



**BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO HÍBRIDO  
EPOXI-SILICE CURADO POR LUZ UV SOBRE SUSTRATOS DE PMMA"**

**TESIS DE MAESTRÍA**

**QUE PARA OBTENER GRADO DE  
MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**PRESENTA:**

**I.Q. LORENA IVONNE PÉREZ ANDRADDE**

**ASESOR:**

**DR. JENARO VARELA CASELIS**

**COASESOR:**

**DR. EFRAÍN RUBIO ROSAS**

**BUAP**

H. Puebla Z., Noviembre 2014

## DEDICATORIA

*Dedico este trabajo a Dios por siempre acompañarme, guiarme, ayudarme a no perder la esperanza y a aferrarme a mis sueños.*

*A mis padres, quienes siempre han creído en mí, y me han apoyado para que cumpla mis sueños y crezca como ser humano.*

*A la vida, por enseñarme a luchar por lo que quiero.*

*A mis hermanos que son mi inspiración y fuerza.*

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios por hacer mi sueño realidad, por permitirme culminar este trabajo, por ayudarme a crecer tanto personal como profesionalmente.

A mis padres, quienes siempre se han desgastado por darnos lo mejor.

A mis hermanos por creer en mí.

Al Dr. Jenaro Varela por ser mi guía, por sus conocimientos, su tiempo, paciencia, amabilidad y amistad.

Al Dr. Efraín Rubio, por transmitirme conocimiento, por su asesoramiento y apoyo, por regalarme parte de su tiempo.

A la Dra. Maria Auxilio Osorio por transmitirme su ímpetu para crecer profesionalmente y poder llevar a cabo un trabajo que representara un reto para mi carrera.

Al Dr. Heriberto Hernández por su tiempo así como comentarios que ayudaron a desarrollar de una mejor manera mi trabajo de investigación.

## RESUMEN

En el presente trabajo se sintetizó un recubrimiento híbrido orgánico-inorgánico a base de resina epóxica y sílice mediante la técnica sol-gel depositándolo sobre sustratos de polimetilmetacrilato (PMMA) por el método de inmersión-extracción. Se probaron cuatro diferentes tipos de curado: curado por luz UV, curado por tratamiento térmico (TT), curado por luz UV seguido de tratamiento térmico (UV-TT) y curado por tratamiento térmico seguido de un curado por luz UV (TT-UV) con el objetivo de hacer un estudio comparativo del efecto del tipo de curado en el desempeño del recubrimiento. Se llevó a cabo la caracterización del recubrimiento utilizando técnicas físicas tales como Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y se evaluó la adhesión y dureza del mismo utilizando las normas ASTM D 3359-02 y ASTM D 3363-05 respectivamente. Mediante FTIR se dio seguimiento a la reacción de curado identificando los grupos funcionales tanto del compuesto orgánico como del inorgánico.

La técnica de SEM ayudó a analizar la morfología superficial de los recubrimientos híbridos, observándose superficies uniformes, libres de defectos como grietas o poros. Los resultados de AFM indican que los recubrimientos híbridos tienen un promedio de rugosidad menor que el del sustrato de PMMA sin recubrimiento. El recubrimiento híbrido curado por UV-TT mostró las mejores propiedades mecánicas al mostrar 35% de área removida así como una superficie sin defectos, una dureza al corte igual a 6H y una dureza al rayado de 2H incrementando la resistencia al rayado del PMMA.

## ÍNDICE

DEDICATORIA.....	2
AGRADECIMIENTOS.....	3
RESUMEN .....	4
INTRODUCCIÓN.....	10
CAPÍTULO 1. “ ANTECEDENTES” .....	13
1.1 Materiales híbridos.....	13
1.1.1 <i>Desarrollo de materiales híbridos</i> .....	13
1.1.2 <i>Clasificación de los materiales híbridos</i> .....	15
1.1.3 <i>Síntesis de materiales híbridos</i> .....	17
1.2. Recubrimientos protectores .....	18
1.2.1 <i>Recubrimientos orgánicos</i> .....	19
1.2.2 <i>Recubrimientos inorgánicos</i> .....	20
1.2.3 <i>Recubrimientos híbridos</i> .....	22
1.2.4 <i>Recubrimientos aplicados a plásticos</i> .....	22
1. 3 Proceso Sol-Gel .....	27
1.3.1 <i>Agentes de acoplamiento</i> .....	34
1.3.2 <i>Obtención del híbrido epoxi-silice</i> .....	36
1.3.3 <i>Recubrimientos híbridos epoxi-silice reportados</i> .....	38
1.4 Materiales poliméricos.....	38
1.4.1 <i>Resinas epóxicas</i> .....	39
1.4.2 <i>Endurecedores o Agentes de curado</i> .....	41

1.4.3 <i>Proceso de curado de una resina Epóxica</i> .....	42
CAPÍTULO 2 “METODOLOGÍA” .....	45
2.1 Reactivos .....	46
2.2 Métodos.....	46
2.2.1 <i>Síntesis de solución coloidal</i> .....	46
2.2.2 <i>Síntesis de solución orgánica</i> .....	47
2.2.3 <i>Síntesis de solución híbrida</i> .....	47
2.2.4 <i>Deposición sobre sustratos de PMMA</i> .....	47
2.2.5 <i>Proceso de Curado</i> .....	49
2.2.6 <i>Caracterización microestructural</i> .....	50
CAPÍTULO 3. “RESULTADOS Y DISCUSIÓN” .....	55
3.1 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier .....	55
3.2 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido .....	59
3.3 Caracterización por Microscopía de Fuerza Atómica .....	61
3.4 Prueba de adhesión utilizando la norma ASTM D 3359-02 .....	64
3.5 Prueba de rayado utilizando la norma ASTM D3363-05.....	68
3.6 Discusión de resultados.....	72
CONCLUSIONES.....	80
BIBLIOGRAFIA .....	82
ANEXOS .....	89
ANEXO A “Técnicas de caracterización” .....	89
ANEXO B “Prueba de rayado de un recubrimiento” .....	103
ANEXO C “Prueba de adhesión de un recubrimiento” .....	104

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Combinaciones morfológicas de materiales híbridos. ....	15
Figura 2. Interacciones de los materiales híbridos y su fuerza relativa. ....	16
Figura 3. Etapas de la deposición de la solución híbrida por el método de inmersión. ....	25
Figura 4. Etapas de la deposición de solución híbrida por el método de centrifugado. ....	25
Figura 5. Formación de los soles de sílice. ....	29
Figura 6. Formación de gel. ....	31
Figura 7. Materiales resultantes de diferentes técnicas de procesamiento del sol. ....	33
Figura 8. Fórmula general de un agente de acoplamiento. ....	34
Figura 9. Estructuras de alcóxidos utilizados para la síntesis de recubrimientos híbridos. ....	35
Figura 10. Obtención del SOL de sílice por el método sol-gel utilizando TEOS como precursor. ....	36
Figura 11. Formación de gel. ....	37
Figura 12. Grupo funcional epoxi. ....	40
Figura 13. Obtención de una resina epóxica. ....	40
Figura 14. Diagrama del proceso para la obtención de recubrimiento epoxi-silice. ....	45
Figura 15. Síntesis de la solución híbrida. ....	47
Figura 16. Deposición de muestra sobre el sustrato de acrílico. ....	48
Figura 17. Proceso de curado por luz UV. ....	49
Figura 18. Microscopio Electrónico de Barrido. ....	50
Figura 19. Microscopio de Fuerza Atómica. ....	51
Figura 20. Espectrofotómetro IR. ....	52
Figura 21. Esquema de una muestra sometida a la prueba de adhesión. ....	53
Figura 22. Escala de dureza de lápices calibrados. ....	53
Figura 23. Dispositivo utilizado para llevar a cabo la prueba de rayado. ....	54
Figura 24. Sustratos de PMMA con recubrimiento a) UV-resina b)UV-hibrido, c)UVTT-hibrido, d)TTUV-hibrido, e)TT-hibrido, f)TT-silica mod. ....	55
Figura 25. Espectros de FTIR de recubrimientos de a)resina líquida b)recubrimiento epoxi. ....	56
Figura 26. Espectro de FTIR del recubrimiento silica modificada. ....	57
Figura 27. Espectros de FTIR de recubrimientos híbridos curados por a)TT ,b)UV, c)TT-UV, d)UV-TT. ....	58
Figura 28. Micrografía de SEM del recubrimiento 100% sílica modificada con una amplificación X1000. ....	59
Figura 29. Micrografía de SEM del recubrimiento 100% resina epóxica con una amplificación X1000. ....	59
Figura 30. Micrografía de SEM del recubrimiento híbrido curado por a)UV, b)TT, c) UV-TT, d)TT-UV con una amplificación X1000. ....	60
Figura 31. Imagen por Microscopía de Fuerza Atómica del sustrato de PMMA sin recubrimiento. ....	61

Figura 32. Imagen por Microscopía de Fuerza Atómica del recubrimiento 100% resina epóxica.....	61
Figura 33. Imagen por Microscopía de Fuerza Atómica del recubrimiento 100% sílica.....	62
Figura 34. Imagen por Microscopía de Fuerza Atómica de los recubrimientos híbridos curados por: a)UV, b)TT, c)UV-TT, d)TT-UV.....	63
Figura 35. (a) Recubrimiento 100%resina epóxica sometido a la prueba de adhesión b) Amplificación de la muestra.....	64
Figura 36. (a) Recubrimiento 100%sílica modificada sometido a la prueba de adhesión (b) Amplificación de la muestra.....	65
Figura 37. (a) Recubrimiento híbrido curado por luz UV sometido a la prueba de adhesión (b) Amplificación de la muestra.....	66
Figura 38. (a) Recubrimiento híbrido curado por tratamiento térmico (b) Amplificación de la muestra después de ser sometida a la prueba de adhesión.....	66
Figura 39. (a) Recubrimiento híbrido curado por luz UV y tratamiento térmico sometido a la prueba de adhesión (b) Amplificación de la muestra.....	67
Figura 40. (a) Recubrimiento híbrido curado por tratamiento térmico y luz UV sometido a la prueba de adhesión (b) Amplificación de la muestra.....	67
Figura 41. Recubrimiento 100%resina sometido a la prueba de rayado.....	68
Figura 42. Recubrimiento 100%silica modificada sometido a la prueba de rayado.....	69
Figura 43. Recubrimiento híbrido curado por luz UV sometido a la prueba de rayado.....	69
Figura 44 Recubrimiento híbrido curado por TT sometido a la prueba de rayado.....	70
Figura 45. Recubrimiento híbrido curado por UV-TT sometido a la prueba de rayado.....	70
Figura 46. Recubrimiento híbrido curado por TT-UV sometido a la prueba de rayado.....	71
Figura 47. Espectros de FTIR de recubrimientos de a)TThib b) TT-UV hib c)UV-TThib, d)UVhib, e)100%resina y f)100%sílica.....	73
Figura 48. Imágenes del SEM del recubrimiento híbrido curado por a) sílica,b) resina epóxica, c)UV, d)TT, e) UV-TT, f)TT-UV con una amplificación X1000.....	74
Figura 49. Valores de rugosidad relativa de los recubrimientos sintetizados y del sustrato de PMMA.....	75
Figura 50. Medida del grado de adhesión utilizando la prueba con cinta de acuerdo a la norma ASTM D 3350.....	76
Figura 51. Resultados de la prueba de rayado usando la norma ASTM D3363-05.....	77
Figura 52. Sustratos de PMMA con recubrimiento híbrido aplicado utilizando: a)brocha, b)aerógrafo, c)barra.....	79
Figura 53. Señales producidas por la interacción del haz incidente sobre la muestra.....	91
Figura 54. Punta de silicio empleada para medir en TM-AFM.....	94
Figura 55. Tipos de vibraciones moleculares.....	97
Figura 56. División del espectro infrarrojo.....	99
Figura 57. Representación esquemática de un espectrómetro infrarrojo.....	101

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Lista de reactivos.....	46
Tabla 2. Tipos de muestras.....	48
Tabla 3. Método de curado de muestras.....	50
Tabla 4. Rugosidad superficial de los recubrimientos.....	64
Tabla 5. Resultados prueba de adhesión.....	68
Tabla 6. Resultados de la prueba de rayado.....	71
Tabla 7. Resultados de la caracterización de los recubrimientos.....	78
Tabla 8. Frecuencia de vibración de grupos funcionales orgánicos.....	98
Tabla 9. Clasificación del rango de adhesión de un recubrimiento sometido a la prueba de adhesión (ASTM D 3359-02).....	106

## INTRODUCCIÓN

Desde el fin de la Segunda Guerra Mundial, el campo de los materiales se ha visto revolucionado por la tecnología química que ha producido polímeros sintéticos. Debido al gran aumento de la producción y aplicaciones de estos materiales, en los últimos años han sustituido en algunas aplicaciones a otro tipo de materiales como los metales, concretos y vidrios debido a que tienen propiedades idóneas y se pueden fabricar a bajo coste (Callister, 2007).

El acrílico es uno de los polímeros más utilizados actualmente debido a sus características como una alta transparencia, poca fragilidad, menor peso y mayor resistencia al impacto que el vidrio, alta flexibilidad y es un material que puede ser reciclado en un 100%. Además dentro de sus características técnicas, podemos señalar que soporta largas horas a la exposición de los rayos ultravioleta, sin dañar su estructura y los colores del mismo, su transmisión de luz visible es del 92%, tiene buenas propiedades aislantes y resistencia al paso de corriente (Smith, 2000).

Por otro lado, se utiliza en varios sectores como en la construcción, medios de transporte, protección de equipos eléctricos, envasado de alimentos para su conservación, uso decorativo. Sin embargo, al ser un polímero, los impactos mecánicos disminuyen su transparencia reduciendo su desempeño. Para evitar este efecto, se han desarrollado recubrimientos que tienen como función proteger la superficie del mismo con lo que se prolonga su vida útil y se retrasa su deterioro natural, de forma que el estudio y desarrollo de recubrimientos constituye un área de gran interés tecnológico.

En los últimos años se han estudiado los recubrimientos híbridos los cuales son superiores a los convencionales debido a que combinan componentes orgánicos e inorgánicos a nivel molecular y como consecuencia presentan propiedades de los dos materiales resultando en un recubrimiento que no solo cumple con la necesidad de proteger al sustrato, sino que le ofrece nuevas propiedades como mayor dureza, resistencia a la abrasión, transparencia, reducción de rugosidad, estabilidad térmica (Askeland et al, 2004).

Existen algunas técnicas de aplicación de recubrimientos sobre sustratos plásticos como deposición química de vapor y deposición física de vapor.

Sin embargo estos métodos en su mayoría utilizan precursores que son tóxicos, corrosivos, inflamables y/o explosivos, por otro lado se necesita de reactores y/o sistemas de vacío normalmente muy sofisticados, incrementando los costos del proceso, y requieren de altos consumos de energía así como de altas temperaturas lo que significa altos costos de producción y riesgo de seguridad durante la operación (Choy, 2003).

Otra de las técnicas usadas para la obtención de recubrimientos híbridos es la técnica sol-gel que parte de una mezcla homogénea de partículas coloidales para posteriormente obtener un gel. El proceso sol-gel es un método químico que permite la obtención de recubrimientos híbridos a baja temperatura con un alto grado de pureza química y homogeneidad, con una excelente transparencia óptica así como con espesores muy pequeños, con una estructura cristalina o amorfa y con una combinación a nivel molecular del componente orgánico y del inorgánico. Además de ser una técnica que presenta bajos costos del proceso y mayor seguridad durante su operación (Brinker, 1990).

Con la finalidad de hacer potencialmente comercial el uso de recubrimientos híbridos, se han hecho estudios acerca del proceso de curado mediante luz UV debido a las ventajas que representa frente al proceso de curado térmico tales como: tiempo de curado corto, buena adhesión del recubrimiento sin necesidad de un pretratamiento, posibilidad de aplicación de los recubrimientos a gran escala en campo, curado a temperatura ambiente, consumo mínimo de energía así como bajo costo de equipo (Tehfe et al., 2013). El acrílico es un plástico sensible a altas temperaturas es por ello que el uso de curado por luz UV es el apropiado.

El presente proyecto tiene como objetivo sintetizar y caracterizar un recubrimiento híbrido a partir de sílice y resina epóxica mediante el método sol-gel depositándolo sobre sustratos de polimetilmetacrilato (PMMA) y llevando a cabo un proceso de curado por luz UV para analizar las propiedades físicas y químicas del material

híbrido por medio de técnicas físicas como Microscopía electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), y evaluando sus propiedades mecánicas como resistencia a la abrasión y el grado de adhesión con la finalidad de proporcionar una nueva alternativa en el área de recubrimientos protectores de polímeros.

En el capítulo I se consideran los antecedentes, en el capítulo II se describe la metodología de síntesis del recubrimiento híbrido y la caracterización del mismo por SEM, AFM Y FTIR, así como las pruebas mecánicas. Y por último en el capítulo III se describen los resultados obtenidos y la discusión de los mismos. Finalizando con las conclusiones y bibliografía consultada para la realización de este trabajo.

## CAPÍTULO 1. “ANTECEDENTES”

### 1.1 Materiales híbridos

Muchos materiales naturales están constituidos por compuestos orgánicos e inorgánicos a nivel macromolecular y nanomolecuar. En la mayoría de los casos la parte inorgánica, proporciona las propiedades relacionadas a la resistencia mecánica mientras que la parte orgánica provee los enlaces entre la parte inorgánica y la orgánica. Algunos ejemplos típicos de estos materiales son los huesos y el nácar (Kickelbick, 2007).

Los conceptos de estructura y enlaces en estos materiales, ha sido estudiado por muchos científicos para entender el proceso fundamental de su formación y poder replicarla en materiales artificiales.

#### 1.1.1 *Desarrollo de materiales híbridos*

A pesar del gran progreso en el conocimiento y desarrollo de materiales en los últimos años, el permanente desafío tecnológico requiere materiales cada vez más sofisticados y especializados para enfrentar los retos actuales y proporcionar nuevas alternativas en ciencia e ingeniería de materiales. Es por ello que a finales del siglo XX surgió la posibilidad de combinar compuestos orgánicos e inorgánicos y obtener nuevos materiales con mejores propiedades que sus materias primas. Uno de los primeros acercamientos al procesamiento de estos materiales fue en la industria de los polímeros. Materiales como arcillas minerales, talcos, etc., se adicionaron a estructuras poliméricas. Sin embargo, el concepto de híbrido no era aún implementado para estos nuevos materiales que cumplen diferentes funciones, cuando se procesan en formas particulares y con procesos adecuados (Askeland,2004).

Los nuevos conocimientos en ciencia de materiales y el dominio de una gran cantidad de técnicas fisicoquímicas han abierto las puertas en el ámbito de

ingeniería molecular para poder tener una nueva visión en la ingeniería de los materiales. En los últimos años se han realizado grandes investigaciones en materiales híbridos obteniendo nuevos avances científicos y tecnológicos para aplicaciones en campos de investigación como la óptica, electrónica, catálisis, recubrimientos, nanotecnología, mecánica, biomedicina y medio ambiente (Flinn, 1990).

Debido a los enormes avances que se tienen en el ramo de materiales híbridos hoy en día podemos encontrar en el mercado diversos ejemplos de la utilización de los mismos, dando nuevas alternativas tecnológicas y ambientales, además de poder crear y diseñar sistemas micro y nanoestructurados.

Las pantallas de los televisores recubiertas vendidos anualmente por Toshiba, películas, lentes de contacto, transistores, diodos emisores de luz, materiales de guía de onda óptica, o los nuevos automóviles con un recubrimiento antirrayado producidos por Honda Civic, BMW y Toyota, así como los nuevos productos de Fluka son solo un ejemplo de las grandes aplicaciones comerciales que han tenido en los últimos años los materiales híbridos.

Se puede definir a un híbrido como cualquier material orgánico - inorgánico ó sistema bio - mineral en el que por lo menos uno de los componentes, orgánico ó inorgánico, está presente con un tamaño del orden nanométrico. Los componentes que constituyen los híbridos pueden ser moléculas, oligómeros, polímeros, agregados e incluso partículas. Por consiguiente son considerados como nanocompuestos ó incluso compuestos a nivel molecular (Gómez, 2004).

Actualmente los materiales híbridos son considerablemente atractivos debido a que presentan propiedades particulares como homogeneidad molecular, transparencia, resistencia a la abrasión, dureza, flexibilidad y durabilidad. Las propiedades de los materiales híbridos no son solo la suma de las contribuciones individuales de la fase inorgánica y la orgánica, sino que cae en la interfase entre ambas regiones.

### 1.1.2 Clasificación de los materiales híbridos

Los materiales híbridos pueden ser clasificados de diversas maneras, dependiendo de la composición relativa de los componentes seleccionados, la naturaleza de las interacciones químicas entre ellos o de los enlaces químicos involucrados (Arkles, 2001).

Pueden ser clasificados en 4 categorías de acuerdo a su composición (

):

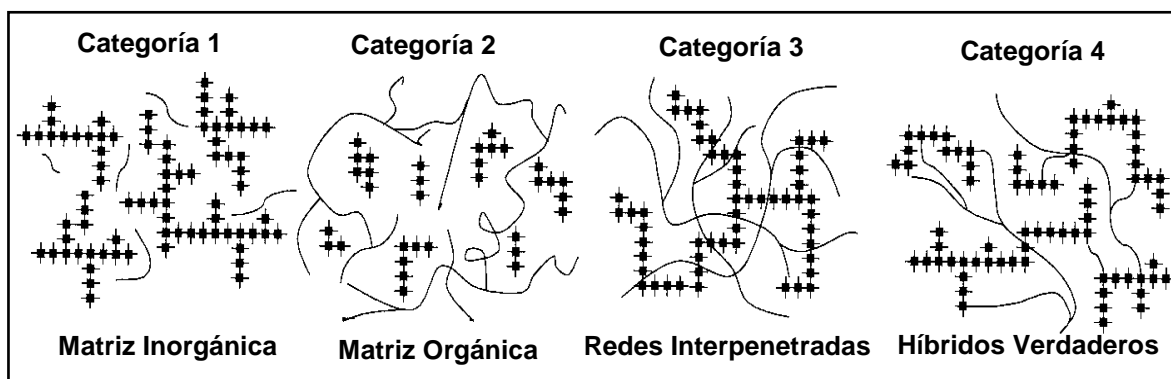


Figura 1. Combinaciones morfológicas de materiales híbridos.

Categoría 1.- Consta de una matriz inorgánica, donde materiales orgánicos son encajados en un compuesto inorgánico. Un ejemplo de esta categoría son las tintas orgánicas embebidas en una matriz de sílice.

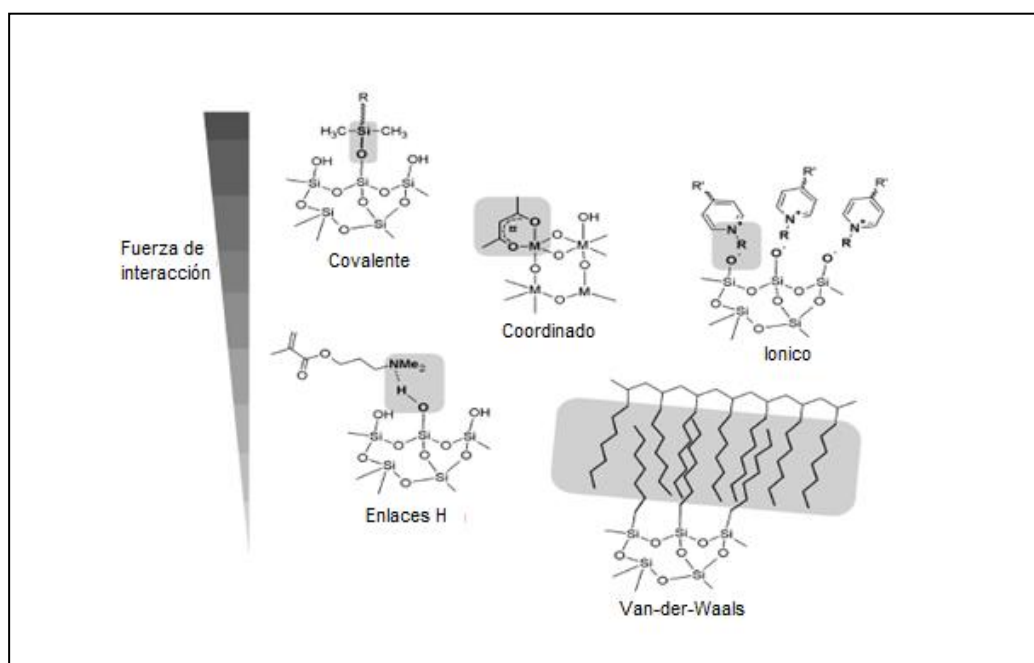
Categoría 2.- Formada por una matriz orgánica, donde materiales inorgánicos son enlazados en un polímero orgánico. Algunos de los más conocidos híbridos orgánico - inorgánico de esta categoría son usados en la industria de pintura por la dispersión de pigmentos inorgánicos en capas orgánicas.

Categoría 3.- se trata de redes interpenetradas, donde redes poliméricas orgánicas e inorgánicas son formadas sin enlaces químicos mutuos, solo existe un entrecruzamiento o interacción por fuerzas débiles de atracción como fuerzas de Van der Waals o puentes de hidrógeno.

Categoría 4.-los llamados híbridos verdaderos, donde sistemas poliméricos orgánicos e inorgánicos son formados por enlaces o fuerzas químicas mutuas. Estos híbridos verdaderos son los denominados recubrimientos híbridos, constan de enlaces químicos covalente o iónico-covalente.

La composición química no es el único criterio pertinente para la clasificación. Existe un criterio que se ha adoptado por gran parte de la comunidad científica, y relaciona al tipo de interacción, o la naturaleza de los enlaces químicos entre las especies orgánicas e inorgánicas. La

muestra los enlaces que se pueden presentar en los materiales híbridos así como la fuerza relativa de éstos.



Fuente: Kickelbick Guido, Hybrid materials:synthesis,characterization and applications,2007

Figura 2. Interacciones de los materiales híbridos y su fuerza relativa.

La naturaleza de los enlaces se utiliza como criterio para dividir estos materiales en dos clases distintas.

Algunos autores han clasificado las categorías 1, 2 y 3 como híbridos clase I, y la categoría 4 como híbridos clase II.

En la clase I, el material orgánico e inorgánico se encuentra embebido y solo enlaces débiles mantienen la cohesión de la estructura total (enlaces Van der Waals, iónicos).

En la clase II, las dos fases se ligan a través de enlaces químicos fuertes (covalente o iónico-covalente). Obviamente los materiales de clase II pueden interactuar con enlaces débiles como los materiales de la clase I (Kickelbick, 2007).

Las interacciones entre el componente orgánico y el inorgánico tienen un impacto sobre las propiedades del material. Cuando se presentan débiles interacciones, puede ocurrir que el material presente cambios con el paso del tiempo, como agregación, separación de fases o lixiviación de alguno de los componentes. Estos fenómenos se pueden evitar si se emplean interacciones fuertes, como enlaces covalentes. Dependiendo de las propiedades deseadas del híbrido, se puede ir aumentando las interacciones. Esto se logra haciendo pequeños cambios en la composición.

### ***1.1.3 Síntesis de materiales híbridos***

El primer método consiste en utilizar una cadena molecular previamente formada para que reaccione con cada uno de los componentes para formar el híbrido en donde el precursor sigue al menos conservando parcialmente su integridad original. El segundo (in situ) consiste en formar una u otra unidad estructural (la orgánica o inorgánica) a partir del precursor para ser transformado en una red estructural.

Ambas metodologías tienen sus ventajas y desventajas, las cuales se describen a continuación (Kickelbick, 2007):

A partir de estructura molecular preformada. El hecho de que el precursor conserve su integridad molecular, significa que las estructuras moleculares que presenta, pueden ser también encontradas en el material final. Por lo tanto, las

propiedades específicas de esta estructura molecular, generalmente las presenta el material formado.

Este proceso tiene una gran ventaja frente a la formación in situ del material híbrido: debido a que al menos una estructura molecular está bien definida y normalmente no cambia estructuralmente durante la formación de la matriz, son posibles mejores predicciones de propiedades estructurales. Además la estructura molecular puede ser diseñada de manera que muestre el mejor desempeño en la formación del material

Formación de los componentes in situ. Está basada en la transformación química del precursor usado al preparar el material. Típicamente este es el caso cuando se quiere formar el polímero orgánico, pero también si el proceso de sol-gel se aplica para producir el compuesto inorgánico. En este caso, moléculas definidas son transformadas a estructuras multidimensionales, las cuales a menudo muestran propiedades totalmente diferentes comparadas con las del precursor usado.

Las moléculas usadas, son generalmente simples y la estructura interna del material final se determina por la composición de los precursores pero también por las condiciones de reacción. De ahí que el control de éstas es un paso crucial en el proceso. Al cambiar un parámetro se pueden producir dos materiales diferentes.

## **1.2. Recubrimientos protectores**

A la fecha se han desarrollado un gran número de recubrimientos protectores cuya composición está orientada a la resolución de un problema específico. Por ejemplo los recubrimientos anticorrosivos requieren de uso de resinas y pigmentos altamente resistentes que permitan una alta eficiencia de protección contra la corrosión, por otro lado los recubrimientos con fines decorativos, utilizan materias primas de menor resistencia pero con los cuales se puede obtener una gran variedad de colores, tonos y efectos especiales. Otras de las funciones de un recubrimiento se encuentra mejorar el aspecto superficial de algún material,

aumentar la resistencia al desgaste, aumentar la conductividad y/o resistencia eléctrica, también permiten reconstruir superficies gastadas, además de aportar otras propiedades de gran importancia para aplicaciones específicas.

Actualmente se están llevando a cabo estudios para desarrollar nuevos recubrimientos protectores que cuenten con mejores propiedades ópticas, eléctricas, mecánicas y electroquímicas para poder ampliar el número de aplicaciones (Wick, Jones y Pappas, 2000).

Generalmente los recubrimientos se clasifican en orgánicos e inorgánicos, pero en los últimos años han surgido nuevos recubrimientos que proporcionan mejores propiedades físicas, químicas y mecánicas denominados recubrimientos híbridos, los cuales están siendo ampliamente utilizados en diferentes sectores, ofreciendo nuevas alternativas en el ramo de recubrimientos protectores (Clement, 2005).

### ***1.2.1 Recubrimientos orgánicos***

Los recubrimientos orgánicos son películas finas que están constituidas por materiales poliméricos que se enlazan o se entrecruzan para proporcionar la adhesión adecuada al sustrato mediante enlaces químicos fuertes (enlaces covalentes que proporcionan un alto nivel de protección), mezclados con una variedad de otros constituyentes incluyendo pigmentos, rellenos, solventes, agua, e innumerables aditivos (Carey, 2007).

Los componentes del recubrimiento son mezclados y aplicados sobre un sustrato. Cada constituyente desempeña una función que está conectada al uso final del recubrimiento o a las propiedades de la película final. Por lo general en este tipo de recubrimientos la cadena orgánica es la fase continua que se enlaza al pigmento o al relleno. Los pigmentos son usados para proporcionar una gran variedad de colores y protección contra la corrosión.

Por otro lado, los rellenos se utilizan para reemplazar algunos constituyentes dentro de la mezcla o también para abaratar o mejorar algunas propiedades del

material, por lo tanto la resistencia del recubrimiento y su eficiencia de protección dependen esencialmente de las características y propiedades de los componentes de la película seca.

Los solventes desempeñan alguna de las siguientes funciones: disolver o hacer miscibles todos los componentes orgánicos, control de la viscosidad, controlar el proceso de formación de la película.

Los aditivos son los componentes más versátiles y probablemente los más interesantes en la formación de un recubrimiento orgánico, ya que algunos controlan el flujo, proporcionan estabilidad en la interface, promueven la adhesión, matan microbios o formas de vida superior (actúan como antibacteriales), previenen la formación de espuma, etc.

Los recubrimientos orgánicos pueden ser clasificados por el estado de la materia (líquido o en polvo), fase continua, cadena polimérica, proceso de curado, método de aplicación (Schackelford, 2009).

El método para aplicar un recubrimiento orgánico a una superficie depende de varios factores como la composición del líquido del recubrimiento, el espesor, la velocidad de producción y consideraciones de costo, tamaño del sustrato a recubrir y algunos requerimientos ambientales. Los métodos disponibles para aplicar recubrimientos orgánicos líquidos incluyen el uso de las brochas y rodillos, la aspersión, inmersión y el recubrimiento con flujo (Hankles, 2001).

### ***1.2.2 Recubrimientos inorgánicos***

De manera general, los recubrimientos inorgánicos se pueden clasificar como recubrimientos metálicos y recubrimientos cerámicos (Bishop, 2010).

Recubrimientos metálicos.- Este tipo de recubrimientos pueden lograrse mediante la electrodeposición de metales como el níquel, zinc, cobre, cadmio, estaño, cromo, etc., se tienen dos tipos de recubrimientos metálicos considerando si el recubrimiento metálico es más o menos noble que el sustrato metálico. Cuando el

recubrimiento metálico es más noble que el sustrato metálico, la corrosión se acelera en ciertas regiones del sustrato, es decir, donde no esté recubierto por ejemplo en los poros o en otras zonas del material; para evitar este fenómeno el recubrimiento debe estar libre de poros ya que tendrá mejor resistencia a la corrosión.

Por otra lado, se puede tener un recubrimiento que sea menos noble que el sustrato metálico y de esta manera proporcionar una protección conocida como protección catódica, la cual ocurre cuando un metal es forzado a ser el cátodo de la celda corrosiva recubriéndolo de un metal que se corroe más fácilmente que él, de forma tal que esa capa que recubre al metal se corroe antes que el metal que está siendo protegido y así se evite la reacción corrosiva.

Recubrimientos cerámicos.- Una de las cualidades más importantes de los materiales cerámicos es su elevada resistencia al desgaste por lo que, pueden ser utilizados directamente como piezas que necesiten ofrecer dicha característica o bien como recubrimiento de cualquier metal o sustrato inorgánico que permite responder a una mejora de su resistencia al desgaste (Gómez y Sánchez, 2003).

Este tipo de recubrimientos resisten temperaturas muy elevadas y se debe a que las uniones atómicas de las cerámicas son mucho más fuertes que la de los metales. Por eso una pieza cerámica es muy eficaz, tanto en dureza como en resistencia a altas temperaturas y choques térmicos. Además, los componentes cerámicos resisten a los agentes corrosivos y no se oxidan.

Los recubrimientos cerámicos están siendo ampliamente estudiados para poder explotar correctamente sus propiedades, de esta manera podemos encontrar recubrimientos cerámicos de alúmina que presentan muy buena resistencia y actúan como barrera al calor, teniendo una estabilidad química muy buena, esto es solo un ejemplo de las grandes aplicaciones que presentan los recubrimientos a base de cerámicos en la protección de ciertos sustratos.

Los métodos más utilizados para la síntesis de recubrimientos cerámicos son las técnicas PVD (Deposición Física en fase Vapor), PECVD (Deposición química en

fase vapor asistida por Plasma) y CVD (Deposición Química en fase Vapor), sin embargo son métodos de altos costos o temperaturas muy elevadas por lo que en los últimos años se ha utilizado la técnica sol-gel para la obtención de recubrimientos cerámicos (Eckert, 2001).

### ***1.2.3 Recubrimientos híbridos***

Gómez y Sánchez, (2004) definen a un recubrimiento híbrido como “un material donde se combina una estructura orgánica y otra inorgánica a escala nanométrica (10-9m), aportando propiedades tanto de la estructura orgánica como de la inorgánica”. En este tipo de materiales los componentes inorgánicos contribuyen a incrementar la resistencia al rayado y al desgaste, la estabilidad térmica, la resistencia química, y mayor durabilidad. El componente orgánico incrementa la densidad, flexibilidad y adhesión al sustrato.

Este tipo de recubrimientos orgánico-inorgánico se conocen también como “ceramers”, el término “ceramer” se asocia a un material con características cerámicas y poliméricas, donde el componente orgánico esta en mayor proporción que el componente inorgánico; en estos materiales se incorporan partículas inorgánicas coloidales con un tamaño que va 1-100 nm. a una matriz orgánica, utilizando compuestos organometálicos adecuados (Gómez y Sánchez, 2004).

Por otra parte se pueden obtener diferentes tipos de recubrimientos híbridos tomando en cuenta que la matriz polimérica o fase continua puede ser orgánica o inorgánica y dependiendo de esta condición se tienen diferentes recubrimientos híbridos (Sakka, 2005).

### ***1.2.4 Recubrimientos aplicados a plásticos***

Las películas de óxido depositadas sobre sustratos de polímero por la técnica de deposición física en fase vapor se utilizan ampliamente en una variedad de

aplicaciones como en recubrimientos dieléctricos antireflexión basados en  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$  o  $\text{SiO}_2/\text{HfO}_2$  para componentes ópticos (Samson,1993), recubrimientos de estaño dopado(Martinu, 1998), recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  con alto índice de refracción y películas de  $\text{ZnO}$  para pantallas planas, celdas solares y otros dispositivos opto y micro (Sarto,1999), óxido de estaño o  $\text{SnO}_2$  para componentes de aeronaves(Iskanderova,1998). Sin embargo estos recubrimientos al utilizar la técnica por deposición física en fase vapor, suelen ser costosos debido a que en su producción se utilizan temperaturas muy elevadas. También se pueden obtener mediante la técnica por implantación de iones la cual puede dañar la superficie de los sustratos poliméricos.

También existen recubrimientos delgados transparentes a base de óxido de silicio ( $\text{SiO}_x$ ), los cuales se utilizan para metalizar plásticos, para proteger productos farmacéuticos o alimenticios del oxígeno (Leterrier, 2003).

Por otro lado, se han estudiado diversos recubrimientos transparentes duros para utilizarlos sobre sustratos poliméricos para aplicaciones en el campo de la óptica y como componentes electrónicos suaves así como para protección de teléfonos celulares, pantallas portátiles, ventanas, paneles y discos. Yu-Chin Kao y Franklin Chau-Nan Hong trabajaron con polimetilsilsequioxano (PMSQ) para mejorar la adhesión y dureza de sustratos de PMMA, policarbonato y de acrilonitril butadieno estireno (ABS) utilizando un pretratamiento con  $\text{O}_2$  plasma o ácido crómico seguido de injertar trimetiletosisilano.

Chang et al sintetizaron un recubrimiento a base de zirconia aplicado a sustratos plásticos con la finalidad de evitar la acumulación de carga electrostática en dichos sustratos.

Y en los últimos años se ha estudiado otras aplicaciones potenciales como recubrimientos para polímeros contra la fotodegradación (Ouyang, 2008) y al amarilleo del polocarbonato (Fabbri et al., 2008), recubrimientos protectores contra el oxígeno (Iseppi et al., 2008) y humedad para microdispositivos o paneles delgados(Gill,2009) así como recubrimientos de membranas de polipropileno,

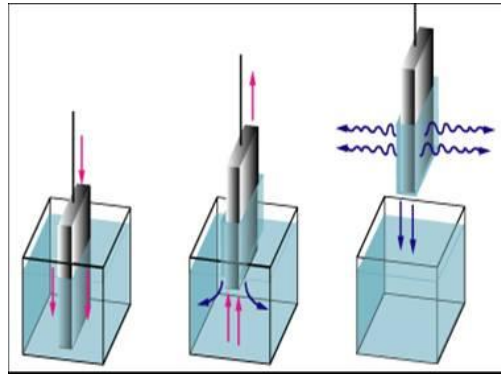
polietileno de baja densidad (LDPE) o poli tereftalato de etileno (PET) (Minelli, 2010) resistentes al agua, recubrimientos para prevenir la disminución de la eficiencia de las celdas solares (Baik, 2009), recubrimientos híbridos que mejoran las propiedades antibacteriales (Marini et al., 2007) del policloruro de vinilo, recubrimientos para incrementar la resistencia al desgaste de polietileno (Chou y Han) y disfenol A policarbonato(Toselli y Li).

Existen recubrimientos híbridos delgados capaces de mejorar la resistencia al rayado de PMMA y PC reportados por varios investigadores como Blanc D, Fabrri P., Wu L.Y.L. y Shen W.

#### 1.2.2.1 Métodos de aplicación

Método de inmersión (dip coating): Este método de aplicación consiste en la inmersión del sustrato en el sol y su posterior extracción en forma vertical a velocidad constante, durante este proceso la solución híbrida se adhiere a la superficie del material, posteriormente este sustrato ya recubierto se somete a un tratamiento térmico de secado para evaporar los solventes, además de la condensación del alcóxido y la polimerización o curado de la fase orgánica. Posteriormente estos recubrimientos son preparados para su caracterización microestructural a través de técnicas físicas (Rahaman, 2007).

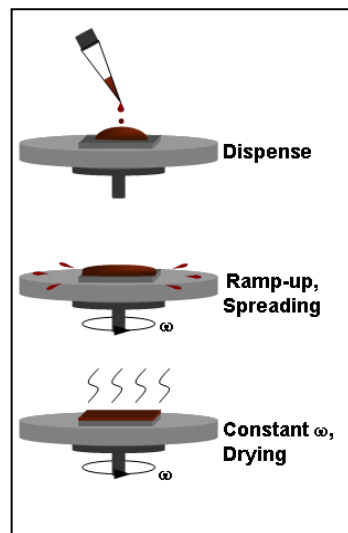
Es importante mencionar que la rápida evaporación del solvente durante la extracción del sustrato da lugar a la formación de un recubrimiento con espesores muy pequeños, sin embargo el espesor del recubrimiento depende directamente de la concentración de la fase dispersa o mejor aún de la viscosidad de la solución y de la velocidad de extracción del sustrato, por consiguiente el control de estos factores permite obtener recubrimientos altamente homogéneos y reproducibles en cuanto espesor, estructura y propiedades (Shackelford, 2009). En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestra un esquema del método de inmersión



Fuente: Macias G., "Síntesis y caracterización de recubrimiento híbrido PMMA-circonia", 2010.

Figura 3. Etapas de la deposición de la solución híbrida por el método de inmersión.

Método de centrifugado (spin coating). Para llevar a cabo la aplicación del recubrimiento por este método se depositan unas gotas de la solución sobre el sustrato a recubrir, posteriormente se somete a centrifugado para repartir homogéneamente el recubrimiento y eliminar el líquido sobrante (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). En este caso los factores determinantes son la concentración del líquido y la velocidad de centrifugado (Dirk, 2003).



Fuente: Christian-Albrechts-Universität zu Kiel-Lab courses

Figura 4. Etapas de la deposición de solución híbrida por el método de centrifugado.

### 1.2.2.2 Métodos de curado

Se refiere al proceso que provoca la solidificación y endurecimiento del recubrimiento híbrido mediante las reacciones químicas de copolimerización y la eliminación paralela de los disolventes y los subproductos de la condensación.

Los tipos de curado más empleados son el fotoquímico o por luz UV y el térmico.

Curado térmico. Es un proceso lento pero tiene la ventaja de que puede activar no sólo las polimerizaciones por adición, sino también las condensaciones. Dado que el curado determina la estructura final del recubrimiento, y por tanto sus propiedades, para obtener recubrimientos de calidad es fundamental elegir y controlar adecuadamente las condiciones del proceso. En el caso del curado térmico, las condiciones más importantes son el tiempo y la temperatura de calentamiento (Fouassier, 1993).

Curado por luz UV. La luz induce a la polimerización de monómeros multifuncionales. Bajo intensa iluminación, la reacción de entrecruzamiento puede realizarse a temperatura ambiente, generando una densa red tridimensional en el polímero, lo que se traduce en un excelente comportamiento a disolventes orgánicos, químicos y temperatura.

El endurecimiento de recubrimientos orgánicos por medio de luz se consigue generalmente por una reacción de polimerización con mecanismo de radicales (por ejemplo resinas acrílicas) o por un mecanismo catiónico (resinas epoxicas). En el caso de que tengamos zonas poco iluminadas, se han desarrollado curados de doble acción, es decir, curados por UV y curado térmico.

Una formulación típica de una resina de curado por UV consiste en un fotoiniciador, un prepolímero funcionalizado que constituirá el esqueleto tridimensional del polímero y un monómero utilizado como reactivo diluyente, al mismo tiempo que ajustador de la viscosidad. Los sistemas de doble curado contienen algunas funcionalidades adicionales, generalmente isocianatos y grupos hidroxilos al objeto de conseguir un efectivo entrecruzamiento en zonas oscuras por medio del calor.

El fotoiniciador juega un papel clave, controlando por una parte el grado de iniciación de la reacción así como la penetración de la luz incidente y por consiguiente, la profundidad de curado. El grado de polimerización dependerá de la reactividad del grupo funcional, de la viscosidad de la resina y naturalmente de la intensidad de la radiación UV.

Las propiedades finales de un recubrimiento curado por UV dependen primeramente de la estructura química del prepolímero, del grado de curado y de la densidad de reticulación. Mientras actúa la luz, cambia la fase de líquido a sólido, la viscosidad incrementa rápidamente y hace que la polimerización se ralentice hasta llegar a pararse cuando ocurre la solidificación o endurecimiento. Un curado más completo pero más lento se conseguirá usando monoacrilatos como diluyente reactivo en vez de di ó triacrilatos, a causa del aumento de la movilidad molecular en el blando polímero producido (Scranton, 1997).

### **1. 3 Proceso Sol-Gel**

La técnica Sol-Gel ha sido usada en los últimos años para preparar un amplio rango de materiales. El método es atractivo porque involucra procesos a baja temperatura. También la alta pureza y homogeneidad son atribuibles a su forma de preparación en sistemas de multicomponentes.

El método sol-gel fue descubierto a finales del siglo XIX, aunque no se estudió de manera intensa hasta los años 30. Posteriormente la técnica perdió interés y no fue hasta principios de los 70 cuando se sintetizaron geles de sales inorgánicas que fueron transformadas en vidrio sin necesidad de altas temperaturas, ni fusión. Con ello se conseguía un óxido inorgánico con las propiedades deseadas de dureza, transparencia óptica, estabilidad química, porosidad y una buena resistencia térmica a baja temperatura comparado con los métodos tradicionales más energéticos. Posteriormente el método sol-gel permitió desarrollar rápidamente la fabricación de películas, fibras y polvos, con un tamaño de partícula nanométrico.

También permitió el desarrollo de muchas aplicaciones específicas entre las cuales se incluyen las ópticas, protección y películas porosas, capas aislantes de ventanas, dieléctricos y películas de interés electrónico, fibras de refuerzo, rellenos y catalizadores (Hench, 1990).

Muchos de los materiales sólidos inorgánicos clásicos son formados utilizando precursores sólidos y temperaturas altas, las cuales son incompatibles con la presencia de grupos orgánicos debido a que éstos se descomponen a temperaturas elevadas. Por lo tanto, estas altas temperaturas de proceso no son adecuadas para la formación in situ de materiales híbridos. El proceso sol-gel cumple con esta demanda al trabajar con temperaturas bajas.

El método sol-gel consiste en obtener una dispersión coloidal de polímeros u oligómeros inorgánicos (Sol) hidrolizando controladamente, en una secuencia de reacciones de hidrólisis y policondensación, compuestos organometálicos adecuados, generalmente alcóxidos. En esta etapa, en que los polímeros precursores de la red inorgánica están en solución, es posible adicionar los compuestos orgánicos. Reacciones de entrecruzamiento posteriores entre los polímeros inorgánicos contenidos en el sol originan una red tridimensional hinchada por solvente denominado Gel, en el cual moléculas pequeñas pueden quedar encapsuladas en los poros de este gel conservando muchas de sus propiedades.

Este método se puede llevar a cabo en medio ácido (pH=1-6); básico (pH=8-12) o neutro (pH=7). Si el proceso sol-gel se lleva a cabo en medio básico las partículas iniciales tienen un diámetro aproximado de 10 Å y conforme avanza la reacción aumentan poco a poco de tamaño hasta llegar a tener partículas relativamente grandes; si la reacción se lleva a cabo en un medio neutro, el tamaño de la partícula en el sol va ser muy variable desde 25 a 200 Å, por lo tanto el gel tendrá poros grandes y pequeños, sin embargo si el medio es ácido, el tamaño de la partícula en el sol y el gel, será muy uniforme, variando tan solo de 10 a 30 Å (Innocenzi, 2007)

Por otra parte es importante mencionar que el catalizador también influye de forma directa en la estructura del material ya que bajo condiciones ácidas generalmente se logra una estructura lineal más abierta, sin embargo bajo condiciones básicas se obtienen óxidos metálicos tridimensionales con estructuras más cerradas.

La formación de materiales híbridos por medio del proceso sol-gel inicia con la obtención del sol seguido por la formación del gel. El sol es obtenido por la vía polimérica lo cual implica la hidrólisis y la condensación de un precursor metalorgánico. Los soles de sílice de tamaño adecuado pueden obtenerse utilizando como precursor un alcóxido de silicio,  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , donde R suele ser habitualmente metilo o etilo. La hidrólisis ocurre cuando el alcóxido y el agua son mezclados, utilizando como disolvente alcohol y un catalizador adecuado, las reacciones que se presentan se muestran en la (Nalwa, 2002).

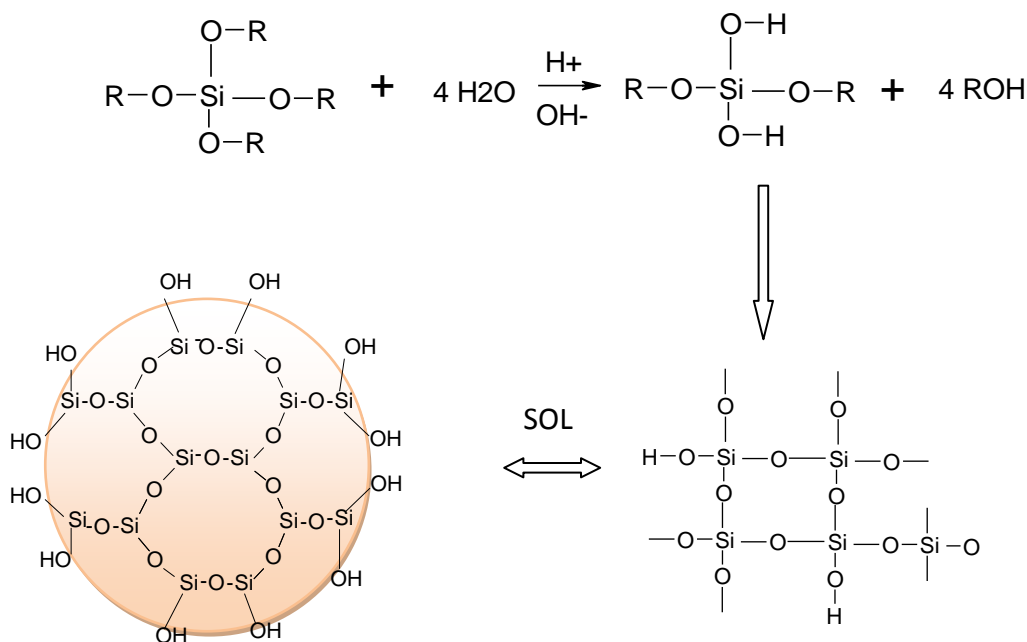
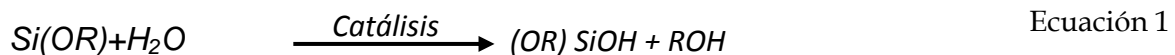


Figura 5. Formación de los soles de sílice.

La primera etapa del proceso es la hidrólisis del alcóxido, en la que se forman grupos silanol (SiOH) y se libera alcohol (ROH). Los grupos Si(OH)<sub>4</sub> comienzan a polimerizar por condensación, formando estructuras tridimensionales unidas por enlaces siloxano (Si-O-Si) y desprendiendo agua. En la primera fase se obtiene un sol, esto es, una suspensión de aspecto similar a una disolución, que contiene partículas de tamaño inferior a 100 nm.

La formación de un sol también se puede describir en forma reducida con la Ecuación 1:

Formación del monómero o hidrólisis parcial



La condensación toma lugar a modo de maximizar el número de enlaces Si-O-Si y minimizar el número de grupos hidroxilo (OH) a través de la condensación interna, llevando a cabo una policondensación para formar una red infinita de enlaces Si-O-Si.

La otra etapa consiste en la reacción de condensación. El agente de acoplamiento sufre una hidrólisis para formar moléculas que poseen grupos silanol, con los que puede polimerizar por condensación con los silanoles de las partículas de sílice.

De esta forma se obtiene una modificación química de las partículas de sílice, que ahora contienen grupos metacrilato superficiales y por tanto pueden copolimerizar con los monómeros acrílicos como se representa en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

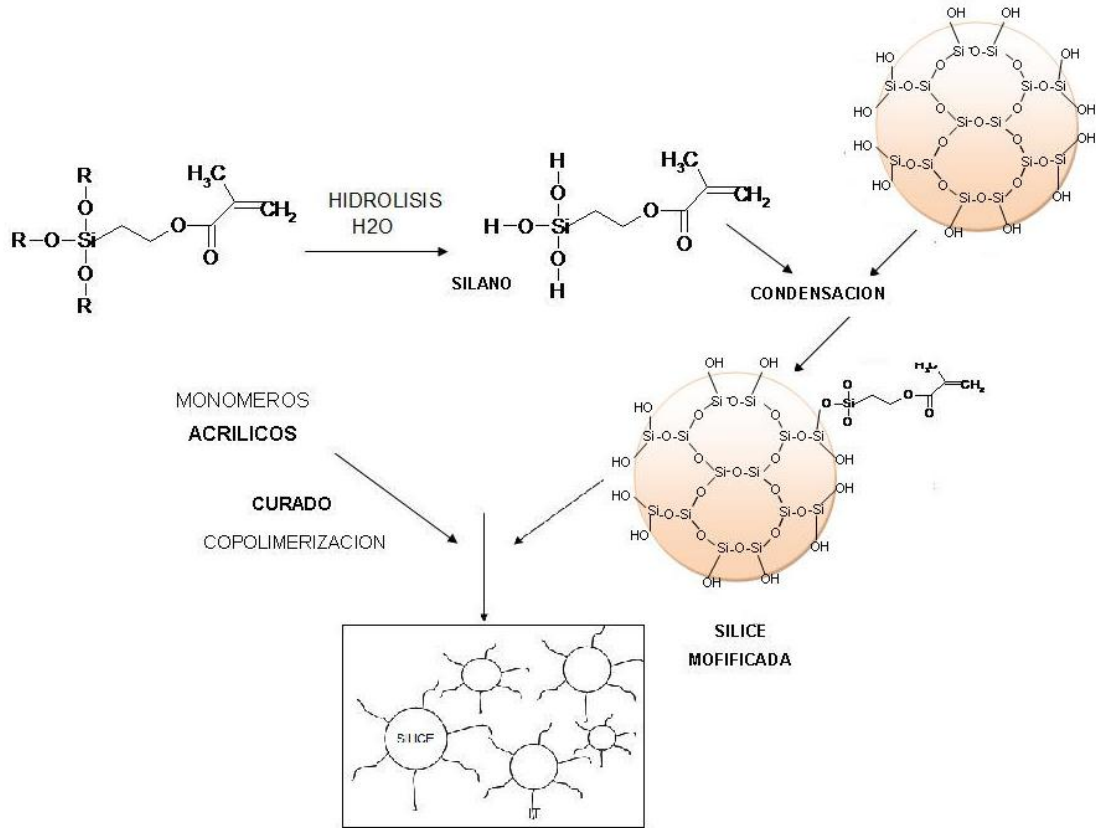


Figura 6. Formación de gel.

Para obtener materiales híbridos con características muy bien definidas se debe tener un control de diversos factores que pueden influir directamente en el proceso de síntesis y mayor aún en las propiedades finales del material, de esta manera los factores más importantes en el proceso de síntesis son: La concentración agua/alcóxido, el tipo de catalizador que puede ser ácido o básico, el cual tiene una influencia directa en la velocidad de hidrólisis-condensación del alcóxido y en la estructura del material, la viscosidad de la solución ya que puede influir en el espesor del recubrimiento, un buen control de la viscosidad permite una mejor deposición, la naturaleza química del alcóxido y por último el tiempo de curado que interviene de manera importante en las propiedades mecánicas del recubrimiento (Wright,2000).

En este proceso, como ya se mencionó el catalizador juega un papel importante debido a la carga iónica de las partículas de sílice, con una influencia directa en la velocidad de policondensación. Así, a pH bajo, las partículas de sílice soportan cargas iónicas muy pequeñas por lo que pueden chocar y agregarse formando cadenas, dando lugar al gel polimérico. En caso contrario, a pH alto, donde la solubilidad es mayor, las partículas crecen en tamaño relativo y disminuyen en número, ya que las más pequeñas se disuelven, y la sílice se ubica sobre las partículas más grandes, formando un gel coloidal.

Las diferentes técnicas de procesamiento del sol permiten obtener materiales de distintas estructuras, tal y como se observa en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** Se pueden obtener películas finas, densas o secas dependiendo del tratamiento térmico sobre un sustrato por el método de inmersión y centrifugado. Mediante un vaciado en el molde del sol se forma un gel húmedo que tras el secado y un tratamiento térmico se convierte en una cerámica densa o en partículas de vidrio. Si el gel se seca en condiciones supercríticas se consigue un material superporoso y de muy baja densidad denominado Aerogel. Si la viscosidad del sol se ajusta a un rango adecuado se obtienen fibras cerámicas a partir del sol, también se puede formar polvo cerámico uniforme y ultrafino por precipitación o técnicas de emulsión (Klein, 1993).

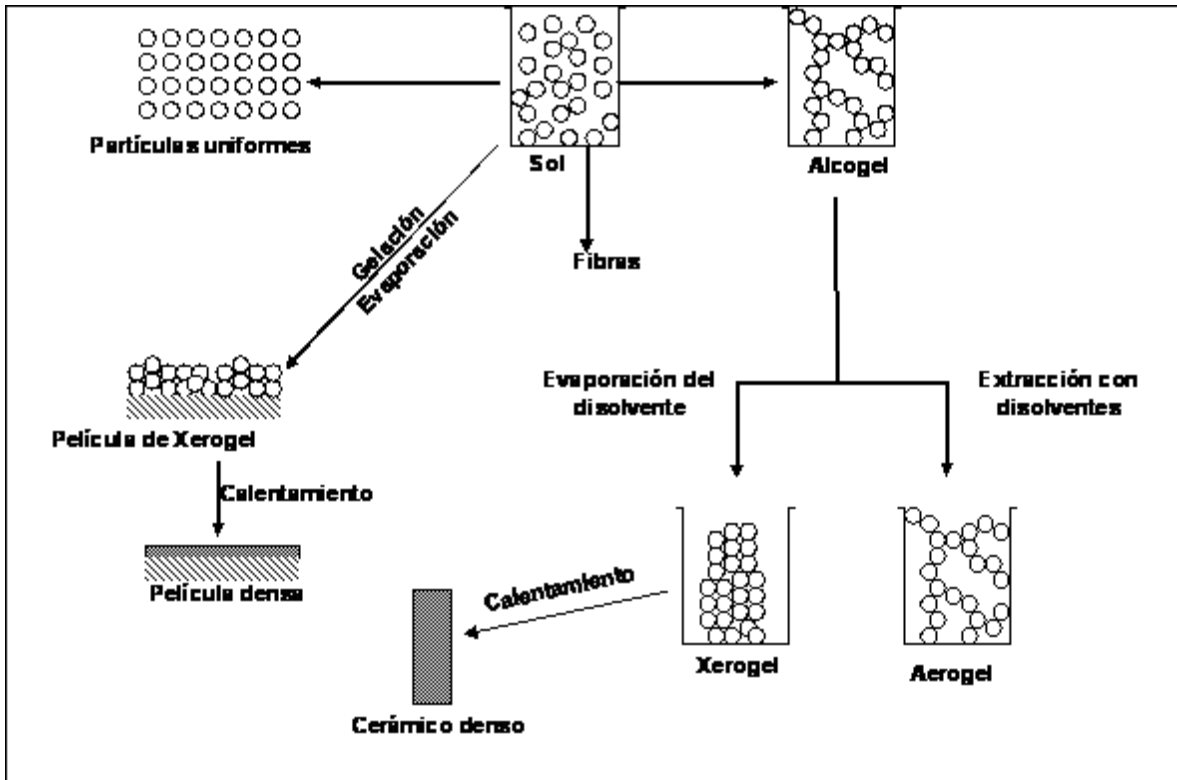


Figura 7. Materiales resultantes de diferentes técnicas de procesamiento del sol.

El método sol-gel ofrece una gran cantidad de ventajas, las cuales han permitido la síntesis de nuevos materiales híbridos, las ventajas más importantes de este proceso son las siguientes:

Involucra procesos a baja temperatura con un alto grado de pureza química y homogeneidad.

La velocidad de reacción y las propiedades del sólido final, así como la estructura, pueden ser controladas desde la primera etapa mediante la adición de catalizadores ácidos y básicos.

Los precursores, generalmente alcóxidos son fáciles de purificar.

Se utilizan sustancias en estado líquido obteniendo una mezcla a nivel atómico provocando una buena distribución entre ellas y una combinación única de propiedades.

Se obtienen materiales altamente puros y un control de la viscosidad.

Facilita la síntesis de polvos cerámicos activos y vidrios de composición novedosa.

Existe la formación de pre-redes inorgánicas en la solución que permite una mezcla posterior con estructuras orgánicas.

Permite la obtención de recubrimientos con espesores muy pequeños, alta transparencia óptica y con estructura cristalina o amorfa.

### 1.3.1 Agentes de acoplamiento

Los agentes de acoplamiento son compuestos disfuncionales que hacen compatibles a los materiales orgánicos e inorgánicos mediante enlaces químicos, proporcionando un mayor entrecruzamiento entre ambos compuestos (Seymour,2002). La fórmula general para un agente de acoplamiento muestra dos clases de funcionalidad.

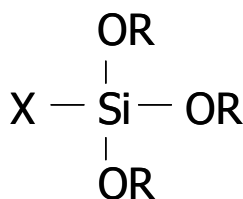


Figura 8. Fórmula general de un agente de acoplamiento.

En la

, X representa un grupo organofuncional (alcoxi, halógeno o amina). El grupo R es un radical orgánico que tras sufrir una hidrólisis da lugar a un grupo reactivo silanol, el cual puede condensar con otros grupos silanol (para el caso donde se utilice silicio como óxido), para formar enlaces siloxanos (Si-O-Si). Las uniones químicas más estables son formadas con óxidos tales como los de aluminio, zirconio, estaño, titanio, y níquel. Las uniones menos estables son formadas con óxidos de boro, hierro, y carbono. Los óxidos álcali metálicos y carbonatos no forman enlaces estables con Si-O- (Steven, 2003).

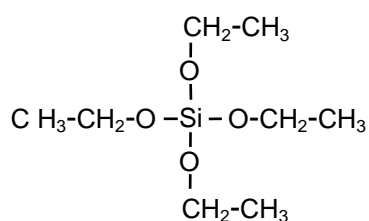
En el caso de los materiales híbridos los agentes de acoplamiento más empleados son organosilanos de fórmula general X-Si (OR)<sub>3</sub>, donde R puede ser etilo o metilo,

y X es un grupo organofuncional capaz de proporcionar la compatibilidad deseada con la matriz orgánica (Schwab,1999).

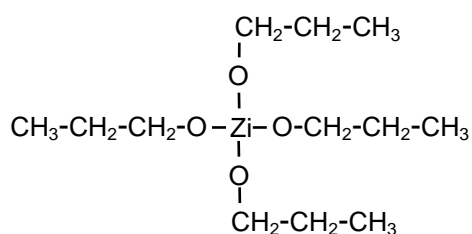
### 1.3.1 Alcóxidos como precursores

En los últimos años los materiales híbridos se han obtenido mediante la preparación de las nanopartículas del refuerzo inorgánico utilizando alcóxidos.

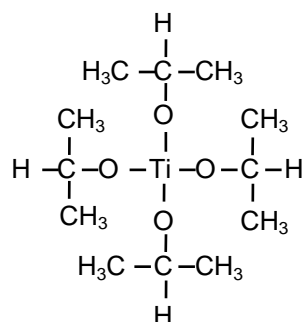
Los alcóxidos son compuestos que poseen un hidrocarburo unido a un oxígeno, el cual a su vez está enlazado con un elemento metálico. Dependiendo del tipo de enlace y del radical orgánico, las propiedades físicas y químicas de estos compuestos varían, ya que están directamente relacionadas con el carácter iónico del enlace M-O, los alcóxidos más utilizados para la obtención de recubrimientos híbridos son los de Si, Zr, Al y Ti, los cuales se representan en la



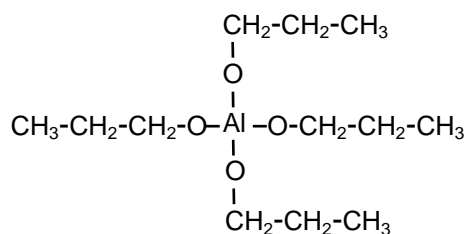
Tetraetóxido de silicio



Tetra-n-propóxido de Zirconio



Tetra-i-propóxido de titanio



Tetra-n-propóxido de Aluminio

Figura 9. Estructuras de alcóxidos utilizados para la síntesis de recubrimientos híbridos.

En general, al llevar a cabo la síntesis del material híbrido, el alcóxido necesita ser modificado químicamente para poder crear los enlaces entre la matriz orgánica y el refuerzo inorgánico con ayuda de un agente de acoplamiento y poder obtener recubrimientos más homogéneos con una combinación a nivel molecular (Steven, 2003).

### 1.3.2 Obtención del híbrido epoxi-sílice

La obtención del recubrimiento híbrido epoxi-sílice se lleva a cabo en un proceso de dos etapas simultáneas. Primero la sílice se obtiene mediante el proceso Sol-Gel, que se representa en la

. En este proceso se utiliza como precursor tetraetóxido de silicio  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ , conocido comúnmente como (TEOS). Como se explicó anteriormente, se lleva a cabo una hidrólisis seguida de una condensación.

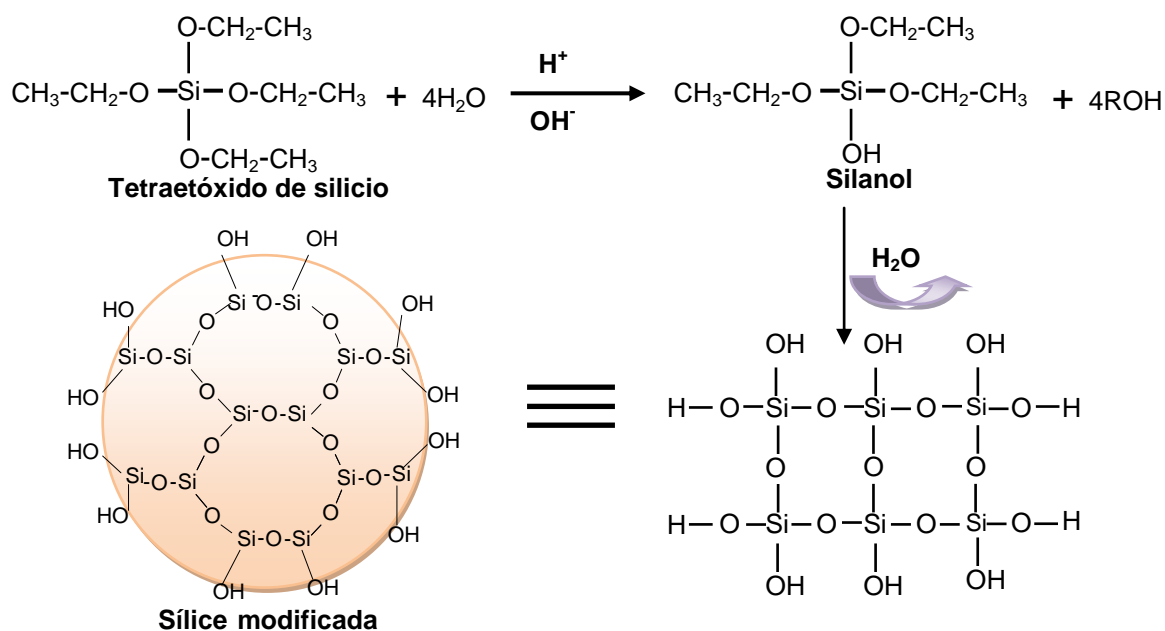


Figura 10. Obtención del SOL de sílice por el método sol-gel utilizando TEOS como precursor.

Posteriormente se lleva a cabo la segunda etapa de síntesis del recubrimiento híbrido donde las partículas de sílice obtenidas anteriormente se unen a la parte orgánica a través de un agente de acoplamiento que hace compatible al componente orgánico con el refuerzo inorgánico, propiciando un entrecruzamiento entre ellos, de tal manera que se puedan enlazar. En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se observa como el agente de acoplamiento 2-3,4 epoxiciclohexil etil trimetoxisilano sufre una hidrólisis y posee grupos compatibles con los silanoles de las partículas de sílice con los cuales puede polimerizar por condensación para obtener sílice modificada con grupos orgánicos, posteriormente copolimerizar a través de estos con los grupos epoxi de la resina y finalmente obtener una solución híbrida que puede ser aplicada sobre un sustrato. Después de un curado por luz UV se obtiene finalmente un recubrimiento híbrido con muy buena homogeneidad y propiedades muy particulares.

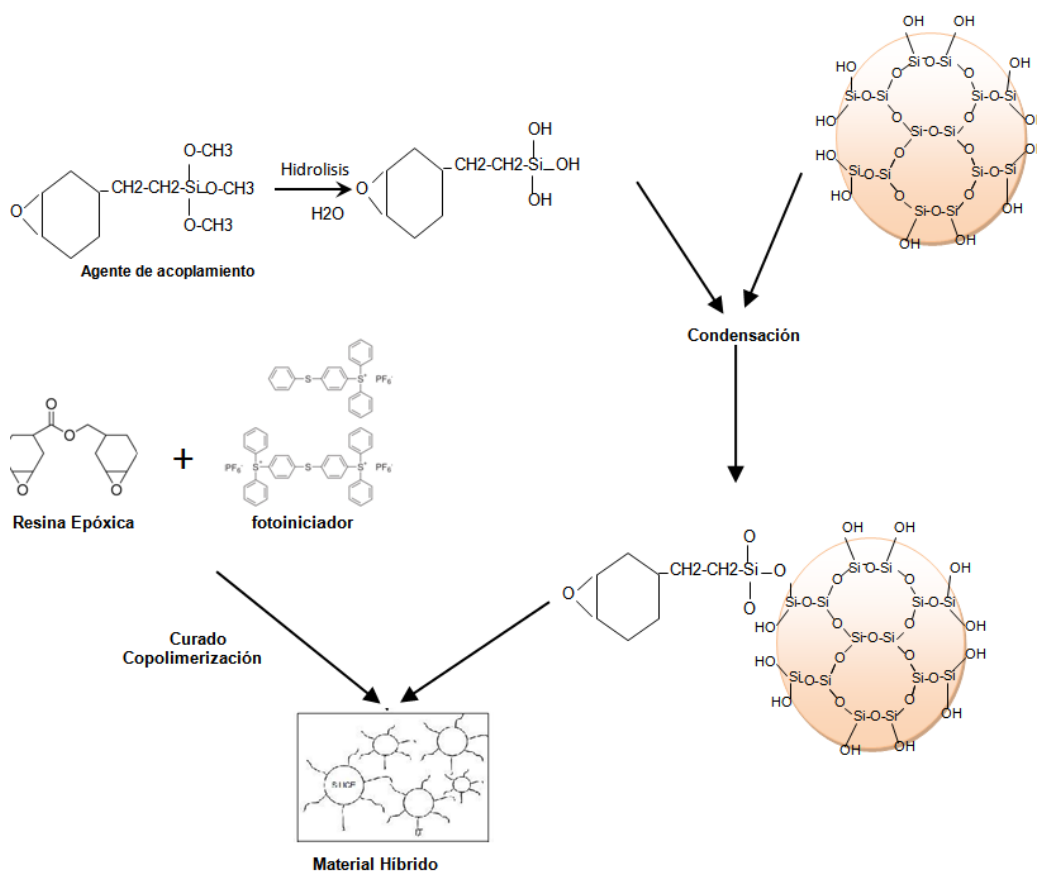


Figura 11. Formación de gel.

### ***1.3.3 Recubrimientos híbridos epoxi-sílice reportados***

Se han sintetizado algunos sistemas híbridos Epoxi-sílice, los cuales han sido utilizados en aplicaciones específicas. Farhadyar et al (2005), sintetizaron un recubrimiento híbrido a partir de Tetraetilortosilicato (TEOS) y una resina epóxica comercial, obteniendo un entrecruzamiento entre ambos componentes y comprobando que el material híbrido resina epóxica-Sílice posee una excelente estabilidad térmica, así como una muy buena transparencia con un diámetro de partículas aproximado de 167 nm. Davis et al (2003) preparó un recubrimiento híbrido epoxi-sílice a partir del 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano y dietilenetriamina como agente de curado mediante un proceso sol-gel, después de la caracterización estructural del material determinaron que existe un entrecruzamiento entre el componente orgánico y el componente inorgánico y una buena homogeneidad en el recubrimiento obtenido, demostraron que este recubrimiento proporciona una buena protección a la corrosión del acero. Ono et al. Preparó un material híbrido a partir de Sílice-PMMA y Sílice-PVB como recubrimiento para aluminio y acero, en los cuales se depositaron películas con espesores muy delgados, pero con una alta protección anticorrosiva.

M.Sangermano et al. (2005) llevaron a cabo una fotopolimerización de un recubrimiento epoxi que contiene nanopartículas de sílica donde demostraron que entre mayor sea la cantidad de nanopartículas de sílica en el recubrimiento, mayor dureza presenta, mayor estabilidad térmica, incremento en la transparencia óptica.

## **1.4 Materiales poliméricos**

Las propiedades de un polímero se encuentran determinadas por la naturaleza de los monómeros que lo constituyen y de su modelo de distribución molecular. Los polímeros sintéticos se dividen en tres grandes grupos: termoplásticos, termoestables y elastómeros, teniendo como diferencia la reticulación o no de su estructura molecular.

Los termoplásticos tienen la capacidad de ablandarse o plastificarse, al ser calentados y sometidos a presión, fluyen como un líquido viscoso y sus moléculas se hacen más grandes. Su estructura suele ser lineal con o sin ramificaciones y sus moléculas se encuentran entrelazadas por enlaces covalentes, la mayoría de este tipo de polímeros son moldeables (Giménez, 2008).

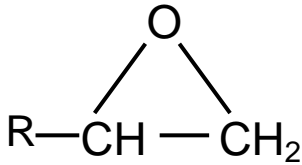
Dentro de los termoplásticos se encuentra el polimetilmetacrilato el cual actualmente es utilizado en varios campos tales como la construcción, transporte, uso decorativo, etc.

Los elastómeros son polímeros sintéticos que pueden someterse a deformaciones elásticas y después recuperar, total o parcialmente su estructura original, tienen una estructura reticulada aunque menor que los termoestables.

Dentro del grupo de los termoestables se encuentran las resinas epóxicas, estos son polímeros que debido al contacto con ciertos agentes químicos sufren una serie de reacciones que proporcionan una alta reticulación, resultando un producto infusible o insoluble, son materiales duros y rígidos incluso a elevadas temperaturas. Las propiedades del material están dadas por las unidades moleculares que componen la red, longitud y densidad de los entrecruzamientos, control de tiempo y temperatura de curado. En comparación con los termoplásticos tiene una mayor estabilidad (Farhadyar, 2005).

### ***1.4.1 Resinas epóxicas***

Las resinas epóxicas son productos obtenidos de la química del petróleo que se presentan en forma de sólidos o de líquidos más o menos viscosos y han sido tradicionalmente utilizadas como matrices para materiales compuestos orientados a diferentes sectores, entre los que se incluyen: el transporte y la industria química. El gran interés de las resinas epóxicas se debe a la variedad extremadamente amplia de reacciones químicas en las que pueden tomar parte, y a la gran cantidad de materiales que pueden ser utilizados como agentes de curado. Sin embargo, su comportamiento mecánico, químico y térmico se encuentra condicionado por el desarrollo de este proceso (Tantawya, 2002).

El término epoxi se aplica al grupo químico, representado en la , también conocido como anillo oxirano, presente en el prepolímero líquido o sólido. Las resinas epoxi poseen dos o más de estos grupos funcionales por molécula cuya apertura inicia la reacción de polimerización. Sin embargo si el término se aplica a la resina curada, puede que no contenga estos grupos oxirano.

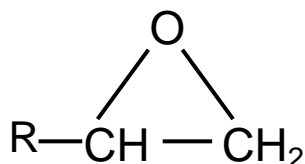


Figura 12. Grupo funcional epoxi.

Alrededor del 80% de las resinas que se utilizan en el mercado son derivadas del bisfenol A y la epíclorhidrina, reacción mostrada en la

. La unión de estos dos compuestos da origen a resinas primarias lineales con grupos hidroxilo y epoxi que permiten una reticulación posterior mediante agentes químicos adecuados (Zhong, 1998)

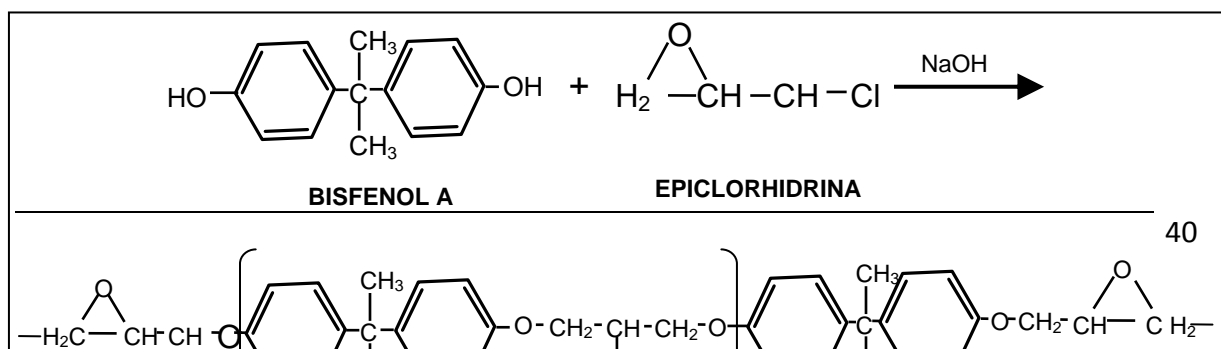


Figura 13. Obtención de una resina epóxica.

El tamaño del prepolímero depende de la relación epiclorhidrina-bisfenol A en la mezcla de reacción, en este caso  $n$  es el grado de polimerización y que puede variar desde  $n-1$  hasta  $n-12$ . Según la proporción de reaccionantes, se forman mezclas variables de resina de alto y bajo peso molecular lo que proporciona a las resinas distintas características.

En general las propiedades que determinan sus aplicaciones son las siguientes:

Buenas propiedades mecánicas, alta resistencia al desgaste y alta resistencia al agrietamiento.

Buenas resistencias a los agentes químicos superando a sus antecesores los poliésteres.

Buena resistencia dieléctrica y alta resistividad

Altos coeficientes de expansión y conductividades térmicas

Buena adhesión gracias a la presencia de numerosos grupos polares en sus cadenas moleculares.

Son muy resistentes a la abrasión e impermeables a los gases y vapores por lo que son aptos como protección y recubrimientos de superficies, su flexibilidad y resistencia al impacto son menores comparados con la de los polímeros termoplásticos, aunque la posibilidad de ser combinados con diferentes tipos de refuerzos (cargas, materiales orgánicos e inorgánicos), para aumentar sus propiedades mecánicas y eléctricas han potenciado su uso en la industria electrónica y en el sector de la construcción.

### ***1.4.2 Endurecedores o Agentes de curado***

Las resinas por sí mismas, no presentan ninguna propiedad útil hasta que son endurecidas mediante reacciones químicas de doble enlace; esto se logra utilizando un endurecedor o agente de curado.

Los endurecedores son el complemento necesario para formar una resina termoestable a partir de una resina primaria. En general, los agentes reticulantes suelen ser polifuncionales como por ejemplo: resinas amínicas, poliamidas, anhídridos orgánicos o ácidos grasos. Las reacciones de curado utilizando endurecedores ácidos son menos exotérmicas que las reacciones que emplean aminas, y algunos productos finales tienen temperaturas de distorsión al calor más elevadas. También mejoran sus propiedades físicas y químicas, aunque presentan menos resistencia a las bases. En la práctica, el uso de anhídridos está más extendido que el de los ácidos debido a que presentan mayor solubilidad en las aminas. Se suelen utilizar con mayor frecuencia las aminas porque curan más rápidamente y proporcionan mayor resistencia química, y pueden reaccionar a temperatura ambiente (Zhong, 1998).

### ***1.4.3 Proceso de curado de una resina Epóxica***

El proceso de curado de las resinas epóxicas puede producirse a temperatura ambiente o aplicando calor. Dicho proceso supone la formación de una estructura tridimensional rígida, a partir de la transformación de un líquido de bajo peso molecular en un polímero sólido amorfo de alto peso molecular al reaccionar la resina con el endurecedor. Lo que realmente hacen los endurecedores es facilitar y provocar el entrecruzamiento de la resina. El agente de curado rompe el anillo oxirano introduciéndose en la cadena y se va haciendo cada vez más larga, posteriormente aumenta de peso molecular y se desarrollan estructuras ramificadas de peso molecular infinito (Tantawya, 2002).

Cuando aumenta el grado de entrecruzamiento, los cambios en las propiedades de la resina epóxica son cada vez mayores. En un primer momento la mezcla de la resina y el endurecedor es fluida, pero poco a poco, se va haciendo cada vez más viscosa hasta llegar a formar un sólido elástico. A este punto crítico se denomina gelificación y se produce una vez alcanzado una temperatura característica denominada temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), este punto supone la transformación repentina e irreversible de un líquido viscoso a un gel elástico, por lo que el polímero pierde su fluidez (Montserrat, 2006).

El mecanismo de curado de una resina epóxica implica la interacción del anillo oxirano, fundamentalmente con hidrógenos activos, dando como resultado la apertura del ciclo. El mecanismo de esta reacción es de tipo iónico. Las principales reacciones de curado de una resina epóxica son las siguientes:

- a) Polimerización por los grupos epoxi: Esta reacción se facilita por la acción catalítica de las aminas terciarias, es decir, compuestos que no poseen hidrógeno reactivo.
- b) Reacción de adición con aminas primarias, en la cual reacciona un grupo epoxi con una amina que contenga un átomo de hidrógeno reactivo.
- c) Esterificación de los ácidos grasos (ácidos monocarboxílicos), primordialmente son reacciones de adición y condensación.
- d) Reacción con anhídridos ácidos, en la que el grupo oxidrilo de la resina reacciona con el grupo CO del anhídrido.
- e) Reacción con resinas de fenol formaldehído, en la que los grupos oxidrilo fenólicos y metilol de las resinas fenólicas reaccionan con los grupos epoxi.
- f) Reacción de los grupos oxidrilo con isocianatos, en la que el grupo OH de la resina reacciona con el grupo N:C:O del isocianato.

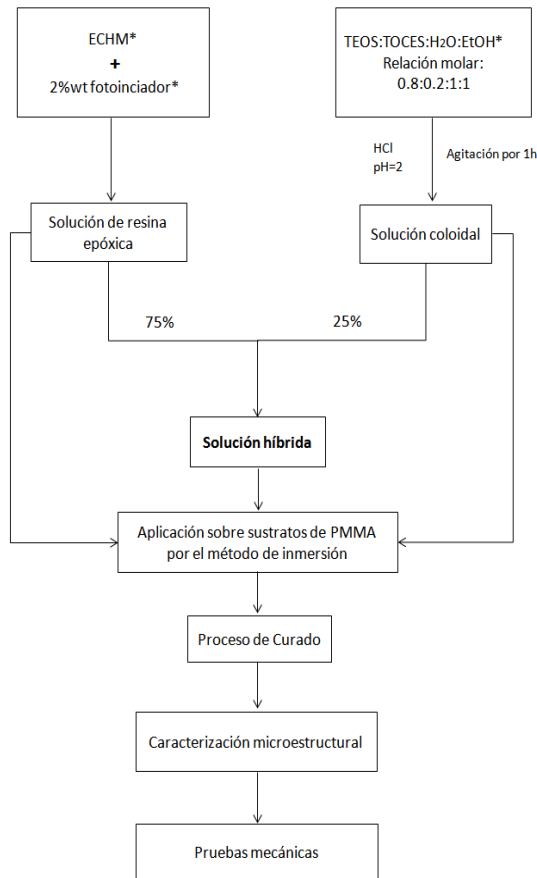
Todas las reacciones con los grupos epoxi son exotérmicas, siendo la temperatura un factor decisivo en la velocidad de estas reacciones, sin embargo se debe tener un adecuado control de la misma para evitar la degradación del material. Así pues las reacciones a, b y f pueden realizarse a temperatura ambiente, pero las demás

reacciones requieren de la aplicación de calor para que se lleven a cabo los dobles enlaces (Tantawta, 2002).

El nivel de curado final de una resina epóxica depende fuertemente de diversos factores que incluyen: el tiempo y la temperatura de proceso, el tipo de agente de curado y la utilización o no de operaciones de poscurado, por ello se debe tener presente cada uno de estos factores para que se lleve a cabo de la mejor manera el curado de la resina.

## CAPÍTULO 2 “METODOLOGÍA”

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestra de forma esquemática el diagrama del proceso para la obtención del recubrimiento híbrido epoxi-silice.



\*

Nombre corto	Fórmula molecular	Nombre químico
ECHM	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> O <sub>4</sub>	3,4-epoxiciclohexilmetil 3,4-epoxiciclohexano carboxilato
TEOS	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	Tetraetóxido de silicio
TOCES	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub>	2-3,4 epoxiciclohexil etil trimetoxisilano
Agua destilada	H <sub>2</sub> O	
EtOH	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Etanol
Ácido clorhídrico	HCl	
fotoiniciador		Sales de triarilsulfonio hexafluorofosfato

Figura 14. Diagrama del proceso para la obtención de recubrimiento epoxi-silice.

## 2.1 Reactivos

Para la síntesis del recubrimiento se utilizaron los siguientes reactivos (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**)

Tabla 1. Lista de reactivos.

Reactivo	%Pureza	Proveedor
Tetraóxido de silicio	99	Sigma-Aldrich
2-3,4 epoxiciclohexil etil trimetoxisilano	98	Sigma-Aldrich
3,4-epoxiciclohexilmetil carboxilato	99	Sigma-Aldrich
Etanol	99	Sigma-Aldrich
Agua destilada	99.9	Sigma-Aldrich
Acido Clorhídrico	99	Sigma-Aldrich
Sales de triarilsulfonio hexafluorofato		Sigma-Aldrich

## 2.2 Métodos

### 2.2.1 Síntesis de solución coloidal

Se preparó utilizando tetraóxido de silicio (TEOS) (4.465 g) como precursor inorgánico que ayuda a la formación de sílice, C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>Si (TOCES) (1.156 g) el cual se utiliza como agente de acoplamiento para unir químicamente a la matriz orgánica con el refuerzo inorgánico, etanol (EtOH) (1.459 g) utilizado como solvente y agua destilada (0.451 g). Inicialmente se mezcló el TEOS, TOCES, etanol y agua destilada siguiendo una relación molar de 0.8:0.2:1:1 respectivamente y luego lentamente se le agregó ácido clorhídrico, el cual actúa como catalizador de la hidrólisis, hasta ajustar un pH=2. Ésta mezcla se dejó en agitación por 1 hora a temperatura ambiente para lograr una hidrólisis parcial del alcóxido y el agente de acoplamiento y generar grupos hidroxilo (OH<sup>-</sup>).

### ***2.2.2 Síntesis de solución orgánica***

Se mezcló en un vaso de precipitado 3.978 g de  $C_{14}H_{20}O_4$  (resina epóxica) con 0.081 g de sales de triarisulfonio hexafluorofato y se agitó la mezcla por 5 minutos a temperatura ambiente.

### ***2.2.3 Síntesis de solución híbrida***

Se mezcló la solución del componente orgánico (4.059 g) con 1.353 g de la solución coloidal respetando una relación en porcentaje en peso 25:75 de TEOS y resina epóxica. Se agitó la mezcla por 5 minutos (

).



Figura 15. Síntesis de la solución híbrida.

## 2.2.4 Deposición sobre sustratos de PMMA

Con la finalidad de comparar el recubrimiento híbrido con el recubrimiento orgánico y el inorgánico, se realizó la deposición sobre el PMMA por el método de inmersión-extracción utilizando las tres soluciones (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) preparadas previamente.

Tabla 2. Tipos de muestras.

Solución	Composición	
	%w soln.coloidal	%w resina epóxica
coloidal	100	0
híbrido	25	75
orgánica	0	100

Se vierte la muestra en una celda de aproximadamente 5 ml para poder llevar a cabo la inmersión de un portaobjetos de PMMA con un tamaño de 3x7 cm y espesor de 3 mm y su posterior extracción en forma vertical a una velocidad constante igual a 10 cm/s, con un tiempo de inmersión de 20 segundos, como se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**



Figura 16. Deposición de muestra sobre el sustrato de acrílico.

Durante este proceso las soluciones preparadas se adhieren a la superficie del material.

### *2.2.5 Proceso de Curado*

Se utilizaron cuatro tipos de curado, tratamiento térmico, curado por luz UV, tratamiento térmico seguido de tratamiento por luz UV y tratamiento por luz UV seguido de tratamiento térmico (ver **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

El tratamiento térmico fue aplicado a la muestra de sílica modificada y a la del híbrido a una temperatura de 80 °C. El curado UV se aplicó a la muestra de resina epóxica y a la del híbrido utilizando una lámpara de mercurio con una longitud de onda de 365nm (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**).

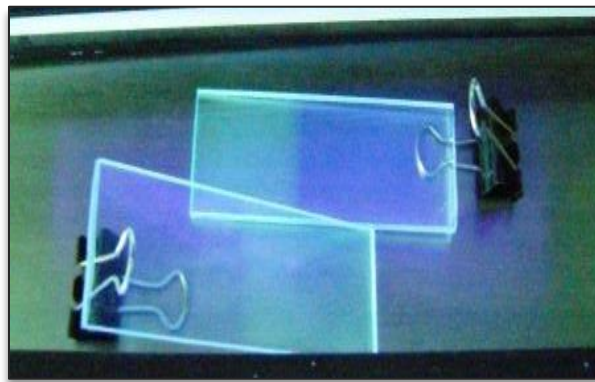


Figura 17. Proceso de curado por luz UV.

Se utilizó una combinación de tratamiento térmico con curado UV aplicado a la muestra híbrida intercalando 3 minutos de tratamiento térmico y 1 minuto de

curado UV repitiendo éste procedimiento cuatro veces. Y finalmente se usó un curado UV intercalado con un tratamiento térmico sobre el recubrimiento híbrido.

Tabla 3. Método de curado de muestras.

Nombre de muestra	Tipo de Muestra	Tiempo de curado (min)		No. Ciclos	Tiempo Total de curado (min)
		Térmico	UV		
TT*-silica	silica	1440	0	1	1440
UV*-resina	Resina epóxica	0	5	1	5
TT-hibrido	híbrido	60	0	1	60
UV-hibrido	híbrido	0	8	1	8
TTUV-hibrido	híbrido	3	1	4	4
UVTT-hibrido	híbrido	1	3	4	4

\*TT=Tratamiento Térmico, UV=tratamiento por luz UV

## 2.2.6 Caracterización microestructural

### Microscopia Electrónica de Barrido

El uso del microscopio electrónico de barrido permite observar la topología superficial de las muestras obtenidas. El equipo usado (marca JEOL modelo JSM-6610 LV) consta de una sonda EDS marca Oxford (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) que permite realizar un análisis químico elemental de la muestra.

Las condiciones de operación fueron las siguientes: voltaje de operación 15 KV y corriente de emisión 75 mA, a una distancia de 10 mm.



Figura 18. Microscopio Electrónico de Barrido.

### Microscopia de Fuerza Atómica

La caracterización por Microscopía de Fuerza Atómica de los recubrimientos se realizó utilizando un equipo marca JEOL modelo JSPM520 (

). Se uso una punta de nitruro de silicio en el modo contacto intermitente (tapping) para realizar dichas micrografías



Figura 19. Microscopio de Fuerza Atómica.

### Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Se realizó un análisis de espectroscopia de Infrarrojo en un equipo Bruker modelo Vertex 70 (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) con el fin de determinar los grupos funcionales existentes en las muestras así como la comprobación de la existencia de enlaces entre la matriz orgánica y el refuerzo inorgánico.



Figura 20. Espectrofotómetro IR.

No fue necesario hacer ningún corte sobre los sustratos como forma de preparación de muestras en el espectrofotómetro infrarrojo. Se trabajó con un intervalo de medición de  $400$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ , el cual corresponde a la región del infrarrojo medio.

### Prueba de adhesión utilizando la norma ASTM D-3359-02

La prueba de adhesión sirve para determinar la fuerza de adhesión entre el recubrimiento y el sustrato de acrílico. Se realiza de acuerdo a la norma ASTM D-3359-02 (Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test), en la cual se detalla el procedimiento para determinar si la adhesión de un recubrimiento

aplicado a un sustrato se encuentra en un nivel adecuado para cumplir una determinada protección.

Según la norma ASTM D-3359-02 se coloca el portaobjetos recubierto con el híbrido sobre una superficie fija y sobre éste se marcan, con ayuda del cortador, 11 cortes verticales con una distancia de 1 mm y 11 cortes horizontales con la misma distancia, formando ángulos de 90° como se observa en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** Después, se coloca inmediatamente la cinta adhesiva permacel sobre el portaobjetos para cubrir los cortes completamente, de modo que la cinta quede perfectamente pegada a la muestra y se deja pasar un minuto para después retirar la cinta de forma rápida y con un ángulo de 180°. El grado de adhesión se determina cuantificando las porciones del recubrimiento que no logran desprenderse (ver anexo A).

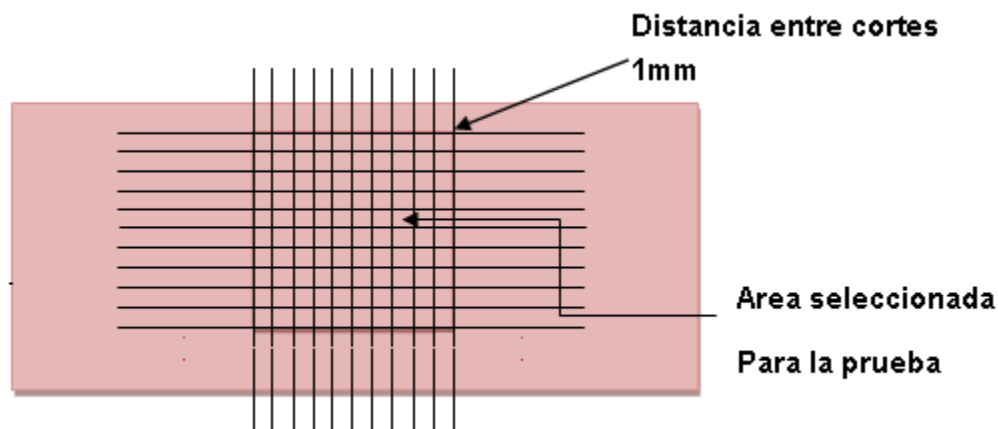


Figura 21. Esquema de una muestra sometida a la prueba de adhesión.

### Prueba de rayado utilizando la norma ASTM D-3363-05

La prueba de rayado sirve para determinar el grado de dureza del recubrimiento. Se realiza de acuerdo a la norma ASTM D-3363-05 (Standard Test Methods for Film Hardness by Pencil Test), en la cual se detalla el procedimiento para determinar la facilidad de rayado que tiene un recubrimiento aplicado a un sustrato.

Según la norma se necesita una serie de 14 lápices de madera calibrados de diferentes durezas (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) a los cuales se les remueve de 5 a 6mm de madera teniendo cuidado en dejar la punta del lápiz con forma de cilindro de grafito sin marcas y sin defectos.

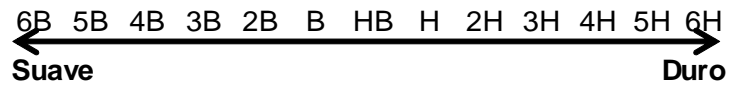


Figura 22. Escala de dureza de lápices calibrados.

Se coloca el lápiz más grueso dentro del dispositivo (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) y luego se hace pasar sobre el sustrato que tiene el recubrimiento. Se repite el procedimiento utilizando los demás lápices de la escala de dureza hasta encontrar el lápiz que no corta al recubrimiento por una distancia de al menos 3mm, se repite el mismo procedimiento para identificar el lápiz que no raya al recubrimiento para reportar el lápiz que corta el recubrimiento y el que lo raya.



Figura 23. Dispositivo utilizado para llevar a cabo la prueba de rayado.

### CAPÍTULO 3. “RESULTADOS Y DISCUSIÓN”

El aspecto final de los sustratos de PMMA con recubrimiento híbrido así como el recubrimiento 100% silica modificada y 100% resina epóxica se muestran en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

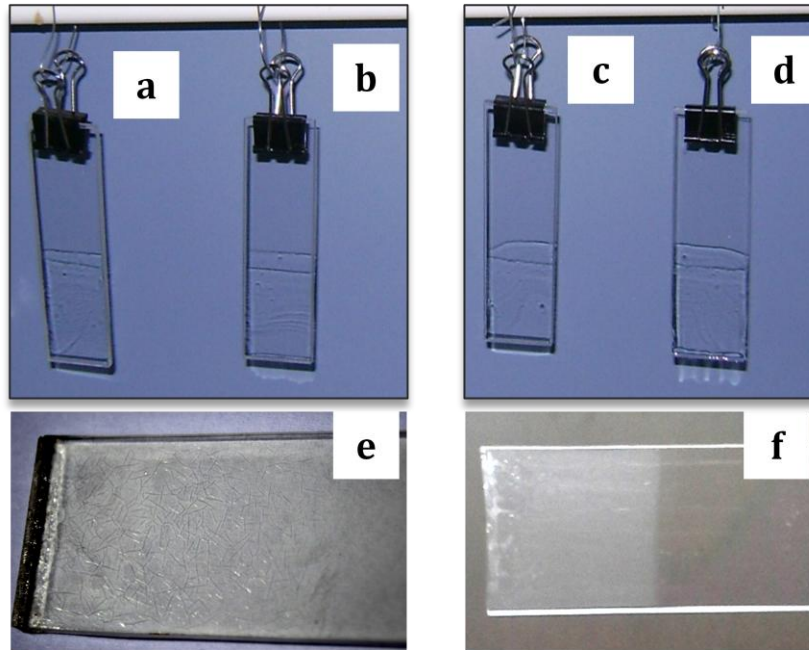


Figura 24. Sustratos de PMMA con recubrimiento a) UV-resina b)UV-hibrido, c)UVTT-hibrido, d)TTUV-hibrido, e)TT-hibrido, f)TT-silica mod.

#### 3.1 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, el espectro a, correspondiente a la resina epóxica líquida, se observa la banda de absorción con número de onda de  $1728\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al enlace  $\text{C}=\text{O}$ . El grupo epoxi característico de la resina se representa por la banda de  $787\text{ cm}^{-1}$  el cual al llevarse a cabo el proceso de curado por UV desaparece (b), debido a que el proceso de curado se llevó a cabo de manera adecuada. Este cambio es al que se le dará seguimiento para asegurar un buen proceso de curado en los recubrimientos. Por otro lado se forma una banda característica al enlace OH en la región de  $3200$  a  $3700\text{ cm}^{-1}$  como se observa en el espectro b.

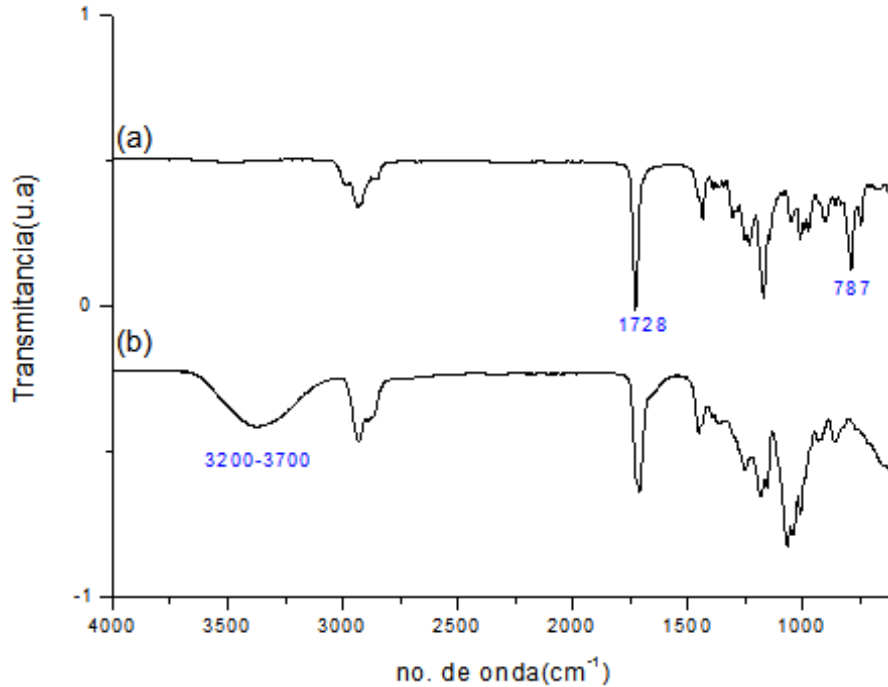


Figura 25. Espectros de FTIR de recubrimientos de a)resina líquida b)recubrimiento epoxi.

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** pertenece al espectro del recubrimiento silica modificada donde se identifica una banda de absorción entre 3200 y 3700 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la vibración del enlace OH, posteriormente se aprecian dos bandas de absorción a 1045cm<sup>-1</sup> y 796cm<sup>-1</sup> perteneciente a la vibración de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace Si-O-Si el cual se le dará seguimiento en el recubrimiento híbrido, también se observa una banda de absorción a 949 cm<sup>-1</sup> correspondiente al enlace Si-OH.

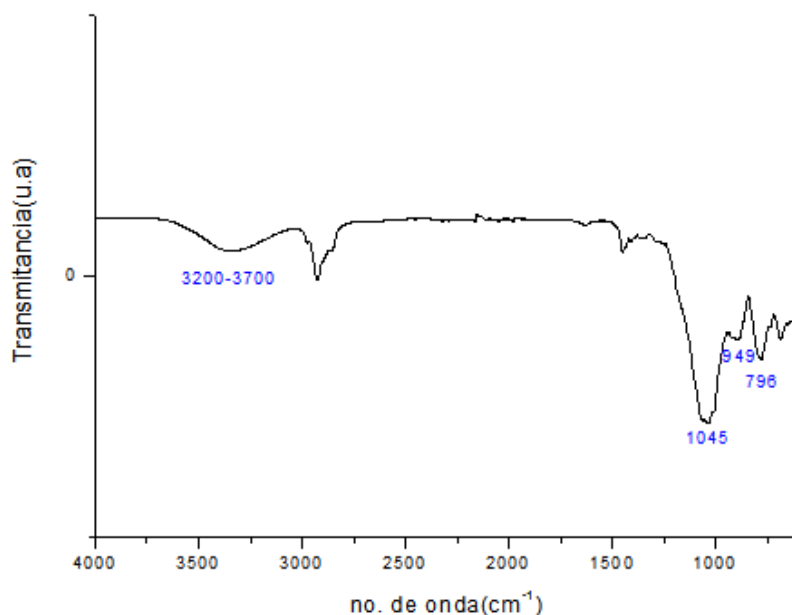


Figura 26. Espectro de FTIR del recubrimiento silica modificada.

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra los espectros de absorción de los recubrimientos híbridos curados por los cuatro diferentes tipos. En el espectro a, correspondiente al recubrimiento híbrido curado solamente por tratamiento térmico, en donde se identifican los enlaces Si-O-Si a 1045 cm<sup>-1</sup> y 796 cm<sup>-1</sup> así como la banda de absorción a 3200-3700 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la vibración del enlace OH y se observa la presencia del grupo epoxi a 787 cm<sup>-1</sup> debido a que la parte orgánica no lleva a cabo un proceso de curado por la falta de presencia de luz UV, por lo tanto el componente orgánico no está enlazado químicamente al componente inorgánico.

El espectro b corresponde al recubrimiento híbrido curado por TT-UV en donde se observa que la resina epóxica no terminó de reaccionar por completo ya que el grupo funcional epoxi característico de ésta sigue presente en el recubrimiento pero con una baja intensidad. Por otro lado, se presenta una banda de absorción entre 3200 y 3700 cm<sup>-1</sup> correspondiente a la vibración de estiramiento simétrico del enlace Si-OH formado tras la hidrólisis del alcóxido. También aparecen dos bandas correspondientes al enlace Si-O-Si (a 1045 cm<sup>-1</sup> y 949 cm<sup>-1</sup>).

Los espectros de absorción de los recubrimientos UVTT-hib (c), UV-hib(d) son muy parecidos en donde desaparece por completo el grupo epoxi C-O-C y se forma una banda característica de la sílica a  $1045\text{ cm}^{-1}$  con mayor ensanchamiento que en el espectro b que indica la formación de la red de sílice modificada producida en el proceso sol-gel que corresponde a la vibración del enlace Si-O-Si con lo que se demuestra que el componente orgánico y el inorgánico se encuentran enlazados químicamente.

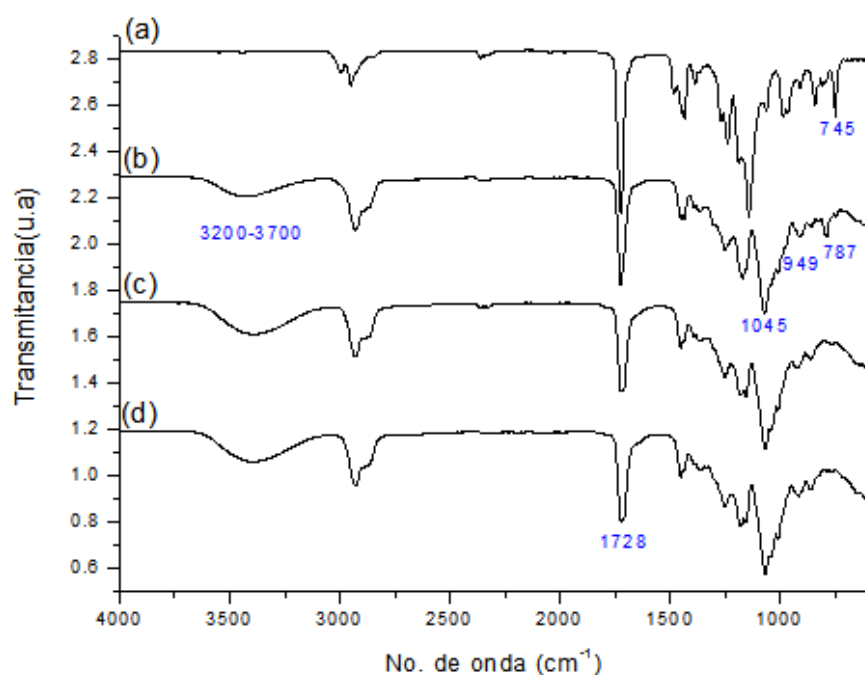


Figura 27. Espectros de FTIR de recubrimientos híbridos curados por a)TT ,b)UV, c)TT-UV, d)UV-TT.

### 3.2 Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se presenta la micrografía del recubrimiento 100% sílica modificada en donde se muestran defectos sobre la superficie.

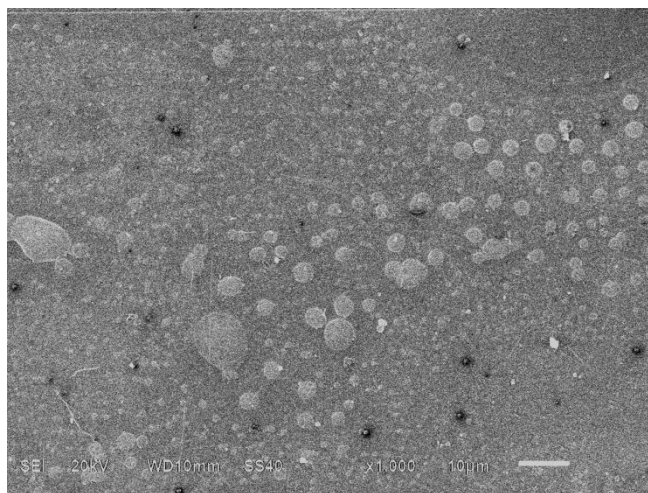


Figura 28. Micrografía de SEM del recubrimiento 100% sílica modificada con una amplificación X1000.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se presenta la micrografía del recubrimiento 100% resina epóxica donde se aprecia una alta homogeneidad y una superficie libre de defectos.

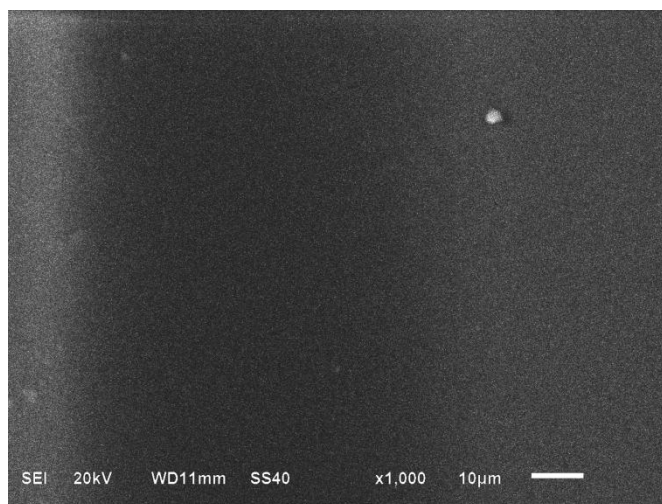


Figura 29. Micrografía de SEM del recubrimiento 100% resina epóxica con una amplificación X1000.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se presentan las micrografías obtenidas de la superficie del recubrimiento híbrido curado por los cuatro métodos utilizados. Las superficies se observan libres de fisuras, grietas o poros. En la micrografía correspondiente al recubrimiento híbrido curado por TT-UV se observan partículas que podrían corresponder a partículas segregadas de sílica.

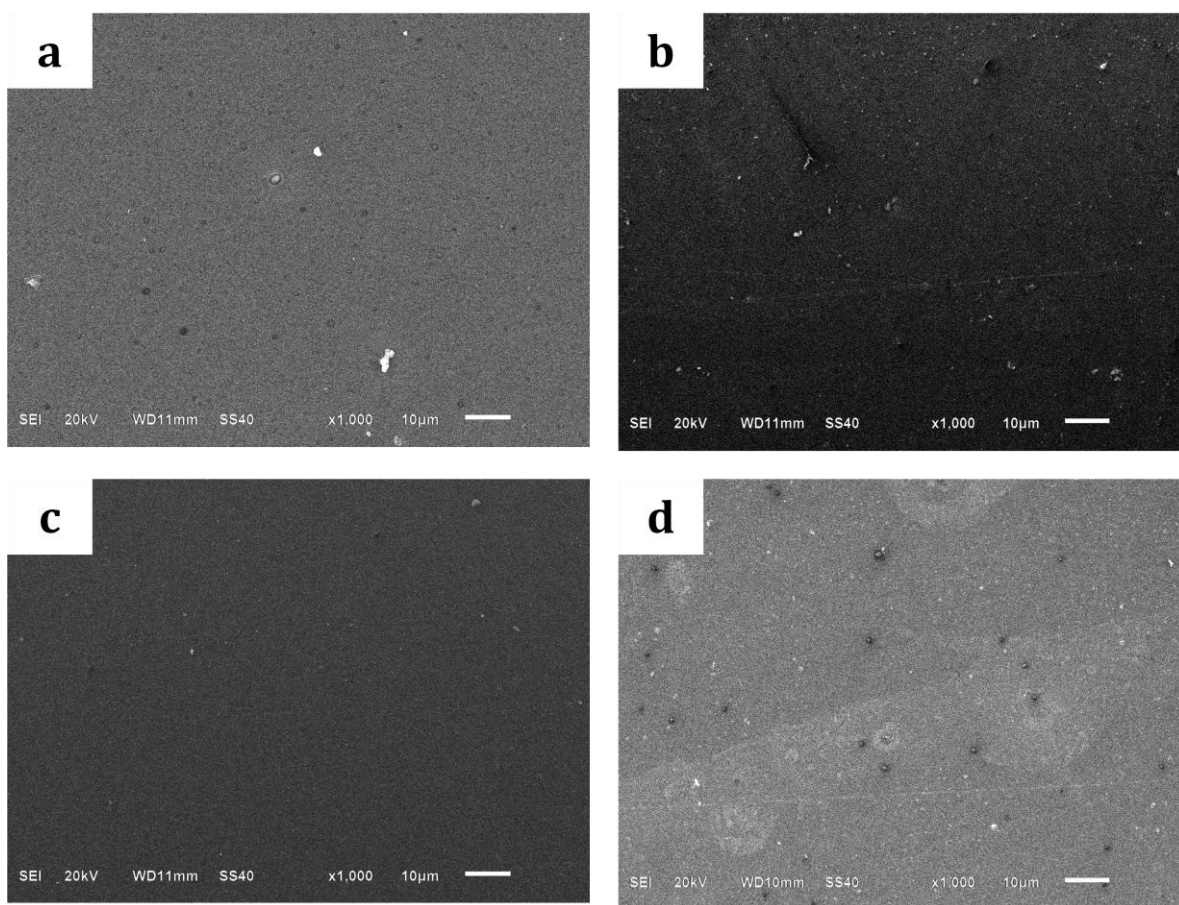


Figura 30. Micrografía de SEM del recubrimiento híbrido curado por a)UV, b)TT, c) UV-TT, d)TT-UV con una amplificación X1000.

### 3.3 Caracterización por Microscopía de Fuerza Atómica

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** sintetiza el perfil superficial del acrílico sin recubrimiento, en donde la topografía muestra una rugosidad de 5.94 nm.

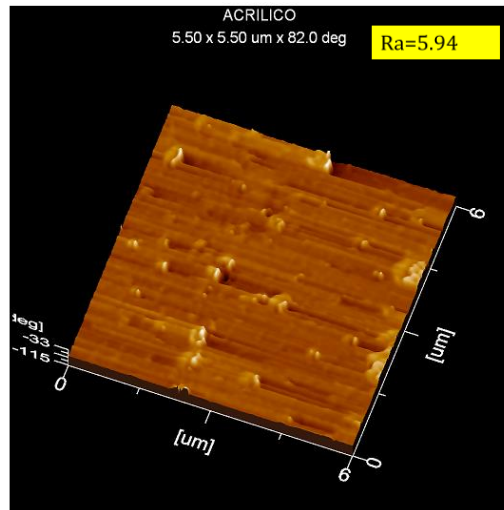


Figura 31. Imagen por Microscopía de Fuerza Atómica del sustrato de PMMA sin recubrimiento.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se observa la superficie del recubrimiento 100% resina epóxica en donde la topografía muestra una superficie menos rugosa que la del PMMA lo que disminuye la deposición de partículas superficiales.

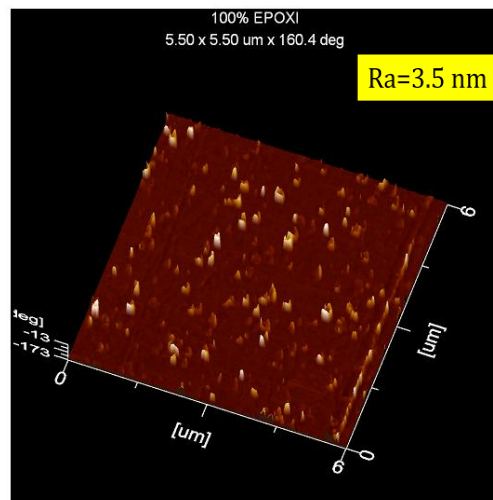


Figura 32. Imagen por Microscopía de Fuerza Atómica del recubrimiento 100% resina epóxica.

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra el perfil superficial del recubrimiento 100% sílica en donde se observa una superficie poco homogénea y no lisa.

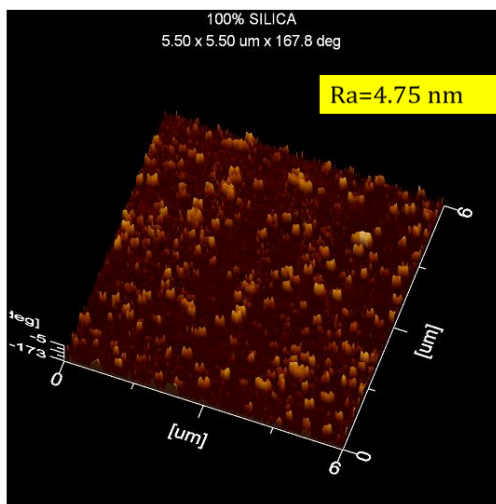


Figura 33. Imagen por Microscopía de Fuerza Atómica del recubrimiento 100% sílica.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se observan las imágenes correspondientes al barrido de las superficies del recubrimiento híbrido, tomadas de un área de  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ . En general, las superficies son planas, suaves y lisas y no presentan separación de la fase orgánica y la inorgánica. Presentan valores de rugosidad pequeños (1.36, 2.12, 2.09, 2.08 nm respectivamente). El valor más alto de rugosidad del recubrimiento híbrido corresponde al curado por TT igual a 2.12 nm.

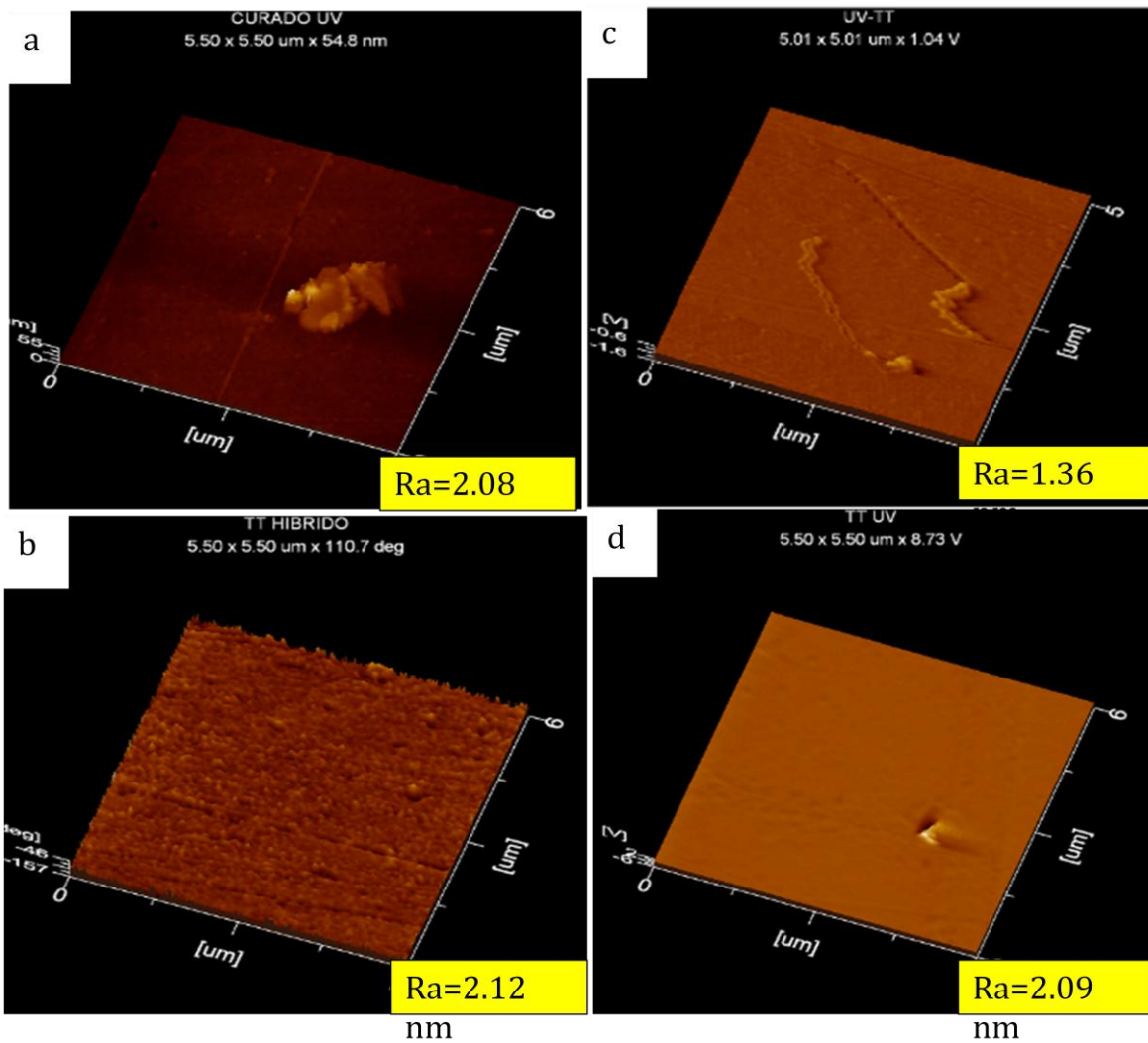


Figura 34. Imagen por Microscopía de Fuerza Atómica de los recubrimientos híbridos curados por: a)UV, b)TT, c)UV-TT, d)TT-UV.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se resumen los valores de rugosidad de los diversos recubrimientos estudiados.

**Tabla 4. Rugosidad superficial de los recubrimientos.**

Recubrimiento	Ra(nm)
<b>UV-híbrido</b>	2.12
<b>TT-híbrido</b>	2.08
<b>UVTT-híbrido</b>	1.36
<b>TTUV-híbrido</b>	2.09
<b>UV-resina</b>	3.5
<b>TT-silica</b>	5.75
<b>PMMA</b>	5.94

### 3.4 Prueba de adhesión utilizando la norma ASTM D 3359-02

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se presenta el recubrimiento 100% resina epóxica en donde se aprecia la superficie de la muestra y los diferentes cortes realizados de acuerdo al procedimiento B especificado en la norma ASTM D-3359-02, posteriormente en la figura b se presenta una parte de la misma muestra con un mayor acercamiento utilizando un microscopio óptico para poder apreciar el número de porciones completas del recubrimiento que quedaron adheridos al sustrato tras retirar la cinta, se considera un 96% de área removida de la superficie del recubrimiento.

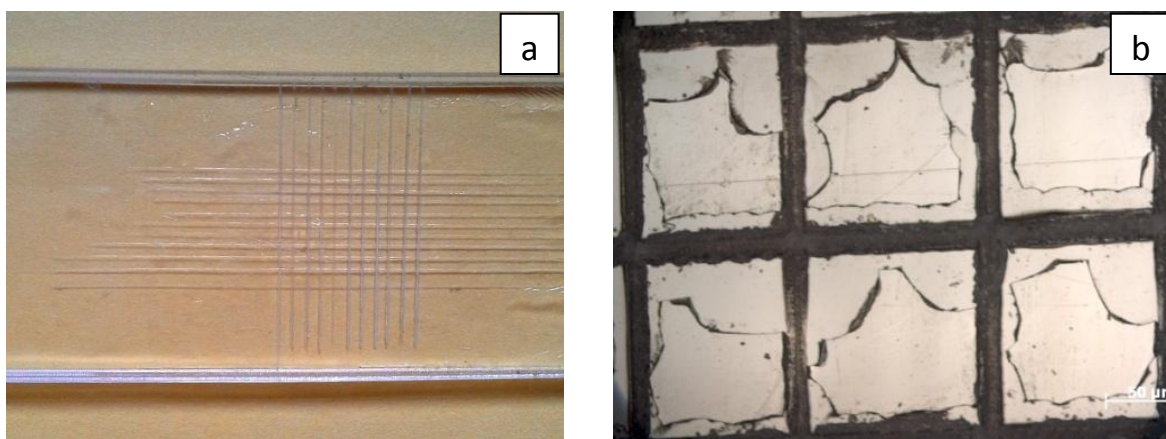


Figura 35. (a) Recubrimiento 100%resina epóxica sometido a la prueba de adhesión b) Amplificación de la muestra.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se observa la superficie del recubrimiento 100% sílica modificada sometido a la prueba de adhesión en donde es posible apreciar que el acabado es opaco quitándole completamente la transparencia característica del PMMA. La figura b muestra un mayor acercamiento del recubrimiento para observar con mayor detalle los cortes realizados así como el resultado de la prueba. Se aprecia que hay un 0% de área removida, lo que nos indica que posee un grado de adhesión alto. Sin embargo; se observa a mayor detalle un acabado con grietas y burbujas lo que disminuye drásticamente la transparencia del sustrato de PMMA.

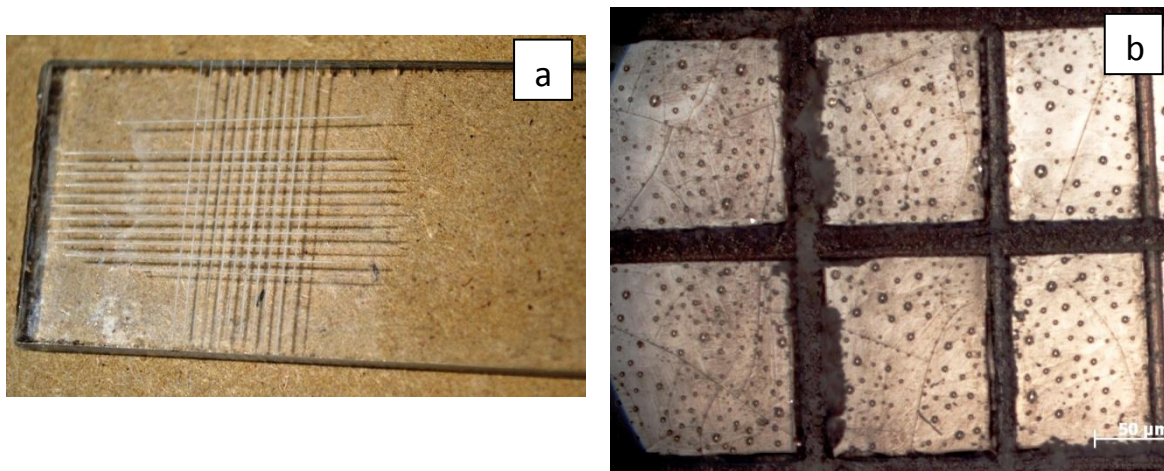


Figura 36. (a) Recubrimiento 100% sílica modificada sometido a la prueba de adhesión (b) Amplificación de la muestra.

Posteriormente en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**(a) se aprecia la superficie del recubrimiento híbrido curado por luz UV. Inmediatamente después en la figura (b) se presenta la misma muestra pero con un mayor acercamiento del área sometida a la prueba, en la cual se observa de una mejor manera las porciones desprendidas del recubrimiento que corresponde a un 99% de área removida

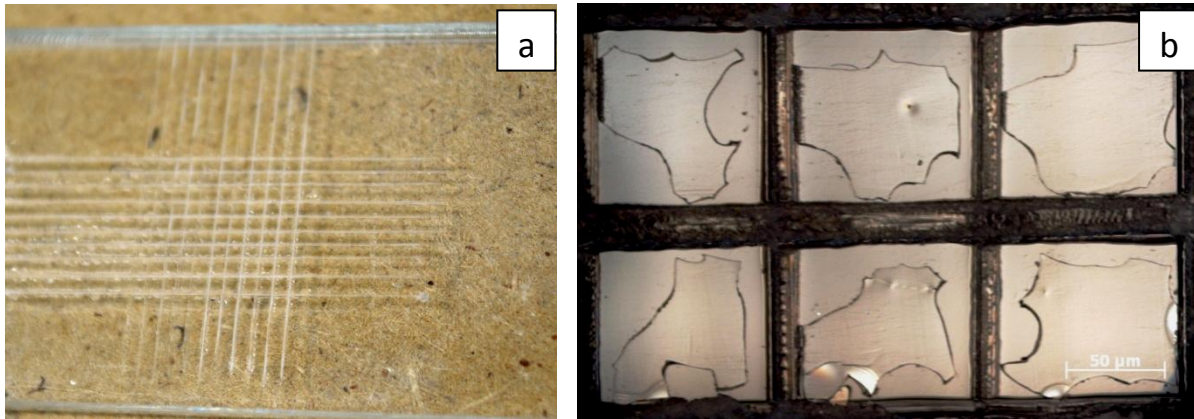


Figura 37. (a) Recubrimiento híbrido curado por luz UV sometido a la prueba de adhesión (b) Amplificación de la muestra.

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** corresponde al recubrimiento híbrido curado por tratamiento térmico (TT) en donde se aprecian los cortes realizados para llevar a cabo la prueba de adhesión. En la figura (b) se observa la misma muestra utilizando un microscopio óptico para poder contabilizar el número de porciones desprendidas al llevar a cabo la prueba de adhesión, en donde se identificó que el 0% de área de estudio fue removida resultando en el mayor grado de adhesión posible, sin embargo se observa un acabado con defectos que disminuye la transparencia óptica de los sustratos de PMMA.



Figura 38. (a) Recubrimiento híbrido curado por tratamiento térmico (b) Amplificación de la muestra después de ser sometida a la prueba de adhesión.

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** (a) pertenece al recubrimiento híbrido curado por luz UV seguido de tratamiento térmico (UV-TT) en donde se observan los cortes necesarios para realizar la prueba de adhesión y en la figura (b) se aprecia la misma muestra a mayor acercamiento en donde se observa un menor desprendimiento del área de estudio correspondiente a un 35% de área removida.

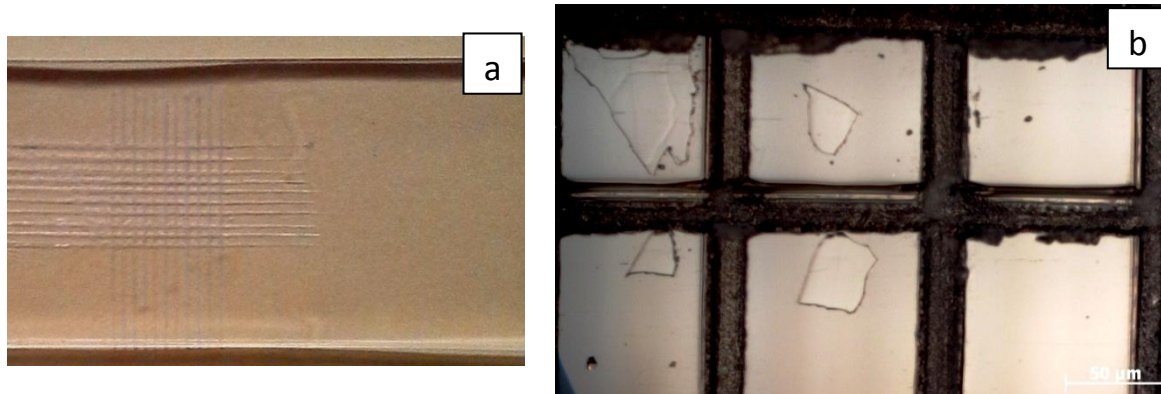


Figura 39. (a) Recubrimiento híbrido curado por luz UV y tratamiento térmico sometido a la prueba de adhesión (b) Amplificación de la muestra.

Finalmente en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se observa el recubrimiento híbrido curado por tratamiento térmico seguido de curado por luz UV (TT-UV) sometido a la prueba de adhesión y la figura b corresponde a una amplificación del mismo en donde se observa un desprendimiento casi completo del recubrimiento con un valor igual al 99% de área removida.

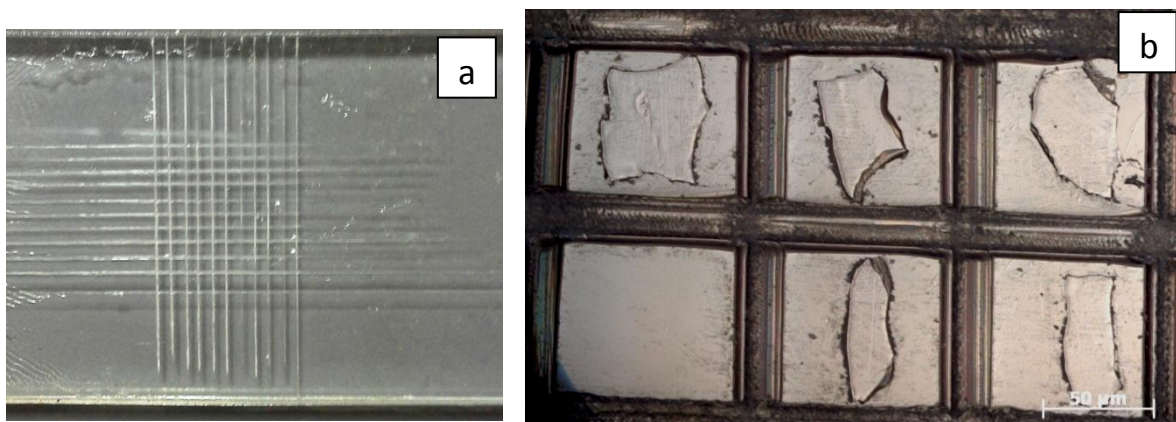


Figura 40. (a) Recubrimiento híbrido curado por tratamiento térmico y luz UV sometido a la prueba de adhesión (b) Amplificación de la muestra.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestran los resultados obtenidos de la prueba de adhesión y se especifican el proceso de curado y tipo de muestra.

**Tabla 5. Resultados prueba de adhesión.**

Muestra	Proceso de curado	%área removida	Rango de adhesión*
silica	TT*	0%	3B
resina epóxica	UV*	96%	0B
híbrido	TT	0%	3B
híbrido	UV	99%	0B
híbrido	TT-UV	99%	0B
híbrido	UV-TT	35%	2B

\*TT=Tratamiento térmico, UV=Tratamiento por luz UV,Rango de adhesión=Ver Anexo C

### 3.5 Prueba de rayado utilizando la norma ASTM D3363-05

Se determinó el grado de dureza de los recubrimientos teniendo como base la norma ASTM D 3363-05 identificando el lápiz que corta el recubrimiento y el lápiz que lo raya. Se utilizó microscopio óptico para poder observar con detalle los resultados de la prueba de rayado.

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra la imagen del recubrimiento 100% resina epóxica sometido a la prueba de rayado en donde se observa que el lápiz H raya la superficie del mismo. Cabe mencionar que ningún lápiz corta al recubrimiento.

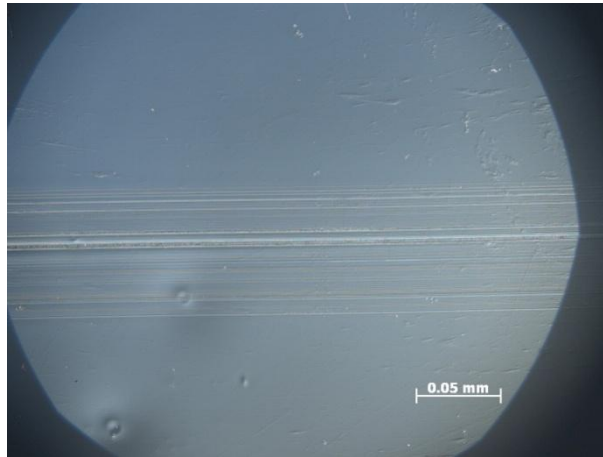


Figura 41. Recubrimiento 100%resina sometido a la prueba de rayado.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se observa la superficie del recubrimiento 100% sílica sometido a la prueba de rayado el cual alcanza una dureza al rayado de 6H y ningún lápiz rompe el recubrimiento.

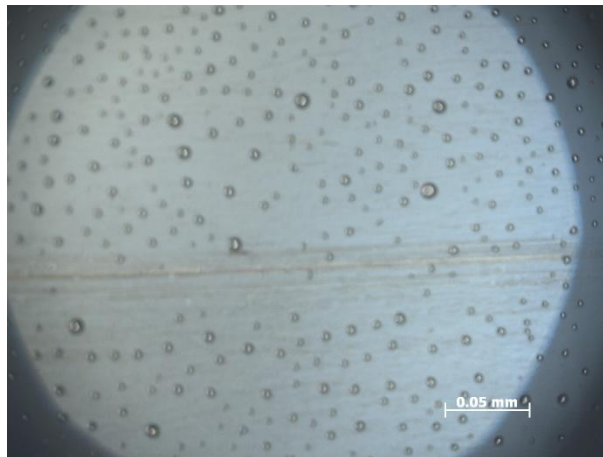


Figura 42. Recubrimiento 100%silica modificada sometido a la prueba de rayado.

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**(a) corresponde al recubrimiento híbrido curado por luz UV y se determinó que la dureza al corte es de 3H. En la figura (b) se aprecia el resultado de la prueba de dureza al rayado que fue de H, una dureza media.

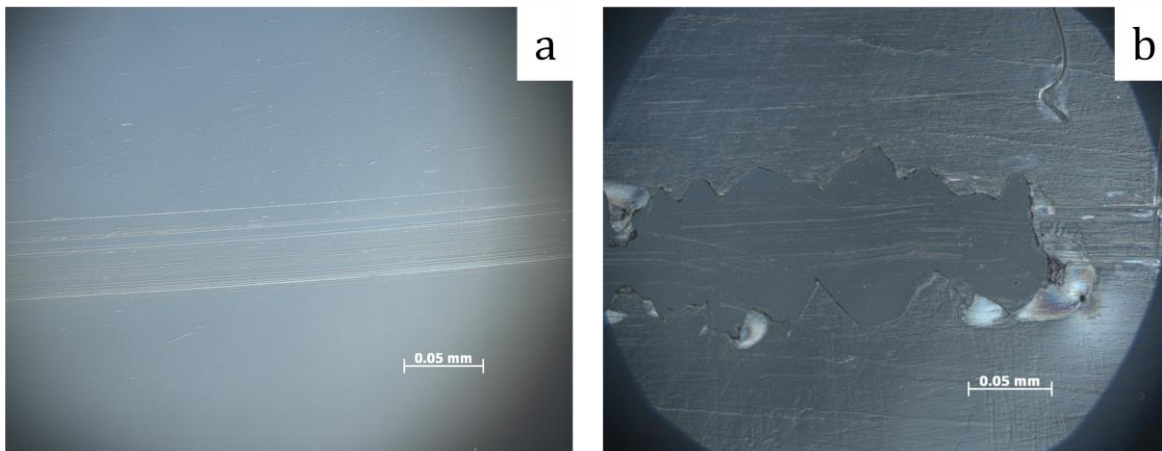


Figura 43. Recubrimiento híbrido curado por luz UV sometido a la prueba de rayado.

En la Figura 44 se describe el recubrimiento híbrido curado por tratamiento térmico el cual presenta una dureza al rayado de 2H y por otro lado no logra cortarse.

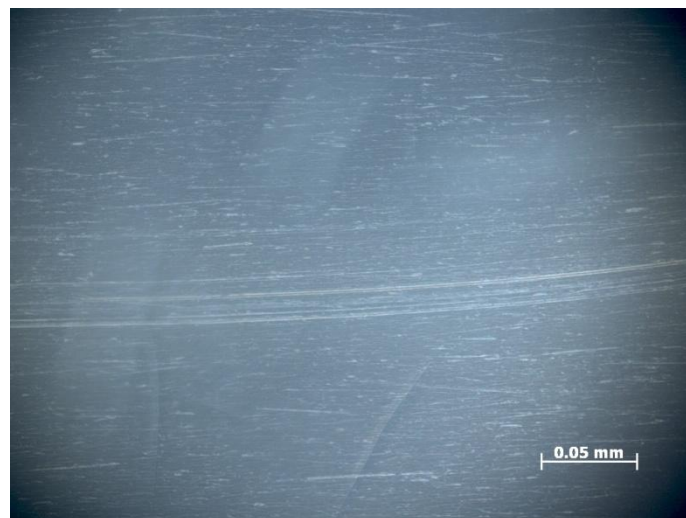


Figura 44 Recubrimiento híbrido curado por TT sometido a la prueba de rayado

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestra el recubrimiento híbrido curado por UV-TT sometido a la prueba de rayado del cual se observa que presenta una dureza al corte correspondiente a 6H (a) y en la figura 45(b) indica que la dureza al rayado es de 2H.

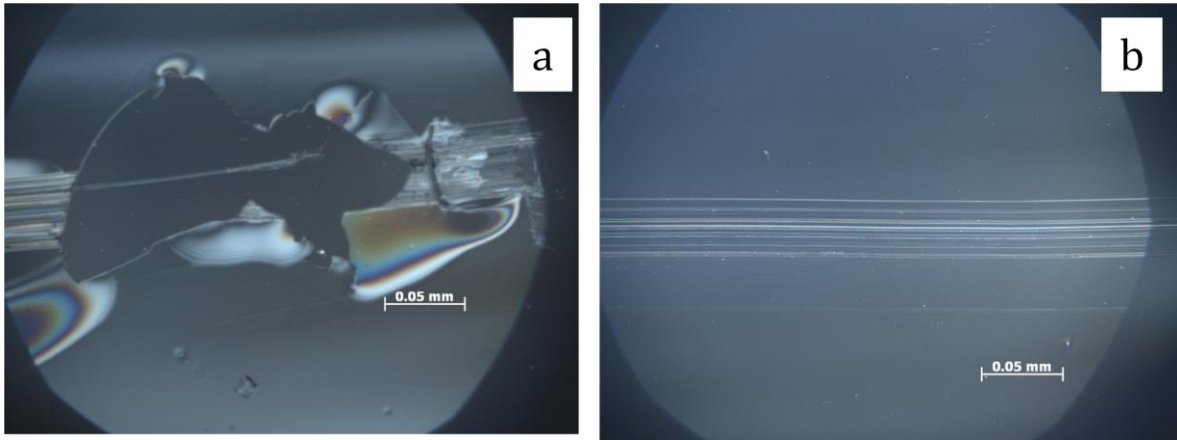


Figura 45. Recubrimiento híbrido curado por UV-TT sometido a la prueba de rayado.

Finalmente la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** (a) corresponde al recubrimiento híbrido curado por TT-UV después de determinar su grado de dureza al corte que fue de 4H. La Figura 46 (b) muestra el resultado de la dureza al rayado que fue de 2H.

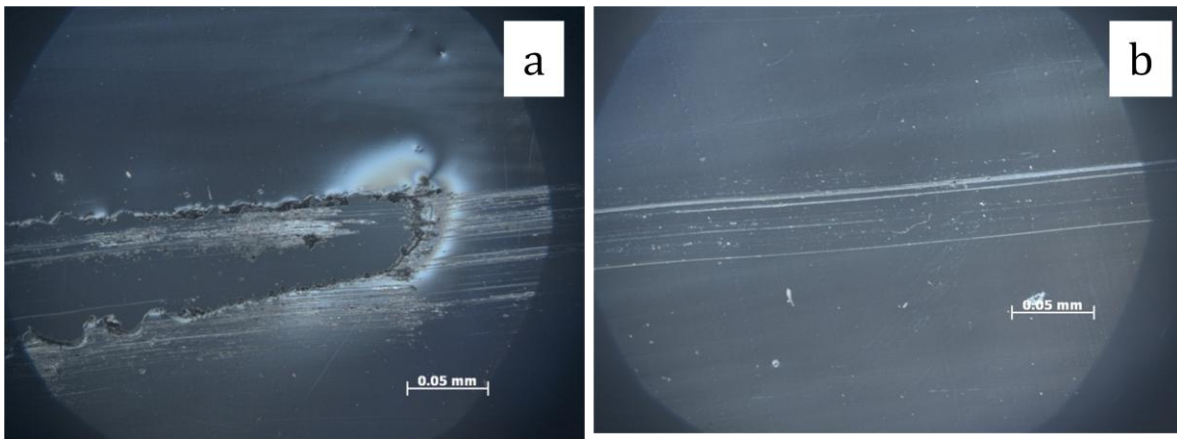


Figura 46. Recubrimiento híbrido curado por TT-UV sometido a la prueba de rayado.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se resume el grado de dureza al corte y al rayado de todos los recubrimientos, en donde se observa que todas las muestras con recubrimiento tienen una mayor resistencia al rayado que el sustrato de PMMA ya que éste presenta el menor grado de resistencia al rayado (6B).

Tabla 6. Resultados de la prueba de rayado.

Escala de dureza	Dureza al corte	Dureza al rayado
6H		TT-silica
	UVTT- híbrido	
4H	TTUV- híbrido	
3H	UV-híbrido	
2H		TT-híbrido
		UVTT-híbrido
		TTUV-híbrido
H		UV-resina epóxica
		UV-híbrido
6B		PMMA

### 3.6 Discusión de resultados

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestran los espectros del recubrimiento híbrido curado por los cuatro distintos tipos de curado así como el recubrimiento 100% resina epóxica y 100% silica modificada. Al darle seguimiento al enlace Si-O-Si de la silica (f) en el recubrimiento híbrido, es posible apreciar que éste enlace se presenta en los cuatro recubrimientos híbridos, lo que indica que se llevaron a cabo las reacciones de hidrólisis y condensación de la silica.

Al darle seguimiento a la desaparición del grupo epoxi del compuesto orgánico (e) en el recubrimiento híbrido, se puede apreciar que desaparece totalmente en el recubrimiento curado por UV-TT (c) y en el curado por UV (d) lo que indica que hay una interacción del anillo oxirano con el fotoiniciador, provocando la apertura del anillo oxirano, resultando en una polimerización de la resina epóxica debido a un adecuado proceso de curado. Es posible apreciar que en el recubrimiento híbrido curado por TT-UV(b) el grupo epoxi no desaparece por completo, lo que indica una polimerización incompleta de la parte orgánica, esto debido a que al llevar a cabo primeramente el curado por tratamiento térmico, la formación de la sílica impide que termine de reaccionar la resina epóxica. En el recubrimiento híbrido curado por TT(a) no reacciona la resina epóxica debido a

que el fotoiniciador presente en la solución del compuesto orgánico necesita de radiación de energía UV para poder llevar a cabo la polimerización de la resina epóxica por lo tanto se encuentra presente el grupo epoxi.

Por lo tanto en el recubrimiento curado por UVTT y el curado por UV existe una unión química entre el compuesto orgánico y el inorgánico al presentarse los enlaces Si-O-Si y Si-OH de la sílica modificada y la desaparición completa del grupo epoxi del compuesto orgánico.

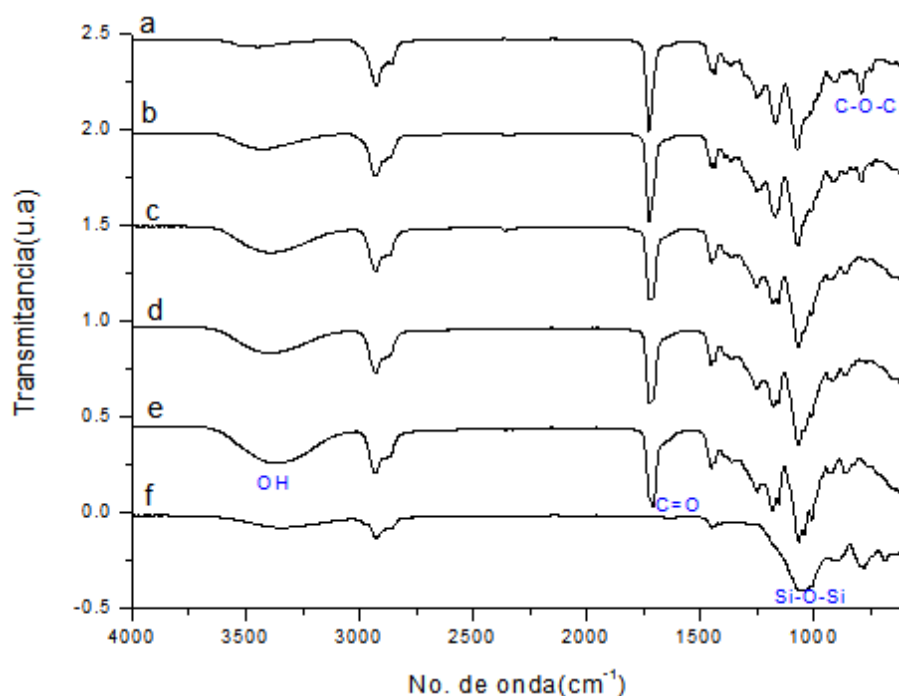


Figura 47. Espectros de FTIR de recubrimientos de a) TThib b) TT-UV hib c) UV-TThib, d) UVhib, e) 100% resina y f) 100% sílica.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se presentan las micrografías tanto del recubrimiento híbrido como del recubrimiento de sílica y de resina epóxica. Las superficies del recubrimiento híbrido se observan uniformes y libres de fisuras, grietas o poros, con una excelente uniformidad así como se muestra en el recubrimiento orgánico. Esto se le atribuye a un eficiente curado de las muestras con una adecuada eliminación de solvente y agua. Se observan partículas

segregadas de sílica en la muestra curada por luz TT-UV las cuales probablemente no tuvieron interacción con la matriz polimérica.

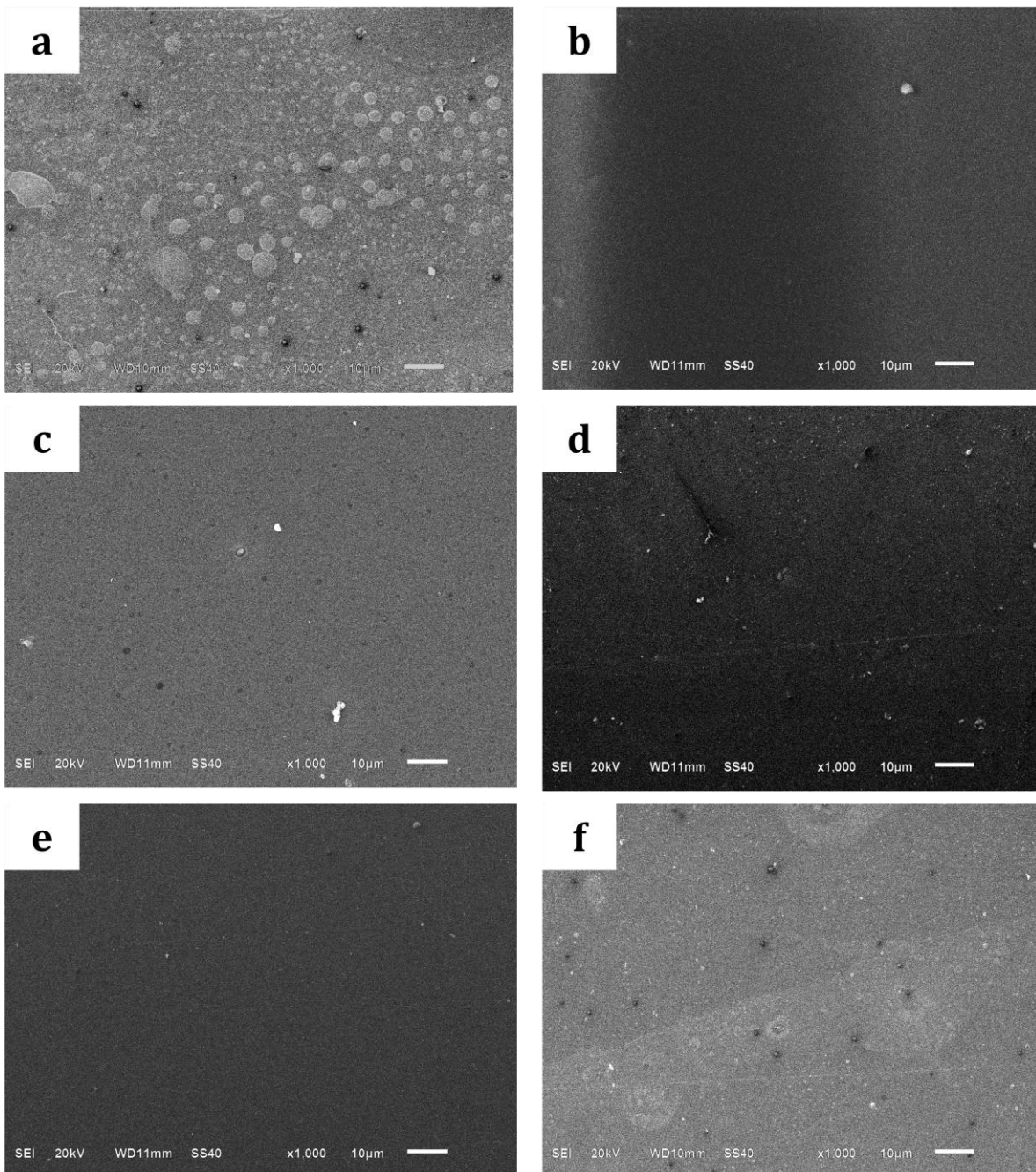


Figura 48. Imágenes del SEM del recubrimiento híbrido curado por a) sílica, b) resina epóxica, c) UV, d) TT, e) UV-TT, f) TT-UV con una amplificación X1000.

Es posible apreciar de la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** la diferencia de rugosidad al utilizar un recubrimiento híbrido sobre el acrílico, ya

que alcanza valores superficiales de menos de la mitad comparándolo con el sustrato de PMMA, con lo que se logra obtener una superficie más lisa y homogénea.

Por otro lado, se observa que los recubrimiento de silica y resina epóxica también ayudan a disminuir la rugosidad superficial del sustrato de PMMA. Sin embargo; el recubrimiento híbrido alcanza valores de rugosidad más bajos. Específicamente el recubrimiento híbrido curado por el método UV-TT presenta el menor valor de rugosidad y se le atribuye al hecho de llevar a cabo la reacción completa tanto de la parte orgánica como de la inorgánica evitando la formación de aglomeración de partículas de sílica.

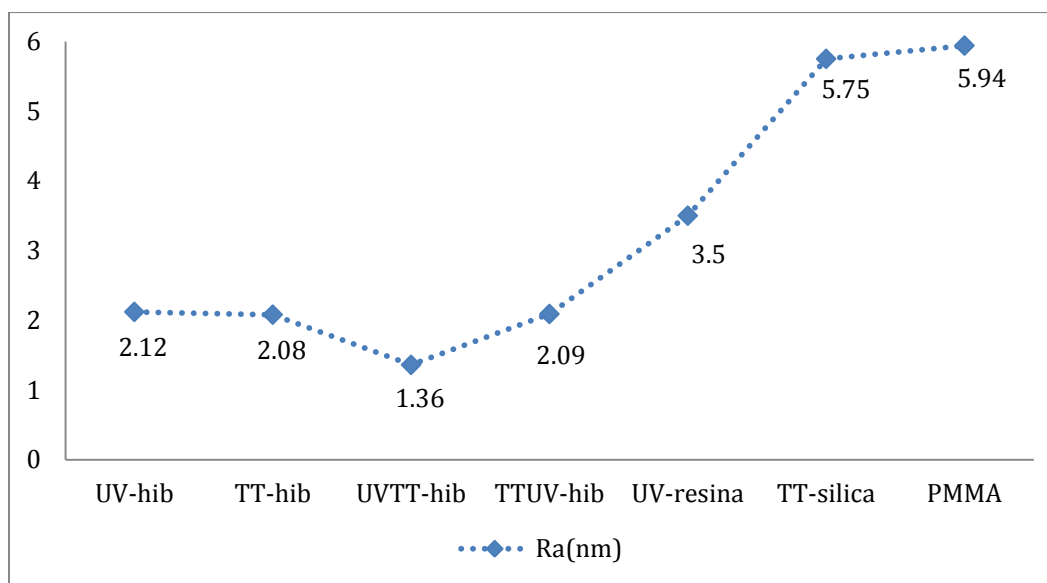


Figura 49. Valores de rugosidad relativa de los recubrimientos sintetizados y del sustrato de PMMA.

A partir de los resultados obtenidos mediante la prueba de adhesión (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**) se pudo observar que la adhesión del recubrimiento híbrido se encuentra íntimamente ligada al método de curado ya que el grado de adhesión es mayor para la muestra curada primeramente con luz UV seguido de tratamiento térmico (UV-TT) en comparación con la muestra con

un proceso de curado inverso (TT-UV). Por otro lado, existe una mejora en el grado de adhesión en el recubrimiento híbrido curado por UV-TT comparado con el recubrimiento 100% resina epóxica. El recubrimiento híbrido curado solamente por tratamiento térmico (TT) así como el recubrimiento de 100% sílica tienen el mayor grado de adhesividad al sustrato de PMMA. Sin embargo; presentan defectos en su superficie disminuyendo de manera significativa la transparencia óptica característica del PMMA.

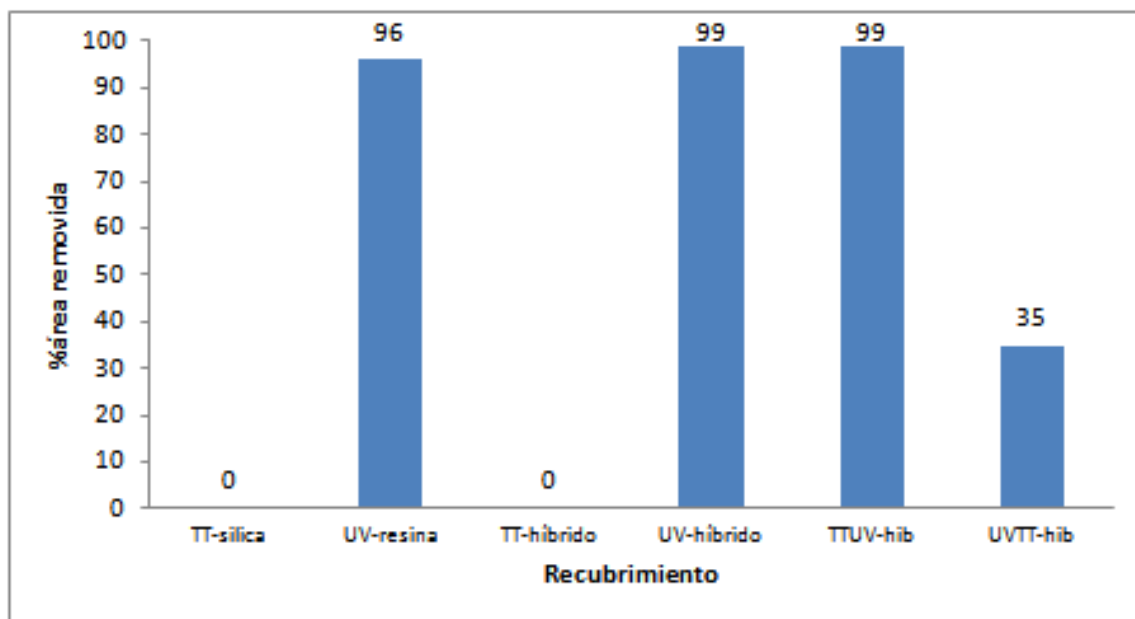


Figura 50. Medida del grado de adhesión utilizando la prueba con cinta de acuerdo a la norma ASTM D 3350.

El recubrimiento de sílica mostró el mayor grado de dureza al rayado debido a las características propias de un compuesto inorgánico. El recubrimiento híbrido curado por UV-TT así como el curado por TT-UV y TT mostraron el mismo grado de dureza al rayado igual a 2H debido a la sílica presente en estos recubrimientos. En el recubrimiento híbrido curado por UV así como el recubrimiento 100% resina epóxica, la dureza al rayado es menor debido a la falta de presencia de los enlaces de la sílica. Finalmente es posible observar que todos los recubrimientos

sintetizados presentan mayor dureza al rayado que el PMMA (¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.).

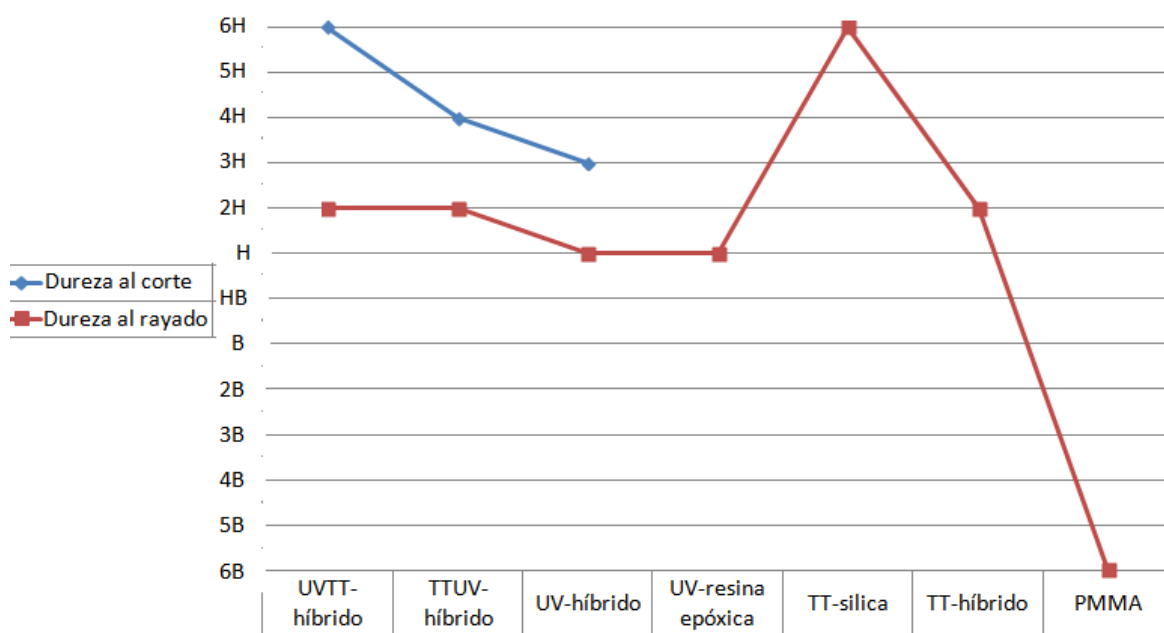


Figura 51. Resultados de la prueba de rayado usando la norma ASTM D3363-05.

A continuación se muestra en la ¡Error! No se encuentra el origen de la referencia. los resultados de las diversas técnicas de caracterización de cada recubrimiento estudiado en donde es posible observar que el recubrimiento híbrido curado por UV-TT es el que se recomienda debido a la combinación de propiedades fisicoquímicas que muestra como una unión química entre la parte orgánica y la inorgánica lo que coincide con la presencia de una superficie homogénea, libre de defectos y sin partículas, así como el promedio de rugosidad más bajo de todos los recubrimientos, un valor de resistencia al rayado de los más altos así como una dureza al corte alta y un porcentaje menor de área removida comparado con el recubrimiento 100% resina epóxica.

**Tabla 7. Resultados de la caracterización de los recubrimientos.**

Técnica	Parámetro	Recubrimiento						
		sin recubrimiento	100%silica	100%resina epóxica	TT híbrido	UV híbrido	UV-TT híbrido	TT-UV híbrido
Pba rayado	dureza al corte	N/A	--	--	--	3H	6H	4H
	dureza al rayado	6B	6H	B	3H	2H	2H	2H
Pba adhesión	%área removida	N/A	0	96	0	99	35	99
AFM	Rugocidad(nm)	5.94	5.75	3.5	2.08	2.12	1.36	2.09
FTIR	Observaciones		Presencia de enlaces Si-O-Si y Si-OH	Desaparición de grupo epoxi	Presencia de enlaces Si-O-Si, NO desaparece grupo epoxi	Presencia de enlaces Si-O-Si y Si-OH, desaparece grupo epoxi	Presencia de enlaces Si-O-Si y Si-OH, desaparece grupo epoxi	Presencia de enlaces Si-O-Si y Si-OH, no desaparece completamente grupo epoxi
SEM	Observaciones		superficie no homogénea	superficie homogénea, libre de fisuras	superficie homogénea, libre de fisuras	superficie homogénea, libre de fisuras	superficie homogénea, libre de fisuras	superficie homogénea, libre de fisuras, presencia de partículas de sílice

Finalmente, se decidió probar tres métodos más de aplicación del recubrimiento híbrido sobre sustratos de PMMA para evaluar posibles aplicaciones a nivel comercial. Como se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** , se utilizó una brocha, aerógrafo y una barra. En donde se observa que la aplicación con brocha resulta en una superficie que sigue manteniendo la transparencia del PMMA, la aplicación con aerógrafo produce un acabado menos uniforme ya que en las orillas se observa al recubrimiento no completamente disperso. Sin embargo; esto se debe a que se necesita mayor conocimiento de la técnica de aplicación utilizando un aerógrafo. La aplicación del recubrimiento con la barra resulta en una superficie con la transparencia del PMMA no obstante, se debe tomar en cuenta que mientras mayor sea el espesor que resulte del recubrimiento, mayor será el tiempo de curado del mismo. Cabe mencionar que el recubrimiento híbrido utilizado para éstos métodos fue el curado por UV-TT debido a que fue el que mejor combinación de propiedades fisicoquímicas presentó como se mencionó anteriormente.

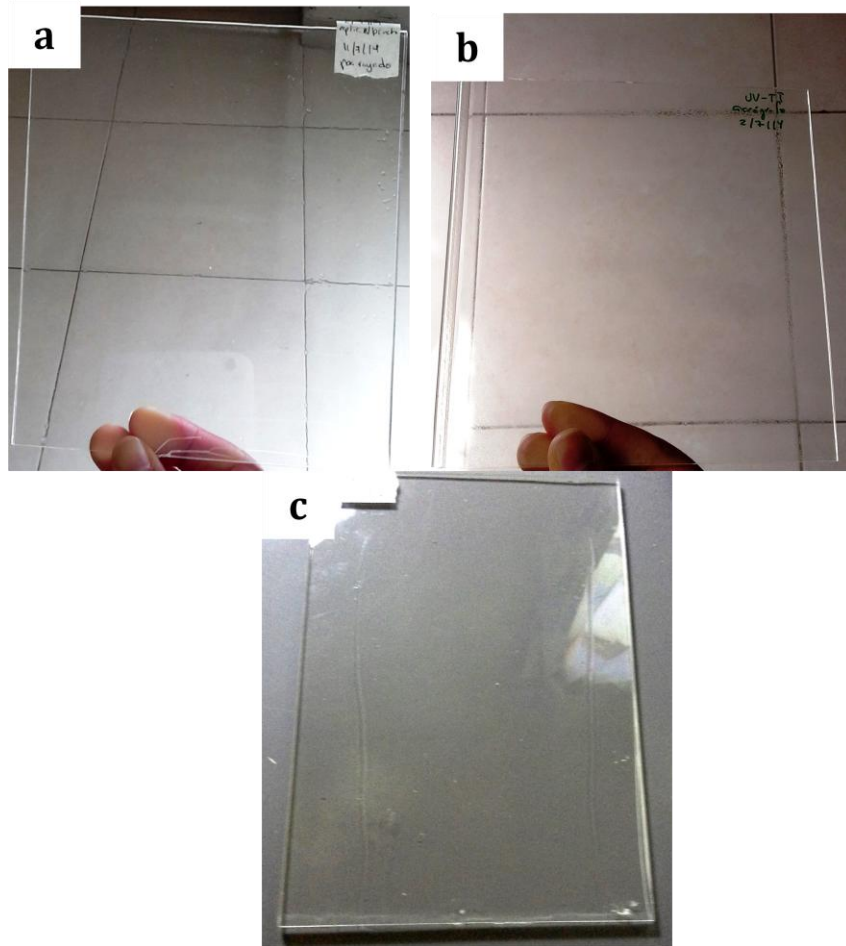


Figura 52. Sustratos de PMMA con recubrimiento híbrido aplicado utilizando: a)brocha, b)aerógrafo, c)barra.

## CONCLUSIONES

- Mediante el método sol-gel se sintetizó un recubrimiento híbrido a partir de sílice y resina epóxica utilizando cuatro tipos de curado y se obtuvieron recubrimientos híbridos con una buena homogeneidad.
- El análisis de los espectros de FTIR del recubrimiento curado por UV y UV-TT muestran la formación de un híbrido verdadero al presentar enlaces Si-O-Si y la desaparición del anillo oxirano del compuesto orgánico.
- La caracterización de los recubrimientos híbridos curados por UV-TT,TT-UV,TT por Microscopía Electrónica de Barrido reveló que poseen una superficie uniforme, libre de poros y fisuras, lo que demuestra la buena dispersión de partículas de sílice en la matriz orgánica.
- Las imágenes de los recubrimientos híbridos analizadas por Microscopía de Fuerza Atómica muestran superficies más lisas que la del sustrato de PMMA lo que ayuda a que se presente menor deposición de partículas.
- La prueba de adhesión (ASTM D 3359-02) muestra que el proceso de curado del recubrimiento híbrido es determinante en el grado de adhesión sobre sustratos de PMMA.
- El recubrimiento curado por UV-TT presenta un área removida del 35% con lo que se puede concluir que dicho tipo de curado resulta en recubrimientos con buena adhesión a sustratos de PMMA.
- La prueba de rayado demostró que los recubrimientos híbridos presentan mayor grado de dureza al rayado que el PMMA.

- El recubrimiento híbrido curado por UV-TT es el que mejor combinación de resultados fisicoquímicos presentó.

## BIBLIOGRAFIA

1. Aral B.K., D.M. Kalyon, Viscoelastic material functions with noncolloidal suspensions with spherical particles, *J. Rheol.* 41 (1997) 599–620.
2. Arkles Barry (2001), Commercial Application of Sol-Gel-Derived Hybrid Materials (version electronic), *MRS Bulletin*, 402-408
3. Askeland, Donald R. & Phulé Pradeep P.(2004) , *The Science and engineering of Materials*, Internacional Thomson Editores, México
4. Baik DG, Cho SM. Application of sol-gel derived films for ZnO/N-Si junction solar-cells. *Thin Solid Films* 2009;354:227.
5. Bauer F., R. Flyunt, K. Czihal, M.R. Buchmeiser, H. Langguth, R. Mehnert, Nano/micro particle hybrid composites for scratch and abrasion resistant polyacrylate coatings, *Macromol. Mater. Eng.* 291 (2006) 493-498.
6. Benfarhi S., C. Decker, L. Keller, K. Zahouily, Synthesis of clay nanocomposite materials by light-induced crosslinking polymerization, *Eur. Polym. J.* 40 (2004) 493–501.
7. Bishop Charles A. (2010). *Roll-to-Roll Vacuum Deposition of Barrier Coatings*, John Wiley and Sons, USA.
8. Blanc D., A. Last, J. Franc, S. Pavan, J.L. Loubet, Hard UV-curable organo-mineral coatings for optical applications, *Thin Solid Film* 515 (2006) 942-946
9. Bongiovanni R., E.A. Turcato, A. Di Gianni, S. Ronchetti, Epoxy coatings containing clays and organoclays: effect of the filler and water content on the UV-curing process, *Prog. Org. Coat.* 62 (2008) 336–343.
10. Bongiovanni R., G. Malucelli, M. Sangermano, A. Priola, Preparation of coatings via cationic photopolymerisation influence of alcoholic additives, *Macromol. Symp.* 187 (2002) 481–492.
11. Brinker C.J., G. Sherer. W.(1990), *Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol -Gel Processing*. Academic Press, New York.
12. Callister D. William (2007). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de Materiales*. España: Reverté.
13. Cañavate J., X. Colom, P. Pages and F. Carrasco, "Study of the curing process of epoxy resin by FTIR spectroscopy", *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 39, pp 937-943, 2000
14. Carey Francis A., Sundberg Richard J.(2007) *Advanced organic chemistry*, Springer Science + Business Media LLC ,New York
15. Carreau P.J., P.A. Lavoie, M. Bagassi, Rheological properties of filled polymers, *Macromol. Symp.* 108 (1996) 111–126.

16. Cecil, E. 1970. "Microscopia Electrónica de Barrido". Editorial Ediciones Urmo. Mc Graw- Hill Barcelona, España pp. 23-55,203-266,315-370.
17. Chang Chao-Ching, Feng-His Hwang, Chin-Yuan Hsieh, Ching-Chung Chen and Laio-Ping Cheng "Preparation and characterization of polymer/zirconia nanocomposite antistatic coatings on plastic substrates", J.Coat. Technol. Res., 10(1) 73-78, 2013
18. Chau J.L.H., C.C. Hsieh, Y.M. Lin, A.K. Li, Preparation of transparent silica-PMMA nanocomposite hard coatings, Prog. Org. Coat. 62 (2008) 436-439.
19. Chou T.P., G. Cao, Adhesion of Sol-Gel Derived Organic-Inorganic Hybrid J. Sol-Gel Sci. Technol. 27 (2003) 31.
20. Choy K. L., Chemical Vapour Deposition on coatings, Progress in Materials Science 48 (2), 57 (2003).
21. Clement Sanchez, Beatriz Julian, Philippe Belleville and Michael Popall, "Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites", Journal of Materials Chemistry 2005, 15, 3559-3592
22. Crivello J.V., in: G. Bradley (Ed.), Photoinitiators for Free Radical Cationic and Anionic Photopolymerization, second ed., Wiley, New York, 1998,
23. Davis Steven R., Adrian R. Brough, Alan Atkinson, "Formation of silica/epoxy hybrid network polymers", Journal of Non-Crystalline Solids 315(2003)197-205
24. Dirk W. Schubert, Thomas Dunkel (2003); Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution; Materials Research Innovations Vol. 7, p. 314
25. Eckert H. and M. Ward, "Nanostructured and Functional Hybrid Organic-Inorganic Materials", Chem. Mater, 2001, pp. 13
26. Fabbri P., M. Messori, M. Toselli, P. Veronesi, J. Rocha, F. Pilati, Enhancing the scratch resistance of polycarbonate with poly(ethylene oxide)-silica hybrid coatings, Adv. Polym. Technol. 27 (2008) 117-126.
27. Fabbri P., B. Singh, Y. Leterrier, J.A.E. Manson, M. Messori, F. Pilati, Surf. Coat. Technol. 200 (2006) 6706.
28. Farhadyar Nazanin, Azam Rahimi, and Amir Ershad Langroudi, "Preparation and Characterization of Aromatic Amine Cured Epoxy-Silica Hybrid Inorganic-Organic Coating via In Situ Sol-gel Process", Iranian Polymer Journal 14 (2), 2005, 155-162.
29. Flinn, R. A and Trojan P.K., (1990) Engineering Materials and their applications, 4th edition, Houghton Mifflin Co., Boston

30. Fouassier J.P.(1993). Radiation curing in polymer science and technology:Practical Aspects and Applications Volume IV. Elsevier Science publishers
31. Framroze Rointan Bunshah.Handbook of Hard Coatings.Noyes Publications. 2001
32. Friedrich K, Fakirov S, Zhang Z (2005) Polymer composites: from nano to macro scale. Springer, New York
33. Gill R, van de Weijer P, Liedenbaum CTH, Schoo HFM, Berntsen A, Vleggaar JJM, Visser RJ. Stability and characterization of large area polymer light-emitting diodes over extended periods. *Optical Mater* 2009;12:183.
34. Giménez Enrique, Luis Cabedo, José María Lagarón. Nuevos retos en materiales poliméricos.Publicacions de la Universitat Jaume I. 2008
35. Gómez P. Romero, Clement Sanchez (2004). "Functional Hybrid Materials" Wiley-VCH Verlag Gmbh & Co. KGa.
36. Hankles Barry, "Commercial Application of Sol-Gel-Derived Hybrid Materials", *Bulletin*, 402-407, May 2001
37. Huang F.H., C.C. Chang, T.Y. Oyang, C.C. Chen, L.P. Cheng, Preparation of almost dispersant-free colloidal silica with superb dispersibility in organic solvents and monomers, *J. Nanopart. Res.* 13 (2011) 3885–3897.
38. Innocenzi Pilinio, Yuriy L. Zub and Vadim G.Kessler (2007). *Sol-Gel Methods for Materials Processing*. Springer. Netherlands
39. Iskanderova ZA, Kleiman J, Morison WD, Tennyson RC. Erosion resistance and durability improvement of polymers and composites in space environment by ion-implantation. *Mater Chem Phys* 1998;54:91.
40. Jeon S.J., J.J. Lee, W. Kim, T.S. Chang, S.M. Koo, Hard coating films based on organosilane-modified boehmite nanoparticles under UV/thermal dual curing, *Thin Solid Film* 516 (2008) 3904–3909.
41. Kahraman M.V., G. Bayramo lu, Y. Boztoprak, A. Güngör, N. Kayaman-Apohan,Synthesis of fluorinated/methacrylated epoxy based oligomers and investigation of its performance in the UV curable hybrid coatings, *Prog. Org. Coat.* 66 (2009) 52–58.
42. Kamal M.R., A. Mutel, Rheological properties of suspensions in Newtonian and non-Newtonian fluids, *J. Polym. Eng.* 5 (1985) 293–382.
43. Kang D.J., D.H. Han, D.P. Kang, Fabrication and characterization of photocurable inorganic-organic hybrid materials using organically modified colloidal-silica nanoparticles and acryl resin, *J. Non-Crystal. Solids* 355 (2009) 397–402.

44. Kickelbick Guido (2007), Hybrid materials:synthesis,characterization and applications,2nd edition Wiley-VCH,Alemania.
45. Klein L.C, "Sol-Gel Optical Materials", Ann Rev Mater Science 1993 (23), 437-452.
46. Le Meins J.F., P. Moldenaers, J. Mewis, Suspensions in polymer melts. 1. Effect of particle size on the shear flow behavior, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 6297-6304.
47. Lee C.K., T.M. Don, W.C. Lai, C.C. Chen, D.J. Lin, L.P. Cheng, Preparation and properties of nano-silica modified negative acrylate photoresist, Thin solid films 516 (2008) 8399-8407.
48. Lee S.H., H.G. Kim, S.S. Kim, Organic-inorganic hard coating layer formation on plastic substrate by UV curing process, Macromol. Res. 18 (2010) 40-46.
49. Leterrier Yves. Durability of nanosized oxygen-barrier coatings on polymers. Progress in Materials Science 2003:48:5-20.
50. Li Y., J.Q. Pham, K.P. Johnston, P.F. Green, Contact angle of water on polystyrene thin films: effects of CO<sub>2</sub> environment and film thickness,Langmuir 23 (2007) 9785-9793.
51. Lin D.J., C.C. Chen, Y.C. Su, S.H. Huang, L.P. Cheng, Preparation of silica-filled poly (2-hydroxymethyl methacrylate) nanocomposites cured by photoirradiation during the sol-gel process, J. Appl. Polym. Sci. 94 (2004) 1927-1935.
52. Lin D.J., T.M. Don, C.C. Chen, B.Y. Lin, C.K. Lee, L.P. Cheng, Preparation of a nanosilica-modified negative-type acrylate photoresist, J. Appl. Polym. Sci. 107 (2010) 1179-1188.
53. M.Martin Peter. Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings. Third edition. Elsevier. 2010
54. Marini M., F. Pilati, A. Saccani, M. Toselli, Polym. Degrad. Stab. 93 (2008) 1170.
55. Marini M., S. De Niederhausern, R. Iseppi, M. Bondi, C. Sabia, M. Toselli, F. Pilati,Biomacromolecules 8 (2007) 1246.
56. Martinu L. Advances in plasma deposition of optical films and coatings. Proc. 41st Society of Vacuum Coaters Annual Conference, Boston, April. 18-23, SVC, 111, 1998.
57. Medda S.K., G. De, Inorganic-organic nanocomposite based hard coatings on plastics using in situ generated nano-SiO<sub>2</sub> bonded with?Si-O-Si-PEO hybrid network,Ind. Eng. Chem. Res. 48 (2009) 4326-4333.

58. Messori M., M. Toselli, F. Pilati, E. Fabbri, P. Fabbri, S. Busoli, L. Pasquali, S. Nannarone, *Polymer* 44 (2003) 4463.
59. Minelli M., M.G. De Angelis, F. Doghieri, M. Rocchetti, A. Montenero, *Polym. Eng.Sci.* 50 (2010) 144.
60. Montserrat, S., F. Roman and P.Colomer, "Vitrification and dielectric relaxation during the isothermal curing of an epoxy-amine resin", *Polymer*, 44, 101-114, 2006
61. Nalwa H. Singh (2002), *Nanostructured Materials and Nanotechnology*, 2nd edition, Academic Press, USA.
62. Ono Satomi, Hiroyasu Tsuge, Yasuo Nishi and Shin-ichi Hirano.Improvement of Corrosion Resistance of Metals by an Environmentally Friendly Silica Coating Method. *Jou.Sol-Gel Sc and Tech.* 2004;29(3):147-153.
63. Ouyang M, Klemchuk PP, Koberstein JT. Exploring the effectiveness of SiOx coatings in protecting polymers against photo-oxidation. *Polym Degrad Stab* 2008;70:217
64. Rahaman, M.N. (2007). *Ceramic Processing*. Boca Raton: CRC Press. pp. 242-244.
65. Rubio, E., Almaral, J., Ramírez-Bon, R., Castaño, V., & Rodríguez, V. (2005). Organic-inorganic hybrid coating (poly(methyl methacrylate)/ monodisperse silica). *Optical Materials*, 27(7), 1266-1269.
66. Sakka Sumio (2005). *Handbook of sol-gel science and technology. Processing Characterization and applications*. Luwer Academic Publishers,USA.
67. Samson F. Ophtalmic lens coatings. *Surf Coat Technol* 1993; 81:79.
68. Sangermano M, Bongiovanni R, Malucelli G, Priola A (2006). New developments in cationic photopolymerization: process and properties. In: Bregg RK (ed) *Horizons in polymer research*. Nova Science Publisher Inc., New York,
69. Sangermano M., G. Malucelli, E. Amerio, A. Priola, E. Billi, G. Rizza, Photopolymerization of epoxy coatings containing silica particles, *Prog. Org. Coat.* 54 (2005) 134-138.
70. Sarto F, Alvisi V, Melissano E, Rizzo A, Scaglione S, Vasanelli L. Adhesion enhancement of optical coatings on plastic substrate via ion treatment. *Thin Solid Films* 1999;346:196.
71. Sasaki T., K. Kamitani, Preparation of thick and hard coating films via sol-gel process with a low temperature treatment, *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 46 (2008) 180-189.

72. Schackelford J.F (2009), Introduction to Materials Science for Engineers, Seven Edition, Prentice Hall,USA.
73. Schmidt H., Nanoparticles by chemical synthesis, processing to materials and innovative applications, Appl. Organomet. Chem. 15 (2001) 331-343.
74. Schwab S. Amberg, E. Arpac, W. Glaubitt, K. Rose, G.Schottner, "High Performance Ceramic Films and Coatings", Elsevier, Amsterdam, 1999
75. Scraton B.Alec, Christopher N.Bowman, Robert W.Peiffer (1997). Photopolymerization: Fundamentals and Applications, Volume 673. American Chemical Society
76. Seymour Raimond B. and Charles E.Carraher,Jr (2002). Introducción a la química de los polímeros. Reverté. Barcelona.
77. Shen W., B. Jiang, S.M. Gasworth, H. Mukamal, Tribol. Int. 34 (2001) 135.
78. Shu C.H., H.C. Chiang, R.C.C. Tsiang, T.J. Liu, J.J. Wu, Synthesis of organic-inorganic hybrid polymeric nanocomposites for the hard coat application, J. Appl. Polym. Sci. 103 (2007) 3985-3993.
79. Smith, William. F. (2000). Fundamentos de la ciencia e ingeniería de los materiales ,2nda edición,. Mc- Graw-Hill,Estados Unidos
80. Solomon M.J., A.S. Almusallam, K.F. Seefeldt, A. Somwangthanaroj, P. Varadan, Rheology of polypropylene/clay hybrid materials, Macromolecules 34 (2001) 1864-1872.
81. Steven R. Davis, Adrian R. Brough, Alan Atkinson, "Formation of silica/epoxy hybrid network polymers", Journa2l of Non-Crystalline Solids 315(2003)197-205.
82. Tantawya E. L, F. K. Kamadab, H. Ohnabec, "In situ network structure, electrical and thermal properties of conductive epoxy resin-carbon black composites for electrical heater applications", Mater. Lett. 56, 112-126, 2002
83. Tehfe Mohamad Ali, Fanny Louradour, Jacques Lalevée and Jean-Pierre Fouassier. "Photopolymerization Reactions: On the Way to a Green and Sustainable Chemistry". Appl.Sci.2013,3,490-514.
84. Thorton P. A., and Colangelo V. J, (2012),Fundamentals of Material Science and Engineering Materials, 4th edition, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ.
85. Toselli M., M. Marini, P. Fabbri, M. Messori, F. Pilati, Sol-gel derived hybrid coatings for the improvement of scratch resistance of polyethylene, J. Sol-Gel Sci.Tech. 43 (2007) 73-83.
86. Varela, J., Rubio, E., & Castano, V. M. (2011). Hybrid Epoxy-silica Anticorrosive Coatings for Carbon Steel, 066, 59-66.

87. Vermant J., S. Ceccia, M.K. Dolgovskij, P.L. Maffettone, C.W. Macosko, Quantifying dispersion of layered nanocomposites via melt rheology, *J. Rheol.* 51 (2007) 429–450.
88. Wagener R., T.J.G. Reisinger, A rheological method to compare the degree of exfoliation of nanocomposites, *Polymer* 44 (2003) 7513–7518.
89. Wick Z.W, F.N. Jones, S. P. Pappas(2000), *Organic coatings Science and Technology*, 2da edition, John Wiley and Sons, New York
90. Wright J.D., Sommerdijk N. (2000), *Sol-Gel Materials: Their Chemistry and Biological Properties*, Third edition, Taylor & Francis Group, London
91. Wu L.Y.L., L. Boon, Z. Chen, X.T. Zeng, Adhesion enhancement of sol-gel coating on polycarbonate by heated impregnation treatment, *Thin Solid Film* 517 (2009) 4850–4856.
92. Yagci Yusuf, Steffen Jockusch and Nicholas J. Turro. Photoinitiated Polymerization: Advances, Challenges, and Opportunities. *Macromolecules*, 43, 6245-6260, 2010
93. Yu Y.Y., W.C. Chien, S.Y. Chen, Preparation and optical properties of organic/inorganic nanocomposite materials by UV curing process, *Mater. Design* 31 (2010) 2061–2070.
94. Yu Y.Y., W.C. Chien, C.L. Lai, Synthesis and optical properties of photosensitive polyimide/silica hybrid thin films, *Mater. Chem. Phys.* 113 (2009) 567–573.
95. Yu-Chin Kao y Franklin Chau-Nan Hong, "Improved adhesión of PMSQ hard coatings on polymer substrates", *J. Coat. Technol. Res.*, 8 (6) 779-783, 2011
96. Zhao J., A.B. Morgan, J.D. Harris, Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion, *Polymer* 46 (2005) 8641–8660.
97. Zhong, Z., S. Zheng, J. Huang, X. Cheng, Q. Guo and Jun Wei., "Phase behavior and mechanical properties of epoxy resin", *Polymer*, 39, 1075-1080, 1998
98. Zou H., S. Wu, J. Shen, Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications, *Chem. Rev.* 108 (2008) 3893–3957.

## ANEXOS

### ANEXO A “Técnicas de caracterización”

Los métodos espectroquímicos han aportado las herramientas que, posiblemente, son las que más se utilizan para elucidar estructuras moleculares, así como para identificar y obtener la composición cuantitativa y cualitativa de sustancias orgánicas e inorgánicas.

Existe también una enorme diversidad de técnicas para caracterizar las propiedades microestructurales así como técnicas para medir propiedades mecánicas de los materiales.

En este apartado se analizan los principios fundamentales de las técnicas utilizadas en el presente trabajo:

1. Microscopía Electrónica de Barrido
2. Microscopía de Fuerza Atómica
3. Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier
4. Espectroscopía UV-Visible
5. Prueba de adhesión

#### **Microscopía electrónica de barrido**

La microscopia electrónica de barrido es una técnica instrumental que encuentra gran cantidad de aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnología. El equipo permite obtener imágenes de muestras tanto en alto vacío como en presión variable, además se pueden obtener buenas imágenes a bajo potencia. El microscopio electrónico de barrido es un instrumento diseñado para estudiar, en alta resolución, la superficie de los sólidos. En este caso, se puede identificar la morfología, el tamaño de las estructuras observadas y su composición química elemental (Cecil, 1970).

Las principales aplicaciones que tiene la Microscopia Electrónica de Barrido son las siguientes:

1. Morfología superficial de minerales, electrodepósitos, catalizadores, etc.
2. Adherencia fibra-matriz en polímeros.
3. Cambios morfológicos de materiales sometidos a tratamientos químicos.
4. Formas de cristalización de minerales y reconocimiento de fósiles
5. Estudio de moléculas y control de calidad de catalizadores industriales.

Para producir el haz de electrones el microscopio electrónico de barrido usa un cañón de electrones y lentes electromagnéticas que operan en vacío. El cañón de electrones, se debe a un filamento de tungsteno (W), el cual se usa porque tiene el punto de fundición más alto y el punto de vaporización más bajo de todos los metales, este es calentado por una corriente predeterminada, lo que provoca la aceleración de los electrones a energías del orden de unos cientos de eV a 50 KeV, siendo atraídos por el ánodo y condensados por lentes electromagnéticas. Posteriormente pasando por las bobinas deflectoras (bobinas de barrido), que son las responsables de producir el movimiento del haz, de manera que barra la muestra, provocando la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra.

En el microscopio electrónico de barrido, el haz electrónico, atraviesa la columna y llega a la muestra. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que barra la muestra punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, tales como: Electrones secundarios, retrodispersos, electrones Auger, rayos X, electrones absorbidos y electrones transmitidos, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. El detector capta la señal y la convierte en una señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódico. Los diferentes tipos de electrones producidos por la interacción del haz primario con la muestra se observan en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..**

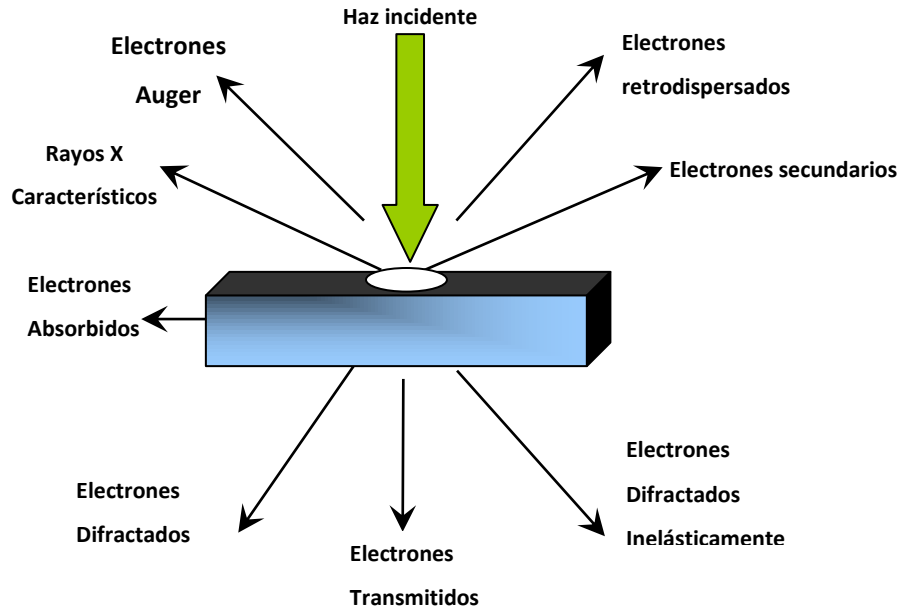


Figura 53. Señales producidas por la interacción del haz incidente sobre la muestra.

Los electrones utilizados en microscopia electrónica de barrido son los electrones secundarios y retrodispersados (Yacamán, 1995).

**Electrones Secundarios.** La señal de electrones secundarios es la que se emplea normalmente para obtener una imagen de la muestra. Es la señal que nos proporciona una imagen más real de la superficie que estemos estudiando, se considera un electrón secundario aquel que emerge de la superficie de la muestra con una energía inferior a 50 eV (electronvoltios).

**Electrones Retrodispersados.** La señal de electrones retrodispersados está compuesta por aquellos electrones que emergen de la muestra con una energía superior a 50 eV (electronvoltios). Estos electrones proceden en su mayoría del haz incidente que rebota en el material después de diferentes interacciones. La intensidad de la señal de retrodispersados, para una energía dada del haz, depende del número atómico del material (a mayor número atómico mayor intensidad) Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor Z se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico. Esta es la aplicación principal de la señal de electrones retrodispersados.

Otra aplicación de la Microscopia Electrónica de Barrido es que cuenta con una sonda EDS (Espectroscopia por Dispersión de rayos X característicos), permite hacer un estudio semi-cuantitativo y cualitativo de la composición química elemental de los materiales analizados, detecta desde el Na ( $Z = 11$ ) hasta elementos muy pesados, pero ninguno tiene la resolución espacial del EDS (500 Å). La señal de rayos X se produce cuando los electrones del haz incidente interactúan con la muestra, estos producen ionizaciones de los átomos que conforman el material. En cada ionización los átomos pierden algunos de sus electrones y cuando estos electrones impulsados son de las capas internas, otro electrón de una capa mas externa llena el espacio dejado por el electrón expulsado. En este proceso es emitido un rayo X cuya energía dependerá de las capas electrónicas que se ven involucradas en el proceso, pero aún mas estos rayos X serán característicos del átomo en cuestión. De esta manera, determinando la energía de los rayos X emitidos por la muestra es posible conocer los átomos que conforman a este y cuantificando la cantidad de cada uno de estos, es posible realizar un análisis semicuantitativo de los elementos presentes en una muestra determinada.

### **Microscopía de fuerza atómica**

Desde su aparición en los 80's, el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM), ha sido un equipo importante para la elucidación de la microestructura de materiales. Basado en la interacción local entre la punta y la superficie de una muestra, proporciona imágenes tridimensionales de superficies con alta resolución espacial en tiempo real. Debido a esto, el AFM es utilizado en la caracterización de materiales para determinar sus propiedades físicas.

La microscopía de fuerza atómica (AFM) se ha convertido en la técnica líder dentro de las técnicas de barrido con sonda. Sus posibilidades únicas como técnica de caracterización en la escala nanométrica y micrométrica han sido ampliamente reconocidas en la industria de los semiconductores y del almacenamiento electrónico. Recientemente las capacidades del AFM en el campo de los polímeros

han hecho que la microscopía de fuerza atómica se revele como una técnica complementaria de otras técnicas de caracterización microscópicas y difractivas en la caracterización morfológica, micro- y nanoestructural, así como en un gran número de aplicaciones en las que es la única técnica disponible (Olmos,2009).

La técnica SPM proporciona imágenes tridimensionales en tiempo real, permitiendo monitorear un área localizada para obtener las propiedades físicas de los materiales simultáneamente. Todos los SPM's tienen 5 elementos fundamentales: la punta, el escáner, el detector, el sistema de control electrónico y el sistema de aislamiento de vibración.

La punta se selecciona de acuerdo al tipo de muestra y a las propiedades que se desean obtener; ésta puede ser de diferentes materiales, las más comunes son de Nitruro de Silicio o de Silicio. El diseño del escáner tiene forma de tubo y es de un material cerámico piezoeléctrico que cambia de dimensiones como respuesta a un voltaje aplicado. Estos escáneres se caracterizan por tener tres grados de libertad, expandiéndose en una dirección y contrayéndose en otra como resultado del voltaje aplicado a sus electrodos.

**Punta:** El tipo de punta y de soporte de la misma viene directamente condicionado por la muestra y el modo de operación. Por ejemplo, si vamos a trabajar en el modo de contacto, elegiremos una punta de nitruro de silicio colocada en un soporte estándar. Si por el contrario, vamos a trabajar en el modo de contacto intermitente (*Tapping Mode*) para observar una muestra biológica en un medio fluido, será necesario emplear una celda especial de líquidos.

Las puntas que se emplean en AFM suelen ser de nitruro de silicio o de silicio. Las puntas de nitruro de silicio generalmente se emplean en el modo de contacto, mientras que las de silicio, son las más ampliamente empleadas tanto para el modo de contacto intermitente o "tapping" como para la mayoría de las aplicaciones de la microscopía de fuerza atómica. En el mercado se encuentran disponibles una gran variedad de puntas con distintas constantes de fuerza, frecuencias de

resonancia, recubrimientos superficiales, longitud de la punta, espesor. En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, se muestra a modo de ejemplo una de punta de típica de las empleadas para operar en el modo de contacto intermitente.

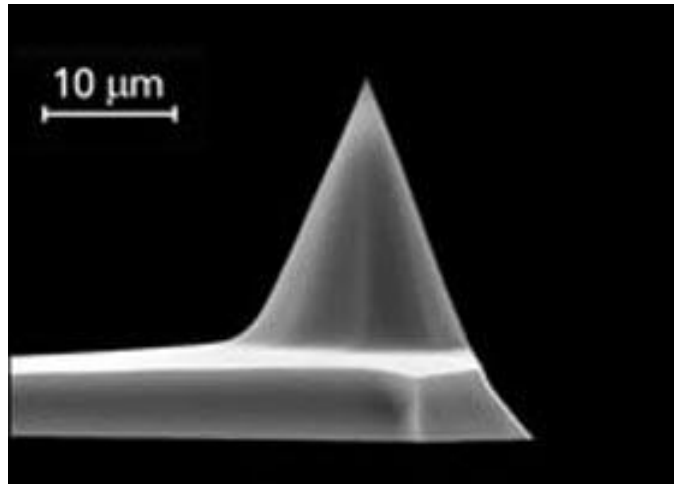


Figura 54. Punta de silicio empleada para medir en TM-AFM.

El Microscopio de Fuerza Atómica utiliza múltiples modos de operación de acuerdo a las características físicas de la muestra y de las propiedades a medir.

- *Contacto*: Mide la topografía de la muestra deslizando la punta sobre su superficie.
- *Tapping*: También llamado contacto intermitente, mide la topografía de la muestra tocando intermitentemente su superficie.
- *Imagen de Fase*: Proporciona una imagen contrastada generada por las diferencias de adhesión en la superficie de la muestra.
- *No Contacto*: Mide la topografía de acuerdo a las fuerzas de Van der Waals que existen entre la superficie de la muestra y la punta.
- *Fuerza Magnética*: Mide el gradiente de fuerza magnética sobre la superficie de la muestra.

- *Fuerza Eléctrica*: Mide el gradiente de fuerza eléctrica sobre la superficie de la muestra.
- *Potencial de Superficie*: Mide el gradiente de campo eléctrico sobre la superficie de muestra.
- *Modo Lift*: Técnica que utiliza dos modos de operación usando la información topográfica para mantener la punta a una altura constante sobre la superficie.
- *Modulación de Fuerza*: Mide la elasticidad/suavidad relativa de la superficie de las muestras.
- *Fuerza Lateral*: Mide la fuerza de fricción entre la punta y la superficie de las muestras.
- *Microscopía de Tunelamiento*: Mide la topografía de superficie de la muestra utilizando la corriente de tunelamiento.
- *Microscopía Electroquímica*: Mide la estructura de la superficie y las propiedades de los materiales conductores inmersos en soluciones electrolíticas.
- *Litografía*: Se emplea una punta especial para grabar información sobre la superficie de muestra (Reséndiz, 2005).

### **Espectroscopía de infrarrojo con transformada de fourier**

La espectroscopia es el estudio de la interacción de la luz con los átomos y las moléculas, esta técnica nos permite detectar grupos funcionales químicos en una muestra, es sumamente útil para determinaciones cualitativas de compuestos orgánicos y para deducir estructuras moleculares a partir de sus grupos funcionales tanto de compuestos orgánicos como inorgánicos. En el análisis cualitativo la espectroscopia de infrarrojo puede usarse para la identificación de sustancias puras o para la absorción, localización e identificación de impurezas.

Otra aplicación de la espectroscopia de absorción en el infrarrojo es como sistema de detección en cromatografía de gases, donde su potencial para la identificación de compuestos se combina con la notable capacidad de separación de los componentes de mezclas complejas que se presentan en cromatografía de gases (Skoog, 2007).

La región infrarroja (IR) del espectro electromagnético está precisamente enseguida de la región que el ojo humano percibe como luz roja. La absorción de luz infrarroja produce aumentos en las frecuencias de alargamiento y flexión de los enlaces químicos entre átomos. La frecuencia de vibración y de reflexión de un enlace está determinada principalmente por la masa de los átomos que participan en él y por la fuerza de enlace. Los enlaces que caracterizan los grupos funcionales tienen frecuencias específicas, los cuales absorben y producen bandas de absorción características en la región infrarroja del espectro (Skoog, 2007).

El principio fundamental de la espectroscopia de infrarrojo es que se absorbe radiación infrarroja cuando coincide la energía radiante y la frecuencia de un movimiento molecular específico, de esta manera una molécula absorbe luz infrarroja solo cuando la energía de los fotones es muy cercana a la diferencia de energía entre un estado de vibración y el que le sigue en sentido ascendente provocando diferentes tipos de vibración. Para una molécula simple diatómica o triatómica es fácil definir el número y la naturaleza de tales vibraciones y relacionarlas con las energías de absorción. Sin embargo con moléculas poliatómicas un análisis de esta clase es difícil debido al gran número de centros vibracionales y también porque ocurren interacciones entre varios centros que deben tomarse en consideración.

De esta manera pueden distinguirse dos tipos básicos de vibraciones: de tensión y de flexión, representados en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** Una vibración de tensión supone un cambio continuo en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos y puede ser simétrica (cuando los enlaces se acortan) y asimétrica (cuando uno de los enlaces se tensa y el otro se acorta). Las

vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y pueden ser de cuatro tipos: tijereteo, balanceo, aleteo y de torsión (Fox,2004).

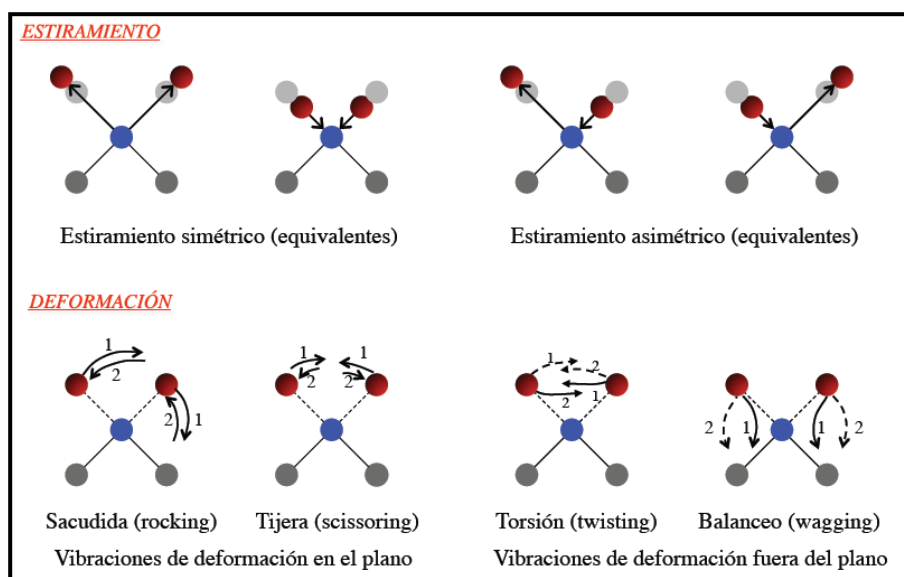


Figura 55. Tipos de vibraciones moleculares.

Por otra parte el análisis de las bandas de absorción registrados en ciertos intervalos de número de onda, considerando intensidad del máximo, área, anchura media, perfil etc., permite obtener datos fisicoquímicos moleculares como simetría, estructura, longitudes de enlace, momentos de inercia, distribuciones electrónicas o interacciones con otras moléculas. Esto se debe a que cada molécula o especie química tiene un espectro infrarrojo característico, es por ello que las aplicaciones de esta técnica son muy amplias.

En la

se presentan algunas frecuencias de grupos orgánicos y el tipo de enlace característico de cada uno de ellos.

**Tabla 8. Frecuencia de vibración de grupos funcionales orgánicos.**

<i>Enlace</i>	<i>Tipo de compuesto</i>	<b>Intervalo de frecuencia <math>\text{cm}^{-1}</math></b>
C–H	Alcanos	2850-2970
		1340-1470
C–H	Alquenos	3010-3095
		675-995
C–H	Alquinos (–C $\equiv$ C–H)	3300
C–H	Anillos aromáticos	3010-3100
		690-900
O–H	Alcoholes y fenoles (monómeros)	3590-3650
	Alcoholes y fenoles (unidos por puentes de hidrógeno)	3200-3600
	Ácidos carboxílicos (monómeros)	3500-3650
	Ácidos carboxílicos (unidos por puentes de hidrógeno)	2500-2700
N–H	Aminas, amidas	3300-3500
C=C	Alquenos	1610-1680
C=C	Anillos aromáticos	1500-1600
C $\equiv$ C	Alquinos	2100-2260
C–N	Aminas, amidas	1180-1360
C $\equiv$ N	Nitrilos	2210-2280
C–O	Alcoholes, éteres, ácidos carboxílicos,	

	ésteres.	<b>1050-1300</b>
<b>C=O</b>	Aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres.	<b>1690-1760</b>
<b>NO<sub>2</sub></b>	Nitroderivados	<b>1500-1570</b> <b>1300-1370</b>

Algunos aspectos importantes que se consideran en espectroscopia de infrarrojo son los siguientes:

1. Si dos moléculas están constituidas por átomos distintos, o tienen distinta distribución isotópica, o configuración, o se encuentran en ambientes distintos, los espectros infrarrojos serán distintos.
2. Una sustancia definida puede identificarse por su espectro infrarrojo. Estos espectros pueden ser considerados como las huellas digitales de dicha sustancia.
3. Los espectros muestran bandas que son típicas de grupos funcionales particulares y que tienen localizaciones e intensidades específicas dentro de los espectros infrarrojos.
4. Las intensidades en las bandas del espectro de una mezcla, son generalmente proporcionales a las concentraciones de las componentes individuales. Por lo tanto, es posible determinar la concentración de una sustancia y realizar análisis de muestras con varias componentes.
5. Es posible, mediante el uso de dispositivos experimentales adecuados, obtener espectros infrarrojos sin alteración de la muestra, lo que constituye a esta espectroscopía como una herramienta de análisis no destructiva.
6. El tiempo necesario para obtener y almacenar un espectro infrarrojo es del orden de minutos.

Las aplicaciones de la espectroscopia de infrarrojo se dividen en tres grandes categorías relacionadas con las tres regiones espectrales del infrarrojo. En la **¡Error!**

No se encuentra el origen de la referencia. se muestra la división del espectro infrarrojo.

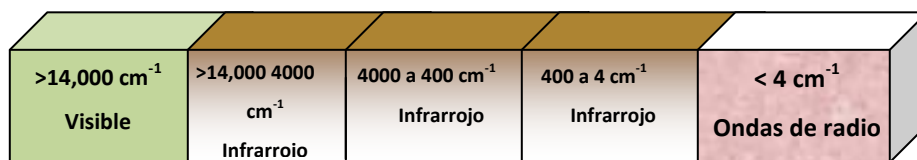


Figura 56. División del espectro infrarrojo.

**Región infrarrojo cercano** está comprendida entre 4.000 y 14.000 cm<sup>-1</sup> (0.75 y 2.5 μm). Las bandas de absorción en esta zona son sobretonos o combinaciones de las bandas vibracionales de tensión fundamentales que se producen en la región de 3.000 a 1.700 cm<sup>-1</sup>. Los enlaces implicados son por lo general, C-H, N-H y O-H. Debido a que se trata de sobretonos o bandas de combinación, sus absorptividades molares son pequeñas y los límites de detección son del orden de 0.1 por 100. Los espectros de absorción en el infrarrojo cercano son menos útiles para la identificación y más útiles para el análisis cuantitativo de compuestos que contengan agrupaciones funcionales formadas por uniones entre hidrógeno y carbono, o entre nitrógeno y oxígeno.

**Región infrarrojo medio** es la región más utilizada que se extiende aproximadamente entre 670 y 4.000 cm<sup>-1</sup> (2.5 y 14.9 μm), en esta región, para los análisis cualitativos y cuantitativos, se emplean los espectros de emisión. Además los de absorción y reflexión que son la principal herramienta para la determinación estructural de especies orgánicas y bioquímicas.

**Región infrarrojo lejano** es útil para el estudio de compuestos inorgánicos, puesto que la absorción debida a las vibraciones de tensión y flexión de los enlaces entre átomos metálicos y ligandos inorgánicos u orgánicos tiene lugar, a frecuencias inferiores a 650 cm<sup>-1</sup> (>15 μm). Las frecuencias de absorción de los enlaces organometálicos dependen del átomo metálico como de la porción orgánica de la especie, en el infrarrojo lejano proporciona información útil acerca de las energías reticulares de los cristales, y de las energías de transición de los materiales semiconductores. Solo las moléculas formadas exclusivamente por átomos ligeros,

absorben en el infrarrojo lejano si poseen modos de flexión de esqueleto que impliquen a más de dos átomos que no sean de hidrógeno. Los espectrómetros de transformada de Fourier son especialmente útiles en los estudios de infrarrojo lejano (Colthup,1990).

Los espectrómetros de IR convencionales se componen de una fuente de luz infrarroja, componentes ópticos (espejos, lentes, divisores de haz, etc.) construidos con materiales adecuados no absorbentes en el IR (típicamente sales como KBr o NaCl) y un fotodetector sensible a la luz IR. La fuente de luz IR es un filamento que se mantiene al rojo vivo mediante el paso de corriente eléctrica. En **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se muestra el esquema de un espectrómetro de infrarrojo.

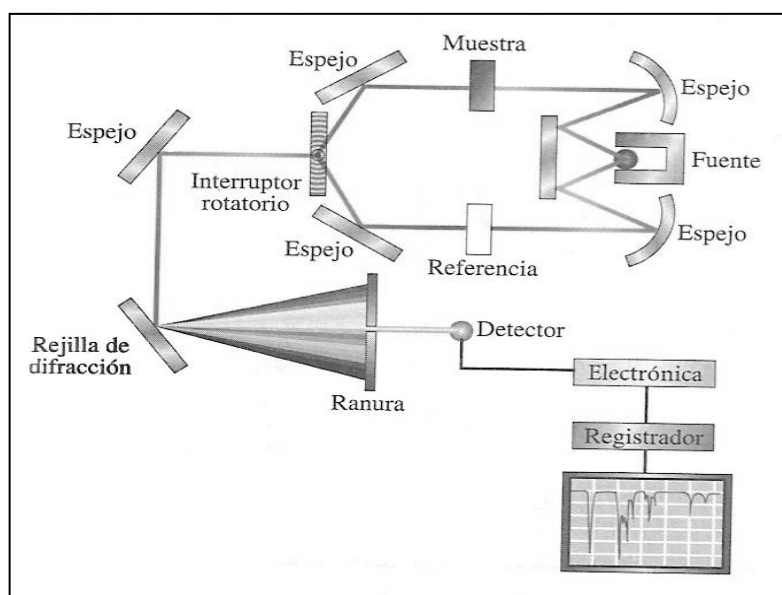


Figura 57. Representación esquemática de un espectrómetro infrarrojo.

Los espectrofotómetros infrarrojos más modernos son del tipo FTIR, este instrumento está basado en el principio del interferómetro de Michelson. La transformación de Fourier se usa como método matemático para el desarrollo en

serie de la curva obtenida (interferograma). La transformada está constituida por la sumatoria de senos y cosenos de las distintas frecuencias ópticas que componen la radiación. Gracias a un programa de ordenador, este tedioso cálculo matemático se simplifica y se obtienen resultados exactos y rápidos de las frecuencias elementales contenidas en el interferograma. La transformada de Fourier (o desarrollo en serie de Fourier) del interferograma es el espectro ordinario obtenido por aparatos convencionales IR.

La ventaja fundamental de la técnica FTIR frente al IR convencional es la rapidez en la adquisición del espectro debido a que se evita tener que variar la longitud de onda en el tiempo para medir cada espectro individual, además todas las frecuencias se miden simultáneamente. Un espectro completo se puede obtener en un espacio de tiempo muy corto, pudiéndose tomar muchos barridos para realizar promedios y reducir el ruido, mayor flujo de energía, resolución constante a todas las frecuencias y por lo tanto una simplicidad mecánica (Colthup, 1990).

## **ANEXO B “Prueba de rayado de un recubrimiento”**

La medición de la dureza se ha utilizado por la industria de los recubrimientos desde hace varios años para determinar la dureza de películas pigmentadas.

La finalidad de los ensayos de dureza al rayado es determinar la resistencia de los recubrimientos a los efectos del rayado sobre la superficie. Este ensayo es particularmente valioso en el desarrollo de resinas sintéticas u otras formaciones de capas o películas. Generalmente, la dureza al rayado se mide desplazando un objeto afilado, bajo presión conocida, sobre la superficie de ensayo. El resultado puede ser, el valor de presión requerida para rayar el material de ensayo utilizando una herramienta de dureza constante, o el valor de dureza de la herramienta manteniendo una presión constante.

Se usan 20 lápices de grado 9B hasta 9H con sus soporte, los lápices se desplazan sobre la superficie a una presión y ángulo fijo que aseguran el mínimo error del usuario. Los lápices pueden cambiarse fácilmente para minimizar el tiempo de duración del ensayo.

Procedimiento: Para lápices de madera, se remueve de 5 a 6mm aproximadamente de madera utilizando un sacapuntas mecánico, teniendo cuidado de dejar un cilindro de grafito en la punta sin alterar y sin marcas. Se coloca la muestra sobre una superficie nivelada, firme, horizontal. Se empieza con el lápiz más duro, se coloca éste dentro del dispositivo el cual tiene un angulo de 45° y se desplaza sobre la muestra. Se repite el mismo procedimiento utilizando los lápices de menor dureza hasta encontrar el lápiz que ya no corte la película de la muestra en una distancia de al menos 3mm. Se realiza el mismo procedimiento para determinar el lápiz que raye la superficie de la muestra. Se debe realizar un mínimo de dos determinaciones para corroborar resultados.

## ANEXO C “Prueba de adhesión de un recubrimiento”

La adhesión es el fenómeno que ocurre cuando dos superficies resultan unidas permanentemente debido a las fuerzas que se desarrollan entre ellas, estas fuerzas son de diferente magnitud según sea su origen.

La adhesión es causada por atracciones interatómicas, por lo tanto la adhesión se considera que tiene naturaleza química o bien naturaleza física, una interacción química involucra la interacción de enlaces covalentes, enlaces iónicos, enlaces metálicos o enlaces por puentes de hidrógeno, mientras que una interacción física involucra fuerzas de Van der Waals o bien fuerzas electrostáticas, siendo mucho más débiles que las de interacción química.

Existen diferentes responsables de las fallas de adhesión, por ello un recubrimiento es bueno y útil si su adhesión a la superficie del sustrato en el cual fue depositado es adecuada, de tal forma que una mala adhesión provoca el desprendimiento del recubrimiento y se debe a diferentes factores como: Falta de afinidad química entre el recubrimiento y el sustrato, falta de contacto, lo cual puede ser causado por la presencia de un cuerpo extraño entre las superficies en unión, tensiones residuales en el recubrimiento y procesos de corrosión entre el recubrimiento y el sustrato.

Para obtener una buena adhesión recubrimiento-sustrato tiene que a ver una afinidad química entre ambas partes, es necesario una limpieza antes de depositar el recubrimiento y por último se debe depositar el recubrimiento en el sustrato a una temperatura adecuada, generalmente se recomienda la deposición a temperaturas elevadas para evitar la desorción de gases y movilidad superficial de los átomos condensados.

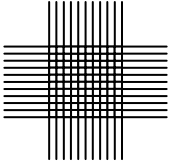
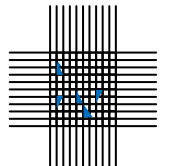
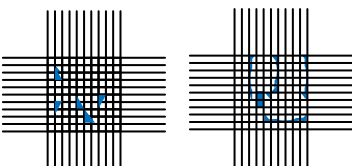
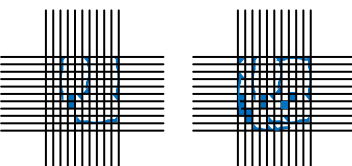
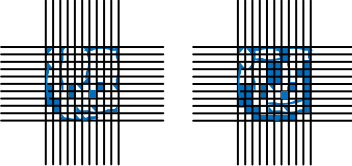
Existen varias técnicas para evaluar la adhesión de un recubrimiento, sin embargo los métodos más utilizados para determinar esta propiedad se basan en aplicar una fuerza que provoque la falla en el sistema recubrimiento-sustrato, causando el desprendimiento del recubrimiento, de esta manera una de las técnicas que ha tenido una amplia aceptación a nivel industrial en la determinación del grado de adhesión de un recubrimiento específico es la prueba de adhesión por ensayo de

cinta adhesiva que se encuentra especificado en la norma ASTM D 3359-02 (Standard test methods for measuring adhesión by tape test).

Este método consiste en realizar una serie de cortes con un rayador en la superficie del recubrimiento en forma de cuadrícula, posteriormente se adhiere encima de la superficie seleccionada para la prueba una banda adhesiva determinada y se aplican esfuerzos de tracción para despegarla, el número de porciones del recubrimiento que quedan adheridos al sustrato sin desprenderse cuantifica su adhesión. Esta técnica se utiliza comúnmente para evaluar la adhesión de pinturas, barnices y recubrimientos poliméricos en general.

Una vez realizada la prueba de adhesión de un determinado recubrimiento se puede determinar el rango de adhesión de acuerdo al método de ensayo de cinta adhesiva comparando la superficie del recubrimiento sometido a la prueba con la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, en la cual se presentan las diferentes clasificaciones de adhesión de un recubrimiento sometido a esta prueba relacionado directamente con el porcentaje de área removida. Es importante mencionar que esta tabla se especifica también en la norma ASTM D 3359-02.

**Tabla 9. Clasificación del rango de adhesión de un recubrimiento sometido a la prueba de adhesión (ASTM D 3359-02).**

Clasificación	% de área removida	Área de corte removida (Rango de adhesión)
5 B	Nada 0 %	
4 B	Menor a 5 %	
3 B	5-15 %	
2 B	15-35 %	
1 B	35-65 %	
0 B	Más de 65 %	