) del sistema cae. Cuantas más micelas se forman, más se reduce la aglomeración de partículas. Sin embargo, cuando se agrega más nanopartícula, el CMC del sistema alcanza su máximo, lo que genera los centros activos para producir partículas máximas. Cuando la molécula emulsionante no puede cubrir la superficie de las partículas, se forman más coágulos.

Por otro lado, la cinética de reacción muestra que el nivel de nanoSiO₂ tiene menor influencia en la velocidad de reacción que la temperatura de reacción. Incluso una pequeña cantidad de nanopartícula puede disminuir la velocidad de reacción, ver figura 17(a). El trabajo concluye que durante la reacción de polimerización se tiende a formar una nanomasa, la cual aumenta el diámetro de la partícula que crece en la superficie de la misma. Indicando que la polimerización se lleva a cabo en la superficie de la partícula, figura 17(b). Los autores plantean la hipótesis de que la

probabilidad de formación de coágulos aumenta debido a que disminuyen las colisiones entre partículas y la estabilidad de la emulsión.

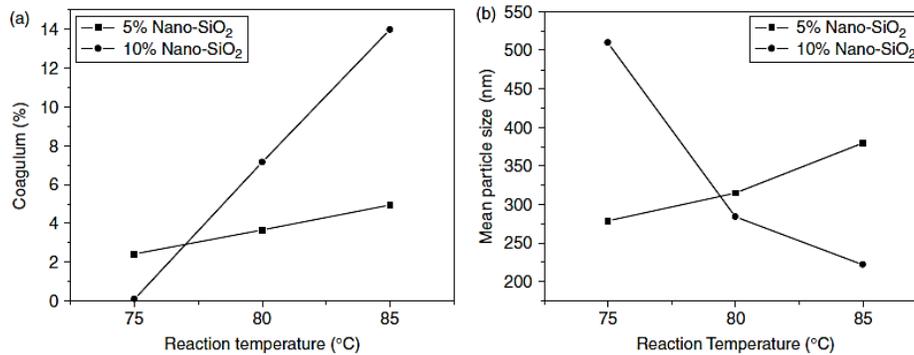


Figura 17. Efecto de la temperatura de reacción, sobre la polimerización.

La síntesis de acrilato de butilo y metilmetacrilato como monómeros principales fue reportada por Ramos et al. [73], los autores adicionaron ácido metacrílico para introducir grupos carboxílicos en la superficie de las partículas, proporcionando estabilidad adicional y reticulación física de la película. Los nanocompuestos son sintetizados mediante polimerización en miniemulsión, a 20% de contenido de sólidos y 20% en peso de SiO₂ relacionado con la masa de monómero. Además, se varió la concentración de MMA, sus resultados de DSC muestran que la temperatura de transición vítrea (T_g) de las películas aumentó ligeramente con el contenido de SiO₂, ver figura 18. De acuerdo con lo reportado este pequeño efecto se debe al hecho de que las partículas de SiO₂ no reaccionan con la matriz polimérica y, por lo tanto, la estructura principal del polímero no se ve afectada por la presencia de las nanopartículas, citando las palabras de los autores, la presencia de las nanopartículas de SiO₂ reduce el movimiento de la cadena del polímero, y por lo tanto, la temperatura de transición vítrea se desplaza ligeramente a valores más altos.

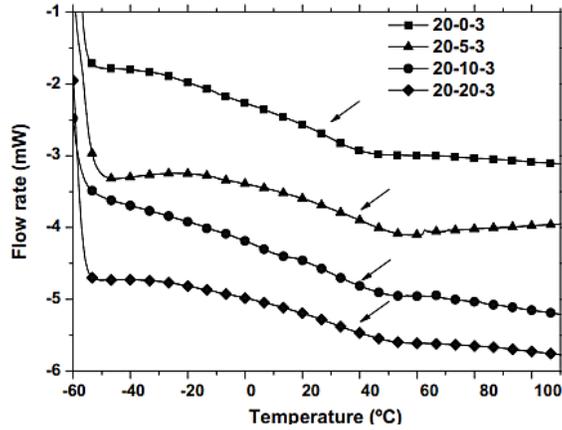


Figura 18. Curvas de DSC de los diferentes recubrimientos sintetizados: AB/MMA/MAA

Además, se da a conocer mediante los análisis de nanoindentación, figura 19, que el módulo elástico aumenta de 0.40 GPa en ausencia de sílice a 1.25 GPa cuando se incorpora el 20% de SiO₂ en la formulación, es decir, observan hasta un aumento de tres veces en la dureza.

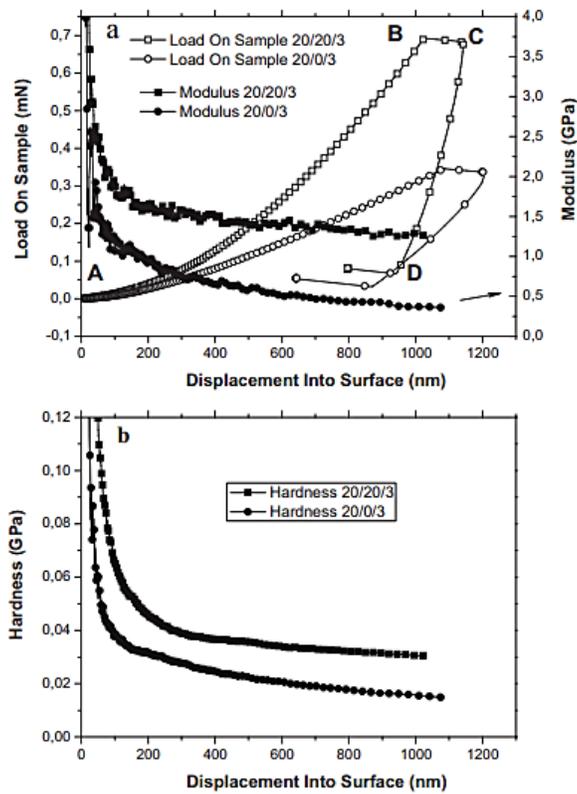


Figura 19. Nanoindentación (a) módulo elástico y (b) dureza.

Sin embargo, considerando la baja energía superficial y la alta hidrofilia de la superficie nanoestructurada de SiO₂, estas propiedades pueden inducir a las nanopartículas a ser fácilmente aglomeradas y apenas dispersables en la matriz polimérica, tal como se muestra en los resultados. Por lo tanto, uno de los mayores desafíos en la producción de nanocompuestos poliméricos con incorporación de SiO₂ es encontrar un método efectivo para controlar la dispersión de las nanopartículas en huéspedes poliméricos y para facilitar la adhesión interfacial entre las partículas de nanoSiO₂ y la matriz polimérica hidrófoba [74, 75]. El método más utilizado es la modificación de la superficie [76, 77].

Un agente de acoplamiento de tipo silano, como agente de superficie convencional, ha sido considerado como un agente químico que modifica química o físicamente las partículas de nanoSiO₂ con el fin de lograr una mejor dispersión de la carga y así promover su compatibilidad con las matrices poliméricas [78, 79]. Es decir, es un compuesto capaz de reaccionar químicamente tanto con el polímero como con el relleno. Por ejemplo, Branka M. Pilic et al. [80] reporta que la adición de nanopartículas de sílice mejora las propiedades mecánicas en la matriz polimérica de poli(ácido láctico) (PLA), observándose una mejora significativa para el contenido más bajo de concentración de sílice (0.2% en peso), como se observa en la figura 20.

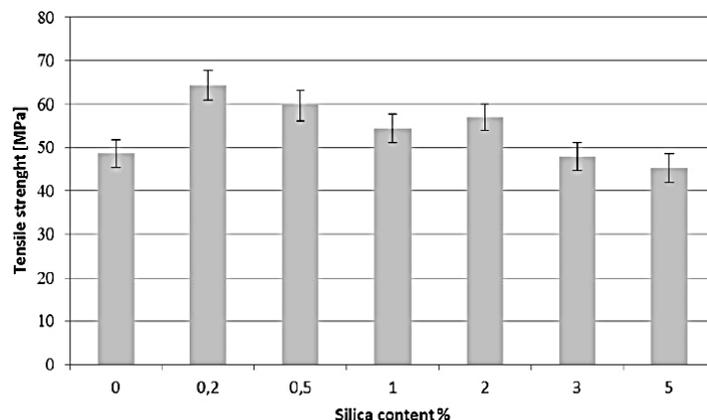


Figura 20. Resistencia a la tracción para la película de PLA puro y las películas de PLA con 0.2, 0.5, 1, 2, 3 y 5% en peso de sílice.

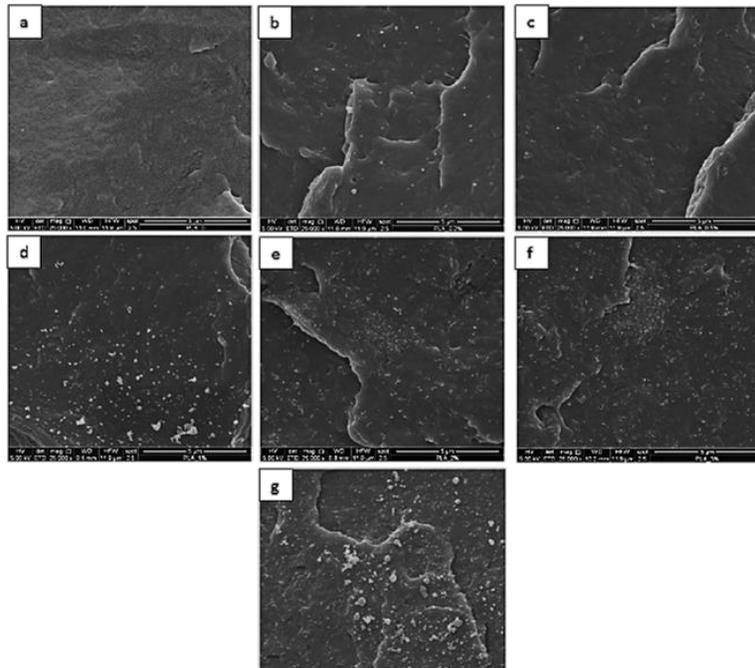


Figura 21. Micrografías SEM de la superficie fracturada de PLA puro y los nanocompuestos de PLA: a) PLA puro, b) PLA+0.2% en peso de silica, c) PLA+0.5% en peso de silica, d) PLA+1% en peso de silica, e) PLA+2% en peso de silica, f) PLA+3% en peso de silica y g) PLA+5% en peso de silica.

La disminución de la resistencia a la tracción se observa con un aumento en la concentración de SiO_2 . La muestra con 5% en peso de contenido de SiO_2 , presenta un valor de la resistencia a la tracción por debajo del PLA puro. A medida que aumenta la concentración del relleno, se observa en las micrografías SEM una peor dispersión y distribución de nanopartículas, mayores irregularidades en la superficie y presencia de huecos, ver figura 21. Para los autores, dichos defectos pueden actuar como agentes de nucleación de grietas, lo que explica la disminución del comportamiento a la tracción del nanocompuesto [81].

El estudio del efecto sobre la morfología y las propiedades mecánicas de la matriz de la resina epóxica CYD-128 con incorporación de SiO_2 con un contenido de grupos hidróxido en la superficie de 36%, fue estudiada por Y. Zheng y colaboradores [82], los autores hacen notar que la resistencia al impacto de los nanocompuestos mejora a medida que se adicionan al sistema más nanopartículas de SiO_2 (hasta el 3% en peso), y posteriormente esta disminuye con la adición de nanopartículas, tabla 5.

Tabla 5. Efecto de la dispersión de las nanopartículas sobre las propiedades de los nanocompuestos.

Epoxy resin/TiO ₂ (g/g)	Treatment methods	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (GPa)	Impact strength (kJ·m ⁻²)
100/0	–	35.33	3.17	10.2
100/3	1	38.33	3.21	11.2
100/3	2	45.88	3.43	12.68
100/3	3	75.68	3.57	15.94

Desde el punto de vista de los autores concluyen que, una dispersión no homogénea de SiO₂, puede ser responsable de ello. Como se observa en la figura 22.

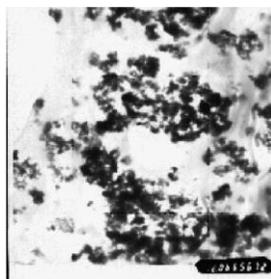


Figura 22. Micrografía TEM de los nanocompuestos epoxi/SiO₂ (12,000x).

La presencia excesiva de nanopartículas hace que la dispersión uniforme sea imposible incluso con el homogeneizador de alta velocidad. Las nanopartículas funcionan de dos maneras: (1) sirven como agente aglutinante que modifica la estructura morfológica del CYD-128; (2) actúan como concentradores de tensión que promueven la cavitación en los límites de partículas-polímero. Sobre la base de esta estructura morfológica propuesta, se crean numerosos sitios de cavitación en la interfaz entre las partículas de SiO₂ y las capas amorfas. Cuando la matriz está sujeta a impacto, las cavidades formadas liberan la restricción plástica en la matriz y desencadenan la deformación plástica a gran escala, mejorando significativamente la resistencia a la fractura de la matriz [83]. Sin embargo, las fuentes de concentración de tensión que conducen a la reducción de la resistencia al impacto se forman cuando se producen agregados significativos en los nanocompuestos.



Figura 23. Morfología de la fractura del análisis de impacto del nanocompuesto.

La figura 23 muestra la micrografía SEM de la resina epoxi pura, en ella se observan las pequeñas grietas y las líneas claras y lisas en la superficie de fractura. Por otro lado, la micrografía SEM del nanocompuesto con un 3% en peso de SiO_2 demuestra que las líneas fluviales se amontonan entre sí. Los autores afirman que en comparación con la figura 24, se crean nuevas superficies masivas bajo la carga de impacto, que puede disipar mucha más energía de impacto a través de estas nuevas superficies para aumentar la resistencia al impacto del nanocompuesto.

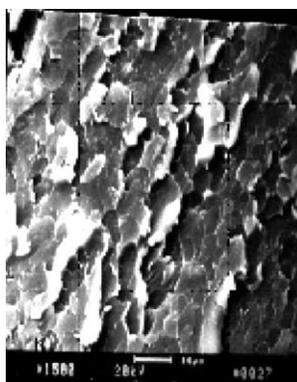


Figura 24. Morfología de la fractura de las pruebas de impacto de los nanocompuesto de SiO_2 .

R.R. Devi et al [84] sintetizó los nanocompuestos de polímeros de madera (WPNC), incorporando nanopartículas de SiO_2 modificadas con γ -trimetoxisilil propilmetacrilato (MSMA) y nanoarcilla en la madera Simul (*Salmaalía malabárica*), estos nanocompuestos e prepararon por impregnación del copolímero de estireno/acrilonitrilo (SAN). En general, de la figura 25 los autores plantean que la pérdida de peso es mayor en las nanopartículas de SiO_2 modificada en comparación con las no

modificadas. De acuerdo a lo anterior, aseveran que este fenómeno se presenta debido a la descomposición de MSMA injertada de la superficie de SiO₂. Estos resultados indican que MSMA interactúa con las nanopartículas, mejorando la hidrofobicidad de la superficie de SiO₂.

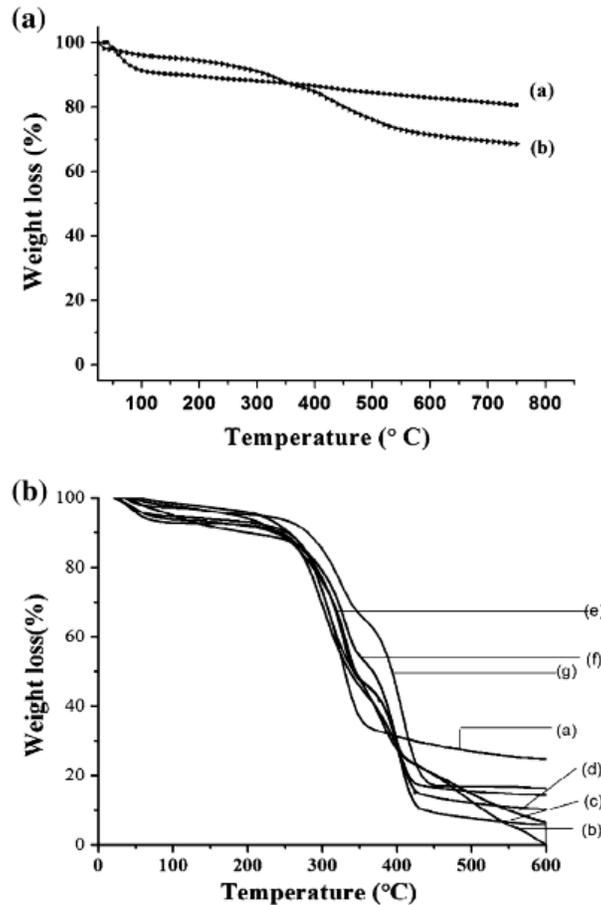


Figura 25. TGA de (a) nanopartículas de SiO₂ no modificadas y (b) nanopartículas de SiO₂ modificadas con MSMA, y (b) TGA de (a) madera, (b) SAN, y las muestras de madera tratadas (c) SAN/SiO₂(0.5%), (d) SAN/nanoarcilla(0.5%), (e) SAN/SiO₂ (0.5%)/nanoarcilla(0.125%), (f) SAN/SiO₂(0.5%)/nanoarcilla(2.0%) y (g) SAN/SiO₂(0.5%)/nanoarcilla(0.5%).

Por otro lado, la resistencia a la tracción y flexión de las muestras de madera tratadas y no tratadas, se observan en la tabla 6. De los resultados se observa la madera tratada con SAN causa una mejora tanto en las propiedades de tracción como de flexión, debido a que aumentan drásticamente cuando se añade SiO₂ modificado con el agente silano, ya que aumenta la interacción entre la madera y el polímero SAN, lo que resulta en la rigidez de los compuestos. Smail et al. [85], reporta el efecto del agente de acoplamiento de tipo silano sobre las propiedades mecánicas de compuestos de caucho natural rellenos de fibra de bambú.

Tabla 6. Propiedades de flexión, tracción y LOI (%) de los nanocompuestos de madera no tratada y tratada.

Sample particulars	Flexural MOE (MPa)	Properties MOR (MPa)	Tensile Tensile modulus (MPa)	Properties Tensile strength (MPa)	LOI (%)
Untreated	2,779 (± 12.7)	31.7 (± 0.7)	846 (± 12.7)	27.6 (± 5.7)	19.4 (± 1.0)
Treated with SAN	4,387 (± 10.8)	35.6 (± 0.2)	913 (± 4.7)	34.0 (± 1.9)	22.2 (± 0.5)
SAN/SiO ₂ (0.5%)	5,355 (± 9.7)	64.2 (± 0.5)	1,098 (± 2.7)	47.3 (± 0.7)	26.6 (± 1.0)
SAN/nanoclay (0.5%)	5,308 (± 7.7)	62.9 (± 0.8)	987 (± 1.7)	40.9 (± 1.2)	25.0 (± 1.0)
SAN/SiO ₂ (0.5%)/nanoclay (0.125%)	5,687 (± 20.7)	64.9 (± 0.6)	1,183 (± 2.3)	49.0 (± 0.9)	27.7 (± 3.0)
SAN/SiO ₂ (0.5%)/nanoclay (0.5%)	6,290 (± 7.7)	67.9 (± 1.1)	1,574 (± 1.7)	50.6 (± 1.4)	30.5 (± 1.0)
SAN/SiO ₂ (0.5%)/nanoclay (2.0%)	5,290 (± 11.7)	63.1 (± 0.4)	1,101 (± 3.4)	48.7 (± 3.0)	28.8 (± 0.5)

* Each value represents the average of three samples

J. H. Lee et al. [86] sintetizó compuestos híbridos de poliimida/silica (PI/SiO₂), la nanopartícula incorporada fue modificada con el agente trimetoxisilil-terminación poli(metilmetacrilato); PMMA-Si(OMe)₃ se incorporó en 2.5, 5.0, 7.5, 10, 20, y 30% en peso. De los resultados de la figura 26, se muestran los análisis de TGA presentado por los autores, donde se observa el aumento de la estabilidad térmica, que atribuyen a la alta estabilidad térmica de la silica y a la existencia de una fuerte interacción entre la matriz de PI y las partículas.

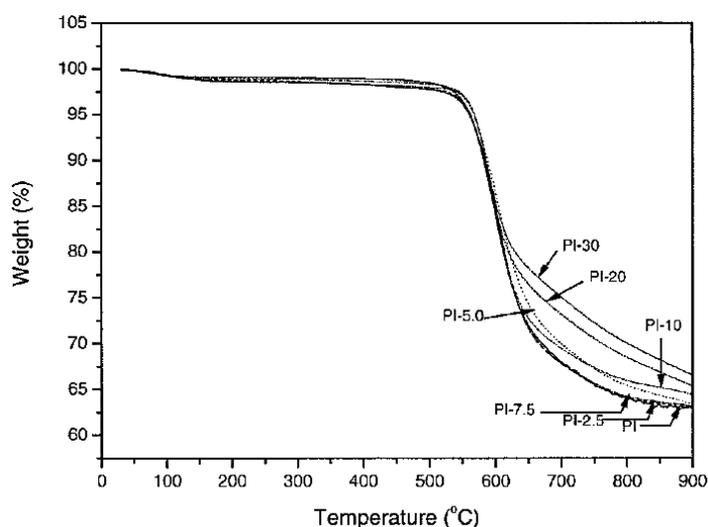


Figura 26. Curvas TGA del polímero PI puro y del nanocompuesto híbrido PI/SiO₂ con diferentes contenidos de silica modificada.

El contenido de silica y el estado de dispersión de las partículas de sílice dentro de la matriz PI también afecta los movimientos cooperativos de las cadenas de polímero en T_g , como se observa en la figura 27. Este aumento en T_g es el resultado de la fuerte interacción entre las partículas de silica y la matriz de PI, lo que limita el movimiento de las moléculas de PI (es decir, la movilidad segmentaria), debido al efecto combinado del uso de partículas de silica de tamaño nanométrico y la modificación de la superficie de la nanopartícula.

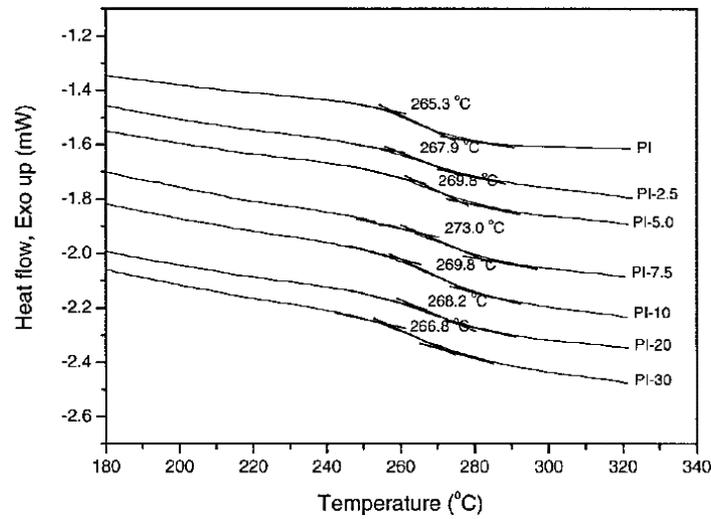


Figura 27. Curvas DSC del polímero PI puro y del nanocompuesto híbrido PI/SiO₂ con diferentes contenidos de silica modificada.

De los resultados se sugiere que la cooperatividad de las cadenas de polímeros que se mueven en concertó a través de la transición disminuye por la adición de partículas de silica en la matriz de PI, debido al resultado del movimiento restringido de las cadenas de PI causado por partículas que actúan como puntos de reticulación transitorios en el sistema del compuesto disperso.

Las curvas típicas de tensión-deformación del polímero puro PI y de los nanocompuestos PI/SiO₂ se presentan en la figura 28 y los resultados se resumen en la tabla 7.

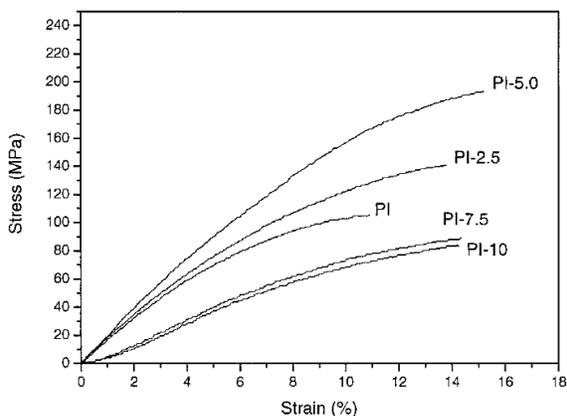


Figura 28. Curvas de esfuerzo-deformación del polímero PI puro y del nanocompuesto híbrido PI/SiO₂ con diferentes contenidos de silica modificada.

Tabla 7. Propiedades mecánicas del polímero PI puro y del nanocompuesto híbrido PI/SiO₂ con diferentes contenidos de silica modificada.

Sample	Silica content ^a (wt %)	Tensile modulus ^b (GPa)	Tensile strength ^c (MPa)	Elongation at break (%)
PI	0	1.69	105.51	10.90
PI-2.5	2.5	1.79	140.63	13.80
PI-5.0	5.0	2.08	193.67	15.19
PI-7.5	7.5	0.87	89.18	14.34
PI-10	10	0.71	83.42	14.26

^a It refers to the content of polymer-modified silica, PMMA/SiO₂.

^b Initial slope of the stress-strain curve.

^c Stress at break.

Como se muestra en la tabla 7, el módulo de tensión inicial de las películas híbridas aumenta aproximadamente de 1.69 GPa a 2.08 GPa, al comparar el polímero puro con el nanocompuesto con 5% de silica modificada, lo que indica el aumento de la rigidez de los materiales híbridos debida a la adhesión interfacial entre PI y la partícula en la presente muestra. Sin embargo, cuando el contenido de silica modificada aumenta más al 5% en peso, se observa que las propiedades mecánicas disminuyen. Los autores afirman que este fenómeno se debe a la separación de la macrofase causada por el efecto de agregación de las partículas de SiO₂ adicionada en altas concentraciones, como se observa en el análisis SEM (Fig. 29).

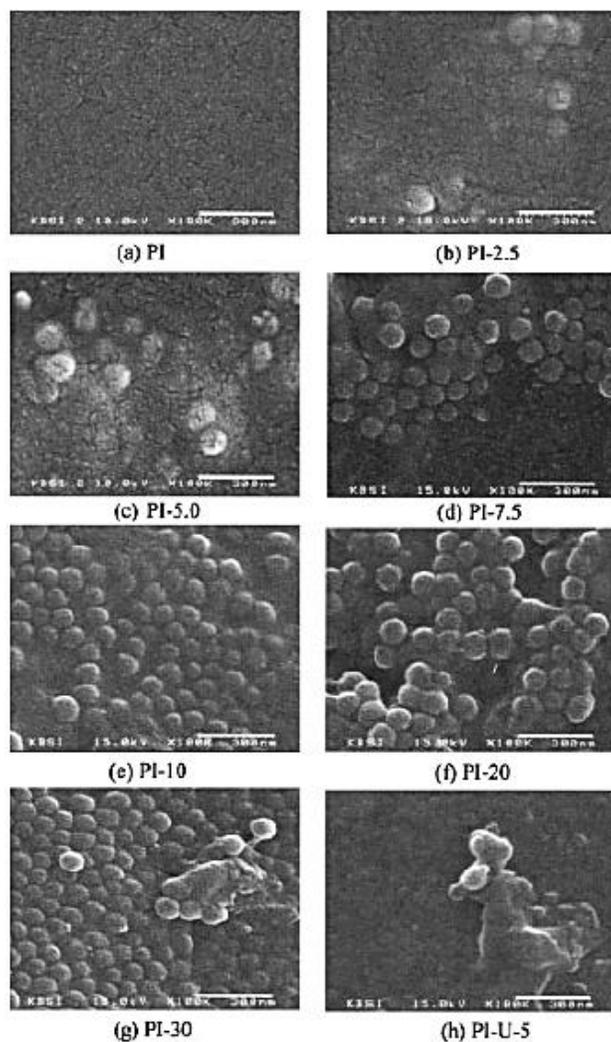


Figura 29. Micrografías SEM del polímero PI puro y del nanocompuesto híbrido PI/SiO₂ con diferentes contenidos de sílica modificada.

A pesar del amplio uso de la modificación de la superficie de las nanopartículas y sus ventajas, se reconoce que este proceso químico es tedioso debido al tiempo de tratamiento, la temperatura de procesamiento generalmente alta y la presencia de nitrógeno que se requiere [87, 88]. Además, consume demasiada energía con respecto a los procesos de silanización [89, 90] y es relativamente menos rentable [91], lo que desalienta la producción y comercialización a gran escala de los nanocompuestos de polímero/SiO₂.

Existe la necesidad de investigar rutas sintéticas para obtener nanocompuestos de polímero/SiO₂ más rentables y escalables. Las condiciones de síntesis para nanocompuestos poliméricos basados en acrilato de butilo (AB), metacrilato de metilo (MMA) y ácido acrílico (AA) en presencia de

nanopartículas inorgánicas (Al_2O_3 , TiO_2 y Fe_2O_3 y Montmorilonita) sin tratamiento de superficie han sido un foco principal de investigación en este laboratorio. Un método posible y prometedor es dispersar nanopartículas por interacciones electrostáticas [92]. Es bien sabido que el potencial superficial de las nanopartículas de SiO_2 en un sistema acuoso es negativo debido a la disociación de los grupos de silanol en la superficie para formar SiO^- . Si se introduce una carga positiva en los huéspedes poliméricos, tanto la dispersión de SiO_2 como la adhesión interfacial entre la matriz y los rellenos podrían mejorarse mediante interacciones electrostáticas. P. Rittigstein y colaboradores [93], reportan que SiO_2 no modificado puede dispersarse bien en una matriz polimérica a concentraciones muy bajas cuando existe la interacción de puentes de hidrógeno entre la nano-silica y el polímero, figura 30.

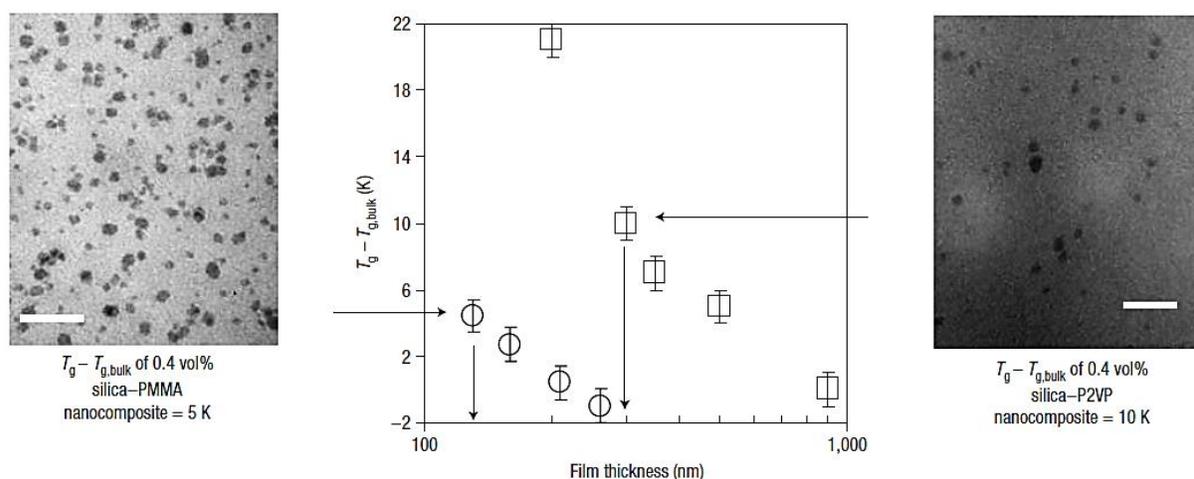


Figura 30. Espaciado entre capas (espesores de película) en los nanocompuestos "modelo" que producen la misma desviación de T_g a 0.4% en volumen de silica-PMMA y silica-P2VP. Desviaciones de T_g de los nanocompuestos "modelo" P2VP (cuadrados abiertos) y nanocompuestos "modelo" PMMA (círculos abiertos). Derecha e izquierda: imágenes de microscopía electrónica de transmisión de los nanocompuestos a 0.4% en volumen de silica-P2VP (derecha) y 0.4% en volumen de silica-PMMA (izquierda) (barra de escala = 100 nm). Las barras de error (± 1 K) representan el error inherente debido al ajuste de los datos requeridos para obtener T_g .

Aunque hay algunos ejemplos de reacciones electrostáticas en la literatura que utilizan el llamado proceso de ensamblaje coloidal, todos estos trabajos se llevaron a cabo mediante polimerización en emulsión y se centraron solo en la morfología de los nanocompuestos resultantes [94-96].

Además, las rutas de síntesis para obtener recubrimientos de acrilato nanoestructurados se han investigado utilizando la síntesis de polimerización en emulsión con semillero por lotes [28-30] y semicontinua [97, 98]. El objetivo es contrastar el método de polimerización con características de los

látex obtenidos (por ejemplo, porcentaje de conversión, porcentaje de coágulos, tamaño de partícula) y sus propiedades físicas (por ejemplo, viscosidad de la emulsión, estabilidad térmica, módulo mecánico). En aras de las comparaciones, la composición de los monómeros acrílicos y el contenido de sólidos se han mantenido constantes.

Los procesos de polimerización que utilizan técnicas de lotes (continua) y semicontinua se han aplicado al mismo sistema. Se ha demostrado que este enfoque es valioso para obtener información sobre la eficiencia del injerto de estireno en redes de polibutadieno [99], se obtuvieron diferencias significativas en el grado de injerto siguiendo estas dos rutas (procesos de polimerización). Este enfoque también se utilizó para determinar la influencia del proceso de polimerización sobre la morfología final de los látex compuestos por los polímeros de acrilonitrilo-estireno-acrilato [100], cuyo proceso permitió obtener morfologías núcleo-capa (core-shell) contra de tipo frambuesa (raspberry like). Además, se utilizaron los procesos de síntesis por lotes y semicontinua para determinar el control de la composición del copolímero en acrilamidas [101], y para determinar los parámetros de modelado de la polimerización en emulsión utilizando datos cinéticos del proceso por lotes para simular el proceso por semicontinuo [102, 103]. Como han mostrado estas investigaciones, es difícil determinar la eficiencia y el resultado de un proceso de polimerización frente a otro.

Se ha reportado que la polimerización en emulsión semicontinua permite un mejor control del peso molecular, el tamaño de partícula y la velocidad de polimerización [43,44]. Adán Fuentes et al. [98] reporta que por medio del proceso de polimerización en semicontinuo con incorporación de nanoSiO₂ no tratadas, se obtiene una cinética de polimerización cercana a la del polímero puro en comparación cuando se adicionan partículas, como lo presenta en la figura 31.

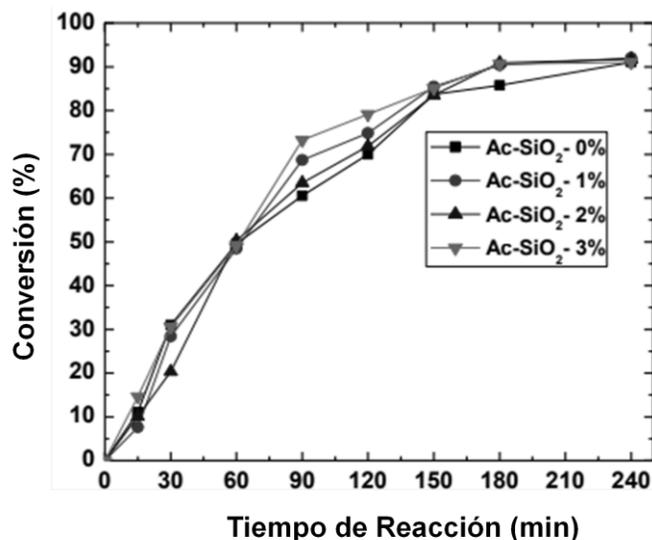


Figura 31. Cinética de polimerización in situ de BA-MMA-AA en presencia de nanopartículas de SiO₂ a diferentes porcentajes en peso.

Por otro lado, los porcentajes de coagulación aumentan gradualmente al aumentar la concentración de SiO₂, el autor sugiere que este fenómeno es debido a la escasez de surfactante adicionado que conduce a no cubrir la superficie de partícula, por lo que se aglomeran debido a la colisión entre ellas. Los resultados se encuentran resumidos en la figura 32 y la tabla 8.

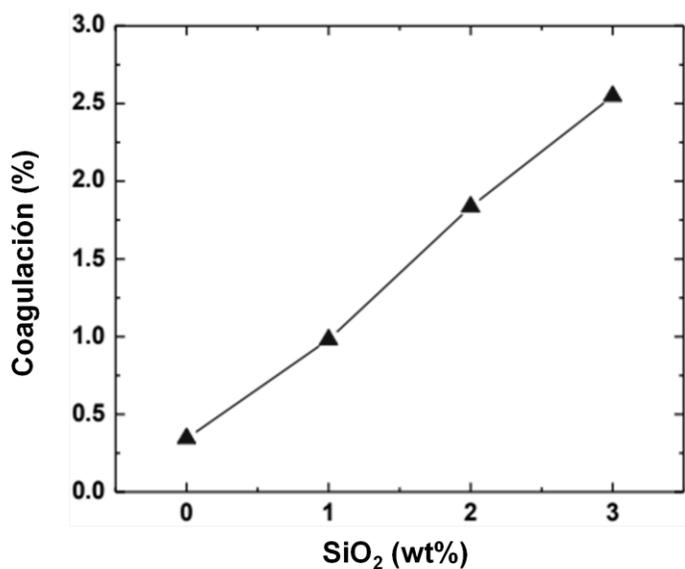


Tabla 8. Valores de coagulación.

Muestra	Coagulación (%)
Ac-SiO ₂ -0%	0.3456
Ac-SiO ₂ -1%	0.9805
Ac-SiO ₂ -2%	1.8347
Ac-SiO ₂ -3%	2.5471

Figura 32. Fracción de coagulación de los nanocompuestos poliméricos en presencia de SiO₂ a diferentes porcentajes en peso.

La figura 33 y la tabla 9 muestran la comparación del peso molecular de los nanocompuestos contra el polímero puro. Claramente se muestra la disminución del peso molecular del poliacrílico con incorporación de nanoSiO₂, el autor sugiere que la nanopartícula actúa como centro activo donde crecen las cadenas poliméricas, que a su vez funge como una barrera para la obtención de pesos moleculares mayores. El índice de polidispersidad muestra que se obtienen pesos moleculares similares entre sí. NanoSiO₂ provoca la síntesis de cadenas más cortas y uniformes en su distribución.

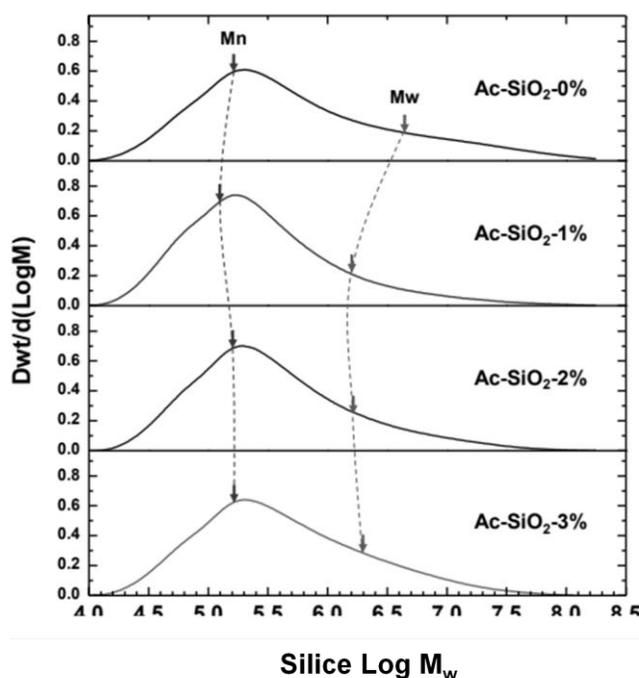


Tabla 9. Valores de pesos moleculares.

Muestra	Mn (Da)	Mw (Da)	PDI
Ac-SiO ₂ -0%	167644	4283839	25.553119
Ac-SiO ₂ -1%	127287	1540818	12.105047
Ac-SiO ₂ -2%	151716	1690263	11.140957
Ac-SiO ₂ -3%	165026	1835255	11.120982

Figura 33. Gráfico comparativo de la distribución de pesos moleculares de los nanocompuestos poliméricos. Mn representa el promedio en número de pesos moleculares y Mw el promedio en masa de pesos moleculares.

Los estudios de DSC presentados por el autor, muestran que la incorporación de la nanopartícula en el poliacrílico aumenta ligeramente la temperatura de transición vítrea (tabla 10), debido a la restricción del movimiento de las cadenas poliméricas por parte del nanorelleno.

Tabla 10. Valores de temperatura de transición vítrea de las películas de látex.

Muestra	Temperatura de transición vítrea T_g (°C)
Ac-SiO ₂ -0%	5.03
Ac-SiO ₂ -1%	5.55
Ac-SiO ₂ -2%	6.5
Ac-SiO ₂ -3%	6.05

Las propiedades mecánicas de los nanocompuestos, ver figura 34, sugieren que la partícula de SiO₂ produce un incremento en el módulo de Young de hasta 146%, a pesar de su bajo peso molecular. Por lo tanto, las nanopartículas refuerzan mecánicamente al poliacrílico.

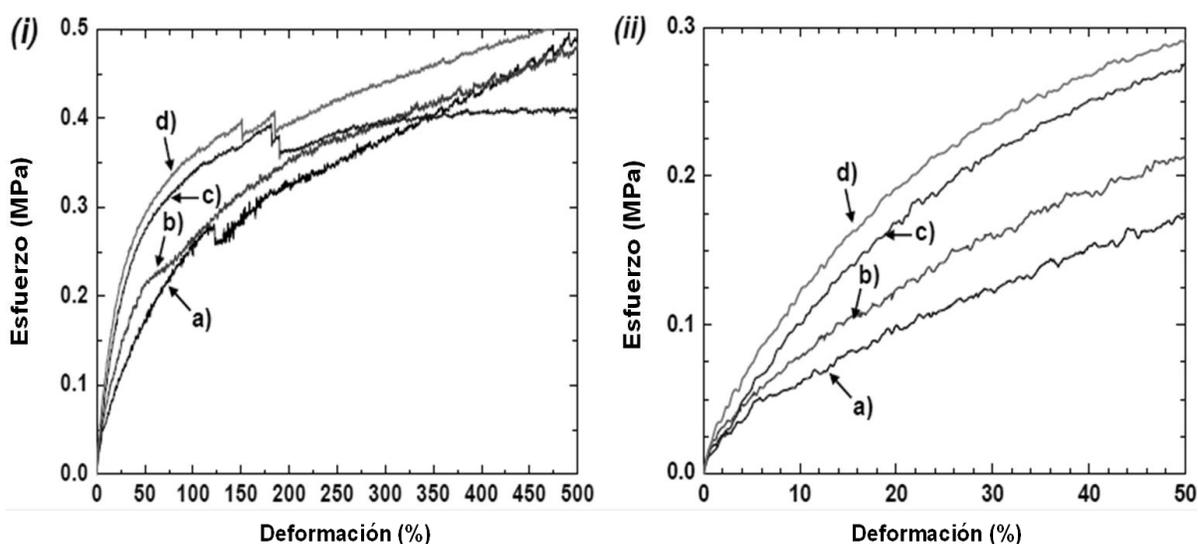


Figura 34. (i) Curvas esfuerzo-deformación de nanocompuesto poliméricos, (ii) Región ampliada de la zona elástica de nanocompuestos con una concentración de nanorelleno de: a) 0, b) 1, c) 2, y d) 3%g/g de SiO₂.

El análisis termogravimétrico muestra que la nanopartícula confiere mayor estabilidad térmica al poliacrílico a altas temperaturas, mientras que los nanocompuestos presentan una tapa de degradación previa a la etapa máxima de degradación. Como se observa en la figura 35.

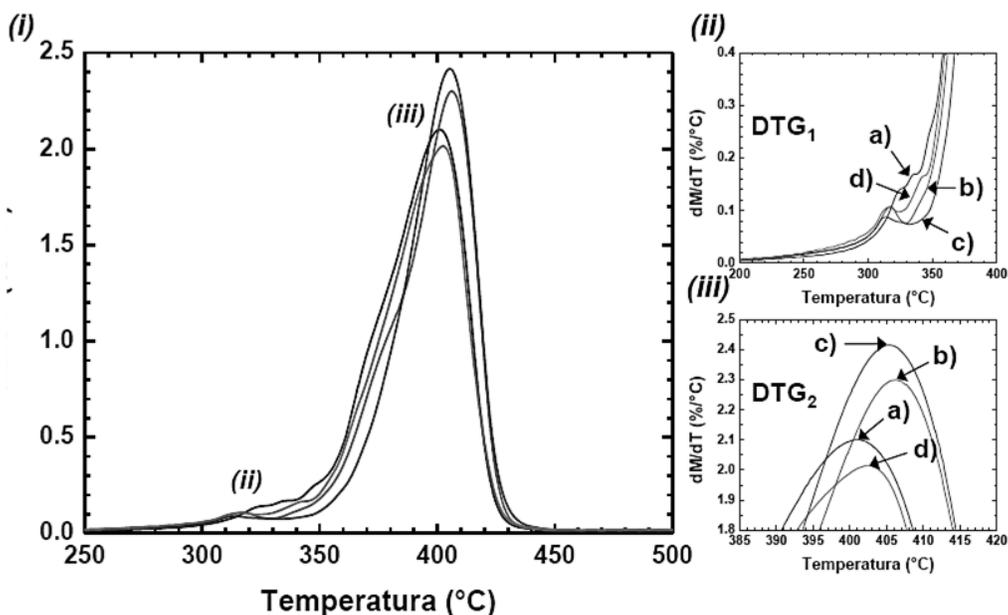


Figura 35. (i) Curvas de termogravimetría derivada, (ii) Región ampliada de la primera etapa de degradación DTG₁, (iii) Región ampliada de la segunda etapa de degradación DTG₂ de poliacrílicos conteniendo: a) 0, b) 1, c) 2, y d) 3 %g/g de nanoSiO₂.

Sin embargo, no está reportado cuales serían las propiedades físicas de las películas de poliacrílicas cuando se utiliza el proceso de polimerización por lotes, utilizando la etapa de semillero. Es por ello, que el objetivo del presente trabajo es sintetizar nanocompuestos poliacrílicos (AB-MMA-AA)/SiO₂ mediante el proceso de polimerización en emulsión por lotes in situ al 50% de sólidos, agregando nanopartículas de SiO₂ no tratadas como nanorelleno. Estudiamos el efecto de incorporar varias concentraciones de nanoSiO₂ en las propiedades fisicoquímicas y su comportamiento hidrofóbico y termomecánico de las películas poliacrílicas obtenidas mediante secado.

Capítulo 3

Objetivos

La gran expectativa de materiales poliméricos con incorporación de nanopartículas sin modificación superficial se ha visto obstaculizada por la alta hidrofiliidad de la superficie de SiO_2 nanoestructurada que puede inducir que las nanopartículas se aglomeren fácilmente y se disperse difícilmente en la matriz polimérica. Por lo tanto, uno de los mayores retos en la producción de nanocompuestos polímero/ SiO_2 es encontrar un método eficaz para controlar la dispersión de las nanopartículas en huéspedes poliméricos, aunado a esto, la falta de un control riguroso de los parámetros experimentales en la síntesis de este tipo de nanocompuestos.

La investigación en curso no solo se centra en el diseño de materiales híbridos inorgánicos/orgánicos y en la mejora y/o ajuste de las propiedades físico-químicas de la matriz polimérica, sino también en la comprensión sobre la promoción de la compatibilidad entre las partículas inorgánicas y el polímero.

Como objetivos particulares del trabajo de tesis se tienen:

- Sintetizar emulsiones estables de látex poliacrílico utilizando los monómeros acrilato de butilo, metilmetacrilato y ácido acrílico en medio acuoso utilizando polimerización en emulsión por radicales en proceso Batch.
- Encontrar las condiciones óptimas de reacción química para la incorporación de SiO_2 de tamaño nanométrico (7nm) durante el proceso de polimerización en emulsión (in situ) sin previa modificación superficial de la nanopartícula.
- Sintetizar emulsiones estables de látex poliacrílico en presencia de SiO_2 de tamaño 7nm por polimerización en emulsión (In situ).
- Investigar la influencia y concentración de la nanopartícula sobre los rendimientos de la reacción química, y propiedades termo-mecánicas.

- Investigar y explicar el ajuste o mejora del nanocompuesto con incorporación de SiO_2 utilizando conceptos básicos de estabilización de sistemas coloidales.

Capítulo 4

Métodos de Análisis

4.1 Gravimetría

4.1.1 Determinación de Conversión Monomérica

Como ya se mencionó, en el proceso de polimerización no todo el monómero reacciona para formar polímero ya que, por acoplamiento de cadena o por impurezas, siempre queda algo de monómero libre. Se denomina factor de conversión a la cantidad de monómero que se convierte en polímero y se expresa en porcentaje. El factor de conversión es fundamental para el desarrollo de las propiedades del material.

Para cada sistema de polimerización, el porcentaje de conversión monomérica, x , como una función de tiempo fue calculado de acuerdo a las siguientes ecuaciones.

$$X = \frac{[M_s - M_q - (F_c * M_h)] * 100}{[F_m M_h]} \quad (1)$$

dónde:

$$M_h = M(\text{Plato Teflon} + \text{Polímero Humedo}) - M(\text{Plato Teflon})$$

$$M_s = M(\text{Plato Teflon} + \text{Polímero Seco}) - M(\text{Plato Teflon})$$

En esta fórmula, M_h es el peso de la muestra líquida, M_s es el peso de la muestra seca, M_q es el peso del inhibidor, F_m es la fracción peso del monómero en la formulación inicial, F_c la fracción peso de los compuestos no volátiles en la formulación inicial.

Las fracciones F_c y F_m se calculan con las siguientes ecuaciones:

$$F_c = \frac{[M_{\text{Tensoactivo}} + M_{\text{Semilla}} + M_{\text{Iniciador}}]}{M_{\text{Total}}} \quad (2)$$

$$F_m = \frac{[M_{\text{Monómero}}]}{M_{\text{Total}}} \quad (4)$$

$$M_{\text{Total}} = M_{\text{Agua}} + M_{\text{Semilla}} + M_{\text{Iniciador}} + M_{\text{Monómero}} + M_{\text{Tensoactivo}}$$

Cabe destacar que el sistema de ecuaciones tomadas para calcular la conversión monomérica se toma de las referencias [104] y [105].

4.1.2. Determinación de Aglomerados.

Se define como aglomerados a las finas partículas de polímero no emulsionado de tamaño apenas palpable y visible en seco. Son generados en el proceso de polimerización y generalmente filtrados.

Así mismo los aglomerados son las masas de polímero solido no emulsionado de cualquier tamaño macroscópico. Son generalmente resultado por secado de la dispersión. Se encuentran asentados en el fondo del recipiente. Son de fácil separación por medio de una rápida filtración de la dispersión. Consideramos el contenido de aglomerados (grumos) en una dispersión, como sólidos indeseados que no forman parte activa en el desempeño de la función prevista del polímero (látex). El procedimiento más simple es el de filtrar la dispersión y determinar (evaporando el agua) gravimétricamente el contenido residual [6]. A continuación se detalla el proceso en el esquema 36.

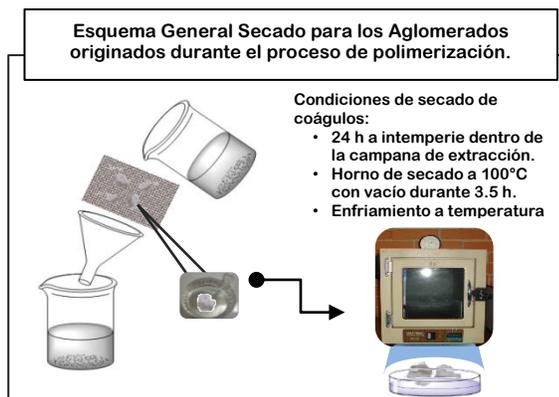


Figura 36. Esquema que muestra el proceso y condiciones de secado para los aglomerados obtenidos en la polimerización.

Para determinar el contenido de aglomerados se calcula:

$$\text{Contenido de aglomerados en \%} = \frac{\text{Peso del filtrado seco} - \text{Peso del filtrado no seco}}{\text{Peso de la dispersión}} \times 100$$

4.2. Espectroscopia.

La espectroscopia es una técnica de análisis que se basa en la absorción de radiación por parte de las moléculas. Aunque existen muchos tipos de espectroscopia (tabla 11), las más utilizadas en química orgánica se agrupan en cuatro categorías:

- *Espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN)*
- *Espectroscopia de infrarrojo*
- *Espectroscopia de ultravioleta*
- Espectrometría de masas.

Las moléculas orgánicas absorben la radiación electromagnética en paquetes discretos de energía, o cuantos. La absorción se produce solamente cuando la radiación que incide sobre la sustancia proporciona el cuanto de energía adecuado. La absorción de energía provoca algún tipo de “movimiento” electrónico o mecánico en la molécula, proceso que se denomina **excitación**.

Tabla 11. Información que se puede obtener de las técnicas espectroscópicas.

Técnica espectroscópica	Información obtenida
Rayos X	Estructura total de la molécula, incluida la estereoquímica de la misma a partir de las posiciones relativas de los átomos.
Ultravioleta visible	Existencia de cromóforos y/o conjugación en la molécula a partir de las absorciones observadas.
Infrarrojo	Grupos funcionales a partir de las absorciones observadas.
Espectrometría de masas	Formula molecular y subestructuras a partir de los iones observados.
Resonancia Magnética Nuclear	Grupos funcionales, subestructuras, conectividades, estereoquímica, etc... a partir de datos de desplazamiento químico, áreas de picos y constantes de acoplamiento observadas.

La energía radiante presenta características ondulatorias. Las radiaciones aparentemente tan distintas tienen en común ser radiaciones electromagnéticas, y son ondas que viajan a la velocidad de la luz, solamente difieren unas de otras en su frecuencia o longitud de onda.

La frecuencia de una onda es el número de ciclos ondulatorios que pasan por un punto fijo en un segundo. La frecuencia, representada por la letra griega ν (Nu) se mide generalmente en hertzios.

La longitud de onda es la distancia entre dos crestas (o dos valles) de una onda de la energía radiante. La longitud de onda se representa por la letra griega λ (lambda). Expresada generalmente

en Angstroms (Å) o en nanómetros (nm), permite la clasificación de las radiaciones electromagnéticas en zonas o sectores característicos (radiación visible, rayos X, rayos U.V., rayos I.R. etc.).

La longitud de onda es inversamente proporcional a la frecuencia (estado vibracional), por lo tanto, a medida que la longitud de onda disminuye, aumenta la frecuencia y viceversa. Se relacionan mediante la siguiente ecuación:

$$\lambda \cdot \nu = c \Rightarrow \lambda = \frac{c}{\nu}$$

Otra forma de describir la frecuencia de la radiación electromagnética es *el número de onda*, muy utilizado en la *espectroscopia de infrarrojo*. El número de onda es una propiedad inversamente proporcional a la longitud de onda, y tiene unidades de radianes por metro. El número de onda es la analogía espacial de la velocidad angular. La transformada de Fourier en el dominio del tiempo resulta en una función en el dominio de la frecuencia; mientras que si se la aplica en el dominio espacial (los datos como una función de la posición) resulta en una función dependiente del número de onda. La definición exacta del número de onda depende del campo en estudio, pero el caso más común es:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

donde k es el número de onda y λ es la longitud de onda en el medio.

Esta unidad se refiere al número de ondas que hay en 1 cm:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$$

Las ondas electromagnéticas viajan como fotones que son paquetes de energía sin masa. La energía de un fotón es directamente proporcional a su frecuencia e inversamente proporcional a su longitud de onda. Su energía viene dada por la siguiente expresión:

$$E = h \cdot \nu$$

donde h es la constante de Planck.

Bajo ciertas condiciones cuando una molécula colisiona con un fotón puede absorber la energía de éste, produciéndose un aumento de la energía de la molécula en una cantidad igual a la energía del fotón.

Se denomina espectro electromagnético (figura 37) a la distribución energética del conjunto de las ondas electromagnéticas o, más concretamente, a la radiación electromagnética que emite (espectro de emisión) o absorbe (espectro de absorción) una sustancia. Dicha radiación sirve para identificar la sustancia de manera análoga a una huella dactilar.

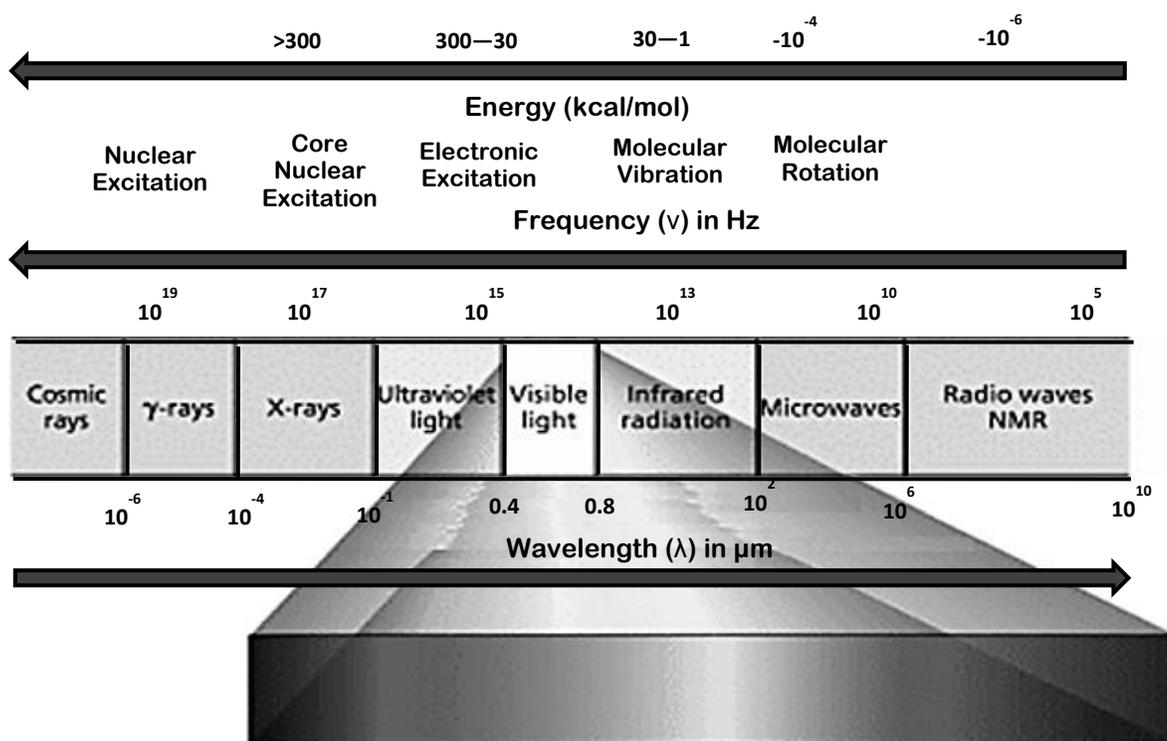


Figura 37. Espectro electromagnético.

Los espectros se pueden observar mediante espectroscopios que, además de permitir observar el espectro, permiten realizar medidas sobre éste, como la longitud de onda o la frecuencia de la radiación.

Van desde las de menor longitud de onda, como son los rayos cósmicos, los rayos gamma y los rayos X, pasando por la luz ultravioleta, la luz visible y los rayos infrarrojos, hasta las ondas electromagnéticas de mayor longitud de onda, como son las ondas de radio. En cualquier caso, cada

una de las categorías es de ondas de variación de campo electromagnético. La tabla 12 muestra el espectro electromagnético, con sus longitudes de onda, frecuencias y energías de fotón:

Las energías en el rango ultravioleta-visible excitan los electrones a niveles de energía superiores dentro de las moléculas. Las energías infrarrojas provocan las vibraciones moleculares y las energías de microondas provocan las rotaciones. Las frecuencias de onda de radio provocan transiciones en el espín nuclear, que son las que se observan en la espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

Tabla 12. Información de frecuencia, la longitud de onda y la energía de las diferentes partes del espectro electromagnético.

Regiones	Longitud de onda (λ)	Energía Kcal/mol	Efecto
Rayos X (0.5 - 10 Å)	$10^{-8} - 10^{-7}$ cm		Ionización de las moléculas
Ultravioleta cercano (185 - 400 m μ)	$10^{-5} - 10^{-4}$ cm	300	Transición electrónica
Ultravioleta visible (400 - 800 m μ)	10^{-4} cm	200 - 100	Transición electrónica
Infrarrojo cercano (12500 - 4000 cm $^{-1}$)	$10^{-4} - 10^{-3}$ cm	30 - 3	Excitación vibracional
Infrarrojo (4000 - 300 cm $^{-1}$)	$10^{-3} - 10^{-2}$ cm	3 - 0.3	Excitación vibracional
Microondas (1mm - 10 cm)	$10^{-1} - 10$ cm	0.03 - 0.003	Rotación de los enlaces
Radiofrecuencias (< 300 Mc/s) [‡]	$10^2 - 10^3$ cm		Transiciones de spin electrónico o nuclear de los átomos

[‡] Megaciclos por segundo

Los compuestos pueden absorber energía radiante pasando de un estado energético a otro superior. Si registramos la cantidad de energía que absorbe un compuesto en función de la longitud de onda tenemos la espectroscopia.

Los espectrómetros son los instrumentos que registran la absorción de la radiación. Un espectrómetro posee una fuente de radiación electromagnética de frecuencia adecuada a la región de estudio. El aparato está diseñado para permitir el paso de radiación de una longitud específica a través de la muestra. La frecuencia de la radiación incidente cambia constantemente, y su intensidad relativa con respecto al haz de referencia se mide en un detector y se registra sobre un papel. En ausencia de absorción, el registro es una línea recta o línea base. Sin embargo, cuando la muestra

absorbe la radiación incidente, el cambio de intensidad se registra en forma de señal, o desviación de la línea base. El gráfico resultante es el espectro de la muestra.

4.2.1 Espectroscopia Infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La radiación infrarroja, radiación térmica o radiación IR es un tipo de radiación electromagnética de mayor longitud de onda que la luz visible, pero menor que la de las microondas. Consecuentemente, tiene menor frecuencia que la luz visible y mayor que las microondas. Su rango de longitudes de onda va desde unos 700 nanómetros hasta 1 milímetro. La radiación infrarroja es emitida por cualquier cuerpo cuya temperatura sea mayor que 0 Kelvin, es decir, $-273^{\circ}\text{Celsius}$. [106, 107]

El principio fundamental de la espectroscopia infrarroja es que absorbe radiación infrarroja cuando coinciden la energía radiante y la frecuencia de un movimiento molecular específico. Los átomos no se encuentran estáticos dentro de una molécula, sino que están en movimiento constante unos respecto a otros vibrando en torno a los enlaces que los unen a frecuencias constantes.

Las aplicaciones de la espectrometría en el infrarrojo se dividen en tres categorías relacionadas con las tres regiones espectrales del infrarrojo, tabla 13.

- **Infrarrojo cercano:** ($14000\text{-}4000\text{cm}^{-1}$) puede excitar *sobretonos* o vibraciones *armónicas*.
- **Infrarrojo medio:** (aproximadamente $4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$) puede ser usado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura *rotacional vibracional*.
- **Infrarrojo lejano:** (aproximadamente $400\text{-}10\text{cm}^{-1}$) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser usado en espectroscopia rotacional.

Tabla 13. Información de frecuencia, la longitud de onda y la energía de las diferentes partes del espectro electromagnético.

Región	Intervalo de λ (μm) Longitud de onda	Intervalo de $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) Número de onda	Intervalo de ν (Hz) Frecuencias
Cercano	0.78 a 2.5	12800 a 4000	3.8×10^{14} a 1.2×10^{14}
Medio	2.5 a 50	4000 a 200	1.2×10^{14} a 6.0×10^{12}
Lejano	50 a 1000	200 a 10	6.0×10^{12} a 3.0×10^{11}
La más utilizada	2.5 a 15	4000 a 670	1.2×10^{14} a 2.0×10^{13}

La región más utilizada es la de infrarrojo medio; en ella para los análisis cualitativos y cuantitativos, se emplean los espectros de absorción, reflexión y emisión.

Todas las moléculas tienen cierta cantidad de energía distribuida en toda su estructura, lo cual causa que los enlaces se estiren y tuerzan, los átomos oscilen y ocurran otros tipos de vibraciones. La cantidad de energía que una molécula contiene no varía de manera continua, sino que está cuantizada. Es decir, una molécula puede alargarse, doblarse o vibrar solo a frecuencias específicas correspondientes a niveles de energía específicos. Cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración molecular con frecuencia igual a la de la luz aumenta e intensidad. Dado que cada frecuencia de la luz absorbida por la molécula corresponde a la vibración de un enlace específico, puede verse que tipos de vibraciones moleculares presenta una muestra determinando su espectro de infrarrojo. Trabajando de manera retrospectiva e interpretando este espectro es posible determinar qué tipos de enlaces (grupos funcionales) están presentes en la molécula.

La interpretación completa de un espectro de infrarrojo es difícil, en virtud de que la mayoría de las moléculas orgánicas son tan grandes que existen decenas o cientos de posibles movimientos de estiramiento y flexión de enlaces; por tanto un espectro de infrarrojo contiene ciento o docenas de absorciones. En cierto sentido esta complejidad es valiosa, puesto que dicho espectro sirve como huella dactilar única de un compuesto específico.

Sin embargo, no es necesario interpretar por completo un espectro de infrarrojo para obtener información útil sobre la estructura. La mayoría de los grupos funcionales provocan absorciones características en el infrarrojo que cambian poco de un compuesto a otro. [108]

1. La región de 4000 a 2500 cm^{-1} corresponden debidas a los movimientos de estiramiento de los enlaces sencillos N-H, C-H y O-H.
2. En la región de 2500 a 2000 cm^{-1} ocurre el estiramiento del triple, tanto de nitrilos como de los alquinos.
3. En la región 2000 a 1500 cm^{-1} absorben los dobles enlaces de todo tipo.
4. La zona por debajo de los 1500 cm^{-1} es la región de huellas dactilares en el intervalo del infrarrojo.

4.2.2. Movimientos vibracionales. [107]

Si la molécula es biatómica, tal y como se muestra en la figura anterior (HCl), sólo existe un modo vibracional de tensión pero si la molécula está constituida por más de dos átomos puede haber dos modos vibracionales de tensión, si se tiene en cuenta las posiciones relativas de dos átomos unidos

a un tercero. Por ejemplo, en el grupo metileno (-CH₂-) del propano (CH₃CH₂CH₃) los dos enlaces C-H del metileno pueden alargarse o contraerse de manera simétrica o no simétrica:

- **Tensión simétrica:** Este modo de vibración tiene lugar cuando los dos enlaces C-H del metileno central del propano se contraen o se alargan simultáneamente, ver figura 38a.
- **Tensión asimétrica:** Esta forma de vibración ocurre cuando uno de los dos enlaces C-H del metileno central del propano se contrae mientras que el otro se alarga, ver figura 38b.

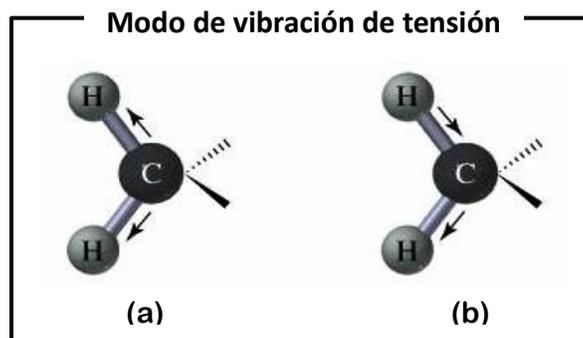


Figura 38. Movimientos vibracionales de tensión a) Simétrico y b) Asimétrico.

Además del estiramiento y comprensión del enlace hay otros modos vibracionales como el que provoca un cambio en el ángulo de enlace (flexión). Esta flexión del enlace modifica las posiciones relativas de dos átomos unidos a un tercero.

Por ejemplo, en el grupo metileno (-CH₂-) del propano (CH₃CH₂CH₃) los dos átomos de hidrógeno se acercan y se alejan uno de otro, provocando una disminución o un aumento del ángulo de enlace H-C-H del grupo metileno. Según sea el movimiento de dos átomos respecto a un tercero siempre que haya cambio del ángulo de enlace pueden existir hasta cuatro modos vibracionales de flexión:

Si la flexión tiene lugar manteniendo los tres átomos implicados en un mismo plano:

- **Flexión simétrica en el plano ("scissors"):** En este modo de vibración el ángulo de enlace aumenta y disminuye porque los dos átomos de los extremos se acercan o se alejan entre ellos. Este acercamiento-alejamiento se da en el mismo plano formado por los tres átomos. Este tipo de movimiento se asemeja a la de las tijeras cuando se abren y se cierran, ver figura 39a.

- **Flexión asimétrica en el plano (“rock”)**: En esta vibración el ángulo de enlace aumenta y disminuye porque el átomo central se acerca a uno de los dos extremos y por tanto se aleja del otro, manteniéndose siempre los tres átomos en el mismo plano, Su denominación *rock* viene de la similitud entre este movimiento vibracional y el movimiento de una pareja bailando *rock-and-roll*, ver figura 39b.

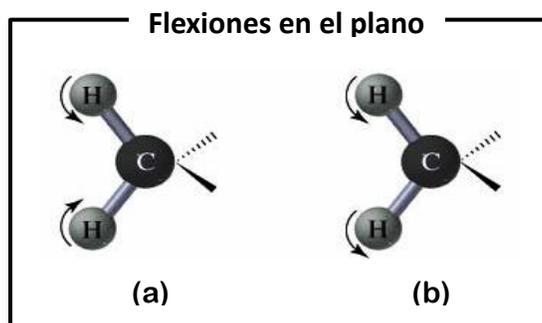


Figura 39. Flexiones en el plano a) Simétrica (“scissors”), b) Asimétrica (“rock”).

Hay dos tipos de vibración si la flexión coloca a los tres átomos implicados fuera del plano original común:

- **Flexión simétrica fuera del plano (“twist”)**: el ángulo de enlace aumenta y disminuye porque los dos átomos de los extremos se acercan o se alejan entre ellos, ver figura 40a.
- Este acercamiento-alejamiento se da fuera del plano formado por los tres átomos.
- **Flexión asimétrica fuera del plano (“wag”)**: el ángulo de enlace aumenta y disminuye porque el átomo central se acerca a uno de los dos extremos y por tanto se aleja del otro. Este movimiento del átomo central se da fuera del plano formado por los tres átomos implicados, ver figura 40b.

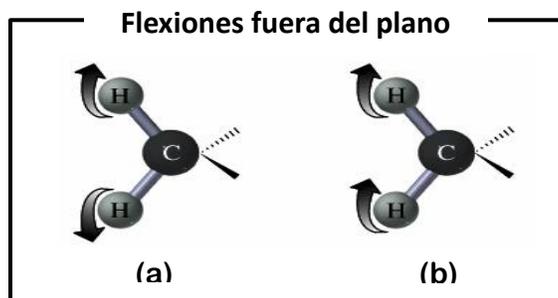


Figura 40. Flexiones fuera del plano a) Simétrica ("twist") y b) Asimétrica ("wag").

Aunque se acaba de explicar el movimiento vibracional de los enlaces por comparación con el movimiento de un muelle hay que tener en cuenta que la similitud no es del todo exacta. En un muelle las dos masas pueden vibrar a cualquier frecuencia y amplitud mientras que las vibraciones de las moléculas están cuantizadas, es decir, los átomos pueden vibrar sólo a frecuencias específicas conocidas como estados de vibración.

Una molécula absorbe luz infrarroja sólo cuando la energía de los fotones es muy cercana a la diferencia de energía entre un estado vibracional y el que le sigue en sentido ascendente. La inmensa mayoría de las moléculas existen en el estado de más baja energía y la absorción de luz, que origina un espectro en el infrarrojo, es consecuencia de la elevación de las moléculas al estado más alto siguiente. La absorción de luz infrarroja por parte de una molécula requiere que el enlace que va a vibrar tenga un momento dipolar para que vibre a una frecuencia más alta. La intensidad de la absorción de radiación infrarroja tiene relación directa con la magnitud del momento dipolar de manera que cuanto mayor es el momento dipolar más intensa es la absorción. Por ejemplo, la absorción infrarroja de los enlaces O-H es más intensa que la de los enlaces C-H porque los enlaces O-H son más polares.

4.3 Análisis Térmico. [109]

El análisis térmico abarca el grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de un sistema (sustancia o un material) en función de la temperatura mientras se le somete a un programa de temperatura controlado. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura. Estos métodos encuentran

una amplia aplicación tanto en el control de calidad como en investigación de productos farmacéuticos, arcillas y minerales, metales y aleaciones, polímeros y plásticos. Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser varios y producir cambios en muchas de sus propiedades.

En el análisis térmico, los cambios de peso configuran la base de la termogravimetría (TG), mientras que la medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (DTA) y de la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Así por ejemplo, la termogravimetría nos dice cuándo una muestra pierde o gana peso y cuánto, mientras que el DTA y el DSC nos dice si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico, y a menudo es capaz de medir la variación de calor. Estas técnicas se pueden aplicar al estudio de casi cualquier sustancia; sin embargo, existen otra serie de propiedades que también pueden ser medidas aunque las técnicas a las que dan lugar sean de aplicación más limitada. Por ejemplo, el análisis termomecánico (TMA), mide los cambios en las dimensiones de un material en función de la temperatura. La termo-optometría estudia la variación de alguna propiedad óptica de una muestra durante el tratamiento térmico. Cuando la conductividad eléctrica se estudia en función de la temperatura, la técnica se denomina análisis electrotérmico y se utiliza ampliamente en el estudio de semiconductores y polímeros. La medida de la permitividad eléctrica (constante dieléctrica) en función de la temperatura es la base de las medidas de relajación dieléctrica. La variación de las propiedades magnéticas de un material con la temperatura, se puede estudiar por medio de la termomagnetometría. El análisis termo-mecano-dinámico es la técnica térmica analítica más sensible para detectar transiciones asociadas al movimiento en las cadenas de los polímeros.

4.3.1. DSC (Differential Scanning Calorimetry, Calorimetría Diferencial de Barrido) [109]

Si una sustancia se calienta lentamente a presión constante de tal manera que la tasa de suministro de energía Q es dQ/dt y la tasa de aumento de temperatura T es dT/dt el calor específico de la sustancia a presión constante C_p es:

$$C_p = \frac{dQ}{dT} = \frac{\frac{dQ}{dt}}{\frac{dT}{dt}}$$

De aquí se deduce que si dT/dt se mantiene constante e igual a a y dQ/dt es graficado contra T , el gráfico mostrará el valor de C_p en función de T .

Esto, sin embargo, será cierto sólo a condición de que no haya transiciones de fase de primer orden como la fusión, en el rango de temperatura digitalizada. Si se presenta dicha transición, se requerirá energía para cambiar la fase sin que ocurra algún tipo de cambio de temperatura, de modo que, para la constante dT/dt , el valor de dQ/dt tendría que ser infinito. En la siguiente figura 41a se representa esto, donde C_p se ha considerado constante en cada lado de la transición, con valores ligeramente diferentes de los 2 lados.

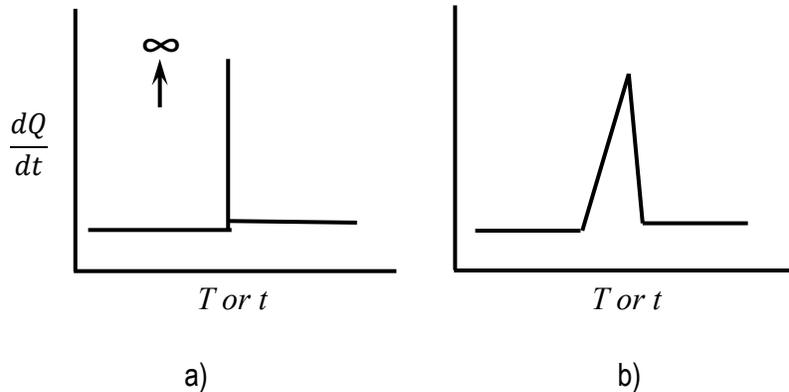


Figura 41. Tasa de suministro de energía dQ/dt graficado contra T o tiempo para una sustancia que sufre una transición de primer orden: (a) gráfica teórica para una sustancia calentada indirectamente con una resistencia térmica entre la muestra y el soporte cuya temperatura cambia con una tasa dT/dt .

En realidad, lo mejor que se puede hacer experimentalmente es poner la muestra en un soporte y medir la temperatura del soporte, en lugar de la muestra. Esto presenta dos efectos; el primero, que el soporte tendrá su propia capacidad calorífica, lo cual debe ser permitido para deducir el calor específico de la muestra; y en segundo lugar, que el calor es debe ser transferido del soporte a la muestra, de manera que habrá un retraso entre la temperatura promedio de la muestra y la temperatura del soporte.

Ahora, es posible aumentar la temperatura del soporte a una tasa constante, incluso cuando la muestra sufre una transición de primer orden. Una vez que la transición se completa, dQ/dt se convierte en una proporcional del nuevo calor específico de la muestra, asumiendo que la capacidad calorífica del soporte ha sido permitida para esto. El gráfico de dQ/dt contra T durante una transición de primer orden por lo tanto aparecerá como se muestra esquemáticamente en la figura 41b, debido a los cambios uniformes de T con el tiempo, el área bajo la curva de dQ/dt contra T para cualquier rango de temperatura es proporcional a la energía total suministrada en el tiempo correspondiente [109].

Con esto, se deduce que este experimento simple puede proveer los valores de 3 cantidades importantes:

1. La dependencia de la temperatura del calor específico C_p .
2. La temperatura de cualquier transición de primer orden y,
3. El cambio de entalpía durante la transición.

En la práctica, la muestra es colocada dentro de un “pan” (charolita), el cual es colocado dentro del block para el soporte de muestra. Un pan vacío es colocado en el block para el soporte de referencia. Es instrumento permite que la temperatura entre los dos soportes cambie a una tasa constante $dT/dt = T$, mientras los dos soportes se mantienen idealmente a la misma temperatura por un loop de retroalimentación, figura 42.

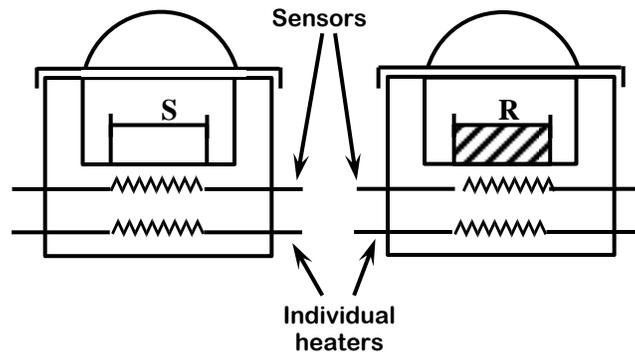


Figura 42. Representación esquemática de un aparato de DSC. S es el pan de muestra y R el pan de referencia. Los sensores son termómetros de resistencia de platino. Por razones técnicas, se mantiene una pequeña diferencia constante de temperatura entre los blocks.

Se debe suministrar energía extra Q al soporte de la muestra a una tasa dQ/dt para mantener la misma temperatura que la del soporte de referencia, esta temperatura es registrada por el instrumento y graficada contra cualquiera, temperatura o tiempo. Generalmente es posible asumir que fuera de cualquier transición en la muestra, la muestra y el pan de ésta se encuentran a la misma temperatura y, que los pan de muestra y referencia son idénticos. Después, se deduce que $dQ/dt = mC_p$, donde m es la masa de la muestra y C_p es el calor específico por unidad de masa.

Cuando la muestra pasa a través de una transición de primer orden, tal como la fusión, se debe suministrar calor a la muestra para que su temperatura no cambie hasta que la transición se complete. Debido a que los experimentos son diseñados usualmente a presión atmosférica, éste

calor es la entalpía de transición, ΔH . A causa de que la temperatura del soporte de muestra cambia a una tasa constante, debe haber una diferencia en la temperatura, ΔT , entre la muestra y el soporte y, la tasa de transferencia de energía dQ/dt a la muestra por lo tanto debe ser igual a $k\Delta T$, donde k es la conductancia térmica entre el soporte de la muestra y la muestra. Durante la transición, ΔT incrementa uniformemente con el tiempo a la tasa T , y debido a que la temperatura de la muestra permanece constante, entonces:

$$\frac{dQ}{dt} = k\Delta T = kT (t - t_0) + \frac{dQ}{dt \rightarrow t_0}$$

Donde la transición comienza al tiempo t_0 . La tasa de transferencia de energía a la muestra, dQ/dt , varía entonces linealmente con el tiempo, como se muestra en la figura 4.7b. El gráfico se obtiene solo de una sustancia pura con un punto de fusión definido; tal sustancia es 99.999% indio puro, el cual es utilizado a menudo como estándar en DSC. Usando indio en vez de la muestra, se permite conocer kT y por lo tanto k puede ser determinada. Cuando se utiliza una sustancia menos pura, o un polímero con un rango de diferentes temperatura de fusión y cristalización, se obtiene un pico mucho más redondeado, y después se considera que la temperatura de fusión principal está dada al trazar una línea desde el punto máximo del pico hasta el punto medio en la línea base, como se muestra en la figura 43. La figura 43 también ilustra otras dos características del diagrama de DSC, que se nota a menudo en polímeros. Una, es el cambio aparente en el calor de C_p , esto corresponde en el caso más simple a la temperatura de transición vítrea del polímero, T_g . Y en segundo lugar, es un pico que va cayendo en negativo, debido a la cristalización de un polímero que ha sido previamente enfriado a partir del fundido lo suficientemente rápido como para suprimir la cristalización.

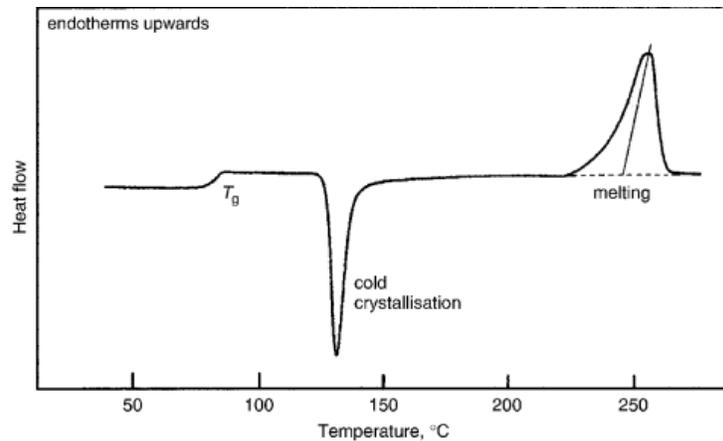


Figura 43. Diagrama de DSC para una muestra de un poliéster termoplástico que fue previamente enfriado, de manera que inicialmente fuera no-cristalino. En el calentamiento, sufre una transición vítrea, seguida de cristalización y finalmente, fusión.

En esta transición el calor es proporcionado por la muestra, tales transiciones son llamadas *exotérmicas*, y que las transiciones como la fusión, donde el calor es absorbido, son llamadas *endotérmicas*. Otra técnica relacionada con DSC, es DTA, *differential thermal analysis* (análisis térmico diferencial). En este método, la muestra y la referencia son calentadas por una fuente individual, las temperaturas son medidas por termopares embebidos en la muestra y referencia o adjuntas a los pans. Debido a que el calor es ahora administrado a los dos soportes a la misma tasa de calentamiento, se desarrolla una diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia, la cual es grabada por el instrumento. La diferencia en temperaturas depende, entre otras cosas, del valor de k , el cual necesita ser bajo para obtener diferencias en temperatura suficientemente largas para obtener mayor precisión. El área bajo el pico de transición depende ahora de k , y es difícil determinar esto con exactitud o mantenerlo en valor constante. Por esta razón, se prefiere utilizar DSC sobre DTA en cuanto a trabajo cuantitativo. [109]

4.3.1.1 Temperatura de Transición Vítrea [110]

Mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido se puede averiguar más que la capacidad calorífica de un polímero [111]. Cuando se calienta el polímero, luego de una cierta temperatura, la curva puede dar un salto brusco, como se muestra en la figura 44. Esto se atribuye a que hay un

mayor flujo de calor. También significa que se ha obtenido un incremento en la capacidad calorífica del polímero. Esto sucede porque el polímero ha experimentado la transición vítrea.

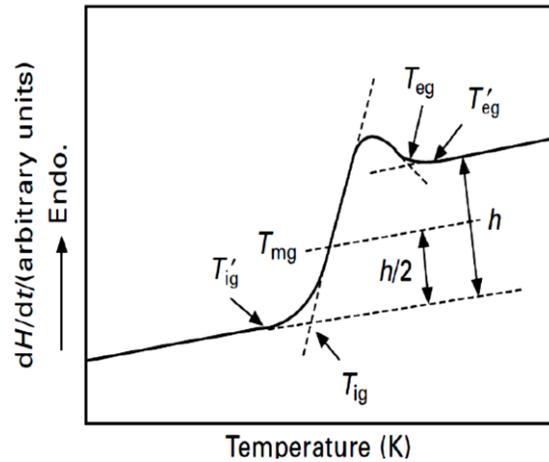


Figura 44. Después de un tiempo de calentar la muestra se produce una transición vítrea T_g .

Los polímeros poseen una mayor capacidad calorífica por encima de la temperatura de transición vítrea que por debajo de esta. Se puede apreciar que el cambio no ocurre repentinamente, sino que tiene lugar a través de un rango de temperatura. Esto hace que resulte un poco arbitrario asignar una temperatura de transición T_g , pero generalmente se toma como T_g el punto medio de la región inclinada, tal como lo marca T_{mg} en la figura 4.9.

4.3.1.2 Temperatura de Cristalización. [110]

Por encima de la transición vítrea, los polímeros poseen una gran movilidad. Existen modos de vibración y torsión (crank-shaft, término usado en inglés) y no permanecen en una misma conformación molecular durante mucho tiempo. Cuando se enfría un polímero a una temperatura determinada ha ganado suficiente energía como para adoptar una disposición sumamente ordenada, esto resulta en la formación de cristales. Cuando los polímeros se disponen en esos ordenamientos cristalinos, liberan calor y cuando este calor se pierde, el pequeño calefactor no tiene que suministrar más calor para hacer que la temperatura del platillo aumente. Esta caída en el flujo de calor se observa como una depresión en la curva flujo de calor versus temperatura tal como lo exhibe la figura 45.

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

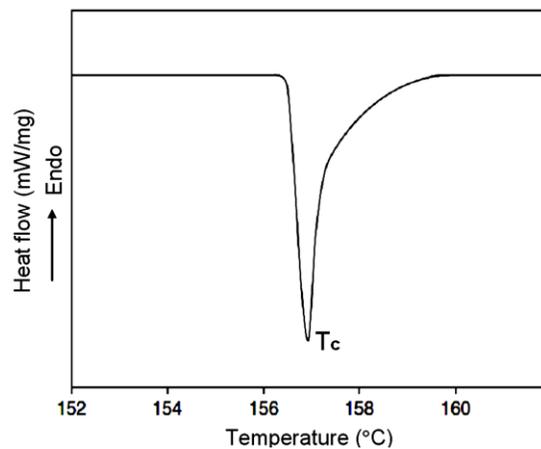


Figura 45. Temperatura de cristalización del polímero T_c .

4.3.1.3 Temperatura de Fusión. [110]

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

Esto quiere decir que cuando se alcanza la temperatura de fusión, la temperatura del polímero no se incrementará hasta que hayan fundido todos los cristales. Es decir, el pequeño calefactor que está

debajo del platillo de la muestra deberá suministrar una gran cantidad de calor al polímero para fundir los cristales y para que la temperatura siga aumentando a la misma velocidad que lo hace la del platillo de referencia. Este calor extra durante la fusión aparece como un pico ancho en la curva del calorímetro, similar al de la figura 46. Se puede medir el calor latente de fusión midiendo el área de este pico. La temperatura en la parte superior del pico se considera como la temperatura de fusión del polímero, T_m . Puesto que ha habido un suministro de energía para que el polímero funda, se dice que la fusión es una transición endotérmica.

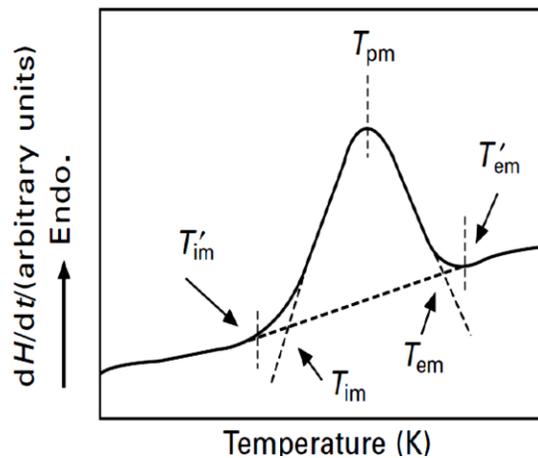


Figura 46. Temperatura de fusión del polímero T_m .

Estos eventos térmicos se resumen en el caso de un polímero semicristalino como el tereftalato de polietileno (PET), figura 47. De hecho, no todos estos eventos térmicos estarán presentes en cada gráfica de calorimetría. La depresión que forma la cristalización y la fusión sólo aparecerá en los polímeros capaces de formar cristales. Los polímeros completamente amorfos, no exhibirán ni cristalización ni fusión. Pero los polímeros que contengan dominios tanto cristalinos como amorfos (semicristalinos), mostrarán todas las características que vemos en la figura 47. Si se observa atentamente la curva de calorimetría del PET, se puede apreciar una gran diferencia entre la transición vítrea y las otras dos transiciones térmicas, cristalización y fusión. En el caso de la transición vítrea, no hay ninguna depresión, así como ningún pico. Esto es porque durante la transición vítrea, no hay calor latente entregado o absorbido. Pero la fusión y la cristalización sí involucran entrega o absorción de calor. Lo único que se observa en la temperatura de transición vítrea es un cambio en la capacidad calorífica del polímero. Puesto que hay un cambio de capacidad calorífica, pero no hay calor latente involucrado en la transición vítrea, se dice que ésta es una

transición de segundo orden. Las transiciones como la fusión y la cristalización, que sí tienen calores latentes, son denominadas transiciones de primer orden.

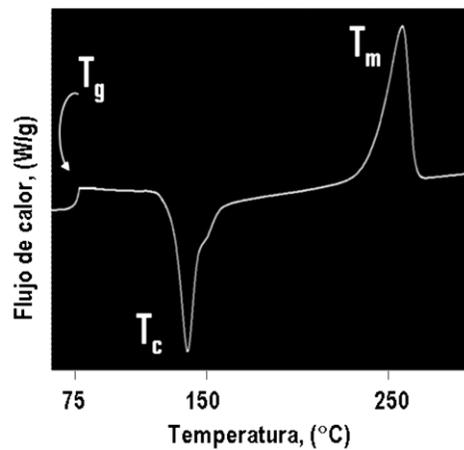


Figura 47. Termograma de tereftalato de polietileno (PET) enfriado rápidamente y calentando a 20°C/min bajo atmósfera de nitrógeno seco.

4.4 Análisis mecánico dinámico. [110]

El análisis mecánico dinámico [112, 113] es una técnica en la que se aplica un esfuerzo o deformación a un material, y la respuesta de este proporciona información sobre su rigidez y amortiguamiento mecánico el cual se reporta como módulo elástico (E'), módulo viscoso (E'') y tangente delta ($\tan \delta$). Debido a que se aplica una fuerza sinusoidal, es posible expresar a la componente que está en fase como el módulo elástico (módulo de almacenamiento de energía) y la componente fuera de fase como el módulo viscoso (módulo de disipación de energía), ver figura 48. El cociente del módulo viscoso y el módulo elástico es $\tan \delta$ y este cociente puede calcularse directamente del ángulo de fase. La tangente delta es una medida de la fricción interna del material e indica la cantidad de energía perdida en forma de calor. Esto permite predecir cuanto un material amortiguará vibraciones mecánicas o acústicas.

Además esta técnica es muy sensible a movimientos de cadenas poliméricas, por lo que también se denomina espectroscopia mecánica y es una herramienta poderosa para medir transiciones en materiales poliméricos. Se estima que es 100 veces más sensible en las transiciones vítreas comparado con la técnica de calorimetría diferencial de barrido, así como también de que en el análisis mecánico dinámico se pueden detectar otras transiciones, por ejemplo los relajamientos mecánicos α , β , y γ [112,113].

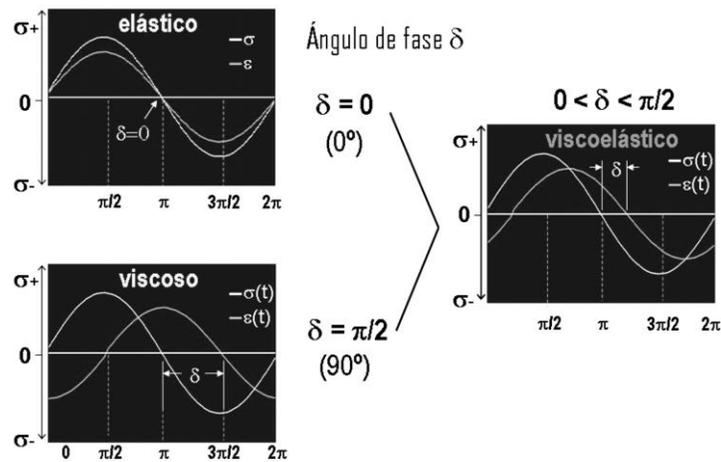


Figura 48. Esquema que ejemplifica el comportamiento de materiales elásticos y viscosos y lo que resulta de la combinación de estos dos tipos de materiales al aplicar en todos los casos un esfuerzo oscilante de tipo sinusoidal (σ). En los materiales elásticos la respuesta sinusoidal de deformación estará en fase ($\delta=0$), mientras que en los viscosos la respuesta está fuera de fase ($\delta=90$), y la combinación de ambos comportamientos dará una respuesta cuya fase este entre 0 y 90° , y recibirán el nombre materiales viscoelásticos.

Los valores de los módulos viscoelásticos en los materiales poliméricos cambian con la temperatura y las transiciones pueden observarse como cambios en las curvas del módulo elástico o modulo viscoso y tangente delta ($\tan \delta$). Esto incluye no solo la transición vítrea y transición de fundido sino también otras transiciones dentro las regiones vítreas o tipo hule (rubbery) como se muestra en la figura 49.

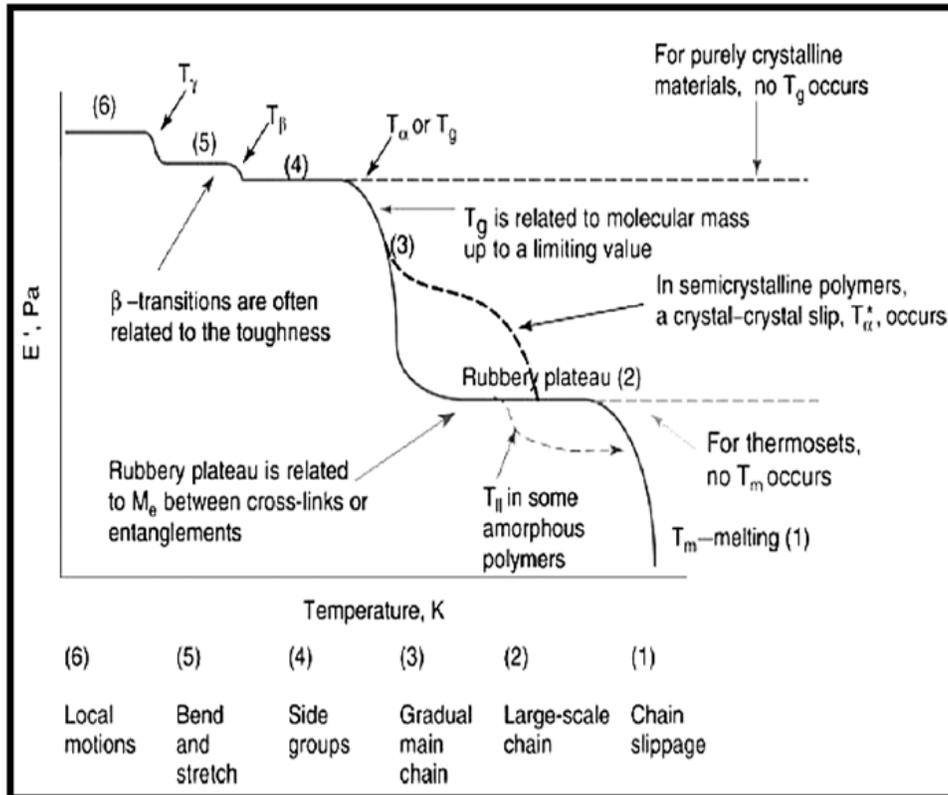


Figura 49. Variación del módulo de almacenamiento con la temperatura y aparición de las transiciones que pueden ser observadas por cambios en las curvas de E' vs T .

Tabla 14. Tamaño sugerido de la muestra para cada uno de los modos de caracterización termomecánico a utilizar. Perkin Elmer Inc. 2008.

Best Choice	Sample Modulus/Pa	Preferred Geometry (for indicated sample size)	Sample Thickness/mm	Free Length/mm	Ideal Heating/Cooling Rate/°C/min
	10^{10} to 10^8	Tension	<0.02	2	5
X	10^{10} to 10^8	Tension	0.02 to 1	2 to 10	5
X	10^{10} to 10^8	Single cantilever	1 to 2	5 to 10	3
X	10^{10} to 10^8	Single cantilever	2 to 4	10 to 15	2
X	10^{10} to 10^8	Single cantilever	> 4	15 to 20	1
X*		Dual cantilever	2 to 4	10 to 15	2
		*For highly orientated samples that are likely to retract above T_g			
X	10^{12} to 10^8	Three-point bending	1 to 3	10 to 20	3
	10^{11} to 10^7	Three-point bending	> 4	15 to 20	2
X	10^{77} to 10^2	Simple shear	0.5 to 2	5 to 10 (dia)	≤ 2
	10^{77} to 10^2	Compression (good for irregularly shaped samples and any others that are difficult to mount)	0.5 to 10 (height or thickness)	5 to 10 (dia)	≤ 2
Width	Generally sample width is uncritical and 5 mm is recommended (a wider sample may not be held uniformly in the damps). A smaller value should be user for stiff sample in tension (1 to 2 mm)				

La elección de la geometría para caracterizar una muestra viene determinada por el estado físico de la muestra en el inicio de la medición. Por ejemplo, una barra rígida de polímero puede medirse en todos los modos de flexión. La mayoría de los equipos cubre un amplio rango de modos de medición: triple punto de flexión, cantiliver simple, cantiliver doble, tensión, compresión y de corte. En la tabla 14 se muestra información extraída de una hoja técnica de Perkin Elmer que contiene datos sobre la geometría adecuada respecto al modo de caracterización de la muestra.

4.4.1 Métodos de análisis para evaluar el modulo elástico y viscoso, tan delta y transiciones térmicas en un material. [110]

En esta sesión se describirán los métodos para evaluar la transición vítrea e inmediatamente se tratará sobre la evaluación de los picos (transiciones) en la gráfica de los módulos elástico y viscoso, y tangente delta ($\tan \delta$).

a) Transición vítrea

Para evaluar de la transición vítrea existen los siguientes métodos:

1. Método de escalón, como el utilizado para curvas de calorimetría diferencial de barrido
2. Método del punto de inflexión
3. Método de la tangente
4. Método del 2%

El método de escalón utilizado para determinar el intervalo de temperatura de transición vítrea está basado en el método estandarizado de calorimetría diferencial de barrido (ISO 11357-1) e involucra una temperatura inicial, una temperatura intermedia y una temperatura final. En la figura 50 se ilustra la forma en cómo se obtienen estas temperaturas.

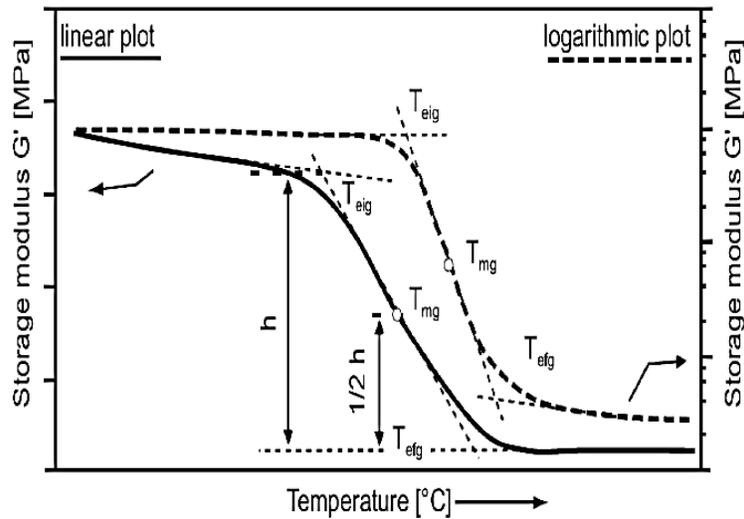


Figura 50. Método de evaluación de la transición vítrea basado en el método estandarizado (ISO 11357-1) de calorimetría diferencial de barrido.

La temperatura inicial asignada como T_{eig} se obtiene de la tangente inicial y tangente de inflexión de la curva. La temperatura intermedia es determinada por la altura media de la parte escalón en la curva. Por último, la temperatura final es obtenida de la tangente de inflexión y tangente final de la curva. Cabe mencionar que para los métodos de evaluación de la temperatura de transición es altamente recomendable utilizar graficas de las curvas en forma logarítmica. Siendo T_g las de mayor valor numérico en gráficas de tipo logarítmico.

En el método de punto de inflexión (figura 49), la temperatura de transición vítrea es identificada matemáticamente por el punto de inflexión en la parte escalón de la curva módulo elástico-temperatura.

La figura 51 contiene de manera esquemática lo que de manera calculada resulta de realizar la primera derivada de la curva. Sin embargo, este método puede producir diferentes valores de T_g porque los diversos software usan diferentes algoritmos para efectuar este cálculo. En el método de tangente (figura 51), se procede de la siguiente manera, las tangentes son obtenidas de la primera y segunda porción lineal de la curva G vs T y en el punto de intersección es donde se define la temperatura de transición vítrea, designada como T_{go} .

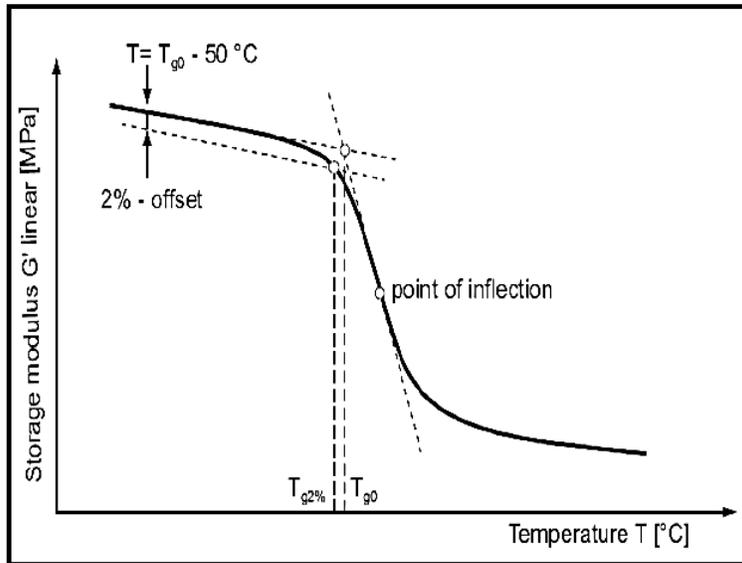


Figura 51. Tres métodos que ilustran como obtener la transición vítrea. En T_{g0} inicia la transición vítrea por el método de tangente, en $T_{g2\%}$ inicia la transición vítrea por el método de 2%. (ISO 11357-1).

Como método alternativo al de tangente, se encuentra el método del 2% el cual es útil para el caso específico de polímeros reforzados con fibras (por ejemplo, fibras de vidrio o carbono). Se traza una línea paralela a la tangente de la porción lineal inicial de la curva a una temperatura de $[T_{g0} - 50^\circ\text{C}]$, expresado en términos del módulo elástico, que resulta ser 2% por debajo de la tangente. Las intersecciones de estas paralelas con la curva son definidas como el inicio de la transición vítrea $T_{g2\%}$, como se puede ver en la figura 51.

b) Evaluación del módulo viscoso G'' y tangente delta ($\tan \delta$) en los puntos máximos.

Otra manera de evaluar la temperatura de transición vítrea es mediante los máximos (picos) del módulo viscoso G'' (módulos de disipación E'' o G'') o el máximo de tangente delta (módulo de amortiguamiento mecánico $\tan \delta$), ASTM D 4065-2001 y Rieger [114]. Ambos picos en las curvas, figura 52, son prácticamente más fáciles de evaluar que en el método de escalón.

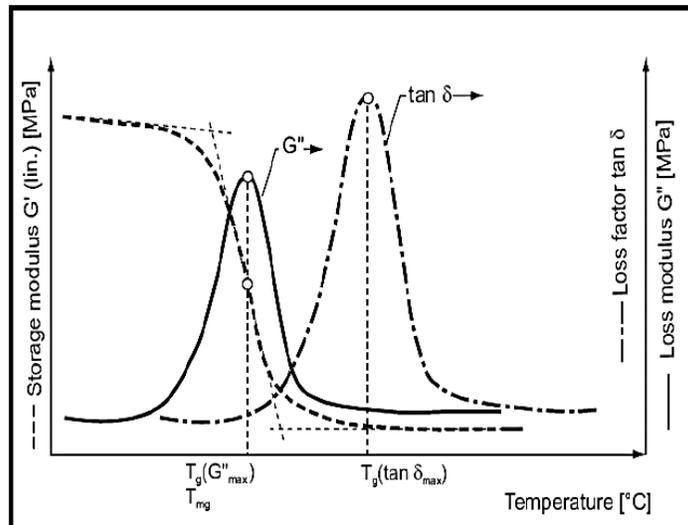


Figura 52. Identificación de la temperatura de transición vítrea mediante los máximos del módulo viscoso E'' o G'' , y de la tangente delta ($\tan \delta$). ASTM D 4065-2001.

4.5 Determinación de hidrofiliidad.

Las mediciones de ángulo de contacto proveen un indicio de hidrofobicidad o hidrofiliidad que la superficie del material procesa. La hidrofobicidad o hidrofiliidad del material tiene muchas implicaciones para ataque bacteriano, particularmente en la etapa inicial de adhesión. Las mediciones de ángulo de contacto se utilizan para aproximar la energía libre de la superficie. Yarbrough et al. [115] describe esta energía libre de superficie en función de la “mojabilidad” de la superficie.

Un ángulo de contacto es el ángulo que una gota de líquido forma sobre una superficie. Un ángulo de contacto bajo es ampliamente considerado como un factor positivo en el diseño de materiales para biofouling resistance [116]. Un inconveniente de las mediciones de ángulo de contacto es que los factores externos pueden influenciar el resultado. Para reducir este error es importante mantener el ambiente controlado y limitar su exposición a contaminantes potenciales, así como contaminación de la superficie. El ángulo de contacto θ es el ángulo que forma el líquido respecto a la superficie de contacto con el sólido, y está determinado por la resultante de las fuerzas adhesivas y cohesivas. Como la tendencia de una gota a expandirse en una superficie plana (figura 53) aumenta con la disminución del ángulo de contacto, este ángulo proporciona una medida de la inversa de la mojabilidad (tabla 15).

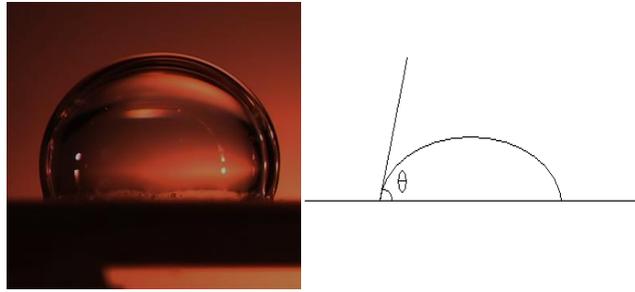


Figura 53. Formación de la gota de agua en la superficie para medir el ángulo de contacto.

Tabla 15. Clasificación de los ángulos de contacto.

Ángulos de contacto y sus interacciones			
Ángulo de contacto θ	Grado de mojabilidad	Fuerzas intermoleculares	
		Interacciones Sólido/Líquido	Interacciones Líquido/Líquido
$= 0$	Perfecta	Fuerte	Débil
$0^\circ < \theta < 90^\circ$	Alta	Fuerte	Fuerte
		Débil	Débil
$90^\circ \leq \theta < 180^\circ$	Baja	Débil	Fuerte
		$= 180^\circ$	Nula

Un ángulo de contacto pequeño ($< 90^\circ$) indica que la mojabilidad es muy alta, y el fluido se extenderá sobre la superficie; ángulos de contacto grandes ($> 90^\circ$) significan que la mojabilidad es baja y el fluido disminuirá el contacto con la superficie, formando una gota compacta.

En el caso del agua, una superficie en la cual la mojabilidad sea alta se denomina hidrofílica, y en caso contrario hidrofóbica. Las superficies superhidrofóbicas presentan ángulos de contacto mayores a 150° , produciéndose un escaso contacto entre la gota líquida y la superficie.

4.6. Determinación de propiedades mecánicas (Mini-Instron)

4.6.1. Comportamiento Esfuerzo-Deformación

Para un material que sufre deformación, el *esfuerzo* se define como la fuerza por unidad de área, la cual es expresada usualmente en N/m^2 (pascal, Pa) ó lb/in^2 (psi). [109]

$$Deformación = Stress = \frac{fuerza}{\text{área transversal}}; \left[\frac{N}{m^2} \right] \text{ ó } \left[\frac{lb}{in^2} \right]$$

Se puede aplicar una carga sobre un material en tensión, compresión y corte, o cualquier combinación de estas fuerzas (figura 54).

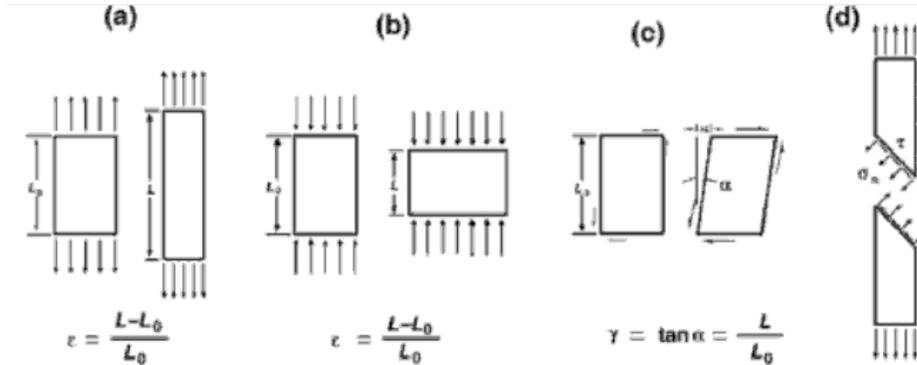


Figura 54. Tres modos diferentes de deformación: a) Tensión, b) Compresión, c) Corte, d) Corte en tensión. Los esfuerzos de corte pueden producirse por tensión o compresión como en el caso d).

Los esfuerzos de tensión son generados en respuesta a las cargas que empujan un objeto aparte mientras esfuerzos de compresión tienden a apretarlos juntos.

Los esfuerzos de corte resisten cargas que deforman o separan mediante capas corredizas de moléculas pasando cada uno sobre uno o más planos. Estos esfuerzos también pueden encontrarse en tensión o compresión uniaxial debido a que el esfuerzo produce el máximo esfuerzo de corte sobre los planos a 45° a la dirección de la carga. La deformación de un objeto en respuesta a la carga aplicada es llamada *Strain* [41].

$$Strain (\epsilon) = \frac{\text{longitud de deformación} - \text{longitud original}}{\text{longitud original}}; \left[\frac{m}{m} \right] \text{ ó } \left[\frac{in}{in} \right]$$

También es posible denotar a la deformación por la relación de estiramiento; por ejemplo, la longitud de deformación sobre la longitud original.

Las deformaciones asociadas con diferentes tipos de esfuerzos son llamados deformaciones de tensión, compresivas y de corte. Si graficamos el comportamiento esfuerzo-deformación, se puede obtener una curva como se muestra en la figura 55 que representa una respuesta continua del material hacia la fuerza impuesta.

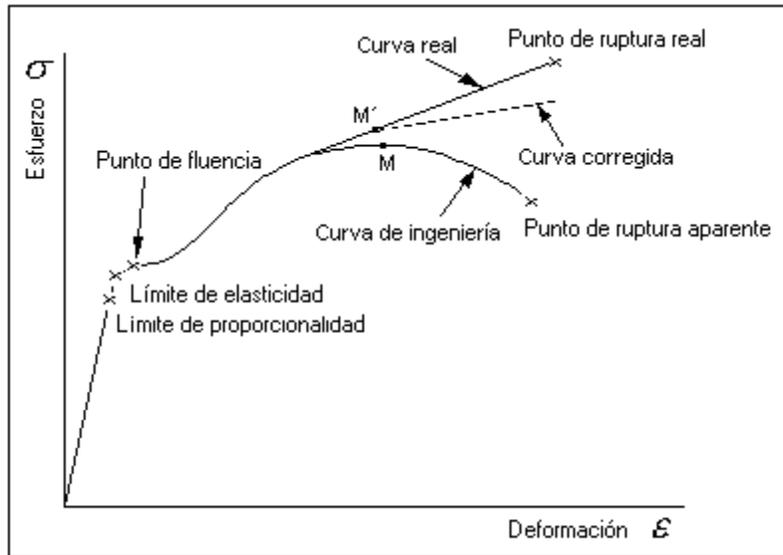


Figura 55. Comportamiento esfuerzo-deformación de un material idealizado.

La curva esfuerzo-deformación de un sólido a veces puede ser demarcada por el límite de elasticidad (yield point, σ o YP) en regiones elásticas y plásticas. En la región elástica, la deformación ε incrementa proporcionalmente con el esfuerzo σ aplicado (ley de Hooke):

$$\sigma = E\varepsilon \quad : \quad \text{esfuerzo} = (\text{pendiente inicial})(\text{deformación})$$

La pendiente E , o constante proporcional de la curva esfuerzo-deformación tensión/compresión, es llamado el módulo de Young o módulo de elasticidad [109].

Éste es el valor del incremento del esfuerzo sobre el incremento de la deformación; entre mayor el valor de E , es más difícil deformar ese material.

Se puede diseñar un análisis similar para la deformación por corte, donde el módulo de corte G se define como la pendiente inicial de la curva del esfuerzo de corte contra la deformación de corte. La unidad para el módulo es la misma que la del esfuerzo debido a que la deformación es adimensional. El módulo de corte de un material isotrópico está relacionado a su módulo de Young por la ecuación:

$$E = 2G(1 + \nu)$$

Donde ν es la relación de Poisson del material. La relación de Poisson está definida como la relación negativa de la deformación transversal a la longitudinal para cargas de tensión o compresión de 1 bar.

La relación de Poisson es cercana a $1/3$ para materiales rígidos comunes y, ligeramente menor a $1/2$ para materiales gomosos y tejidos biológicos suaves. En la región plástica, los cambios en la deformación ya no son proporcionales al esfuerzo aplicado. Además, cuando el esfuerzo aplicado se remueve, el material no regresa a su forma original, pero será deformada permanentemente, lo que se llama una deformación plástica. La figura 56 representa que pasará a nivel atómico cuando un material es deformado; los átomos individuales son distorsionados y estirados debido a que parte de la deformación se explica por una limitación del movimiento de los átomos de una sobre otro [109].

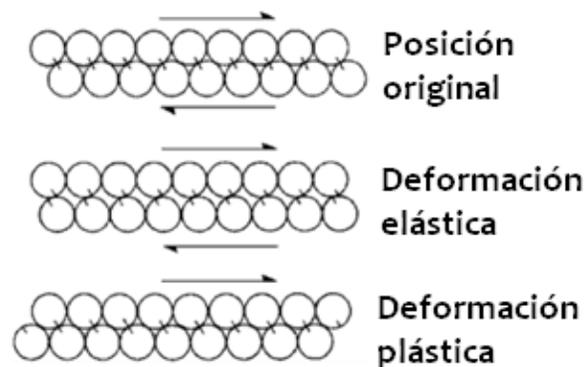


Figura 56. Esquema de un modelo atómico bidimensional, mostrando la deformación elástica y plástica.

Cuando la carga es liberada antes de que los átomos se puedan deslizar sobre otros átomos, los átomos regresarán a sus posiciones originales, haciendo a la deformación elástica.

Cuando un material se deforma plásticamente, los átomos se mueven una posición de tal manera que tendrá nuevos átomos vecinos y que, cuando la carga es liberada, no pueden regresar a sus posiciones originales. Respecto a la figura 56, un pico de esfuerzo puede verse que es seguido por una disminución aparente hasta que se alcanza el punto donde el material se rompe. Este pico de esfuerzo es conocido como *tensile* o *últimate tensile strength* (*TS*, punto M en el diagrama); el esfuerzo donde ocurre el corte se llama *failure* o *fracture strength* (*FS*). En muchos materiales, como los aceros inoxidables, se tienen límites de elasticidad (*YP*) definidos. Este punto es caracterizado por un incremento temporal de la deformación sin mayor incremento en el esfuerzo. A veces, es

difícil descifrar el límite de elasticidad por la desviación del comportamiento lineal; por lo tanto, debe hacerse un *offset* del límite de elasticidad [41, 109].

Hasta el momento se han examinado las curvas *stress-strain* ajustadas, que difieren de las originales en que la ajustada se obtiene al asumir un área transversal constante sobre la cual la carga actúa desde la carga inicial hasta una ruptura final. El asumir esto no es correcto, pues cuenta para el pico visto en el *ultimate tensile stress*. Por ejemplo, para un espécimen que se carga bajo tensión, algunas veces ocurre el “*cuello*” (figura 57), que reduce el área sobre la cual actúa la carga. Si se realizan mediciones adicionales de los cambios que ocurren en el área transversal, y el área verdadera es utilizada en los cálculos, se obtiene entonces una curva de puntos como la de la figura 55.

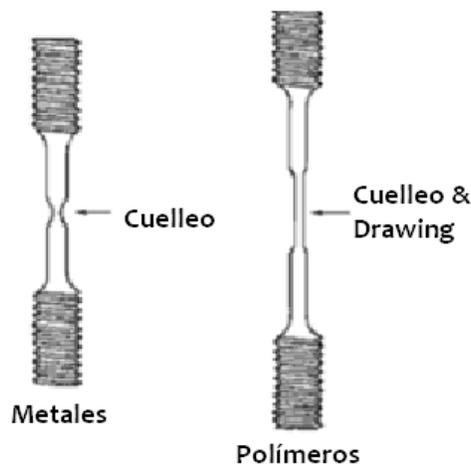


Figura 57. Características de la deformación de metales y plásticos bajo esfuerzos. La ruptura de los metales ocurre sin elongación después del cuello; a diferencia de los plásticos, la región del cuello sufre deformación, llamada drawing.

4.7 SEM (Scanning Electron Microscopy, Microscopía Electrónica de Barrido)

La microscopía es el conjunto de técnicas y métodos destinados a hacer visible los objetos de estudio que por su pequeñez están fuera del rango de resolución del ojo normal. Por su parte, el microscopio *óptico* se basa en el uso de lentes ópticos que se sirven de la luz visible para crear una imagen aumentada al objeto. El microscopio óptico más simple es la lente convexa doble con una distancia focal corta. Estas lentes pueden aumentar un objeto hasta 15 veces. Por lo general se utilizan microscopios compuestos, que disponen de varias lentes con las que se consiguen aumentos mayores [117].

Mientras que, el microscopio *electrónico* utiliza electrones en lugar de fotones o luz visible para formar imágenes de objetos diminutos. Los microscopios electrónicos permiten alcanzar una capacidad de aumento muy superior a los microscopios convencionales debido a que la longitud de onda de los electrones es mucho menor que la de los fotones "visibles". La longitud de onda más corta de la luz visible es de alrededor de 4 Angstroms y la longitud de onda de los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es alrededor de 0.5 Angstroms. La técnica consiste de un haz de electrones que incide sobre una muestra y de la interacción de estos electrones con los átomos de la misma produce una serie de radiaciones secundarias: electrones secundarios, electrones retrodispersados, electrones transmitidos, radiación X, electrones Auger, catodoluminiscencia y energía absorbida por la muestra (figura 58). La utilización de una u otra nos permite obtener distintas informaciones sobre la muestra [117-119]

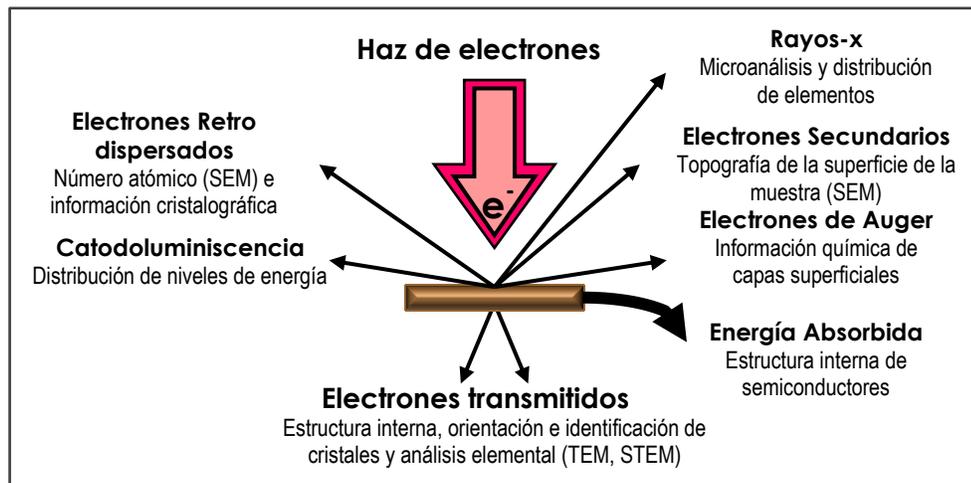


Figura 58. Interacción del haz de electrones con la muestra y tipos de análisis posibles.

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

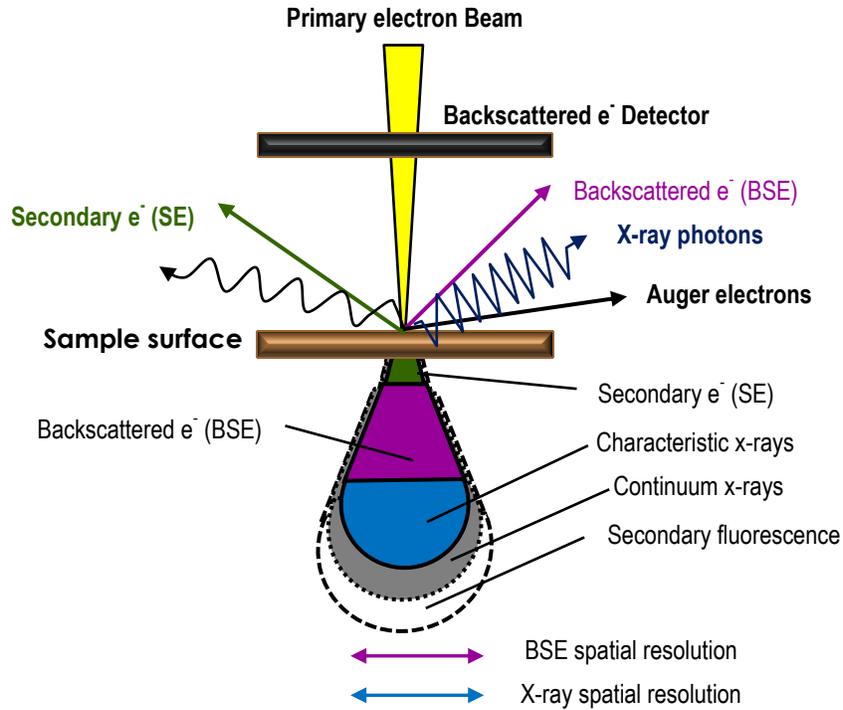


Figura 59. Radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos realmente fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía (decenas de eV) que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados sin embargo, son electrones del haz incidente que han interactuado (colisionado) con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material, es decir depende de la topografía de la muestra. La señal emitida por los electrones y radiación resultantes del impacto se recoge mediante un detector y se amplifica para cada posición de la sonda. Las variaciones en la intensidad de la señal que se producen conforme la sonda barre la superficie de la muestra, se utilizan para variar la intensidad de la señal en un tubo de rayos catódicos que se desplaza en sincronía con la sonda. De esta forma existe una relación directa entre la posición del haz de electrones y la fluorescencia producida en el tubo de rayos catódicos. El resultado es una imagen topográfica muy ampliada de la muestra, ver figura 59. El aumento de la imagen producido por el microscopio de barrido resulta de la relación

entre las dimensiones de la imagen final y el área de la muestra que ha sido barrida. Así, por ejemplo, si la sonda barre un área de 1 mm² de la muestra y la imagen en la pantalla es de 100 mm², ésta ha sido ampliada 100 veces [117-119].

Un equipo de SEM moderno consta esencialmente de:

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

El microscopio electrónico de barrido utiliza un haz de electrones para producir una imagen magnificada de un objeto. El procedimiento puede seguirse en la figura 60, que consiste en:

1. Los electrones son disparados en la maquina.
2. La parte principal de la maquina (donde se escanea el objeto) está contenida en una cámara sellada al vacío, puesto que el haz de electrones no puede viajar efectivamente en aire.
3. El ánodo (electrodo cargado positivamente) atrae los electrones y los acelera en un haz energetico.
4. Las lentes magnéticas (bobina) dirigen el haz de electrones.
5. Se usa otra bobina para dirigir el haz de electrones de un lado a otro.
6. El haz barre sistemáticamente a través de la muestra.
7. Los electrones del haz pegan sobre la superficie de la muestra y saltan de ella.
8. El detector registra estos electrones dispersados y los convierte en una imagen.
9. Se proyecta una imagen altamente ampliada del objeto en una pantalla.

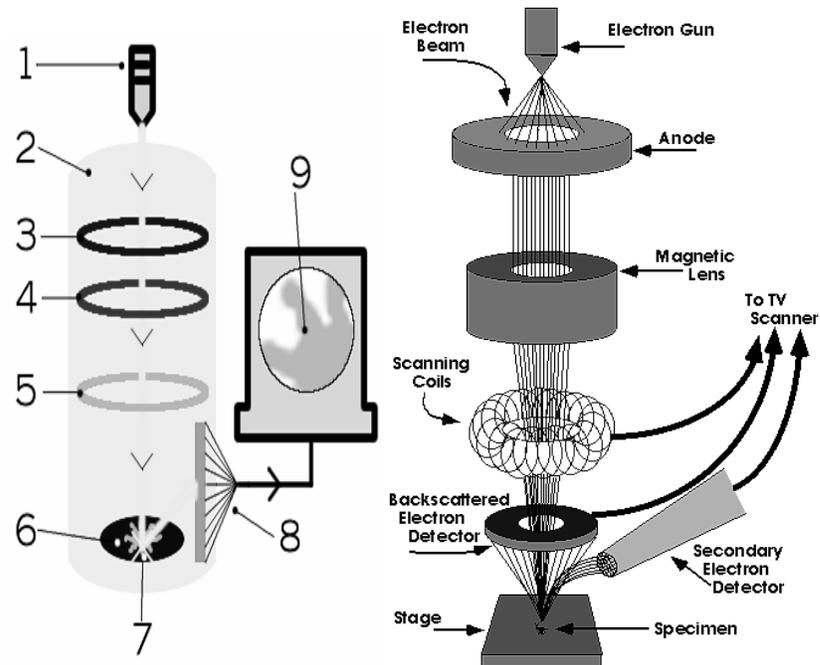


Figura 60. Esquema representativo del microscopio electrónico de barrido.

Debido a que se utilizan condiciones de vacío y usa electrones para formar una imagen, se requieren preparaciones de muestra especiales. Toda el agua debe ser removida, dado que esta vaporiza en el vacío. En caso de muestras metálicas, no se requiere preparación alguna pues ya son conductores; mientras que las no metálicas necesitan ser conductoras, y esto se logra cubriéndolas con una capa delgada de material conductor mediante un dispositivo denominado “sputter coater” (aplicador catódico), o bien usando un portamuestras metálico. Este aplicador utiliza un campo eléctrico y gas argón. La muestra se coloca en una cámara pequeña que está en vacío. El argón y campo eléctrico provoca la remoción de un electrón del argón, cargándolo positivamente. Los iones argón son atraídos a la carga negativa de la lámina conductora, depositándose el material conductor sobre la muestra creando así el recubrimiento [117-119].

La cámara porta-muestra está situada en la base de la columna del microscopio y en línea con el haz electrónico. La pieza o platina que sostiene la muestra permiten varios movimientos:

- Desplazamiento en coordenadas rectangulares (ejes X & Y) en un plano a lo largo de la superficie observada de la muestra.

- Movimiento de rotación sobre el propio plano de la muestra (en $\pm 180^\circ$) y movimiento de inclinación en el plano horizontal entre (-5 y +45°).

Esto permite inclinar la muestra, tomando como eje cualquier punto que se está observando. También es posible inclinar la muestra sin necesidad de variar el enfoque, lo que es indispensable si se desea tomar un par estereoscópico de fotografías.

4.8 TEM (Transmission Electron Microscope, Microscopía Electrónica de Transmisión)

El fundamento del microscopio electrónico es la óptica electrónica [120-123]. Es un instrumento que utiliza un haz de electrones acelerados para irradiar una muestra delgada por una de sus caras, dándonos una imagen formada por los electrones que emergen por la cara contraria, ver figura 61.

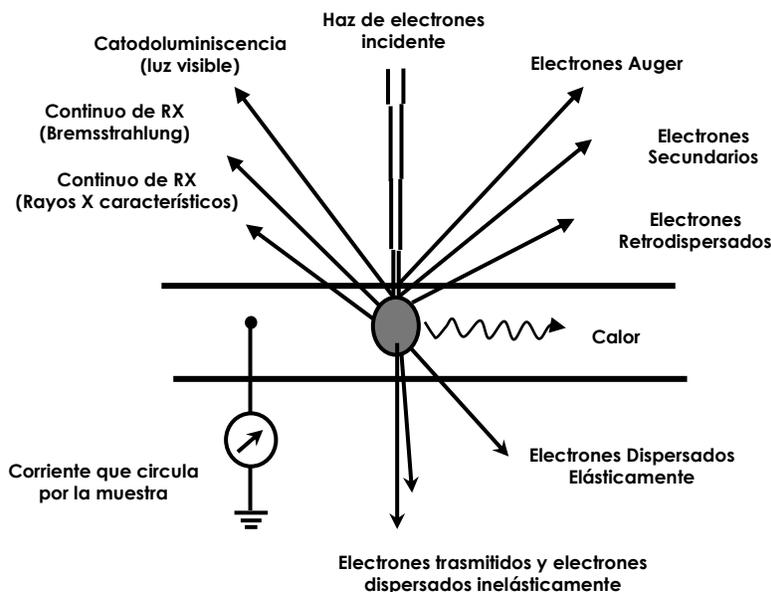


Figura 61. Electrones emergentes al irradiar la muestra.

Las principales partes (ver figura 62) que lo constituyen son:

- a) La óptica electrónica, generalmente llamada "la columna" por ser cilíndrica y vertical;
- b) El sistema de vacío que mantiene una presión muy baja en el interior de la columna;
- c) Sistemas de enfriamiento;

- d) Corrientes de alimentación y sus controladores, y
- e) Dispositivos de registro de la imagen.

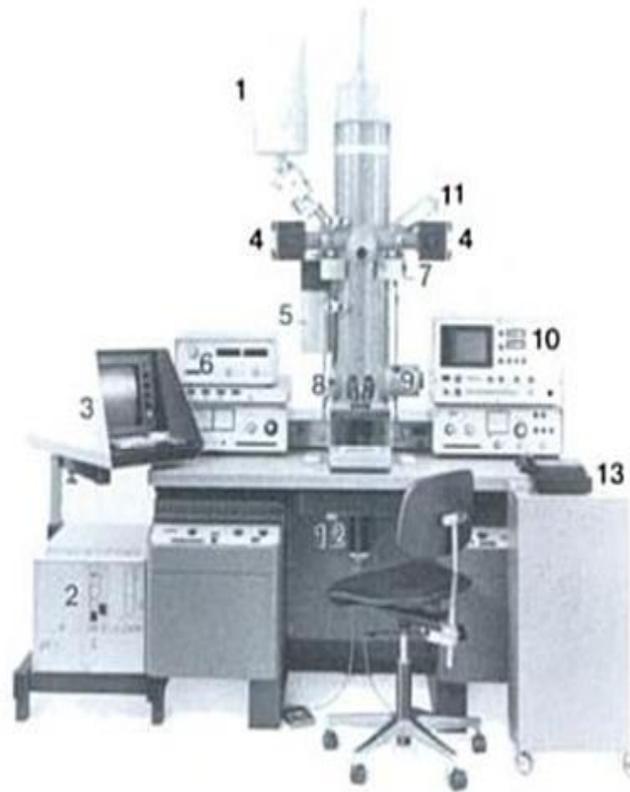


Figura 62. Microscopio Electrónico de Transmisión: Arriba y a la izquierda se observa el tanque para nitrógeno líquido que contiene el detector de rayos X (1). La computadora que digitaliza y analiza las señales del detector de rayos X está indicada con el número 2 y su monitor con el 3. Las dos bombas atrapadoras de iones (4) producen un vacío muy alto en la cámara del objeto para disminuir la contaminación del mismo durante la observación. Esta misma finalidad tiene el tanque de nitrógeno líquido situado inmediatamente por debajo de ellas (5). La unidad marcada con el número 6 comanda los servomotores (7) que mueven el espécimen en las 3 dimensiones del espacio, lo rotan y lo inclinan. La compuerta (8) situada a la izquierda del anteojo binocular permite la entrada y salida de la cámara de película de 35 mm y el cilindro diametralmente opuesto (9) contiene el motor que mueve dicha cámara. La unidad grande superior derecha (10) forma parte del accesorio de microscopía electrónica de barrido. El monitor de dicha unidad es la pantalla de observación del mencionado accesorio. Por encima de la bomba atrapadora de iones derecha se observa el extremo superior del detector de electrones secundarios (11) destinado a barrido-reflexión y, bajo la mesa, en el eje de la columna se observa el detector de electrones de barrido-transmisión (12). La unidad con ruedas en primer plano (13) contiene un monitor especial y equipo fotográfico del accesorio de microscopía electrónica de barrido.

En este tipo de microscopía electrónica, el haz de electrones atraviesa al material que se desea observar [123].

El modo de operar de este tipo de microscopio es similar al del microscopio óptico, ya que está basado en el hecho de que la manera de actuar de un campo electromagnético sobre un haz de

electrones es análoga a la acción de la lente de cristal sobre el haz de fotones. La imagen, sin embargo, se forma sobre una pantalla fluorescente como lo haría en una pantalla de televisión.

El haz de electrones pasa través de la muestra estudiada posteriormente, a través de unas lentes electromagnéticas que dan lugar a una imagen ampliada. Esta imagen pasa a su vez por una lente proyectora hasta una pantalla de material fluorescente, que brilla al recibir el impacto de los electrones. Debajo de la pantalla se sitúa la cámara para fotografiar la imagen [120-123]

Las muestras que se analizan en Facultad de Química, Edif. E. Laboratorio de Microscopía es cualquier sólido tipo oblea, es decir, en capas finas. Cuya muestra debe tener las siguientes dimensiones: 3 mm de diámetro con espesores de máximo 100 Å. Para el caso de polímeros se ponen en un micrótopo (tipo rebanadora de jamón) para tener cortes finos, en el caso de mezclas de polímeros se deben teñir con OsO₄ o Rutenio. Para las arcillas en el caso de transmisión se analiza la distribución y la exfoliación de estas hacia el polímero.

En el caso de materiales (metales) se corta el acero como un confeti y se desbasta, después se pasa a un equipo de iones o ataque electroquímico, logrando un orificio de aproximadamente 100 Å.

Las rejillas o portamuestras utilizadas son de Cobre, Níquel y Molibdeno, en casos especiales se utilizan de Oro y Berilio. El número de mallaje es de 100, 200, 400y 600.

Los portamuestras son sencillos que permiten una inclinación en el eje X, mientras que el analítico su punta es de berilio (debido a que es indetectable por el microscopio y no interfiere en el análisis) permite una inclinación en los ejes X y Y.

Se deben usar guantes para el manejo y análisis de cada muestra.

4.9 Microscopía Láser Confocal

La microscopía láser confocal es una nueva técnica de observación microscópica que está logrando excelentes resultados en diversas ramas de la ciencia (medicina, biología, materiales, geología, etc.) Su éxito se debe a las indudables ventajas que ofrece frente a la microscopía óptica tradicional (imágenes de mayor nitidez y contraste, mayor resolución vertical y horizontal, etc.) y, sobre todo, a la posibilidad de obtener "secciones ópticas" de la muestra, lo que permite su estudio tridimensional [124-126]

Aunque el principio de la microscopía confocal fue patentado hace varios años (Minsk, 1957) y los primeros microscopios basados en esta técnica que demostraron su validez fueron descritos en 1968, su gran aceptación y espectacular desarrollo no ha tenido lugar hasta hace unos pocos años con el desarrollo del láser y de los ordenadores personales [127].

La mayor parte de las muestras observadas con microscopía óptica son traslúcidas o, en el caso de ser opacas, su superficie de reflexión no se encuentra perfectamente pulida.

En ambos casos la luz interacciona con la muestra a varias profundidades por lo que la imagen que llega al observador presenta áreas borrosas debidas a la luz procedente de zonas fuera del plano de enfoque [125], lo que produce una degradación en el contraste y resolución de la imagen, figura 63A.

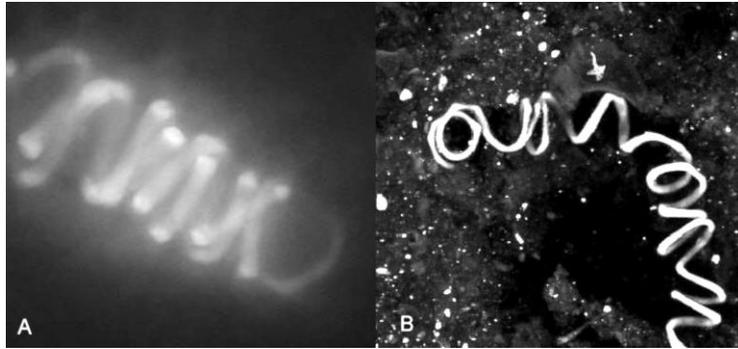


Figura 63. (A). Imagen de microscopía óptica de fluorescencia de un alga (*Spirogyra*). (B) Imagen del mismo tipo de muestra (*Spirogyra*) obtenida con el microscopio confocal.

El principio de la microscopía confocal se basa en eliminar la luz reflejada o fluorescente procedente de los planos fuera de foco (figura 63B). Para ello se ilumina una pequeña zona de la muestra y se toma el haz luminoso que proviene del plano focal, eliminándose los haces procedentes de los planos inferiores y superiores [125].

Principio de funcionamiento. Parte de la luz procedente de la fuente de iluminación atraviesa un primer diafragma, es reflejada mediante un espejo dicroico y se enfoca en un punto del espécimen mediante la lente de un objetivo. La señal emitida por el punto iluminado (fluorescencia o luz reflejada) vuelve por el mismo camino óptico, pasa a través del espejo dicroico y es enfocada en un detector, un segundo diafragma o pinhole es colocado delante del detector para eliminar las señales procedentes de la zona fuera de foco (figura 64).

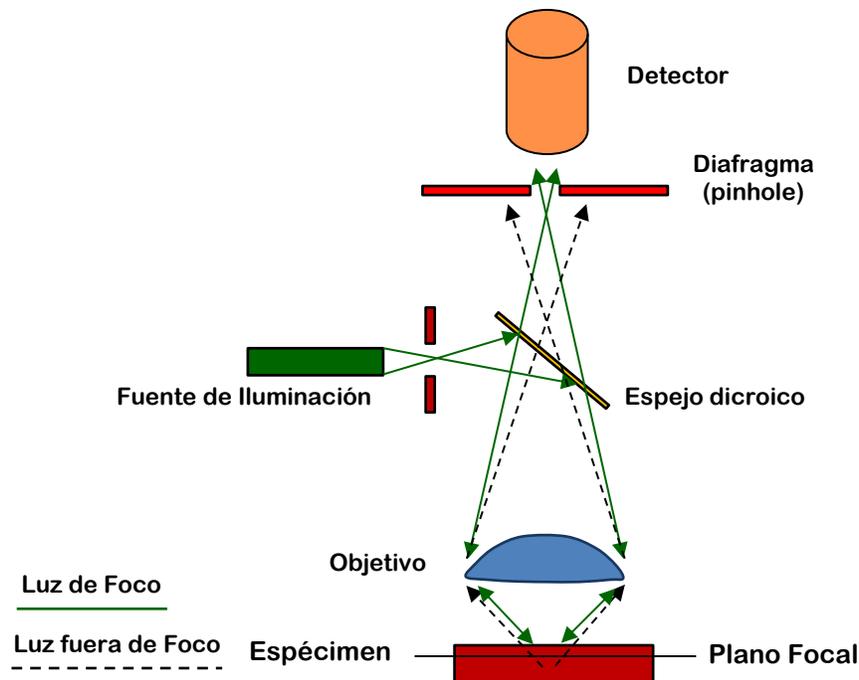


Figura 64. Esquema del principio de la microscopía confocal. La luz procedente de los puntos fuera del plano focal es eliminada por el diafragma o pinhole.

El principio del funcionamiento del Microscopio Confocal se basa en la existencia de dos diafragmas (pinhole), uno entre la fuente de luz y el objetivo y el otro entre el objetivo y el detector. Ambos pinhole deben de estar perfectamente alineados de forma que el segundo de ellos únicamente deje llegar al detector la luz procedente del plano focal [124-127]

La utilización de un láser como fuente de luz permite focalizar la iluminación en una región muy pequeña de la muestra y con una gran intensidad.

Dado que sólo se ilumina una pequeña zona de la muestra (punto), para poder visualizarla se necesita un sistema de barrido que permita muestrear todos los puntos y un sistema de formación de la imagen donde se recoja la información de cada uno de estos puntos. El sistema de barrido puede ser de dos tipos: que el haz del láser se desplace por la muestra (beam scanning) o que sea ésta la que se desplace, mientras el haz permanece inmóvil (stage scanning) (Wright, et al, 1993). El primer tipo es el más comúnmente empleado, tiene la ventaja de una mayor velocidad de barrido y por tanto de formación de la imagen, además el espécimen no necesita ser movido durante el muestreo por lo que no necesita ser fijado, lo que lo hace especialmente interesante para el estudio de células en

vivo. El campo de barrido coincide con el campo de observación del objetivo permitiendo que la zona de estudio pueda ser localizada utilizando microscopía de fluorescencia convencional. [127]

La técnica de desplazamiento de la muestra (stage scanning) presenta como principal ventaja el permitir la observación de una zona tan grande como se desee sin tener que ceñirse al campo visual del objetivo, además debido a que el haz permanece estacionario se tiene una iluminación axial constante.

La luz reflejada o fluorescencia emitida por la muestra es recogida en un fotomultiplicador donde se transforma en una señal de vídeo que se digitaliza y almacena en un ordenador, visualizándose a través de un monitor. La mayoría de los sistemas cuentan con varios fotomultiplicadores y un sistema óptico que permite recoger en cada uno de ellos diferentes longitudes de onda.

Este tipo de microscopio confocal en el que el haz del láser barre la muestra es denominado Confocal Láser Scanning Microscopy (CLSM). Debido a que el láser necesita un tiempo para barrer la imagen, ésta no pueda ser visualizada de manera instantánea en el monitor.

El método de trabajo del microscopio confocal es por epiluminación, es decir con muestras que al incidir la luz sobre ellas reflejan toda o parte de la luz incidente (microscopía de reflexión), o emiten luz en una longitud de onda superior (microscopía de fluorescencia). El primer caso se suele utilizar con muestras opacas, principalmente en estudios de materiales, mientras que la fluorescencia se utiliza principalmente con muestras biológicas [124-127].

Se denomina fluorescencia a la propiedad que tienen ciertas moléculas de, al absorber luz de una determinada longitud de onda, emitir luz en una longitud de onda superior. La fluorescencia puede darse de forma natural en determinadas sustancias (clorofila, algunos tejidos frescos, etc.), denominándose fluorescencia primaria o autofluorescencia. En otros casos para que la muestra que queremos observar tenga fluorescencia es preciso teñirla con un marcador fluorescente, denominado fluorocromo.

En este caso hablaríamos de fluorescencia secundaria.

Existen una gran cantidad de fluorocromos que permiten marcar de forma selectiva la mayoría de los componentes celulares y tisulares, además podemos asociarlos a proteínas o anticuerpos para estudiar funciones celulares, ver figura 65.

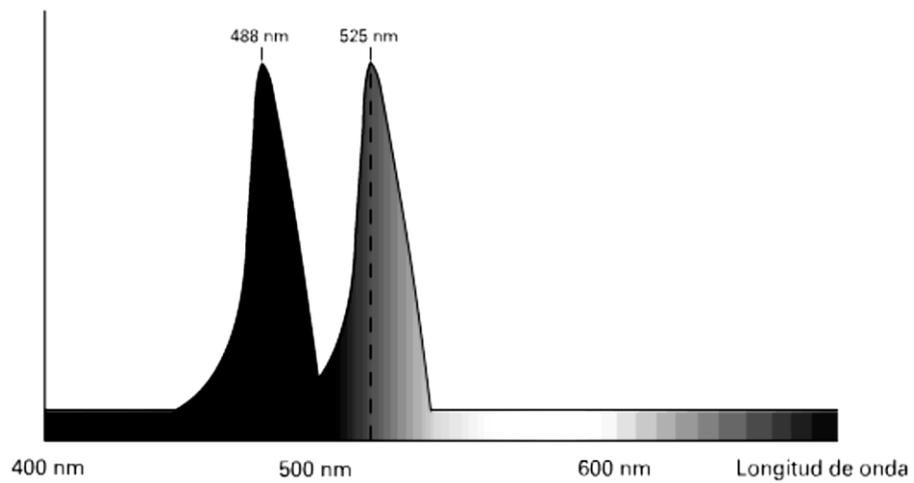


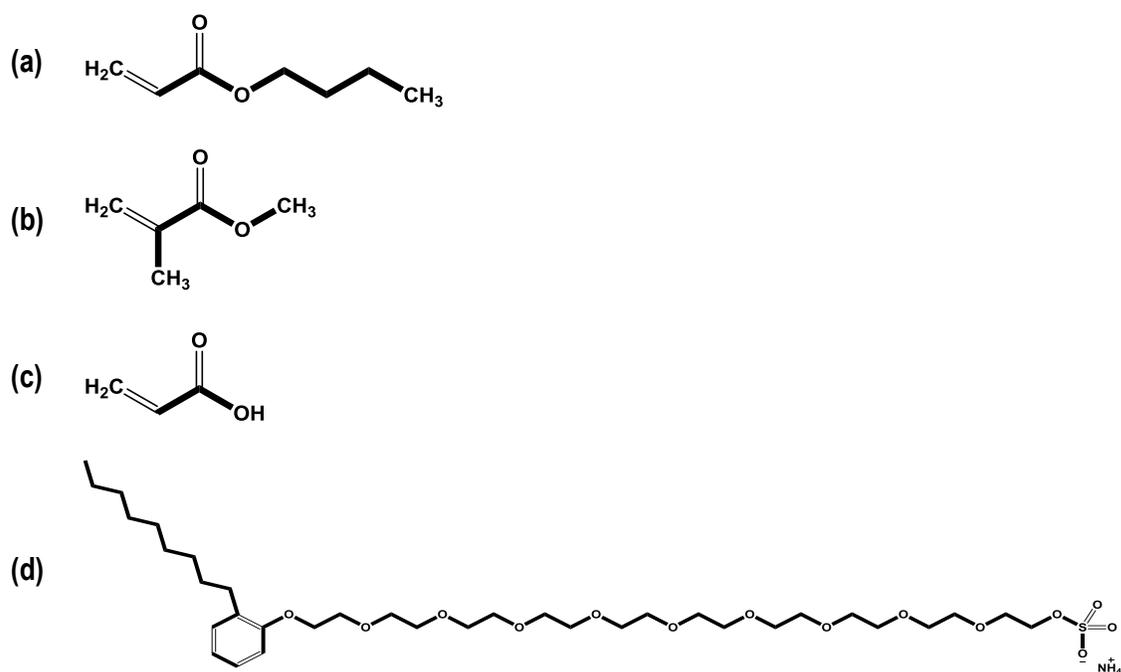
Figura 65. Espectro de excitación y de emisión de un fluorocromo. El pico de excitación estaría en 488 nm y el de emisión en 525 nm.

Capítulo 5

Desarrollo Experimental

5.1 Materiales.

La nanopartícula Silica Fumed (CAS Number 112945-52-5) de tamaño de partícula promedio de 7nm, los monómeros Acrilato de butilo (CAS Number 141-32-2), Metilmetacrilato (CAS Number 80-62-6) y el Ácido acrílico (CAS Number 79-10-7) fueron adquiridos en Sigma Aldrich Co. Los monómeros son purificados utilizando una columna pre-empaquetada con removedor de inhibidor (MDL Number MFCD00081548) adquirido en Aldrich Chemical Co. para remover Hidroquinona y Monometil éter hidroquinona (inhibidores de polimerización), antes del uso de los monómeros en la síntesis de polimerización. El iniciador de radicales libres soluble en agua, Persulfato de amonio (APS) se adquirió en J.T. Baker. El Surfapol 9010-S, con contenido en sólidos al 30% en agua (Nonilfenol etoxilado sulfatado sal de amonio), es un tensoactivo aniónico adquirido en Polaquimia, S.A. de C.V. (Ciudad de México, México). Las estructuras químicas de los reactivos mencionados anteriormente se muestran en la figura 66.



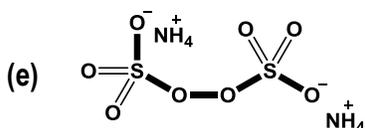


Figura 66. Estructuras moleculares de los reactivos: a) AB, b) MMA, c) AA, d) Surfapcol 9010-S, y e) PSA.

En todos los experimentos se utiliza Hidróxido de amonio (NH_4OH) como agente de ajuste de pH y agua desionizada (DI) como medio de reacción, estos reactivos se utilizaron sin purificación adicional.

En la tabla 16 se enlistan las propiedades fisicoquímicas de los reactivos utilizados en esta investigación.

Tabla 16. Propiedades fisicoquímicas de los reactivos utilizados en la polimerización en emulsión.

<p>Acrilato de Butilo, $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$. Butyl acrylate $\geq 99\%$, contains 10-60 ppm monomethyl ether hydroquinone as inhibitor.</p> <p>1. Identificación del producto y de la compañía. Nombre del producto: Acrilato de butilo Marca: Aldrich Proveedor: Sigma-Aldrich Química, S.A. de C.V. CAS Number: 141-32-2</p> <p>2. Composición/información sobre los componentes. Formula: $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ [$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$] Peso molecular: 128.17 g/mol</p> <p>3. Propiedades físicas y químicas. Aspecto: Forma: claro, líquido Color: incoloro Datos de Seguridad: pH: Sin datos disponibles Punto de fusión/punto de congelación: Sin datos disponibles Punto de ebullición: 145 °C (293 °F) - lit. Punto de inflamación: 36 °C (97 °F) - copa cerrada Temperatura de ignición: 293 °C (559 °F) Temperatura de auto-inflamación: Sin datos disponibles Límites inferior de explosividad: 1.3 %(V) Límites superior de explosividad: 9.9 %(V) Presión de vapor: 4.4 hPa (3.3 mmHg) a 20 °C (68 °F) Densidad: 0.894 g/cm³ a 25 °C (77 °F) Solubilidad en agua: Ligeramente soluble Coeficiente de reparto noctanol/agua: log Pow: 2.38 Densidad relativa del vapor: 4.43 - (Aire = 1.0) Olor: Sin datos disponibles Umbral olfativo: Sin datos disponibles Tasa de evaporación: Sin datos disponibles</p> <hr style="border-top: 1px dashed black;"/> <p>Metacrilato de metilo, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$. Methyl methacrylate contains ≤ 30 ppm MEHQ as inhibitor, 99%.</p>

1. Identificación del producto y de la compañía.

Nombre del producto: Metacrilato de metilo
Marca: Aldrich
Proveedor: Sigma-Aldrich Química, S.A. de C.V.
CAS Number: 80-62-6

2. Composición/información sobre los componentes.

Formula: $C_5H_8O_2$ [$CH_2=C(CH_3)COOCH_3$]
Peso molecular: 100.12 g/mol

3. Propiedades físicas y químicas.

Aspecto:
Forma: Líquido
Color: Incoloro
Datos de Seguridad:
pH: Sin datos disponibles
Punto de fusión/punto de congelación: Punto/intervalo de fusión: -48 °C (-54 °F) - lit.
Punto de ebullición: 100 °C (212 °F) - lit.
Punto de inflamación: 9 °C (48 °F) - copa cerrada
Temperatura de ignición: 435 °C (815 °F)
Temperatura de auto-inflamación: Sin datos disponibles
Límites inferior de explosividad: 2.12 %(V)
Límites superior de explosividad: 12.5 %(V)
Presión de vapor: 51.3 hPa (38.5 mmHg) a 25 °C (77 °F)
Densidad: 0.936 g/cm³ a 25 °C (77 °F)

Ácido acrílico, $CH_2=CHCOOH$.

Acrylic acid anhydrous, contains 180-200 ppm MEHQ as inhibitor, 99%.

1. Identificación del producto y de la compañía.

Nombre del producto: Ácido acrílico
Marca: Aldrich
Proveedor: Sigma-Aldrich Química, S.A. de C.V.
CAS Number: 79-10-7

2. Composición/información sobre los componentes.

Formula: $C_3H_4O_2$ [$CH_2=CHCOOH$]
Peso molecular: 72.06 g/mol

3. Propiedades físicas y químicas.

Aspecto:
Forma: Líquido, claro
Color: Incoloro
Datos de Seguridad:
pH: 1.0 - 2 a 500 g/l
Punto de fusión/punto de congelación: Punto/intervalo de fusión: 13 °C (55 °F) - lit.
Punto de ebullición: 139 °C (282 °F) - lit.
Punto de inflamación: 46 °C (115 °F) - copa cerrada
Temperatura de ignición: 396 °C (745 °F)
Temperatura de auto-inflamación: Sin datos disponibles
Límites inferior de explosividad: 2 %(V)
Límites superior de explosividad: 13.7 %(V)
Presión de vapor: 5 hPa (4 mmHg) a 20 °C (68 °F)
53 hPa (40 mmHg) a 60 °C (140 °F)
Densidad: 1.051 g/cm³ a 25 °C (77 °F)
Solubilidad en agua: Totalmente miscible
Coeficiente de reparto n-octanol/agua: log Pow: 0.46
Densidad relativa del vapor: 2.49 - (Aire = 1.0)
Olor: Presenta olor.
Umbral olfativo: Sin datos disponibles

Tasa de evaporación: Sin datos disponibles

Persulfato de amonio, (NH₄)₂S₂O₈.

Ammonium Persulfate, ULTRAPURE BIOREAGENT, [(NH₄)₂S₂O₈].

1. Identificación del producto y de la compañía.

Nombre del producto: Persulfato de amonio

Marca: J.T. Baker

CAS Number: 7727-54-0

2. Composición/información sobre los componentes.

Formula: H₈N₂O₈S₂ [(NH₄)₂S₂O₈]

Peso molecular: 228.20 g/mol

Catalyst for Polyacrylamide Gels

3. Propiedades físicas y químicas.

Aspecto:

Forma: Cristales blancos.

Datos de seguridad:

Olor: Inodoro.

Solubilidad: 80 g/100 ml de agua a 25 ° C (77 ° F)

228 g/l a 20 ° C (68 ° F) - totalmente soluble

pH: 1.0 - 2 a 228 g/l a 25 ° C (77 ° F)

Gravedad Específica: 1.98 @ 20 ° C / 4 ° C

Volátiles % en volumen a 21 ° C (70 ° F): 0

Punto de ebullición: No aplicable.

Punto de fusión: 120 ° C (248 ° F): Se descompone.

Temperatura de ignición: Sin datos disponibles

Temperatura de auto-inflamación: Sin datos disponibles

Límites inferior de explosividad: Sin datos disponibles

Límites superior de explosividad: Sin datos disponibles

Densidad del vapor (Aire = 1): 7.88

Presión de Vapor (mm Hg): No se encontró información.

Tasa de evaporación (BuAc = 1): No se encontró información.

Emulsificante iónico 30%.

SURFACPOL 9010-S al 30%

Descripción: Es un surfactante de carácter aniónico muy soluble en agua útil por sus propiedades emulsificantes, humectantes, espumantes, detergentes y dispersantes. Es compatible con otros surfactantes aniónicos y no iónicos, estable a la mayoría de los iones metálicos y agua dura.

1. Identificación del producto y de la compañía

Nombre del producto: SURFACPOL 9010-S al 30%

Proveedor: Polaquimia, S.A. de C.V.

CAS Number: 9051-57-4

Peso Molecular: 757 aproximadamente

2. Composición/información sobre los componentes.

Formula: C₁₅H₂₃O(C₂H₄O)₁₀SO₃NH₄

3. Propiedades físicas y químicas.

Estado Físico: Líquido claro

Color: Gardner 2 máximo

Olor: Característico

Punto de ebullición (°C): No determinado

Temperatura de Fusión (°C): No aplicable

Solubilidad en agua: Soluble

pH (a 1% en agua): 6.5-7.5

% de volatilidad: No determinado

Flash point (°C): No presenta

Gravedad específica: 1.0050 Mínimo @ 25°C

Densidad de vapor (Aire = 1.0): No determinada

Presión de vapor mmHg 20°C: No determinado

Límites de inflamabilidad o explosividad (% por volumen de aire): Inferior: No determinado, Superior: No determinado

Hidróxido de Amonio. A.C.S., NH₄OH.

Ammonium hydroxide solution, 28.0-30.0%

1. Identificación del producto y de la compañía

Nombre del producto: Ammonium hydroxide solution, 28.0-30.0%

Marca: Fermont

Proveedor: Productos Químicos Monterrey S.A. de C.V.

CAS Number: 1336-21-6

2. Composición/información sobre los componentes.

Formula: H₅NO [NH₄OH]

Peso molecular: 35.05 g/mol

3. Propiedades físicas y químicas.

Aspecto:

Apariencia: Incoloro y libre de materia suspendida o sedimento

Datos de seguridad:

pH : 11.7 a 20 °C (68 °F)

Punto de fusión/punto de congelación: -60 °C (-76 °F)

Punto de ebullición: 38 - 100 °C (100 - 212 °F) a 1,013 hPa (760 mmHg)

Punto de inflamación: No aplicable

Temperatura de ignición: 651 °C (1,204 °F)

Temperatura de auto-inflamación: Sin datos disponibles

Límites inferior de explosividad: 16 %(V)

Límites superior de explosividad: 27 %(V)

Presión de vapor: 153 hPa (115 mmHg) a 20 °C (68 °F)

Densidad: Sin datos disponibles

Solubilidad en agua: Sin datos disponibles

Coefficiente de reparto n-octanol/agua: Sin datos disponibles

Densidad relativa del vapor: 1.21 - (Aire = 1.0)

Olor: Sin datos disponibles

Umbral olfativo: Sin datos disponibles

Tasa de evaporación: Sin datos disponibles

Dióxido de Silicio, SiO₂.

Silica, fumed powder, 0.007 µm.

1. Identificación del producto y de la compañía.

Nombre del producto: Silica, fumed

Marca: Aldrich

Proveedor: Sigma-Aldrich Química, S.A. de C.V.

CAS Number: 112945-52-5

2. Composición/información sobre los componentes.

Sinónimos: Silicic anhydride,

Silicon dioxide amorphous

Silica

Silicon dioxide

Formula: SiO₂

Peso molecular: 60.08 g/mol

3. Propiedades físicas y químicas.

Aspecto:

Forma: Polvo

Color: Sin datos disponibles.

Color visible: Se observa blanco.

Datos de Seguridad:

Índice de refracción: n_{20/D} 1,46 (lit.)

Tamaño de partícula: 0,007 micras, 7 nm

Área superficial: 395 m²/g ± 25 m²/g

Densidad: 2,3 libras/ pie cúbico a 25 ° C (densidad aparente) (Lit.)

Trazas de cationes: Iones metálicos, prácticamente exentos
pH: 3.6 - 4.3 a 40 g/l
Punto de fusión/punto de congelación: Punto/intervalo de fusión: > 1,600 °C (> 2,912 °F)
Punto de ebullición: 2,200 °C (3,992 °F) a 1,013 hPa (760 mmHg)
Punto de inflamación: No aplicable
Temperatura de ignición: Sin datos disponibles
Temperatura de auto-inflamación: Sin datos disponibles
Límites inferior de explosividad: Sin datos disponibles
Límites superior de explosividad: Sin datos disponibles
Presión de vapor: Sin datos disponibles
Densidad: Sin datos disponibles
Solubilidad en agua: Insoluble
Coefficiente de reparto n-octanol/agua: Sin datos disponibles
Densidad relativa del vapor: Sin datos disponibles
Olor: Sin datos disponibles
Umbral olfativo: Sin datos disponibles
Tasa de evaporación: Sin datos disponibles
4. Otras características.
Características y Beneficios
Tiene un interesante engrosamiento y propiedades tixotrópicas, además una enorme área superficial exterior.
Otras Notas
Los tamaños de partícula son de partículas primarias, que forman ramificados, de cadena como agregados de unas pocas décimas de micra de largo.

5.2 Síntesis de la matriz poliacrílica mediante polimerización en emulsión

La síntesis del poliacrílico se realiza en un matraz de vidrio de tres bocas con fondo redondo enchaquetado, equipado con un condensador de serpentín de reflujo, propela de acero inoxidable revestida con teflón y entrada de gas de N₂. La cantidad de monómeros AB/MMA/AA presenta una relación aproximada de 56:42:2, el contenido de sólidos de la emulsión es diseñada a 50% y el iniciador PSA se mantiene a 0.35% basado en el peso total de los monómeros. La polimerización en emulsión se realiza siguiendo las concentraciones dadas en la tabla 17.

Tabla 17. Reactivos químicos utilizados para la preparación de la polimerización en emulsión por lotes.

Reactivo	(g _{TEORICOS})
Pre-emulsión	
AB	28.030
MMA	21.360
AA	0.7521
Surfacpol 9010-S	2.340
Agua DI	8.330
Carga Inicial al Reactor	
Surfacpol 9010-S	0.255
Agua DI	37.450
Carga de Iniciador/Agua*	

	Agua DI	0.500 (2)
	PSA	0.0877 (2)
<hr/>		
Aditivos		
	NH ₄ OH	0.300

*Peso basado en 0.35% APS.

La pre-emulsión fue preparada mezclando las cantidades indicadas en la tabla 17 de agua DI y tensoactivo en un vaso de precipitados con agitación magnética por 3 minutos a temperatura ambiente. Posteriormente, se adicionan los monómeros lentamente uno a uno en este orden: BA/MMA/AA y mezcladas por 3 minutos adicionalmente. Se preparan por separado y duplicado cargas de solución iniciador/agua, una utilizada para dar inicio a la etapa de semillero y la segunda para dar inicio al proceso de polimerización, denominadas primera y segunda solución de iniciador/agua. La carga inicial al reactor está formada por agua DI, tensoactivo y una porción de 3%g/g de la pre-emulsión a 40°C, con una agitación mecánica de 300 rpm para mantener el medio de reacción homogéneo, manteniendo en el reactor una atmosfera de nitrógeno para remover el oxígeno disuelto del medio de reacción. Cuando la temperatura en el reactor alcanza $77 \pm 3^\circ\text{C}$, se adiciona la primera solución iniciador/agua. La mezcla es agitada por 15 minutos a 300 rpm, esta etapa es llamada etapa de semillero. Al finalizar los 15 minutos de reacción de la etapa de semillero, se adiciona al reactor el resto de la pre-emulsión (porción de 97%g/g), así mismo la segunda solución de iniciador/agua. La polimerización fue realizada bajo condiciones de reflujo a $77 \pm 3^\circ\text{C}$ por 3.5 h, manteniendo una velocidad de agitación de 300 rpm y un flujo de N₂ constante (10mL/min). Al término del tiempo de reacción, el sistema se enfrió hasta alcanzar una temperatura ambiente, realizando un ajuste en pH en un intervalo de 8.5 a 9.5 utilizando NH₄OH. La emulsión de látex obtenida se filtra para eliminar y cuantificar el coágulo formado.

La secuencia del proceso de preparación de las mezclas utilizadas en la polimerización en emulsión, se pueden observar en la figura 67.

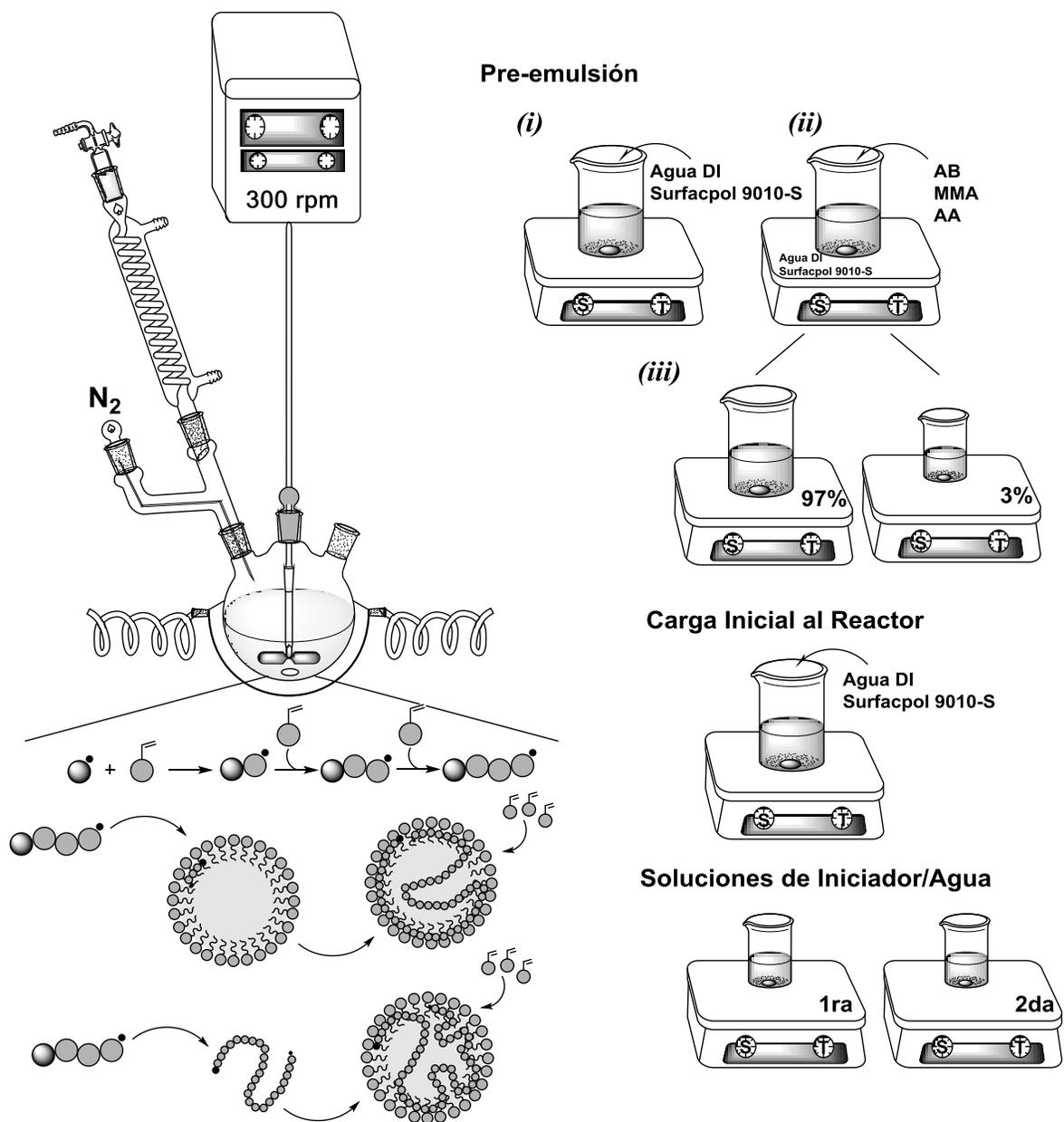


Figura 67. Desarrollo de la polimerización en emulsión vía radicales libres: Poliacrílico.

5.3 Síntesis de nanocompuestos poliacrílico/SiO₂ mediante polimerización en emulsión *in-situ*

Los nanocompuestos de poliacrilato/SiO₂ que contienen 1, 2 y 3% en peso de SiO₂ se sintetizan mediante polimerización en emulsión en modo batch con una subetapa de semilleo. La concentración de nanoSiO₂ se varió hasta 3% en peso y se añade en la etapa de pre-emulsión. El 50% de sólidos es formado por los monómeros (AB, MMA y AA) y los aditivos (surfactante, agente

radical), estos últimos permanecen constantes para la producción de los nanocompuestos y solo los monómeros se ajustan para obtener el 50% de sólidos cuando se modifica el contenido de partícula incorporado. Se describe a continuación el proceso de síntesis para la incorporación de 1%/g de SiO₂.

En un típico procedimiento, la solución de semilleo y la pre-emulsión se prepararon mezclando las cantidades de tensoactivo y monómeros, en agua DI y se agitan durante 3 minutos como se indica en la Tabla 18.

Tabla 18. Reactivos químicos utilizados para la preparación de los nanocompuestos poliacrílico/SiO₂.

Reactivo	(g^{TEORICOS})
Pre-emulsión	
AB	27.780
MMA	21.110
AA	0.752
Surfacpol 9010-S	2.340
Agua DI	8.330
Silica Fumed	0.250
Carga Inicial al Reactor	
Surfacpol 9010-S	0.255
Agua DI	37.450
Silica Fumed	0.250
Carga de Iniciador/Agua*	
Agua DI	0.500 (2)
PSA	0.0877 (2)
Aditivos	
NH ₄ OH	0.320

*Peso basado en 0.35% APS.

Posteriormente, se adicionan las nanopartículas de SiO₂ no tratadas (1, 2 ó 3% en peso basado en el peso total del monómero) y el sistema se agitó durante 3 minutos antes de la polimerización, estos contenidos se seleccionaron de acuerdo con la literatura [49, 50]. Al término del tiempo de agitación, se separa el 3% de la pre-emulsión para usarse en la etapa denominada semilleo. Se prepararon por separado y duplicado las cargas de solución iniciador/agua, utilizadas en el inicio de la etapa de semilleo y la segunda para dar inicio al proceso de polimerización. Se prepara la carga inicial al reactor compuesta por agua DI, tensoactivo y la porción de 3% en peso de la pre-emulsión; esta mezcla se adiciona al reactor a 40 °C, agitando a 300 rpm para mantener un medio de reacción homogéneo. Se mantiene una atmósfera de N₂ para eliminar cualquier oxígeno disuelto del medio de reacción. Cuando la temperatura alcanza 77 ± 3°C, se añade la primera carga de solución de

iniciador/agua. La mezcla se agita durante 15 minutos a 300 rpm, para preparar el látex de semilleo. Después de la etapa de semilleo, se añade el resto de la mezcla de monómeros (porción de 97% en peso de la pre-emulsión de AB/MMA/AA), así como la segunda carga de la solución de iniciador/agua. La polimerización se llevó a cabo en condiciones de reflujo a 77 ± 3 °C durante 3.5 h, manteniendo la velocidad de agitación a 300 rpm y un flujo de N₂ constante de 10 ml/min. Los resultados de los látex sintetizados se muestran en la figura 68.

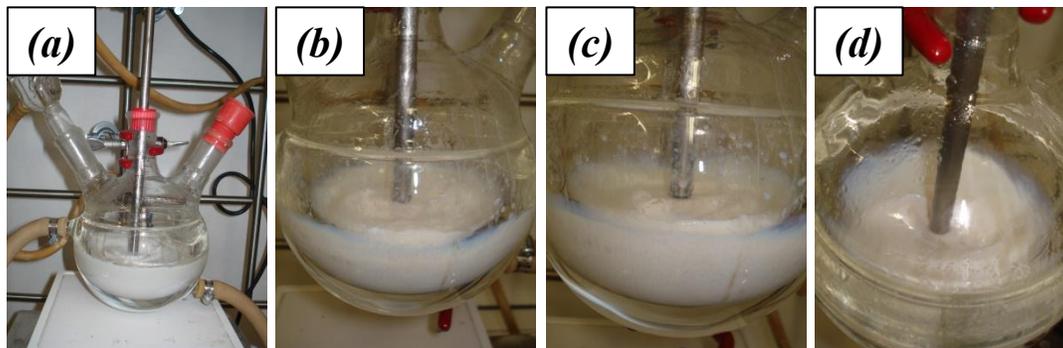


Figura 68. Polimerización en emulsión de a) poliacrílico, y los nanocompuestos con incorporación in-situ de SiO₂, b) 1, c) 2, y d) 3% en peso.

5.4 Preparación de las películas de látex

Finalmente, el sistema se enfría a temperatura ambiente y se ajusta el pH con NH₄OH en un intervalo de 8.5 y 9.5. La emulsión de látex obtenida se filtra para eliminar y cuantificar el coágulo formado. Las emulsiones de látex con SiO₂ obtenidas son estables durante al menos seis meses, hasta que la nanopartícula comienza a sedimentarse. Los experimentos se realizan por triplicado y se reportan los valores promedio. Las películas utilizadas para los análisis se obtienen mediante secado de las emulsiones en placas Petri de Teflón y se secan a temperatura ambiente durante 3 días y posteriormente a vacío a 90 °C durante 4 h.

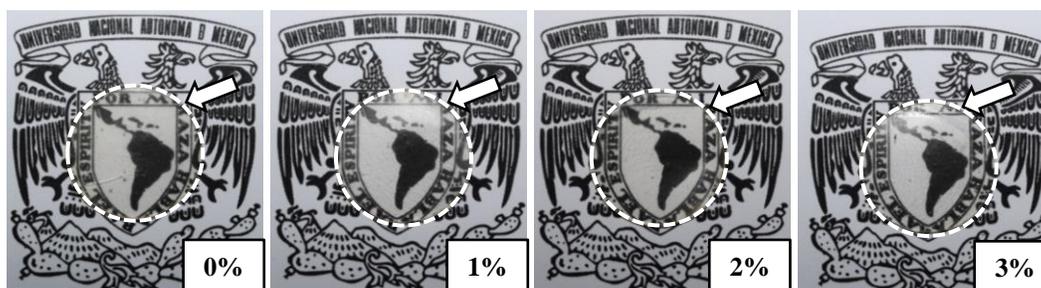


Figura 69. Películas de los nanocompuestos Poliacrílico/SiO₂ preparadas por secado.

Las películas obtenidas son uniformes y presentan un espesor de aproximadamente 1 mm cada una, ver figura 69. Los métodos de caracterización del material, se describe a continuación.

5.5 Protocolos de análisis

5.5.1 Cuantificación del proceso de polimerización

El proceso de la cinética de polimerización fue estudiada mediante la extracción de muestras de emulsión del reactor a varios tiempos de reacción, para detener la reacción de polimerización, cada muestra se llevó a una temperatura de 0°C en un baño de agua con hielo. Posteriormente, se agregaron dos gotas de una solución acuosa de hidroquinona al 0.5% en peso para detener por completo la reacción de polimerización.

El contenido total de sólidos del látex, corresponde a la masa total formada por: iniciadores, tensoactivos, polímeros, pigmentos y otros aditivos [128]. En la industria del látex, este análisis de sólidos se considera como el material no volátil medido en peso, denominado % MNV. Este último es importante porque afecta las propiedades físicas del material final. Además, algunos proveedores de látex distribuyen el material en función del %MNV, que es fundamental para su aplicación final [129].

El peso sólido o compuesto no volátil (NV) se calcula mediante análisis gravimétrico de la siguiente manera [130]:

$$\%MNV = \frac{M_s}{M_h} * 100$$

donde M_s es el peso de la muestra seca y M_h es el peso de la muestra húmeda.

La conversión y el porcentaje en peso del coágulo se determinaron mediante técnicas gravimétricas como se describe en detalle en nuestra publicación anterior [131], y empleando las relaciones reportadas por Yu et al. [104] y Palacios y Valverde [105].

5.5.2 Morfología

La morfología y el tamaño de partícula de nanoSiO₂ se estudiaron mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), respectivamente. Para los análisis de SEM, se utilizó un JSM 5900 LV a 20 kV, equipado con un espectrómetro de rayos X dispersivo

Isis-energy de Oxford Link (EDS). El análisis de imagen de las micrografías se realizó con el software ImageJ™ [132]. Los análisis de TEM se llevaron a cabo utilizando el equipo JTM JEOL 2010 de alta resolución a 200 kV, equipado con un EDS controlado por el software INCA. El análisis de las micrografías se realizó con el software Gatan Microscopy Suite® (GMS).

5.5.3 Microscopia confocal

Se elucidó la dispersión de las nanopartículas de SiO₂ en la matriz poli-acrítica mediante microscopia confocal, utilizando el Microscopio Olympus FV1000. Para ello, las muestras se tiñeron con colorante vegetal durante 24 h, posteriormente fueron secadas al tacto y analizadas. Se realizaron barridos X, Y y Z con los objetivos designados por el encargado de Microscopia confocal, ubicado en USAI-UNAM, con un zoom digital de 1-50. Las imágenes se procesaron mediante el Software FV10-ASW.

5.5.4 La espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

El análisis de espectroscopia FTIR permite caracterizar los nanocompuestos. Los espectros de infrarrojo en modo de reflectancia total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés) se obtienen con el equipo FTIR Nicolet Thermo Scientific™. Para cada espectro de infrarrojo, se realizan 60 escaneos, en intervalo de 4000 y 400 cm⁻¹, con una resolución de 4 cm⁻¹. Los espectros de infrarrojo se analizan con el software OMNIC desarrollado por Thermo Scientific™.

5.5.5 RAMAN

Los espectros Raman se obtienen utilizando el microscopio Raman Senterra de la marca Bruker, el cual se encuentra equipado con una cámara Infinity1 Lumenera y el microscopio Olympus. Para los estudios de las muestra, los espectros Raman se registraron en el intervalo espectral 0–4000 cm⁻¹. La resolución espectral general fue superior a 1 cm⁻¹. Durante las mediciones, las muestras reciben 1-100 mW, 4000-10000 ms de tiempo de integración y 2 coadiciones. Los espectros se analizan utilizando el software OPUS 7.8™.

5.5.6 Determinación de peso molecular: M_w y M_n .

El peso molecular del polímero se evalúa para cada muestra, empleando cromatografía de permeación en gel (GPC) con una columna SHODEX GPC K-806M; utilizando un sistema de cromatografía líquida de alta permeación (HPLC) (Waters Alliance 2695) junto con un detector de índice de refracción (Waters Alliance 2414). La fase móvil utilizada es cloroformo a 23 °C, con una velocidad de flujo de 0.7 ml min⁻¹. La señal del detector se procesa con el software Empower™. La

curva de calibración se realiza con una columna patrón, utilizando estándares de poliestireno de 1.2×10^3 - 2.78×10^6 g/gmol y 2.94×10^3 - 5.97×10^6 g/gmol. Para eliminar/separar las nanopartículas de SiO₂ de los nanocompuestos, las muestras se disuelven en cloroformo a una concentración de 4 mg mL⁻¹ y se filtran a través de una membrana de GHP de 0.45 μm (Thermo Scientific™ Titan3™) antes de inyectarse en el equipo de HPLC. Se inyectó un volumen de 50 μL mediante un bucle de muestra.

5.5.7 Propiedades térmicas

La temperatura de transición vítrea se determina mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) usando un calorímetro Perkin Elmer DSC6000™. La calibración de temperatura y entalpía se realizan usando *Indio* de grado analítico ($T_m = 156.6$ °C). Las transiciones térmicas de los nanocompuestos se determinan a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de N₂. Se confirman los valores de T_g mediante pequeñas deformaciones oscilatorias en corte (small-strain oscillatory shear) utilizando el reómetro CVO® manufacturado por Malvern Instruments (Reino Unido). El reómetro CVO® se utiliza con placas paralelas de 25 mm de diámetro y se realizan rampas de temperatura dentro del régimen visco-elástico lineal, en un intervalo de temperaturas de 0 °C a 60 °C, a 2 °C/min y 1 Hz.

Las temperaturas de descomposición térmica se determinaron por análisis termogravimétrico (TGA), en atmósfera de N₂, utilizando el equipo Q500 TGA manufacturado por TA Instruments.

5.5.8 Propiedades mecánicas

Las pruebas de tensión uniaxial se llevan a cabo a temperatura ambiente en un mini-tensiómetro Linkam TST-350 con una velocidad de 5 mm/min. Se reportan el promedio de seis ensayos de tracción para cada nanocompuesto. Las pruebas de nanoindentación se realizan en el equipo TI 750 Ubi. Esta técnica utiliza un diamante Berkovich, con carga estándar. El control de desplazamiento máximo es de 600 nm, con una función de carga y descarga de 25 segundos. El área de prueba de cada muestra es de 10x10, 100 en total por muestra.

5.5.9 Ángulo de contacto

Las mediciones del ángulo de contacto con gota de agua, de los nanocompuestos se realizan con un instrumento que consiste en un microscopio óptico Stereomaster II, Fisher Scientific Model SPT-ITH [133]. Las imágenes fueron adquiridas con una cámara digital Motic1000 manufacturada por Motic

(P.R. China). El volumen de la gota es de 1 μL y se utilizó una microjeringa. Las mediciones se repiten 5 veces en diferentes regiones de la misma muestra.

Capítulo 6

Resultados

6.1 Caracterización fisicoquímica

6.1.1 Análisis gravimétrico

La evolución del peso en sólidos del látex poliacrílico en función del tiempo de polimerización, y de la incorporación de SiO_2 a 1, 2 y 3%/g se muestran en la figura 70.

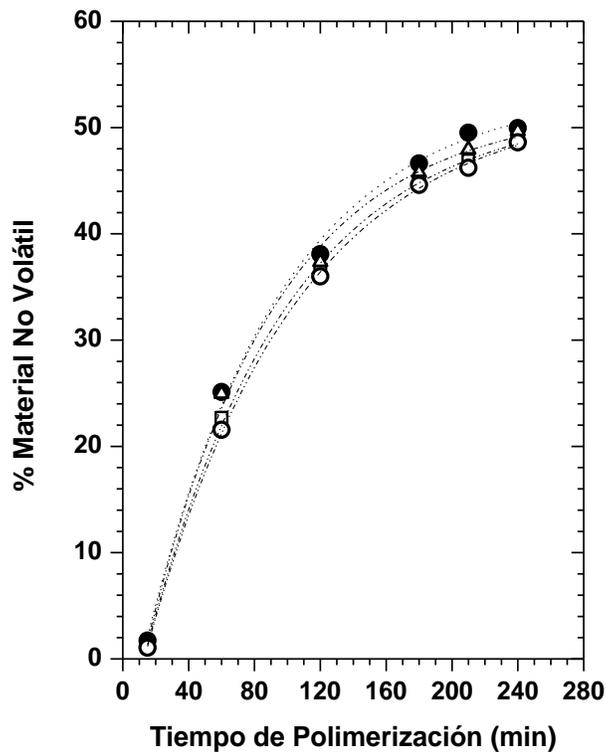


Figura 70. Análisis de sólidos obtenidos en función del tiempo de polimerización para el (i) poliacrílico (●) y los nanocompuestos a (ii) 1 %/g [Δ], (iii) 2 %/g [□], y (iv) 3 %/g [○] de nanopartículas de SiO_2 . Las líneas solo son una guía para el ojo.

El látex poliacrílico es diseñado a un 50% de sólidos, generalmente, el contenido de sólidos de látex acrílicos es del 40-60%, en recubrimientos arquitectónicos [134], este valor ha ido aumentando

progresivamente para reducir los costos de transporte y disminuir el tiempo de secado de los productos formulados. Los resultados gravimétricos obtenidos al final del tiempo de polimerización (3.5 horas) para el poliacrílico muestran un porcentaje de sólidos de 49.96% MNV. El %MNV para los nanocompuestos se ve afectado en función del porcentaje de nanopartícula adicionada, esto es: 49.6%, 48.7% y 48.6% respectivamente, como se puede ver en la Figura 70.

El grado de conversión y formación de aglomerados en función de la concentración de nanoSiO₂ se muestra en la figura 71. El poliacrílico presenta un grado de conversión de 92% y un porcentaje de coágulo inferior al 0.4%, típico de procesos a escala comercial [135, 136]. La adición de nanopartículas de SiO₂ en el proceso de polimerización tiene una gran influencia en el proceso de polimerización, como se observa en la figura 7.1, reduce gradualmente la conversión monomérica y aumenta el porcentaje de coágulos.

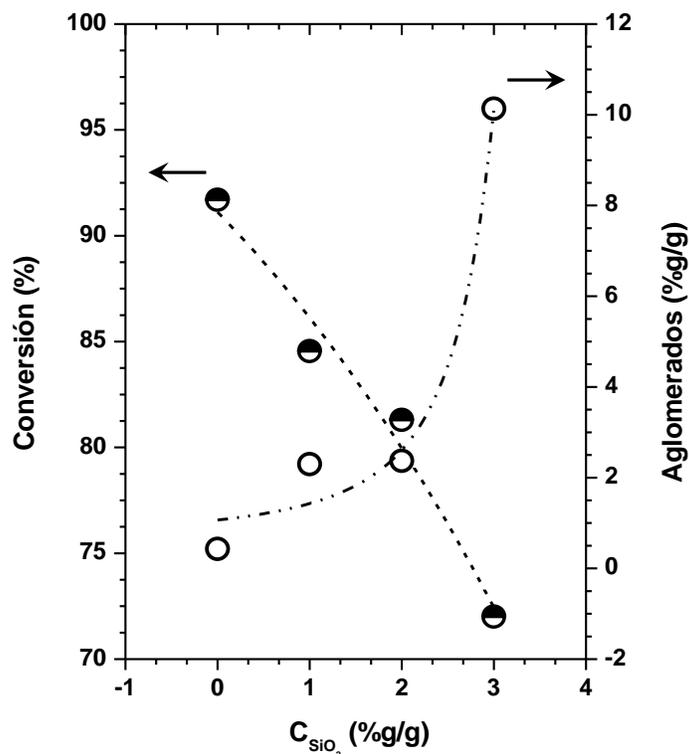


Figura 71. Conversión monomérica y porcentaje de aglomerados de las emulsiones poliacrílicas/SiO₂ en función de la concentración de SiO₂. Las líneas solo son una guía para el ojo.

A 1% en peso de nanoSiO₂ la conversión se reduce a 85%, y el aglomerado aumenta 2% aproximadamente, a una concentración de 3% en peso de nanoSiO₂ la conversión se reduce a 72% y el coágulo aumenta hasta 10%. Estos resultados sugieren que nanoSiO₂ impone un obstáculo

durante la polimerización, reduciendo así la probabilidad de reacción entre el monómero libre y las cadenas moleculares en crecimiento. Este efecto se debe probablemente a la escasez de tensoactivo, debido a que la molécula de este reactivo no cubre la superficie total de las partículas, conduciendo a algunas partículas superficiales descubiertas a aglomerarse debido a la colisión entre partículas, produciendo un mayor contenido de coágulos [48]. En el presente trabajo, la concentración de Surfapcol 9010-S es constante en todos los nanocompuestos. Es probable que las nanopartículas de SiO₂ añadidas se encuentran en tres regiones: (1) masa coagulada debido al proceso de agregación; (2) partículas libres dispersas, que no se han encontrado como semillas primarias en la polimerización en emulsión y (3) partículas encapsuladas por el poliacrílico recién formado, estos resultados son similares a los reportados por A.R. Mahdavian et al. [20]. Los resultados de conversión reportados para el mismo sistema pero polimerizados por modo semicontinuo añaden soporte a esta hipótesis [98]. Sin embargo, la emulsión obtenida es estable durante al menos seis meses en almacenamiento a temperatura ambiente, es decir, no presenta evidencia de sedimentación de la nanoSiO₂.

Es importante mencionar que el nanocompuesto poliacrílico/SiO₂ se obtuvo simplemente mediante polimerización en emulsión de AB/MMA/AA en presencia de silica, sin emplear ninguna modificación monomérica y sin la adición de ningún agente de acoplamiento. Aunque la polimerización se diseñó a 50% MNV, como se puede ver en la figura 70, esto solo se logró para el poliacrílico puro. El contenido de sólidos es, una medida lineal de la conversión.

6.1.2 Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La presencia de las nanopartículas de SiO₂ en la matriz poliacrílica se identifica mediante espectroscopia FTIR, los picos observados en la gráfica se asignaron a diferentes modos de vibración de los grupos químicos presentes en los monómeros en comparación con las bibliotecas FTIR, los espectros correspondientes se muestran en la figura 72.

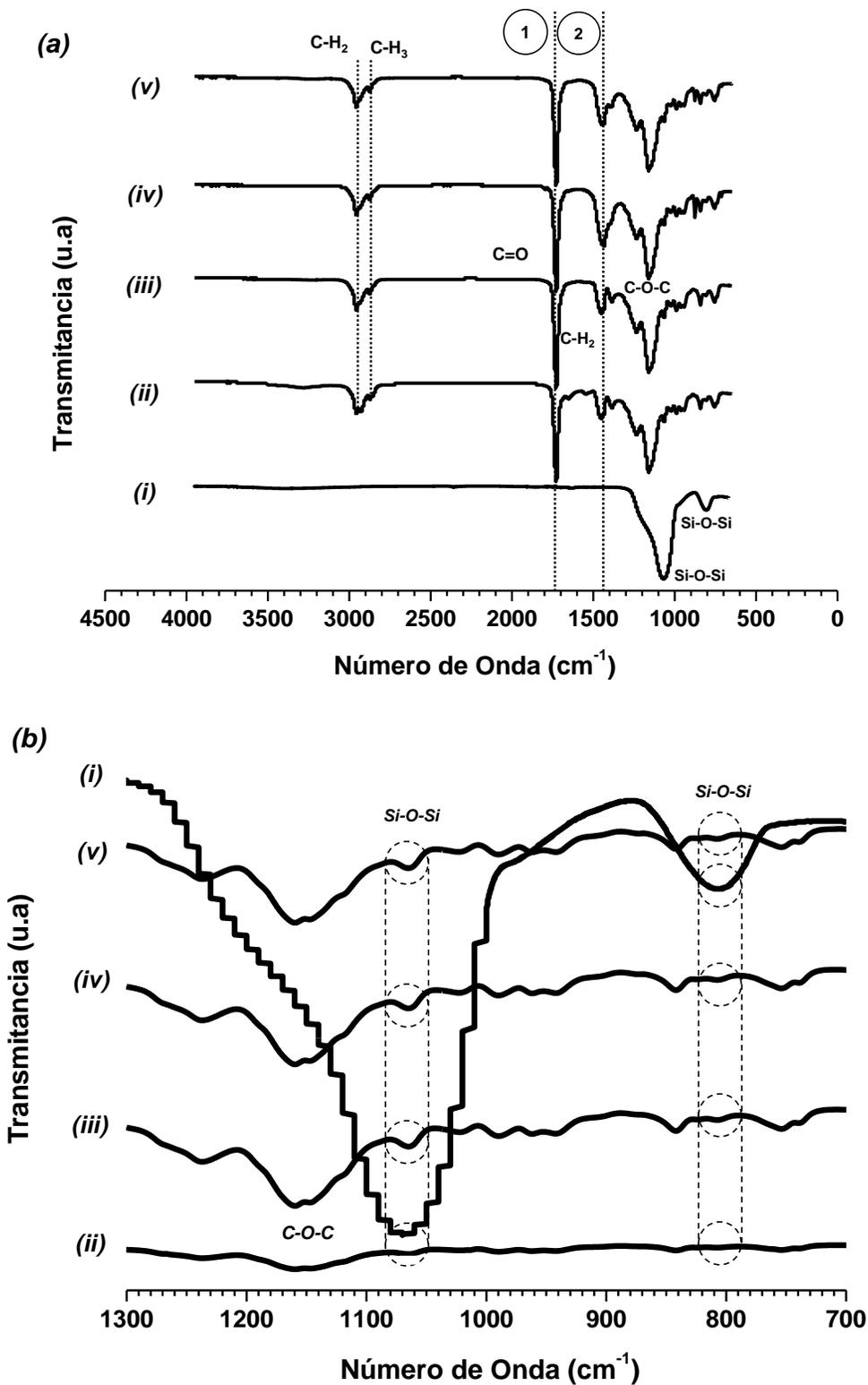


Figura 72. (a) Espectros de infrarrojo de los nanocompuestos poliacrílicos que contienen (i) nanopartículas de SiO₂, (ii) 0, (iii) 1, (iv) 2 y (v) 3% en peso de SiO₂. Se normalizaron las intensidades de todos los espectros. (b) Región ampliada de espectros en (a); nótese la presencia de bandas de Si-O-Si en los nanocompuestos pero no en el poliacrílico puro. El espectro infrarrojo de las nanopartículas de SiO₂ (i) se multiplicó en el eje de intensidad (Y) por un factor de 2, y se superpuso para observar el pico característico de las nanopartículas de SiO₂.

La figura 72 (inciso a, b) muestra los espectros FTIR de las películas de los látex secos finales. Los espectros muestran las bandas asociadas a los monómeros acrílicos. Se observan bandas a 2950 cm^{-1} y 2865 cm^{-1} debido al estiramiento C-H₂ y C-H₃, ν_{asym} asimétrico y ν_{sym} simétrico, respectivamente. La vibración de flexión a 1458 cm^{-1} corresponde al enlace C-H; la banda correspondiente a enlaces de carbono-oxígeno individuales C-O-C se observa a 1200 cm^{-1} . La presencia del enlace de estiramiento doble carbono-oxígeno C=O se muestra a 1727 cm^{-1} asociado a grupos carbonil-éster. El enlace químico correspondiente a la reacción del doble enlace C=C (de los grupos acrilato) con la molécula iniciadora se observa a 1640 cm^{-1} , donde la atenuación de esta banda de vibración para el grupo -C=C- confirma la formación de unión covalente de cadenas acrílicas.

El espectro FTIR de las partículas de nanoSiO₂ sin modificar presenta vibraciones de estiramiento antisimétricas y simétricas del enlace Si-O-Si a 1072 cm^{-1} y 810 cm^{-1} [137-144]. La figura 72b (ii-iv) muestra los espectros de infrarrojo correspondientes de los nanocompuestos en presencia de nanoSiO₂ en concentraciones de hasta 3% en peso. Además de la presencia de las vibraciones de los grupos funcionales de los acrilatos anteriormente descritos, se observan vibraciones a 1072 cm^{-1} y 810 cm^{-1} debido a la vibración de estiramiento del enlace Si-O-Si en todos los nanocompuestos. Aunque la concentración de SiO₂ es relativamente baja, se tiene la hipótesis que las bandas características se aprecian claramente debido a la dispersión de nanopartículas aglomeradas a lo largo de la matriz poliacrílica, como se indica más adelante.

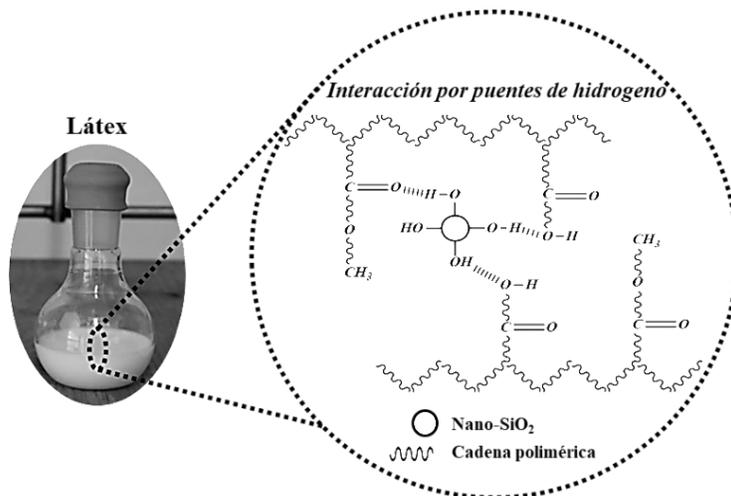


Figura 73. Diagrama esquemático que representa el posible mecanismo de interacción electrostática entre nanoSiO₂ no tratada y los monómeros acrílicos copolimerizados en películas secas.

La interacción del polímero y nanoSiO₂ en el nanocompuesto se identifica a partir de las dos regiones mostradas en la figura 72a (círculos 1 y 2). La banda característica de los grupos carbonil-éster C=O presenta un ligero desplazamiento en pico e intensidad para el poliacrílico de 1727 cm⁻¹ a 1719 cm⁻¹ cuando la concentración de nanoSiO₂ aumenta (1a región en la figura 72a), lo que implica la interacción de polímero y nanopartículas en los compuestos. El cambio en la posición máxima podría estar indicando la interacción entre el poliacrílico (AB/MMA/AA) y SiO₂ debido a que SiO₂ en agua adquiere una carga negativa en su superficie formando grupos hidroxilo de tipo silanol (Si-O y Si-OH), que estos a su vez forman complejos con el grupo carbonilo de los monómeros y los grupos OH del ácido acrílico, AA. Es decir, la superficie hidrófila de SiO₂ es capaz de formar enlaces de puente de hidrógeno con moléculas adecuadas [73, 145]. Estos complejos son interacciones electrostáticas en forma de puentes de H, como se ilustra en la figura 73. Esta interacción se alude como responsable de la desaceleración de la dinámica macromolecular como lo demuestran los resultados del análisis térmico y mecánico para el caso del nanocompuesto con 1% en peso de silicio, que se muestran a continuación. Esta es solo una hipótesis y aún no ha sido probada. Se encuentran reportadas tendencias cambiantes en pico e intensidad de grupos funcionales similares en la literatura previa [146-148]. En la 2da región, la banda de transmitancia observada corresponde a las vibraciones de estiramiento CH que pertenecen a la vibración de la cadena esquelética, esta banda muestra un aumento y un ligero cambio de 1458 cm⁻¹ a 1452 cm⁻¹, 1435 cm⁻¹ y 1449 cm⁻¹, en comparación con el espectro del poliacrílico. La figura 74 muestra el espectro de vibración Raman de las nanopartículas de SiO₂ y los nanocompuestos poliacrílico/SiO₂.

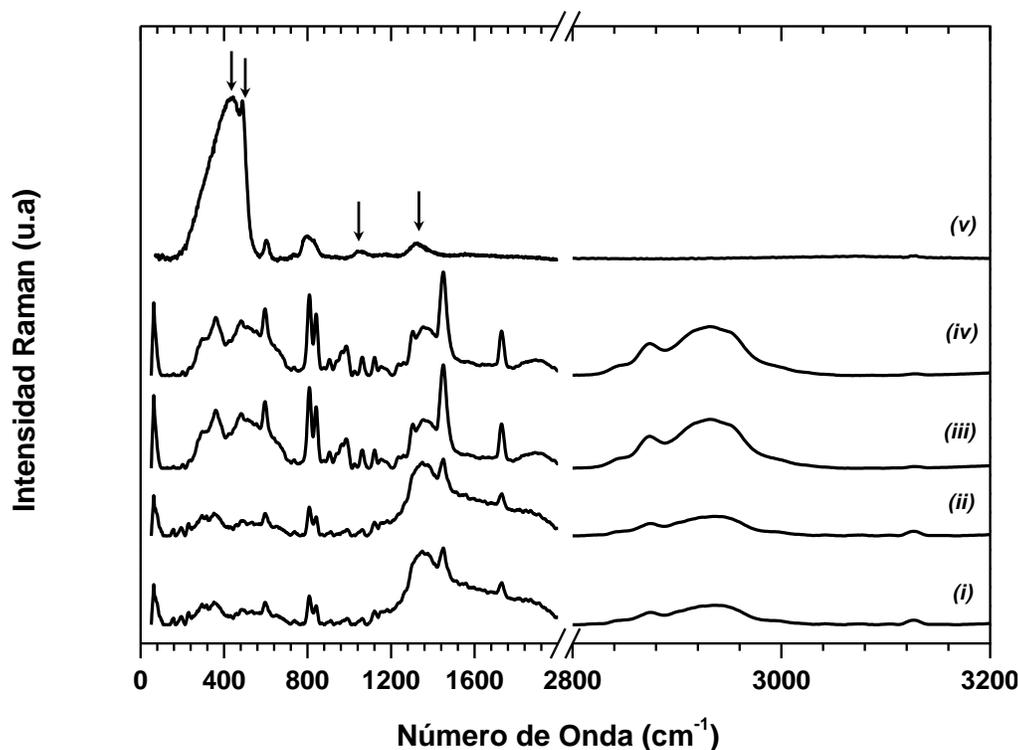


Figura 74. Espectros Raman de (i) poliacrílico y los nanocompuestos con (ii) 1%, (iii) 2% y (iv) 3% en peso de nanoSiO₂. (v) Nanopartículas de SiO₂ sin modificadas.

Como se puede ver en la figura 74(v), el espectro de las nanopartículas de SiO₂ sin modificar presenta seis intensidades Raman a 434 cm⁻¹, 485 cm⁻¹, 604 cm⁻¹, 796 cm⁻¹, 1049 cm⁻¹ y 1322 cm⁻¹. En cambio, los nanocompuestos presentan la aparición de una ligera intensidad (marcadas por una flecha en la figura) en los intervalos de 434 cm⁻¹, 485 cm⁻¹, 1049 cm⁻¹ y 1322 cm⁻¹, que corrobora la presencia de la vibración Si-O en los materiales al contrastar con el espectro Raman de la nanoSiO₂ [149, 150].

Los resultados de los análisis FTIR y Raman, sugieren que la intensidad de la nanoSiO₂ en los nanocompuestos es débil (baja intensidad) debido a las bajas concentraciones de SiO₂ incorporadas, ya que esta puede estar encapsulada dentro de las cadenas poliméricas, como se esquematiza en la figura 75, atenuando así la señal.

6.1.3 Mecanismo de estabilización de nanoSiO₂.

El tensoactivo aniónico (Surfactol 90-10S) utilizado, permite obtener emulsiones estables debido a su larga cadena etoxilada y a la carga eléctrica que presenta, ver figura 66 (de los materiales). Por otro lado, las nanopartículas de SiO₂ adquieren, en un medio de reacción acuoso, cargas negativas en sus superficies debido a los grupos Si-O- y Si-OH formados (grupos hidroxilo de tipo silanol) que hacen que la superficie de la nanopartícula sea hidrófila y capaz de formar enlaces de hidrógeno con moléculas adecuadas, como se cita anteriormente. Una vez que las nanopartículas y el tensoactivo se adicionan en la fase acuosa de reacción, una fracción del tensoactivo se une/ensambla a las nanopartículas debido a que el bloque de poli(oxietileno) del tensoactivo puede unirse por puentes de hidrógeno a los grupos hidroxilo-sililo de SiO₂, como se ilustra en la etapa 1, en la figura 75 [73, 145]. Posteriormente, las nanopartículas tensoactivas permiten a las micelas dispersas en la fase acuosa auto-organizarse, como se observa en la etapa 2 en la figura 75. Tras la adición de los monómeros como acrilato de butilo (AB) y metilmetacrilato (MMA), las micelas se hinchan protegiendo estos monómeros por su carácter hidrofóbico, de la etapa 3 de la figura 75. La adición del agente iniciador persulfato de amonio (PSA) genera radicales libres en la fase continua (dentro y fuera de las micelas) iniciando la polimerización. Este tipo de mecanismo da lugar a microagregados de SiO₂ dispersos en la matriz poliacrílica. Los resultados de microscopía electrónica de barrido discutida más adelante confirma este tipo de morfología. Sin embargo, la morfología micelar sugiere que la velocidad de polimerización puede disminuir debido a la presencia de las nanopartículas. Fuentes et al. [98] determina la cinética de conversión para el mismo sistema monomérico utilizado en el proceso de polimerización, pero utilizando el modo semicontinuo, cuyos resultados confirman una cinética de reacción más lenta. Este tipo de mecanismo sugiere que las nanopartículas de SiO₂ se encuentran decorando las partículas del látex poliacrílico, figura 75.

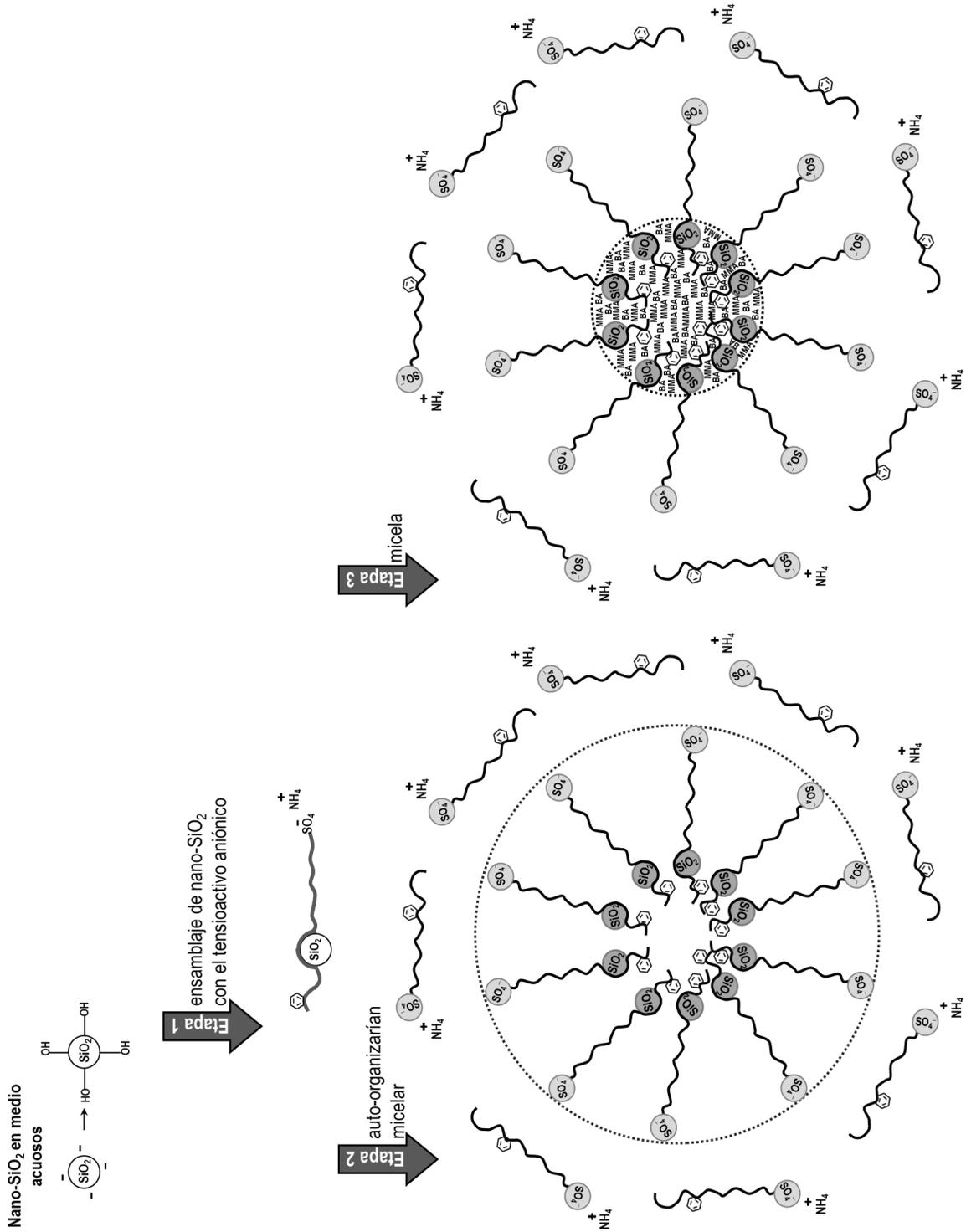


Figura 75. Mecanismo de estabilización de nanopartículas de SiO₂.

6.2 Peso molecular del poliacrílico y de los nanocompuestos.

El peso molecular promedio en número y el peso molecular promedio en peso (M_n y M_w) así como el índice de polidispersidad (PDI) del poliacrílico y los nanocompuestos con la incorporación de nanopartículas de SiO_2 se resumen en la Tabla 19. Los valores de peso molecular mostrados, son el resultado del peso molecular del poliacrílico extraído de los nanocompuestos correspondientes.

Específicamente, los resultados muestran que M_w aumenta para los nanocompuestos en comparación con el valor de poliacrílico puro; este comportamiento puede deberse a la interacción de los agregados de SiO_2 con la cadena del polímero, que podrían actuar como catalizadores, generando más sitios de crecimiento. Este último produce una amplia gama de pesos moleculares que aumentan el PDI.

Los valores de M_n muestran un incremento para los compuestos de 1 y 3% en peso de SiO_2 , pero para el de 2% en peso se observó un valor más bajo en comparación con el poliacrílico puro. Es bien sabido que M_n determina las propiedades coligativas y la resistencia a la tracción de los polímeros. En la sección donde se muestran los resultados de las propiedades mecánicas, se puede observar que no hay influencia del peso molecular promedio en número, lo que indica que la aglomeración de SiO_2 en los nanocompuestos modifican las propiedades termomecánicas al ser incorporadas.

Los presentes resultados difieren de los reportados por Z. Yu et al. [151] respecto a su trabajo con nanopartículas esféricas de SiO_2 . En esta investigación se reporta el uso de SiO_2 no modificado y modificado por hexametildisilazano (HMDS), en una matriz de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante polimerización en suspensión *in situ*. Los resultados presentados por los autores, muestran una comparación del polímero puro de PMMA, en donde se observa una disminución en cierta medida del peso molecular de ambos nanocompuestos, aumentando ligeramente el PDI. El autor menciona que la adición de SiO_2 en el proceso de polimerización afecta el progreso de la reacción. Además, en la tabla 19 se resumen los valores de M_n y M_w obtenidos para el poliacrílico puro y de los nanocompuestos. Se observa que, en general, el comportamiento es similar.

La variación en los valores PDI indica que hay diferentes tamaños de cadena, es decir, no presentan un solo peso molecular. De los resultados mostrados se sugiere que al incorporar una mayor concentración de SiO_2 en los nanocompuestos y al extraer esta para las mediciones de cromatografía, la nanopartícula paso a través de la membrana de filtración previamente al análisis. SiO_2 está fungiendo como una barrera de polimerización, que impide obtener cadenas largas con

pesos moleculares altos, dejando cadenas de polímero segmentadas, actuando además como centro activo o semilla, previamente indicado en el proceso de polimerización en emulsión por semilleo in-situ de SiO₂.

Tabla 19. Peso molecular: promedio (M_w) y numérico (M_n).

Muestra	M _n (Da)	M _w (Da)	PDI
Poliacrílico	159,850	644,087	4
Poliacrílico/SiO ₂ 1%	171,425	779,920	4.5
Poliacrílico/SiO ₂ 2%	147,185	690,371	4.7
Poliacrílico/SiO ₂ 3%	179,358	1,015,096	5.6

6.3 Nanoestructura y morfología de los nanocompuestos.

El tamaño de partícula y morfología de la nanopartícula de SiO₂ fue determinada mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM). Las nanopartículas muestran una morfología semiesférica con una redondez de 0.98, como se observa en la figura 76. La medida promedio del tamaño de partícula es de 7 ± 1 nm, lo cual está de acuerdo a lo especificado por el proveedor.

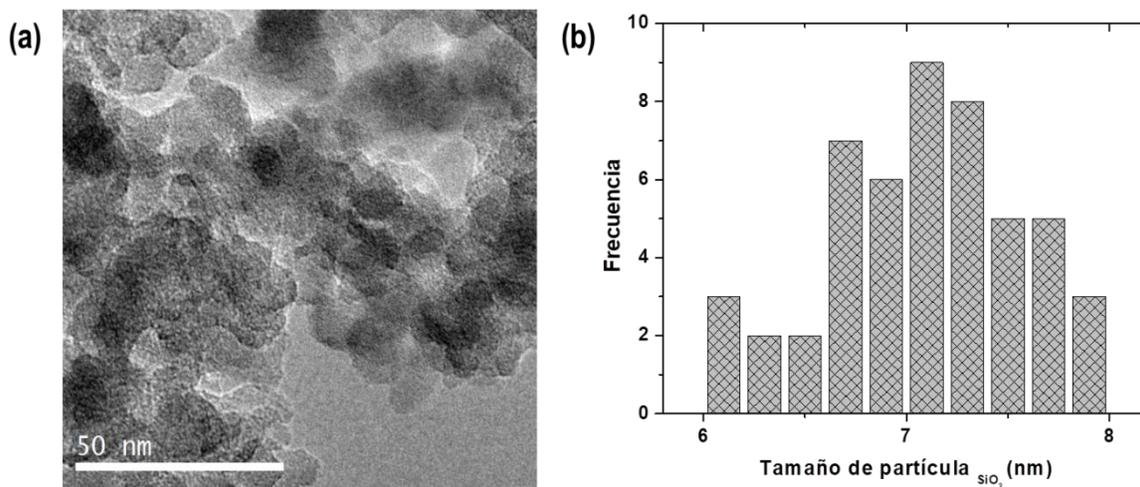


Figura 76. a) Micrografía TEM de nanoSiO₂, e b) Histograma del tamaño de partícula de SiO₂.

6.4. Caracterización óptica

Las películas obtenidas a partir de 4 g de emulsión con aproximadamente 1 mm de espesor exhiben transparencia óptica sin evidencia de macroagregados, como se muestra en la figura 77; sugiriendo una buena dispersión de las nanopartículas de SiO_2 en la matriz del polímero, esta transparencia depende del tamaño de partícula, el índice de refracción, la distribución espacial de las partículas inorgánicas en la matriz polimérica y el contenido de relleno (concentración de partícula incorporada) [152-156]. Un resultado similar fue encontrado por M.I. Sarwar et al. [157]. Por otro lado, Yu et al. [158, 159] sintetizó nanocompuestos a través de modificaciones superficiales de SiO_2 coloidal monodispersa mediante la adición de un agente de acoplamiento de tipo silano, encontrando resultados similares.

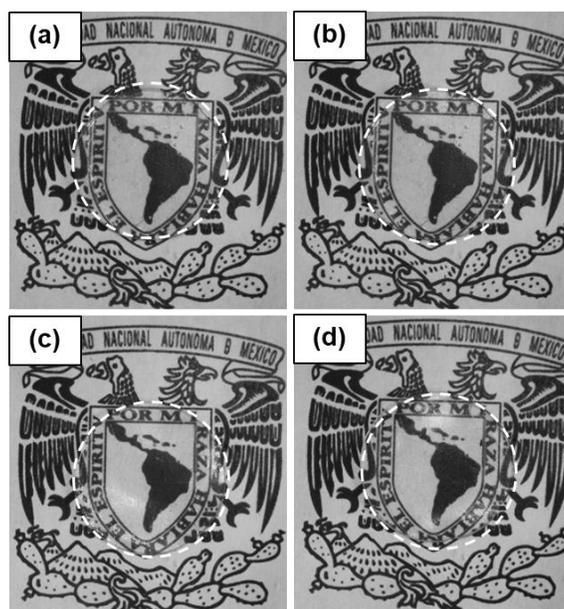


Figura 77. Películas de nanocompuestos poliacrílico/ SiO_2 de aproximadamente 1.0 mm de espesor, preparadas a partir de sus respectivas emulsiones. Los círculos blancos punteados muestran las películas de los nanocompuestos. La concentración de nanopartículas de sílica con (a) 0%, (b) 1%, (c) 2% y (d) 3% en peso.

6.5 Análisis de microscopía electrónica de barrido

En la figura 78 se muestran las micrografías SEM obtenidas a partir de la superficie de las películas de los nanocompuestos poliacrílico/ SiO_2 con una concentración de 3% en peso. A partir de las observaciones de la superficie se puede decir que, en general, los nanocompuestos muestran grupos dispersos de SiO_2 por toda la superficie poliacrílica (marcados con flechas en la figura).

Además, se puede observar la presencia de microagregados en forma de "copo de nieve" distribuidas aleatoriamente en las superficies del nanocompuesto.

R. V. Ghorpade y colaboradores [160] reportan resultados similares de micrografías SEM de nanocompuestos que contienen 4% en peso de silica modificada y no modificada en una matriz de poliimida, sus resultados presentan cierta distribución homogénea con pocas aglomeraciones del nanorelleno en las películas.

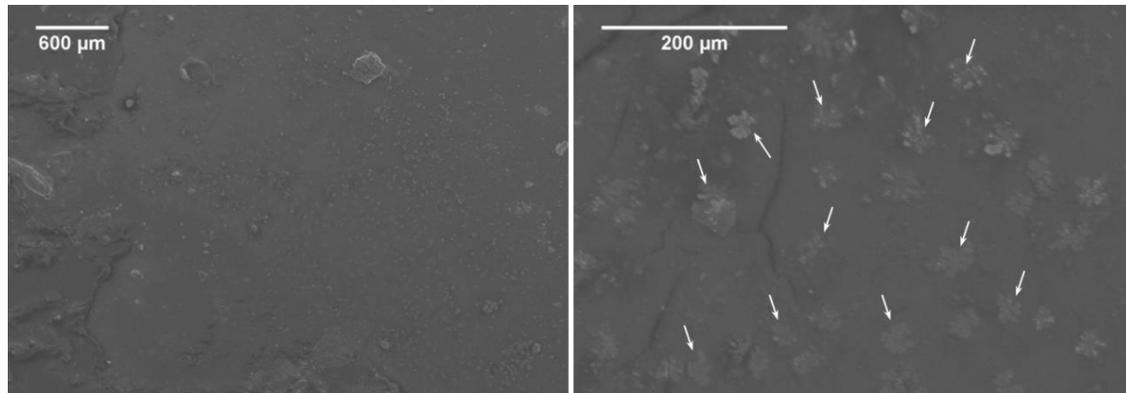


Figura 78. Micrografías SEM de la superficie del nanocompuesto poliacrílico/SiO₂ en una concentración de 3% en peso de nanoSiO₂.

La dispersión de SiO₂ en la superficie de los nanocompuestos se confirma mediante la realización de análisis elementales correspondientes. La figura 79 muestra el análisis de mapeo obtenido a partir de las muestras con incorporación de silica en 1%, 2% y 3% en peso. Como se esperaba, se puede observar que el carbono y el oxígeno predominan en toda la muestra debido a la naturaleza orgánica de la matriz poliacrílica. Además, se puede observar una distribución uniforme de Si, lo que indica la presencia de SiO₂ dispersa y su distribución en microagregados en la superficie del poliacrílico a un alto contenido de SiO₂. Además, el análisis muestra la presencia de S que se debe al iniciador utilizado en la polimerización, PSA.

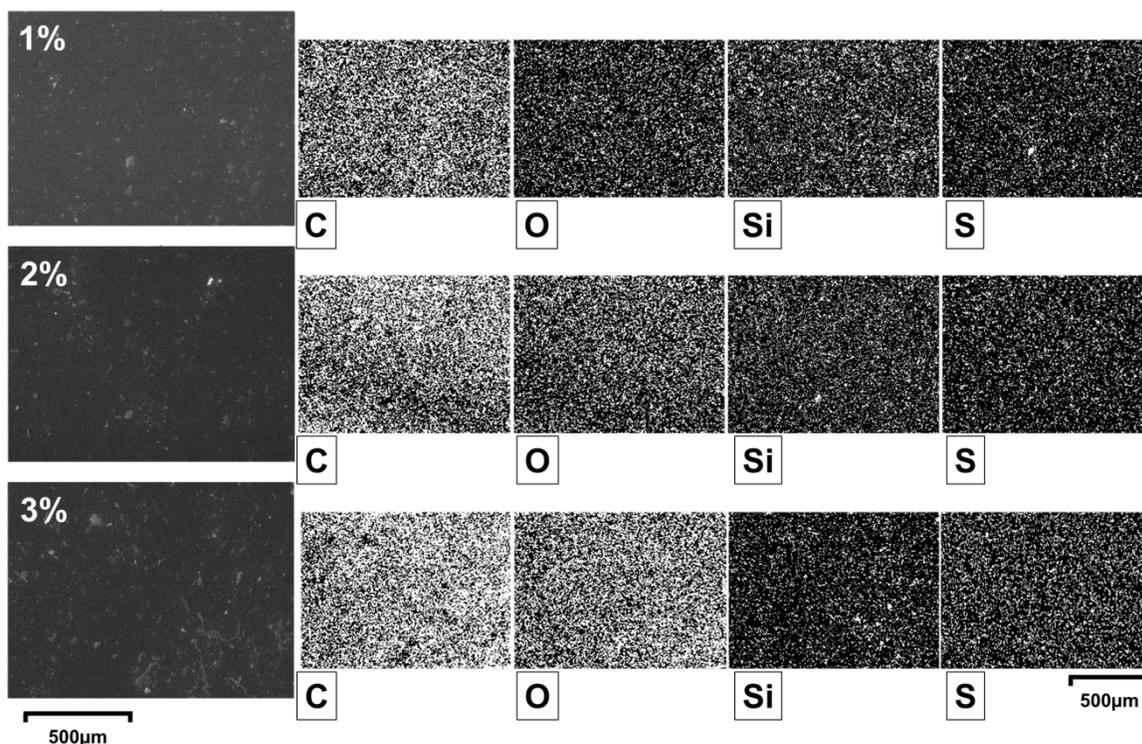


Figura 79. Micrografías SEM y mapa elemental de los nanocompuestos poliacrílico/SiO₂. Los puntos finos blancos corresponden a las señales elementales de rayos X.

La figura 80 muestra los espectros elementales EDS obtenidos de 4, 5 y 6 regiones de la superficie de los nanocompuestos con 1%, 2% y 3% en peso de nanopartícula respectivamente. Para ello, se seleccionaron regiones con microagregados y una región aparentemente libre de microagregados, como se enuncia en la tabla 20.

Tabla 20. Identificación de las regiones libres y con microagregados en los nanocompuestos poliacrílico/SiO₂.

Nanocompuesto	Regiones	
	Sin Microagregados	Con Microagregados
1%	Spectrum 277	Spectrum 274
		Spectrum 275
		Spectrum 276
2%	Spectrum 270	Spectrum 267
		Spectrum 268
		Spectrum 269
		Spectrum 271
3%	Spectrum 264	Spectrum 261
		Spectrum 262
		Spectrum 263
		Spectrum 265

Los espectros obtenidos (mostrados también en la figura 80) confirman que los microagregados consisten en un grupo aglomerado de nanopartículas de SiO_2 , mientras que las regiones sin microagregados (libres) muestran a las nanopartículas de SiO_2 libres o no agrupadas, pero dispersas, de la misma manera que lo confirma el análisis de mapeado de elementos de la figura 79, por lo que las regiones libres de microagregados muestran la presencia de la señal de Si .

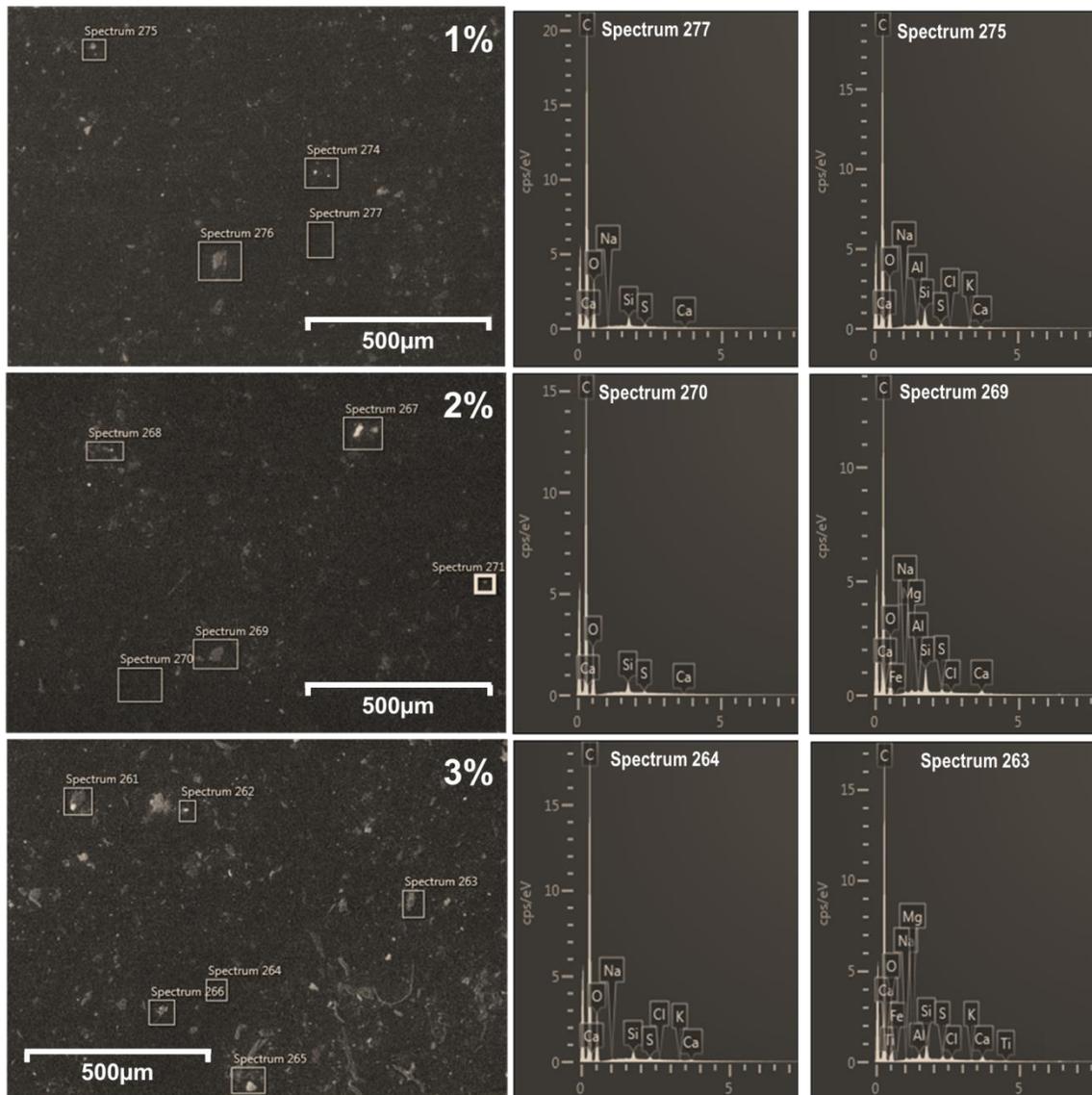


Figura 80. Micrografías SEM de la superficie de los nanocompuestos poliacrílico/ SiO_2 . Los espectros EDS indican la presencia localizada de Si en los materiales.

6.5.1 Análisis de microscopia confocal

Para poder elucidar cómo se encuentran distribuidas las nanopartículas de SiO_2 en la matriz poliacrílica de los materiales, se realizó el análisis por microscopia confocal. El equipo permite realizar la caracterización mediante barridos de profundidad de las muestras simulando cortes (en capa), el software permite generar una imagen 3D para observar la distribución de SiO_2 suspendidas en el espesor de la película del poliacrílico. En la figura 81, se muestran las nano SiO_2 teñidas, observando que es posible pigmentar el nanorelleno sin lograr el mismo efecto en la matriz polimérica, evitando tergiversar la información obtenida.

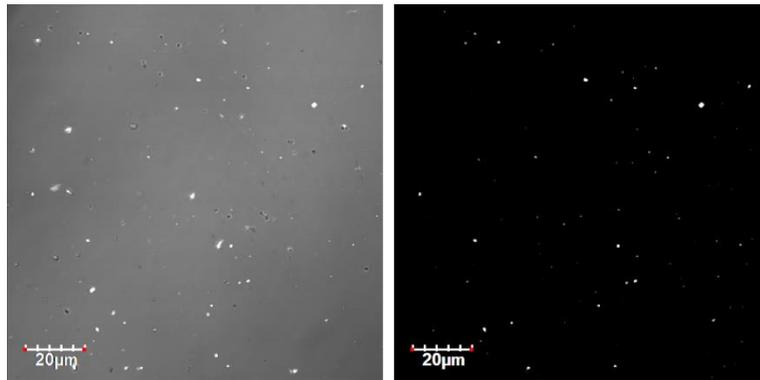


Figura 81. Micrografía de las nanopartículas no tratadas de SiO_2 pigmentadas con colorante.

Los puntos blanquiczos observados pertenecen a las nanopartículas teñidas, mientras que la fase oscura corresponde al portaobjetos donde se deposita el nanorelleno. Por otra parte, la figura 82 sugiere que las nanopartículas de SiO_2 se encuentran dispersas y suspendidas en el espesor de la película, tal como lo muestra la imagen 3D obtenida, y no sedimentadas después del proceso de secado de la película, es decir, se corrobora que las nanopartículas no se encuentren solamente en la superficie del material. Estos resultados concuerdan con los resultados observados en propiedades termomecánicas y los resultados obtenidos en EDS.

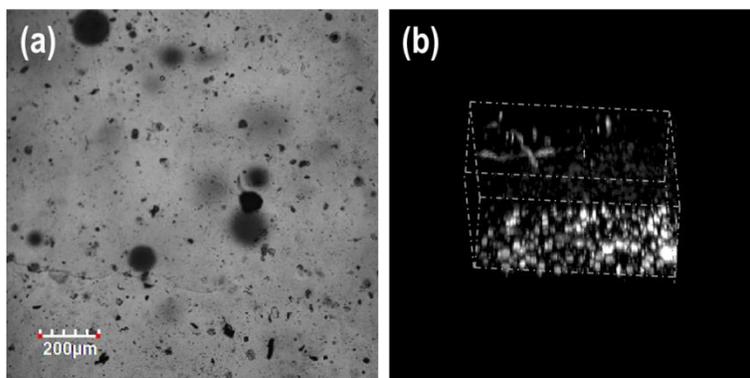


Figura 82. Micrografía del nanocompuesto poliacrílico/SiO₂ con 2% en peso pigmentada con colorante. (a) Superficie de caracterización mediante barridos de profundidad (cortes en capa), e (b) imagen 3D obtenida de la muestra analizada.

6.6 Propiedades termomecánicas de los nanocompuestos poliacrílico/SiO₂.

La temperatura de transición vítrea, T_g , es un parámetro importante de un material polimérico. Se utiliza como una medida para evaluar la flexibilidad de una molécula de polímero y el tipo de respuesta que el material polimérico exhibiría al estrés mecánico [161]. En términos generales, la T_g de un polímero es una temperatura umbral por debajo de la cual el polímero es duro y vítreo, y por encima del cual el plástico se vuelve gomoso. La T_g también es una medida del inicio del movimiento molecular de largo alcance en el polímero [162].

La T_g de los polímeros acrílicos se puede calcular en una primera aproximación con la ecuación de Fox [163], que se muestra a continuación:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}} + \frac{w_3}{T_{g3}} + \dots + \frac{w_n}{T_{gn}}$$

donde $w_1, 2, 3, \dots, n$ es la fracción de masa del monómero 1, 2, 3 ... n; y $T_{g1, 2, 3 \dots n}$ es la T_g del homopolímero del monómero 1, 2, 3 ... n, en grados Kelvin [164, 165]. Los valores de T_g para los homopolímeros son ampliamente conocidos y se pueden encontrar en diversas publicaciones [166-168].

La temperatura de transición vítrea, T_g , del poliacrílico y los nanocompuestos se determinan mediante DSC, y comparados con los resultados obtenidos de la ecuación de Fox, solo para la matriz poliacrílica, debido a que las nanopartículas de SiO₂ no muestran una T_g específica [169]. Además, estos valores fueron confirmados mediante pequeñas deformaciones oscilatorias en corte

(small-strain oscillatory shear) para todos los nanocompuestos. Las trazas de DSC del segundo calentamiento exhiben el incremento gradual de la capacidad calorífica, C_p , asociada con la transición vítrea como se muestran en la figura 83.

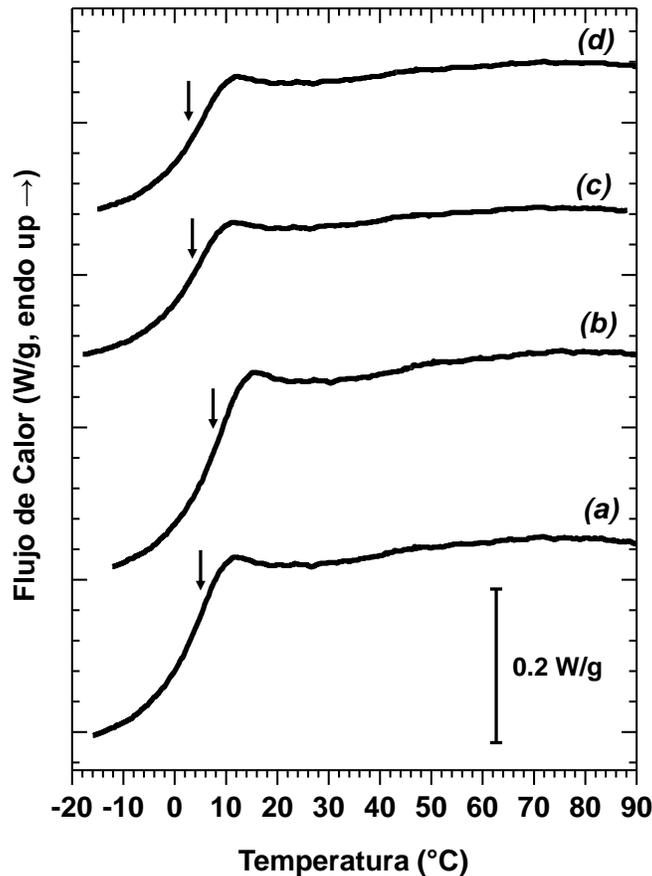


Figura 83. Termogramas DSC de los nanocompuestos poliacrílicos/SiO₂ que contienen (a) 0%, (b) 1%, (c) 2% y (d) 3% en peso de nanopartícula.

La T_g calculada del poliacrílico es de 5°C. Este resultado se corrobora con el obtenido mediante la técnica de DSC, cuya segunda traza de calentamiento del poliacrílico exhibe una $T_{g \text{ bulk}}$ de 5°C, como se ve en la Fig. 83(a). La adición de nanopartículas de SiO₂ al 1% en peso aumenta la T_g hasta en 2.5°C. Este resultado sugiere que el 1% en peso en contenido de nanoSiO₂ se encuentra disperso en la matriz poliacrílica, como se puede ver en el análisis de mapeo SEM, figura 79. Sin embargo, a una concentración más alta de silica, en 2% y 3% en peso se reduce gradualmente la T_g , a 3.5°C y 3°C respectivamente, con respecto al poliacrílico puro. También hay una reducción de la

capacidad calorífica, C_p , a medida que aumenta el contenido de nanoSiO₂, como se muestra en la Tabla 21.

Tabla 21. Propiedades termomecánicas obtenidas para los nanocompuestos poliacrílico/SiO₂.

Muestra	T _g ^a °C	C _p ^a (J/(g °C))	T _g ^b °C	E (MPa)	Resistencia a la Tensión (MPa)
Poliacrílico	5	0.231	35	11	0.65
Poliacrílico/SiO ₂ 1%	7.5	0.257	37.5	7.7	0.42
Poliacrílico/SiO ₂ 2%	3.5	0.186	33.5	5.6	0.36
Poliacrílico/SiO ₂ 3%	3	0.174	33	3.5	0.21

T_g^a: T_g y C_p determinados por DSC

T_g^b: T_g determinado por Reología

La figura 84 y la tabla 21 resumen la influencia de las nanopartículas de SiO₂ no tratadas en la transición vítrea de los nanocompuestos. Se incluyen los datos de peso molecular para el poliacrílico y los nanocompuestos, para mostrar que la reducción de T_g inducida por SiO₂ no es un efecto del peso molecular. El cambio de la temperatura de transición vítrea en relación con el poliacrílico puro, $\Delta T_g = T_g - T_{g,bulk}$, muestra derivaciones negativas de la temperatura de transición vítrea del poliacrílico puro, T_{g,bulk}. El ΔT_g alcanza un incremento de ~ 2.5°C a 1% en peso de contenido de SiO₂. Para 2 y 3% en peso, ΔT_g alcanza un mínimo de ~ -1.5°C y -2°C, respectivamente. Se han reportado similares derivaciones negativas de ΔT_g , para películas poliméricas ultrafinas de sílica [93] y oro [170]. La reducción de ΔT_g puede ser consecuencia de un incremento del grado de libertad intramolecular. Esto es debido a que la nanoSiO₂ interactúa a través de los enlaces de baja energía con la cadena (esqueleto) poliacrílica principal. Por lo tanto, se espera que el volumen libre aumente para los agregados de grupos de nanopartículas dispersas a través de la matriz como se menciona en el análisis SEM.

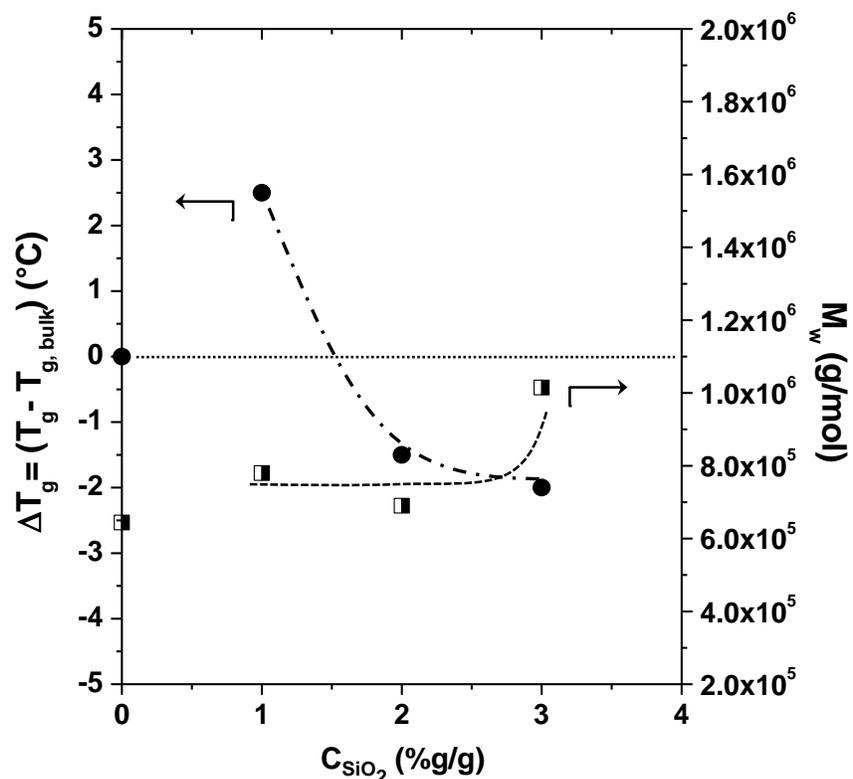


Figura 84. Incremento de la temperatura de transición vítrea ΔT_g (●) y peso molecular (□) en función de la concentración de nanoSiO₂. Las líneas punteadas son una guía para el ojo.

El comportamiento de los módulos dinámicos de corte confirma que la adición de nanopartículas de SiO₂ a 1% en peso desplaza a temperaturas más altas la T_g , (evidenciada por onset de G' y $\tan \delta$ máxima), aumentando el módulo elástico y reduciendo la amortiguación mecánica, Figura 85(a). El espectro viscoelástico a 1% en peso de nanopartícula muestra una clara evidencia de la modificación de la dinámica macromolecular por la presencia de SiO₂, debido al incremento de T_g y a la reducción de $\tan \delta$ que indica la inhibición de los movimientos moleculares [171]. Sin embargo, a 3% en peso de concentración de nanoSiO₂, la temperatura del amortiguamiento mecánico máximo se reduce, como se muestra en la figura 85(b), y se corrobora con los resultados obtenidos por DSC, los resultados se resumen en la tabla 21. Los resultados sugieren un fenómeno de saturación entre el nanorelleno en la matriz poliacrílica, reduciendo su dispersión, según lo confirmado por el análisis SEM. En esta condición se muestra un efecto de plastificante interno, que aumenta el volumen libre y el área de contacto de SiO₂ con el poliacrílico [172, 173].

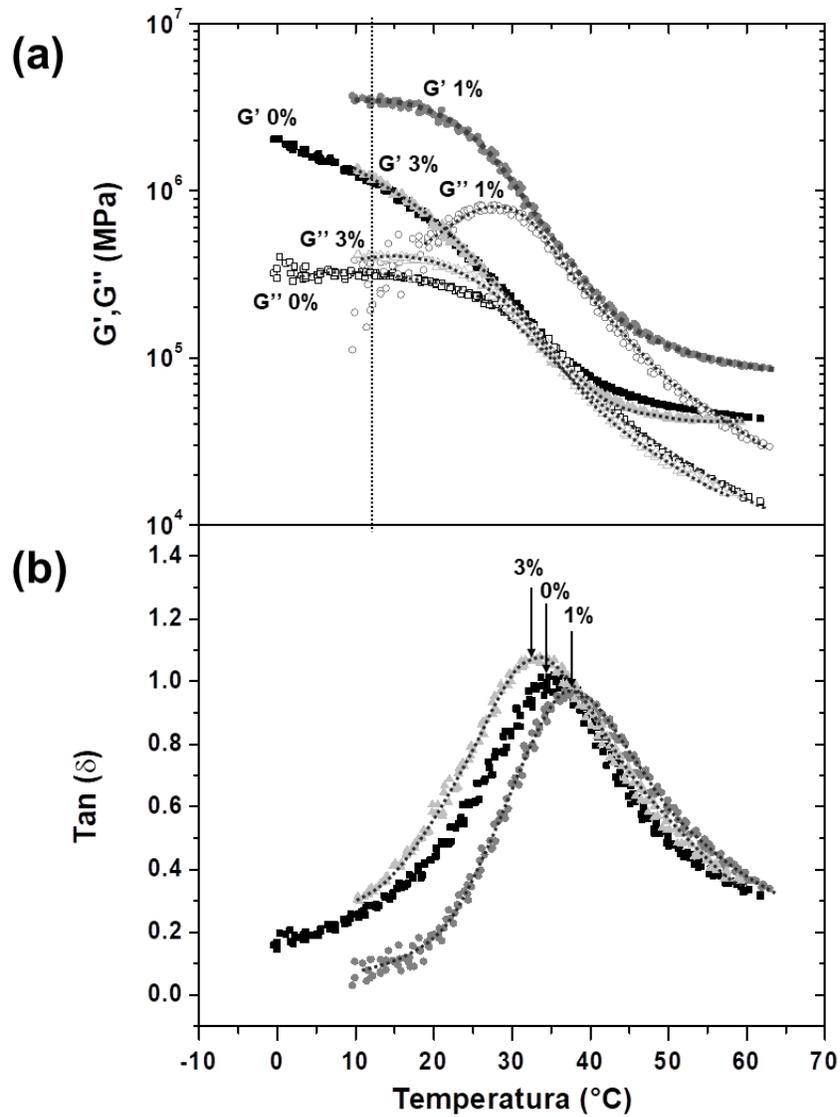


Figura 85. (a) Módulos dinámicos de corte elástico (G') y viscoso (G''), amortiguamiento mecánico ($\tan \delta$) y (b) Amortiguación mecánica en función de la temperatura de los nanocompuestos poliacrílico/SiO₂.

El aumento inicial de T_g y los módulos dinámicos de corte al 1% en peso de SiO₂ exhibido por la película del nanocompuesto, sugiere una especie de interacción entre la matriz poliacrílica y la nanoSiO₂ que ralentiza la dinámica macromolecular, tal vez debido a que los movimientos moleculares se ven obstaculizados por las interacciones de baja energía con la silica. Se han obtenido resultados similares en nanopartículas de SiO₂, que presenta grupos hidroxilo de tipo silanol, los cuales forman complejos químicos como puentes de hidrógeno con el grupo carbonilo y el grupo funcional -OH del ácido acrílico. Por lo tanto, estas interacciones electrostáticas presentes

en los compuestos poliacrílico/SiO₂ serían las responsables de la reducción de la dinámica macromolecular como lo demuestra la reología de corte (Fig. 85) y el análisis DSC (Fig. 83). En el presente trabajo se observa un fenómeno similar, esto puede ser una hipótesis y debe investigarse para concentraciones inferiores al 1% en peso de SiO₂. Sin embargo, a 2% en peso y 3% en peso, existe otro fenómeno, debido a la formación de grupos de aglomerados de SiO₂ como se puede observar en el análisis SEM.

Además, se obtuvieron curvas TGA y se muestran en la figura 86. Las curvas muestran la variación del porcentaje de pérdida de masa y la derivada de la masa ($\partial m/\partial T, \%/^{\circ}\text{C}$) en función de la temperatura para la matriz poliacrílica y los nanocompuestos.

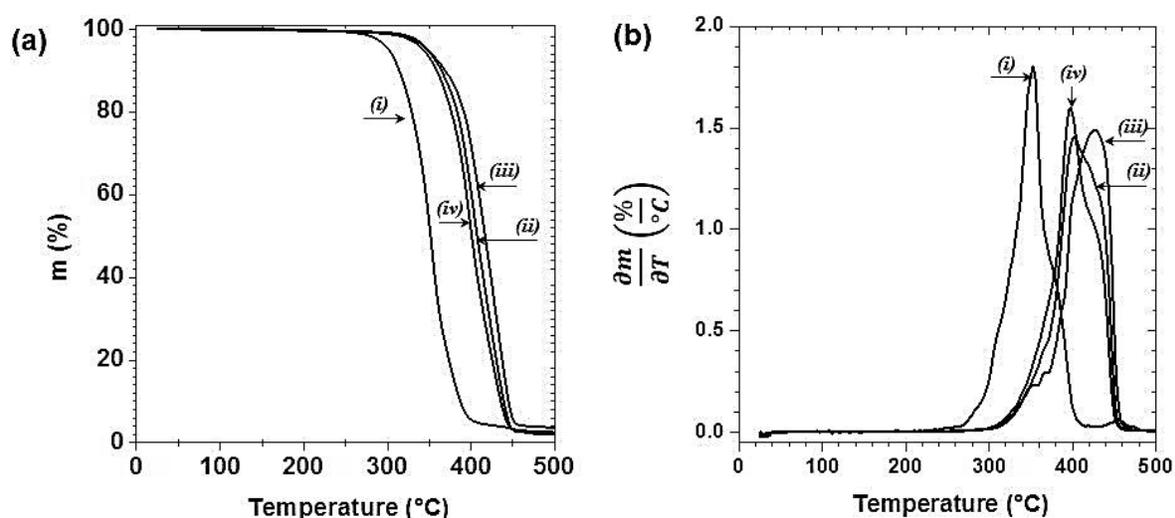


Figura 86. (a) Curva de % de pérdida de masa y (b) curva de termogravimetría derivada: (i) poliacrílico puro y los nanocompuestos que contienen (ii) 1, (iii) 2 y (iv) 3% en peso de nanopartículas de SiO₂.

De la figura 86(a), se puede ver que la pérdida de masa del poliacrílico es térmicamente estable hasta 250°C. El aumento de la temperatura muestra una pérdida de masa rápida, lo que indica el umbral de degradación de este material, donde $\partial m/\partial T$ cambia de cero a un valor positivo, como se puede ver en la figura 86(b). La degradación del poliacrílico ocurre entre 250°C y 400°C, donde se observa que la tasa de pérdida de masa alcanza un máximo ($\partial m/\partial T$), cuando la temperatura alcanza la degradación del material a 354°C, es decir, la pérdida de masa es de alrededor del 50%. Se ha reportado que la temperatura de degradación de sistemas de polímeros acrílicos es de aproximadamente 400°C [174, 175]. En contraste, cuando se incorporan nanopartículas de SiO₂, los

nanocompuestos muestran pérdida de masa a altas temperaturas ($> 300^{\circ}\text{C}$), y la pérdida de masa se observa de aproximadamente de 310°C a 470°C .

La temperatura máxima de descomposición ($T_{m\acute{a}x}$) para el poliacrílico puro es de 354°C . Los nanocompuestos poliacrílico/ SiO_2 presentan una descomposición térmica mejorada en comparación con la matriz del polímero puro. Con respecto a esto, la $T_{m\acute{a}x}$ para los nanocompuestos de la figura 86(b) es 402°C para 1% en peso, 427°C para 2% en peso y 397°C para 3% en peso. Se observa un incremento de 48 y 73°C en la $T_{m\acute{a}x}$ a 1% en peso y 2% en peso de sílice, en comparación con el poliacrílico. Sin embargo, a una concentración del 3% en peso, se observa una reducción en la $T_{m\acute{a}x}$. Además, la temperatura máxima de descomposición de los nanocompuestos fue significativamente mayor que la del polímero puro; se deduce que este aumento en la estabilidad térmica de los nanocompuestos se debe al carácter inorgánico de la nano SiO_2 . Resultados similares fueron encontrados por García et al. [176], y Y.H. Hu et al. [177], los autores mencionan que el aumento de $T_{m\acute{a}x}$ de los nanocompuestos depende de dos factores: (i) de la dispersión de las nanopartículas inorgánicas en la matriz polimérica y (2) del número de sitios activos en las partículas de SiO_2 que pueden atrapar radicales.

La figura 86(b) muestra el análisis de termogravimetría derivada de los nanocompuestos, se observa que el poliacrílico puro presenta una sola etapa de degradación que comienza aproximadamente de 250°C , y culmina con una degradación máxima del polímero a 400°C . Por otra parte, el nanocompuesto 3% en peso de SiO_2 presenta dos etapas de degradación. La primera etapa presenta un hombro exotérmico a 310°C . Hirata et al [178], asocia esta etapa a la degradación térmica de PMMA, debida a la escisión homolítica de la cadena debido a enlaces H-H y de la degradación iniciada por la transferencia de radicales a los extremos de los enlaces insaturados terminales debidos al proceso de polimerización [179]. La segunda etapa, se encuentra en aproximadamente 350 a 380°C , que corresponde a la escisión aleatoria dentro de la cadena de polímero [180, 181]. Es importante mencionar que los monómeros sufren reacciones de depolimerización, las cuales son en las que el polímero sufre la escisión de la cadena principal dando lugar a productos de la misma estructura pero menor peso molecular [174, 177, 182-184].

Se realizaron estudios adicionales de DMA para observar el efecto que tienen las nanopartículas sobre la dinámica molecular en la matriz polimérica. Para ello, se monitorearon: el módulo de almacenamiento (E'), definido como: $\frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \cos \delta$, el módulo de pérdida (E''), definido como: $\frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \sin \delta$

[62-64], donde σ es el esfuerzo, ϵ es la deformación y δ es la desfase entre el esfuerzo y la deformación. E'' es una medida de la energía disipada como calor por ciclo bajo deformación, es decir, la respuesta viscosa del material [185-187]. La relación entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento se denomina factor de pérdida mecánica o amortiguación mecánica, conocido como $\tan \delta$. Las propiedades de amortiguación del material proporcionan el equilibrio entre las fases elástica y viscosa en una estructura polimérica [188].

La variación en el módulo de almacenamiento (E'), módulo de pérdida (E'') y $\tan \delta$ como función de la temperatura para el poliacrílico puro se muestran en la Fig. 87.

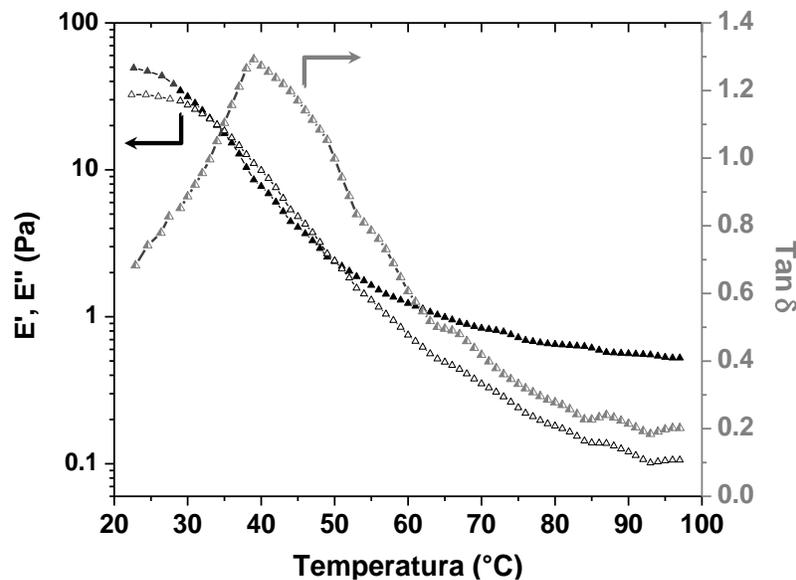


Figura 87. Módulo de almacenamiento (\blacktriangle), módulo de pérdida (\triangle) y $\tan \delta$ (\blacktriangle) como función de la temperatura para el poliacrílico puro.

A medida que la temperatura aumenta, E' disminuye y E'' aumenta, esto se puede atribuir al incremento de la movilidad de las cadenas poliméricas. El fenómeno de amortiguación observado en la figura anterior, pasa a través de un máximo en la región de transición y posteriormente disminuye en la región hulosa. La posición y la altura del pico $\tan \delta$ son indicativas de la estructura y las propiedades de un material compuesto en particular [189]. Por debajo de la T_g , la amortiguación es baja, debido a los segmentos de cadena que se encuentran en estado “congelado” en esta región. Por lo tanto, las deformaciones son principalmente elásticas y los deslizamientos moleculares dan como resultado un bajo flujo viscoso. En la región hulosa, los segmentos moleculares son libres de

moverse originando que la amortiguación mecánica sea baja y, en consecuencia, presentan una menor resistencia al flujo. Sin embargo, en la región de transición, las cadenas moleculares comienzan a moverse y cada vez que un segmento “congelado” se mueve debido a un exceso de energía, esta se disipa en forma de calor [190, 191]. De hecho, un segmento “congelado” en estado vítreo puede almacenar más energía para una deformación dada que un segmento gomoso o huloso, que puede moverse libremente. En una región donde la mayoría de los segmentos de la cadena participan en un movimiento cooperativo bajo una determinada deformación, se produce una amortiguación máxima [190, 192, 193].

La figura 88 muestra la representación de E' , E'' y $\tan \delta$ en función de la temperatura a 1 Hz para el poliacrílico puro y los nanocompuesto con 1, 2 y 3% en peso de contenido de nanoSiO₂. Se puede observar que la adición de nanoSiO₂ refuerza mecánicamente el poliacrílico al 1% en peso y cambia a temperaturas más altas la T_g ($\tan \delta$ máxima). Además, aumenta el módulo elástico y reduce la amortiguación mecánica, lo que indica una desaceleración de los movimientos moleculares. Sin embargo, la adición adicional de nanosilica reduce la temperatura para $\tan \delta$ máxima, como se muestra en la figura 88. Estas observaciones concuerdan con los resultados mostrados de DSC, lo que estos resultados sugieren es que a altas concentraciones de nanopartículas, estas no se encuentran del todo dispersadas en la matriz polimérica.

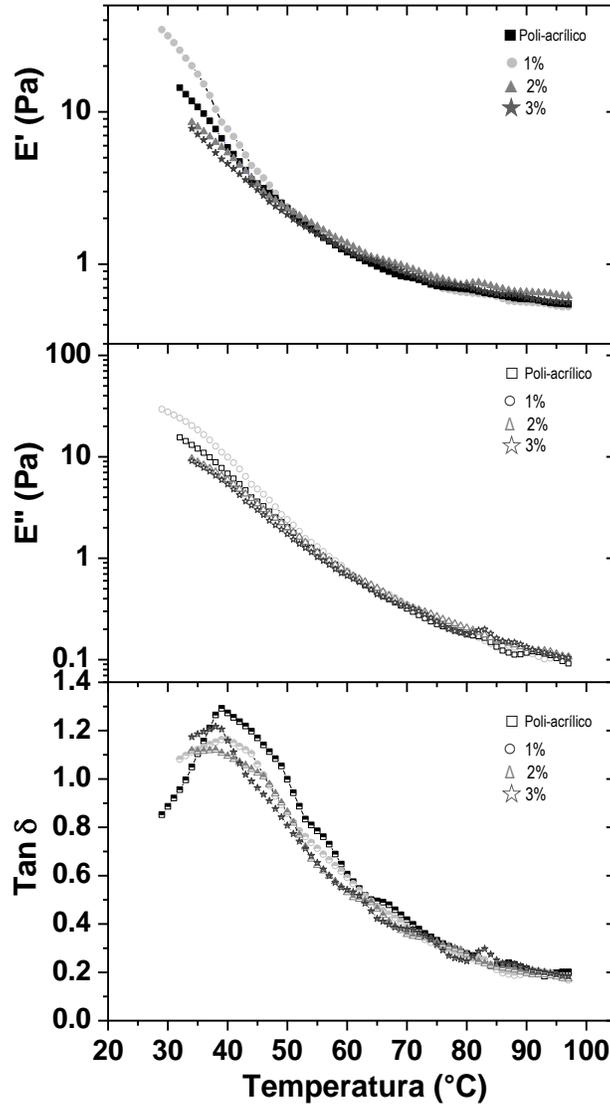


Figura 88. E' , E'' y $\tan \delta$ en función de la temperatura para los nanocompuestos con 0, 1, 2, 3% en peso de SiO_2 a 1 Hz.

6.6.1 Estudio de multifrecuencia.

Las propiedades viscoelásticas de un material dependen de la temperatura y la frecuencia (tiempo). La correlación de estos parámetros y propiedades han sido analizados mediante pruebas de DMA, realizadas en un intervalo de temperatura a frecuencia constante, o a temperatura constante y en multifrecuencia [194]. La figura 89 muestra el efecto multifrecuencia sobre las propiedades viscoelásticas del poliacrílico puro. A partir de este análisis, se observan variaciones en E' , E'' y $\tan \delta$ con la temperatura a diferentes frecuencias, lo que se observa es que el valor de las propiedades aumenta y muestran un ligero desplazamiento con el incremento de la frecuencia. La T_g del

poliacrílico puro también se desplaza hacia temperaturas más altas a frecuencias más altas. Un comportamiento similar es observado para los nanocompuestos con 1, 2 y 3% en peso de nanoSiO₂.

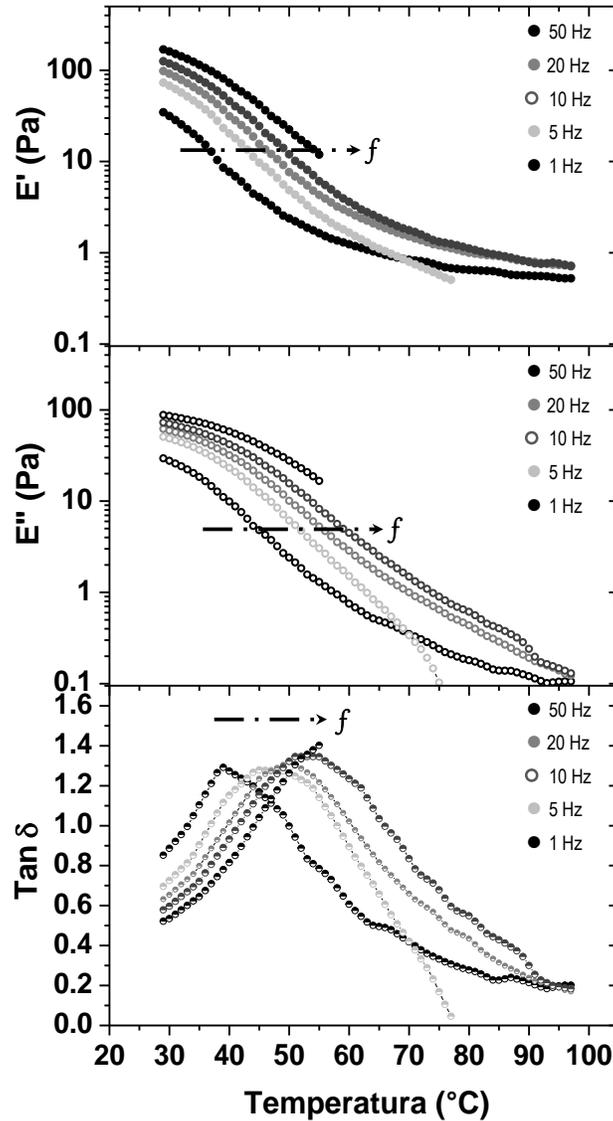


Figura 89. Variación de E' , E'' y $\tan \delta$ con la temperatura a diferentes frecuencias para la matriz poliacrílica pura.

Los resultados anteriores se analizaron utilizando la relación de Arrhenius $k = Ae^{E_a/RT}$ donde k es la constante de velocidad, A es el factor pre-exponencial, E_a es la energía de activación, R es la constante de los gases ideales (8.314 J/mol·K) y T es la temperatura en Kelvin [192]. La energía de activación en la *transición- α* proporciona una aproximación de la energía que es requerida para

promover el movimiento inicial de algunos segmentos moleculares en la cadena principal del polímero [195]. Los valores de E_a obtenidos para todos los materiales junto con el coeficiente de determinación (R^2) de las respectivas curvas de ajuste se presentan en la Fig. 90. La E_a para el poliacrílico puro tiene un valor de 152 kJ/mol. El valor de E_a para 1% en peso de SiO_2 tiene un valor más alto, $E_a \sim 175$ kJ/mol. Por otro lado, los valores de E_a muestran una disminución, cuando el contenido de SiO_2 aumenta a 2% y 3% en peso, esto es, ~ 150 kJ/mol y ~ 147 kJ/mol, respectivamente. De estos resultados se interpreta que a estos contenidos de SiO_2 , los nanocompuestos se vuelven más sensibles a la temperatura y requieren un pequeño umbral de activación configuracional. La disminución de E_a al aumentar el contenido de SiO_2 (2% y 3% en peso) indica una reducción de la barrera de energía configuracional. Se sugiere que el tipo de interacción entre la matriz poliacrílica y las nanopartículas de SiO_2 induce flexibilidad a la cadena polimérica y actúa como un "plastificante" interno, donde la libertad intramolecular se ve reflejada en la reducción de T_g (y aumento del volumen libre).

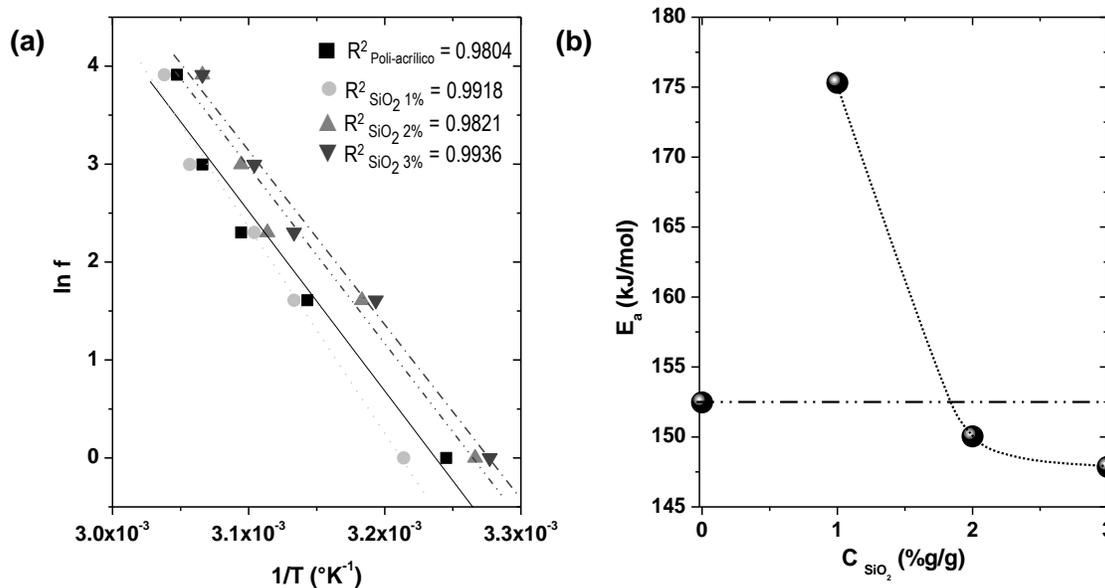


Figura 90. (a) Factores de cambio para el análisis de DMA para (■) 0, (●) 1, (▲) 2 y (▼) 3% en peso de SiO_2 . (b) E_a en función del contenido de SiO_2 .

Con el fin de estudiar el efecto de SiO_2 sobre las propiedades mecánicas de los nanocompuestos resultantes, se realizaron ensayos de tensión de los nanocompuestos poliacrílico/ SiO_2 (presentados en la Fig. 91). Se puede observar que el módulo de Young (E) y las propiedades de tensión de los nanocompuestos disminuyen notablemente en comparación con el poliacrílico, al aumentar el

contenido de SiO₂ a 3% en peso. Zhang et al. [196] reporta resultados similares al sintetizar poli(MMA) utilizando nanoSiO₂ como semillas, encontrando que la adición de nanoSiO₂ disminuye las propiedades mecánicas y la T_g . Las curvas de tensión presentan deformación elástica sin esfuerzo a la fluencia aparente, típica de los materiales elastoméricos. La pendiente inicial de la región lineal permite determinar el módulo de Young, E , los resultados se muestran en la Tabla 21. Obsérvese que la deformación se toma solo hasta el 60% ya que solo estábamos interesados en determinar el módulo elástico y no en estudiar la fractura.

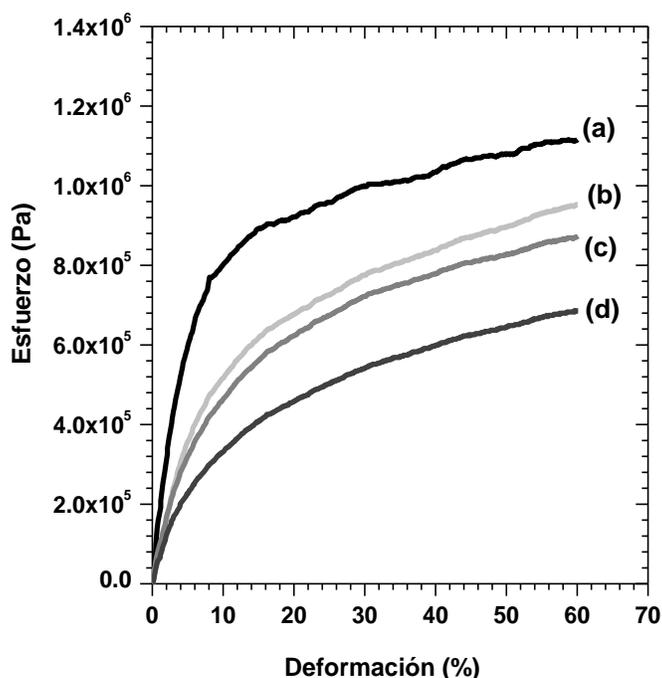


Figura 91. Curvas de esfuerzo-deformación del (a) poliacrílico puro y sus nanocompuestos en función de la concentración de SiO₂ (b) 1%, (c) 2% y (d) 3% en peso.

De acuerdo con investigaciones previas [170, 197], la alta hidrofiliidad de la superficie de SiO₂ puede inducir la aglomeración de nanopartículas, dificultando la transferencia de esfuerzos y dando como resultado una reducción en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos. Además, el peso molecular promedio de los nanocompuestos poliacrílico/SiO₂ es mayor que el del poliacrílico puro, y se inhibe su efecto sobre las propiedades mecánicas. Estos resultados se aluden a la aglomeración de las partículas de SiO₂, que generan un incremento en el volumen libre, lo que reduce el contacto entre las cadenas poliméricas facilitando su desplazamiento, cuando están bajo un esfuerzo, actuando el nanorelleno como un lubricante interno de cadena. En general, el

comportamiento mecánico de los nanocompuestos poliacrílico/SiO₂ disminuye debido a la aglomeración de nanopartículas como se encuentra reportado [131]; los resultados sugieren una ligera dispersión de las nanopartículas al adicionarse durante la polimerización en emulsión a una constante concentración de tensoactivo, como se puede ver en los análisis SEM en el presente trabajo. Se puede sugerir que nanoSiO₂ induce flexibilidad a la cadena molecular y actúa como un "plastificante" interno.

La figura 92 muestra las curvas obtenidas de nanoindentación (carga-retención-descarga) obtenidas para el poliacrílico puro y los nanocompuestos en función de la concentración de nanoSiO₂. Al cargar, la fuerza aumenta a velocidades constantes. Las curvas muestran un desplazamiento constante hacia debajo de la pendiente al aumentar el contenido de nanopartículas, lo que indica, que la resistencia de los nanocompuestos a la penetración disminuye gradualmente con la concentración de SiO₂.

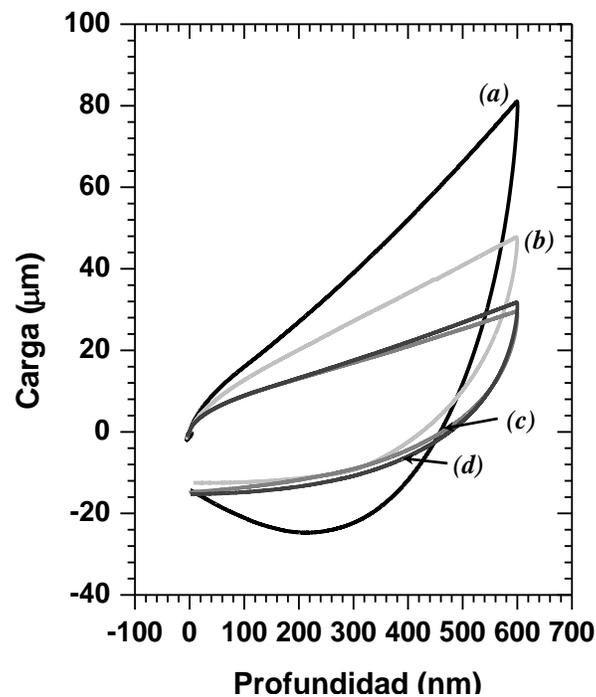


Figura 92. Perfiles de carga-desplazamiento del (i) poliacrílico puro y sus nanocompuestos en función de la concentración de SiO₂ a (ii) 1%, (iii) 2% y (iv) 3% en peso.

Es decir, para el caso del poliacrílico puro la superficie del material es más suave, lo que requiere cargas normales bajas para inducir una penetración comparable. La profundidad de penetración representa las contribuciones de los desplazamientos elástico y plástico. En una prueba de

indentación, la dureza (H) se define como la carga de indentación dividida por el área de contacto proyectada, como se muestra en Ec. (1) [198]

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (1)$$

donde A es el área de contacto proyectada entre el penetrador y la superficie de la muestra a la carga máxima, P_{max} .

De acuerdo con la Ec. (1), el resultado indica que la adición de nanoSiO₂ afecta la dureza del poliacrílico al aumentar el contenido de nanopartículas, como se puede ver en la Fig. 93.

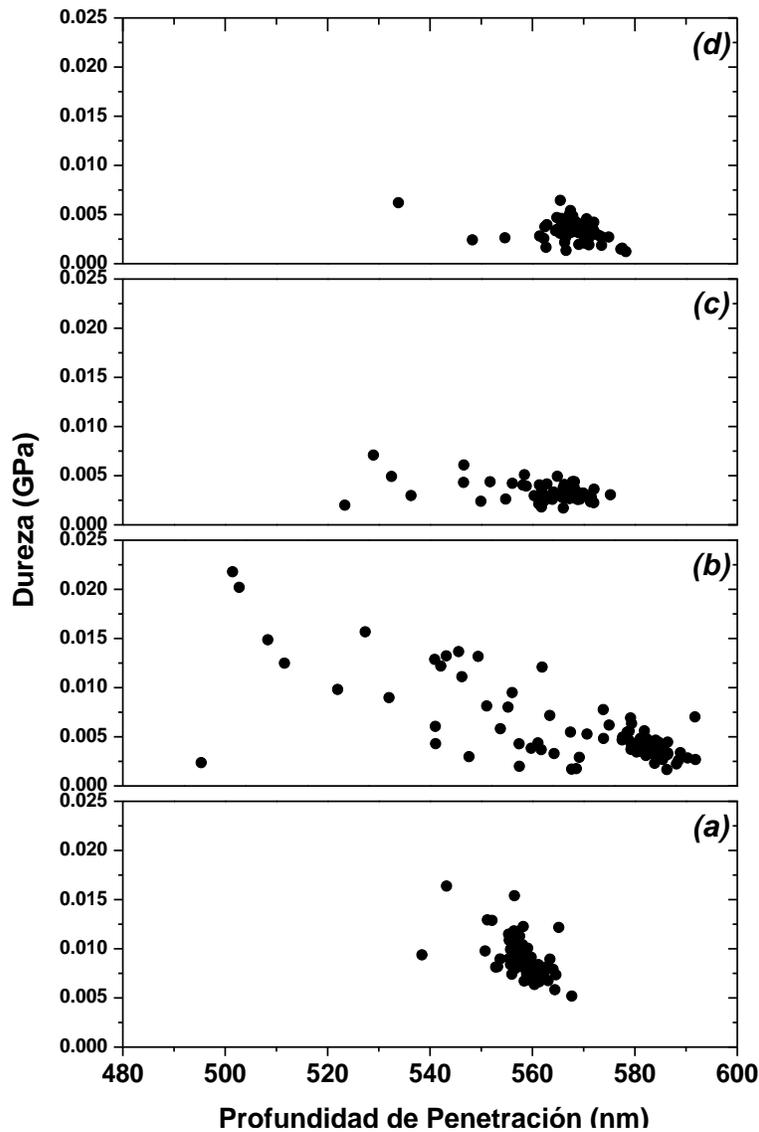


Figura 93. Dureza en función de la profundidad de penetración en las superficies del (a) poliacrílico puro y sus nanocompuestos en función del contenido de SiO₂ (b) 1%, (c) 2% y (d) 3% en peso.

Los valores de módulo reducido (E_r) y dureza (H) se promediaron a una profundidad de indentación de ~ 600 nm en la superficie, como se ve en la figura 94. Los valores H y E_r de todas las muestras se grafican en función del contenido de SiO_2 .

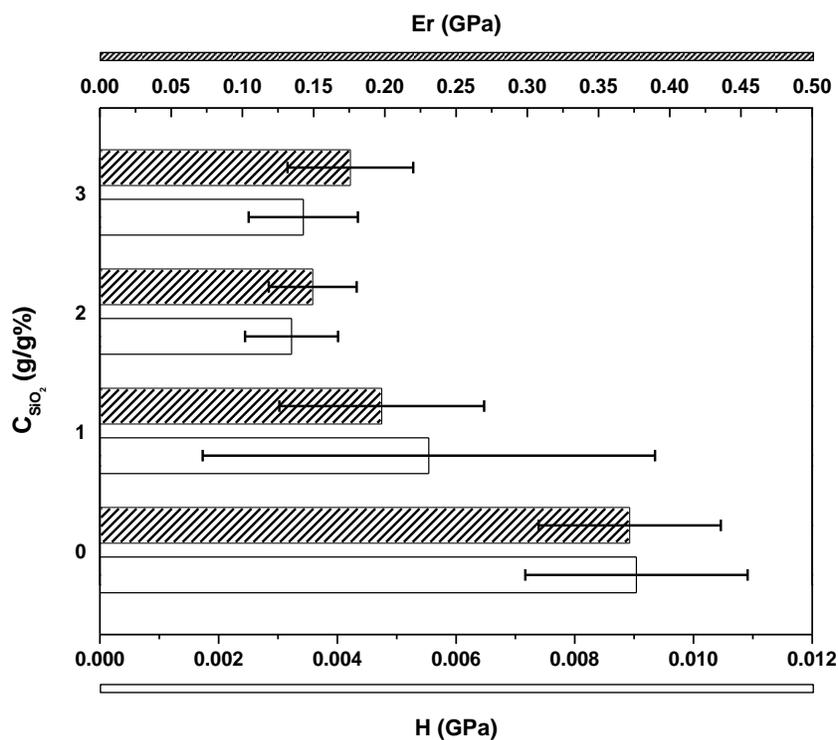


Figura 94. Dureza y modulo reducido como función de la profundidad de penetración en las superficies del poliacrílico puro y sus nanocompuestos en función del contenido de SiO_2 .

Los resultados de los análisis de nanoindentación muestran que el módulo reducido y la dureza disminuyen con el aumento del contenido de SiO_2 . A 2% en peso de concentración de SiO_2 , H y E_r se reducen hasta $\sim 64\%$ y $\sim 59\%$ respectivamente, en comparación con su poliacrílico puro, resultados similares son observados en las pruebas de tensión. Aumentando el contenido de SiO_2 hasta 3%, H es similar a 2%. Este comportamiento puede estar asociado con el fenómeno localizado de la estructura híbrida o la distribución de fases como se ha reportado [199, 200]. Dado que la fluencia es la capacidad de flujo del material, este valor dependerá de la cadena en espiral y del espacio disponible para que la cadena se desenrolle cuando esté bajo carga. En la Fig. 95 se muestra una representación esquemática de la posible distribución de fases orgánicas e inorgánicas que son responsables de la modificación en el flujo viscoso. Como se observa en los resultados de

SEM al 1% en peso de SiO₂, las partículas se dispersan parcialmente en la matriz poliacrítica, lo que induce un mayor contacto con las cadenas de polímero. Por otro lado, el 2 y 3% en peso de SiO₂ muestran aglomeración y sugiere una disminución del área de contacto, lo que induce un incremento en el volumen libre, que permite que las cadenas de polímero se muevan más fácilmente como lo muestran los resultados de DMA, donde la energía de activación es menor para estos dos nanocompuestos.

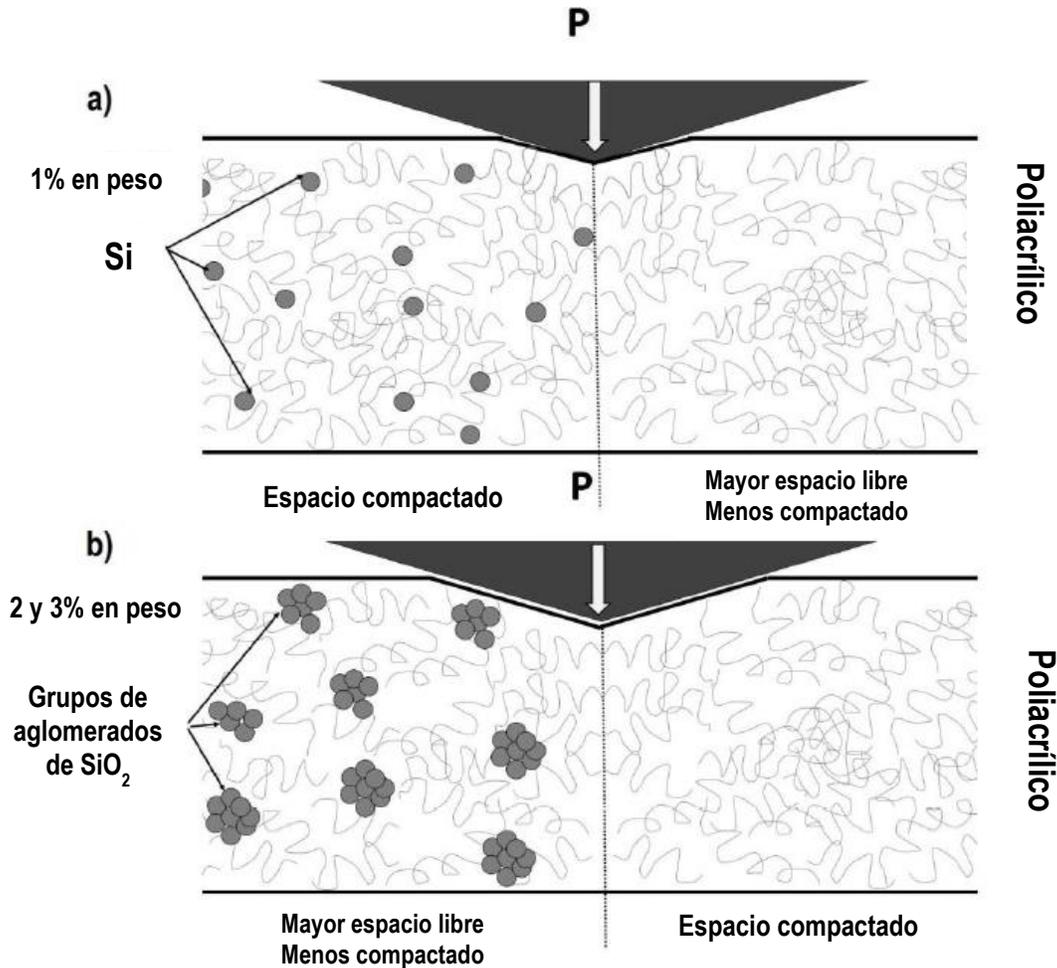


Figura 95. Representación esquemática de la conformación híbrida y distribución de fases cuando se aplica una carga.

6.7 Propiedades de la hidrofóbicas de los nanocompuestos.

Las mediciones de ángulo de contacto con gota de agua de las superficies de los nanocompuestos, se observan cambiantes con la adición de nanopartículas de SiO₂. La Fig. 96 muestra los ángulos de contacto en función de la concentración de nanopartícula. Se puede observar que las nanopartículas

afectan la humectabilidad del poliacrílico obtenido, esto es, el ángulo de contacto aumenta gradualmente de 72° para el poliacrílico puro a 92° a una concentración del 3% en peso de SiO₂. Estos resultados sugieren un aumento en la concentración nanopartículas en la superficie del nanocompuesto, en función del contenido de SiO₂. Se han reportado resultados similares [201]. El ángulo de contacto depende de varios factores, como la energía superficial, la rugosidad, la forma de preparación de la superficie y la limpieza de la superficie [202-206].

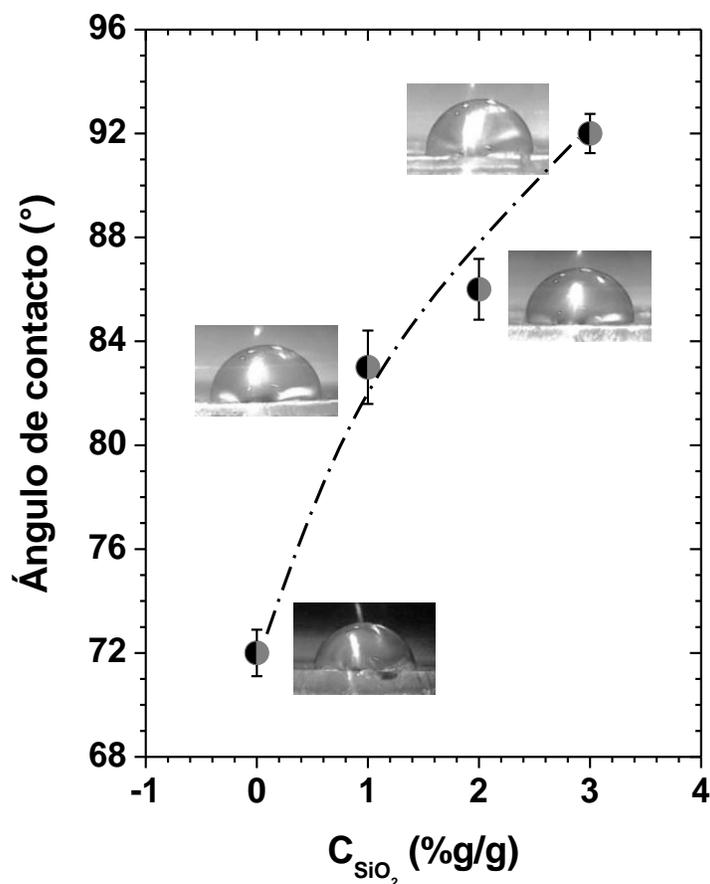


Figura 96. Ángulo de contacto con gota de agua de los nanocompuestos en función de la concentración de SiO₂.

Se observa que todos los nanocompuestos exhiben altos valores de ángulos de contacto con gota de agua, en comparación con el poliacrílico puro. Una comparación con investigaciones similares sugiere que el cambio microestructural del poliacrílico puro al agregar las nanopartículas de SiO₂ se refleja en una mayor rugosidad superficial, que se sabe, imparte un efecto hidrofóbico a la superficie [207].

Capítulo 7

Conclusiones

Se sintetizaron una serie de emulsiones acrílicas (acrilato de butilo, metacrilato de metilo y ácido acrílico) con incorporación de nanopartículas de SiO₂ sin tratamiento superficial mediante algún agente acoplante, es decir, tal y como se adquirieron, utilizando polimerización en emulsión mediante semilleo in situ en proceso batch en medio acuoso. Este medio de reacción permitió que la nanopartícula de SiO₂ formara en su superficie un grupo funcional hidroxilo de tipo silanol. Este último grupo forma complejos con el grupo carbonilo de la estructura molecular del monómero y los grupos -OH del ácido acrílico. Estas interacciones electrostáticas, tipo puente de hidrógeno en los nanocompuestos, modifican la dinámica macromolecular, tal vez debido a los movimientos moleculares que se ven obstaculizados por las interacciones con el SiO₂ no tratado a través de puentes de hidrógeno con la matriz polimérica, como lo demuestra el análisis térmico y reológico. Esta interacción en los nanocompuestos se evidencia por el análisis FTIR por el cambio en la intensidad máxima y la posición del grupo -C=O. Los resultados obtenidos sugieren que las interacciones débiles de van der Waals y de enlaces de H pueden ser suficientes para permitir la obtención de emulsiones estables y mejorar las propiedades físicas del polímero acrílico. A la vista de los resultados obtenidos se concluye lo siguiente.

Los resultados muestran que el proceso batch presenta un porcentaje de conversión monomérica de hasta 92%, y con la incorporación de SiO₂ esta se ve disminuida hasta un 72%. El grado de conversión muestra que la cinética se inhibe dando como resultado una mayor cantidad de aglomerados (coágulos) por la presencia de nanoSiO₂, lo que induce una baja conversión final.

Las películas poliacrílicas obtenidas mediante el secado de las emulsiones muestran transparencia óptica, a nivel macroscópico, sin embargo se observa la formación de aglomerados dispersos en la superficie del disco poliacrílico con la incorporación de SiO₂, como lo muestra los análisis de SEM y Confocal. En el estudio de las propiedades térmicas y viscoelásticas de los nanocompuestos poliacrílico/SiO₂, se observa un incremento de la temperatura de transición vítrea, T_g , con el 1%g/g

de nanoSiO₂, que sugiere una modificación en la dinámica macromolecular. Al incorporar 2 y 3%g/g de SiO₂ se observa una disminución de T_g , inducida por la dispersión de las nanopartículas en la superficie del nanocompuesto, este fenómeno se observa como un efecto de plastificación interna (lubricación) y un incremento en el volumen libre. El peso molecular no es asociado a los cambios de T_g , E' y E'' , esto fue corroborado por las propiedades mecánicas (DMA y deformación uniaxial). El contenido de 2 y 3%g/g de nanoSiO₂ induce flexibilidad a la cadena polimérica actuando como un agente plastificante, disminuyendo el módulo de Young y la dureza. El análisis termogravimétrico demuestra que nanoSiO₂ confiere mayor estabilidad térmica al poliacrílico a altas temperaturas.

Sin embargo, estos resultados han demostrado la viabilidad de sintetizar emulsiones de acrilato-SiO₂ nanoestructuradas estables con propiedades térmicas e hidrofílicas mejoradas. Los resultados de la investigación muestran que las nanopartículas de SiO₂ no tratadas, dan lugar a una modificación sustancial de la dinámica molecular que no se ve en todos los sistemas de acrilato-SiO₂ reportados, resultados similares generalmente se observan cuando se usan nanopartículas tratadas en la superficie.

Esta investigación muestra la factibilidad de optimizar la dispersión de nanopartículas de SiO₂ y de realizar un ajuste cuidadoso de todos los parámetros involucrados durante el proceso de síntesis (conversión, tamaño, forma, etc.), ampliando así las oportunidades para su producción y sus aplicaciones ecológicas y de alto rendimiento.

Referencias

- [1] Poole Charles P., Owens Frank J., "Introducción a la nanotecnología", Editorial Reverté, 2007, Pág. 1-9, 75-78.
- [2] Raymond H. Fernando, "Nanocomposite and Nanostructured Coatings: Recent Advancements", Department of Chemistry and Biochemistry, California Polytechnic State University, American Chemical Society 2009, Chapter 1, Pág. 3-5.
- [3] Baghdachi Jamil, "Smart Coatings", Coatings Research Institute, Eastern Michigan University, 2009 American Chemical Society, Capítulo 1. Pág. 3-8.
- [4] Giudice C. A., Pereyra A. M., "Protección de materiales: 1. Pinturas y recubrimientos", Pág. 39-44. Recuperado de: www.frlp.utn.edu.ar/materias/protecmat/pinturas.pdf.
- [5] W. Moss R, "Paint in America: The color of historic buildings, John Wiley and Sons, Inc., 1994. Pág. 244.
- [6] Schweigger E., "Manual de pinturas y recubrimientos plásticos", Ediciones Díaz de Santos, España, 2005. Pág. 51-52.
- [7] Albela José M., "Laminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones", Consejo superior de investigaciones científicas (CSIC), 2006, Pág. 28.
- [8] Valter Castelvetro; Cinzia De Vita, Nanostructured hybrid materials from aqueous polymer dispersions, *Advances in Colloid and Interface Science* (2004).Vol. 1088-109.Pág. 167-185.
- [9] Bourgeat-Lami E., Lansalot M., *Organic/Inorganic Composite Latexes: The Marriage of Emulsion Polymerization and Inorganic Chemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2010, Pág. 56-58.
- [10] Christopher D. Anderson, Eric S. Daniels, *Emulsion Polymerization And Latex Applications*, iSmithers Rapra Publishing, 2003, Pág. 8.
- [11] Motaung T.E., Saladino M.L., Luyt A.S., Chillura Martino D.F., *Compos. Sci. Technol.* 73 (2012) 34-39.
- [12] Chithra S., Senthil Kumar S.R.R., Chinnaraju K., *Construction and Building Materials*, 113 (2016) 794-804.
- [13] Fanglong Z., Qun X., Qianqian F., Rongtong L., Kejing L., *Surface and Coatings Technology*, 294 (2016) 90-94.
- [14] Kuo M.C., Tsai C.M., Huang J.C., Chen M., *Mater. Chem. Phys.* 90 (2005) 185-195.
- [15] Wang X., Wang L., Su Q., Zheng J., *Compos. Sci. Technol.* 89 (2013) 52-60.
- [16] Chrissafis K., Paraskevopoulos K.M., Pavlidou E., Bikiaris D., *Thermochim. Acta* 485 (2009) 65-71.
- [17] Fan L., Nan C.W., Zhao S., *Solid State Ionics* 164 (2003) 81-86.
- [18] Hasan M.M., Zhou Y., Mahfuz H., Jeelani S., *Mater. Sci. Eng., A* 429 (2006) 181-188.
- [19] Zhang F., Wang Y., Chai C., *Polym. Int.* 53 (2004) 1353-1359.
- [20] Mahdavian R., Ashjari M., Bayat Makoo A., *European Polym. J.* 43 (2007) 336-344.
- [21] Qi D., Liu C., Chen Z., Dong G., Cao Z., *Colloid Polym. Sci.* 293 (2015) 463-471.
- [22] Chen H., Zhang X., Zhang P., Zhang Z., *Appl. Surf. Sci.* 261 (2012) 628-632.
- [23] Meneghetti P., Qutubuddin S., *Langmuir* 20 (2004) 3424-3430.
- [24] Bradley D.C., Hancock D.C., Wardlaw W., *J. Chem. Soc.* (1952) 2773.

- [25] Morales Acosta D., Tesis de Maestría en Electroquímica: Síntesis y caracterización de materiales híbridos versátiles PMMA-SiO₂ para el desarrollo de recubrimientos, 2007, CIDETEC, MEXICO.
- [26] Hernández Vargas M. L., Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química: Nanocompuestos poliacrílicos. Investigación de la síntesis y propiedades físicas, 2011, UAEM, MEXICO
- [27] Hernández-Vargas M.L., Valerio-Cárdenas C., Flores O., Campillo B., Romo-Uribe A., ACS Polym. Chem. (2011).
- [28] Hernández-Vargas M.L., Romo-Uribe A., Synthesis of hybrid nanostructured coatings from metallic oxide nanoparticles via emulsion polymerization, ACS PMSE 108 (2013) 77–78.
- [29] Hernández-Vargas M.L., Romo-Uribe A., Baghdachi J., Influence of nanoparticle morphology on reaction kinetics, particle size and rheology in acrylic latex, in: MRS Symp. Proc. 1767, 2015, <http://dx.doi.org/10.1557/opl.2015.222>
- [30] Castillo-Pérez R., Romo-Uribe A., Baghdachi J., Dynamic mechanical analysis and morphology of nanostructured acrylic coatings, in: MRS Symp. Proc. 1767, 2015, <http://dx.doi.org/10.1557/opl.2015.230>
- [31] Romo-Uribe A., Hernández-Vargas M.L., Baghdachi J., Acrylate hybrid nanocomposite coatings based on SiO₂ nanoparticles by in-situ batch emulsion polymerization. Prog. Org. Coatings (2015).
- [32] Varshney S., Singh K., Ohlan A., Jain V.K., Dutta V.P., Dhawan S.K., J. Alloys Compd. 538: 107-114 (2012).
- [33] Yu D.G., An J.H., Bae J.Y., Lee Y.E., Ahn S.D., Kang S.Y., Suh K.S., J. Appl. Polym. Sci. 92: 2970-2975 (2004).
- [34] Cao Y.M., Sun J., Yu D.H., J. Appl. Polym. Sci. 83: 70-77 (2002).
- [35] Recuperado de: Virtual Text., <http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/main.htm>.
- [36] Ulf W. Gedde, Polymer physics, Kluwer Academic Publishers, 1995, Pág. 1-25.
- [37] W. Billmeyer Fred, Ciencia de los polímeros, Editorial Reverté, 2004, Pág. 259.
- [38] Stevens Malcolm P., "Polymer chemistry: An introduction, Oxford University Press, New York, 1990, Pág. 189-271].
- [39] Marvel Carlos S., Introducción a la Química Orgánica de Las Macromoléculas de Síntesis, Editorial Reverté, 1962, Pág. 34-41.
- [40] Crompton T. R. Introduction to Polymer Analysis. iSmithers. UK, 2009. P. 211.
- [41] Williams D. Callister Jr. Ciencia e Ingeniería de los materiales 2, Ed. Reverté, 2007.
- [42] Stoye D., Freitag W., Paints, Coatings and Solvents, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1998.
- [43] Chorng-Shyan C., Principles and Applications of Emulsion Polymerization, John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [44] Nomura M., Tobita N., Suzuki K., Adv. Polym. Sci. 175 (2005) 1–128.
- [45] Kefeni, K.K., Msagati, T.A.M., Mamba, B.B., Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, 215, (2017) 37-55.
- [46] Vahabi H., Ferry L., Longuet C., Otazaghine B., Negrell-Guirao C., David G., Lopez-Cuesta J.M., Mater. Chem. Phys. 136 (2012) 762–770.
- [47] Jagjiwan Mittal, Kwang Lung Lin, Materials Science and Engineering: B. 253, (2020) 114485.
- [48] Yeming Xian, Zhixin Kang, Progress in Organic Coatings, 140 (105486).
- [49] Kotsilkova R., Silvestre C., Cimmino S., Thermoset nanocomposites for engineering applications. In: Kotsilkova R. (Ed.), Thermoset nanocomposites for engineering applications, Rapra Technology, Shawbury, UK, 2007, pp 1-12.
- [50] Vaia R.A., Wagner H.D., Materials Today, 7 (2004) 32-37.

- [51] Vaia R.A., Giannelis E.P., *MRS Bull.* 26 (2001) 394–401.
- [52] Gross S., Camozzo D., Vito Di Noto, Armelao L., Tondello E., *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 673–696.
- [53] Raymond F.H., Sung L.P. Eds., *Nanotechnology Applications in Coatings*, Eds. ACS Symposium Series 1008, in: *Coatings* (Ed.), American Chemical Society, Washington, DC, 2009.
- [54] Provder T., Baghdachi J., *Smart Coatings*, Eds. ACS Symposium Series 957, American Chemical Society, Washington, DC, 2007, pp. 1.
- [55] Bourgeat-Lami E., Lang J., *J. Colloid Interface Sci.* 197 (1998) 293–308.
- [56] Marquis D.M., Guillaume E., Chivas-Joly C., in: J. Cuppoletti (Ed.), *Properties of nanofillers in polymer, Nanocomposites and polymer with analytical methods*, 11, In tech Publisher, 2011 (Available from: <http://www.intechopen.com>)
- [57] Yilmaz O., Cheaburu C.N., Durraccio D., Gulumser G., Vasile C., *Appl. Clay Sci.* 49 (2010) 288–297.
- [58] Yilmaz O., Cheaburu C.N., Durraccio D., Gulumser G., Vasile C., *Eur. Polym. J.* 48 (2012) 1683–1695.
- [59] Hung-Ling Yu, Chun-Chieh Fu, Yu-Sheng Hsiao, Chu-Chun Chien, Ruey-Shin Juang, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019.
- [60] Youngnam Kang, Jihoon Kim, Yeong Mi Lee, Sooseok Im, Won Jong Kim, Hansoo Park, *Journal of Controlled Release*, 220, Part B (2015) 624-630.
- [61] Frenzel Romina A., Romanelli G., P., Pizzio Luis R., *Molecular Catalysis*, 457 (2018) 8-16.
- [62] Ajahar Khan, Inamuddin, Ravi Kant Jain, Mohammad Luqman, Abdullah M. Asiri, *Sensors and Actuators A: Physical*, 280 (2018) 114-124.
- [63] Samahe Sadjadi, Fatemeh Koohestani, *Journal of Molecular Liquids*, (2019) 112414.
- [64] Ala Eddin Douba, Mehmet Emiroglu, Usama F. Kandil, Mahmoud M. Reda Taha, *Construction and Building Materials*, 196 (2019) 468-477.
- [65] Paweł Groch, Katarzyna Dziubek, Krystyna Czaja, Marek Grzymek, *Polymer Degradation and Stability*, 156 (2018) 218-227.
- [66] Qiaobo Liao, Qi Zhang, Xuelin Wang, Xinle Li, Guoqing Deng, Zhen Meng, Kai Xi, Peng Zhan, *Composites Science and Technology*, 165 (2018) 388-396.
- [67] Gojzewski H., Sadej M., Andrzejewska E., Kokowska M., *Eur. Polym. J.* 88 (2017) 205-220.
- [68] Shekar S., Sander M., Riehl R.C., Smith A.J., Braumann A., Kraft M., *Chem. Eng. Sci.* 70 (2012) 54-66.
- [69] Aubert T., Grassel F., Mornet S., Duguel E., Cador O., Cordier S., Molard Y., Demange V., Mortier M., Haneda H., *J. Colloid. Interface Sci.* 341 (2010) 201-208.
- [70] Rahman I.A., Padavettan V., *J. Nanomater.* 2012 (2012) 1-15.
- [71] Khalina M.M., Sanei H.S., Mobarakeh Mahadavian A.R., *Int. J. Adhesion Adhesives* 58 (2015) 21–27.
- [72] Phishvaei M., Tabrizi F.F., *Iran. Polym. J.* 19 (2010) 707–716.
- [73] Ramos-Fernandez J.M., Guillem C., Lopez-Buendia A., Paulis M., Asua J.M., *Prog. Org. Coat.* 72 (2011) 438–442.
- [74] Zhou Y., Yu J., Wang X., Wang Y., Zhu J., Hu Z., *Fibers and Polymers*, 16 (2015) 1772-1780.
- [75] Pustak A., Denac M., Leskovac M., Svab I., Musil V., Smit I. I., *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) 41486-41498.
- [76] Kango S., Kalia S., Celli A., Njuguna J., Habibi Y., Kumar R., *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1232-1261.

- [77] Owen M.J., Coupling agents: Chemical bonding at interfaces. In: Chaudhury M., Pocius A.V. (Eds.), Adhesion science and engineering, surfaces, chemistry & applications, Vol. 2, Elsevier Science B.V., Amsterdam, 2002, 403-431.
- [78] Lu M., Gao X., Liu P., Tang H., Wang F., Ding Y., Zhang S., Yang M., Composites Communications, 3 (2017) 51-58.
- [79] Qiao B., Liang Y., Wang T.J., Jiang Y., Appl. Surf. Sci. 364 (2016) 103-109.
- [80] Pilic B.M., Radusin T.I., Ristic I.S., Silvestre C., Lazic V.L., Balos S.S., Duraccio D., Hemijska Industrija, 70 (2016) 73-79.
- [81] Dorigato A., Sebastiani M., Pegoretti A., Fambri L., J. Polym. Environ. 20 (2012) 713-725.
- [82] Zheng Y., Zheng Y., Ning R., Materials Letters, 57 (2003) 2940-2944.
- [83] Hu S.F., Plast. Ind. 28 (1) (2000) 14-18.
- [84] Devi R.R., Maji T.K., Wood Sci. Technol. 46 (2012) 1151-1168.
- [85] Ismail H., Shuhelmy S.S., Edyham M.R., Eur. Polym. J. 38 (2002) 39-47.
- [86] Im J.S., Lee J.H., An S.K., Song K.W., Jo N.J., Lee J.O., Yoshinaga K., J. Appl. Polym. Sci. 100 (2006) 2053-2061.
- [87] Fabbri P., Messori M., Surface modification of polymers: Chemical, physical, and biological routes, Jasso-Gastinel C.F. and Kenny J.M. (Eds), Modification of polymer properties, Elsevier Science & Technology, Cambridge, USA (2017), pp. 109-130.
- [88] Yan H.X., Zhang M.M., Feng S.Y., Wang Q.Q., Zhang J.P., J. Reinf. Plast. Compos. 33 (2014) 127-136.
- [89] Sprenger S., Polymer, 54 (2013) 4790-4797.
- [90] Sharma A., Dubey A., J. Porous Mater. 24 (2017) 429-435.
- [91] Vengatesan M.R., Mittal V., Surface modification of nanoparticle and natural fiber fillers. In: V. Mittal (Ed.), 1st Ed., Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2015, pp 1-28.
- [92] Wang X., Liu B., Ren J., Liu C., Wang X., Wu J., Compos. Sci. Technol. 70 (2010) 1161-1167.
- [93] Rittigstein P., Priestley R.D., Broadbelt L.J., Torkelson J.M., Nat. Mater. 6 (2007) 278-282.
- [94] Luna-Xavier J.L., Guyot A., Bourgeat-Lami E., J. Colloid. Interface Sci. 250 (2002) 82-92.
- [95] Luna-Xavier J.L., Guyot A., Bourgeat-Lami E., Polym. Int. 53 (2004) 609-617.
- [96] Chen M., Zhou S., You B., Wu L., Macromolecules 38 (2005) 6411-6417.
- [97] Fuentes-Miranda A., Hernández-Vargas M. L., Castillo-Pérez R., Hernández-Guerrero O., Campillo-Illanes B. F., Aplicaciones de las Ciencias. 2016, 371-376. Universidad Autónoma Metropolitana. ISBN: 978-607-28-0912-3. COMCAPLA 2016.
- [98] Fuentes Miranda A., Tesis de Maestría en Ingeniería Química: Investigación fisicoquímica de poliacrílicos reforzados con nanosilica, 2017, UNAM, MEXICO.
- [99] Sundberg D.C., Arndt J., Tang M.Y., J. Dispers. Sci. Technol. 5 (1984) 433-445.
- [100] Tolué S., Moghbeli M.R., Ghafelebashi S.M., Eur. Polym. J. 45 (2009) 714-720.
- [101] Hernández-Barajas J., Hunkeler D.J., Polymer 38 (1997) 449-458.
- [102] Russell S.A., Robertson D.G., Lee J.H., Ogunnaike B.A., J. Process Control 10 (2000) 317-332.
- [103] Ginsburger E., Pla F., Fonteix C., Hoppe S., Massabeuf S., Hobbes P., Swaels P., Chem. Eng. Sci. 58 (2003) 4493-4514.
- [104] Dong-Guk Yu, Jeong Ho An, Journal of Applied Polymer Science, 92 (2004) 2970-2975.
- [105] Palacios J., Valverde C., New polymeric materials, 5 (1) (1996) 93-101.
- [106] Fox Mary Ann., Whitesell James K., Química Orgánica. Editorial Pearson Education. Segunda Edición (2000).

- [107] Skoog Douglas A., Holler F. James., Nieman Timothy A., Principios de Análisis Instrumental. Editorial Mc. Graw Hill. Quinta Edición. (2001)
- [108] McMurry J., "Química Orgánica", Cengage Learning Editores, 7ª. Edición, 2008, Capítulo 12. Pág. 423-425.
- [109] Bower D. An introduction to polymer physics. Cambridge University Press. USA, 2002.
- [110] Tenorio-Alvarado B., Tesis de Doctorado en Ingeniería Química: Nano-estructura y orden cristalino en nano-híbridos poliméricos con memoria de forma, 2011, UNAM, MEXICO
- [111] Joseph D. Menczel, R. Bruce Prime, Thermal Analysis of Polymers, Fundamentals and Applications, Wiley, New York, 2009. ISBN: 0471769177.
- [112] Herman F. Mark, Jacqueline I. Kroschwitz, in Encyclopedia of Polymer Science and Technology, Wiley, New York, 2005.
- [113] Kevin P. Menard, Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction, CRC Press 2008, ISBN 1420053124, 9781420053128.
- [114] J. Rieger, T. Polymer Testing 20 (2001), 199-204.
- [115] Yarbrough J.C., Rolland J.P., DeSimone J.M., Callow M.E., Finlay J.A. (2006), Contact angle analysis, surface dynamics, and biofouling characteristics of cross-linkable, random perfluoropolyether-based graft terpolymers, *Macromolecules* 39 (7) 2521-2528.
- [116] Weir E., Lawlor A. *Analyst*, The Royal Society of Chemistry. 133 (2008) 835-845.
- [117] Ibarra, F. C., Muñoz O. R. Seminario Ciencia de los materiales II. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile. 2001.
- [118] Métodos de Análisis Mineralógico, Microscopía Electrónica de Barrido. Curso de Mineralogía, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Universidad Politécnica de Madrid. Actualizado en noviembre de 2008. Recuperado de: <http://www.uned.es/cristamine/inicio.htm>
- [119] Enciclopedia Cubana. Microscopía electrónica de barrido. Recuperado de: <http://www.ecured.cu/index.php>.
- [120] Recuperado de: www.criba.edu.ar/cribabb/servicios/secegrin/microscopia.
- [121] Recuperado de: www.medic.ula.ve/histologia/anexos/microscop.
- [122] Recuperado de: www.auxilab.es/documentos/folleto/mmicroscop.pdf.
- [123] Vázquez Nin Gerardo, Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas, Primera Ed. 2000, Editorial Fondo de Cultura Económica, UNAM. Pág. 7-91.
- [124] Recuperado de: www.medic.ula.ve/histologia/anexos/microscopweb/MONOWEB/capitulo6
- [125] Recuperado de: wilmerleonlaser.blogspot.com/2011/04/microscopia-laser-confocal.html
- [126] Recuperado de: www.cenm.org/micro2010/confe/CM05.pdf.
- [127] Gangal Sudha, Principles and Practice of Animal Tissue Culture, 2007, Second Edition, Universities Press, Page 172-186.
- [128] Erbil Y.H., Vinyl acetate emulsion polymerization and copolymerization with acrylic monomers, C.R.C. Press L.L.C., Boca Ratón, (2000) 243-245.
- [129] Koleske J.V. (Ed), Paint and coating testing manual: 15th edition of the Gardner-Sward Handbook, ASTM International, West Conshohocken, P.A., (2012) 755-757.
- [130] Asua J.M., *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 42 (2004) 1025-1041.
- [131] Hernández-Vargas M.L., Tesis de Maestría en Ingeniería Química: Síntesis de recubrimientos poliméricos inteligentes, (2013), UNAM, MEXICO. <http://132.248.9.195/ptd2013/agosto/0699262/Index.html>.
- [132] ImageJ® fue desarrollado por the National Institutes of Health, USA. Recuperado de: <http://rsb.info.nih.gov/ij>.

- [133] Castillo-Pérez R., Romo-Urbe A., Diseño y construcción de un instrumento para medir ángulo de contacto, Memorias del XVIII Congreso Internacional Anual de la SOMIM, (2012).
- [134] Wool R.P., Sun X.S., Bio-based polymers and composites, Elsevier Academic Press, Amsterdam, (2005) pp. 1-620.
- [135] Zubitur M., Asua J.M., Polymer 42 (2001) 5979-5985.
- [136] Yadav A.K., Barandiaran M.J., De la Cal J.C., Chem. Eng. J. 198-199 (2012) 191-200.
- [137] Mostafa N.Y., El-Hemaly S.A.S., Al-Wakeel E.I., El-Korashy S.A., Brown P.W., Cement and Concrete Research 31 (2001) 467-474.
- [138] Chen D., Liu Y., Zhang H., Zhou Y., Huang C., Xiong C., J. Inorg. Organomet. Polym. 23 (2013) 1375–1382.
- [139] Rezakazemi M., Vatani A., Mohammadi T., R.S.C. Adv. 5 (2015) 82460–82470.
- [140] Chen J.C., Luo W.Q., Wang H.D., Xiang J.M., Jin H.F., Chen F., Cai Z.W., Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 2490-2495.
- [141] Bao S., Tang L., Li K., Ning P., Peng J., Guo H., Zhu T., Liu Y., J. Colloid Interface Sci. 462 (2016) 235-242.
- [142] Qu M., Yao Y., He J., Ma X., Feng J., Liu S., Hou L., Liu X., Tribology International 110 (2017) 57-65.
- [143] Haeri S.Z., Ramezanzadeh B., Asghari M., J. Colloid Interface Sci. 493 (2017) 111-122.
- [144] Huang Q., Liu M., Mao L., Xu D., Zeng G., Huang H., Jiang R., Deng F., Zhang X., Wei Y., J. Colloid Interface Sci. 499 (2017) 170-179.
- [145] Yazdimamaghani M., Pourvala T., Motamedi E., Fathi B., Vashae D., Tayebi L., Materials 6 (2013) 3727–3741.
- [146] Wang Y., Dong Xia T., Zheng H., Xia Feng H., Energy and Buildings 43 (2011) 2365–2370.
- [147] Roy N., Bhowmick A.K., Polymer 51 (2010) 5172-5185.
- [148] Han Y., Zhang J., Shi L., Qi S., Cheng J., Jin R., Polym. Degrad. Stabil. 93 (2008) 242-251.
- [149] Lee Edward L., Wachs Israel E., J. Phys. Chem. C 2008, 112, 6487-6498.
- [150] Agnello S., Di Francesca D., Alessi A., Iovino G., Cannas M., Girard S., Boukenter A., Ouerdane Y., Journal of Applied Physics, 114 (2013) 104305.
- [151] Yu Z., Wang X., Su Q., Shan J., Zheng J., Journal of Reinforced Plastics and Composites, 34 (2015) 1433-1443.
- [152] Bhagat S.D., Da Silva Filho E.B., Stiegman A.E., Macromol. Mater. Eng. 300 (2015) 580-585.
- [153] Zimmermann L., Weibel M., Caseri W., Suter U.W., Walther P., Polym. Adv. Technol. 4 (1993) 1-7.
- [154] Lü C., Cui Z., Guan C., Guan J., Yang B., Shen J., Macromol. Mater. Eng. 288 (2003) 717-723.
- [155] Winiarz J.G., Zhang L., Lal M., Friend C.S., Prasad P.N., J. Am. Chem. Soc. 121 (1999) 5287-5295.
- [156] Caseri W.R., Mater. Sci. Technol. 22 (2006) 807-817.
- [157] Sarwar M.I., Zulfiqar S., Ahmad Z., Polym. Int. 57 (2008) 292-296.
- [158] Yu Y.Y., Chen W.C., Materials Chemistry and Physics 82 (2003) 388-395.
- [159] Yu Y.Y., Chen C.Y., Chen W.C., Polymer 44 (2003) 593-601.
- [160] Ghorpade R.V., Rajan C.R., Chavan N.N., Ponrathnam S., eXPRESS Polymer Letters 9 (2015) 469-479.
- [161] Gowariker V. R., Viswanathan N. V., Sreedhar J., Polymer science, New Age International, 1st Edition, 1986, ISBN-13: 978-0470203224; ISBN-10: 0470203226, p. 171
- [162] Lampman S., Caracterización y análisis de fallas de plásticos, ASM International, Materials Park, OH, EE. UU. (2003).

- [163] Fox T. G., Influencia de la composición del diluyente y copolímero en la temperatura de transición vítrea de un sistema de polímeros. *Toro. A.m. Phys. Soc.* 1956, 2, 123-135.
- [164] Pascault J. P., Williams R. J. J., Eds., *Polímeros epoxi: nuevos materiales e innovaciones*, Wiley-VCH: Weinheim, Alemania, 2010, ISBN: 978-3-527-32480-4.
- [165] Stuart B., *Análisis de polímeros*, Universidad de Tecnología. Sydney, Australia, John Wiley & Sons, Ltd., 2002, ISBN-10: 047181363X.
- [166] Brandrup J., Immergut E.H., *Polymer Handbook*, 1st Edn., 1966, Interscience Publishers, New York.
- [167] Brandrup J., Immergut E.H., *Polymer Handbook*, 2nd Edn., 1975, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [168] Brandrup J., Immergut E.H., *Polymer Handbook*, 3rd edn, 1989 John Wiley & Sons, Inc., New York.
- [169] ISO 11357-2. *Plastics-Differential scanning calorimetry (DSC)-Part 2: Determination of glass transition temperature*, International Standards Organization (1999).
- [170] Oh H., Green P.F., *Nat. Mater.* 8 (2009) 139-143.
- [171] Larson R.G., *The structure and rheology of complex fluids*, Vol. 2, Oxford University Press, New York, 1999, pp 663.
- [172] Zhu Y., Ma H.Y., Tong L.F., Fang Z.P., *Chin. J. Polym. Sci.* 26 (2008) 783-792.
- [173] Nikje M.M.A., Tehrani Z.M., *Polym. Eng. Sci.* 50 (2010) 468-473.
- [174] Özlem S., Hacaloglu J., *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 104 (2013) 161-169.
- [175] De la Fuente J.L., Fernández-García M., López-Madruga E., *J. Appl. Polym. Sci.* 80 (2001) 783-789.
- [176] García N., Corrales T., Gúzman J., Tiemblo P., *Polym. Degrad. Stab.* 92 (2007) 635-643.
- [177] Hu Y.H., Chen C.Y., Wang C.C., *Polym. Degrad. Stab.* 84 (2004) 545-553.
- [178] Hirata T., Kashiwagi, Brown J.E., *Macromolecules*, 18 (1985) 1410-1418.
- [179] Ferriol M., Gentilhomme A., Cochez M., Oget N., Mieloszynski J.L, *Polymer Degradation and Stability*, 79 (2) (2003) 271-281.
- [180] Kashiwagi T., Inaba A., Brown J.E., Hatada K., Kitayama T., Masuda E., *Macromolecules*, 19 (8) (1986) 2160-2168.
- [181] Hu Y., Gu G., Zhou S., Wu L., *Polymer* 52 (2011) 122-129.
- [182] Meneghetti P., Qutubuddin S., *Langmuir* 20 (2004) 3424-3430.
- [183] Vetriselvi V., Santhi R. R.J., *Research Journal of Chemical Sciences* 4 (5) (2014) 1-9.
- [184] Dubinsky S., Grader G.S., Shter G.E., Silverstein M.S., *Polym. Degrad. Stab.* 86 (2004) 171-178.
- [185] Cucos A., Budrugaec P., Miu L., Mitrea S., Sbarcea G., *Thermochimica Acta*, 516 (2011) 19-28.
- [186] Fadda H.M., Khanna M., Santos J.C., Osman D., Gaisford S., Basit A.W., *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 76 (2010) 493-497.
- [187] Ornaghi H.L., Bolner A.S., Fiorio R., Zattera A.J., Amico S.C., *J. Appl. Polym. Sci.* 118 (2010): 887-896.
- [188] Gu H., *Mater. Des.* 30 (2009).2774- 2777.
- [189] Faulstich de Paiva J.M., Frollini E., *Macromol. Mater. Eng.* 291 (2006) 405-417.
- [190] Hameed N., Sreekumar P.A., Francis B., Yang W., Thomas S., *Compos. Part A: Appl. Sci. Manufact.* 38 (2007) 2422-2432.
- [191] Kaddami H., Dufresne A., Khelifi B., Bendahou A., Taourirte M., Raihane M., Issartel N., Sautereau H., Gerard J.F., Sami N., *Compos. Part A: Appl. Sci. Manufact.* 37 (2006) 1413-1422.

- [192] Pothan L.A., Thomas S., Groeninckx G., *Compos. Part A: Appl. Sci. Manufac.* 37 (2006) 1260-1269.
- [193] Pothan L.A., Oommen Z., Thomas S., *Composites Science and Technology*, 63 (2003) 283-293.
- [194] Rault J., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 271 (2000) 177-217.
- [195] Cowie J.M.G, *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, International Textbook Co., Ltd., Aylesbury, 1973, UK, pp. 298.
- [196] Zhang J., Yang Y.K., *Chemistry and Adhesion (in China)*, 1 (2001) 1-3.
- [197] Wang X., Wang L., Su Q., Zheng J., *Compos. Sci. Technol.*, 89 (2013) 52-60.
- [198] Díez-Pascual A.M., Gómez-Fatou M.A., Ania F., Flores A., *Prog. Mater Sci.* 67 (2015) 1-94.
- [199] Chakraborty H., Sinha A., Mukherjee N., Protim Chattopadhyaya P., *Journal of Nanotechnology*, 2012 (2012) 1-5.
- [200] Zhou J., Cai Q., Xu F., *Polymers*, 10 (2018) 1020.
- [201] Conradi M., Intihar G., Zorko M., *Materials and technology* 49 (2015) 613-618.
- [202] Israelachvili J.N., *Intermolecular and surface forces*, 3rd Ed., Academic Press, Burlington, M.A., 2011. pp. 429-607.
- [203] Adamson A.W., Gast A.P., *Physical chemistry of surfaces*, 6th Edn., New York, Wiley, 1997. pp. 571-575.
- [204] Jung Y.C., Bhushan B., *Scripta Materialia* 57 (2007) 1057-1060.
- [205] Bhushan B., *Introduction to tribology*, New York, Wiley, 2002. pp. 172-189.
- [206] Bhushan B., *J. Vac. Sci. Technol. B* 21 (2003) 2262-2296.
- [207] Shiu J.Y., Kuo C.W., Chen P., Mou C.Y., *Chem. Mat.* 16 (2004) 561-564.

Publicaciones Científicas y Perspectivas

Una parte de este trabajo de investigación se presentó en diversos congresos internacionales en modalidad Poster así como en seminarios y/o ponencias, los cuales se enuncian a continuación.

Publicaciones.

1. **M.L. Hernández-Vargas**, R. Castillo-Pérez, O. Flores-Cedillo, B.F. Campillo-Illanes, Modification of macromolecular dynamics in polyacrylic hybrid nanocomposite with untreated SiO₂ nanoparticles, *Materials Science & Engineering B*, 265 (2021) 114976.
2. R. Castillo-Pérez, **M.L. Hernández-Vargas**, O. Flores-Cedillo, B.F. Campillo-Illanes, Effect on thermo-mechanical properties by in-situ emulsion polymerization of Polymer/Clay nanocomposites, *Polymer Composites*, (2017). Article DOI: 10.1002/pc.24640.
3. **M. L. Hernández-Vargas**, R. Castillo-Perez, O. Hernández-Guerrero, O. Flores-Cedillo, B. F. Campillo-Illanes, Thermo-mechanical properties of waterborne acrylate hybrid nanocomposites. ISBN: 3319521322, 9783319521329, Springer, 2017 Vol. 1, Pág. 447-456. The Minerals, Metals & Materials Society 2017 M.A. Meyers et al. (eds.), Proceedings of the 3rd Pan American Materials Congress, The Minerals, Metals & Materials Series, DOI 10.1007/978-3-319-52132-9_45
4. R. Castillo-Perez, **M. L. Hernández-Vargas**, O. Hernández-Guerrero, B. F. Campillo-Illanes, O. Flores-Cedillo, Thermo-Mechanical behavior of nanostructure polyacrylic polymer based on Al₂O₃ and bentonite nanoparticles. ISBN: 3319521322, 9783319521329, Springer, 2017 Vol. 1 Pag. 437-446. The Minerals, Metals & Materials Society 2017 M.A. Meyers et al. (eds.), Proceedings of the 3rd Pan American Materials Congress, The Minerals, Metals & Materials Series, DOI 10.1007/978-3-319-52132-9_44

5. O. Hernández-Guerrero, R. Castillo-Pérez, **M. L. Hernández-Vargas**, B. F. Campillo-Illanes, Thermo-mechanical properties of copolymer/clay nanocomposites: A comparative study of production method by in-situ and solution mixture. ISBN: 3319521322, 9783319521329, Springer, 2017 Vol. 1 Pag. 457-466. The Minerals, Metals & Materials Society 2017 M.A. Meyers et al. (eds.), Proceedings of the 3rd Pan American Materials Congress, The Minerals, Metals & Materials Series, DOI 10.1007/978-3-319-52132-9_45
6. Angel Romo-Urbe, Jose Antonio Arcos-Casarrubias, **M Lizbeth Hernandez-Vargas**, Adriana Reyes-Mayer, Manuel Aguilar-Franco, Jamil Bagdhachi, Acrylate hybrid nanocomposite coatings based on SiO₂ nanoparticles by in-situ batch emulsion polymerization, Progress in Organic Coatings 97 (2016) 288–300
7. **M. L. Hernández-Vargas**, R. Castillo-Pérez, O. Hernández-Guerrero, B. F. Campillo-Illanes, O. Flores-Cedillo, Estudio de propiedades visco-elásticas de nanocompuestos poliacrílicos con Incorporación de SiO₂. Aplicaciones de las Ciencias. 2016, 210-215. Universidad Autónoma Metropolitana. ISBN: 978-607-28-0912-3. COMCAPLA 2016.
8. R. Castillo-Pérez, **M. L. Hernández-Vargas**, O. Hernández-Guerrero, B. F. Campillo-Illanes, O. Flores-Cedillo, Análisis dinámico mecánico de nanocompuestos poliacrílicos con incorporación de nanoarcilla Bentonita. Aplicaciones de las Ciencias. 2016, 53-58. Universidad Autónoma Metropolitana. ISBN: 978-607-28-0912-3. COMCAPLA 2016.
9. O. Hernández-Guerrero, R. Castillo-Pérez, **M. L. Hernández-Vargas**, R. Benavente, B. F. Campillo-Illanes, Análisis dinámico-mecánico y nanoindentación en nanocompuestos poliméricos/arcilla Montmorillonita. Aplicaciones de las Ciencias. 2016, 59-63. Universidad Autónoma Metropolitana. ISBN: 978-607-28-0912-3. COMCAPLA 2016.
10. A. Fuentes-Miranda, **M. L. Hernández-Vargas**, R. Castillo-Pérez, O. Hernández-Guerrero, B. F. Campillo-Illanes, Preparación de nanocompuestos poliméricos acrílicos con incorporación de SiO₂ y Al₂O₃ vía polimerización en emulsión por radicales libres. Aplicaciones de las Ciencias. 2016, 371-376. Universidad Autónoma Metropolitana. ISBN: 978-607-28-0912-3. COMCAPLA 2016.
11. **M. L. Hernández-Vargas**, R. Castillo-Pérez, O. Hernández-Guerrero, B. F. Campillo-Illanes, O. Flores-Cedillo, A comparative study of un-modified and modified acrylate-SiO₂

nanocomposites. MRS Advances, Volume 2, Issue 49 (International Materials Research Congress XXV) 2017, pp. 2737-2743. <https://doi.org/10.1557/adv.2017.538>

12. R. Castillo-Perez, **M. L. Hernández-Vargas**, O. Hernández-Guerrero, B. F. Campillo-Illanes, O. Flores-Cedillo, Dynamic mechanical analysis of acrylic copolymer-TiO₂ nanoparticles. MRS Advances, Volume 2, Issue 49 (International Materials Research Congress XXV) 2017, pp. 2751-2756. <https://doi.org/10.1557/adv.2017.540>
13. O. Hernández-Guerrero, R. Castillo-Pérez, **M. L. Hernández-Vargas**, B. F. Campillo-Illanes, Study of thermal and mechanical properties of clay/polymer nanocomposite synthesized via modified solution blending. MRS Advances, Volume 2, Issue 49 (International Materials Research Congress XXV) 2017, pp. 2757-2762. <https://doi.org/10.1557/adv.2017.560>
14. **M. L. Hernandez-Vargas**, B. F. Campillo-Illanes and A. Romo-Urbe, Estudio de la incorporación de nanopartículas inorgánicas en una matriz polimérica. ISSN 2410-3950, Revista de Sistemas Experimentales, ECORFAN (2015), Vol. 2, Núm. 2, Pág. 71-76.
15. **M. L. Hernandez-Vargas**, A. Romo-Urbe and J. Baghdachi, Influence of nanoparticle morphology on reaction kinetics, particle size and rheology in acrylic latex. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 1 © 2015 Materials Research Society. DOI: 10.1557/opl.2015.222

Seminarios/Ponencias.

1. **Mireya Lizbeth Hernández-Vargas** y Rubén Castillo-Pérez, Fábrica de Polímeros, XVII Semana de la Ciencia y Tecnología, Preparatoria Federal por Cooperación Andrés Quintana Roo. Cuernavaca, Morelos, México, 15-17 Noviembre, 2017.
2. **M. L. Hernández-Vargas**, B. F. Campillo-Illanes and A. Romo-Urbe, Estudio de la incorporación de nanopartículas inorgánicas en una matriz polimérica. Pachuca, México, 10-13 Noviembre, 2015.

Trabajos presentados en Congreso en modalidad Poster.

1. Paola Galindo, Daphne García, Fátima Royaceli, **Mireya Lizbeth Hernández-Vargas**, Rubén Castillo-Pérez, Itzel Reyes Chaparro, Bernardo Fabián Campillo-Illanes, Physical-

chemical properties and hydrophobic behavior of acrylic polymer matrix incorporated untreated Zinc Oxide particles, XXVIII International Materials Research Congress, Cancún, México, 18 - 23 Agosto, 2019.

2. Rubén Castillo-Pérez, **Mireya Lizbeth Hernández-Vargas**, Itzel Reyes Chaparro, Bernardo Fabián Campillo-Illanes, Viscoelastic behavior (TTS Master Curve) of copolymer/clay nanocomposites, XXVIII International Materials Research Congress, Cancún, México, 18 - 23 Agosto, 2019.
3. **Mireya Lizbeth Hernández-Vargas**, Rubén Castillo-Pérez, Oscar Hernández-Guerrero, Osvaldo Flores-Cedillo, Bernardo Fabián Campillo-Illanes, The mechanical properties of waterborne acrylate/SiO₂ nanocomposites. XXVI International Materials Research Congress, Cancún, México, 20 - 25 Agosto, 2017.
4. Rubén Castillo-Pérez, **Mireya Lizbeth Hernández-Vargas**, Oscar Hernández-Guerrero, Osvaldo Flores-Cedillo, Bernardo Fabián Campillo-Illanes, Morphology and mechanical properties of polyacrylic-nanoclays nanocomposites. XXVI International Materials Research Congress, Cancún, México, 20 - 25 Agosto, 2017.
5. Oscar Hernández-Guerrero, **Mireya Lizbeth Hernández-Vargas**, Rubén Castillo-Pérez, Osvaldo Flores-Cedillo, Bernardo Fabián Campillo-Illanes, Thermal behavior and chemical composition of a copolymer-clay nanocomposite montmorillonite. XXVI International Materials Research Congress, Cancún, México, 20 - 25 Agosto, 2017.
6. **M. L. Hernández-Vargas**, R. Castillo-Pérez, O. Hernández-Guerrero, O. Flores-Cedillo, B. F. Campillo-Illanes, Thermo-mechanical properties of waterborne acrylate hybrid nanocomposites. TMS 2017 146th Annual Meeting and Exhibition, 3rd Pan American Materials Congress, February 26 – March 2, 2017, San Diego, California
7. R. Castillo-Perez, **M. L. Hernández-Vargas**, O. Hernández-Guerrero, B. F. Campillo-Illanes, O. Flores-Cedillo, Thermo-Mechanical behavior of nanostructure polyacrylic polymer based on Al₂O₃ and bentonite nanoparticles. TMS 2017 146th Annual Meeting and Exhibition, 3rd Pan American Materials Congress, February 26 – March 2, 2017, San Diego, California.
8. O. Hernández-Guerrero, R. Castillo-Pérez, **M. L. Hernández-Vargas**, B. F. Campillo-Illanes, Thermo-mechanical properties of copolymer/clay nanocomposites: A comparative study of

production method by in-situ and solution mixture. TMS 2017 146th Annual Meeting and Exhibition, 3rd Pan American Materials Congress, February 26 – March 2, 2017, San Diego, California.

9. **M. L. Hernández Vargas**, R. Castillo-Perez, O. Hernández-Guerrero, B. F. Campillo Illanes, O. Flores Cedillo, Estudio de propiedades visco-elásticas de nanocompuestos poliacrílicos con incorporación de SiO₂. III Congreso Multidisciplinario de Ciencias Aplicadas en Latinoamérica, Hotel H10 PANORAMA, La Habana, Cuba, Diciembre 6-9, 2016.
10. R. Castillo-Perez, **M. L. Hernández-Vargas**, O. Hernández-Guerrero, B. F. Campillo-Illanes, O. Flores-Cedillo, Análisis dinámico mecánico de nanocompuestos poliacrílicos con incorporación de nanoarcilla Bentonita. III Congreso Multidisciplinario de Ciencias Aplicadas en Latinoamérica, Hotel H10 PANORAMA, La Habana, Cuba, Diciembre 6-9, 2016.
11. O. Hernández-Guerrero, R. Castillo-Pérez, **M. L. Hernández-Vargas**, R. Benavente, B. F. Campillo-Illanes, Análisis dinámico-mecánico y nanoindentación en nanocompuestos poliméricos/arcilla Montmorillonita. III Congreso Multidisciplinario de Ciencias Aplicadas en Latinoamérica, Hotel H10 PANORAMA, La Habana, Cuba, Diciembre 6-9, 2016.
12. A. Fuentes-Miranda, **M. L. Hernández-Vargas**, R. Castillo-Pérez, O. Hernández-Guerrero, B. F. Campillo-Illanes, Preparación de nanocompuestos poliméricos acrílicos con incorporación de SiO₂ y Al₂O₃ vía polimerización en emulsión por radicales libres. III Congreso Multidisciplinario de Ciencias Aplicadas en Latinoamérica, Hotel H10 PANORAMA, La Habana, Cuba, Diciembre 6-9, 2016.
13. **M. L. Hernández Vargas**, B. F. Campillo Illanes, O. Flores Cedillo, Acrylate–SiO₂ nanocomposites: a comparative study of un-modified and surface modified nanoparticles. Nanostructured Materials and Nanotechnology, XXV International Materials Research Congress, Cancun in August 14-19, 2016.
14. **M. L. Hernandez-Vargas**, A. Romo-Uribe and J. Baghdachi, Influence of nanoparticle morphology on reaction kinetics, particle size and rheology in acrylic latex. XXIII International Materials Research Congress, New Trends in Polymer Chemistry and Characterization, Cancun, Mexico. August 17-21, 2014.

15. A. Fuentes-Miranda, A. Reyes-Mayer, **M. L. Hernandez-Vargas** and A. Romo-Urbe, Synthesis of hybrid nanostructured coatings from metallic oxide nanoparticles by semi-continuous process. XXIII International Materials Research Congress, Nanostructured Materials and Nanotechnology, Cancun, Mexico. August 17-21, 2014.

Participación como Promotor de Ciencias

1. **Agosto 2019.** 5ta. Feria de Ciencias Nacional PAUTA-UNAM. Colegio Nacional. Jael Ximena Jayer Borreguero gana el premio en 1er. Lugar en categoría ciencias exactas, nivel bachillerato.
2. **Febrero-Junio 2019.** Mentora de la Estudiante de bachillerato Jael Ximena Jayer Borreguero, en la realización del proyecto de investigación con impacto social “Biolástico de almidón de papa, reforzado con nanoparticulas de óxido de silicio y cascara de arroz”
3. **Marzo 2019.** 2da. Formación para Capacitación como Tallerista de Club de Ciencias del programa ADOPTA UN TALENTO (PAUTA-UNAM).
4. **Octubre 2018.** 1ra. Formación para Capacitación como Tallerista de Club de Ciencias del programa ADOPTA UN TALENTO (PAUTA-UNAM).

El uso de recubrimientos de látex acrílicos en base agua es muy amplio debido a su excelente durabilidad, tenacidad, claridad óptica, estabilidad frente a los rayos UV, retención de color y respeto al medio ambiente, especialmente teniendo en cuenta las actuales restricciones mundiales de revestimientos basados en disolventes que favorecen la baja emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOC) en los recubrimientos. Las áreas más populares de aplicación de los revestimientos acrílicos son arquitectónicas, de protección de metal, madera, máquinas decorativas y de negocios, por mencionar algunos. Dado que el material desarrollado es una base de recubrimientos:

Con base a los resultados obtenidos en este proyecto de investigación, se proponen algunas líneas de investigación para su estudio futuro, las cuales se exponen a continuación.

- Investigar la morfología resultante de los compuestos nanoestructurados mediante Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).
- Estudiar la transparencia óptica de las películas secas de los nanocompuestos por medio de la técnica de UV-Vis.
- Someter a dispersión por sonicación a las nanopartículas de SiO₂, antes de ser adicionadas al proceso de polimerización con el fin de obtener una mayor dispersión de las nanopartículas en la emulsión resultante y evitar/disminuir el porcentaje de coágulos obtenidos a altas concentraciones de SiO₂.
- Aumentar la concentración de tensoactivo en la formulación, para esclarecer el efecto de dispersión de la nanopartícula.
- Realizar la exposición a crecimiento microbiano y hongos a los nanocompuestos poliacrílico/SiO₂ debido a que la nanosilica presenta propiedades antimicrobiales e hidrofóbicas.
- Realizar tratamiento de superficie mediante plasma para estudiar procesos de envejecimiento acelerado y adhesión.
- De alguna manera, llevar a cabo su uso en aplicaciones de revestimiento.
- Comparar las propiedades aquí reportadas con otros materiales convencionales utilizados como recubrimientos.



Modification of macromolecular dynamics in polyacrylic hybrid nanocomposite with un-treated SiO₂ nanoparticles

Mireya Lizbeth Hernández-Vargas^{a,b,*}, Rubén Castillo-Pérez^{a,b}, Osvaldo Flores-Cedillo^{a,b}, Bernardo Fabián Campillo-Illanes^{a,b}

^a Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Circuito Exterior S/N, Cd. Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México 04510, Mexico

^b Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Av. Universidad S/N, Col. Chamilpa, Cuernavaca, Morelos 62210, Mexico

ARTICLE INFO

Keywords:

Un-treated SiO₂ nanoparticles
Polyacrylic
Dynamic mechanical analysis
Rheology
Viscoelastic behavior

ABSTRACT

The viscoelastic properties of polyacrylic/SiO₂ nanocomposites were investigated; nanoparticles content varied up to 3 wt%. The results showed that the concentration of SiO₂ influences both the molecular weight, as well as the thermal and mechanical properties. As-cast films show optical transparency and no evidence of macro-aggregation. The elemental mapping analysis confirmed the presence of Si throughout the films and scanning electron microscopy (SEM) show evidence of dispersed micro-aggregates at high SiO₂ concentrations. Differential scanning calorimetry (DSC) and shear rheometry showed that the glass transition temperature, T_g , significantly decreased relative to neat polyacrylic, i.e., $\Delta T_g < 0$, and this effect was not associated with molecular weight. Hardness and tensile modulus decrease nearly 64% and 70% respectively relative to the neat polyacrylic. Dynamic mechanical analysis (DMA) showed higher shear elastic modulus and shift of maximum of $\tan \delta$ in the polyacrylic. The results suggest a modified polymer molecular dynamics driven by interactions of the un-treated nanoSiO₂ with the matrix.

1. Introduction

Polymer nanocomposites are a new class of materials, that combine the characteristics of the matrix and nanofillers, which offer the promise of multifunctional polymer composites with enhanced mechanical, electrical, optical, thermal or magnetic properties without a loss in transparency. The main advantage of these nanocomposites is characterized by the use of a low concentration of nanofiller (1–5% vol.) and by their particle size, in contrast with conventional composites [1,2]. The size reduction from microscopic to nanoscopic scale, indicates a dramatic increase in the interfacial area as compared with ordinary composites, developing an improvement in polymers properties. Many type of fillers, such as glass particles, tubes (e.g. single- and multi-walled carbon nanotubes) or plates (e.g. exfoliated graphite, layered silicates) and spherical particles (e.g. SiO₂, TiO₂, Al₂O₃), have already been successfully used [3,4]. Spherical nano-silica (SiO₂) is a type of attractive traditional nanofiller with several favorable advantages such as being relatively inexpensive, nontoxic, biocompatible, high thermal resistant [5–7], and especially attractive due to its ability to reinforce the polymer matrix which enhances their thermo-mechanical properties [8–9].

Additionally, to its use in other potential applications like drug delivery, tissue engineering, carrier for antimicrobial applications, biosensing [10–12]. However, considering the low surface energy and the high hydrophobicity of nano-sized SiO₂ surface, these properties can induce easy agglomeration of the nanoparticles and consequently to be hardly dispersible in polymer matrix. Thus, one of the greatest challenges in producing polymer/SiO₂ nanocomposites is to find an effective method for controlling the dispersion of the nanoparticles in polymeric hosts and to facilitate interfacial adhesion between the nanoSiO₂ particles and the hydrophobic polymer matrix [13,14]. The most frequently method used is surface modification [15,16]. A silane coupling agent, as a conventional surface agent, has been considered as a chemical agent to modify chemically or physically the nanoSiO₂ particles surface in order to achieve better filler dispersion and thus promote compatibility with the matrices [17,18]. For instance, Branka M. Pilic et al. [19] reported, that the addition of silica nanoparticles improved the mechanical properties in poly(lactic acid) (PLA), the most significant improvement being observed for the lowest silica content (0.2 wt%). Y. Zheng et al. [20] studied the effect on morphology and mechanical properties, incorporating SiO₂ particles into a CYD-128 polymer matrix, where good dispersion and improved strength were obtained. It was [21] reported

* Corresponding author.

E-mail address: mireya.lhdezvargas@gmail.com (M.L. Hernández-Vargas).

<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2020.114976>

Received 20 March 2019; Received in revised form 7 October 2020; Accepted 21 November 2020

Available online 13 December 2020

0921-5107/© 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.