



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE HIDALGO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**“SÍNTESIS Y ESTUDIO DE ESTRUCTURAS INORGÁNICAS-
ORGÁNICAS A BASE DE SiO_2 -PS OBTENIDAS MEDIANTE EL
PROCESO SOL-GEL”.**

**Tesis presentada por:
OMAR GUTIÉRREZ ARRIAGA**

**A la división de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería
Química como requisito parcial para obtener el grado de:**

**MAESTRO EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

**Asesor:
DR. SALOMÓN R. VÁSQUEZ GARCÍA**

MORELIA, MICH., AGOSTO DE 2007



RESUMEN

SÍNTESIS Y ESTUDIO DE ESTRUCTURAS INORGÁNICAS-ORGÁNICAS A BASE DE SiO_2 -PS OBTENIDAS MEDIANTE EL PROCESO SOL-GEL

Por:

Omar Gutiérrez Arriaga

Agosto de 2007

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. Salomón Ramiro Vásquez García

El mayor reto al problema del ahorro de energía, esta vinculado a la conservación de los recursos naturales y a la reducción en costos económicos. De manera especial el control de la temperatura en los recintos laborales y domésticos, genera un alto consumo de electricidad. Muchas de las veces el confort de una temperatura adecuada se ve alterada por la presencia de ventanas (o parabrisas en el caso de automóviles). Valorando esta condición, este proyecto plantea el recubrimiento de vidrios convencionales con el propósito de mejorar su aislamiento térmico. Bajo este contexto, se sintetizó un compuesto polimérico como fue el caso del poliestireno (PS) con y sin un agente de transferencia de cadena (2-Mercaptano etanol; 2-MEOH); el cual, al ser empleado fue capaz de actuar como aislante térmico a la transferencia de calor (Q') bajo condiciones controladas. El trabajo se clasificó en dos etapas; la primera fue la síntesis del estireno (ST) con el 2-MEOH de donde se obtuvo el oligómero de poliestireno funcionalizado con terminación hidroxilo (PSCTOH) para posteriormente interactuar en una solución filmogénica híbrida a base de dióxido de silicio (SiO_2)-PS a través del proceso Sol-gel y dar origen a recubrimientos híbridos sobre sustrato (vidrio); en la segunda etapa se llevó a cabo obtención de oligómeros de poliestireno sin terminación hidroxilo (reacción sin el 2-MEOH) (PSSTOH) con la finalidad de utilizarlo como recubrimiento orgánico a diferentes espesores sobre monolitos a base de SiO_2 (MSiO_2) obtenidos mediante el proceso Sol-gel. Los sistemas híbridos fueron analizados por Radiación Infrarroja por la Transformada de Fourier (FT-IR); al MSiO_2 con PS se analizó su resistencia a la penetración mediante Microindentación (Microdureza Vickers) y su resistencia térmica a través del método del Disco de Lee (Lee's Disk). Mediante un análisis FT-IR se estimó la variación de absorción de la señal de infrarroja del

recubrimiento híbrido a base de SiO_2 -PS sobre vidrio y del MSiO_2 con PS, mediante el análisis de Microindentación (Microdureza Vickers) se caracterizó el comportamiento mecánico a través de la dureza del sistema: MSiO_2 con y sin PS, y finalmente mediante el análisis del método del Disco de Lee (Lee's Disk) se determinó el comportamiento térmico a través de la conductividad térmica (k) del sistema: MSiO_2 con y sin PS.

DEDICATORIA

CONTENIDO

Resumen	i
Dedicatoria	iii
Contenido	iv
Lista de tablas	viii
Lista de figuras	xi
Abreviaturas	xvii
Agradecimientos	xix
Glosario de términos	xx
Capítulo I Introducción	1
1.1. Generalidades	1
1.2. Objetivos	3
1.2.1. Objetivo general	3
1.2.2. Objetivo específico	3
1.3. Justificación	4
1.4. Alcance	5
1.5. Hipótesis	6
Capítulo II Marco Teórico	7
2.1. Antecedentes	7
2.2. Estireno	8
2.2.1. Método de obtención	9
2.2.2. Propiedades	9
2.2.3. Aplicaciones	9
2.3. Generalidades sobre polímeros	14
2.3.1. Definiciones básicas	14
a) Monómero	14
b) Polímero	15
c) Homopolímero	15
2.3.2. Estructura y propiedades	15

a) Lineal	16
b) Ramificado	16
2.4. Tipo de polímeros	17
2.4.1. Polímeros orgánicos	17
a) Plásticos	17
b) Fibras	17
c) Elastómeros	18
2.4.2. Polímeros inorgánicos	18
a) Siliconas	18
b) Polisilanos	19
c) Poligermanos	19
d) Polifosfacenos	20
2.5. Características de los polímeros orgánicos	20
2.5.1. Métodos de obtención	20
2.5.1.1. Polimerización en suspensión	21
2.5.1.2. Polimerización en emulsión	21
2.5.1.3. Polimerización en masa	21
2.5.1.4. Polimerización en solución	22
2.5.1.4.1. Por adición de radicales libres	22
2.5.2. Propiedades	23
2.5.3. Aplicaciones	23
a) Formación de películas delgadas	23
b) Aislantes térmicos	24
2.5.4. Películas delgadas a base de Poliestireno	24
a) Propiedades térmicas	24
b) Propiedades ópticas	25
2.6. Características de los polímeros inorgánicos	25
2.6.1. Método de obtención	25
2.6.1.1. Proceso Sol-gel	25
a) Formación de películas delgadas	26
b) Formación de monolitos	26

2.6.2. Propiedades	27
2.6.3. Aplicaciones	27
2.6.3.1. Soportes	27
2.6.4. Soportes a base de dióxido de silicio	27
a) Propiedades térmicas	27
b) Propiedades ópticas	28
2.7. Técnicas de caracterización	28
2.7.1. Radiación infrarroja por la transformada de Fourier (FT-IR)	28
2.7.2. Microdureza Vickers	29
2.7.3. Conductividad térmica por el método del Disco de Lee (Lee's Disk)	29
Capítulo III Metodología	31
3.1. Desarrollo experimental	31
3.1.1. Reactivos y solventes	31
3.1.2. Recubrimiento híbrido a base de dióxido de silicio-poliestireno	34
3.1.2.1. Síntesis del poliestireno con terminación hidroxilo	34
3.1.2.1.1. Diseño experimental	35
a) Diseño 2 ³	36
b) Variable de respuesta	37
3.1.2.1.2. Determinación del peso molecular promedio	38
3.1.2.2. Proceso de purificación y secado	40
3.1.2.3. Proceso Sol-gel	40
3.1.2.4. Proceso de Inmersión	45
a) Preparación de sustratos	45
b) Inmensor	46
c) Proceso de recubrimiento	47
3.1.3. Monolitos a base de dióxido de silicio con poliestireno adsorbido superficialmente	48
3.1.3.1. Síntesis del poliestireno sin terminación hidroxilo	48
3.1.3.1.1. Determinación del peso molecular promedio	49

3.1.3.2. Proceso Sol-gel	51
3.1.3.3. Proceso de Adhesión	54
3.1.3.4. Proceso de secado	54
3.2. Técnicas aplicadas para el análisis de resultados	54
3.2.1. Análisis por FT-IR	54
3.2.2. Microindentación por Microdureza Vickers	54
3.2.3. Medición de la Conductividad térmica	55
Capítulo VI Discusión de resultados	57
4.1. Recubrimientos híbridos a base de dióxido de silicio-poliestireno	57
4.1.1. Síntesis del poliestireno con terminación hidroxilo	57
4.1.2. Proceso de purificación y secado	59
4.1.3. Variable de respuesta	60
4.1.4. Peso molecular promedio	66
4.1.5. Proceso Sol-gel	67
4.1.6. Proceso de Inmersión	71
4.2. Monolitos a base de dióxido de silicio con poliestireno adsorbido superficialmente	76
4.2.1. Síntesis del poliestireno sin terminación hidroxilo	76
4.2.2. Variable de respuesta	77
4.2.3. Peso molecular promedio	80
4.2.4. Proceso Sol-gel	81
4.2.5. Proceso de Adhesión y secado	84
4.2.6. Determinación del espesor de la película de poliestireno	84
4.3. Análisis por FT-IR	87
4.4. Microindentación por Microdureza Vickers	89
4.5. Medición de la Conductividad térmica	95
Conclusiones	123
Bibliografía	125

LISTA DE TABLAS

No. De Tabla	Nombre	Página
2.1.	Propiedades físicas del estireno	
2.2.	Productos fabricados a partir del estireno y sus aplicaciones	
3.1.	Propiedades químicas de los reactivos y solventes utilizados en la elaboración experimental	
3.2.	Relaciones molares, en peso y volumen para la síntesis del PSCTOH	
3.3.	Simbología de los factores en el rendimiento del PSCTOH	
3.4.	Notación de relaciones en la síntesis del PSCTOH	
3.5.	Matriz de diseño de los factores para la síntesis del PSCTOH	
3.6.	Combinaciones de los tratamientos experimentales para obtener el PSCTOH	
3.7.	Relación de solventes/precipitantes afines al PSCTOH	
3.8.	Combinaciones de los porcentajes en peso referentes al SiO ₂ y PS	
3.9.	Combinaciones en gramos referentes al SiO ₂ y PSCTOH	
3.10.	Relación molar, en peso y volumen requerida en la solución inorgánica para la obtención de la solución híbrida	
3.11.	Relación molar, en peso y volumen requerida en la solución orgánica para la obtención de la solución híbrida	
3.12.	Porcentajes en peso de los reactivos involucrados en la solución inorgánica y orgánica a diferentes combinaciones en porcentajes en peso de SiO ₂ y PS	
3.13.	Combinaciones de los tratamientos experimentales para obtener el PSSTOH	
3.14.	Relación molar, requerida en la solución inorgánica para obtener los MSiO ₂	
3.15.	Incrementos de temperatura a diferentes intervalos de tiempo en los MSiO ₂	
4.1.	Resultados de la variable de respuesta mediante el diseño 2 ³ en la obtención del PSCTOH	

- 4.2. Análisis de Varianza (ANOVA) de la variable de respuesta en la obtención del PSCTOH
- 4.3. Concentraciones, constantes de transferencia de cadena y constantes de velocidad de las diversas etapas para las sustancias involucradas en la determinación del peso molecular del PSCTOH
- 4.4. Resultados y observaciones de los recubrimientos inorgánicos, híbridos y orgánicos obtenidos mediante el proceso de recubrimiento
- 4.5. Peso en gramos de los recubrimientos inorgánicos, híbridos y orgánicos en relación a la combinación de los porcentajes en peso de SiO_2 y PS
- 4.6. Resultados de la variable de respuesta mediante el diseño 2^2 en la obtención del PSSTOH
- 4.7. Análisis de Varianza (ANOVA) de la variable de respuesta en la obtención del PSSTOH
- 4.8. Relación molar, en peso y volumen correspondiente a 7.5, 5.0 y 2.5 mL de solución inorgánica para la obtención de los MSiO_2
- 4.9. Peso en gramos de los MSiO_2 a 0.6, 0.4 y 0.2 cm de espesor
- 4.10. Diferencia de los gramos teóricos y reales en la obtención de los MSiO_2
- 4.11. Determinación del peso (gr) de las PPS a diferente espesor del MSiO_2
- 4.12. Espesor y porcentaje en peso (wt %) de las PPS correspondientes a los MSiO_2 de 0.6, 0.4 y 0.2 cm de espesor
- 4.13. Valores de las dimensiones de las diagonales (d_1 y d_2) para el MSiO_2 (0.2 cm) sin PS adsorbido superficialmente, y el MSiO_2 (0.2 cm) con PS (1130, 2260 y 3390 nm) adsorbido superficialmente
- 4.14. Valores de las dimensiones de las diagonales ($\bar{d}$) para el MSiO_2 (0.2 cm) sin PS adsorbido superficialmente, y el MSiO_2 (0.2 cm) con PS (1130, 2260 y 3390 nm) adsorbido superficialmente
- 4.15. Valor de la dureza (H_v) registrada para el MSiO_2 (0.2 cm) sin PS

- adsorbido superficialmente, y el MSiO₂ (0.2 cm) con PS (1130, 2260 y 3390 nm) adsorbido superficialmente
- 4.16. Diferencia de temperatura (resistencia) para calcular la Q que se traslada desde el AI hacia el AS del MSiO₂ (0.2 cm) a diferente t (Q') en el sistema: sin PS adsorbido superficialmente
 - 4.17. Comparación de la k calculada (promedio) con respecto a la k de referencias bibliográficas para el SiO₂
 - 4.18. Comparación de la diferencia de temperatura (ΔT) del AI al AS del MSiO₂ para el sistema: MSiO₂ (0.2, 0.4 y 0.6 cm) sin PS adsorbido superficialmente
 - 4.19. Diferencia de temperatura (resistencia) para calcular la Q que se traslada desde el AI del MSiO₂ (teóricamente) hacia el AIN de la PPS a diferente t (Q') en el sistema: MSiO₂ (0.2 cm) con PS (1130 nm) adsorbido superficialmente
 - 4.20. Comparación de la k calculada (promedio) con respecto a la k de referencias bibliográficas para el PS
 - 4.21. Comparación de la diferencia de temperatura (ΔT) del AI del MSiO₂ (teóricamente) al AIN de la PPS para el sistema: MSiO₂ (0.2 cm) con PS (1130, 2260 y 3390 nm) adsorbido superficialmente
 - 4.22. Comparación de la diferencia de temperatura global (ΔT_{PS+SiO_2}) para el sistema: MSiO₂ (0.2 cm) con PS (1130, 2260 y 3390 nm) adsorbido superficialmente
 - 4.23. Comparación de la diferencia de temperatura global (ΔT_{PS+SiO_2}) para el sistema: MSiO₂ (0.4 cm) con PS (1130, 2260 y 3390 nm) adsorbido superficialmente
 - 4.24. Comparación de la diferencia de temperatura global (ΔT_{PS+SiO_2}) para el sistema: MSiO₂ (0.6 cm) con PS (1130, 2260 y 3390 nm) adsorbido superficialmente

LISTA DE FIGURAS

No. de Figura	Nombre	Página
2.1.	Método de obtención del etilbenceno a partir del benceno y etileno	
2.2.	Mecanismo de reacción mediante adicción de radicales libres en la obtención del etilbenceno	
2.3.	Mecanismo de reacción en el Proceso de Deshidrogenación del etilbenceno en la obtención del estireno	
2.4.	Unidad de Deshidrogenación típica en la obtención de estireno crudo o con subproductos	
2.5.	Diagrama típico del Tren de Destilación para obtención de estireno	
2.6.	Diagrama de Pastel en la fabricación de los diversos productos a partir del estireno	
2.7.	Secuencia estructural del homopolímero	
2.8.	Estructura del polímero lineal constituido por átomos de A	
2.9.	Estructura del polímero ramificado constituido por átomos de A	
2.10.	Estructura del polímero inorgánico a base de silicio y oxígeno	
2.11.	Estructura del polisilano con grupos fenilo unidos a la cadena principal	
2.12.	Estructura de la cadena polimérica del poligermano	
2.13.	Estructura del polifosfaceno constituido de fósforo y nitrógeno en su cadena principal	
3.1.	Formula general para la síntesis del PSCTOH	
3.2.	Representación del sistema en la síntesis del PSCTOH	
3.3.	Balanza de Precisión Analítica	
3.4.	Obtención de la solución híbrida a base de SiO ₂ -PS mediante el proceso Sol-gel	
3.5.	Formulas en la adición de la solución orgánica e inorgánica para la obtención de la solución híbrida	
3.6.	Sistema matemático en la combinación de la fracción inorgánica-orgánica	

- 3.7. Típica imagen de la Estufa de Vacío Programable
- 3.8. Típica imagen del Inmersor Digital E-ANT1
- 3.9. Viscosidad de la solución inorgánica a diferentes temperaturas durante el proceso Sol-gel
- 3.10. Formula general para la síntesis del PSSTOH
- 3.11. Obtención de los MSiO_2 mediante el proceso Sol-gel
- 3.12. Formulas en la obtención de la solución inorgánica para la preparación de los MSiO_2
- 4.1. Proceso de disolución y síntesis en la obtención del PSCTOH
- 4.2. Mecanismo de reacción de terminación mediante el agente de transferencia de cadena (2-MEOH) en la obtención del PSCTOH.
- 4.3. (a) Proceso de purificación del PSCTOH en la etapa inicial, (b) Proceso de purificación del PSCTOH en la etapa final
- 4.4. Típica imagen de las pequeñas fracciones de PSCTOH después del proceso de secado
- 4.5. Representación del efecto principal en la desviación promedio del rendimiento para el factor A en la obtención del PSCTOH
- 4.6. Representación del efecto principal en la desviación promedio del rendimiento para el factor B en la obtención del PSCTOH
- 4.7. Representación del efecto principal en la desviación promedio del rendimiento para el factor C en la obtención del PSCTOH
- 4.8. Representación del efecto principal en la desviación promedio del rendimiento para la interacción AB en la obtención del PSCTOH
- 4.9. Representación del efecto principal en la desviación promedio del rendimiento para la interacción AC en la obtención del PSCTOH
- 4.10. Representación del efecto principal en la desviación promedio del rendimiento para la interacción BC en la obtención del PSCTOH
- 4.11. Solución 1 conformada de TEOS/EtOH/ H_2O para la obtención de los recubrimientos híbridos a base de SiO_2 -PS
- 4.12. Solución 2 conformada de H_2O /HF/ HNO_3 para la obtención de los recubrimientos híbridos a base de SiO_2 -PS

- 4.13. Solución 3 conformada de PSCTOH/THF/DTDL para la obtención de los recubrimientos híbridos a base de SiO₂-PS
- 4.14. Mecanismo de reacción global mediante el proceso Sol-gel en la obtención de la solución híbrida para los recubrimientos híbridos a base de SiO₂-PS
- 4.15. Recubrimientos híbridos con 14.64 wt% de SiO₂ y 85.36 wt% de PS en el proceso de recubrimiento en la fase intermedia: (a) t = 30 min, (b) t = 40 min y (c) t = 50 min
- 4.16. Recubrimientos orgánicos (100 wt% de PSCTOH) a través del proceso de recubrimiento: (a) un ciclo de inmersión y (b) dos ciclos de inmersión
- 4.17. Recubrimientos inorgánicos con 100 wt% de SiO₂ en el proceso de recubrimiento en la fase intermedia: (a) t = 30 min, (b) t = 40 min y (c) t = 50 min
- 4.18. Mecanismo de reacción de terminación sin el agente de transferencia de cadena (2-MEOH) en la obtención del PSSTOH.
- 4.19. Típica imagen de las pequeñas fracciones de PSSTOH después del proceso de secado
- 4.20. Representación del efecto principal en la desviación promedio del rendimiento para el factor A en la obtención del PSSTOH
- 4.21. Representación del efecto principal en la desviación promedio del rendimiento para el factor B en la obtención del PSSTOH
- 4.22. Representación del efecto principal en la desviación promedio del rendimiento para la interacción AB en la obtención del PSSTOH
- 4.23. Típica imagen de la solución inorgánica depositada en frascos de plástico para la obtención de los MSiO₂
- 4.24. MSiO₂ de 0.6, 0.4 y 0.2 cm de espesor respectivamente
- 4.25. Área superficial del MSiO₂: (a) con PS adsorbido superficialmente y (b) sin PS adsorbido superficialmente
- 4.26. Diagrama representativo en la determinación del espesor de la PPS
- 4.27. Variación de la absorbancia respecto al incremento del espesor del

MSiO₂

- 4.28. Recubrimientos híbridos SiO₂-PS sobre vidrio, variando la cantidad de PS
- 4.29. Típica imagen del Indentador Vickers
- 4.30. Comparación de la P en el indentador a 10 y 25 grf para: (a) MSiO₂ (0.2 cm de espesor) sin PS absorbido superficialmente y (b) MSiO₂ (0.6 cm de espesor) sin PS adsorbido superficialmente
- 4.31. P en el indentador a 100 grf para el MSiO₂ (0.2 cm) de espesor sin PS absorbido superficialmente
- 4.32. Comparación de la P en el indentador a 10 y 25 grf para: (a) MSiO₂ (0.2 cm de espesor) con PS (1130 nm de espesor) absorbido superficialmente y (b) MSiO₂ (0.6 cm de espesor) con PS (1130 nm de espesor) adsorbido superficialmente
- 4.33. Comparación de las huellas trazadas por el indentador en el MSiO₂ (0.2 cm de espesor) con PS (3390 nm de espesor) absorbido superficialmente para la P a: (a) 10 y 25 grf y (b) 100 grf
- 4.34. Colocación de los termopares en: (a) MSiO₂ sin PS adsorbido superficialmente y (b) MSiO₂ con PS adsorbido superficialmente
- 4.35. Diagrama esquemático para el sistema: (a) MSiO₂ sin PS adsorbido superficialmente y (b) MSiO₂ con PS adsorbido superficialmente
- 4.36. (a) Típica imagen del sistema: MSiO₂ sin PS adsorbido superficialmente y (b) Cámara de asilamiento del sistema en la medición de la temperatura en función del tiempo
- 4.37. Típica imagen del arreglo experimental del método del Disco de Lee
- 4.38. Comportamiento de la temperatura en función del tiempo para el sistema: MSiO₂ (0.2 cm de espesor) sin PS adsorbido superficialmente
- 4.39. Comportamiento de la k como función de la temperatura para el MSiO₂ de 0.2 cm de espesor
- 4.40. Comportamiento de la temperatura en función del tiempo para el

- sistema: MSiO_2 (0.4 cm de espesor) sin PS adsorbido superficialmente
- 4.41. Comportamiento de la k como función de la temperatura para el MSiO_2 de 0.4 cm de espesor
 - 4.42. Comportamiento de la temperatura en función del tiempo para el sistema: MSiO_2 (0.6 cm de espesor) sin PS adsorbido superficialmente
 - 4.43. Comportamiento de la k como función de la temperatura para el MSiO_2 de 0.6 cm de espesor
 - 4.44. Comportamiento de la k en función de la temperatura para el MSiO_2 de 0.2, 0.4 y 0.6 cm de espesor
 - 4.45. Comportamiento de la temperatura en función del tiempo para el sistema: MSiO_2 (0.6, 0.4 y 0.2 cm de espesor) sin PS adsorbido superficialmente
 - 4.46. Comportamiento de la temperatura en función del tiempo para el sistema: MSiO_2 (0.6, 0.4 y 0.2 cm de espesor) sin PS adsorbido superficialmente, descartando la temperatura en el AS y AI de la PPb1 y PPb2 respectivamente
 - 4.47. Comportamiento de la temperatura en función del tiempo para el sistema: MSiO_2 (0.2 cm de espesor) con PS (1130 nm) adsorbido superficialmente
 - 4.48. Comportamiento de la k como función de la temperatura para la PPS de 1130 nm de espesor
 - 4.49. Comportamiento de la temperatura en función del tiempo para el sistema: MSiO_2 (0.2 cm de espesor) con PS (2260 nm) adsorbido superficialmente
 - 4.50. Comportamiento de la k como función de la temperatura para la PPS de 2260 nm de espesor
 - 4.51. Comportamiento de la temperatura en función del tiempo para el sistema: MSiO_2 (0.2 cm de espesor) con PS (3390 nm) adsorbido superficialmente

- 4.52. Comportamiento de la k como función de la temperatura para la PPS de 3390 nm de espesor
- 4.53. Comportamiento de la k en función de la temperatura para la PPS de 1130, 2260 y 3390 nm de espesor
- 4.54. Comportamiento de la temperatura en función del tiempo para el sistema: MSiO_2 (0.2 cm de espesor) con PS (1130, 2260 y 3390 nm de espesor) adsorbido superficialmente
- 4.55. Comportamiento de la temperatura en función del tiempo para el sistema: MSiO_2 (0.2 cm de espesor) con PS (1130, 2260 y 3390 nm de espesor)
- 4.56. Comportamiento de la temperatura en función del tiempo para el sistema: MSiO_2 (0.4 cm de espesor) con PS (1130, 2260 y 3390 nm de espesor) adsorbido superficialmente, descartando la temperatura en el AS y AI de la PPb1 y PPb2 respectivamente
- 4.57. Comportamiento de la temperatura en función del tiempo para el sistema: MSiO_2 (0.6 cm de espesor) con PS (1130, 2260 y 3390 nm de espesor) adsorbido superficialmente, descartando la temperatura en el AS y AI de la PPb1 y PPb2 respectivamente

ABREVIATURAS

Abreviatura	Nombre
AI	Área inferior
AIBN	2-2' Azobisisobutironitrilo
AIN	Área interna
ANOVA	Análisis de Varianza
AS	Área superior
AT	Aislante térmico
B	Benceno
C	Carbono
E	Etileno
EB	Etilbenceno
EtOH	Etanol
FT-IR	Radiación infrarroja por la transformada de Fourier
H ₂	Hidrógeno
H ₂ O	Agua
k	Conductividad térmica
MEtOH	Metanol
MSiO ₂	Monolito a base de dióxido de silicio
2-MEOH	2-Mercaptano etanol
N ₂	Nitrógeno
O ₂	Oxígeno
P	Carga aplicada
PARL	Polimerización por adición de radicales libres
PAT	Propiedades de aislamiento térmico
PD	Película delgada
PE	Polietileno
PER	Poliéster
PFC	Polifosfacenos
PI	Polímeros inorgánicos

PMM	Poli (metacrilato de metilo)
PO	Polímeros orgánicos
POP	Propiedades ópticas
PP	Películas poliméricas
PPb1	Pieza de plomo 1
PPb2	Pieza de plomo 2
PPD	Películas poliméricas delgadas
PPS	Película a base de poliestireno
PS	Poliestireno
PSCTOH	Poliestireno con terminación hidroxilo
PSSTOH	Poliestireno sin terminación hidroxilo
PTR	Propiedades térmicas
Q	Cantidad de calor
Q'	Transferencia de calor
Si	Silicio
SiO ₂	Dióxido de silicio
Si(OC ₂ H ₅)	Etoxi
Si-OH	Silanoles
Si-O-Si	Siloxanos
ST	Estireno
t	Intervalo de tiempo
TEOS	Tetraetilortosilicato
TOL	Tolueno
T _g	Temperatura de transición vítrea
(ΔT)	Diferencia de temperatura
ΔT _{PS+SiO₂}	Diferencia de temperatura global

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo lugar de formación de grandes profesionistas, en especial a la **Facultad de Ingeniería Química** por la formación académica que me ha otorgado; así como al departamento de **Posgrado en Ciencias en Ingeniería Química** por su decidido apoyo.

Al **Dr. Salomón Ramiro Vásquez García**, por su inalcanzable e incondicional apoyo, dirigiéndome correctamente durante la realización de la tesis. Demostrando su confianza, paciencia, ayuda y su calidad como persona. Gracias por su amistad.

A la **Dra. Nelly Flores Ramírez** por su apreciable e importante ayuda en la colaboración de los procesos de caracterización y revisión de mi tesis. Le estoy agradecido.

A los integrantes de la mesa de revisión de tesis: **Dr. Rafael Maya Yescas** por su incondicional y apreciable apoyo en la elaboración del diseño experimental, así como sus valiosos comentarios que aportó y mejoró en mi trabajo. A la **Dra. Mariana Ramos Estrada** por su apoyo y paciencia en la revisión de mi tesis. Al **M.C. Rodolfo Ruiz Hernández** por su amabilidad y atención en la elaboración y en la revisión de mi tesis. Gracias por brindarme sus conocimientos.

Al **Dr. Gerardo Barrera Cardiel**, **Dr. Carlos Alberto León Patiño** y al **M.C. Gabriel Rodríguez Ortiz** por haberme facilitado el equipo necesario para la medición de la conductividad térmica en el Instituto de Investigaciones Metalúrgicas.

A mis amigos, **Martha Elena, Ignacio, Cristina, Bety, Juan José, Rodolfo, Daniel**. Gracias por brindarme su amistad y apoyo.

GLOSARIO DE TÉRMINOS

Amorfo. Que no posee un ordenamiento determinado. Los polímeros son no amorfos cuando sus cadenas se encuentran ordenadas formando cristales.

Adsorción. Proceso físico o químico en el que la sustancia (adsorbato) se adhiere a la superficie del sólido (adsorbente)

Cadena polimérica (polímero). Estructura de gran masa molecular formada por monómeros.

Catalizador. Sustancia que altera la velocidad de la reacción pero que no se consume y permanece químicamente intacta al final de la reacción.

Coloide. Sistema de dos o más fases, en donde la fase dispersa se distribuye en la fase continua.

Copolímero. Polímero constituido por más de un tipo de monómero.

Dureza. Medida de la habilidad de la muestra para absorber energía mecánica sin romperse, generalmente definida como el área bajo la curva tensión-estiramiento.

Elastómero. Es cualquier material capaz de poder ser estirado más allá del doble de su longitud original sin romperse, y volver a su tamaño original cuando cesa la tensión.

Elongación. Nivel de deformación de la muestra al ser tensionada. La elongación generalmente se expresa como la longitud luego del estiramiento dividida por la longitud original.

Entrecruzamiento. Se produce cuando cadenas poliméricas individuales se unen entre sí por medio de enlaces covalentes, para formar una única molécula gigante.

Estiramiento. Grado de deformación que experimenta la muestra cuando se la somete bajo tensión. El estiramiento puede ser elongación, flexión, compresión o cualquier tipo de deformación.

Gel. Polímero entrecruzado que ha absorbido una gran cantidad de solvente. Por lo general los polímeros entrecruzados se hinchan apreciablemente cuando absorben solventes.

Homopolímero. Es el polímero constituido por un tipo de unidad estructural repetida (un monómero).

Infrarrojo. Región del espectro electromagnético extendida aproximadamente de 0.75 a 30 μm .

Módulo. Resistencia a la deformación. El módulo se expresa generalmente como la relación entre fuerza ejercida sobre la muestra y el grado de deformación. Por ejemplo, el módulo pénsil relaciona la fuerza aplicada con la elongación que resulta a consecuencia de dicha fuerza.

Monómero-polimerización. Molécula pequeña que puede reaccionar químicamente para unirse con otras moléculas del mismo tipo, formando la gran molécula llamada polímero. El medio por el cual se forman estos polímeros se llama polimerización.

Tensión. Grado de fuerza ejercida sobre un espécimen dividida por el área transversal (plano perpendicular a la dirección de la fuerza) de la misma. La tensión generalmente es expresada en unidades de fuerza dividida por área, como N/cm^2 .

Transición vítrea T_g . Transición térmica de los polímeros, exclusiva de sus regiones amorfas, en las que pasan de su estado vítreo a su estado gomoso. A nivel molecular segmentos de la cadena comienzan a tener libertad de rotación interna.

Viscosidad. Propiedad que todo fluido real presenta cuando resiste el movimiento relativo de cualquiera de sus partes por acción de la fuerza.

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

1.1. GENERALIDADES

Amplias oficinas y establecimientos comerciales ubicados en diferentes partes del mundo (especialmente Tailandia) cuenta con cantidades considerables de ventanas de vidrio instaladas en el exterior de dichas construcciones; las cuales generan la conexión física y visual con el entorno, tal y como lo realizan las incubadoras, automóviles, invernaderos, entre otros. Debido a que algunas localidades se encuentran en la zona tropical del Ecuador, el clima tiende a ser más caluroso en la mayor parte del año; por lo que las ventanas de vidrio actúan como el medio en la admisión de la radiación solar, para posteriormente convertirse en ganancia de calor dentro de los inmuebles. En muchas ocasiones estos inmuebles (o automóviles) son provistos de aire acondicionado, y generalmente consumen demasiada energía en estos sistemas [1]. Por lo que el medio para modificar este inconveniente es la regulación en la admisión de la radiación solar o modificando las propiedades térmicas (PTR) de las ventanas de vidrio; esto se ha logrado mediante la adherencia de la película delgada (PD) o recubrimiento al vidrio, lo anterior, sin modificar las propiedades ópticas (POP) de dicho material [2].

Por otra parte; el comportamiento morfológico de las películas poliméricas delgadas (PPD) o superficies poliméricas en interfases sólidas, han sido de considerable importancia tecnológica en la amplia variedad de aplicaciones tales como recubrimientos [3]. Las propiedades químicas y físicas de las PPD difieren considerablemente de las propiedades de las películas poliméricas no delgadas en relación con diversos fenómenos tales como la adhesión, la humedad y superficie de fricción; por lo que las primeras suelen ser más atractivas desde el punto de vista científico [4].

El PS es el material prometedor en la fabricación de PPD, debido a su baja densidad; lo hace ser un material muy ligero. Aunado a lo anterior, el PS presenta óptima resistencia mecánica (tracción 50 MPa); como la resistencia a la deformación, a la flexión (3.2 GPa) y al esfuerzo cortante. Así también, el PS es resistente al agua debido a que es un material no higroscópico. Además presenta óptimas propiedades como aislante térmico (AT) (buena resistencia al calor y al frío) [5]. Es considerado también un buen aislante acústico, ya que absorbe las ondas acústicas. Finalmente posee óptimas propiedades ópticas, debido a la absorción de luz visible la cual origina

la óptima transparencia del material [6]. Por otra parte; cabe mencionar que la reducción de la temperatura de transición vítrea (T_g) en la película de poliestireno (PPS) permanentemente libre es más prolongada que en la PPS soportada en SiO_2 , debido a que este último le brinda al PS óptimas PTR y resistencia mecánica [7].

El SiO_2 puede ser obtenido en forma de coloides, películas o monolitos a través de proceso Sol-gel. En donde dicho proceso involucra el uso de metales alcóxidos como precursores, los cuales tienden a sufrir la hidrólisis y posteriormente la condensación para de esta manera dar origen a la solución que pasara a la gelación, secado y densificación subsecuentemente [8]. Así; el SiO_2 conducirá a la red rígida interconectada tridimensionalmente constituida por microporos, lo cual le brinda la baja densidad así material; así como la óptima transparencia debido a su carácter amorfo.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo General

Obtener sistemas híbridos SiO_2 -PS, a través de sustratos de vidrio recubiertos con SiO_2 -PS, y PS adsorbido sobre MSiO_2 . Esto a través del empleo de oligómeros de estireno. Lo anterior es con la finalidad de identificar sus características como aislante térmico.

1.2.2. Objetivos Específicos

A continuación se detallan los objetivos específicos que de manera programada dan forma al trabajo general.

1. Obtener un oligoestireno (PS) con y sin terminación hidroxilo (OH). Esto mediante el empleo y sin el empleo del 2-MEOH respectivamente. El propósito del uso del PSCTOH es en la síntesis de soluciones filmogénicas híbridas de SiO_2 -PS y el PSSTOH como recubrimiento sobre vidrio convencional y MSiO_2 respectivamente.
2. Mediante el Proceso Sol-gel obtener: 1). La solución filmogénica a base de SiO_2 -PS y 2). El MSiO_2 recubierto con PS. Lo anterior se realiza variando las cantidades del PSCTOH y PSSTOH respecto a la cantidad de SiO_2 .
3. Estimar las variaciones de absorción de la señal de infrarrojo mediante FT-IR. Esto por parte de la estructura inorgánica-orgánica, del recubrimiento híbrido a base de SiO_2 -PS sobre vidrio y del MSiO_2 con PS.
4. Determinar el comportamiento mecánico del MSiO_2 con y sin PS, mediante la Microindentación Vickers, con el propósito de analizar la resistencia a la penetración.
5. Mediante termopar o termómetro de luz rígida (infrarrojo); determinar la k por el método del Disco de Lee (Lee's Disk) a través del espesor del MSiO_2 con y sin PS.

1.3. JUSTIFICACIÓN

Existe la prioridad de integrar la investigación científica a los problemas sociales que puedan surgir, para de esta manera hacer posible el diseño de tecnologías avanzadas aplicadas al uso de nuevos materiales en diversas áreas. Es por ello que este proyecto de investigación se enfoca y plantea la alternativa en la preparación y estudio de películas poliméricas (PP) como AT mediante la técnica de polimerización por adición de radicales libres (PARL). Debido a que existen diversos materiales con aplicaciones como AT en ventanas de vidrio convencional (material polarizable); muchos de ellos no cumplen el padrón de generar óptimas POP tales como la transparencia y visibilidad a través de dicho material. Las PPS es el material prometedor que brinda óptimas POP y mejora sus propiedades de aislamiento térmico (PAT) así como su resistencia mecánica cuando son soportadas en SiO_2 . Por otra parte; el proceso sol-gel es una técnica muy conveniente en la producción de materiales puros y homogéneos en condiciones ambientales sin el gasto elevado de energía, tal es el caso de la fabricación del SiO_2 el cual se obtiene a 800 °C mediante el método tradicional de fusión.

1.4. ALCANCE

El presente proyecto de investigación enfoca la alternativa en la preparación de PPD con la funcionalidad como AT para ventanas de vidrio convencional. Además de conocer la importancia que estas poseen conforme a su espesor, adherencia y comportamiento térmico para ser utilizarlas y aplicadas a perfiles con áreas de mayor requerimiento tales como la electrónica, automotriz, nanotecnológica y arquitectónica entre otras.

Es conveniente descartar, que el uso del PS como recubrimiento, se da bajo las mayores exigencias ópticas posibles. Esto permite suponer que su empleo se puede dar hacia campos de menores requerimientos, tales como la refrigeración, las incubadoras y material de empaque, donde las propiedades ópticas como transparencia no son del todo necesarias.

1.5. HIPOTESIS

La preparación de las PPS sintetizadas mediante la PARL, permitirán mejorar el asilamiento térmico de superficie de SiO_2 , no modificar las propiedades ópticas de los sustratos, así como mejorar la resistencia mecánica de estos.

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. Antecedentes

La tecnología acerca de los polímeros empezó de manera empírica; debido a la falta de conocimientos científicos en la materia. Hasta que en 1850 el químico alemán August Kekulé Von Stradonitz desarrolló técnicas en la representación de las formulas estructurales de los polímeros [9,10]. Actualmente; la tecnología en los polímeros sintéticos ha crecido considerablemente y se prolonga cada vez más, por lo que su importancia es relevante para llevar a cabo la calidad de vida más confortable. Debido al trabajo en la investigación y desarrollo de campos relacionados con la ciencia y tecnología de dichos polímeros, diversos materiales poliméricos han sido estudiados como películas delgadas (PD) con la función de AT en los últimos 30 años, los cuales han sido empelados en dispositivos electrónicos y recubrimientos biomédicos [11].

Por otra parte; la transición vítrea en las PD es uno de los fenómenos más interesantes debido a que sus PTR y mecánicas cambian drásticamente por el efecto de la Tg. Además, Keddie y colaboradores midieron el grosor de las PPS soportadas en SiO₂ como una función de temperatura a través del Elipsómetro y de esta manera determinaron la Tg en el cambio de expansión térmica. En dónde establecieron que la Tg disminuye con la reducción en el grosor de la PPS en el intervalo inferior a 500 nm [12]. Por otra parte; Reiter reporto que las PPS de aproximadamente 125 nm soportadas en SiO₂, se les retirara la humedad y posteriormente tenderán a fracturarse si se someten a la temperatura de 25 °C por debajo de la Tg del material polimérico. Además; se ha constatado que las interacciones interfaciales en las PPS permanentemente libres afectan y reducen notoriamente la Tg que en las PPS soportadas; esto es debido a que estas últimas presentan fuertes interacciones entre el polímero y el soporte [13]. Nuevamente Reiter constato que la temperatura de secado en las PPS permanentemente libres, se ve incrementada con el aumento del grosor de la película y el peso molecular del polímero. Cabe mencionar que las películas soportadas no presentan la dependencia sobre el peso molecular, pero si representan la dependencia no lineal de la Tg con respecto al grosor de la película [14]. Sin embargo; las películas permanentemente libres poseen la dependencia considerable sobre el peso molecular, pero la disminución de la Tg de manera lineal en función de la reducción del grosor de

la película. Las mediciones de la Tg en PPD han sido efectuadas con técnicas tales como la Elipsometría, Dispersión de Luz de Brillouin, Espectroscopía Dieléctrica y Calorimetría Diferencial de Barrido.

Por otra parte; la k es una de las propiedades específicas en los materiales de aislamiento térmico, la cual es considerada como la más importante debido a que afecta directamente la resistencia a la transmisión de calor del material aislante [15]. Otras PTR como la capacidad calorífica específica y la densidad son importantes bajo condiciones transitorias. El método apropiado y exacto en la medición de la conductividad y difusividad térmica en los materiales de aislamiento es la técnica de origen del plano transitorio; la cual se lleva acabo a temperatura ambiente o niveles altos de temperatura para ponerse en práctica en construcciones que cuenten con aire acondicionado en climas calurosos. Cabe mencionar que la k aumenta con el incremento de la temperatura y disminuye con el incremento de la densidad sobre la temperatura [16].

2.2. Estireno

El estireno (ST) también es conocido como feniletileno, etenilbenceno o cinameno. Puede estar presente en el aire, agua o suelo. Al entrar en contacto químicamente con el aire, este lo degrada de manera sencilla y rápida. Su estancia en suelos con profundidades poco pronunciadas y en superficies de agua; permite que se efectúe la evaporación significativa. Al encontrarse en contacto con el suelo, este lo degrada instantáneamente debido a la presencia de bacterias existentes. Por lo que no es acumulable en plantas y animales. Por otra parte; el ST se encuentra presente en el medio en el que se produce; tal es el caso de las industrias petroquímicas secundarias y en pequeñas proporciones en materiales a base de PS [17].

Sin embargo; cuando las personas tienen contacto físico a cantidades relativamente altas mediante inhalación con mencionado compuesto químico, es posible que altere significativamente el sistema nervioso; ocasionando: debilidad muscular, cansancio, náuseas, depresión, irritación en ojos nariz y garganta. Además; se han realizado estudios acerca del comportamiento del ST en animales, observándose que en el periodo de contacto no prolongado los animales exhibían daño en la mucosa nasal; mientras que en periodos prolongados presenciaban daños severos en el hígado, riñón, pulmones y cerebro. Cabe mencionar que aun no se ha demostrado el mismo efecto causante en seres humanos que inhalen cantidades relativamente bajas de ST mediante periodos no prolongados. Por otra parte; se han realizado

diversos estudios a trabajadores expuestos a dicho compuesto en zonas industriales, constatándose que al inhalar cantidades considerables pueden estar expuestos a cáncer o inclusive leucemia. Finalmente; para confirmar la estancia de ST en el cuerpo, es necesario realizar el examen medico de orina, sangre y tejidos corporales [18]. Por lo que la Agencia de Protección Ambiental (EPA) ha determinado 0.1 partes de ST por millón de partes de H₂O (0.1 ppm).

2.2.1. Método de obtención

El ST proviene principalmente de los compuestos benceno (B) y etileno (E), los cuales dan formación al etilbenceno (EB) [19] como lo ilustra la Figura 2.1.:

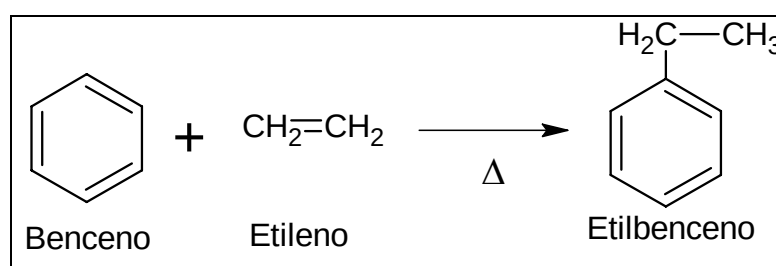


Figura 2.1. Método de obtención del EB a partir del B y E

Cuyo mecanismo corresponde a una reacción mediante la adición de radicales libres en donde el grupo vinílico sufre la ruptura en el doble enlace para dar formación a dos electrones desapareados los cuales interactuarán con el par de electrones provenientes del grupo fenilo. La Figura 2.2. ilustra secuencialmente los pasos pertinentes en la obtención de EB.

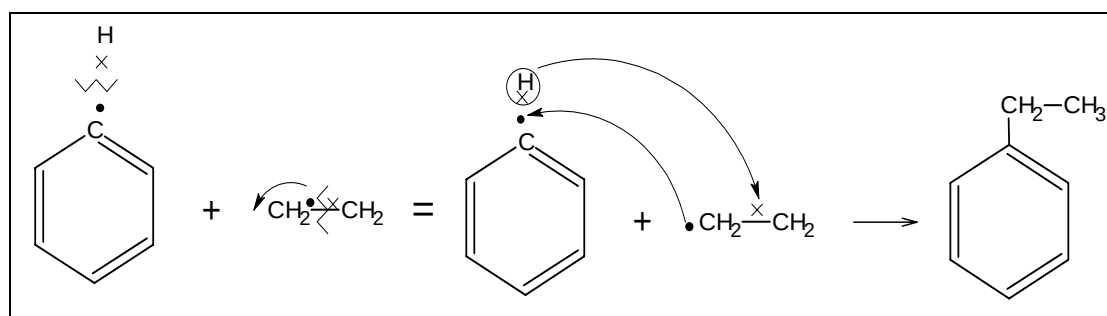


Figura 2.2. Mecanismo de reacción mediante adicción de radicales libres en la obtención del EB

Posteriormente; el EB es sometido a el proceso denominado “deshidrogenación”, el cual tiene la funcionalidad de eliminar los grupos H^+ provenientes del radical etílico que constituyen al mencionado compuesto y de esta manera obtener el ST deseado como lo ilustra la Figura 2.3.:

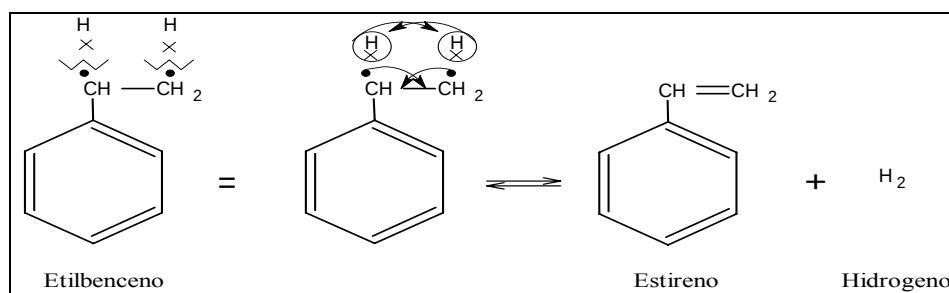


Figura 2.3. Mecanismo de reacción en el Proceso de Deshidrogenación del EB en la obtención del ST

La deshidrogenación del EB es llevada a cabo mediante la ayuda de dos tipos de catalizadores: óxido de hierro y óxido de potasio; en el reactor de lecho fijo operando a la temperatura de $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $680\text{ }^{\circ}\text{C}$ en presencia de vapor y la presión de 0.41 atm (a bajas presiones; se favorece la reacción). Los principales subproductos que se obtienen en dicho reactor son tolueno y B [20].

A través de la unidad de deshidrogenación típica (Figura 2.4.); podemos constatar que el EB y el EB reciclado son combinados con vapor y precalentado por intercambio de calor con el producto a la salida del reactor. Antes de entrar al reactor se mezcla con más vapor que sale del sobrecalentador que eleva la temperatura del vapor a 800°C . Esta mezcla es alimentada al reactor donde se produce la reacción. El efluente del reactor pasa por el intercambiador de calor donde es refrigerado. El condensado es separado en gas de venteo (mayormente hidrógeno, H_2), H_2O de proceso y fase orgánica. El gas de venteo es removido por el compresor para ser usado como combustible o para recuperación de H_2 . El H_2O de proceso es separada de materiales orgánicos y reutilizada. La fase orgánica es bombeada con inhibidores de polimerización al tren de destilación [21].

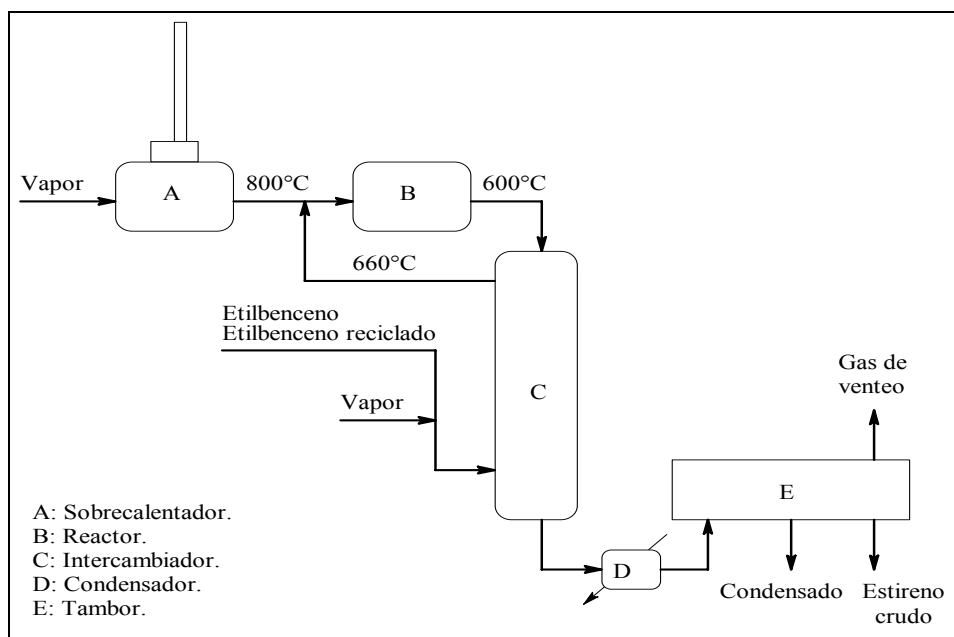


Figura 2.4. Unidad de Deshidrogenación típica en la obtención de ST crudo o con subproductos

En el Tren de Destilación (Figura 2.5.) los subproductos B y tolueno son recuperados en la parte superior de la columna A. Las colas de mencionada columna, son destiladas hacia la columna de reciclado de EB (columna B) donde se efectúa la separación de EB del compuesto ST. El EB que contiene por encima del 3% de ST es conducido a la sección de deshidrogenación donde es reciclado. Las colas que contienen ST, subproductos más pesados que el ST, polímeros e inhibidor. El producto que sale de la parte superior de la columna de destilación (columna C) es ST puro. Las colas son procesadas en el sistema de recuperación de residuos; como lo es la destilación flash (columna D) con la finalidad de separarlos de los productos pesados, polímeros e inhibidor. Por otra parte el residuo es usado como combustible [22].

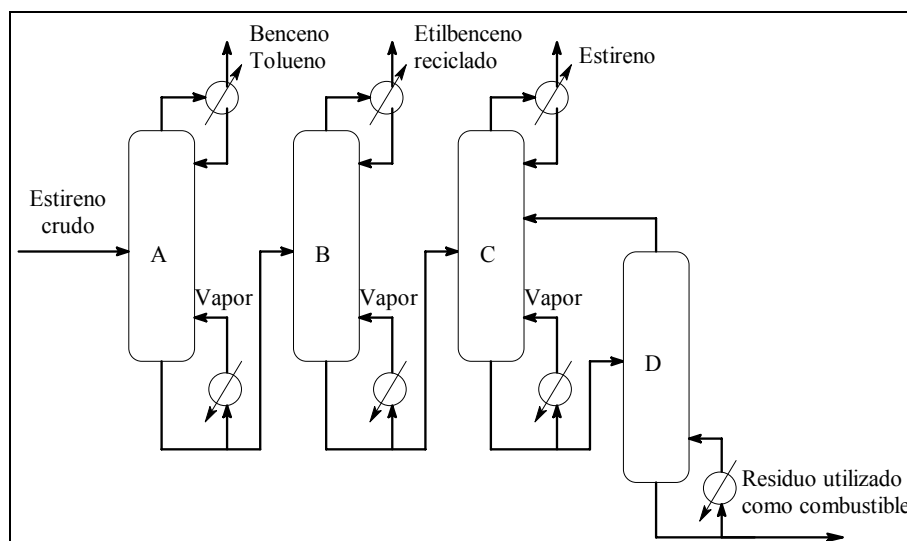


Figura 2.5. Diagrama típico del Tren de Destilación para obtención de ST

2.2.2. Propiedades

Líquido incoloro y aceitoso con olor dulce penetrante. A través de la evaporación a 20 °C se puede alcanzar lentamente la concentración nociva en el aire. Como resultado del flujo y/o agitación se pueden generar cargas electrostáticas. El ST puede formar peróxidos explosivos; y se puede polimerizar debido al calentamiento suave, bajo la influencia de luz y en contacto con diversos compuestos tales como: oxígeno (O₂), agentes oxidantes, peróxidos y ácidos fuertes [23]. Dicha sustancia se descompone produciendo humos tóxicos y óxido de ST. Ataca al cobre y a sus aleaciones. En la Tabla 2.1. se dan a conocer las propiedades físicas del compuesto de ST:

Tabla 2.1. Propiedades físicas del ST

Propiedades Físicas	
Masa molecular, g/mol	104.1
Punto de ebullición, °C	145
Punto de fusión, °C	-30.6
Densidad relativa, g/cm ³	0.9
Solubilidad en H ₂ O, g/100 mL a 25 °C	0.03
Densidad relativa de vapor, g/cm ³	3.6
Temperatura de autoignición, °C	490

2.2.3. Aplicaciones

Se utiliza como diluyente reactivo en resinas de poliéster (PER) no saturadas. Es la materia prima en la obtención del caucho sintético. El ST fue aislado por primera vez en el siglo XIX de la destilación de storax, un bálsamo natural [24]. Aunque se conocía su polimerización durante muchos años no se intentaron aplicaciones comerciales ya que el polímero era quebradizo y se rompía con facilidad. En 1937, las compañías *Dow Chemical* y *Badische Anilin-und-Soda Fabrik A.G* fabricaron el monómero de alta pureza el cual podía ser polimerizado en un plástico estable e incoloro. Durante la Segunda Guerra Mundial, la importancia del ST creció al utilizarse como materia prima para fabricar caucho sintético y se construyeron grandes plantas. Después de 1945 se construyeron fábricas de caucho sintético principalmente en Europa, América del Norte y Japón. Para 1960 el uso de caucho sintético había sobrepasado al del natural. Por otra parte; la tecnología relacionada con la obtención de productos a partir de ST ha ido madurando; se han incorporado nuevos productores al mercado y el ST se ha convertido en el compuesto químico de tipo primordial. Algunos de los productos típicos fabricados a partir de ST y sus aplicaciones se pueden observar en la Tabla 2.2.:

Tabla 2.2. Productos fabricados a partir del ST y sus aplicaciones

Producto	Componentes	Aplicaciones
PS	Poliestireno	Envases para alimento, muebles, artículos de uso médico y de laboratorio.
ABS	Acrilonitrilo-butadieno-estireno	Tuberías, partes de automóviles, maletas, juguetes.
SBL	Látex estireno-butadieno	Recubrimiento para papel, adhesivos, aditivos para cemento, pinturas.
SBR	Caucho butadieno-estireno	Suela para zapatos, cubiertas de neumáticos.
XPS/EPS	Espuma de PS extruido/expandido	Aislante para construcción.
SAN	Estireno-acrilonitrilo	Embalajes, componentes de automóviles.
UPR	Resinas de PER insaturadas	Fibra de vidrio, barcos, elementos de baño.

Por otra parte; la mayor producción derivada de ST en Europa se centra en Francia, Alemania, Italia. En Asia los principales puntos se centran en Japón, China, Corea y Malasia. En Estados Unidos las áreas donde más se producen plásticos derivados de él es en California, Illinois, Indiana, Louisiana, Michigan, Nueva York, Pensilvania, Ohio y Texas. Además; existen

más de 15 000 plantas industriales que producen materiales relacionados con el ST. La Figura 2.6. muestra cómo se reparte la fabricación de productos derivados de este compuesto para las seis mayores familias, cuya producción anual es de 20 millones de toneladas [25].

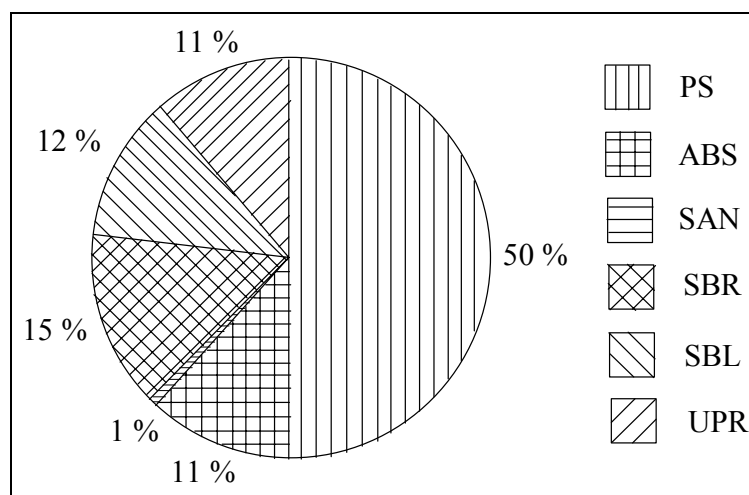


Figura 2.6. Diagrama de Pastel en la fabricación de los diversos productos a partir del ST

2.3. Generalidades sobre polímeros

2.3.1. Definiciones básicas

En esta pequeña sección se da a conocer de manera básica y fundamental, algunos conceptos que darán hincapié al conocimiento y percepción acerca de los polímeros orgánicos (PO).

a) Monómero

Del griego *mono* (una), *mero* (parte). Compuesto simple de bajo peso molecular, con el cual se puede obtener y dar origen al polímero de mayor peso molecular a través de reacciones químicas. De esta manera, la unidad monomérica es la unidad estructural o conjunto de átomos que se repite a lo largo de la cadena polimérica. El monómero por lo general es una molécula de origen orgánico, el cual reacciona con otras moléculas del mismo tipo o a través de otros compuestos para dar principio a macromoléculas (polímeros). La característica esencial de las

moléculas de monómero es la habilidad para formar enlaces químicos con al menos otras dos moléculas del mismo tipo [26].

b) Polímero

Del griego *poli* (muchas), *meros* (partes). Compuesto formado por muchas moléculas. Material de alto peso molecular compuesto de unidades repetidas. Dichos materiales puede ser orgánicos, inorgánicos o órgano-metálicos de origen natural o sintético. Los polímeros son materiales esenciales en la fabricación para adhesivos, materiales de construcción, recubrimientos, plásticos, entre otros [27]. Por otra parte, los polímeros que constan de un solo tipo de monómero se denominan homopolímeros, y los que están conformados por más de un tipo de monómeros reciben el nombre de copolímeros.

c) Homopolímero

Polímero resultante de la polimerización del monómero simple. El homopolímero es aquel cuya estructura molecular esta conformada de un grupo simple a base de hidrocarburo y por un tipo de unidad estructural repetida, tal es el caso del polietileno (PE), PS y poli(acetato de vinilo) [28]. En la Figura 2.7. se considera el caso del monómero “A” presente en la estructura homopolimérica.

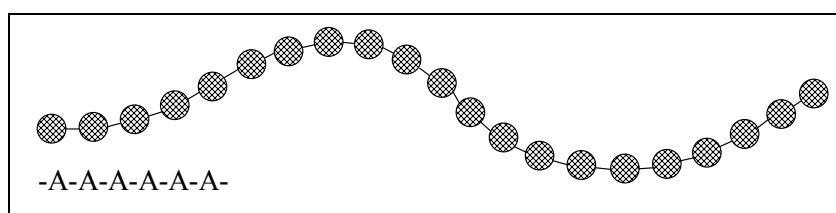


Figura 2.7. Secuencia estructural del homopolímero

2.3.2. Estructura y propiedades

Cuando los monómeros se unen entre si para formar y dar origen a los polímeros, estos se pueden clasificar dependiendo de su conformación o estructura:

a) Lineales

El polímero lineal es aquel que se forma cuando el monómero que se origina posee dos puntos de ataque, de modo que la polimerización ocurre de manera unidireccional en ambos sentidos (Figura 2.8.). Por otra parte, los polímeros lineales son moléculas que consisten de largas cadenas de monómeros unidos entre si a lo largo de la cadena polimérica. Ejemplo típicos de algunos polímeros que poseen esta característica son: PE, alcohol polivinílico y poli(cloruro de vinilo); los cuales son materiales blandos y moldeables en donde sus cadenas se encuentran unidas entre si mediante fuerzas débiles.

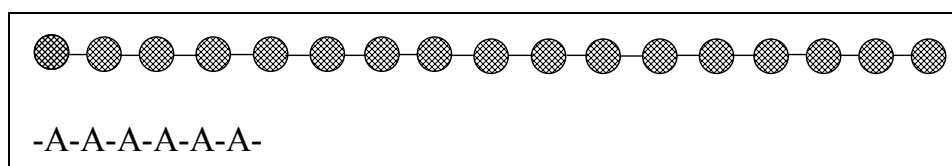


Figura 2.8. Estructura del polímero lineal constituido por átomos de A

b) Ramificados

EL polímero ramificado es aquel que se forma debido a que el monómero original posee tres o más puntos de ataque, de modo que la polimerización ocurre de manera tridimensional en las tres direcciones del espacio. Además; este tipo de polímero posee cadenas secundarias las cuales se encuentran entrelazadas a la cadena principal (Figura 2.9.). Ejemplo típicos de algunos polímeros que poseen esta característica son: PS y polipropileno, los cuales son considerados materiales duros y resistentes en donde sus cadenas se encuentran unidas entre si mediante fuertes interacciones.

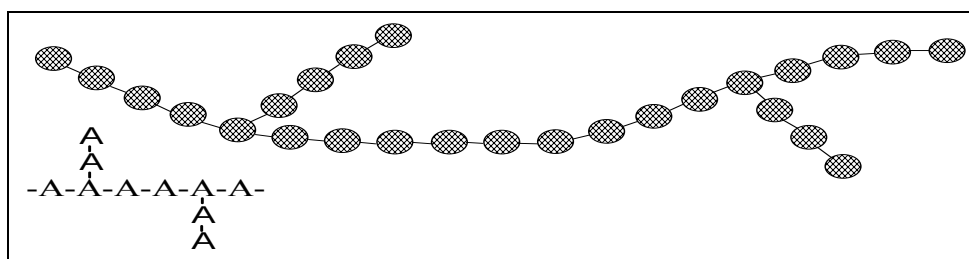


Figura 2.9. Estructura del polímero ramificado constituido por átomos de A

2.4. Tipos de polímeros

2.4.1. Polímeros orgánicos

Los PO son aquellos que poseen o contiene átomos de carbono (C) en su cadena principal. A continuación se hará mención a algunos de ellos:

a) Plásticos. Los plásticos se pueden clasificar en dos grupos: termoplásticos y termorrígidos. En el primero; este tipo de plástico se puede fundir cuando se le somete al proceso de calentamiento, por lo que es fácil de moldear o manipular. En el otro caso; dicho tipo de plástico no se puede fundir cuando se le somete al proceso de calentamiento, debido a que posee características de entrecruzamiento. Además; a los materiales termorrígidos se les tiene que aplicar más energía que los materiales termoplásticos para poder deformarlos ya que resisten la deformación de manera óptima, pero una vez manipulados conservan la forma adquirida. Por otra parte; cabe mencionar que las teclas de computadora son rígidas, mientras que los cables de dicha computadora son blandos. Esto es debido a que los plásticos poseen la temperatura por encima de la cual son blandos y flexibles y por debajo de la misma son rígidos y quebradizos. A esta se le denomina T_g , la cual es diferente para cada plástico. Entre los PO empleados como plásticos se encuentran: PS, PE, poli(metacrilato de metilo); (PMM), entre otros [29].

b) Fibras. Es el polímero cuyas cadenas se encuentran extendidas en forma de línea recta una al lado de la otra sobre el mismo eje. En este tipo de polímero su estructura es ordenada por lo que pueden ser hilados y utilizados como textiles. Es importante mencionar que este tipo de fibras están constituidas por polímeros en forma de cristal. Por otra parte; los enlaces por puente de H_2 así como otras interacciones secundarias entre cadenas individuales mantienen fuertemente unidas a las cadenas poliméricas. Sin embargo; este tipo de polímero orgánico tiende a ser resistente en la dirección en la cual está orientada, pero si se le aplica la fuerza de tensión en ángulos rectos conforme a la dirección de su orientación, tiende debilitarse. Tal es el caso de las sogas y la vestimenta. Entre los PO empleados como fibras se encuentran: nylon, PER, poliacrilonitrilo, entre otros [30].

c) Elastómeros. El elastómero también es conocido como caucho. La particularidad que lo destaca es la fácil tensión que se le aplica para posteriormente recuperar su forma original sin llegar a la deformación permanente. Cabe mencionar que las moléculas elastoméricas contienen alta entropía; debido a que se encuentran enredadas entre ellas y por lo tanto no poseen ningún orden aparente. Sin embargo; si se les aplica una fuerza a la tensión estas tienden a alinearse en la dirección en la cual se le esta aplicando dicha fuerza, y por consiguiente tienden a volverse alineadas y ordenadas para consecuentemente entrar al proceso de cristalización. Una vez que regresa a su forma original nuevamente se encuentra en el estado de entropía. Por otra parte; cabe mencionar que los elastómeros poseen baja T_g por lo que pueden ser manipulados fácilmente. Entre los PO empleados como elastómeros se encuentran: polibutadieno, poliuretano, poliisobutileno, entre otros [31].

2.4.2. Polímeros inorgánicos

Este tipo de polímero, es aquel que no posee átomos de C en su cadena principal. A continuación se hará mención a algunos de ellos:

a) Siliconas

Estos son los polímeros inorgánicos (PI) más comunes; en donde el enlace que une al silicio (Si) y O_2 (Figura 2.10.) es considerablemente fuerte por lo que puede soportar temperaturas relativamente altas sin dar paso a la descomposición [32]. Además, cabe mencionar que posee baja T_g . También es denominado silicona (SiO_2) y fue sintetizado por primera vez en 1938 [33]. Se deriva de la roca de cuarzo y al ser sometido al proceso de calentamiento a base de C, puede dar origen al SiO_2 elemental. Su utilización industrial se basa en: lubricantes, adhesivos e impermeabilizantes, así como en aplicaciones medicas: como prótesis valvulares cardíacas e implantes mamarios [34].

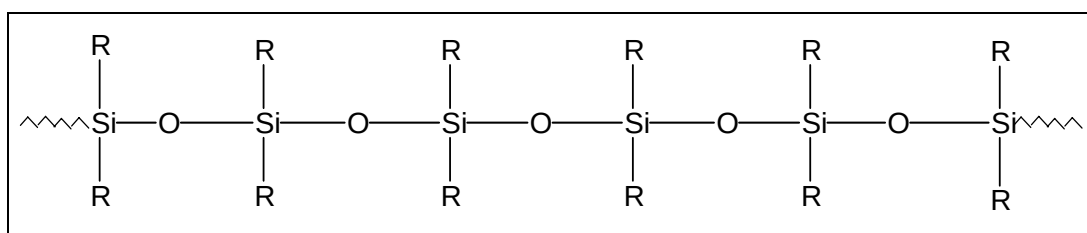


Figura 2.10. Estructura del polímero inorgánico a base de Si y O_2

b) Polisilanos

Este tipo de polímero inorgánico se deriva de Si y posee las mismas características del C para formar largas cadenas poliméricas; además cuenta la capacidad de conducir la electricidad. Por otra parte; es resistente al calor a temperaturas por abajo de 300 °C, pero si sobre pasa este límite puede dar origen al carburo de Si, el cual es un material abrasivo con características muy útiles [35].

Los primeros polisilanos en desarrollarse formaban cristales de alta dureza difíciles de disolver, y al ser sometidos al proceso de calentamiento por arriba de 250 °C se descomponían sin llegar a la fundición por lo que dio resultado a un producto no viable. Posteriormente; se hizo reaccionar sodio metálico con diclorometilsilano adicionándole pequeñas cantidades de diclorometilfenilsilano, y así obtener el copolímero con grupos fenilo en la cadena polimérica (Figura 2.11.) que no permiten el proceso de cristalización y de esta manera disminuir el grado de cristalinidad.

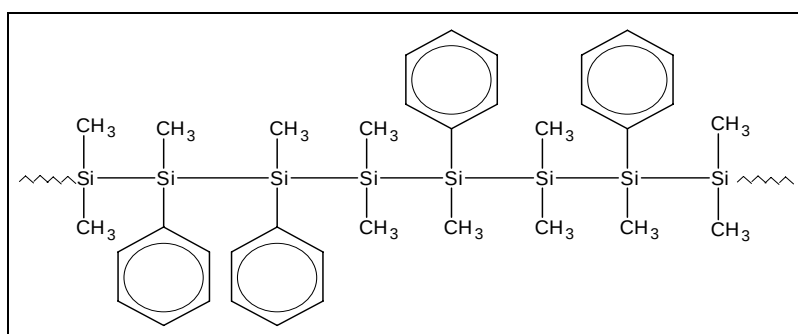


Figura 2.11. Estructura del polisilano con grupos fenilo unidos a la cadena principal

c) Poligermanos

Proveniente del elemento químico germanio (Ge) ubicado en el grupo IV de la tabla periódica de los elementos químicos. A través de dicho elemento se pueden obtener largas cadenas poliméricas (Figura 2.12.). Este tipo de polímero orgánico es el único que se encuentra constituido completamente a base de átomos metálicos y posee aplicaciones como conductores de electricidad [36].

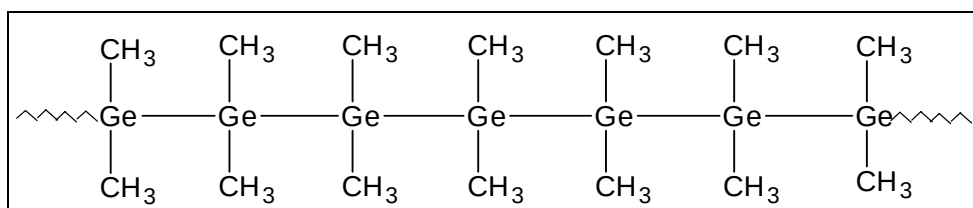


Figura 2.12. Estructura de la cadena polimérica del poligermano

d) Polifosfacenos

Este tipo de polímero inorgánico está constituido principalmente de fósforo y nitrógeno en su cadena polimérica, además de que se encuentran conformados por átomos alternantes. Dicha cadena polimérica posee características de flexibilidad por lo que este polímero es considerado un buen elastómero y aislante eléctrico [37]. Por otra parte; los polifosfacenos (PFC) se pueden sintetizar mediante dos etapas, en donde primeramente se hace reaccionar el pentacloruro de fósforo con el cloruro de amonio para de esta manera obtener los PFC con éter sustituido. En la Figura 2.13 se ilustrará lo aludido anteriormente.

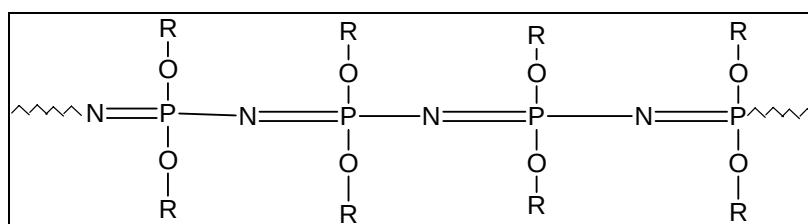


Figura 2.13. Estructura del polifosfacenos constituido de fósforo y nitrógeno.

2.5. Características de los polímeros orgánicos

2.5.1. Métodos de obtención

Los PO se agrupan de acuerdo con el tipo de reacción química utilizada para obtenerlos y todavía, según la técnica de polimerización empleada para llevarla a cabo. Existen cuatro técnicas industriales empleadas en la polimerización del monómero orgánico, las cuales son:

2.5.1.1. Polimerización en suspensión

La polimerización en suspensión es de carácter heterogéneo, en donde el monómero e iniciador son insolubles en el medio dispersante como el H_2O . También dicha polimerización es conocida como polimerización en perlas, debido a la forma en que los polímeros son obtenidos. A través de esta polimerización se obtienen partículas de 2 a 10 nm aproximadamente, las cuales se encuentran habitadas por el monómero e iniciador. Por otra parte; la agitación del sistema juega un factor importante, debido a que la velocidad de agitación varía el tamaño de la partícula. Además del monómero e iniciador también se adicionan agentes tensio-activos; tales como sustancias químicas que colaboran en la suspensión del polímero deseado, evitando la adhesión entre partículas y la precipitación de este sin la formación de perlas [38].

2.5.1.2. Polimerización en emulsión

Es la polimerización de carácter heterogéneo en medio líquido, el cual requiere la serie de aditivos con funciones específicas tales como detergentes (emulgentes), coloides, reguladores de tensión superficial y de polimerización (modificadores), entre otros. En esta polimerización el iniciador es soluble en H_2O , mientras que el monómero es parcialmente soluble. El emulsificante tiene como objetivo formar micelas de tamaño de 1 nm y 1 μm conteniendo monómero. Mientras que algunas micelas poseen carácter activo, en donde la reacción de polimerización se lleva a cabo dentro de ellas; existen micelas que poseen carácter inactivo (gotas de monómero), las cuales constituyen la parte de monómero. A medida que la reacción da origen; las micelas inactivas substituyen a las micelas activas con monómero; creciendo hasta obtener gotas a base de polímero y de esta manera obtener el polímero sólido deseado [39].

2.5.1.3. Polimerización en masa

Es la técnica simple y homogénea, donde el monómero e iniciador están presentes en el sistema. En caso de que la polimerización en masa sea iniciada térmicamente o mediante radiación, solo habrá la posibilidad de contener monómero en el medio de reacción. Por otra parte; dicha técnica suele ser viable y económica, además de obtener polímeros con el alto grado de pureza. Además, esta polimerización es altamente exotérmica ocurriendo dificultades en el control de la temperatura y de agitación del medio de reacción, y por lo tanto da lugar a un medio viscoso desde el inicio de la polimerización. Sin embargo, esta agitación debe ser vigorosa

para que haya la óptima dispersión del calor de formación del polímero, y de esta manera evitar la oxidación del producto [40].

2.5.1.4. Polimerización en solución

En esta polimerización se utiliza el monómero e iniciador, y además se emplea el disolvente para dar origen al sistema homogéneo. El solvente o disolvente ideal debe de contener un bajo punto de ebullición y la fácil separación de polímero. El polímero obtenido después del proceso de polimerización puede disolverse o no en el solvente utilizado. En caso de que el polímero sea insoluble, se obtiene el precipitado el cual es fácil de remover o separar mediante filtración o decantación. En caso contrario, se hace uso de un no-disolvente para precipitar el polímero en forma de fibras o cadenas poliméricas en solución. Por otra parte; la polimerización en solución posee la ventaja de la temperatura homogénea debido a la óptima agitación del sistema de reacción [41].

2.5.1.4.1. Por adición de radicales libres

La PARL es también conocida como *polimerización radicálica* y se emplea en la síntesis de polímeros a partir de monómeros vinílicos tales como el metacrilato de metilo, acetato de vinilo, ST, E, entre otros. La polimerización implica la adición de radicales libres al doble enlace C-C que posea el monómero, por lo que este debe de poseer como mínimo un doble enlace. Dicho método es el de mayor importancia desde el punto de vista comercial [42]. Por otra parte, la PARL es la reacción rápida que consta de tres etapas: 1). Iniciación. El proceso da origen a través de la molécula denominada *iniciador*, tal como el peróxido de benzoilo ó el 2-2' Azobisisobutironitrilo. Dicha molécula posee la habilidad de dividirse a través de sus electrones que sufren la ruptura de enlace, y obteniéndose de esta manera dos fragmentos de iniciador con un electrón desapareado cada uno (radicales libres). Posteriormente, dichos electrones desapareados actuarán sobre el doble enlace C-C proveniente del monómero vinílico para de esta manera aparearse y establecer el nuevo enlace químico entre el fragmento de iniciador y uno de los C provenientes de la molécula de monómero. 2). Propagación. Este proceso comienza con el electrón desapareado proveniente del otro C, el cual da origen al nuevo radical libre que empezará a interactuar con otra molécula de monómero tal y como se llevo a cabo con el fragmento de iniciador. Esta reacción tomará lugar una y otra vez originando constantemente el

nuevo radical libre. Finalmente, esta etapa tiene el objetivo de adicionar un sin numero de moléculas monoméricas en la cadena en crecimiento. 3). Terminación. Puesto que se sigue generando el radical libre para de esta manera crear la larga cadena polimérica; en cierto momento los radicales pueden actuar inestablemente y finalmente aparearse sin dar origen al radical libre. Por lo tanto; dicha cadena polimérica comenzará a detener su crecimiento cuando se encuentre con otra cadena polimérica, y por medio de sus electrones desapareados interactúen entre si para formar el par de electrones apareados y establecer el nuevo enlace químico en la unión de ambas cadenas poliméricas.

2.5.2. Propiedades

Los PO poseen óptimas propiedades de fluorescencia, eléctricas, ópticas, electroquímicas y de aislamiento térmico. Otra de las propiedades que tienen dichos polímeros, es que son resistentes a la compresión o estiramiento, tal es el caso de las fibras que se encuentran sujetas a la tensión aplicada. Además; poseen la óptima resistencia al impacto, a la flexión y a la torsión. Cabe mencionar que los PO pueden ser tanto rígidos como flexibles. Los primeros presentan propiedades de mayor resistencia, por lo que no sufren deformación alguna; mientras que en los segundos soportan óptimamente la deformación sin llegar a una fractura considerable. Otra propiedad mecánica considerable en este tipo de polímero, es la resistencia a la elongación; en donde es sometido a la fuerza a la tensión y de esta manera estirarse sin llegar a la ruptura [43].

2.5.3. Aplicaciones

a) Formación de películas delgadas

Las PD a base de PO son importantes desde el punto de vista científico y en aplicaciones industriales. Tal es el caso de su utilización en la nanotecnología y en circuitos integrados avanzados; así como en la búsqueda de aplicaciones prácticas en dispositivos en estado sólido miniaturizados en donde la superficie suave y estable es esencial en dichas películas. Mientras que diversas aplicaciones en ingeniería requieren el uso de estas películas con óptimas propiedades. Por otra parte; la homogeneidad, uniformidad, grosor y durabilidad son esenciales en las PD a base de PO para empaques, adhesivos y pinturas así como aplicaciones en

electrónicos, automóviles, recubrimientos biomédicos, lubricantes, encapsulantes microelectrónicas y dielécticos, y materiales biocompatibles [44].

b) Aislantes térmicos

Por lo general; los PO son utilizados como AT en materiales para construcción tales como fachadas, paredes, suelos, techos, entre otros. En este último; son aplicados en la parte superior o inferior del techo compuesto por madera o losa. De la misma manera puede aplicarse en las paredes en la forma de sándwich. Otra de las aplicaciones que poseen dichos polímeros como AT se encuentra en perfiles para aceros, impermeabilización de cubiertas, instalaciones de climatización y cámaras frigoríficas [45]. Los PO actúan como buenos AT debido a su alta resistencia térmica, baja k y adsorción de la radiación.

2.5.4. Películas delgadas a base de poliestireno

a) Propiedades térmicas

La propiedad que cambia drásticamente a la T_g en las PPS es la propiedad térmica. A través de la técnica de Calorimetría diferencial de Barrido se ha medido la depresión de la T_g en PPS sin observar algún cambio significativo en la capacidad calorífica. Mientras que en la técnica nano-calorimétrica no se han reportado algún cambio en la depresión de la T_g ni en capacidad calorífica; debido a que dichos cambios son difíciles de distinguir por las altas velocidades caloríficas involucradas en esta técnica; por lo cual se asume que la depresión de la T_g en dichas películas es efectuada a altas velocidades de enfriamiento [46]. Por otra parte; la T_g y la capacidad calorífica absoluta de las PPS son medidas mediante Calorimetría Diferencial de Barrido con el método de etapa de exploración aplicada a tiempos de dominio; donde la escala de tiempo para las mediciones es más prolongadas que en las técnicas anteriores [47-49]. Cabe mencionar que los cambios en la depresión de la T_g y en la capacidad calorífica disminuyen con la reducción del grosor de la PPS en el intervalo inferior a 500 nm. Por lo tanto; para el espesor de la PPS a 250 nm corresponde la depresión de la T_g a 15 °C, mientras que para el espesor de 213 nm corresponde la depresión a 8.1 °C. Sin embargo; en el intervalo superior a 500 nm la T_g de las PPS es registrada a 38 °C [50].

b) Propiedades ópticas

La irradiación y la transferencia de excitación de las moléculas de PS se obtienen mediante partículas cargadas o fotones de alta energía. Esto ha dado hincapié al estudio referente a la transmisión óptica de las PPS en el intervalo de longitud de onda de 1100 a 2300 Å [51,52]. La técnica utilizada en la medición de la absorción directa en dichas PP, es a través de rayos X en la región de 8 a 410 Å [53]. Por otra parte; se ha demostrado que la pérdida de energía en las PPS ocurre en la región por debajo de 3000 Å. Esto se debe al hecho de que el PS posee anillos bencénicos con dos electrones asociados π y σ , los cuales participan en las pérdidas de energía de 7 y 20 eV. Los datos de las POP para las PPS a intervalos superiores de 500 nm de espesor; han sido obtenidos a través de mediciones de la reflectividad a diferentes ángulos de incidencia fotónica, el cual arroja el índice refractivo de 1.59 aproximadamente.

2.6. Características de los polímeros inorgánicos**2.6.1. Método de obtención**

Los PI se pueden obtener mediante reacciones entrecruzadas a través del proceso sol-gel para de esta manera dar origen a red tridimensional, la cual se somete al proceso térmico y así producir el material inorgánico con diversas formas.

2.6.1.1. Proceso sol-gel

Es la técnica en la preparación de geles, vidrios y polvos cerámicos mediante la síntesis química. El proceso sol-gel generalmente involucra el uso de metales alcóxidos los cuales sufren la hidrólisis conduciendo a la formación de grupos silanoles (Si-OH) y subsecuentemente la condensación produciendo enlaces siloxanos (Si-O-Si) través de las reacciones de polimerización. El reactivo más importante en esa síntesis química es el Si organometálico hidrolizable conocido como tetraetilortosilicato (TEOS). Por otra parte la hidrólisis ocurre cuando el TEOS y el H₂O son mezclados en un solvente mutuo tal como el etanol (EtOH). Los intermedios de la reacción conocidos como Si-OH y grupos etoxi [Si(OC₂H₅)] son generados como resultado de la hidrólisis parcial. Por lo que la hidrólisis completa de Si(OC₂H₅)₄ a Si(OH)₄ daría ácido silícico, sin embargo esto no ocurre [54]. Por otra parte, la condensación ocurre entre el grupo Si-OH y Si(OC₂H₅) para dar origen a puentes de O₂ o el grupo Si-O-Si [55]. Cabe

mentar que los intermedios que permanecen solubles en el medio alcohol- H_2O son Si-OH, etoxisilanoles y polisiloxanos. Finalmente el producto obtenido se le conoce como alcogel, el cual es el polímero de Si que condensa en presencia de EtOH [56]. Además; el término “alcogel” es utilizado para diferenciar los geles preparados a partir de TEOS de aquellos preparados a partir de soluciones de intercambio ion sodio-silicatos, los cuales son denominados hidrogeles [57]. Una vez por el proceso sol-gel la fase solvente es removida mediante el proceso de evaporación ordinaria para dar origen de esta manera a xerogeles, o a través de la evacuación hipercrítica para de esta manera formar aerogeles [58,59]. En este punto el gel seco es el silicato poroso que suele ser hidrofóbico o hidrofílico dependiendo del grado de re-esterificación que la superficie interna haya sufrido [60].

a) Formación de películas delgadas

Se pueden obtener PD a temperaturas relativamente bajas a través del proceso de condensación dando lugar a la formación del gel (Si-O-Si) interconectada en tres dimensiones. Por lo tanto, en esta etapa se puede obtener PD sobre distintos sustratos mediante el proceso de inmersión-extracción, el cual consiste en la inmersión de dicho sustrato para recubrirlo de sol para posteriormente efectuar el proceso extracción del mismo a velocidad controlada. La rápida evaporación del solvente durante la extracción del sustrato da lugar a la formación de la PD de aproximadamente 1 micrón a base de gel de SiO_2 . Posteriormente el secado y la densificación del gel a base de SiO_2 se llevan a cabo a temperatura de 400 a 600 °C para de esta manera dar lugar finalmente a la PD [61]. Por otra parte, las PD a base de SiO_2 presentan menores espesores y menor hidrofobicidad a partir del TEOS [62,63].

b) Formación de monolitos

Se obtienen monolitos sin fracturas a través de las concentraciones en relación molar de los precursores de TEOS/EtOH/ H_2O las cuales son 1:4:16. Una vez obtenido el aerogel (red sólida a base de SiO_2 y H_2O) se utiliza la rampa de secado gradual y de manera controlada de 50 a 120 °C para dar origen a xerogeles los cuales son monolitos a base de SiO_2 que contienen una alta porosidad. Por otra parte; las cadenas de la red se extienden dentro del líquido que las contiene para de esta manera generar la gelación. En esta etapa el H_2O y el EtOH son retirados de la red estructural, por lo que da hincapié a la reducción gradual del monolito a base de SiO_2 [64].

2.6.2. Propiedades

Las propiedades que poseen los PI es que pueden generar largas cadenas poliméricas parecidas a las generadas por los PO. Además el enlace formado entre el Si y el O₂ es muy fuerte pero muy flexible, por lo que este tipo de polímeros pueden soportar temperaturas muy altas sin llegar a la descomposición, además de mencionar que poseen la baja Tg. Por otra parte; se pueden obtener cristales a base de polímero inorgánicos los cuales son difíciles de disolver o fundir a temperaturas por encima de 250 °C. Sin embargo; este tipo de polímero puede adicionarle anillos bencénicos sobre la cadena principal inorgánica para de esta manera dar origen al copolímero inorgánico con propiedades de fácil solubilidad. Cabe mencionar que los PI poseen óptimas propiedades dieléctricas por lo que pueden utilizarse como conductores eléctricos [65].

2.6.3. Aplicaciones

2.6.3.1. Soportes

Los soportes poseen aplicaciones comerciales tales como materiales ópticos, lentes, prismas y láser, en donde se hace uso del control de la composición, control de la microestructural, pureza y uniformidad de dicho soporte. Además; los soportes utilizan el control de poros y la alta área superficial para respaldar catalizadores y membranas. Por otra parte; debido a la emisión de luz visible a través de los poros de los soportes a base de SiO₂, estos poseen aplicaciones potenciales en la industria electrónica. Además; los xerogeles a base de SiO₂ se han utilizado experimentalmente como estructuras de soporte para sistemas químicos a escala molecular. Sin embargo; este tipo de soportes se han utilizado en construcciones tridimensionales, donde moléculas orgánicas son dispersadas en la matriz de SiO₂ para aplicaciones electrónicas, magneto-óptica y óptica no lineal.

2.6.4. Soportes a base de dióxido de silicio

a) Propiedades térmicas

Las PTR de los soportes a base de SiO₂ presentan considerable importancia debido a que pueden soportar altas temperaturas (por arriba de 700 °C) sin llegar a la descomposición, esto es

debido a la fuerte unión que existe entre el enlace que une al Si y O₂ y a la estructura amorfa que da origen. Por otra parte; los soportes a base de SiO₂ de espesor de 150 000 nm aproximadamente (0.15 mm) muestran óptimas características como AT debido a su baja k la cual es de 1.46 W/m.K aproximadamente y la resistencia térmica de 0.68 m.K/W. Además; posee el coeficiente de expansión térmica de 0.5 ppm/K, así como la difusividad térmica 0.009 cm²/seg [66].

b) Propiedades ópticas

El desarrollo actual de los dispositivos ópticos ha incrementado la demanda de diversos materiales ópticos y opto-electrónicos para el amplio rango en aplicaciones tales como los circuitos ópticos o la longitud de onda múltiple [67,68]. Tal es el caso de las guías de onda del SiO₂ las cuales han atraído la atención rotundamente debido a que poseen la baja pérdida de propagación, bajo disgregamiento plano, así como índice de refracción el cual es similar al que presentan las fibras ópticas. Cabe mencionar que las propiedades del SiO₂ no dependen considerablemente del intervalo simétrico prolongado, tal es el caso del espectro de reflectividad óptica de 8 a 20 eV y la emisión mediante rayos-X [69,70,71]. El espectro de reflectividad óptica de los soportes a base de SiO₂ poseen picos característicos de 10.3, 12.0, 14.4 y 17.2 eV respectivamente. Mediante excitación catódica se establece la principal banda de luminiscencia azul a 2.7 eV para posteriormente incrementarse a través de la saturación exponencial [72]. Los cálculos mediante Fotoconductividad arrojan valores de 8.9 eV aproximadamente.

2.7. Técnicas de caracterización

2.7.1. Radiación infrarroja por la transformada de Fourier (FT-IR)

La radiación infrarroja se refiere a la parte de la radiación electromagnética comprendida entre la región visible y la región de microondas. La espectroscopia infrarroja es la absorción espectroscópica. Por lo que dos condiciones primarias deben ser cubiertas para que la absorción infrarroja tome lugar. Primero; la energía de radiación debe coincidir con la diferencia de energía entre el estado excitado y basal de la molécula. La energía radiante será entonces absorbida por la molécula, incrementando su vibración natural, la vibración implica un cambio en el momento dipolo. Por otra parte; la mayoría de las vibraciones moleculares son estiramiento y torsión. La radiación infrarroja es absorbida y la energía asociada es convertida a estos tipos de movimientos.

Consecuentemente; los espectros de vibración aparecen como bandas debido al cambio de energía de vibración, el cual es acompañado por un sin número de cambios de energía rotacional. La frecuencia o número de onda de absorción depende de las masas relativas de los átomos, la fuerza de los enlaces y la geometría de los átomos en las moléculas. Sin embargo; el espectro infrarrojo del compuesto proporciona diversa información sobre sus propiedades internas (composición química, impurezas, interacción entre sustituyentes, entre otros) por lo que es de gran importancia en el análisis cualitativo. La técnica también es útil para el análisis cuantitativo, dado por su considerable selectividad se puede cuantificar la sustancia en la mezcla compleja sin la realización de demasiado trabajo previo en la preparación. Las aplicaciones son múltiples: análisis de polímeros, aditivos, estudios forenses, identificación de contaminantes ambientales, entre otros [74].

2.7.2. Microdureza Vickers

La dureza de las películas (recubrimientos) en conjunto con la superficie del material; se encuentra usualmente dividida en dos grupos: películas duras soportadas en materiales, cuya dureza esta por debajo de los 40 Gpa; y las películas superduras soportadas en materiales, cuya estructura es igual o mayor a 40 Gpa. Por otra parte; se utilizan métodos para medir la dureza del material en conjunto con la película adherida, entre ellos se encuentra la dureza o microdureza Vickers. Este método consta del indentador en forma de pirámide de diamante, donde sus pruebas de dureza se han convertido en estándares para el control de la calidad en la industria. De manera más general, la dureza del material en conjunto con la película adherida es la medida de su capacidad para resistir la deformación bajo la carga aplicada (P). Además; la dureza de estos materiales, se encuentra en función de la P y del tamaño de la huella de indentación realizada. Por otra parte; la microdureza Vickers utiliza el parámetro de la dureza con la finalidad de caracterizar la respuesta de la película con el material de soporte [73].

2.7.3. Conductividad térmica por el método del Disco de Lee (Lee's Disk)

Las mediciones de la k por medio del método del Disco de Lee son comúnmente realizadas en conductores pobres tales como los polímeros. En dicho método se hace uso de la técnica del disco de planicie paralela, en donde se aplica la fuente de calor en una de las superficies planas de la muestra polimérica a estudiarse, y por medio de la otra superficie se

puede determinar la transferencia de calor que se origina a través de la muestra. Primordialmente; el aparato esta conformado de dos placas o piezas metálicas (de preferencia de plomo o acero para la transferencia de calor lenta con respecto al tiempo de operación en la pieza que se encuentra unida a la fuente de calor) perforadas (maquinadas) de manera mínima con el propósito de introducir a través de ellas termopares de diámetro muy pequeño. En medio de las piezas metálicas es colocada la muestra, la cual debe unirse completamente a las superficies de las primeras; además de poseer el mismo diámetro. La fuente de calor puede estar constituida por un calentador eléctrico. Para apoyar los óptimos cálculos de la k a través de la muestra, todo el sistema se aísla completamente para no permitir pérdidas de calor. La transferencia de calor que se origina por el método del Disco de Lee es por conducción; debido a la transferencia de energía de las partículas más energéticas a las menos energéticas en forma de vibraciones reticulares en presencia del gradiente de temperatura originado por el espesor de la muestra polimérica a examinarse [73].

CAPITULO III

METODOLOGÍA

Este capítulo está dividido en dos etapas: 1) Desarrollo experimental y 2) Técnicas aplicadas para el análisis de los materiales obtenidos.

3.1. Desarrollo experimental

En este apartado se hace referencia a los reactivos y solventes utilizados durante el mencionado desarrollo experimental. Además, se detalla el procedimiento en la obtención de los recubrimientos híbridos a base de SiO_2 -PS con la ayuda del proceso Sol-gel así como el diseño experimental en la síntesis del PSCTOH y PSSTOH. Por otra parte; se detalla el procedimiento en la obtención de los MSiO_2 a través del proceso Sol-gel con PS adsorbido superficialmente.

3.1.1. Reactivos y solventes

Ácido fluorhídrico: (Hydrofluoric acid; HF, 48%, Aldrich, 7664-39-6).

Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. Líquido incoloro, inflamable y altamente corrosivo. Al contacto produce quemaduras de tercer grado. Sus vapores causan irritación a la piel, ojos, nariz, y garganta. Se coloca en un lugar seco a temperatura ambiente.

Ácido nítrico: (Nitric acid, concentrate; HNO_3 , 99%, Aldrich, 7697-37-2).

Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. Sus características son similares al HF. Se mantiene en lugar seco y protegido de los rayos UV a temperatura ambiente.

Agua: (Agua desionizada; H_2O , 99%, Comeli, API 115)

Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. Líquido incoloro, no tóxico.

2-2' Azobisisobutironitrilo: (2-2' Azobisisobutyronitrile; AIBN, 98%, Aldrich, 78-67-1)

Se recrystaliza en un matraz provisto de refrigerante; donde se colocan 200 gr de AIBN y 300 mL de MeOH. La solución se lleva a ebullición, y al enfriarse a temperatura ambiente. Los cristales obtenidos se filtran y secan hasta peso constante. Los cristales son blancos y no corrosivos. Se mantiene protegido de la luz UV.

Dilaureato de dibutil estaño: (Dibutyltin dilaurate; DTDL, 95%, Aldrich, 77-58-7).

Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. Líquido incoloro, tóxico, corrosivo. Produce lesiones en las vías nasales, seguido de náuseas y vómito. Se mantiene en lugar seco y protegido de los rayos UV a temperatura ambiente.

Estireno: (Styrene; ST, 99%, Aldrich, 100-42-5)

Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. Líquido incoloro de aspecto aceitoso, de olor dulce y penetrante. En cantidades altas afecta al sistema nervioso ocasionando debilidad muscular y náuseas. Se mantiene a temperaturas bajas.

Etanol: (Alcohol etílico absoluto; EtOH, 99%, J.T. Baker, 64-17-5)

Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. Líquido irritante, incoloro, inflamable, ligeramente corrosivo. Se mantiene en lugar seco a temperatura ambiente.

2-Mercaptano etanol: (2-Mercaptoethanol; 2-MEOH, 98%, Aldrich, 60-24-2).

Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. Líquido ligeramente amarillo, de olor penetrante y desagradable, flamable, y altamente tóxico. Causa náuseas, vómito y pérdida del conocimiento. Se mantiene bajo refrigeración y protegido de los rayos UV a temperatura ambiente.

Metanol: (Metanol; MEtOH, 99%, J. T. Baker)

Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. Líquido incoloro, inflamable, tenuemente corrosivo. Provoca envenenamiento. Se mantiene en lugar seco a temperatura ambiente.

Nitrógeno: (Nitrógeno de alta pureza; N₂, 99% Infra, UN 1066)

Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. Gas incoloro, inoloro, no tóxico, no irritante, no flamable. Se mantiene en cilindro a presión y lugar seco a temperatura ambiente.

Tetraetilortosilicato: (Tetraethylorthosilicate; TEOS, 99%, Aldrich, 78-10-4).

Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. Líquido incoloro, consistencia espesa, flamable. Al tener contacto directo en ojos, piel, o medio respiratorio; origina severa irritabilidad. Se mantiene en lugar seco a temperatura ambiente.

Tetrahidrofurano: (Tetrahydrofuran; THF, 99+%, Aldrich, 109-99-9).

Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. Líquido incoloro, con olor similar al éter, flamable, altamente irritante. Al tener contacto por medio respiratorio; ocasiona lesiones rigurosas en las mucosas nasales. Se mantiene en lugar seco a temperatura ambiente.

Tolueno: (Toluene; TOL, 99+%, Aldrich, 108-88-3).

Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. Líquido incoloro, con olor penetrante, inflamable, tóxico, cancerígeno. Produce náuseas, vómito, y propicia cáncer. Se mantiene en lugar seco a temperatura ambiente.

En la Tabla 3.1. se indican las propiedades químicas de los reactivos y solventes utilizados en este trabajo de investigación.

Tabla 3.1. Propiedades químicas de los reactivos y solventes utilizados en la elaboración experimental

Reactivos y solventes	Formula	d (g/cm ³)	FW (g/mol)	b.p. (°C)	m.p. (°C)	% Pureza	Proveedor
HF	HF	1.1500	20.01	20	-83	48	Aldrich
HNO ₃	HNO ₃	1.4900	63.01	121	-42	99	Aldrich
H ₂ O	H ₂ O	1.0000	18.02	100	0	99	Comeli
AIBN	C ₈ H ₁₂ N ₄	1.0800	164.21	105	-103	98	Aldrich
DTDL	C ₃₂ H ₆₄ SnO ₄	1.0660	631.56	205	-87	95	Aldrich
ST	C ₈ H ₉	0.9060	104.15	145	-31	99	Aldrich
EtOH	C ₂ H ₆ O	0.7890	46.06	78	-78	99	Baker
2-MEOH	C ₂ H ₆ SO	1.1140	78.13	157	-100	98	Aldrich
MEtOH	CH ₄ O	0.7900	32.04	65	-94	99	Baker
N ₂	N ₂	1.2510	14.01	-196	-210	99	Infra
TEOS	C ₈ H ₁₀ SiO	0.9330	208.33	168	-86	99	Aldrich
THF	C ₄ H ₈ O	0.8890	72.11	66	-109	99+	Aldrich
TOL	C ₇ H ₈	0.8650	92.14	75	-95	99+	Aldrich

d = densidad; FW = peso formula; b.p. = punto de ebullición; m.p. = punto de fusión.

3.1.2. Recubrimiento híbrido a base de dióxido de silicio-poliestireno

3.1.2.1. Síntesis del poliestireno con terminación hidroxilo (PSCTOH)

La síntesis se efectúa en un frasco de reacción de 100 mL. Adicionando los reactivos en el siguiente orden: 2-2' Azobisisobutironitrilo (AIBN) como iniciador de la polimerización; 2-MEOH como agente funcional de transferencia de cadena; ST como monómero; y TOL como solvente. La reacción general se ilustra en la Figura 3.1.

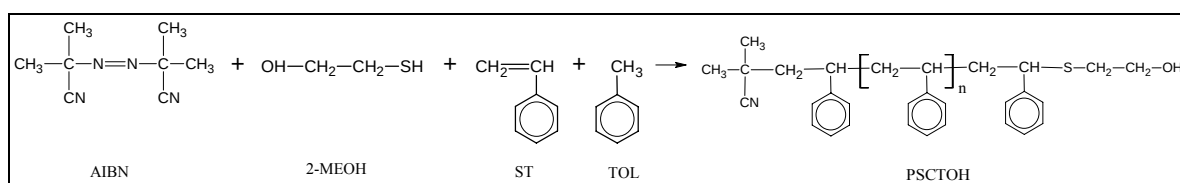


Figura 3.1. Formula general para la síntesis del PSCTOH

La relación molar de AIBN/2-MEOH/ST son $2 \times 10^{-4}/5 \times 10^{-3}/5 \times 10^{-2}$ respectivamente [75]; el TOL es independiente de la relación. La Tabla 3.2. indica las relaciones empleadas.

Tabla 3.2. Relaciones molares, en peso y volumen para la síntesis del PSCTOH

Relación	AIBN	2-MEOH	ST
Molar (moles)	2×10^{-4}	5×10^{-3}	5×10^{-2}
Peso (gr)	0.0335	0.3986	5.2601
Volumen (mL)	*	0.4	6

* AIBN en estado sólido

Se introduce una barra de agitación magnética al frasco de reacción y se sella con un disco de hule y aluminio. Posteriormente se coloca al frasco en baño María sobre la PARRILLA/AGITPLACA CERAM 18X18CM 540 °C (Fisher Scientific; Serial 505N1072) con velocidad de agitación de 300 rpm y temperatura constante de 60 °C [75]. El disco de hule se penetra con una aguja de acero de 10 cm aproximadamente para inyectar el gas nitrógeno (N_2); conjuntamente se introduce otra aguja para la expulsión del gas. El propósito del gas es expulsar el O_2 situado en el interior del frasco de reacción; para evitar la interacción molecular de O_2 con los radicales libres, que inhiben el crecimiento de cadena. La síntesis tiene un periodo de 5 horas aproximadamente [75]. La Figura 3.2. ilustra lo anterior.

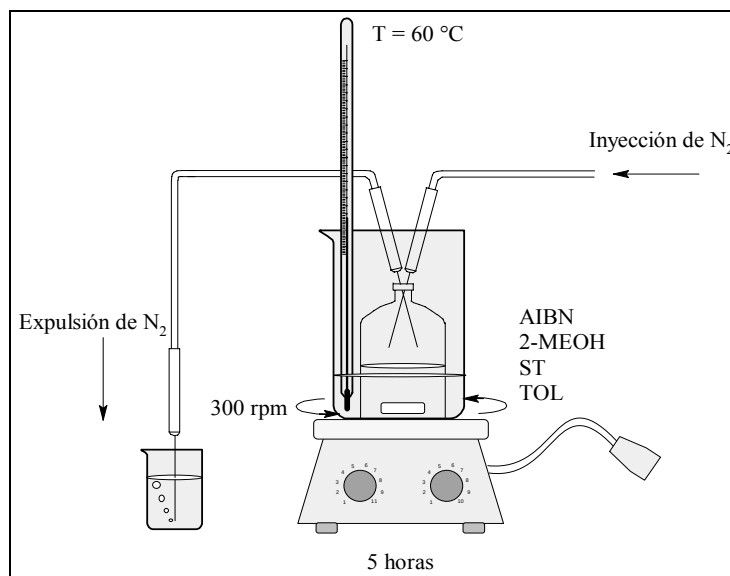


Figura 3.2. Representación del sistema en la síntesis del PSCTOH

3.1.2.1.1. Diseño experimental

En investigaciones anteriores [75] se ha estudiado la síntesis de polímeros con terminación hidroxilo; utilizando AIBN como iniciador de la polimerización; 2-MEOH como agente funcional de transferencia de cadena; ST como monómero. Estas investigaciones revelan los diferentes parámetros de reacción que influyen en el rendimiento durante la síntesis del PSCTOH en solución. Los resultados obtenidos son los siguientes:

- El factor que influye en el rendimiento; es la temperatura.
- El factor que influye en el peso molecular; es la concentración 2-MEOH.
- El peso molecular muestra diferencias significativas en función de la concentración de ST.

Los resultados representan los factores que se utilizan en el diseño experimental de la síntesis del PSCTOH; simbolizándolos como lo muestra la Tabla 3.3.:

Tabla 3.3. Simbología de los factores en el rendimiento del PSCTOH

Factor	Símbolo
Temperatura	A
ST	B
2-MEOH	C

Es favorable utilizar la notación “+” y “-” para representar el nivel alto y nivel bajo de los factores [76]. Aplicando dicha notación a la relación molar, en peso y volumen requerido en la síntesis del PSCTOH; como lo muestra la Tabla 3.4.:

Tabla 3.4. Notación de relaciones en la síntesis del PSCTOH

Nivel	Relación	Factor		
		B	C	A
Alto (+)	Molar (moles)	1×10^{-1}	1×10^{-2}	70 °C
	Peso (gr)	10.5202	0.7972	
	Volumen (mL)	12	0.8	
Bajo (-)	Molar (moles)	5×10^{-2}	5×10^{-3}	50 °C
	Peso (gr)	5.2601	0.3986	
	Volumen (mL)	6	0.4	

Para el factor A las temperaturas moderadas son convenientes por la baja pérdida de reactivos en la expulsión del N₂ [75]. Una ΔT de 20 °C es adecuada para la obtención de resultados no equivalentes. Para el factor B y C; la relación en peso alta (duplica la del nivel bajo) y baja es apropiada, ya que con cantidades mínimas, la mayor parte se adhiere a la pared del frasco de reacción y a la barra de agitación magnética, ocasionando la dilución no óptima [75].

a) Diseño 2³

Tres factores: A, B, y C cada uno con dos niveles; son de interés. Al diseño se le llama **diseño factorial 2³**. Utilizando la notación “+” y “-” para representar el nivel alto y nivel bajo de los factores; los ocho experimentos del diseño 2³ pueden enlistarse como lo indica la Tabla 3.5.. Se le conoce en ocasiones como la **matriz de diseño** [76]. Haciendo la ampliación de la notación de los símbolos, las combinaciones de los tratamientos en el orden estándar se escriben como: (1), a, b, c, ab, ac, bc y abc. Recordando que estos símbolos representan también el *total* de las *n* observaciones hechas con esa combinación de tratamientos particular.

Tabla 3.5. Matriz de diseño de los factores para la síntesis del PSCTOH

Experimento	Factor			Símbolo
	A	B	C	
1	-	-	-	(1)
2	+	-	-	a
3	-	+	-	b
4	-	-	+	c
5	+	+	-	ab
6	+	-	+	ac
7	-	+	+	bc
8	+	+	+	abc

Basándose en datos de los factores A (°C), B y C (relación en peso) registrados en la Tabla 3.4.; conjuntamente con la representación esquemática de la **matriz de diseño** (Tabla 3.5.), se obtiene la combinación del tratamiento para cada experimento. Lo mencionado se señala en la Tabla 3.6.:

Tabla 3.6. Combinaciones de los tratamientos experimentales para obtener el PSCTOH

Experimento	Factor			Símbolo
	A	B	C	
1	50	5.2601	0.3986	(1)
2	70	5.2601	0.3986	a
3	50	10.5202	0.3986	b
4	50	5.2601	0.7972	c
5	70	10.5202	0.3986	ab
6	70	5.2601	0.7972	ac
7	50	10.5202	0.7972	bc
8	70	10.5202	0.7972	abc

b) Variable de respuesta

En este caso; la variable de interés a obtenerse (variable de respuesta) en la síntesis del PSCTOH con referencia al diseño 2^3 es: “el porcentaje de rendimiento”. Dicha variable para cada experimento se obtiene de la expresión 3.1.:

$$\% \text{ Rendimiento} = \left(\frac{\text{PSCTOH}}{\text{B} + \text{C} + \text{AIBN}} \right) \times 100 \quad 3.1.$$

PSCTOH = Peso de polímero con terminación hidroxilo (purificado y seco), gr.

B = Peso de monómero (ST), gr.

C = Peso de agente de transferencia de cadena (2-MEOH), gr.

AIBN = Peso de iniciador de polimerización, gr.

Las valoraciones en peso del PSCTOH después del proceso de purificación y secado (apartado 3.1.2.2.) así como de los demás reactivos, se realizaron en la Balanza de Precisión Analítica marca Ohaus; modelo explorer E00640 como lo indica la Figura 3.3.:



Figura 3.3. Balanza de Precisión Analítica

3.1.2.1.2. Determinación del peso molecular promedio

En diversos sistemas de polimerización el peso molecular del polímero con el agente de transferencia de cadena es menor que las predichas en sistemas sin este. Esto por la prematura terminación del polímero en crecimiento debido a la transferencia del hidrogeno u otra especie en el sistema (monómero, iniciador o agente de transferencia de cadena) [77]. Estas reacciones son reacciones de transferencia de cadena y ilustran como:



donde $M_n \cdot$ es la especie del monómero en la cadena iniciada; mientras que XA define al agente funcional de transferencia de cadena y finalmente X es el átomo o las especies trasferidas. Por otra parte; la reacción de la transferencia de cadena esta dada por:

$$R_{tr} = k_{tr} [M \cdot] [XA] \quad 3.3.$$

donde k_{tr} es la constante de velocidad de la transferencia de cadena y $[M \cdot]$ es la concentración total de todos los radicales en la cadena. Los resultados de la transferencia de cadena en la producción del nuevo radical $A \cdot$ nuevamente dan inicio a la polimerización, por lo que resulta:



La velocidad de propagación y la velocidad de polimerización se encuentran expresadas por la suma de diversas etapas de propagación individuales. Desde entonces las

constantes de velocidad para todas las etapas de propagación son las mismas., donde pueden expresar la velocidad de polimerización mediante:

$$R_p = k_p [M_1 \cdot] [M_1] \quad 3.5.$$

Además; la velocidad de cambio de la concentración de los radicales rápidamente se lleva acabo y permanece en cero durante el curso de la polimerización. Esto es equivalente a observar que las velocidades de iniciación R_i y terminación R_t de los radicales son iguales:

$$R_i = R_t = 2k_t [M \cdot]^2 \quad 3.6.$$

La transferencia de cadena detiene la polimerización. Esto disminuye el tamaño de la cadena en la etapa de propagación. Así, despejando $[M \cdot]$ de la expresión 3.6., se obtiene:

$$[M \cdot] = \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \quad 3.7.$$

y sustituyendo la expresión 3.7. en la expresión 3.5., resulta:

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{1/2} \quad 3.8.$$

Sin embargo; la homólisis del iniciador es determinante en la iniciación, por lo que su velocidad se da por:

$$R_i = 2fk_d [I] \quad 3.9.$$

por lo que sustituyendo la expresión 3.9. en la expresión 3.8. se obtiene:

$$R_p = k_p [M] \left(\frac{fk_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad 3.10.$$

Por otra parte; el grado de polimerización ($\bar{X}_n$) con el agente de transferencia de cadena se expresa por:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{(fk_d k_t [I])^{1/2}}{k_p [M]} + C_M + C_S \frac{[S]}{[M]} + C_I \frac{[I]}{[M]} \quad 3.11.$$

donde C es la constante de la transferencia de cadena para cada sustancia presente (monómero; M, iniciador; I, y agente funcional de transferencia de cadena; S).

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = \frac{(fk_d k_t [AIBN])^{1/2}}{k_p [ST]} + C_{ST} + C_{2-MEOH} \frac{[2-MEOH]}{[ST]} + C_{AIBN} \frac{[AIBN]}{[ST]} \quad 3.12.$$

Finalmente; el peso molecular promedio del polímero [77] esta dado por:

$$\bar{M}_n = M_0 \bar{X}_n \quad 3.13.$$

donde M_0 es el peso molecular del monómero.

3.1.2.2. Proceso de purificación y secado

El producto se adiciona gota a gota (con pipeta Pasteur) sobre una solución precipitante en baño María de hielo (4 °C) y una velocidad de agitación de 400 [78]. Esto es con el propósito de obtener el polímero (precipitado) deseado con alto grado de pureza. En la Tabla 3.7. se indican los diversos solventes y precipitantes para el caso del PSCTOH [78].

Tabla 3.7. Relación de solventes/precipitantes afines al PSCTOH

Solvente	Precipitante
Acetona	Tetrahidrofurano
Acetona	Cloroformo
Acetona	Metanol
Benceno	Hexano
Benceno	Etanol
Benceno	Metanol
Tolueno	Etanol
Tolueno	Isopropanol
Tolueno	Metanol

El precipitado se retira de la solución precipitante y se divide en pequeñas porciones sobre cajas Petri para posteriormente introducirlo en la estufa/Programmable Vacuum (Fisher Scientific Isotemp; Model 282A) (Figura 3.7.) a temperatura de 40 °C durante el periodo de 24 horas [75]; con la finalidad de retirar la posible humedad (proceso de secado). Cuando el precipitado se encuentra completamente seco, se disuelve en TOL. Este proceso se repite nuevamente.

3.1.2.3. Proceso Sol-gel

La obtención de la solución híbrida a base de SiO₂-PS a través del proceso Sol-gel consta de tres pasos principales como lo indica la Figura 3.4.; y son los siguientes:

- I** En un vaso de precipitado de 40 mL se prepara la solución de TEOS/EtOH/H₂O (solución 1) con la relación en volumen de 1/4/12 respectivamente y se le introduce una barra de agitación magnética; para inmediatamente colocarla en baño María sobre la parrilla (AGITPLACA CERAM 18X18CM 540°C) con velocidad de agitación de 300 rpm y temperatura constante de 35 °C. La solución 1 se deja agitando durante el periodo de 15 minutos aproximadamente [79].
- II** Por otra parte; en un vaso de precipitado de 40 mL se prepara la solución de H₂O/HF/HNO₃ (solución 2) con la relación en volumen de 0.8/0.1/0.1 a temperatura

ambiente (18 °C). A la solución 2 se le adiciona la solución 1 al término de los 15 minutos; se cubre nuevamente y se deja agitando durante el periodo de 10 minutos [79]. La solución 2 tiene la función de actuar como catalizador en la solución 1.

III En un vaso de precipitado de 40 mL se prepara la solución a base de PSCTOH /THF/DTDLD (solución 3) con la relación en peso de 1/2/0.1 aproximadamente; a temperatura ambiente (18 °C). La solución 3 se adiciona a la solución 1 y 2 al término de los 10 minutos; se cubre nuevamente y se deja agitando durante 40 minutos [75].

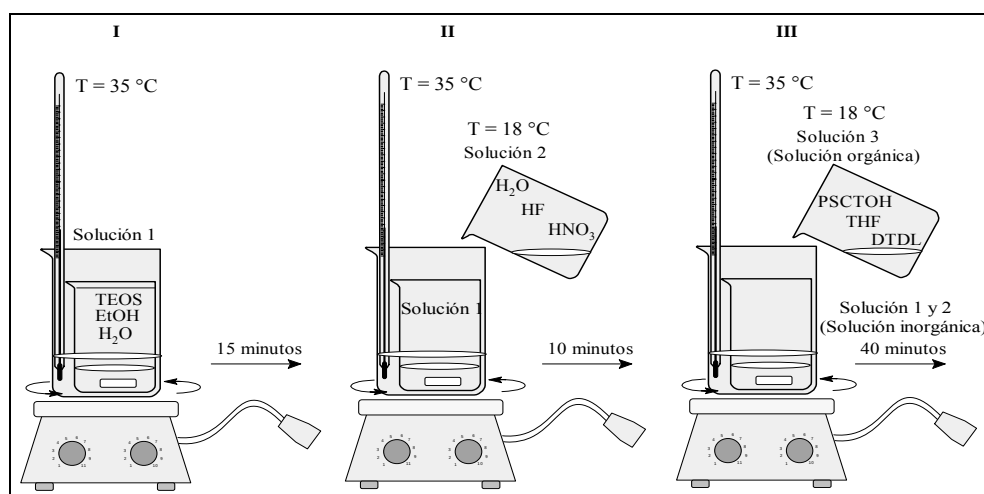


Figura 3.4. Obtención de la solución híbrida a base de SiO₂-PS mediante el proceso Sol-gel

La solución 1 y 2 son inorgánicas y la solución 3 es la solución orgánica. Esta última solución; tendrá la capacidad de incrustarse o adherirse como injerto orgánico a la red inorgánica formada de SiO₂ para generar la solución híbrida. La Figura 3.5. ilustra lo anterior.

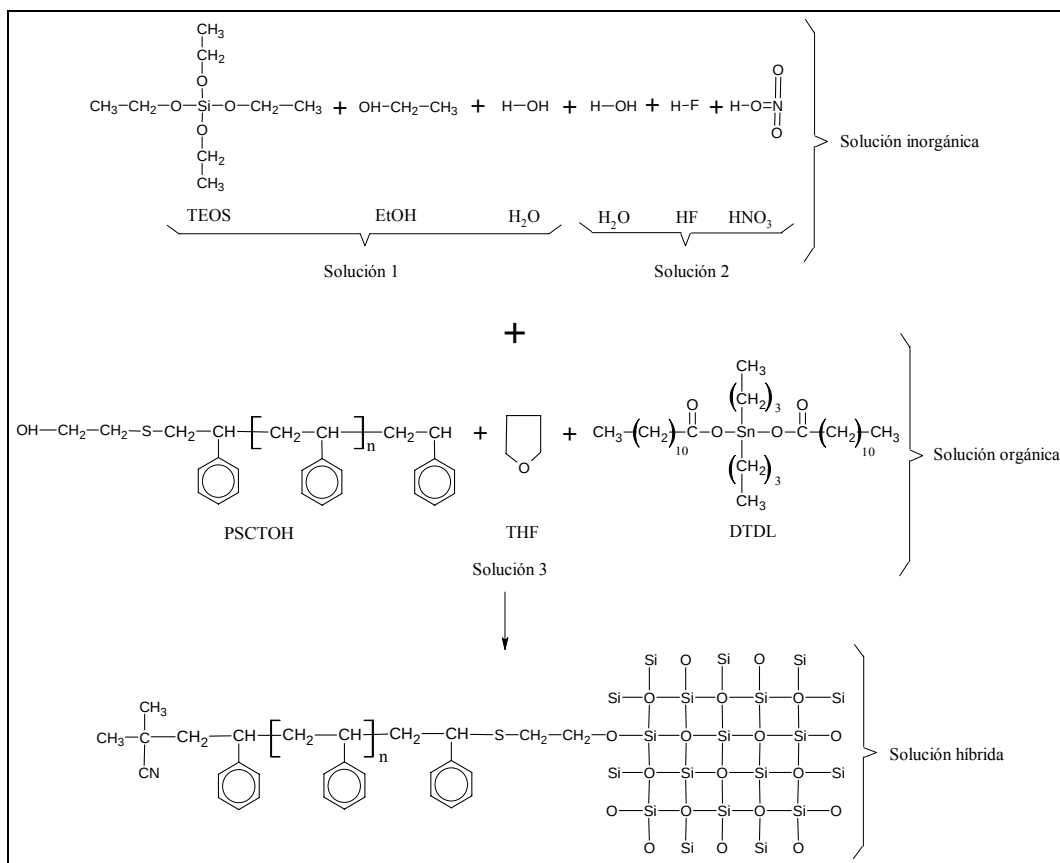


Figura 3.5. Formulas en la adición de la solución orgánica e inorgánica para la obtención de la solución híbrida

Para obtener los recubrimientos híbridos se evalúa la fracción orgánica (PS)- fracción inorgánica (SiO_2). Así, se usa un sistema matemático en la combinación de las fracciones.

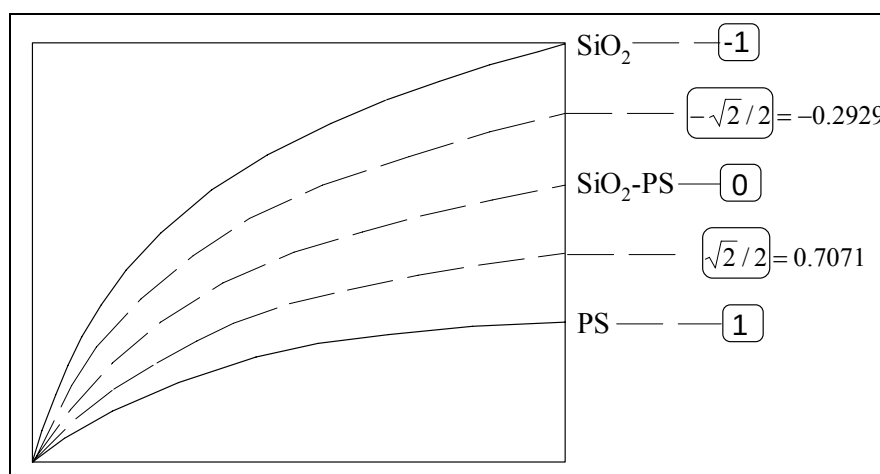


Figura 3.6. Sistema matemático en la combinación de la fracción inorgánica-orgánica

La Figura 3.6. se muestra las combinaciones entre el SiO₂ y PS. Donde el -1 corresponde al 100 por ciento en peso (100 wt%) de SiO₂ y 0 wt% de PS en el recubrimiento a valorar (inorgánico); mientras que el punto 1 corresponde al 0 wt% de SiO₂ y 100 wt% de PS (recubrimiento orgánico). Además; mediante interpolación se logra obtener los valores restantes o intermedios cómo lo muestra la Tabla 3.8.:

Tabla 3.8. Combinaciones de los porcentajes en peso referentes al SiO₂ y PS

Tipo de recubrimiento	wt%	
	SiO ₂	PS
Inorgánico	100	0
Híbrido	85.36	14.64
Híbrido	50	50
Híbrido	14.64	85.36
Orgánico	0	100

Para calcular la cantidad en gramos de SiO₂ presente en la solución inorgánica para la obtención de recubrimientos o PD [80], se recurrirá a la siguiente expresión:

$$gr_{SiO_2} = (\rho_{TEOS})(V_{TEOS})(vol_{TEOS} \%)(0.289) \quad 3.14.$$

ρ_{TEOS} = densidad del TEOS, gr/cm³

V_{TEOS} = volumen del TEOS, cm³

$vol_{TEOS}\%$ = por ciento en volumen de TEOS en la solución inorgánica

0.289 = factor adimensional

Para un 1 mL de TEOS (equivalentes a 4.5×10^{-3} moles) correspondiente a 5.88% en volumen ($vol_{TEOS}\%$) en la solución inorgánica y mediante el uso de la expresión 3.14. se obtiene el valor de 1.5855 gramos de SiO₂ presentes en dicha solución. Además; los gramos correspondientes al PS se encuentran en función de los gramos del PSCTOH en la solución orgánica, debido a que el THF solo actúa como un disolvente mientras que el DTDL actúa de manera mínima por la presencia de la pequeña fracción proveniente del átomo de estaño por lo que esta se omite. De esta manera; respetando los porcentajes en peso de la Tabla 3.8. y expresando en términos de gramos se obtiene lo siguiente:

Tabla 3.9. Combinaciones en gramos referentes al SiO₂ y PSCTOH

Tipo de recubrimiento	gramos	
	SiO ₂	PSCTOH
Inorgánico	1.5855	0
Híbrido	1.5855	0.2719
Híbrido	1.5855	1.5855
Híbrido	1.5855	9.2444
Orgánico	0	1.5855

Se puede observar en la Tabla 3.9. que el valor de 1.5855 equivale al 100 wt% de SiO₂ en el recubrimiento inorgánico. Mientras que en el recubrimiento híbrido dicho valor equivale al 85.36 wt% de SiO₂ y por regla de tres es posible obtener el valor correspondiente a 0.2719 el cual equivale al 14.64 wt% de PSCTOH. De esta manera se obtienen los valores restantes a excepción para el recubrimiento orgánico, en el cual se empleo el valor de 1.5855 para el PSCTOH similarmente que en el caso del SiO₂ en el recubrimiento inorgánico.

Además; la relación molar, en peso y volumen de la solución inorgánica requerida en el proceso Sol-gel para el caso de los recubrimientos híbridos se ilustran en la Tabla 3.10.:

Tabla 3.10. Relación molar, en peso y volumen requerida en la solución inorgánica para la obtención de la solución híbrida

Relación	Solución inorgánica					
	Solución 1			Solución 2		
	TEOS	EtOH	H ₂ O	H ₂ O	HF	HNO ₃
Molar (moles)	4.5x10 ⁻³	6.9x10 ⁻²	6.7x10 ⁻¹	4.4x10 ⁻²	5.7x10 ⁻³	2.7x10 ⁻³
Peso (gr)	0.9330	3.1600	12.0000	0.8000	0.1150	0.1490
Volumen (mL)	1	4	12	0.8	0.1	0.1

Por otra parte; en la Tabla 3.11. se ilustra la relación molar, en peso y volumen de la solución orgánica requerida en el proceso Sol-gel para los recubrimientos híbridos:

Tabla 3.11. Relación molar, en peso y volumen requerida en la solución orgánica para la obtención de la solución híbrida

Solución orgánica	Relación		
	Molar (moles)	Peso (gr)	Volumen (mL)
PSCTOH	4.0×10^{-7}	0.2719	*
	2.3×10^{-6}	1.5855	*
	1.4×10^{-5}	9.2444	*
THF	7.5×10^{-3}	0.5438	0.6117
	4.4×10^{-2}	3.1710	3.5669
	2.6×10^{-1}	18.4888	20.7973
DTDL	$4. \times 10^{-5}$	0.0272	0.0255
	2.5×10^{-4}	0.1586	0.1488
	1.5×10^{-3}	0.9244	0.8672

* PSCTOH en estado sólido. El peso molecular promedio ($\bar{M}_n$) del PSCTOH es extraído del Capítulo 4 (apartado 4.1.4.) en el cálculo de la relación molar.

La relación molar, en peso y volumen se encuentra en función del PSCTOH y THF, ya que el DTDL actúa en la ruptura de enlace del PSCTOH para incrustarse a la red inorgánica; mientras el THF tendrá la capacidad de disolverlo completamente.

A través de la Tabla 3.12. se puede mostrar las combinaciones existentes entre el SiO₂ y PS (100-0, 85.36-14.64, 50-50, 14.64-85.36 y 0-100 wt%), en donde se describe el wt% de cada reactivo involucrado tanto en la solución inorgánica como en la solución orgánica.

Tabla 3.12. Porcentajes en peso de los reactivos involucrados en la solución inorgánica y orgánica a diferentes combinaciones en porcentajes en peso de SiO₂ y PS

	Reactivos	SiO ₂ -PS (wt%)									
		100-0		85.36-14.64		50-50		14.64-85.36		0-100	
		gr	wt%	gr	wt%	gr	wt%	gr	wt%	gr	wt%
Solución inorgánica	TEOS	0.9330	5.44	0.9330	5.18	0.9330	4.23	0.9330	2.04	0	0
	EtOH	3.1600	18.42	3.1600	17.56	3.1600	14.32	3.1600	6.90	0	0
	H ₂ O	12.0000	69.94	12.0000	66.67	12.0000	54.37	12.0000	26.19	0	0
	H ₂ O	0.8000	4.66	0.8000	4.44	0.8000	3.62	0.8000	1.75	0	0
	HF	0.1150	0.67	0.1150	0.64	0.1150	0.52	0.1150	0.25	0	0
	HNO ₃	0.1490	0.87	0.1490	0.83	0.1490	0.68	0.1490	0.33	0	0
Solución orgánica	PSCTOH	0	0	0.2719	1.51	1.5855	7.18	9.2444	20.18	1.5855	32.26
	THF	0	0	0.5438	3.02	3.1710	14.37	18.4888	40.36	3.1710	64.52
	DTDL	0	0	0.0272	0.15	0.1586	0.72	0.9244	2.02	0.1586	3.23
Total		17.1567	100	17.9999	100	22.0721	100	45.8146	100	4.9151	100

3.1.2.4. Proceso de Inmersión

a) Preparación de sustratos

Para efectuar el proceso de inmersión; se emplean sustratos de vidrio convencional (marca LAUKA) de 25x75 mm y 0.5 cm de espesor aproximadamente. Dichos sustratos se

frotan con jabón y se rocían con H₂O sin contaminantes (desionizada); con la finalidad de eliminar cualquier tipo de grasa. Posteriormente; los sustratos de vidrio se depositan en la Estufa de Vacío Programable (Programmable Vacuum) (Figura 3.7.) a temperatura de 70 °C durante el periodo de 20 minutos aproximadamente [81]. A continuación; referidos sustratos se retiran de la mencionada estufa mediante guantes de látex (con el propósito de evitar posible contaminación de piel) y se rocían con acetona grado reactivo; con la intención de excluir impurezas o descartar partículas de polvo. Finalmente los sustratos de vidrio se colocan en el equipo de inmersión para realizar el proceso de recubrimiento.



Figura 3.7. Típica imagen de la Estufa de Vacío Programable

b) Inmersor

El proceso de recubrimiento se efectúa en el equipo de inmersión; INMERSOR DIGITAL E-ANT1 modelo SK-UV como lo ilustra la Figura 3.8.:



Figura 3.8. Típica imagen del Inmersor Digital E-ANT1

El Inmersor tiene la capacidad de actuar automáticamente; además de recubrir placas de tamaño considerable como es el caso de sustratos de PMM [79,80]. El equipo de inmersión opera de manera programada; cuyas condiciones son: velocidad de inmersión de 10 cm/min, repeticiones de 1 (un solo ciclo de inmersión), tiempo de residencia en la solución de 5 segundos, desplazamiento de 7 centímetros aproximadamente [79].

c) Proceso de recubrimiento

La solución híbrida empleada para el proceso de recubrimiento se mantiene a temperatura constante de 35 °C aproximadamente; inmersa en baño Maria. Al término de 40 minutos de adicionar la solución orgánica a la solución inorgánica en el proceso Sol-gel es el momento adecuado para iniciar el proceso de recubrimiento en los sustratos de vidrio [81]. En investigaciones anteriores se analizó el comportamiento que presenta la viscosidad de la solución inorgánica como función del tiempo de reacción (gelación) en el proceso Sol-gel (Figura 3.9.). Dicho comportamiento no rige la solución orgánica; debido a que presenta la función de adherirse como injerto orgánico a la red inorgánica formada de SiO₂.

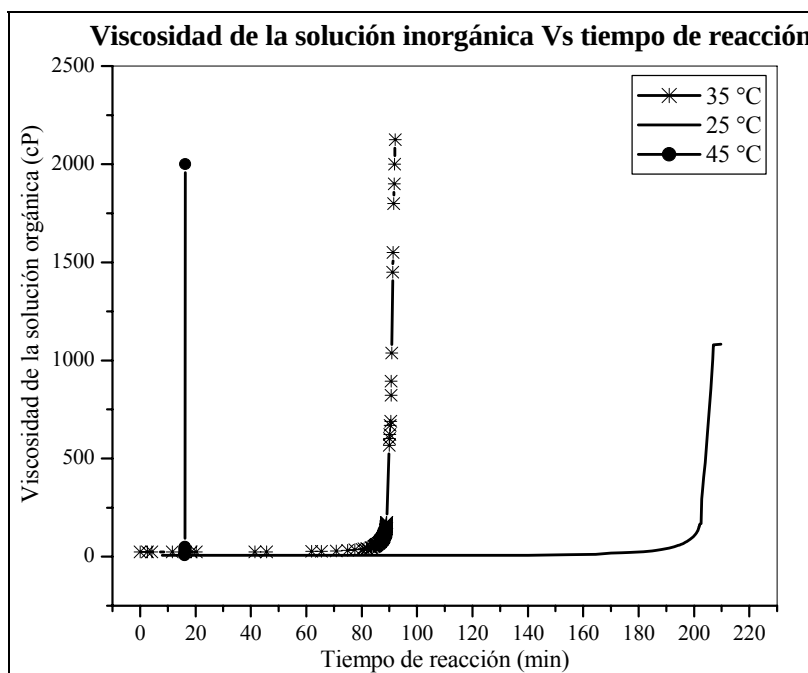


Figura 3.9. Viscosidad de la solución inorgánica a diferentes temperaturas durante el proceso Sol-gel

Como es evidente; la velocidad de gelación es función directa de la temperatura. Observándose que al término de 40 minutos de adicionar la solución orgánica a la solución

inorgánica a temperatura de 45 °C; la viscosidad incrementa significativamente de forma perpendicular a 17 minutos aproximadamente; mientras que a 35 y 25 °C lo realiza de manera prolongada a 84 y 180 minutos respectivamente. Las últimas temperaturas; permite que el proceso de inmersión se efectué con tiempo adecuado para realizar el proceso de recubrimiento. El proceso de recubrimiento por inmersión se divide en cinco etapas: inmersión, retiro, depósito, escurrimiento y evaporación [81]. La evaporación se efectúa a 40 °C durante el periodo de 24 horas.

3.1.3. Monolitos a base de dióxido de silicio con poliestireno adsorbido superficialmente

3.1.3.1. Síntesis del poliestireno sin terminación hidroxilo (PSSTOH)

En la síntesis del PSSTOH se efectuará de manera similar que en la síntesis del PSCTOH; a excepción que no se adiciona el agente funcional de transferencia de cadena (2-MEOH). En la Figura 3.10. se indica lo anterior.

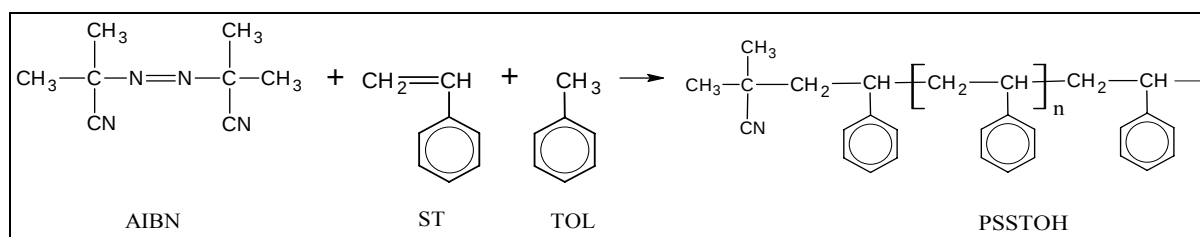


Figura 3.10. Formula general para la síntesis del PSSTOH

Por lo tanto; se llevará a cabo el diseño experimental únicamente con los factores A (temperatura) y B (ST), omitiendo el 2-MEOH (factor C) (Tabla 3.3.). Por otra parte; se hará referencia a las relaciones molares, en peso y volumen (Tabla 3.4.). Además; se contará con la ayuda del **diseño factorial 2²** conjuntamente con la combinación de los tratamientos de los factores A y B como lo indica la Tabla 3.13.:

Tabla 3.13. Combinaciones de los tratamientos experimentales para obtener el PSSTOH

Experimento	Factor		Símbolo
	A	B	
1	50	5.2601	(1)
2	70	5.2601	a
3	50	10.5202	b
4	70	10.5202	ab

Sin embargo; la variable de respuesta (porcentaje de rendimiento) para el caso del PSSTOH se expresa de la siguiente manera:

$$\% \text{ Rendimiento} = \left(\frac{\text{PSSTOH}}{\text{B} + \text{AIBN}} \right) \times 100 \quad 3.15.$$

PSSTOH = Peso de polímero sin terminación hidroxilo (purificado y seco), gr.

B = Peso de monómero (ST), gr.

AIBN = Peso de iniciador de polimerización, gr.

3.1.3.1.1. Determinación del peso molecular promedio

La PARL es la reacción en cadena que consiste de la secuencia de tres etapas; las cuales son: iniciación, propagación y terminación. La etapa de iniciación involucra dos reacciones. La primera es la producción de radicales libres generados por un sin numero de reacciones [77]. El caso usual es la disociación hemolítica de la especie de iniciador (I) para donar un par de radicales ($R\cdot$)



donde k_d es la constante de velocidad para el caso de la disociación catalítica. La segunda parte de la iniciación involucra la adición de dichos radicales en la primera molécula de monómero para de esta manera dar origen al radical en la cadena iniciada $M_1\cdot$



donde M representa la molécula de monómero y k_i la constante de velocidad para la etapa de iniciación. Por otra parte; para la polimerización de $CH_2 = CHY$, la expresión 3.16. toma la forma:



El radical $R\cdot$ es el radical iniciador para distinguirlo de las especies en la cadena iniciada ($M_1\cdot$). Sin embargo; la propagación consiste del crecimiento de $M_1\cdot$ por la adición sucesiva de las cantidades considerables de las moléculas a base de monómero. Cada adición da un nuevo radical que posee la misma identidad que el anterior, a excepción que este es más grande por una unidad monomérica. La adición sucesiva se representa como:





o en términos generales:



donde k_p es la constante de velocidad para la etapa de propagación. La propagación con crecimiento en la cadena a proporciones poliméricas altas toma lugar muy rápidamente. El valor de k_p para diversos monómeros se encuentra ubicado en el intervalo de 10^2 a 10^4 L.mol⁻¹.s⁻¹. Estas constantes de velocidad son muy grandes comparadas con aquellas encontradas generalmente en polimerización por etapas. Por otra parte; los monómeros consumidos por la reacción de polimerización (expresión 3.16. y 3.17.) así como la reacción de propagación (expresión 3.18.d.) da origen a la velocidad de desaparición del monómero, la cual es similar con la velocidad de polimerización; y esta dada por:

$$\frac{-d[M]}{dt} = R_i + R_p \quad 3.19.$$

donde R_i y R_p son las velocidades de iniciación y propagación respectivamente. Sin embargo, el numero de moléculas de monómero que reaccionan en la etapa de iniciación es menor que en la etapa de propagación en un proceso de producción alto en polímero. En la aproximación cercana lo anterior puede ser omitido, por lo que la velocidad de polimerización puede obtenerse de manera simple mediante la velocidad de propagación:

$$\frac{-d[M]}{dt} = R_p \quad 3.20.$$

La longitud de la cadena cinética (ν) en la PARL se define como el numero promedio de moléculas de monómero polimerizadas por cada radical. La velocidad de iniciación o terminación, son semejantes:

$$\nu = \frac{R_p}{R_i} = \frac{R_p}{R_t} \quad 3.21.$$

Combinando la expresión 3.5., 3.6. y 3.21. da como resultado:

$$\nu = \frac{k_p [M]}{2k_t [M \cdot]} \quad 3.22.$$

o de manera similar:

$$\nu = \frac{k_p^2 [M]^2}{2k_t R_p} \quad 3.23.$$

Para la polimerización iniciada mediante homólisis térmica del iniciador, la expresión 3.5. es sustituida en la expresión 3.23. para obtener:

$$v = \frac{k_p [M]}{2(fk_d k_t [I])^{1/2}} \quad 3.24.$$

o de forma semejante:

$$v = \frac{k_p [ST]}{2(fk_d k_t [AIBN])^{1/2}} \quad 3.25.$$

El numero promedio del grado de polimerización ($\bar{X}_n$), esta relacionada a la longitud de la cadena cinética. Esto es posible si los radicales en la etapa de propagación concluyen por acoplamiento.

$$\bar{X}_n = 2v \quad 3.26.$$

Finalmente; el peso molecular promedio del polímero es calculado nuevamente a través de la expresión 3.13.

3.1.3.2. Proceso Sol-gel

Para la obtención de los MSiO_2 mediante el proceso Sol-gel se hará se hincapié a tres pasos primordiales como lo ilustra la Figura 3.11.; los cuales son los siguientes:

- I** En un vaso de precipitado de 100 mL se prepara la solución de TEOS/EtOH (solución 1) con la relación en volumen de 1/4 respectivamente. A esta se le introduce un agitador magnético, y se coloca en baño Maria sobre la parrilla (AGITPLACA CERAM 18X18CM 540°C) con velocidad de agitación de 900 rpm y temperatura constante de 60 °C. La solución 1 se deja agitando durante el periodo de 15 minutos aproximadamente [82].
- II** En otro vaso de precipitado de 100 mL se prepara la solución $\text{H}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ (solución 2) con la relación en volumen de 16/0.2; a temperatura ambiente de 18 °C. La solución 2 se adiciona a la 1 al término de los 15 minutos y se deja agitando durante 60 minutos [82].
- III** Enseguida la solución 1 y 2 inorgánicas se dejan enfriar a 18 °C sin interrumpir el proceso de agitación durante el periodo de 20 minutos aproximadamente [82].

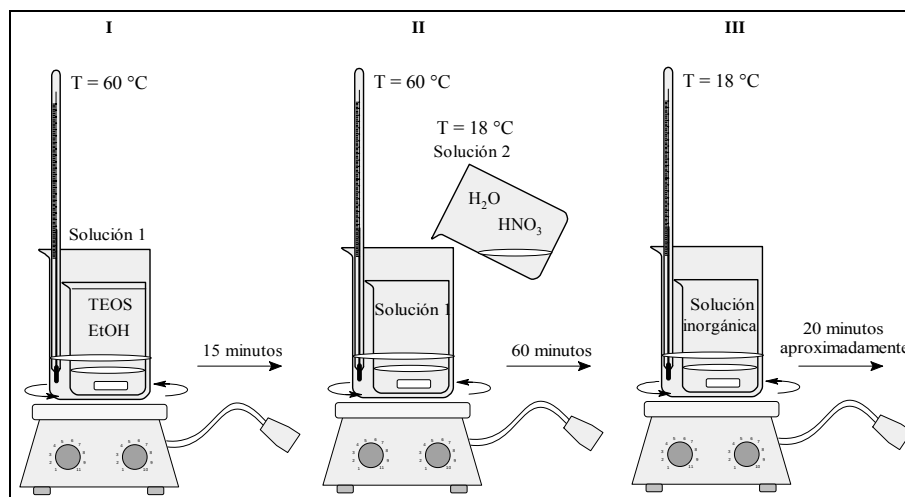


Figura 3.11. Obtención de los MSiO_2 mediante el proceso Sol-gel

La solución 1 y 2 (inorgánicas) tendrán la capacidad de formar la red o estructura inorgánica a base de SiO_2 . La Figura 3.12. hará mención a lo aludido anteriormente.

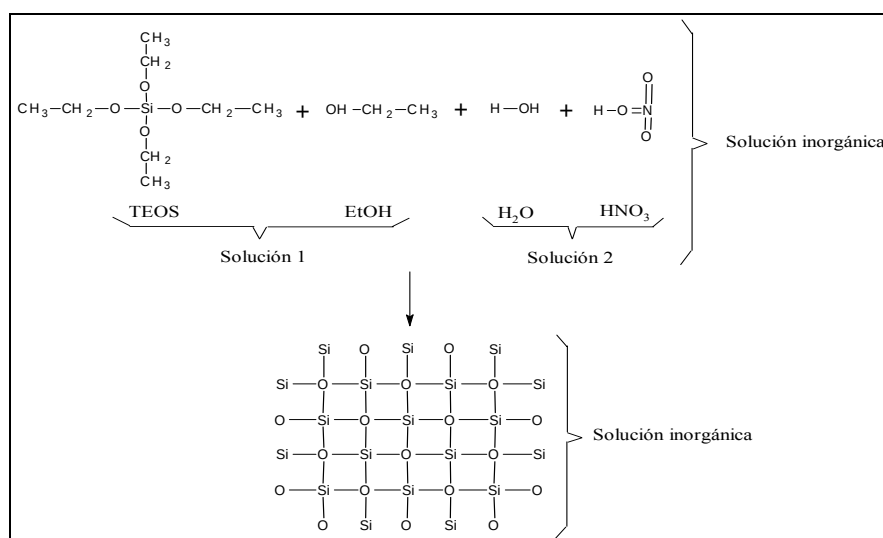


Figura 3.12. Formulas en la obtención de la solución inorgánica para la preparación de los MSiO_2

Las relaciones de la solución inorgánica requerida en el proceso Sol-gel para el MSiO_2 con PS adsorbido superficialmente se ilustran en la Tabla 3.14.:

Tabla 3.14. Relación molar, requerida en la solución inorgánica para obtener los MSiO_2

Relación	Solución inorgánica			
	Solución 1		Solución 2	
	TEOS	EtOH	H_2O	HNO_3
Molar (moles)	4.5×10^{-3}	6.9×10^{-2}	8.9×10^{-1}	4.7×10^{-3}
Peso (gr)	0.9330	3.1600	16.0000	0.2980
Volumen (mL)	1	4	16	0.2

Después de dejar enfriar la solución inorgánica al término de los 20 minutos, esta es depositada en frascos de plástico pequeños con la capacidad de 10 mL aproximadamente. Además; en la tapa del frasco se realizan tres perforaciones pequeñas mediante la aguja caliente con la finalidad de permitir el paso a la posible evaporación proveniente del H_2O y EtOH principalmente durante la reacción de hidrólisis y condensación efectuada en la solución inorgánica a temperatura ambiente (18°C). De esta manera se obtendrá la solución de consistencia blanda debido al efecto del proceso de gelación.

Consecuentemente; una vez que la solución inorgánica se encuentre en el estado de gelación dentro de los frascos de plástico, estos son introducidos en la Estufa de Vacío Programable con incrementos de temperatura en el intervalo de 20°C a 250°C a diferentes intervalos de tiempos (Tabla 3.15.); con la finalidad de eliminar la humedad (H_2O y EtOH) y de esta manera producir monolitos con tamaños de poro de 1.8 nm, los cuales sean capaces de absorber el PS de manera superficial [82].

Tabla 3.15. Incrementos de temperatura a diferentes intervalos de tiempo en los MSiO_2

Tiempo (min)	Temperatura $^\circ\text{C}$
0-60	20
60-120	30
120-180	40
180-240	50
240-300	60
300-360	70
360-420	80
420-480	90
480-540	100
540-600	120
600-660	140
660-720	160
720-780	180
780-940	200
940-970	225
970-1000	250

3.1.3.3. Proceso de Adhesión

Para llevarse a cabo el proceso de adhesión de la PPS en la superficie del monolito de SiO_2 , estos últimos son introducidos de forma horizontal en la solución de PSSTOH y TOL con la relación molar de 1:3 respectivamente (para la obtención de la solución orgánica homogénea poco viscosa), de manera que solamente el área inferior del monolito tenga contacto físico de forma instantánea con dicha solución, con el propósito de llevar a cabo la adhesión mínima y de esta forma dar origen a la PD de PS.

3.1.3.4. Proceso de secado

Los monolitos son depositados en cajas Petri con la superficie adherida de PS hacia arriba y protegidos con papel aluminio cubierto de pequeñas perforaciones para el proceso de evaporación del tolueno principalmente. Por otra parte; las cajas Petri son introducidas en la Estufa de Vacío Programable a 40 °C durante el periodo de 24 horas aproximadamente para finalmente dar origen a los MSiO_2 con PS adsorbido superficialmente.

3.2. Técnicas aplicadas para el análisis de resultados

3.2.1. Análisis por FT-IR

Las caracterizaciones por FT-IR de los recubrimientos orgánicos, inorgánicos y híbridos; así como de los MSiO_2 con PS y sin PS absorbido superficialmente se obtuvieron a partir del equipo PerkinElmer FT-IR Spectrometer Spectrum RXI con lámpara de tungsteno y el detector a base de PbSe en el intervalo infrarrojo medio de 4000-400 cm^{-1} ; las mediciones se llevaron a cabo en placas de KBr a partir de pellets de 12.8 mm de diámetro.

3.2.2. Microindentación por Microdureza Vickers

En la determinación de microdureza para los MSiO_2 (0.2, 0.4 y 0.6 cm de espesor) sin PS y con PPS (de 55, 70 y 85 nm de espesor) absorbido superficialmente la microdureza Vickers se cuantifico aplicando la carga de 10, 25 y 100 gramos fuerza (grf); realizándose al menos dos indentaciones por cada carga en la punta de diamante (indentador, la cual posee la forma de pirámide) proveniente del indentador Vickers (Durimet, Leitz, Wetzlar Germany). Las dimensiones de las indentaciones (diagonales) sobre la superficie de cada muestra (MSiO_2 sin y con PS adsorbido superficialmente) se midieron a nivel microscópico para de esta manera determinar el número de la dureza Vickers en relación de la P . Por lo tanto como se menciono anteriormente; la dureza Vickers depende considerablemente del valor de la P , donde las huellas de las diagonales producidas son medidas mediante microscopía

electrónica de barrido (SEM). A partir de las dimensiones de las diagonales (d_1 y d_2) provenientes de la huella trazada (impregnada) en la superficie de la película y el soporte por medio del indentador en forma de pirámide (de base cuadrada); se calcula la dureza en relación a la P como lo indica la siguiente expresión:

$$H_v = 1.8544 \left(\frac{P}{\bar{d}^2} \right) \quad 3.27.$$

donde P es la carga aplicada; grf , y $\bar{d}$ es el promedio de la longitud de las dos diagonales (d_1 y d_2); mm.

3.2.3. Medición de la Conductividad térmica

Las mediciones para la determinación de la k se llevaron a cabo en el arreglo experimental constituido principalmente por la computadora de escritorio convencional, el Software VIRTUALBENCH-LOGGER 2.5 REPORT NATIONAL INSTRUMENTS (para la medición de la temperatura con respecto al tiempo), la tarjeta de adquisición de datos marca ANALOG INPUT, NATIONAL INSTRUMENT TC-2190, cuatro termopares tipo k con uniones a base de cromel y alumel, la parrilla (AGITPLACA CERAM 18X18CM 540°C), 2 piezas cilíndricas a base de plomo de 1.5 cm de diámetro y 2 cm de longitud, 5 ladrillos refractarios (a base de sílice y alúmina); y finalmente, tierra diatomea (SiO_2 amorfo, no calcinado).

Sobre la parrilla (AGITPLACA CERAM 18X18CM 540°C) se coloca una pieza de plomo (PPb1) de forma vertical. Posteriormente; a través del área superior de la PPb1 se ajusta el material deseable en determinar su k . Finalmente; la otra pieza de plomo (PPb2) es situada de forma vertical sobre el área superior del material a examinar, con la finalidad de obtener el sistema en forma de sándwich. Además; los termopares son colocados en los puntos referentes al sistema en los que se desea determinar la temperatura. Por otra parte; el sistema se aísla mediante 5 ladrillos refractarios (cámara) y se introduce en ella la tierra diatomea con la finalidad de aislar completamente al sistema.

La transferencia de calor por conducción se encuentra expresada a través de la ley de Fourier (expresión 3.27.), para de esta manera determinar la k en conjunto con la ecuación que describe el cálculo del calor en función de la temperatura (expresión 3.28.).

$$q_x = -kA \frac{dT}{dx} \quad 3.28.$$

q_x = Transferencia de calor en la dirección x , J/min ó J/s

k = Conductividad térmica, J/min.cm.°C ó J/s.m.°C

A = Área de sección transversal, cm² ó m²

$\frac{dT}{dx}$ = Gradiente de temperatura en función del espesor x , °C/cm ó °C/m

$$Q = mC_p dT \quad 3.29.$$

Q = Cantidad de calor, J

m = Masa del material, gr

C_p = Capacidad calorífica, J/°C.gr

dT = Gradiente de temperatura, °C

El área (sección transversal) del disco o muestra se encuentra expresada por:

$$A = \frac{\pi D^2}{4} \quad 3.30.$$

D = Diámetro de la muestra a examinar, cm ó m

CAPITULO IV

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Además de los resultados obtenidos, en este capítulo se discute el comportamiento físico y químico que presentan los recubrimientos híbridos a base de SiO_2 -PS y los MSiO_2 con PS adsorbido superficialmente.

4.1. Recubrimientos híbridos a base de dióxido de silicio-poliestireno

4.1.1. Síntesis del poliestireno con terminación hidroxilo (PSCTOH)

En la adición de reactivos al frasco de reacción se registraron dos fases. La fase superior se trataba del solvente y la fase inferior del monómero. Esta condición fue valorada por el incremento que presentaba la fase inferior mediante la adición del monómero. Por otra parte las fases se debieron a la diferencia de densidades del solvente (0.8650 g/cm^3 , tolueno) y el monómero (0.9060 g/cm^3 , estireno). Esta situación se eliminó durante los primeros segundos de agitación magnética.

Al momento de colocar el frasco de reacción sobre el baño María, a temperatura de 50 o 70 °C, se inicia el proceso de reacción. Durante la síntesis del PSCTOH se presentaron condiciones estables de temperatura, presión, y agitación. Dado que la lectura en el termómetro, barómetro, y agitador magnético no registraron cambio alguno durante las 5 horas en el que se efectuó esta síntesis. Además; no se observó eliminación de vapores ajenos al N_2 o fluidos durante el tiempo que duró la reacción. El frasco de reacción y la solución donde se encontraba inmerso se observa en la Figura 4.1.:



Figura 4.1. Proceso de disolución y síntesis en la obtención del PSCTOH

Por otra parte; se puede observar la suspensión incolora de consistencia ligeramente viscosa durante el transcurso de las 5 horas mencionadas en la que se lleva a cabo la síntesis del PSCTOH (producto de reacción).

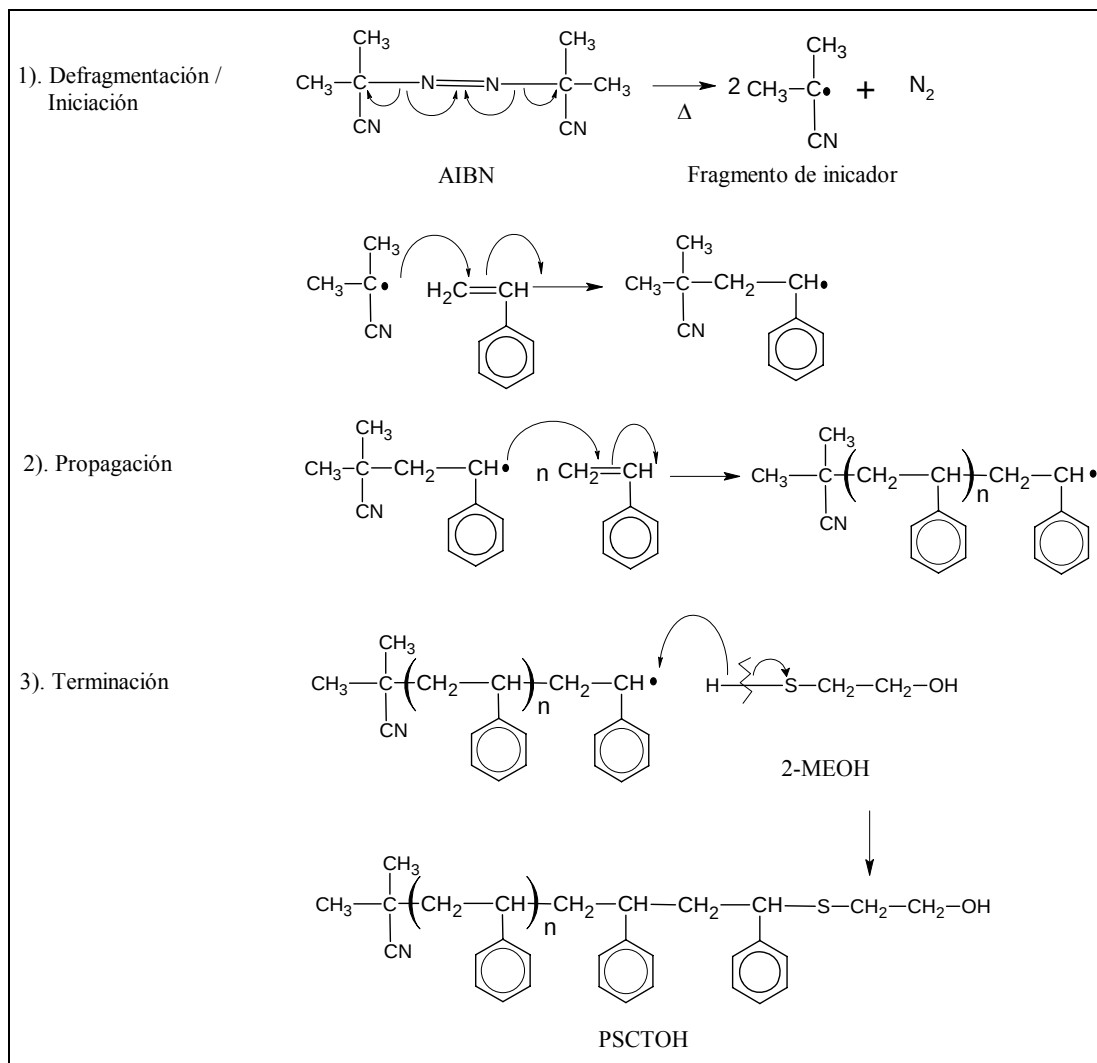


Figura 4.2. Mecanismo de reacción de terminación mediante el agente de transferencia de cadena (2-MEOH) en la obtención del PSCTOH.

La síntesis se realizó mediante PARL a partir de monómeros que contienen doble enlace carbono-carbono (C=C; monómeros vinílicos). La molécula de AIBN tiene la capacidad de dividirse en dos fragmentos, denominados: “fragmentos de iniciador”. Dichos radicales o fragmentos se aparean con un par electrónico del ST. El enlace químico entre el fragmento de iniciador y el ST da origen a la etapa de iniciación. El electrón resultante del doble enlace se asocia al átomo de carbono que “no” está unido al fragmento de iniciador formando el nuevo radical libre; con la capacidad de unirse a otro átomo de carbono

proveniente de la molécula de ST (etapa de propagación). Puesto que se sigue generando el radical libre al adicionar más moléculas de monómero vinílico para dar origen a una larga cadena de dicha molécula; este tipo de mecanismo se auto-perpetua, recibiendo el nombre de “síntesis en cadena”. Dicha cadena seguirá incrementándose; es por ello que se interviene su crecimiento con la molécula de 2-MEOH, donde el radical libre ejerce una tensión a la ruptura sobre el enlace que une al hidrogeno-azufre; atrayendo un electrón conjuntamente con el átomo de hidrogeno y dar origen a la unión de enlace químico entre el radical libre y la molécula de 2-MEOH. Cabe señalar que la adición de la molécula de 2-MEOH a la larga cadena de moléculas de ST se realiza con el propósito de que la primera interactué o actué como unión en los electrones provenientes de la red inorgánica conformada de SiO_2 para dar origen a la solución híbrida mediante el proceso Sol-gel.

4.1.2. Proceso de purificación y secado

Para el proceso de purificación se uso TOL como solvente en la síntesis del PSCTOH como anteriormente se menciona. Por otra parte; se utilizo metanol (MEtOH) como precipitante afín a dicho polímero.

Cuándo el producto de reacción (suspensión de PSCTOH) a temperatura ambiente (18°C) se adiciona gota a gota a la solución precipitante de MEtOH a temperatura de 4°C , se observa que dicha gota sufre la ruptura de tensión superficial al momento de tener contacto con la solución de MEtOH; debido al vigoroso movimiento de fluido proveniente de la barra de agitación. Permitiendo la expulsión de cadenas poliméricas de PS para posteriormente ser contraídas una con otra y precipitadas como lo muestra la Figura 4.3.a.:

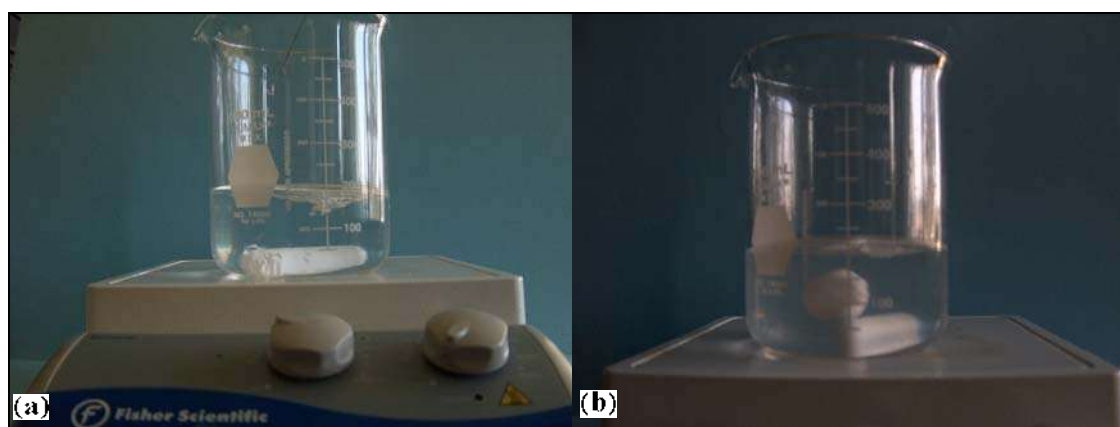


Figura 4.3. (a) Proceso de purificación del PSCTOH en la etapa inicial, (b) Proceso de purificación del PSCTOH en la etapa final

Sin embargo; al término de la suspensión de PSCTOH (sin purificar), se observa que la solución de MEtOH contiene la masa considerable de cadenas poliméricas de PS contraídas (Figura 4.3.b.); además de qué la solución precipitante presentó apariencia turbia debido al 2-MEOH y TOL principalmente. La finalidad del proceso de purificación consiste en remover completamente la residencia del 2-MEOT y de TOL; para así obtener el producto (PSCTOH) de alta pureza. Cabe discutir que la baja temperatura de la solución precipitante permite maximizar la eficiencia del proceso de precipitación.

Por consiguiente; la masa de las cadenas poliméricas contraídas se retira de la solución precipitante para ser dividida en pequeñas fracciones. Dichas fracciones presentaron apariencia blanca y consistencia pegajosa y elástica (característico de los polímeros en presencia de humedad). Posteriormente se introducen en la estufa (Programmable Vacuum) para retirar el MEtOH y llevarlo a peso constante; para así obtener el producto con apariencia blanca y consistencia dura (PSCTOH) como lo muestra la Figura 4.4.:



4.4. Típica imagen de las pequeñas fracciones de PSCTOH después del proceso de secado

4.1.3. Variable de respuesta

En la Tabla 4.1. se muestra los resultados de la variable de respuesta (porcentaje de rendimiento) en el que llevo a cabo el diseño 2^3 con dos replicas (I y II) para cada experimento.

Tabla 4.1. Resultados de la variable de respuesta mediante el diseño 2^3 en la obtención del PSCTOH

Experimento	% Rendimiento	
	I	II
1	83.45	82.33
2	85.62	84.47
3	87.33	86.45
4	82.56	81.88
5	89.12	88.09
6	84.06	83.77
7	86.16	85.37
8	88.23	87.55

Realizando el Análisis de Varianza (ANOVA) con los resultados obtenidos (% rendimiento) para corroborar cuales factores son significativos y cuales no; se concluye lo siguiente mediante la Tabla 4.2.:

Tabla 4.2. Análisis de Varianza (ANOVA) de la variable de respuesta en la obtención del PSCTOH

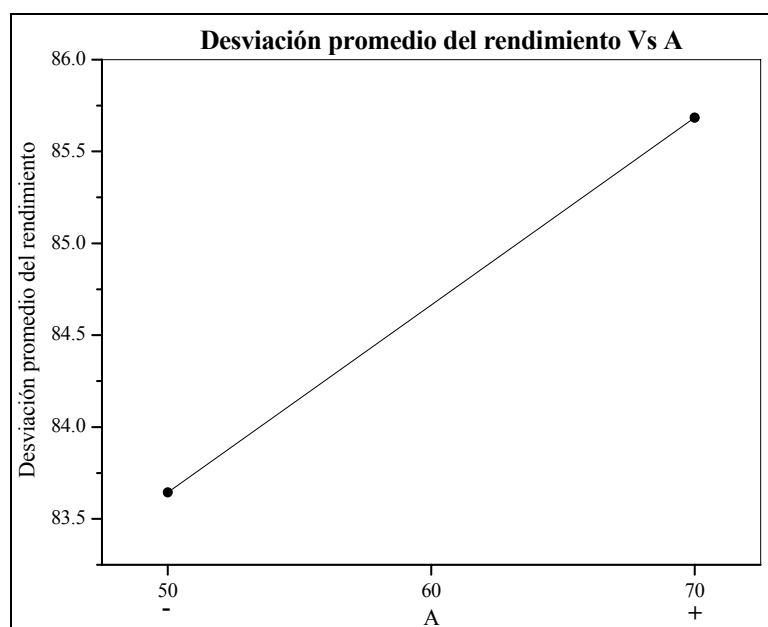
Fuente de variación	Efecto principal	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio
A	1.9225	14.7840	1	14.7840
B	3.77	56.8516	1	56.8516
C	-0.91	3.3124	1	3.3124
AB	-0.0025	2.5×10^{-5}	1	2.5×10^{-5}
AC	-0.0125	0.0006	1	0.0006
BC	-0.01	0.0004	1	0.0004
ABC	0.2175	0.1892	1	0.1892
Error	3.0226	3.0226	8	0.3778
Total	7.9976	78.1608	15	

Continuación...

Fuente de variación	Fo	Fo (tablas)				
		0.25 (75%)	0.10 (90%)	0.05 (95%)	0.025 (97.5%)	0.01 (99%)
A	39.1293	1.54	3.46	5.32	7.57	11.26
B	150.4707	.	.	.	.	.
C	8.7670	.	.	.	.	.
AB	0.0001	.	.	.	.	.
AC	0.0017	.	.	.	.	.
BC	0.0011	.	.	.	.	.
ABC	0.5008	.	.	.	.	.
Error						
Total						

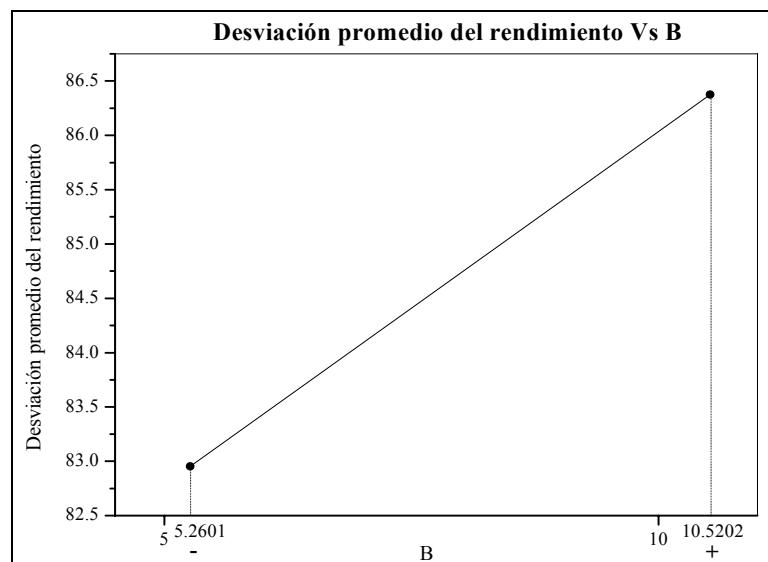
Cabe mencionar que mediante los resultados arrojados del ANOVA (Tabla 4.2.), los factores A y B son significativos mientras que el factor C solo es significativo a partir del nivel de 2.5% (97.5% de significancia). Por otra parte; no existe interacción significativa entre los factores.

Las representaciones de los efectos principales son solo las graficas de los promedios de las respuestas marginales para los niveles de los tres factores: A, B y C [76]. De esta manera, se comprueba lo suscitado a través de la Tabla 4.2..



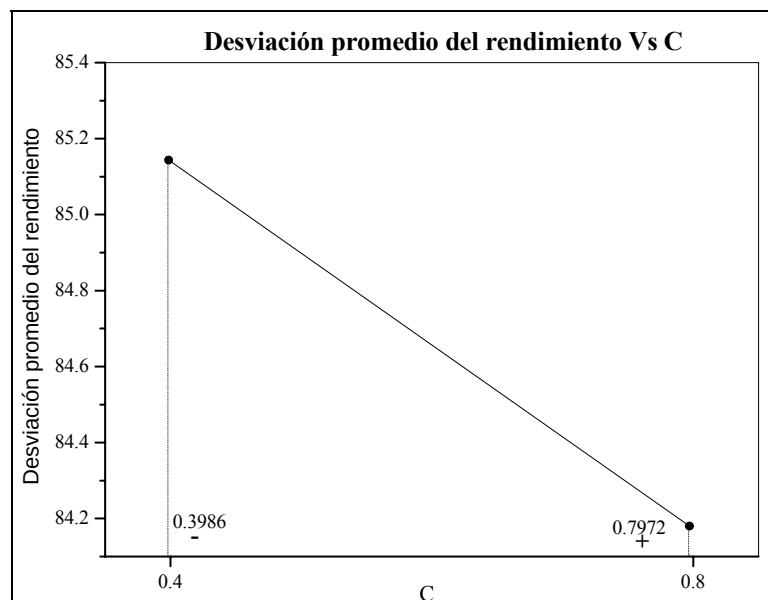
4.5. Representación del efecto principal en la desviación promedio del rendimiento para el factor A en la obtención del PSCTOH

En la Figura 4.5. se puede observar que el factor A posee un efecto positivo, en donde el incremento del factor A dirige hacia arriba la desviación promedio del rendimiento.



4.6. Representación del efecto principal en la desviación promedio del rendimiento para el factor B en la obtención del PSCTOH

Por otra parte; en la Figura 4.6. se puede observar que el factor B posee un efecto positivo, en donde nuevamente el incremento del factor B dirige hacia arriba la desviación promedio del rendimiento.

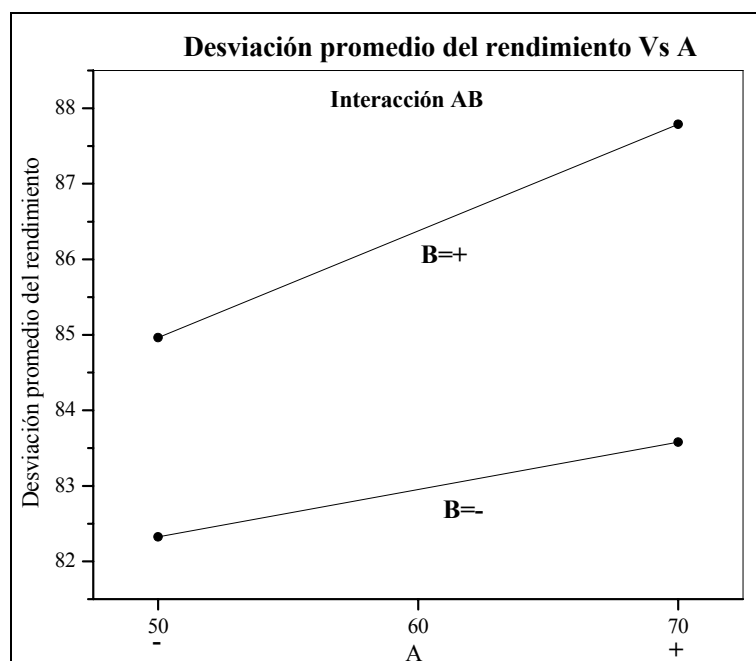


4.7. Representación del efecto principal en la desviación promedio del rendimiento para el factor C en la obtención del PSCTOH

Finalmente; en la Figura 4.7. se puede observar que el factor C posee un efecto negativo, en donde el incremento del factor C dirige hacia abajo la desviación promedio del

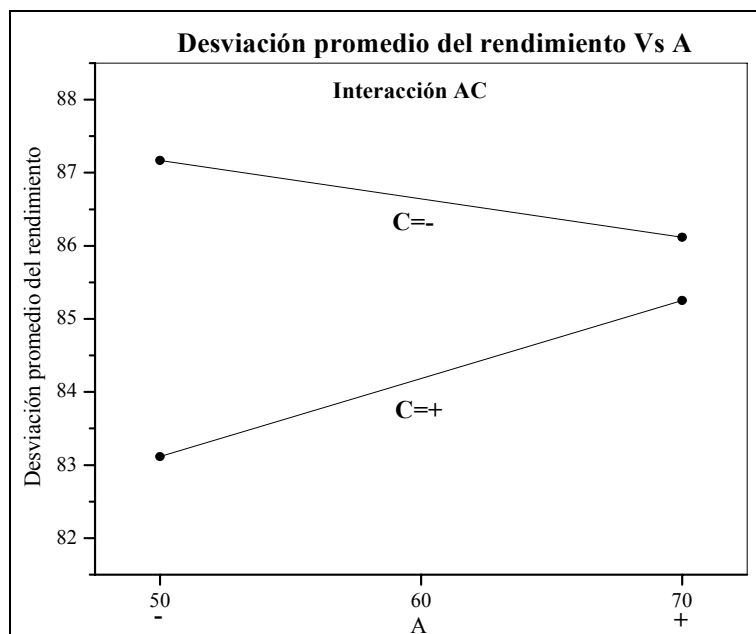
rendimiento. En conclusión, los factores A y B se haría la experimentación en el nivel alto mientras que el factor C en el nivel bajo a fin de maximizar el porcentaje de rendimiento.

Por lo tanto; si se gráfica la interacción AB se tiene la representación como lo muestra la Figura 4.8.:



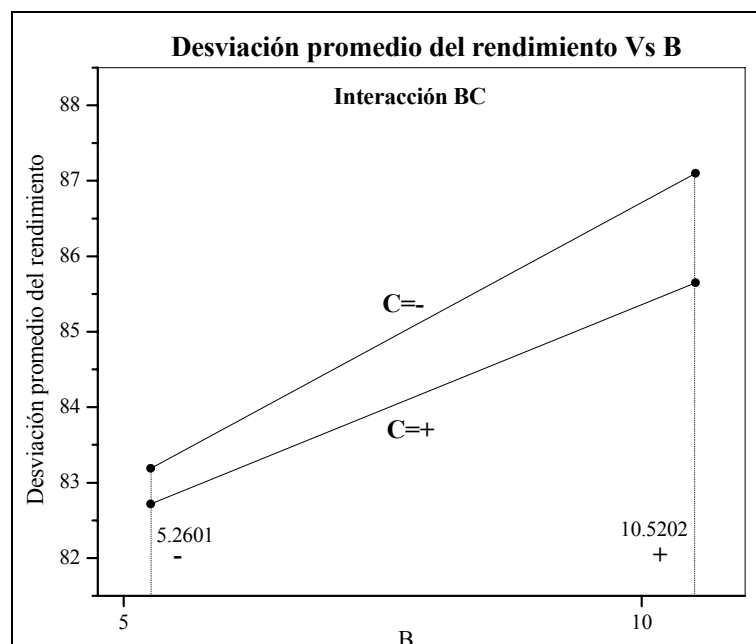
4.8. Representación del efecto principal en la desviación promedio del rendimiento para la interacción AB en la obtención del PSCTOH

Sin embargo; graficando la interacción AC se tiene la representación como lo indica la Figura 4.9.:



4.9. Representación del efecto principal en la desviación promedio del rendimiento para la interacción AC en la obtención del PSCTOH

Realizando gráfica de la interacción BC se tiene la siguiente representación como lo señala la Figura 4.10.:



4.10. Representación del efecto principal en la desviación promedio del rendimiento para la interacción BC en la obtención del PSCTOH

Cabe mencionar; que las interacciones son la clave para resolver este tipo de problemas, siempre y cuando exista la interacción significativa entre los factores. Sin embargo, siempre es necesario examinar cualquier interacción que sea importante. Recordando que los efectos principales no tienen mucho significado cuando están presentes en interacciones significativas lo cual no es el caso este tipo de análisis.

Por lo tanto, basándose con la Figura 4.8., 4.9. y 4.10. y relacionando cada una de ellas con los resultados de ANOVA (Tabla 4.2.), cabe comentar que no existe interacción significativa entre los factores, ya que las rectas no se cruzan una con la otra. De lo contrario si se hubiesen cruzado existiría la considerable interacción entre dichos factores. Por otra parte; en la interacción AB (Figura 4.8.) el efecto de la temperatura es un poco mayor cuando la cantidad en peso de ST esta en el nivel alto comparado con su nivel bajo. En la interacción AC (Figura 4.9.) el efecto de la temperatura es negativo cuando la cantidad en peso de 2-MEOH se encuentra en su nivel bajo, y positivo cuando dicha cantidad esta en su nivel alto siendo el efecto de la temperatura considerable. En la interacción BC (Figura 4.10.) el efecto de la cantidad en peso de ST es un poco mayor cuando la cantidad en peso de 2-MEOH esta en el nivel bajo comparado con su nivel alto. Por otra parte; para la obtención de un óptimo rendimiento en la síntesis del PSCTOH conforme a los resultados arrojados, se puede concluir que es factible trabajar a altas cantidades de ST, así como a temperaturas altas de operación, y posteriormente bajas cantidades de 2-MEOH como lo indica el experimento 5 de la Tabla 3.6., con el cual se obtuvo el rendimiento promedio de 88.61% aproximadamente.

4.1.4. Peso molecular promedio

Las concentraciones de las sustancias presentes para determinación del peso molecular promedio en la obtención del PSCTOH ([ST], [2-MEOH] y [AIBN]) se obtienen a partir de los datos estipulados en la obtención del 88.61% de rendimiento (Tabla 3.6., experimento 5). Además; las constantes de transferencia de cadena para dichas sustancias (C_{ST} , C_{2-MEOH} y C_{AIBN}) y las constantes de velocidad (disociación catalítica, k_d , propagación, k_p ; y terminación k_t) se pueden obtener a partir de tablas [78]. En la Tabla 4.3. se muestran las concentraciones así como las constantes de las sustancias mencionadas anteriormente.

Tabla 4.3. Concentraciones, constantes de transferencia de cadena y constantes de velocidad de las diversas etapas para las sustancias involucradas en la determinación del peso molecular del PSCTOH

Concentraciones, mol/L	[ST]	[2-MEOH]	[AIBN]
	0.8928	8.87×10^{-2}	3.57×10^{-3}
Constantes de transferencia de cadena	C_{ST}	C_{2-MEOH}	C_{AIBN}
	2.5×10^{-7}	1.1×10^{-6}	9.0×10^{-6}
Constantes de velocidad	k_d, s^{-1}	$k_p, L/mol.s$	$k_t, L/mol.s$
	4.0×10^{-2}	480	29.4

Además; la eficiencia del iniciador (f) para el caso del monómero de ST posee el valor de 0.8 [77]. Por lo tanto; introduciendo los datos de la Tabla 4.3. conjuntamente con el valor de f en la expresión 3.12., se obtiene:

$$\frac{1}{\bar{X}_n} = 1.3563 \times 10^{-4} \quad 4.1.$$

Por lo tanto; el valor de $\bar{X}_n$ será:

$$\bar{X}_n = 7373.01 \quad 4.2.$$

Finalmente; sustituyendo la expresión 4.2. en la expresión 3.13. se obtendrá el peso molecular promedio del PSCTOH:

$$\bar{M}_n = (104.15 \text{ g.mol}^{-1}) (7373.01) = 767899.52 \text{ g.mol}^{-1} \quad 4.3.$$

Además; el peso molecular promedio real del PSCTOH al 88.61% de rendimiento promedio será:

$$\bar{M}_n = (767899 \text{ g.mol}^{-1}) (0.8861) = 680436 \text{ g.mol}^{-1} \quad 4.4.$$

4.1.5. Proceso Sol-gel

El proceso Sol-gel presentó condiciones estables de temperatura y agitación. Dado que la lectura en el termómetro y parrilla (AGITPLACA CERAM 18X18CM 540°C) no registró cambio alguno durante 65 minutos en el que se efectuó dicho proceso.

Inicialmente; al momento de agregar los reactivos que conforman a la solución 1 (TEOS/EtOH/H₂O), esta presentó apariencia ligeramente turbia con la existencia de pequeñas gotas dentro de dicha solución (Figura 4.11.). Esto se debe a la diferencia de densidades que existe entre el TEOS y H₂O principalmente y al proceso lento de hidrólisis que se está llevando a cabo.



Figura 4.11. Adición de los reactivos que conforman la solución 1 (TEOS/EtOH/H₂O).

Posteriormente; al agregar la solución 2 (H₂O/HF/HNO₃) a la solución 1 al termino de los 15 minutos en el que se esta efectuando el proceso lento de hidrólisis, esta última presentó apariencia totalmente transparente (Figura 4.12.) debido a que se esta llevando a cabo el proceso rápido de hidrólisis por la acción de los catalizadores (solución 2).



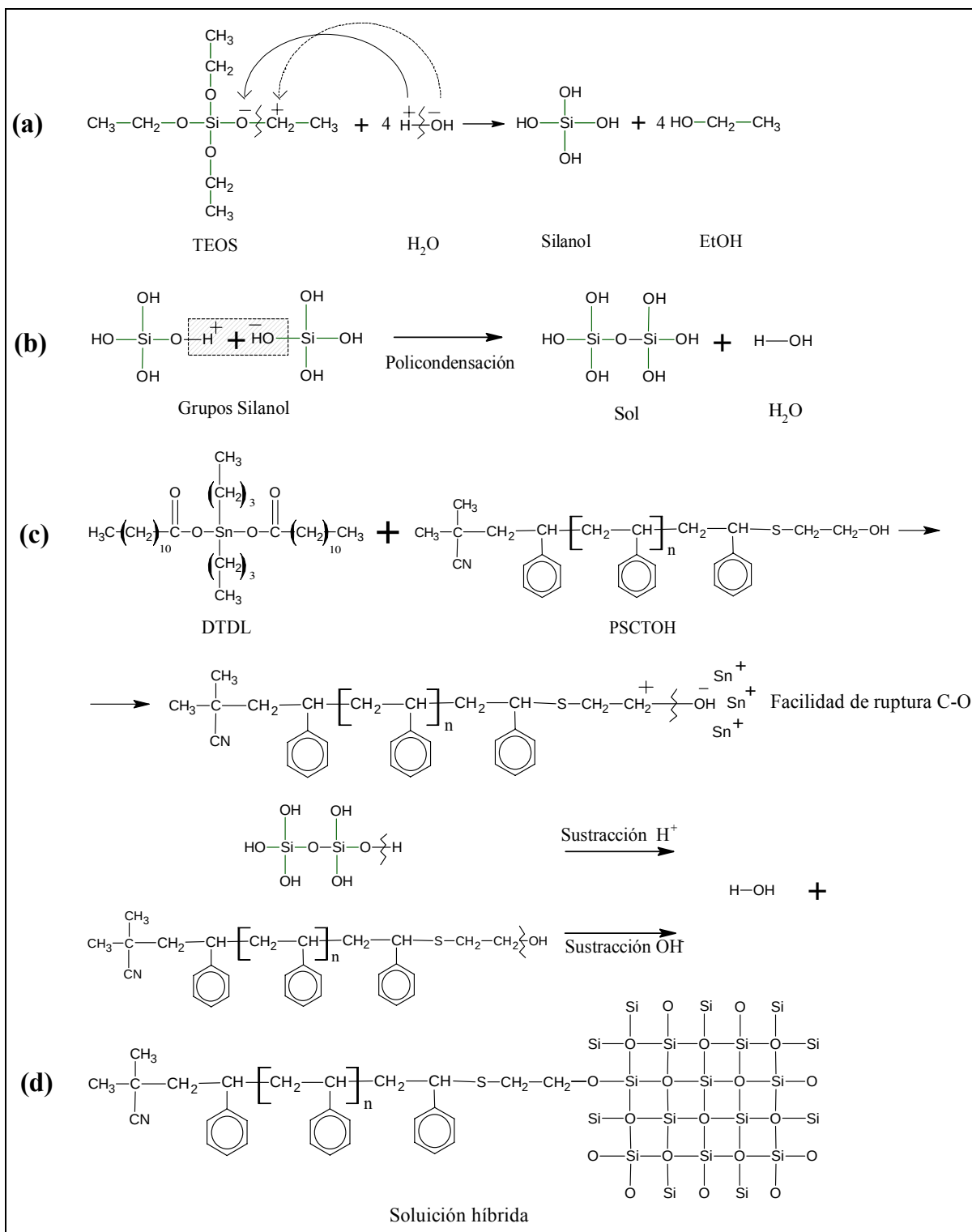
Figura 4.12. Adición de la solución 2 (H₂O/HF/HNO₃) a la solución 1 para dar origen a la solución inorgánica.

Finalmente; cuando se agrega o se adiciona la solución 3 (PSCTOH/THF/DTDL) a la solución 1 y 2 (solución inorgánica) al termino de los 25 minutos en el cual se esta llevando el acabo el proceso rápido de hidrólisis, esta ultima presentó apariencia homogénea considerablemente turbia (Figura 4.13.) debido a la presencia de dominios orgánicos provenientes de la solución 3 (solución orgánica).



Figura 4.13. Adición de la solución 3 (PSCTOH/THF/DTDLD) a la solución 1 y 2 para dar origen a la solución híbrida.

Cabe mencionar que al término de los 65 minutos la solución híbrida muestra apariencia ligeramente viscosa y turbia debido a la inserción de los dominios orgánicos en la red a base de SiO_2 . En la Figura 4.14. hará mención a lo aludido anteriormente.



En la Figura 4.14.a se puede observar el proceso lento de hidrólisis, en donde la molécula de H_2O sufre la ruptura de enlace entre el átomo de hidrogeno y el grupo OH para de esta forma actuar sobre la molécula de TEOS ocasionándole la ruptura en el enlace C-O;

donde consecuentemente el átomo de hidrogeno ataca al átomo de oxigeno procedente de la molécula de TEOS y de esta manera dar origen a los grupos silanol. Por otra parte; el grupo OH ataca considerablemente al radical etilo ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) para dar origen a la molécula de EtOH durante el proceso lento de hidrólisis. Sin embargo; al momento de agregar la solución 2 (catalizadores) la hidrólisis se efectúa de manera más rápida facilitando la ruptura de enlace de la molécula de H_2O . Cabe mencionar que mientras se genera el proceso de hidrólisis simultáneamente se da hincapié al proceso de condensación (Figura 4.14.b), en donde los grupos silanoles reaccionan entre si para regenerar la molécula de H_2O y consecuentemente la formación de soles en la unión del átomo de Si de un silanol con el átomo de oxigeno proveniente del otro silanol y de esta manera dar origen a la red a base de SiO_2 . Por otra parte; la molécula de DTDL actúa polarmente sobre la molécula de PSCTOH, donde el átomo de estaño ataca al grupo OH y genera la ruptura en el enlace C-O para crear la fracción hidrocarbonada del PSCTOH (Figura 4.14.c). Además; cabe mencionar que el THF tiene la función de actuar como disolvente y no participar en el transcurso de la reacción. Finalmente; el grupo OH proveniente del PSCTOH ataca a un átomo de hidrogeno de los soles que se están generando y de esta manera dar origen a la molécula de H_2O , mientras que la fracción hidrocarbonada del PSCTOH se incrusta en la red de SiO_2 (Figura 4.14.d). De esta manera se obtiene la solución híbrida a base de SiO_2 -PS.

4.1.6. Proceso de Inmersión

A través del proceso de inmersión se lograron obtener nueve recubrimientos comprendidos en el intervalo de tiempo (t) de 0 a 80 minutos (Figura 3.9., a 35 °C), efectuando el proceso de recubrimiento cada 10 minutos. Además; se pudo observar que el intervalo óptimo para llevarse a cabo el proceso de recubrimiento se encuentra comprendido de $t = 30$ a $t = 50$ minutos (para el caso de los recubrimientos inorgánicos y híbridos), debido a que en esta región (fase intermedia) se presenta la parte medular y sólida de la reacción entre los grupos silanoles provenientes de la solución inorgánica. A partir de $t = 60$ a $t = 80$ minutos (fase final), se da origen de manera poco pronunciada el proceso de gelación por lo que no fue factible obtener óptimos recubrimientos. Mientras que en la fase inicial (de 0 a 20 min) no obtuvieron recubrimientos buenos, debido al comienzo de la reacción que se esta efectuando poco a poco entre los grupos silanoles. Cabe mencionar; que los recubrimientos (inorgánicos, híbridos y orgánicos) que presentaron buenas características físicas (adherencia al sustrato, película uniforme) en comparación con los de su tipo, fueron los recubrimientos híbridos (SiO_2 -PS) con 14.64 wt% de SiO_2 y 85.36 wt% de PS (Figura 4.15.).



Figura 4.15. Recubrimientos híbridos con 14.64 wt% de SiO_2 y 85.36 wt% de PS en el proceso de recubrimiento en la fase intermedia: (a) $t = 30$ min, (b) $t = 40$ min y (c) $t = 50$ min

Por lo tanto; los resultados que presentaron los recubrimientos inorgánicos, híbridos y orgánicos se resumen en la Tabla 4.4.:

Tabla 4.4. Resultados y observaciones de los recubrimientos inorgánicos, híbridos y orgánicos obtenidos mediante el proceso de recubrimiento

Tipo de recubrimiento	Composición	wt%	Fase	Observaciones
Inorgánico	SiO ₂	100	Inicial	Superficie de color rojo y azul no homogénea, consistencia seca
			Intermedia	Superficie de color rojo y azul homogénea, consistencia seca
			Final	Superficie de color rojo y azul con pequeñas partículas, consistencia seca
Híbrido	SiO ₂ -PS	85.36-14.64	Inicial	63.67% de superficie blanca no homogénea, consistencia ligeramente seca
			Intermedia	63.67% de superficie blanca homogénea, consistencia ligeramente seca
			Final	63.67% de superficie blanca en presencia de pequeñas partículas, consistencia ligeramente seca
		50-50	Inicial	36.33% de superficie blanca no homogénea, consistencia semi-pegajosa
			Intermedia	36.33% de superficie blanca homogénea, consistencia semi-pegajosa
			Final	36.33% de superficie blanca en presencia de pequeñas partículas, consistencia semi-pegajosa
		14.64-85.36	Inicial	Superficie semi-transparente no homogénea, consistencia pegajosa
			Intermedia	Superficie semi-transparente homogénea, consistencia pegajosa
			Final	Superficie semi-transparente con pequeñas partículas, consistencia pegajosa
Orgánico	PS	100	---	Superficie transparente, consistencia viscosa

Cabe señalar que a medida que se incrementa la cantidad de PSCTOH (PS) en los recubrimientos híbridos, estos muestran la disminución en su apariencia blanca, debido a fuertes dominios orgánicos provenientes de la solución orgánica (solución 3). Mientras que el comportamiento del recubrimiento orgánico presentó la óptima transparencia, pero alta consistencia viscosa al tacto (Figura 4.16.).

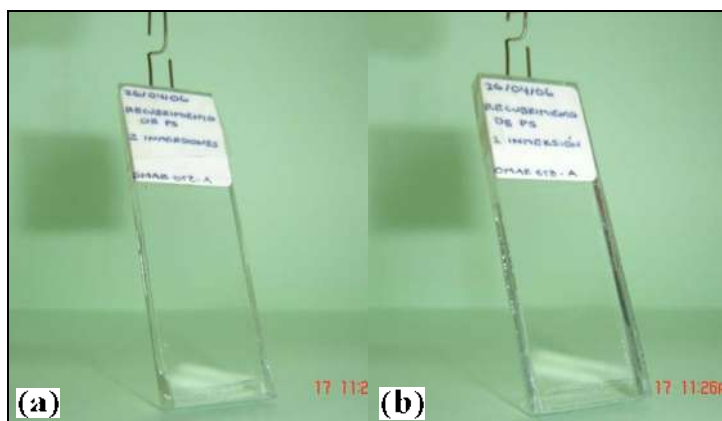


Figura 4.16. Recubrimientos orgánicos (100 wt% de PSCTOH) a través del proceso de recubrimiento: (a) un ciclo de inmersión y (b) dos ciclos de inmersión

A través de la Figura 4.16. se puede observar que el recubrimiento orgánico con dos ciclos de inmersión (Figura 4.16.b) presentó un recubrimiento más aglomerado y viscoso en comparación con el recubrimiento orgánico con un ciclo de inmersión (Figura 4.16.a). Esto se debe a la considerable cantidad de cadenas poliméricas que se adhieren al primer recubrimiento (primer ciclo de inmersión). Sin embargo; los recubrimientos inorgánicos mostraron apariencia transparente con colores rojo y azul principalmente en presencia de luz, esto se debe a dicho recubrimiento no presentó buena compatibilidad con el sustrato (Figura 4.17.).



Figura 4.17. Recubrimientos inorgánicos con 100 wt% de SiO_2 en el proceso de recubrimiento en la fase intermedia: (a) $t = 30$ min, (b) $t = 40$ min y (c) $t = 50$ min

En la Tabla 4.5. se indica el peso (gr) de los recubrimientos (inorgánicos, híbridos y orgánicos) obtenidos en relación a la combinación de los porcentajes en peso referentes al SiO₂ y PS.

Tabla 4.5. Peso en gramos de los recubrimientos inorgánicos, híbridos y orgánicos en relación a la combinación de los porcentajes en peso de SiO₂ y PS

No de Recub.	SiO ₂ -PS (wt%)						
	100-0	85.36-14.64			50-50		
	SiO ₂ (gr)	SiO ₂ -PS (*gr)	SiO ₂ (gr)	PS (gr)	SiO ₂ -PS (*gr)	SiO ₂ (gr)	PS (gr)
1	0.0102	0.0160	0.0137	0.0023	0.0281	0.0240	0.0041
2	0.0105	0.0163	0.0139	0.0024	0.0283	0.0242	0.0041
3	0.0109	0.0167	0.0143	0.0024	0.0288	0.0246	0.0042
4	0.0113	0.0172	0.0147	0.0025	0.0292	0.0249	0.0043
5	0.0117	0.0177	0.0151	0.0026	0.0296	0.0253	0.0043
6	0.0119	0.0180	0.0154	0.0026	0.0299	0.0255	0.0044
7	0.0121	0.0183	0.0156	0.0027	0.0302	0.0258	0.0044
8	0.0124	0.0185	0.0158	0.0027	0.0304	0.0259	0.0045
9	0.0128	0.0189	0.0161	0.0028	0.0307	0.0262	0.0045

Continuación...

No de Recub.	SiO ₂ -PS (wt%)			
	14.64-85.36			0-100
	SiO ₂ -PS (*gr)	SiO ₂ (gr)	PS (gr)	PS (gr)
1	0.0383	0.0327	0.0056	¹ *0.0478
2	0.0386	0.0329	0.0057	² *0.0956
3	0.0390	0.0333	0.0057	
4	0.0392	0.0335	0.0057	
5	0.0395	0.0337	0.0058	
6	0.0397	0.0339	0.0058	
7	0.0401	0.0342	0.0059	
8	0.0404	0.0345	0.0059	
9	0.0408	0.0348	0.0060	

gr = gramos totales del SiO₂-PS, ¹ = peso del recubrimiento orgánico con un ciclo de inmersión, ²* = peso del recubrimiento orgánico con dos ciclos de inmersión

En la Tabla 4.5. se puede observar que para el caso de los recubrimientos híbridos, los datos referentes a los gramos totales (*gr) de SiO₂-PS obtenidos se multiplican por la fracción porcentual en peso tanto de la fracción inorgánica como la orgánica; y de esta manera es posible obtener el peso en gramos correspondiente a ambos. Por otra parte, el peso promedio de los sustratos de vidrio convencionales fue de 27.0105 gr aproximadamente.

4.2. Monolitos a base de dióxido de silicio con poliestireno adsorbido superficialmente

4.2.1. Síntesis del poliestireno sin terminación hidroxilo (PSSTOH)

La síntesis del PSSTOH presento condiciones estables de temperatura, presión, y agitación durante las 5 horas en la que llevo acabo dicha síntesis. Además de no presenciarse suspensión de reactivo o producto en la expulsión de gas N_2 , el cual permaneció constante. La adición de los reactivos mostró características físicas similares al PSCTOH, tal como una suspensión incolora y de consistencia pegajosa.

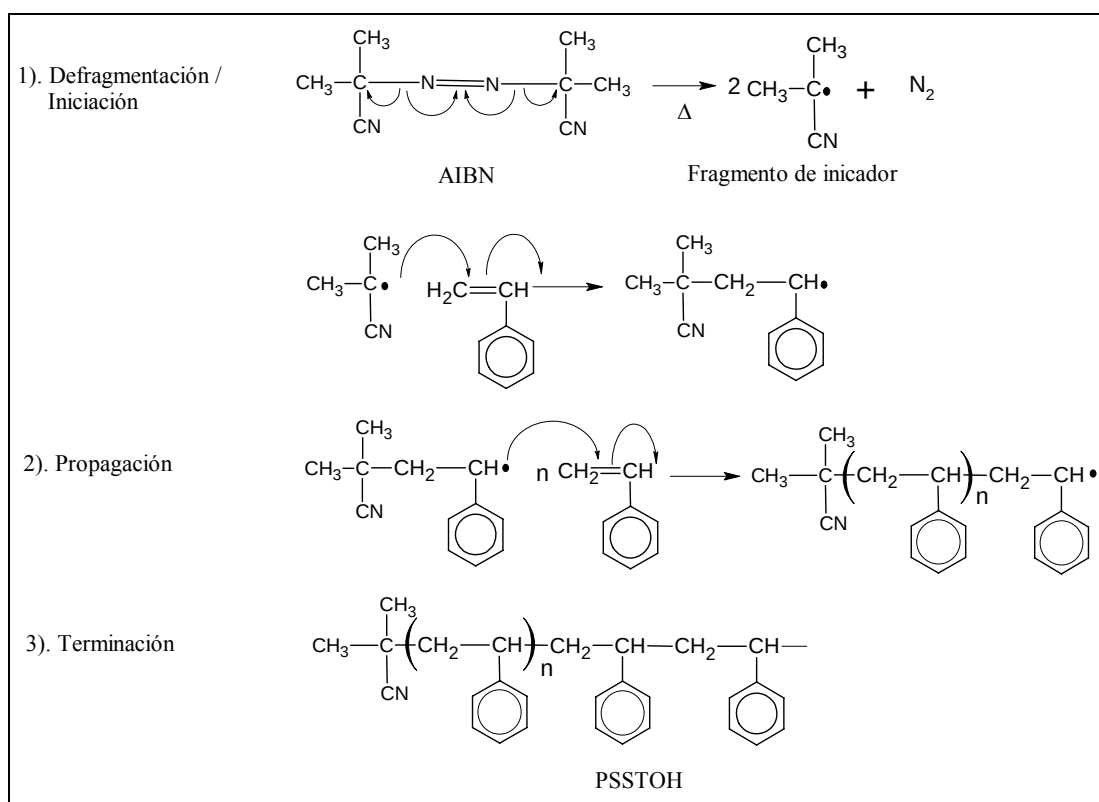


Figura 4.18. Mecanismo de reacción de terminación sin el agente de transferencia de cadena (2-MEOH) en la obtención del PSSTOH.

En la Figura 4.18. se muestra que la síntesis del PSSTOH se realiza por PARL, donde la molécula de AIBN se divide en dos fragmentos de iniciador y uno de ellos se une químicamente al carbono de la molécula de ST (etapa de iniciación). Posteriormente; continúa generándose el radical libre (etapa de propagación) al adicionar más moléculas de monómero vinílico (ST) hasta llegar al momento en que la cadena polimérica en crecimiento se detiene o deja de crecer (etapa de terminación), debido a que los polímeros no poseen un comportamiento estable.

En el proceso de purificación se hizo uso de TOL como solvente y MEtOH como precipitante, además de mostrar las mismas características físicas (apariencia blanca y consistencia pegajosa) y químicas (precipitación y contracción de las cadenas polimérica) del PSCTOH. Finalmente el PSSTOH es introducido a la estufa (Programmable Vacuum) para retirar la humedad y llevarlo a peso constante (Figura 4.19.).



4.19. Típica imagen de las pequeñas fracciones de PSSTOH después del proceso de secado

4.2.2. Variable de respuesta

Los resultados de la variable de respuesta se obtuvieron a través de dos replicas (I y II) para cada experimento en base al diseño 2^2 como se indica en la Tabla 4.6.:

Tabla 4.6. Resultados de la variable de respuesta mediante el diseño 2^2 en la obtención del PSSTOH

Experimento	% Rendimiento	
	I	II
1	86.22	85.02
2	88.39	87.16
3	90.10	89.14
4	91.89	90.78

El ANOVA (Tabla 4.7.) realizado con los resultados de % rendimiento obtenidos mediante la Tabla 4.6. arrojan lo siguiente:

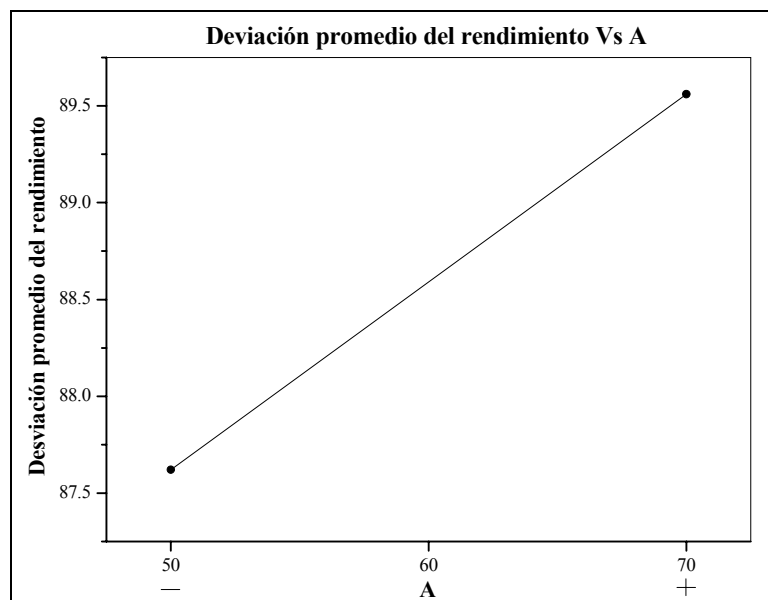
Tabla 4.7. Análisis de Varianza (ANOVA) de la variable de respuesta en la obtención del PSSTOH

Fuente de variación	Efecto principal	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio
A	2.4563	18.8889	1	18.8889
B	4.23	63.7884	1	63.7884
AB	-0.0016	1.6×10^{-5}	1	1.6×10^{-5}
Error	3.0543	3.0543	4	0.7636
Total	9.709	85.7316	7	

Continuación...

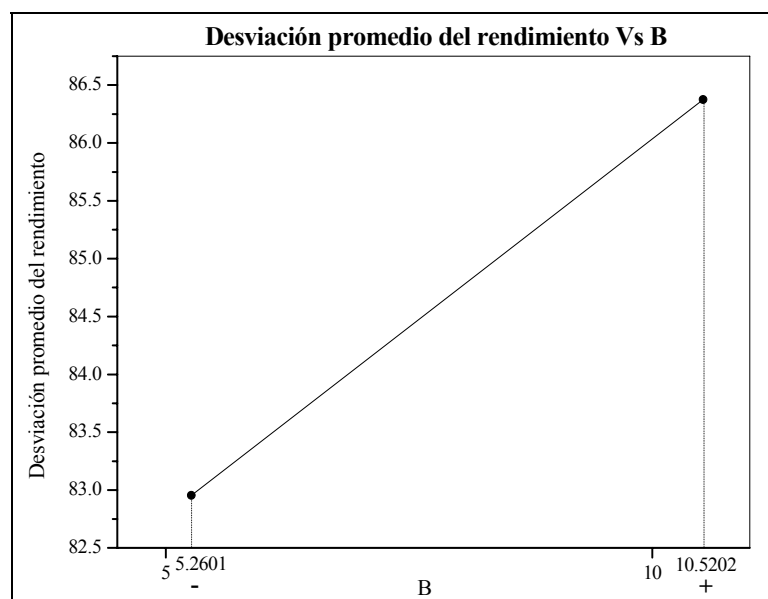
Fuente de variación	Fo	Fo (tablas)				
		0.25 (75%)	0.10 (90%)	0.05 (95%)	0.025 (97.5%)	0.01 (99%)
A	24.7378	1.81	4.54	7.71	12.22	21.20
B	83.5364	.	.	.	.	.
AB	2.1×10^{-5}	.	.	.	.	.
Error						
Total						

A partir de los resultados obtenidos a partir de ANOVA (Tabla 4.7.), se puede observar que los factores A y B son significativos. Además; no existe interacción significativa entre los factores.



4.20. Representación del efecto principal en la desviación promedio del rendimiento para el factor A en la obtención del PSSTOH

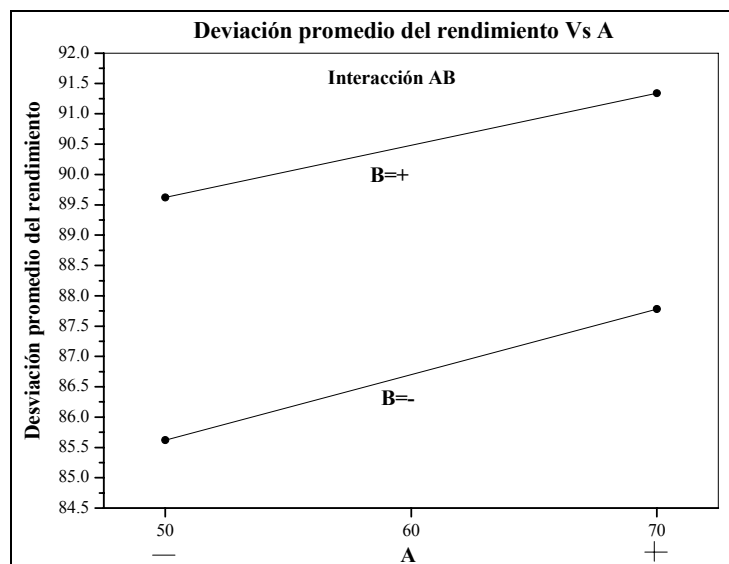
En la Figura 4.20. se puede observar que el factor A posee un efecto positivo, en donde el incremento del factor A dirige hacia arriba la desviación promedio del rendimiento.



4.21. Representación del efecto principal en la desviación promedio del rendimiento para el factor B en la obtención del PSSTOH

Por otra parte; en la Figura 4.21. se puede observar que el factor B posee un efecto positivo, en donde nuevamente el incremento del factor B dirige hacia arriba la desviación promedio del rendimiento. Por lo tanto; sería recomendable realizar la experimentación en el nivel alto de los factores A y B para maximizar el porcentaje de rendimiento.

Por lo tanto; si se gráfica la interacción AB se tiene la representación como lo muestra la Figura 4.22.:



4.22. Representación del efecto principal en la desviación promedio del rendimiento para la interacción AB en la obtención del PSSTOH

Se puede observar mediante la Figura 4.22., que no existe la interacción significativa entre los factores A y B. Además; el efecto de la temperatura es un poco mayor cuando la cantidad en peso de ST esta en el nivel alto comparado con su nivel bajo (efectos positivos). Sin embargo; para obtener un óptimo rendimiento en la síntesis del PSSTOH conforme a los resultados arrojados, se puede concluir que es factible trabajar a altas cantidades de ST, así como a temperaturas altas de operación como lo indica el experimento 4 de la Tabla 3.13., con el cual se obtuvo el rendimiento promedio de 91.34% aproximadamente.

4.2.3. Peso molecular promedio

Las concentraciones de las sustancias presentes para determinación del peso molecular promedio en la obtención del PSSTOH ([ST] y [AIBN]) se obtienen a partir de los datos estipulados en la obtención del 91.34% de rendimiento (Tabla 3.13., experimento 4). Además; las constantes de velocidad (disociación catalítica, k_d , propagación, k_p ; y terminación k_t) así como dichas concentraciones se toman de la Tabla 4.3. Introduciendo los correspondientes datos conjuntamente con el valor de $f = 0.8$ en la expresión 3.25., se obtiene:

$$v = 3697.2827 \quad 4.5.$$

Por lo tanto sustituyendo el valor de la expresión 4.5. en la expresión 3.26., dará:

$$\bar{X}_n = 7394.5654 \quad 4.6.$$

Finalmente; sustituyendo la expresión 4.6. en la expresión 3.13. se obtendrá el peso molecular promedio del PSSTOH:

$$\overline{M}_n = (104.15 \text{ g.mol}^{-1})(7394.5654) = 770143.9864 \text{ g.mol}^{-1} \quad 4.7.$$

Además; el peso molecular promedio real del PSSTOH al 91.34% de rendimiento promedio será:

$$\overline{M}_n = (770143.9864 \text{ g.mol}^{-1})(0.9134) = 703450 \text{ g.mol}^{-1} \quad 4.8.$$

4.2.4. Proceso Sol-gel

Al término del periodo de 20 minutos en el que se dejó enfriar la solución inorgánica a temperatura ambiente (18 °C) a través del proceso Sol-gel; se depositaron 7.5, 5.0 y 2.5 mL de esta solución en 3 frascos de plástico de 10 mL de capacidad como lo ilustra la Figura 4.23.:



4.23. Típica imagen de la solución inorgánica depositada en frascos de plástico para la obtención de los MSiO_2

La solución inorgánica mostró apariencia homogénea líquida y completamente transparente. Sin embargo, al momento en que dio origen el proceso de gelación (3 meses a temperatura ambiente, 18 °C), la solución gelada presentó la consistencia blanda y homogénea. En la Tabla 4.8. se indica la relación molar, en peso y volumen correspondiente a 7.5, 5.0 y 2.5 mL de solución inorgánica.

Tabla 4.8. Relación molar, en peso y volumen correspondiente a 7.5, 5.0 y 2.5 mL de solución inorgánica para la obtención de los MSiO₂

Solución	Relación molar (moles)			wt%
	7.5 mL	5.0 mL	2.5 mL	
TEOS	1.6×10^{-3}	1.1×10^{-3}	5.4×10^{-4}	0.46
EtOH	2.5×10^{-2}	1.6×10^{-2}	8.2×10^{-3}	7.13
H ₂ O	3.2×10^{-1}	2.1×10^{-1}	1.1×10^{-1}	91.92
HNO ₃	1.7×10^{-3}	1.1×10^{-3}	5.6×10^{-4}	0.49
Total	3.5×10^{-1}	2.3×10^{-1}	1.2×10^{-1}	100
Relación en peso (gr)				
TEOS	0.3332	0.2221	0.1111	4.6
EtOH	1.1277	0.7518	0.3759	15.5
H ₂ O	5.7092	3.8061	1.9031	78.5
HNO ₃	0.1062	0.0708	0.0354	1.5
Total	7.2763	4.8509	2.4254	100
Relación en volumen (mL)				
TEOS	0.4	0.26	0.13	4.7
EtOH	1.4	1.0	0.5	18.9
H ₂ O	5.7	3.2	1.6	75.5
HNO ₃	0.1	0.05	0.02	0.9
Total	7.5	5.0	2.5	100

A partir de estas cantidades en volumen (7.5, 5.0 y 2.5 mL) se lograron obtener 9 MSiO₂ duros y transparentes después del proceso de secado, de 0.6, 0.4 y 0.2 cm como lo indica la Tabla 4.9.:

Tabla 4.9. Peso en gramos de los MSiO₂ a 0.6, 0.4 y 0.2 cm de espesor

Espesor (cm)	Peso (gr)	Peso promedio (gr)
0.6	2.4748	2.4748
	2.4747	
	2.4748	
0.4	1.6497	1.6498
	1.6498	
	1.6498	
0.2	0.8250	0.8250
	0.8250	
	0.8249	

Como se puede observar en la Tabla 4.9., se obtuvieron MSiO₂ de 0.6, 0.4 y 0.2 cm de espesor con un peso promedio de 2.4748, 1.6498 y 0.8250 gramos respectivamente y diámetro promedio de 1.5 cm (Figura 4.24.). Por otra parte; para calcular la cantidad en

gramos de SiO_2 presente en la solución inorgánica para la obtención de los monolitos [80], se recurrirá a la siguiente expresión:

$$gr_{\text{SiO}_2} = (\rho_{\text{TEOS}})(V_{\text{TEOS}})(\text{vol}_{\text{TEOS}}\%)(1.4) \quad 4.9.$$

ρ_{TEOS} = densidad del TEOS, gr/cm^3

V_{TEOS} = volumen del TEOS, cm^3

$\text{vol}_{\text{TEOS}}\%$ = por ciento en volumen de TEOS en la solución inorgánica

1.4 = factor adimensional

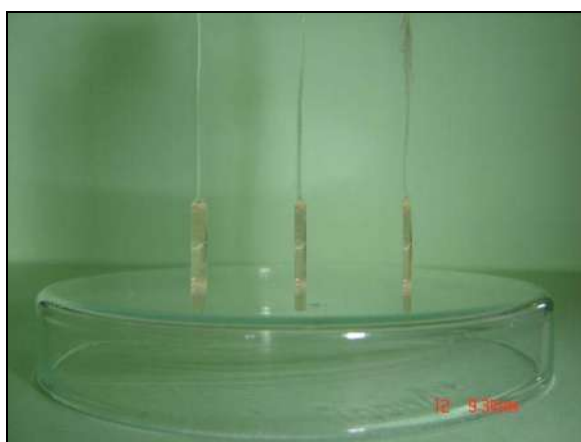


Figura 4.24. MSiO_2 de 0.6, 0.4 y 0.2 cm de espesor respectivamente

Mediante la expresión 4.9. se logró obtener los gramos de SiO_2 presentes en los monolitos de 0.6, 0.4 y 0.2 cm de espesor. En la Tabla 4.10. se mostrará los gramos teóricos de SiO_2 así como los gramos reales obtenidos de los monolitos (suscitado anteriormente); además de relacionarse la diferencia entre ambos:

4.10. Diferencia de los gramos teóricos y reales en la obtención de los MSiO_2

Espesor (cm)	SiO_2 (gr reales)	SiO_2 (gr teóricos)	Diferencia (gr)	*wt% (Diferencia)
0.6	2.4748	2.4557	0.0191	0.77
0.4	1.6498	1.6391	0.0107	0.65
0.2	0.8250	0.8209	0.0041	0.49

*wt% = porcentaje en peso de la Diferencia con relación a SiO_2 (gr reales)

Como se puede observar a través de la Tabla 4.10. la diferencia en gramos se debe a la cantidad mínima de H_2O y $EtOH$ que no pudo evaporarse durante el proceso de secado en los $MSiO_2$.

4.2.5. Proceso de Adhesión y secado

Se obtuvieron 3 $MSiO_2$ de 0.6 cm de espesor. Al primero; se le realizó el proceso de adhesión y posteriormente el proceso de secado solo una vez; al segundo dos veces y al tercero tres veces, con la finalidad de obtener espesores (películas) de PS diferentes. Este procedimiento también se llevo a cabo para 3 $MSiO_2$ de 0.4 y 3 $MSiO_2$ de 0.2 cm de espesor.

El área superficial de los $MSiO_2$ con PS adsorbido superficialmente presentó apariencia transparente, plastificada (debido a la presencia de los dominios orgánicos provenientes del PSSTOH) y suave (lisa) al tacto (Figura 4.25.a.). Mientras que el área superficial de los $MSiO_2$ sin PS adsorbido superficialmente es densa (seca) (Figura 4.25.b.).

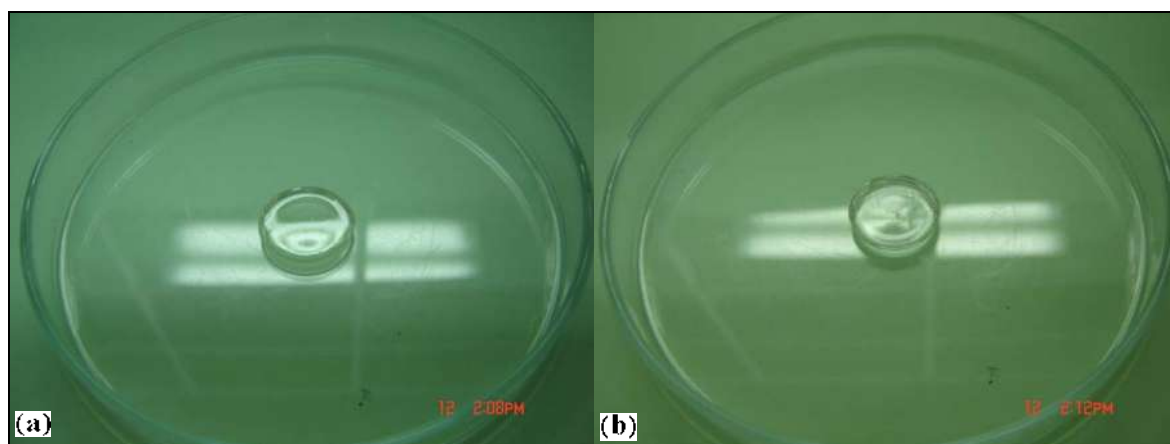


Figura 4.25. Área superficial del $MSiO_2$: (a) con PS adsorbido superficialmente y (b) sin PS adsorbido superficialmente

4.2.6. Determinación del espesor de la película de poliestireno

Posteriormente; los $MSiO_2$ de 0.6, 0.4 y 0.2 cm de espesor (2.4748, 1.6498 y 0.8250 gr respectivamente) con PS adsorbido superficialmente fueron pesados en la Balanza de Precisión analítica, para de esta manera determinar el peso correspondiente a la película de PS. La Tabla 4.11. indica los valores correspondientes:

Tabla 4.11. Determinación del peso (gr) de las PPS a diferente espesor del MSiO₂

MSiO ₂ (espesor, cm)	MSiO ₂ (peso, gr)	Proceso de adhesión y secado			
		1 vez		2 veces	
		MSiO ₂ con PS (gr)	*Diferencia (PPS, gr)	MSiO ₂ con PS (gr)	*Diferencia (PPS, gr)
0.6	2.4748	2.4751	0.0003	2.4754	0.0006
	2.4747	2.4750	0.0003	2.4753	0.0006
	2.4748	2.4751	0.0003	2.4754	0.0006
0.4	1.6497	1.6500	0.0003	1.6503	0.0006
	1.6498	1.6501	0.0003	1.6504	0.0006
	1.6498	1.6501	0.0003	1.6504	0.0006
0.2	0.8250	0.8253	0.0003	0.8256	0.0006
	0.8250	0.8253	0.0003	0.8256	0.0006
	0.8249	0.8252	0.0003	0.8255	0.0006

Continuación...

MSiO ₂ (espesor, cm)	MSiO ₂ (peso, gr)	Proceso de adhesión y secado	
		3 veces	
		MSiO ₂ con PS (gr)	*Diferencia (PPS, gr)
0.6	2.4748	2.4757	0.0009
	2.4747	2.4756	0.0009
	2.4748	2.4757	0.0009
0.4	1.6497	1.6506	0.0009
	1.6498	1.6507	0.0009
	1.6498	1.6507	0.0009
0.2	0.8250	0.8259	0.0009
	0.8250	0.8259	0.0009
	0.8249	0.8258	0.0009

* = Diferencia (PSS, gr) con relación a MSiO₂ (peso, gr)

A través de la Tabla 4.11. se puede observar que efectuando el proceso de adhesión y secado una vez en los MSiO₂ de 0.6, 0.4 y 0.2 cm de espesor se obtiene el peso de la PPS de 0.0003 gr. Efectuando el proceso dos veces; se obtiene un peso de la PPS de 0.0006 gr. Y finalmente; llevando a cabo el proceso tres veces; se obtiene un peso de la PPS de 0.0009 gr.

Por lo tanto; se puede conocer el volumen de las PPS en relación con la densidad (correspondiente al PS) como lo indica la expresión 4.10.

$$V = \frac{m}{\rho} \quad 4.10.$$

donde m = Masa de la PPS, gr

ρ = Densidad del PS, gr/cm³

De esta manera; es posible determinar el espesor (L) (Figura 4.26.) de las PPS en cada MSiO₂ a través del área de sección transversal de PPS en relación con el volumen obtenido (4.10.), mediante la expresión 4.11.:

$$V = (A)(L) \quad 4.11.$$

donde A = Área de sección transversal de la PPS, cm²

L = Espesor de la PPS, cm

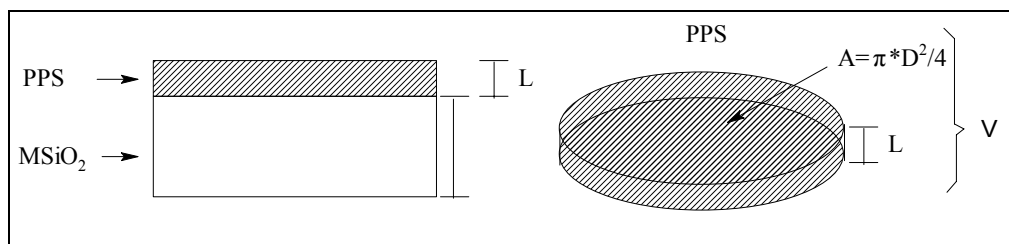


Figura 4.26. Diagrama representativo en la determinación del espesor de la PPS

El espesor y el porcentaje en peso (wt %) de las PPS correspondientes a los MSiO₂ de 0.6, 0.4 y 0.2 cm de espesor con el peso promedio de 2.4748, 1.6498 y 0.8250 gr respectivamente, será:

Tabla 4.12. Espesor y porcentaje en peso (wt %) de las PPS correspondientes a los MSiO₂ de 0.6, 0.4 y 0.2 cm de espesor

MSiO ₂ (espesor, cm)	MSiO ₂ (peso, gr)	Proceso de adhesión y secado			
		1 vez		2 veces	
		PPS (espesor, nm)	wt % PS	PPS (espesor, nm)	wt % PS
0.6	2.4748	1130	0.012	2260	0.024
0.4	1.6498	1130	0.018	2260	0.036
0.2	0.8250	1130	0.036	2260	0.073

Continuación...

MSiO ₂ (espesor, cm)	MSiO ₂ (peso, gr)	Proceso de adhesión y secado	
		3 veces	
		PPS (espesor, nm)	wt % PS
0.6	2.4748	3390	0.036
0.4	1.6498	3390	0.055
0.2	0.8250	3390	0.109

Por lo tanto; a través de la Tabla 4.12. se puede observar que efectuando el proceso de adhesión y secado una vez, dos veces y tres veces en el MSiO_2 de 0.6 cm de espesor, se obtiene el espesor de la PPS de 1130 nm (0.012 wt %), 2260 nm (0.024 wt %) y 3390 nm (wt %) respectivamente. Consecutivamente; para el caso del MSiO_2 de 0.4 y 0.2 cm de espesor se puede observar el wt % correspondiente a ambos.

4.3. Análisis por FT-IR

Mediante el equipo de análisis FT-IR, se obtuvieron los espectros indicados en la Figura 4.27. En esta figura se muestran los resultados de dos tipo de monolitos a base de SiO_2 ; 1). los monolitos de 0.2 cm de espesor que contiene 0.036, 0.109 wt% de PS y 2). los monolitos de 0.6 cm de espesor que contiene 0.012 y 0.036 wt% de PS.

La diferencia en la señal de los de espectros revela que: I). Con el incremento del espesor del monolito (MSiO_2) se crea una fase de interferencia mayor. II). A medida que se incrementa la cantidad de poliestireno (PS) se incrementa la absorbancia.

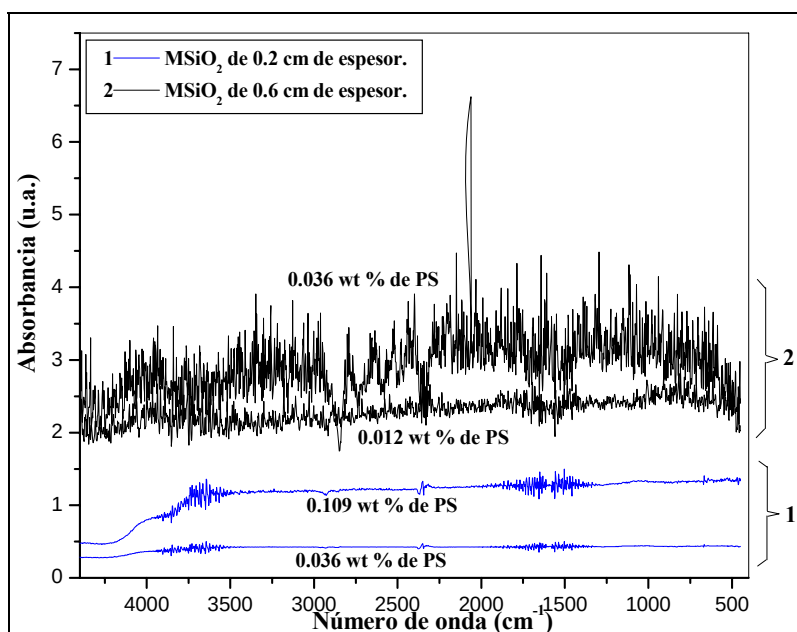


Figura 4.27. Variación de la absorbancia respecto al incremento del espesor del MSiO_2

La anterior valoración permite establecer que solo es posible emplear MSiO_2 , cuyos espesores sean mucho menores a 0.2 cm, con lo cual se asegure la falta de “ruido”, producto de la absorbancia de la matriz como consecuencia de la gran cantidad de interacciones que en

ella existen tanto con la humedad como aquellas promovidas por las interacciones intramoleculares que son típicas en una estructura tridimensional, como esta.

La Figura 4.28. muestra dos espectros por FT-IR de recubrimientos híbridos, donde se registra la variación en la relación SiO₂/PS. A pesar de que se resta la señal (mediante el background inicial) del sustrato (vidrio convencional) donde se encuentran depositados estos recubrimientos se logra advertir un alto nivel de interferencia (de 1800-500 cm⁻¹) dado por del espesor del vidrio (0.5 cm).

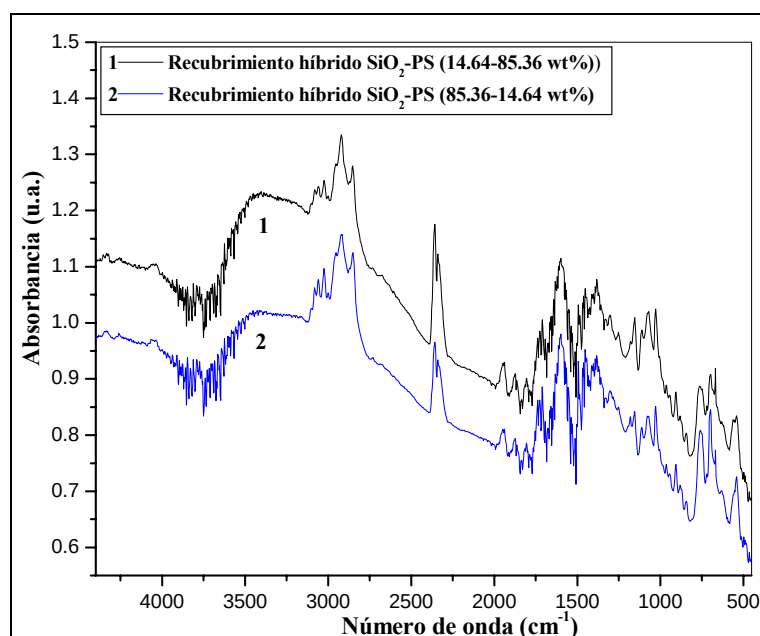


Figura 4.28. Recubrimientos híbridos SiO₂-PS sobre vidrio, variando la cantidad de PS

A pesar de la interferencia, en la Figura 4.28, se advierte la presencia tanto de la fase orgánica, como de la fase inorgánica. Aunque hay señales aunque son indicativas del Si-O (1350 cm⁻¹) así como de la señal del anillo aromático (730 cm⁻¹, aleteo simétrico fuera del plano). La fase orgánica (PS) se advierte principalmente por la presencia de las señales observadas entre 2800-300 cm⁻¹, que son promovidas por la vibración de tensión simétrica y asimétrica de la cadena hidrocarbonada alifática del PS (-CH₂-). Por otro lado la señal próxima a los 3500 cm⁻¹, se da como consecuencia de la asociación intra e intermolecular O-H, la cual se da como parte de la asociación del oxígeno del Si-O- con las humedad ambiental.

4.4. Microindentación por Microdureza Vickers

La microindentación por microdureza Vickers se realizó primeramente para el caso del MSiO_2 sin PS adsorbido superficialmente (sustrato). El MSiO_2 se colocó en la base del indentador Vickers (Durimet, Leitz, Wetzlar Germany; Figura 4.29.) de forma horizontal; y de esta manera se efectuó el proceso de indentación.



Figura 4.29. Típica imagen del Microindentador Vickers

En los MSiO_2 (0.2, 0.4 y 0.6 cm de espesor) sin PS adsorbido superficialmente; se llevó a cabo el proceso de indentación aplicando la carga en el indentador de diamante con base cuadrada (pirámide) en las superficies de los MSiO_2 a 10, 25 y 100 grf (P, dos veces para cada caso). La medición de las huellas registradas en la superficie del monolito por las diagonales del diamante, se obtuvieron mediante el microscopio integrado en el indentador Vickers con acercamiento de 10x, proporcionando visualmente la siguiente información:

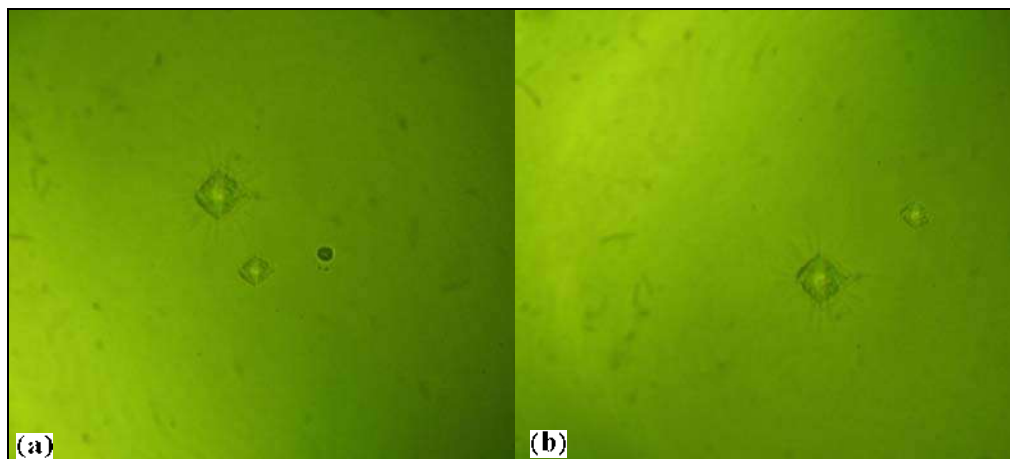


Figura 4.30. Comparación de la P en el indentador a 10 y 25 grf para: (a) MSiO₂ (0.2 cm de espesor) sin PS absorbido superficialmente y (b) MSiO₂ (0.6 cm de espesor) sin PS adsorbido superficialmente

A través de la Figura 4.30. se puede mostrar que con la P a 25 grf; la superficie del MSiO₂ de 0.2 cm de espesor presentó el tamaño de huella 2.49 veces mayor aproximadamente en comparación con la huella impregnada a 10 grf en la misma superficie (Figura 4.30.a.). Sin embargo; la huella registrada a 25 grf, exhibió pequeñas fisuras alrededor de su perímetro externo. De manera similar; el MSiO₂ de 0.6 cm de espesor presento las mismas dimensiones de huella y características superficiales (Figura 4.30.b.) que el MSiO₂ de 0.2 cm a 10 y 25 grf. La similitud en las propiedades mecánicas de ambos monolitos se debe en principio a su estructura reticulada; además de las condiciones del proceso y obtención en las que fueron fabricados.

Es importante mencionar; que la superficie del MSiO₂ a 100 grf muestra el siguiente comportamiento:

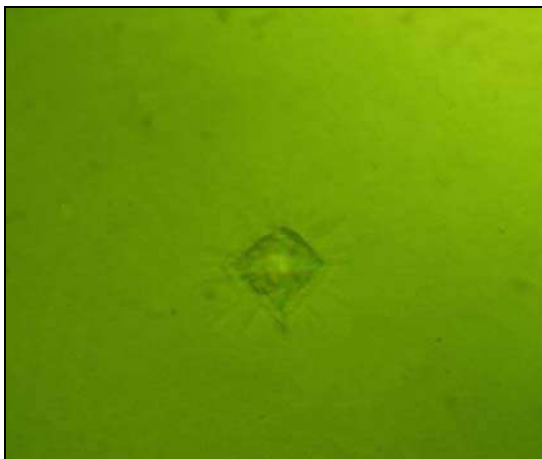


Figura 4.31. P en el indentador a 100 grf para el MSiO₂ (0.2 cm) de espesor sin PS absorbido superficialmente

Como se puede ver en la Figura 4.31., la huella trazada por el indentador a la P de 100 grf, es más apreciable en magnitud que la huella a 25 grf. Siendo la primera 4 veces mayor aproximadamente que la segunda. Además; las pequeñas fisuras existentes alrededor de su perímetro externo, son más considerables que las anteriores. En definición; al incrementar P, análogamente incrementan las dimensiones de las diagonales y por consecuencia la profundidad de la huella.

De la misma manera; en los MSiO₂ (0.2, 0.4 y 0.6 cm de espesor) con PS (1130, 2260 y 3390 nm de espesor) adsorbido superficialmente; se realizó el proceso de indentación aplicando la carga en la superficie de las PPS a 10, 25 y 100 grf (dos veces para cada caso). La medición de las huellas impregnadas en dicha superficie, proporcionaron a través del microscopio (acercamiento de 10x) la siguiente información visual:

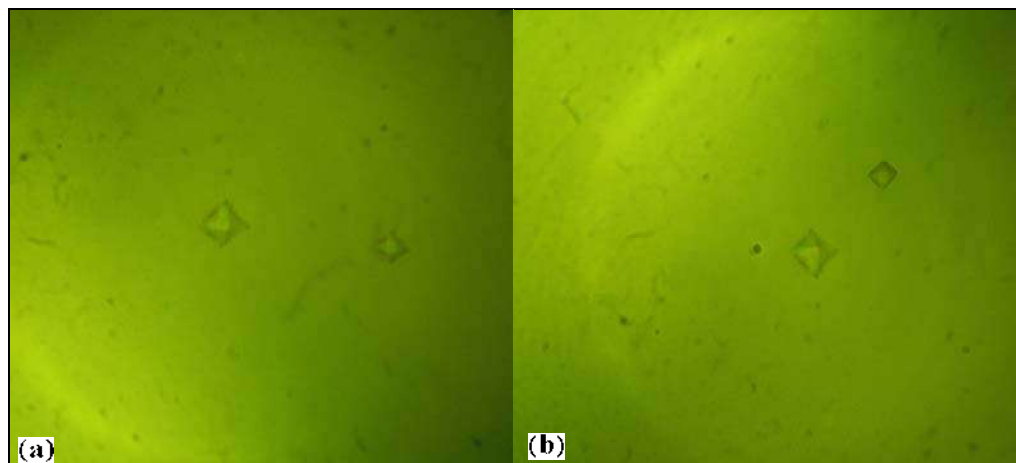


Figura 4.32. Comparación de la P en el indentador a 10 y 25 grf para: (a) MSiO_2 (0.2 cm de espesor) con PS (1130 nm de espesor) absorbido superficialmente y (b) MSiO_2 (0.6 cm de espesor) con PS (1130 nm de espesor) adsorbido superficialmente

En la Figura 4.32. se puede observar; que con la P a 25 grf en la superficie de la PPS de 1130 nm de espesor, esta mostró el tamaño de huella 5.5% menor aproximadamente en relación a la huella registrada en la superficie del MSiO_2 a la misma P . Por otro lado; la huella impregnada a 10 grf presentó el tamaño 5.5% menor aproximadamente con respecto al tamaño de la huella registrada en la superficie del MSiO_2 a la misma condición de P . Cabe mencionar en este caso; que el tamaño de la huella impregnada en la superficie de la PPS a 25 grf en comparación con la huella a 10 grf; es 2.5 veces mayor aproximadamente en relación a esta última. Por otra parte; la huella trazada a 25 grf, no exhibo fisuras en el exterior de su perímetro; por lo que esta presenta el contorno más definido en comparación con la huella registrada en el MSiO_2 a la misma condición de P . Este comportamiento es atribuido a la buena resistencia mecánica que presenta la PPS cuándo es soportada en el SiO_2 . Por consecuencia; la huella trazada por el indentador a la P a 100 grf, es 4 veces mayor que la huella a 25 grf, y presenta el contorno menos definido que esta última.

Con el espesor de la PPS a 3390 nm de espesor y la P a 25 grf, se obtiene el tamaño de huella 14.5% menor en relación a la huella registrada en la superficie del MSiO_2 a la misma P . Por otro lado; la huella impregnada a 10 grf presentó el tamaño 14.5% menor aproximadamente con respecto al tamaño de la huella registrada en la superficie del MSiO_2 a la misma condición de P (Figura 4.33.a.). Cabe mencionar nuevamente; que el tamaño de la huella impregnada en la superficie de la PPS a 25 grf en comparación con la huella a 10 grf; es 2.5 veces mayor aproximadamente en relación a esta última. Por consecuencia; la huella trazada por el indentador a la P a 100 grf, es 4 veces mayor que la huella a 25 grf, y presenta

el contorno menos definido que esta última (Figura 4.33.b.). Por otra parte; las huellas registradas en relación a las P a 10 y 25 grf en la superficie de la PPS a 1130 nm, poseen menor dimensión en las diagonales que en las huellas en la superficie de la PPS a 3390 nm; este comportamiento es atribuido a la óptima resistencia mecánica que presentan las PPS cuando se incrementa gradualmente el grosor de la PPS en el soporte de SiO_2 .

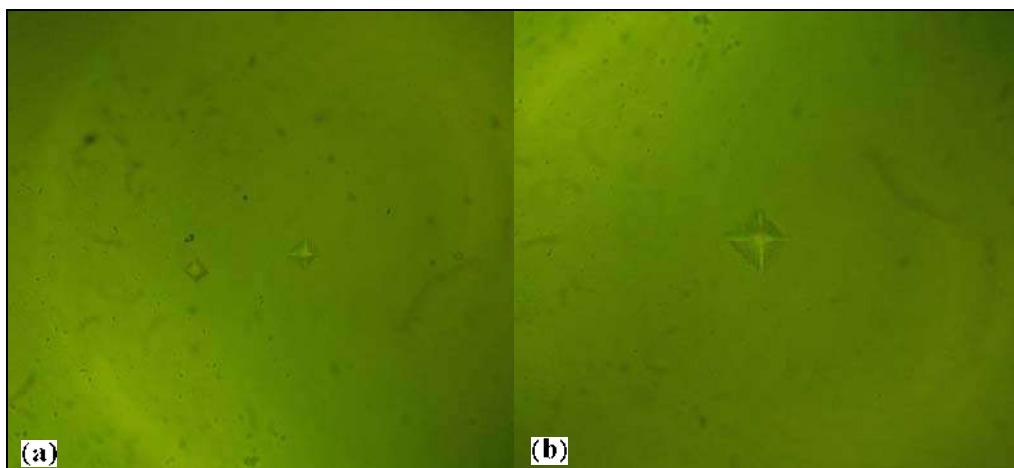


Figura 4.33. Comparación de las huellas trazadas por el indentador en el MSiO_2 (0.2 cm de espesor) con PS (3390 nm de espesor) absorbido superficialmente para la P a: (a) 10 y 25 grf y (b) 100 grf

Nuevamente por definición; al incrementar la P , semejantemente incrementan las dimensiones en las diagonales y por consecuencia la profundidad de la huella.

Mediante el microscopio integrado en el indentador Vickers, fue posible obtener las dimensiones (diámetro) de las diagonales para la P a 10, 25 y 100 grf (dos veces para cada caso). En la Tabla 4.13. se muestran los valores de las diagonales (d_1 y d_2) en relación de la P preferentemente para el MSiO_2 (0.2 cm de espesor) sin PS absorbido superficialmente, y para el MSiO_2 (0.2 cm de espesor) con PS (1130, 2260 y 3390 nm de espesor) absorbido superficialmente.

Tabla 4.13. Valores de las dimensiones de las diagonales (d_1 y d_2) para el MSiO_2 (0.2 cm) sin PS adsorbido superficialmente, y el MSiO_2 (0.2 cm) con PS (1130, 2260 y 3390 nm) adsorbido superficialmente

$*^1 P$ (grf)	MSiO_2 (0.2 cm de espesor) sin PS adsorbido superficialmente		MSiO_2 (0.2 cm de espesor) con PS (1130, 2260 y 3390 nm) adsorbido superficialmente					
	MSiO_2 (0.2 cm)		PPS (1130 nm)		PPS (2260 nm)		PPS (3390 nm)	
	$*^2 d_1$	d_2	d_1	d_2	d_1	d_2	d_1	d_2
100	8.8846	8.8855	8.3875	8.3866	7.9546	7.9555	7.5886	7.5875
	8.8856	8.8845	8.3875	8.3866	7.9556	7.9545	7.5876	7.5885
25	2.2185	2.2176	2.0986	2.0975	1.9866	1.9875	1.8945	1.8956
	2.2175	2.2186	2.0976	2.0985	1.9866	1.9875	1.8955	1.8946
10	0.8866	0.8875	0.8345	0.8356	0.7985	0.7976	0.7586	0.7575
	0.8866	0.8875	0.8355	0.8346	0.7975	0.7986	0.7576	0.7585

$*^1$ Carga aplicada = gramos-fuerza; $*^2$ Dimensión de la diagonal = μm

De esta manera; es posible obtener el diámetro promedio ($\bar{d}$) a partir de las dimensiones de las diagonales (d_1 y d_2), mediante los valores registrados en la Tabla 4.14. Por lo tanto; los valores promedio serán:

Tabla 4.14. Valores de las dimensiones de las diagonales ($\bar{d}$) para el MSiO_2 (0.2 cm) sin PS adsorbido superficialmente, y el MSiO_2 (0.2 cm) con PS (1130, 2260 y 3390 nm) adsorbido superficialmente

P (grf)	MSiO_2 (0.2 cm de espesor) sin PS adsorbido superficialmente	MSiO_2 (0.2 cm de espesor) con PS (1130, 2260 y 3390 nm) adsorbido superficialmente		
	MSiO_2 (0.2 cm)	PPS (1130 nm)	PPS (2260 nm)	PPS (3390 nm)
	$\bar{d}$ (μm)	$\bar{d}$ (μm)	$\bar{d}$ (μm)	$\bar{d}$ (μm)
100	8.8851	8.3872	7.9551	7.5882
25	2.2170	2.0980	1.9870	1.8950
10	0.8872	0.8351	0.7982	0.7581

Por lo tanto; a través de la expresión 3.27. se puede obtener el valor de la dureza (H_v) para el caso del MSiO_2 sin PS adsorbido superficialmente y para el MSiO_2 con PS adsorbido superficialmente. A través de la Tabla 4.15. se puede mostrar la H_v referente al MSiO_2 (0.2 cm de espesor) sin PS adsorbido superficialmente y MSiO_2 (0.2 cm de espesor) con PS (1130, 2260 y 3390 nm de espesor) adsorbido superficialmente.

Tabla 4.15. Valor de la dureza (H_v) registrada para el MSiO_2 (0.2 cm) sin PS adsorbido superficialmente, y el MSiO_2 (0.2 cm) con PS (1130, 2260 y 3390 nm) adsorbido superficialmente

P (grf)	MSiO_2 (0.2 cm de espesor) sin PS adsorbido superficialmente	MSiO_2 (0.2 cm de espesor) con PS (1130, 2260 y 3390 nm) adsorbido superficialmente		
	MSiO_2 (0.2 cm)	PPS (1130 nm)	PPS (2260 nm)	PPS (3390 nm)
	H_v (GPa)	H_v (GPa)	H_v (GPa)	H_v (GPa)
100	23.0220	25.8370	29.6870	31.5720
25	92.0408	103.3380	114.8042	126.2701
10	230.1021	258.3451	287.0106	315.6753

Como se mencionó anteriormente; las dimensiones de las huellas a la P a 10, 25 y 100 grf registradas en la superficie del MSiO_2 de 0.2, 0.4 y 0.6 cm de espesor (sin PS adsorbido superficialmente) son similares e igual en magnitud. Este comportamiento físico se atribuye a la estructura reticulada de manera ordenada (red inorgánica) la cual se obtuvo a las mismas condiciones de proceso en los MSiO_2 para cada espesor. Por otra parte; las dimensiones de la huellas en el MSiO_2 disminuyen en relación al incremento del espesor de la PPS. Esto se debe principalmente a las óptimas propiedades mecánicas que brinda el MSiO_2 a la PPS conforme esta incrementa su espesor gradualmente [7,14]. Por lo tanto; al incrementar el espesor de la PPS en el MSiO_2 , se incrementa la resistencia mecánica del sistema (MSiO_2 con PS adsorbido superficialmente); y por consiguiente la H_v de este.

4.5. Medición de la Conductividad térmica

La medición de la k por el método del Disco de Lee, se realizó para: (1) MSiO_2 (0.6, 0.4 y 0.2 cm de espesor) sin PS adsorbido superficialmente y (2) MSiO_2 (0.6, 0.4 y 0.2 cm de espesor) con PS adsorbido superficialmente (1130, 2260 y 3390 nm de espesor). En el caso (1); a los MSiO_2 se les realizó una pequeña cuña en ambas superficies con la finalidad de colocar el termopar tipo k y que ensamble correctamente en la cuña (Figura 4.34.a.). En el caso (2); primeramente se elaboraron las cuñas en ambas superficies del MSiO_2 y se colocaron los termopares tipo k . Posteriormente; se adhiere la PPS (como se comentó anteriormente en el apartado 4.2.5.) en una de las superficies, cubriendo el termopar completamente (Figura 4.34.b.).

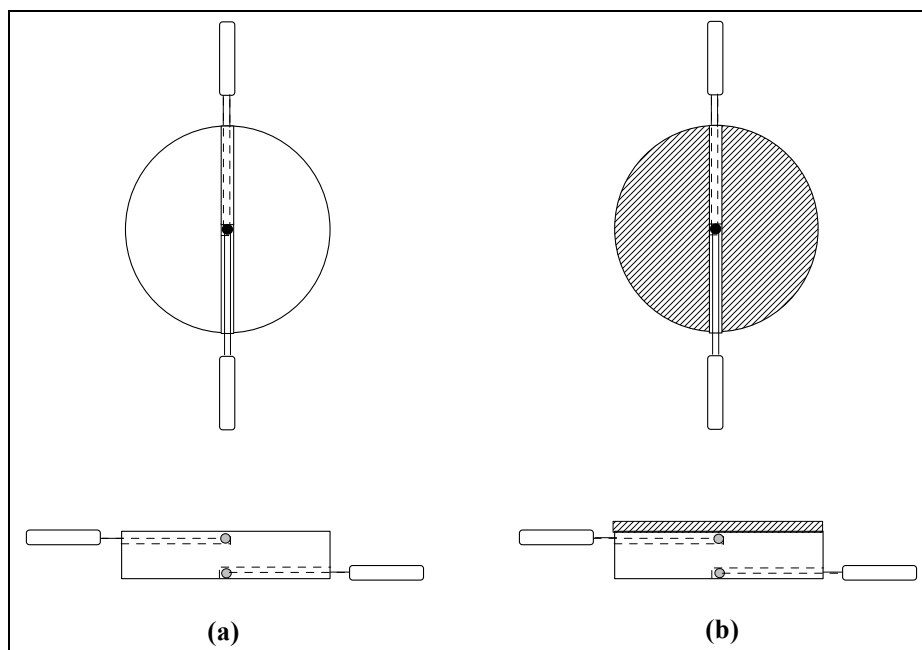


Figura 4.34. Colocación de los termopares en: (a) MSiO_2 sin PS adsorbido superficialmente y (b) MSiO_2 con PS adsorbido superficialmente

El espacio de la cuña y el termopar de las superficies restantes, se cubrieron totalmente con la pasta Omega Therm 58-D (Low thermal), la cual posee la misma k del SiO_2 ($1.46 \text{ W.m}^{-1}.\text{°C}^{-1}$). Además; se verifica que la superficie de la pasta se encuentre al mismo nivel de la superficie del monolito. Posteriormente; los MSiO_2 sin PS y con PS adsorbido superficialmente son colocados entre la PPb1 y PPb2. Estas piezas se perforaron (maquinaron) con la finalidad de introducir los termopares. En la Figura 4.35. se muestra el diagrama esquemático del sistema para el caso del MSiO_2 sin PS y con PS adsorbido superficialmente.

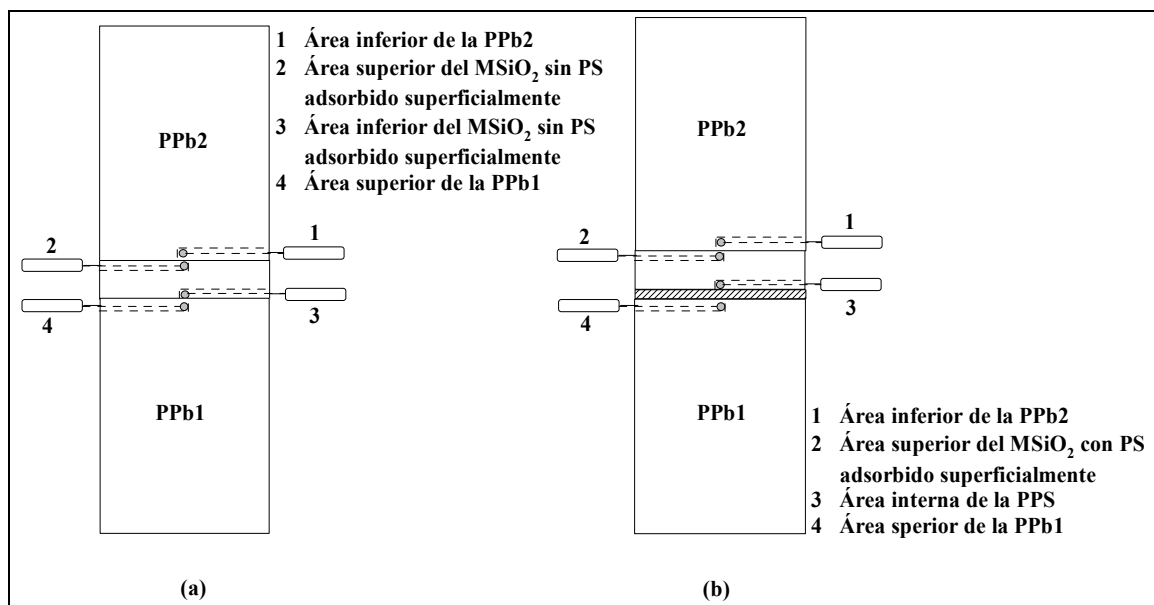


Figura 4.35. Diagrama esquemático para el sistema: (a) MSiO₂ sin PS adsorbido superficialmente y (b) MSiO₂ con PS adsorbido superficialmente

La perforación y los termopares introducidos en la PPb1 y PPb2, se cubrieron totalmente con la pasta Omega Therm 67-G (High thermal), la cual posee la misma k del plomo ($34.6 \text{ W.m}^{-1}.\text{°C}^{-1}$) (Figura 4.36.a.). Una vez ensamblado el sistema; se armó cuidadosamente la cámara a base de ladrillo refractario alrededor de este, sobre la parilla (AGITPLACA CERAM 18X18CM 540°C). La PPb1 debe de encontrarse en contacto directo con la parilla (fuente de calor). Posteriormente; se agregó la tierra diatomea a la cámara para aislar el sistema completamente (Figura 4.36.b.).



Figura 4.36. (a) Típica imagen del sistema: MSiO₂ sin PS adsorbido superficialmente y (b) Cámara de aislamiento del sistema en la medición de la temperatura en función del tiempo

5 termopares se conectaron a la tarjeta de adquisición de datos; 4 provenientes del sistema y 1 del interior de la tierra diatomea. De esta manera se transfirió la información al Software VIRTUALBENCH-LOGGER 2.5 REPORT NATIONAL INSTRUMENTS con la ayuda del procesador central. Además; se ajustó la temperatura en el termostato proveniente de la fuente de calor (parilla, AGITPLACA CERAM 18X18CM) a 105 °C, y de esta manera dar inicio al desarrollo experimental (Figura 4.37.). Es importante mencionar que la temperatura en el interior de la tierra diatomea no registro cambio alguno durante el proceso experimental; permaneciendo constante a 27 °C (temperatura ambiente); por consiguiente, no se registro transferencia de calor hacia el medio ambiente (perdida de calor nula). Finalmente; se obtuvieron las mediciones que presentan el comportamiento de la temperatura en función del tiempo para el caso del MSiO_2 sin PS y con PS adsorbido superficialmente.



Figura 4.37. Típica imagen del arreglo experimental del método del Disco de Lee

En la Figura 4.38. referente al sistema: MSiO_2 (0.2 cm de espesor) sin PS adsorbido superficialmente; (i) la temperatura registrada en el área superior (AS) de la PPb1 es similar a la temperatura registrada en el área inferior (AI) del MSiO_2 (0.4 °C de diferencia). (ii) La temperatura en el AS del MSiO_2 es similar a la temperatura en el AI de la PPb2 (0.35 °C de diferencia). Por lo tanto; para el sistema: MSiO_2 (0.4 y 0.6 cm de espesor) sin PS adsorbido superficialmente se presenta nuevamente el caso (i); mientras que el caso (ii) se manifiesta para el sistema restante: MSiO_2 (0.4 y 0.6 cm de espesor) sin PS adsorbido y MSiO_2 (0.6, 0.4 y 0.2 cm de espesor) con PS (1130, 2260 y 3390 nm de espesor) adsorbido superficialmente.

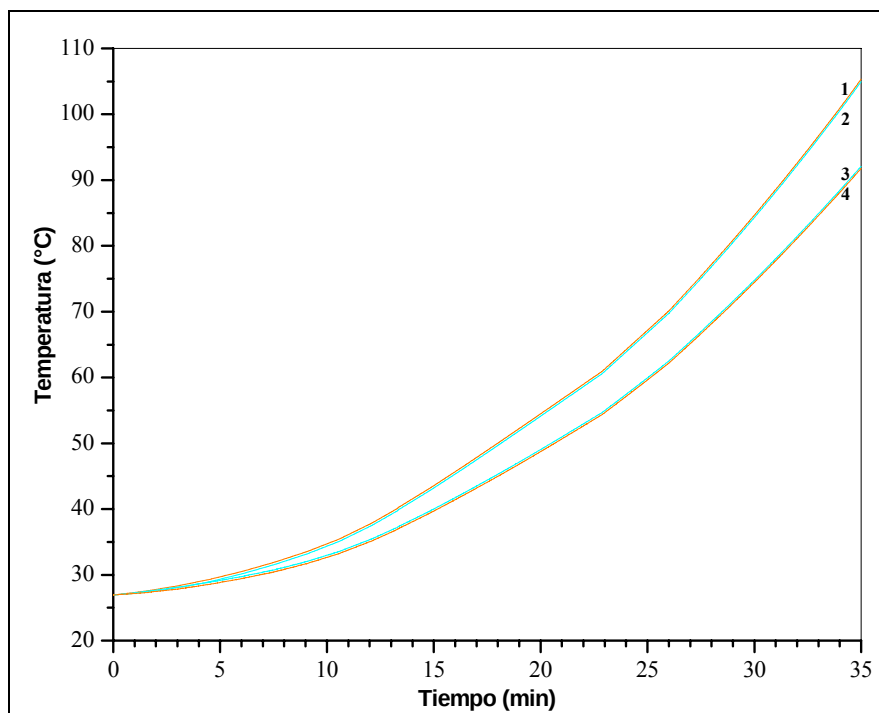


Figura 4.38. Comportamiento de la temperatura en función del tiempo para el sistema: MSiO_2 (0.2 cm de espesor) sin PS adsorbido superficialmente

Como se puede observar en la Figura 4.38.: **1** = AS de la PPb1; **2** = AI del MSiO_2 de 0.2 cm de espesor; **3** = AS del MSiO_2 de 0.2 cm de espesor; **4** = AI de la PPb2. Además; la Q' (potencia) puede ser calculada mediante la expresión 3.29. para el intervalo de temperatura de 30 a 90 °C (con referencia a la curva del comportamiento de la temperatura en función del tiempo que se manifiesta en el AS del MSiO_2) en régimen estacionario dT/dt (pendiente), todo esto a determinados t. En la Tabla 4.16. se indica la diferencia de temperatura (ΔT , resistencia a la transferencia de calor) en donde la Q se traslada desde el AI hacia el AS del MSiO_2 a determinado t.

Tabla 4.16. Diferencia de temperatura (resistencia) para calcular la Q que se traslada desde el AI hacia el AS del MSiO₂ (0.2 cm) a diferente t (Q') en el sistema: sin PS adsorbido superficialmente

t, min	Temperatura en el AI del MSiO ₂ , °C	Temperatura en el AS del MSiO ₂ , °C	ΔT (resistencia a la Q'), °C
6.39	30.497	30.004	0.493
11.73	36.923	35.005	1.918
14.99	43.189	40.009	3.180
17.84	49.319	45.014	4.305
20.51	55.259	50.025	5.234
23.01	60.974	55.009	5.965
25.02	66.880	60.001	6.879
26.85	72.734	65.021	7.713
28.50	78.661	70.026	8.635
30.08	84.581	75.007	9.574
31.58	90.517	80.018	10.499
33.03	96.474	85.021	11.453
34.44	102.493	90.028	12.465

Obtenida la Q' a determinado t y ΔT, se calcula la k a determinado t con ayuda de la expresión 3.28. La k puede representarse en función de la temperatura (con referencia a la temperatura registrada en el AS del MSiO₂) como lo ilustra la Figura 4.39.:

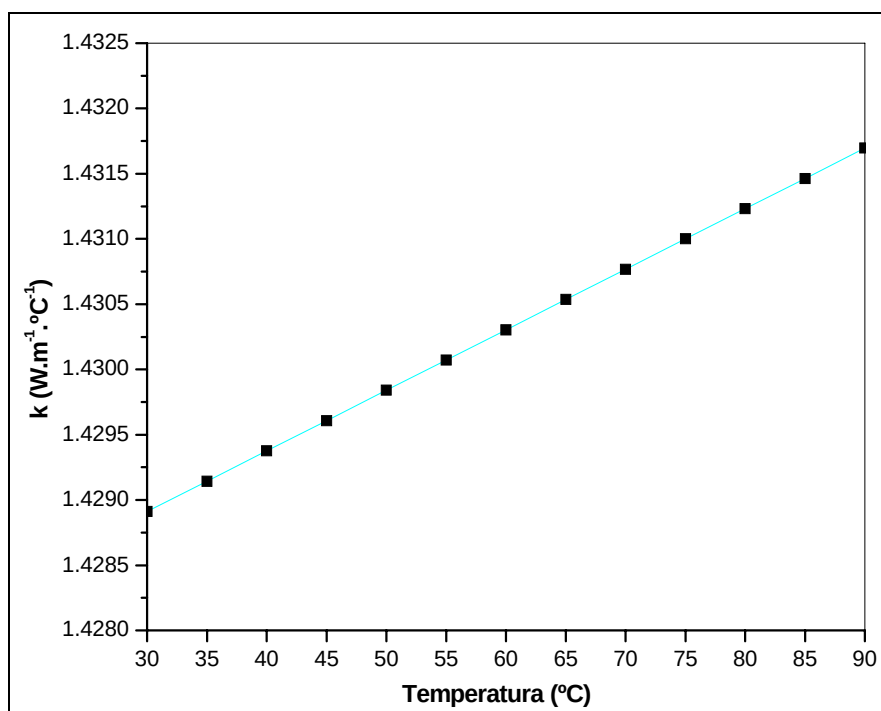


Figura 4.39. Comportamiento de la k como función de la temperatura para el MSiO₂ de 0.2 cm de espesor

En el sistema: MSiO_2 (0.4 cm de espesor) sin PS adsorbido superficialmente (Figura 4.40.), la Q' se calculó para el intervalo de temperatura comprendido de 30 a 75 °C (con referencia a la curva del comportamiento de la temperatura en función del tiempo que se manifiesta en el AS del MSiO_2). En donde: **1** = AS de la PPb1; **2** = AI del MSiO_2 de 0.4 cm de espesor; **3** = AS del MSiO_2 de 0.4 cm de espesor; **4** = AI de la PPb2.

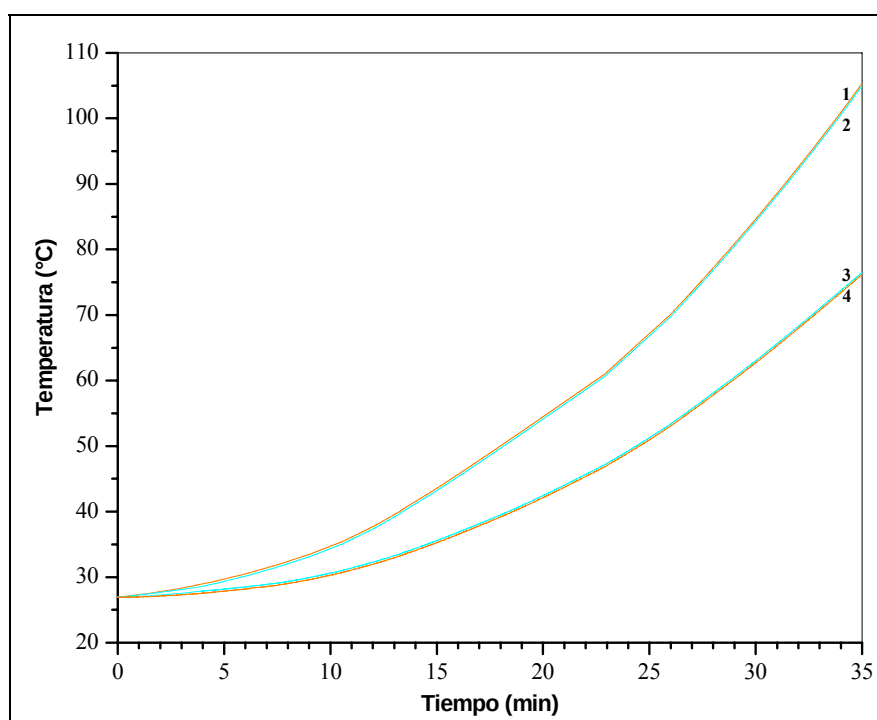


Figura 4.40. Comportamiento de la temperatura en función del tiempo para el sistema: MSiO_2 (0.4 cm de espesor) sin PS adsorbido superficialmente

La k puede representarse nuevamente en función de la temperatura (con referencia a la temperatura registrada en el AS del MSiO_2) como lo ilustra la Figura 4.41.:

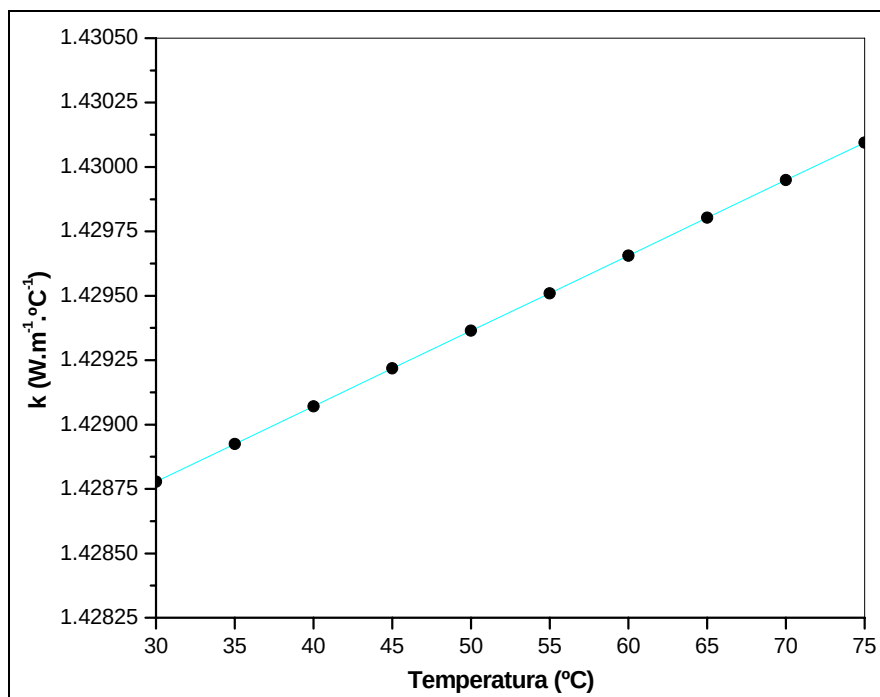


Figura 4.41. Comportamiento de la k como función de la temperatura para el MSiO_2 de 0.4 cm de espesor

Y finalmente; en el sistema: MSiO_2 (0.6 cm de espesor) sin PS adsorbido superficialmente (Figura 4.42.), la Q' se calculó para el intervalo de temperatura comprendido de 30 a 60 °C (con referencia a la curva del comportamiento de la temperatura en función del tiempo que se manifiesta en el AS del MSiO_2). En donde: **1** = AS de la PPb1; **2** = AI del MSiO_2 de 0.6 cm de espesor; **3** = AS del MSiO_2 de 0.6 cm de espesor; **4** = AI de la PPb2.

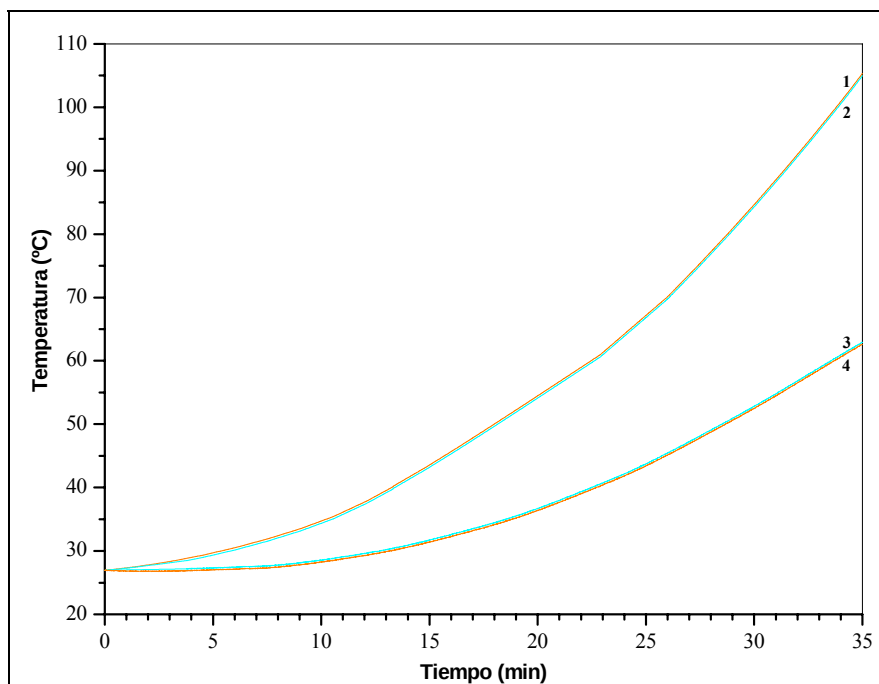


Figura 4.42. Comportamiento de la temperatura en función del tiempo para el sistema: MSiO₂ (0.6 cm de espesor) sin PS adsorbido superficialmente

La k se representa en función de la temperatura (con referencia a la temperatura registrada en el AS del MSiO₂) como lo ilustra la Figura 4.43.:

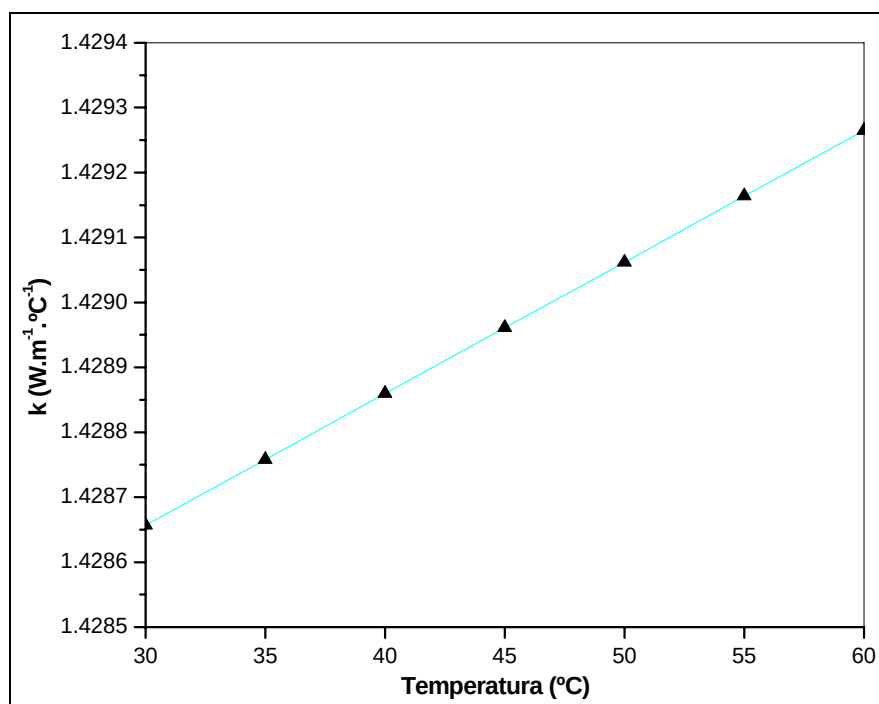


Figura 4.43. Comportamiento de la k como función de la temperatura para el MSiO₂ de 0.6 cm de espesor

Relacionando o diferenciando la k en función del tiempo para el MSiO_2 de 0.2 (1), 0.4 (2) y 0.6 cm de espesor (3); se obtiene la interpretación como se indica en la Figura 4.44.:

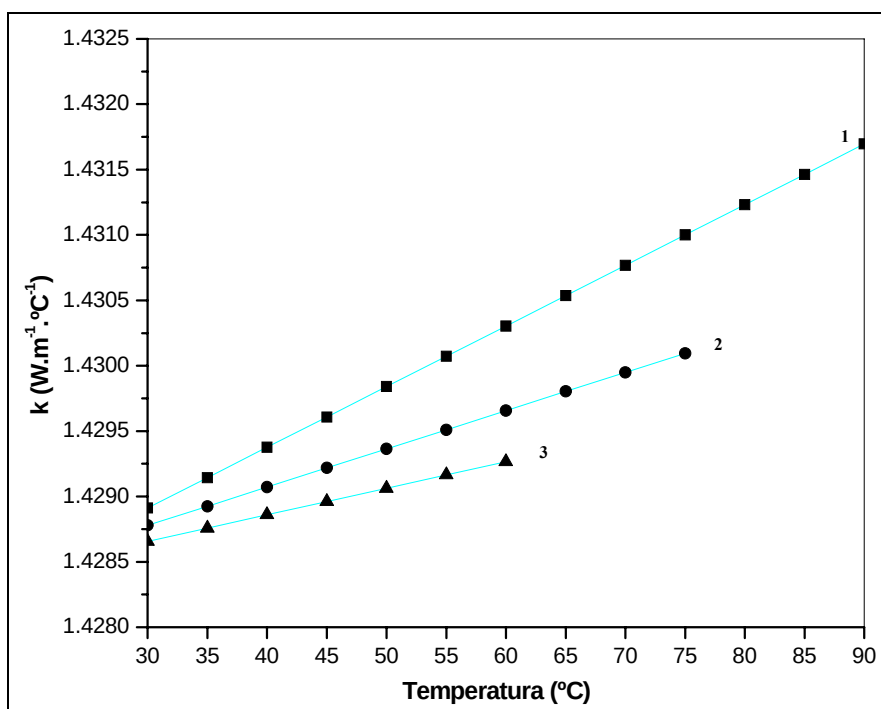


Figura 4.44. Comportamiento de la k en función de la temperatura para el MSiO_2 de 0.2, 0.4 y 0.6 cm de espesor

Mediante la Figura 4.44. se puede observar, que conforme se incrementa la temperatura, la k aumenta para cada espesor. Sin embargo; la k disminuye cuando el espesor se incrementa para cada intervalo de temperatura. Por otra parte; realizando el promedio de la k en cada intervalo de temperatura (k calculada), puede compararse con respecto a la k obtenida a través de referencias bibliográficas [83] En la Tabla 4.17. se muestra lo suscitado:

Tabla 4.17. Comparación de la k calculada (promedio) con respecto a la k de referencias bibliográficas para el SiO_2

$T, ^\circ\text{C}$	$k, \text{W.m}^{-1}.^\circ\text{C}^{-1}$ (calculada)	$k, \text{W.m}^{-1}.^\circ\text{C}^{-1}$ (referencias)
30	1.4288	1.4301
35	1.4289	1.4309
40	1.4291	1.4318
45	1.4293	1.4326
50	1.4294	1.4334
55	1.4296	1.4343
60	1.4297	1.4351
65	1.4302	1.4362
70	1.4304	1.4371
75	1.4306	1.4379
80	1.4312	1.4393
85	1.4315	1.4402
90	1.4317	1.4411

Por otra parte; si se relaciona conjuntamente el comportamiento de la temperatura en función del tiempo con referencia al sistema: MSiO_2 (0.6, 0.4 y 0.2 cm de espesor) sin PS adsorbido superficialmente, se obtiene la interpretación como lo indica la Figura 4.45. En donde **1** = AS de la PPb1; **2** = AI del MSiO_2 para 0.2, 0.4 y 0.6 cm de espesor; **3** = AS del MSiO_2 de 0.2 cm de espesor; **4** = AI de la PPb2; **5** = AS del MSiO_2 de 0.4 cm de espesor; **6** = AI de la PPb2; **7** = AS del MSiO_2 de 0.6 cm de espesor; **8** = AI de la PPb2.

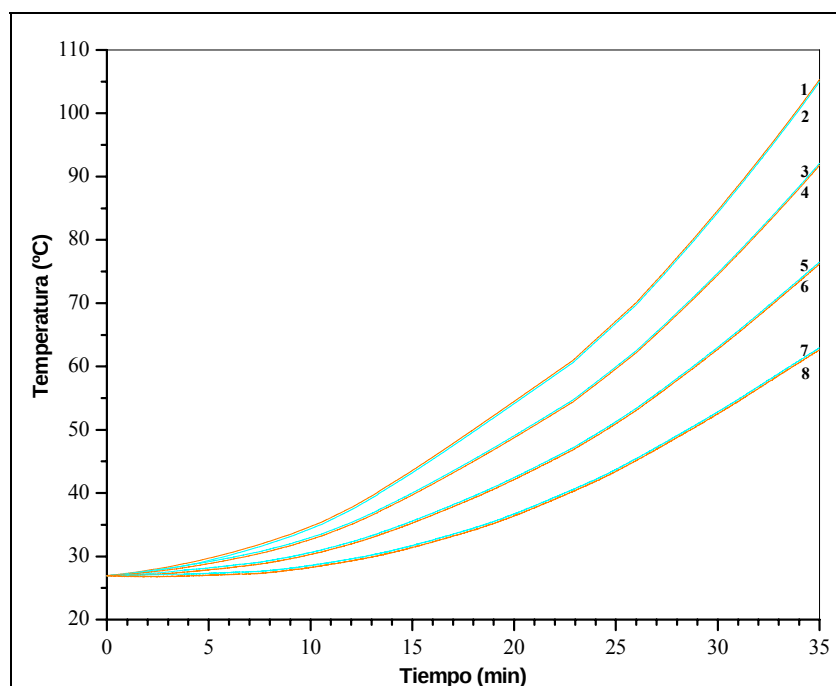


Figura 4.45. Comportamiento de la temperatura en función del tiempo para el sistema: MSiO_2 (0.6, 0.4 y 0.2 cm de espesor) sin PS adsorbido superficialmente

Como se mencionó anteriormente; la temperatura en el AS de la PPb1 es similar a la temperatura en el AI del MSiO_2 , y la temperatura en el AS del MSiO_2 es similar a la temperatura en el AI de la PPb2 (para el caso del sistema: MSiO_2 0.6 0.4 y 0.2 cm sin PS absorbido superficialmente). Si descartamos la temperatura registrada en el AS de la PPb1 y en el AI de la PPb2, se obtiene la interpretación por medio de la Figura 4.46. En donde: **1** = AI del MSiO_2 para 0.2, 0.4 y 0.6 cm de espesor; **2** = AS del MSiO_2 de 0.2 cm de espesor; **3** = AS del MSiO_2 de 0.4 cm de espesor; **4** = AS del MSiO_2 de 0.6 cm de espesor.

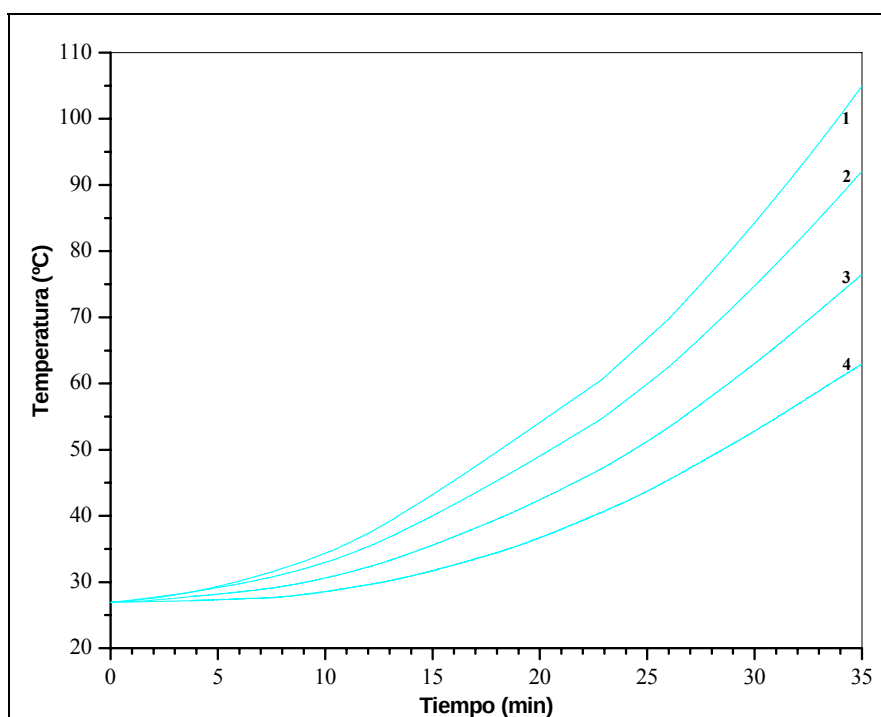


Figura 4.46. Comportamiento de la temperatura en función del tiempo para el sistema: MSiO_2 (0.6, 0.4 y 0.2 cm de espesor) sin PS adsorbido superficialmente, descartando la temperatura en el AS y AI de la PPb1 y PPb2 respectivamente

Por medio de la Figura 4.46. se pudo corroborar; que cuando la temperatura en el AI del MSiO_2 (0.2, 0.4 y 0.6 similarmente) se encuentra a 30 °C aproximadamente a $t = 5.823$ min; la temperatura registrada en el AS del MSiO_2 a 0.2, 0.4 y 0.6 (cm de espesor) es 29.643, 28.460 y 27.432 °C respectivamente; por lo tanto, la ΔT del AI al AS del MSiO_2 para cada espesor será: 0.358, 1.541 y 2.569 sucesivamente. En la Tabla 4.18. se muestran las ΔT restantes a las diferentes temperaturas con su respectivo t :

Tabla 4.18. Comparación de la diferencia de temperatura (ΔT) del AI al AS del MSiO₂ para el sistema: MSiO₂ (0.2, 0.4 y 0.6 cm) sin PS adsorbido superficialmente

t, min	T en la AI del MSiO ₂ (0.2, 0.4 y 0.6 cm), °C	T en la AS del MSiO ₂ (0.2 cm), °C	T en la AS del MSiO ₂ (0.4 cm), °C	T en la AS del MSiO ₂ (0.6 cm), °C
5.82	30.001	29.643	28.460	27.432
10.51	35.009	33.485	30.963	28.770
13.40	40.004	37.421	33.681	30.428
15.85	45.013	41.486	36.659	32.462
18.15	50.003	45.584	39.732	34.643
20.39	55.006	49.818	43.080	37.222
22.62	60.003	54.168	46.687	40.182
24.39	65.015	58.423	50.073	42.811
26.07	70.005	62.705	53.539	45.569
27.49	75.004	66.946	56.909	48.181
28.87	80.017	71.148	60.177	50.638
30.19	85.022	75.369	63.497	53.174
31.46	90.028	79.603	66.844	55.749
32.69	95.020	83.803	70.133	58.246
33.87	100.013	87.982	73.377	60.676
35.00	104.983	92.089	76.489	62.925

Continuación...

t, min	T en la AI del MSiO ₂ (0.2, 0.4 y 0.6 cm), °C	ΔT (AI-AS, 0.2 cm), °C	ΔT (AI-AS, 0.4 cm), °C	ΔT (AI-AS, 0.6 cm), °C
5.82	30.001	0.358	1.541	2.569
10.51	35.009	1.524	4.046	6.239
13.40	40.004	2.583	6.323	9.576
15.85	45.013	3.527	8.354	12.551
18.15	50.003	4.419	10.271	15.360
20.39	55.006	5.188	11.926	17.784
22.62	60.003	5.835	13.316	19.821
24.39	65.015	6.592	14.942	22.204
26.07	70.005	7.300	16.466	24.436
27.49	75.004	8.058	18.095	26.823
28.87	80.017	8.869	19.840	29.379
30.19	85.022	9.653	21.525	31.848
31.46	90.028	10.425	23.184	34.279
32.69	95.020	11.217	24.887	36.774
33.87	100.013	12.031	26.636	39.337
35.00	104.983	12.894	28.494	42.058

En el sistema: MSiO₂ (0.2 cm de espesor) con PS (1130 nm de espesor) adsorbido superficialmente; (I) existe la ΔT entre el AS de la PPb1 y el área interna (área opuesta al área cercana a la PPb1; AIN) de la PPS. Si añadimos simuladamente el comportamiento de la temperatura en función del tiempo registrado en el AI del MSiO₂ (0.2, 0.4 y 0.6 cm) (similarmente); apoyará teóricamente los resultados en las siguientes interpretaciones (Figura

4.47.). Cabe mencionar; que el mismo sistema presenta la ΔT entre el AIN de la PPS y el AS del MSiO₂ (Ia). Este comportamiento se debe a la ΔT (calculada anteriormente) contemplada en el sistema: MSiO₂ sin PS adsorbido superficialmente. Por lo tanto; la ΔT entre el AIN de la PPS y el AS del MSiO₂ en el sistema: MSiO₂ (0.2 cm) con PS (1130 nm) adsorbido superficialmente, es similar a la ΔT entre el AI y el AS del MSiO₂ en el sistema: MSiO₂ (0.2 cm) sin PS adsorbido superficialmente. El caso (Ia) se ajusta para los sistemas restantes: MSiO₂ (0.4 y 0.6 cm de espesor) con PS adsorbido superficialmente (2260 y 3390 nm de espesor). Sin embargo; cabe señalar que la temperatura del AS del MSiO₂ es similar a la temperatura en el AI de la PPb2 para los sistemas: MSiO₂ (0.2, 0.4 y 0.6 cm de espesor) con PS adsorbido (1130, 2260 y 3390 nm de espesor) superficialmente, en general (caso (ii), mencionado anteriormente).

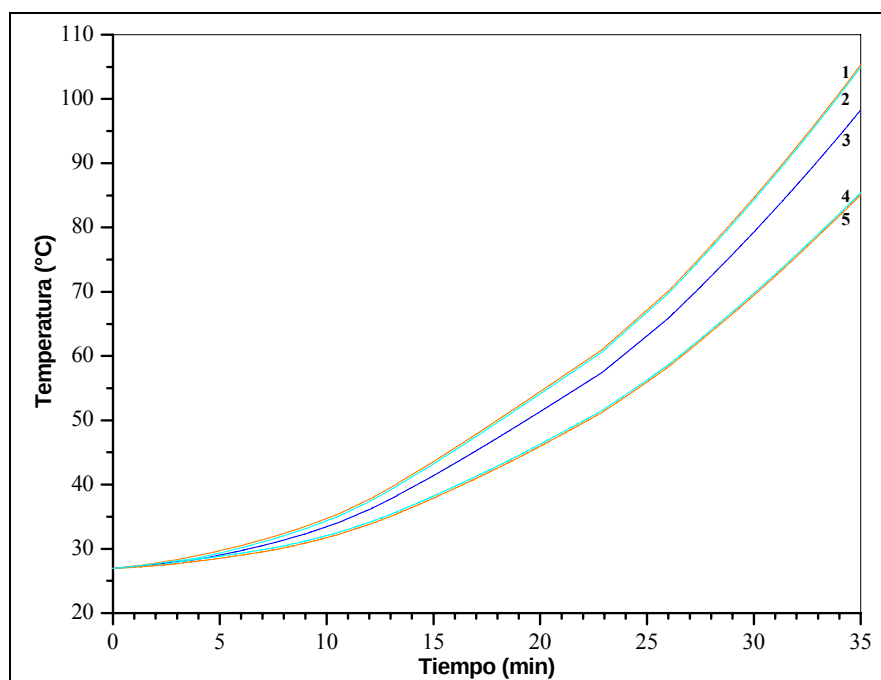


Figura 4.47. Comportamiento de la temperatura en función del tiempo para el sistema: MSiO₂ (0.2 cm de espesor) con PS (1130 nm) adsorbido superficialmente

Como se puede observar en la Figura 4.47.: **1** = AS de la PPb1; **2** = Referencia del AI del MSiO₂ para 0.2 cm de espesor; **3** = AIN de la PPS a 1130 nm de espesor; **4** = AS del MSiO₂ de 0.2 cm de espesor con 1130 nm de PS; **5** = AI de la PPb2 a 1130 nm de PS. Además; la Q' (potencia) puede ser calculada para el intervalo de temperatura de 30 a 95 °C (con referencia a la curva del comportamiento de la temperatura en función del tiempo que se

manifiesta en el AIN de la PPS) en régimen estacionario dT/dt (pendiente), todo esto a determinados t . En la Tabla 4.19. se indica la ΔT (resistencia a la transferencia de calor) en donde la Q se traslada desde el AI del $MSiO_2$ (teóricamente) hacia el AIN de la PPS a determinado t .

Tabla 4.19. Diferencia de temperatura (resistencia) para calcular la Q que se traslada desde el AI del $MSiO_2$ (teóricamente) hacia el AIN de la PPS a diferente t (Q') en el sistema: $MSiO_2$ (0.2 cm) con PS (1130 nm) adsorbido superficialmente

t , min	Temperatura en el AI del $MSiO_2$ (teórica), °C	Temperatura en el AIN de la PPS, °C	ΔT (resistencia a la Q'), °C
6.37	30.476	30.005	0.471
11.22	36.107	35.000	1.107
14.25	41.684	40.003	1.681
16.87	47.207	45.004	2.203
19.35	52.675	50.003	2.672
21.74	58.020	55.007	3.013
23.84	63.416	60.009	3.407
25.67	68.789	65.000	3.789
27.27	74.218	70.013	4.205
28.77	79.651	75.026	4.625
30.20	85.081	80.023	5.058
31.57	90.487	85.010	5.477
32.91	95.937	90.018	5.919
34.19	101.383	95.017	6.366

Obtenida la Q' a determinado t y ΔT , se calcula la k a determinado t (expresión 3.27). La k puede representarse en función de la temperatura (con referencia a la temperatura registrada en el AIN de la PPS) como lo ilustra la Figura 4.48.:

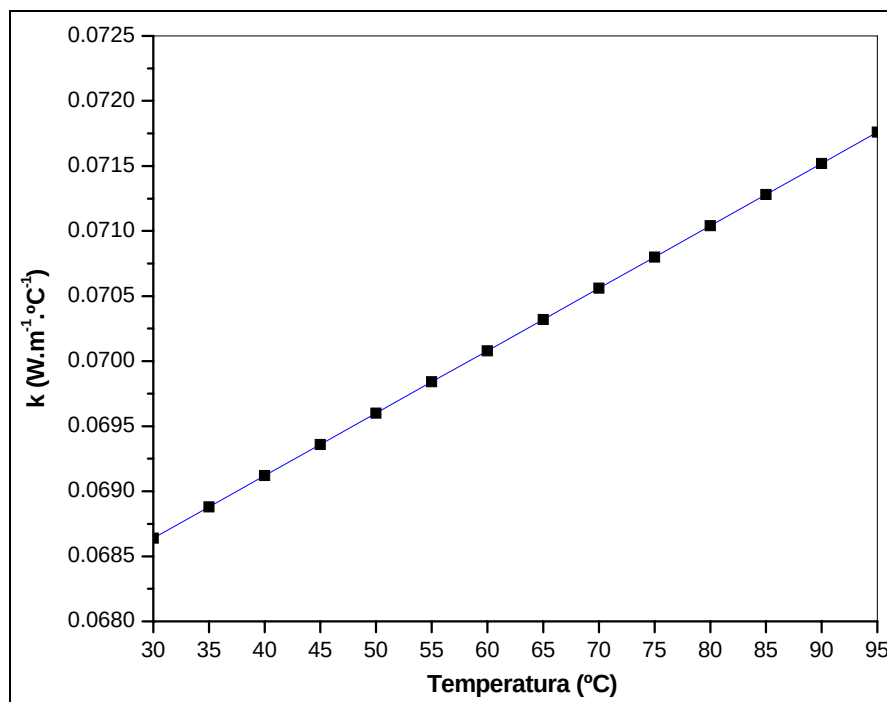


Figura 4.48. Comportamiento de la k como función de la temperatura para la PPS de 1130 nm de espesor

En el sistema: MSiO_2 (0.2 cm) con PS (2260 nm) adsorbido superficialmente (Figura 4.49.), la Q' se calculó para el intervalo de temperatura comprendido de 30 a 90 °C (con referencia a la curva del comportamiento de la temperatura en función del tiempo que se manifiesta en el AIN de la PPS). En donde: **1** = AS de la PPb1; **2** = Referencia del AI del MSiO_2 para 0.2 cm de espesor; **3** = AIN de la PPS a 2260 nm de espesor; **4** = AS del MSiO_2 de 0.2 cm de espesor con 2260 nm de PS; **5** = AI de la PPb2 a 2260 nm de PS.

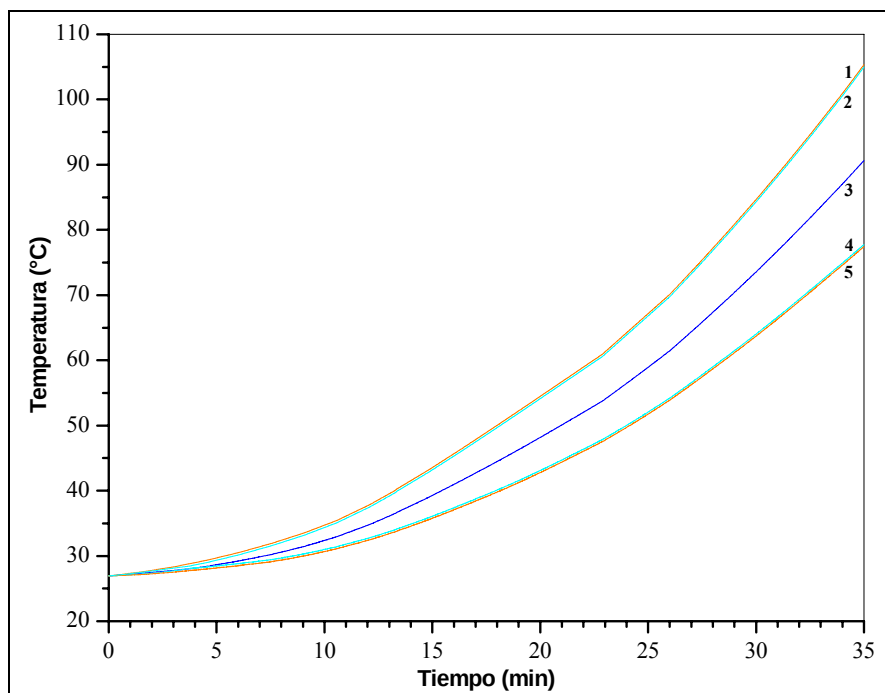


Figura 4.49. Comportamiento de la temperatura en función del tiempo para el sistema: MSiO₂ (0.2 cm de espesor) con PS (2260 nm) adsorbido superficialmente

La k puede representarse nuevamente en función de la temperatura (con referencia a la temperatura registrada en el AIN de la PPS) como lo ilustra la Figura 4.50.:

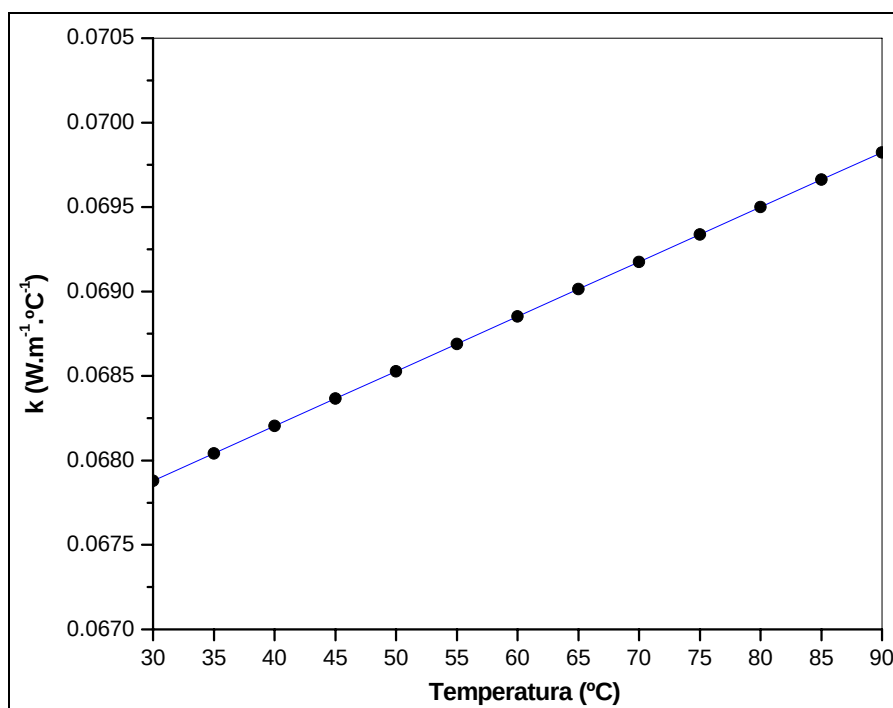


Figura 4.50. Comportamiento de la k como función de la temperatura para la PPS de 2260 nm de espesor

Y finalmente; en el sistema: MSiO_2 (0.2 cm) con PS (3390 nm) adsorbido superficialmente (Figura 4.51.), la Q' se calculó para el intervalo de temperatura comprendido de 30 a 80 °C (con referencia a la curva del comportamiento de la temperatura en función del tiempo que se manifiesta en el AIN de la PPS). En donde: **1** = AS de la PPb1; **2** = Referencia del AI del MSiO_2 para 0.2 cm de espesor; **3** = AIN de la PPS a 3390 nm de espesor, **4** = AS del MSiO_2 de 0.2 cm de espesor con 3390 nm de PS; **5** = AI de la PPb2 a 3390 nm de PS.

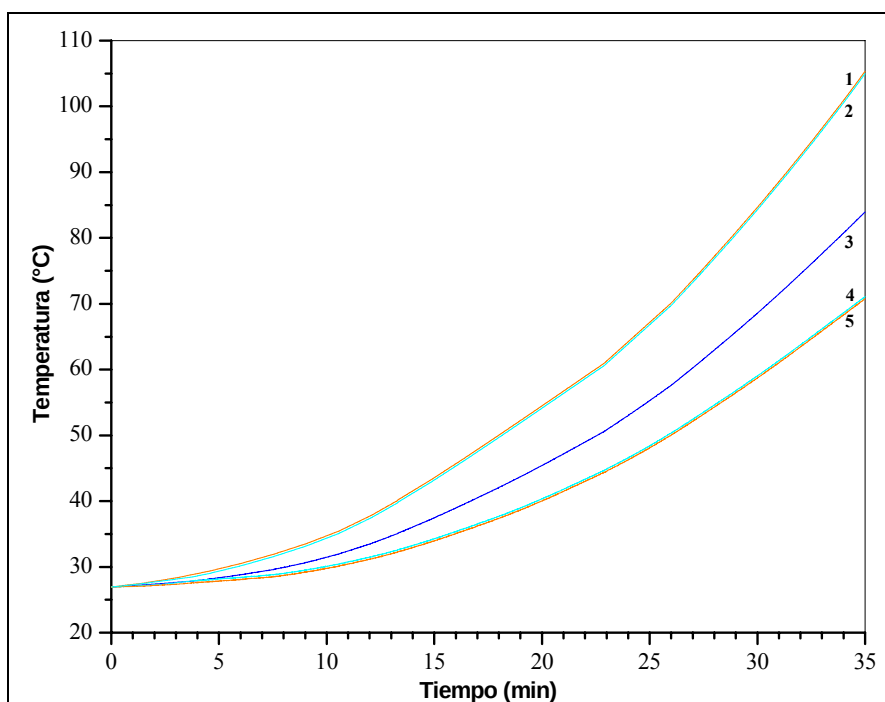


Figura 4.51. Comportamiento de la temperatura en función del tiempo para el sistema: MSiO_2 (0.2 cm de espesor) con PS (3390 nm) adsorbido superficialmente

La k se representa en función de la temperatura (con referencia a la temperatura registrada en el AIN de la PPS) como lo ilustra la Figura 4.52.:

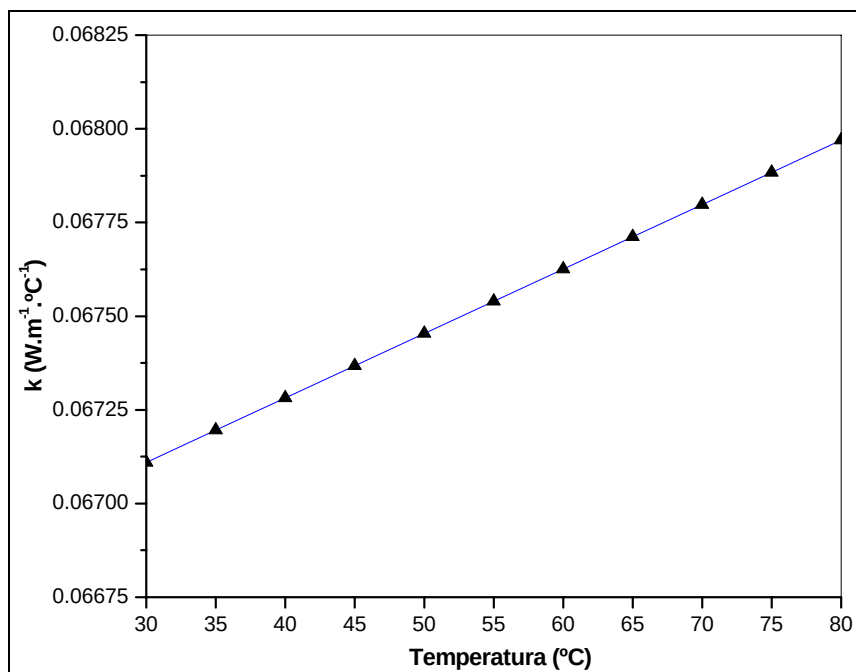


Figura 4.52. Comportamiento de la k como función de la temperatura para la PPS de 3390 nm de espesor

Relacionando o diferenciando la k en función del tiempo para la PPS de 1130 (1), 2260 (2) y 3390 (3) nm de espesor; se obtiene la interpretación como se indica en la Figura 4.53.:

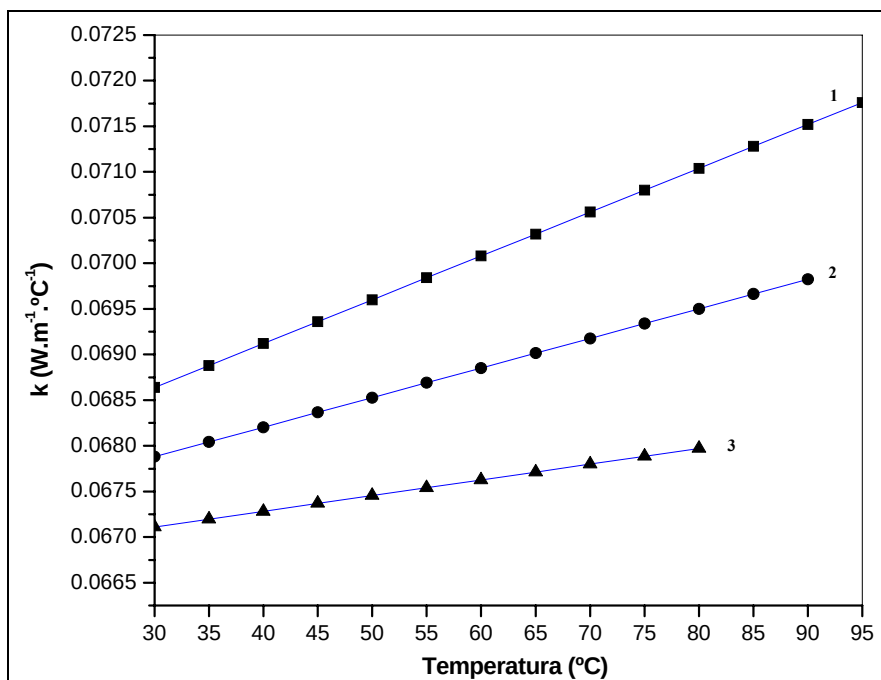


Figura 4.53. Comportamiento de la k en función de la temperatura para la PPS de 1130, 2260 y 3390 nm de espesor

Mediante la Figura 4.53. se puede observar nuevamente; que conforme se incrementa la temperatura, la k aumenta para cada espesor. La k disminuye cuando el espesor se incrementa para cada intervalo de temperatura. Realizando el promedio de la k en cada intervalo de temperatura (k calculada), puede compararse con respecto a la k obtenida a través de referencias bibliográficas [83] En la Tabla 4.20. se muestra lo suscitado:

Tabla 4.20. Comparación de la k calculada (promedio) con respecto a la k de referencias bibliográficas para el PS

T, °C	k, W.m⁻¹.°C⁻¹ (calculada)	k, W.m⁻¹.°C⁻¹ (referencias)
30	0.0679	0.0683
35	0.0680	0.0687
40	0.0682	0.0690
45	0.0684	0.0694
50	0.0685	0.0698
55	0.0687	0.0701
60	0.0689	0.0705
65	0.0690	0.0709
70	0.0692	0.0713
75	0.0693	0.0716
80	0.0695	0.0720
85	0.0705	0.0732
90	0.0707	0.0736
95	0.0718	0.0749

Por otra parte; si se relaciona conjuntamente el comportamiento de la temperatura en función del tiempo con referencia al sistema: MSiO₂ (0.2 cm de espesor) con PS (1130, 2260 y 3390 nm de espesor) adsorbido superficialmente, se obtiene la interpretación como lo indica la Figura 4.54. En donde: **1** = AS de la PPb1; **2** = Referencia del AI del MSiO₂ para 0.2 cm de espesor; **3** = AIN de la PPS a 1130 nm de espesor; **4** = AIN de la PPS a 2260 nm de espesor; **5** = AS del MSiO₂ de 0.2 cm de espesor con 1130 nm de PS; **6** = AI de la PPb2 a 1130 nm de PS; **7** = AIN de la PPS a 3390 nm de espesor; **8** = AS del MSiO₂ de 0.2 cm de espesor con 2260 nm de PS; **9** = AI de la PPb2 a 2260 nm de PS; **10** = AS del MSiO₂ de 0.2 cm de espesor con 3390 nm de PS; **11** = AI de la PPb2 a 3390 nm de PS.

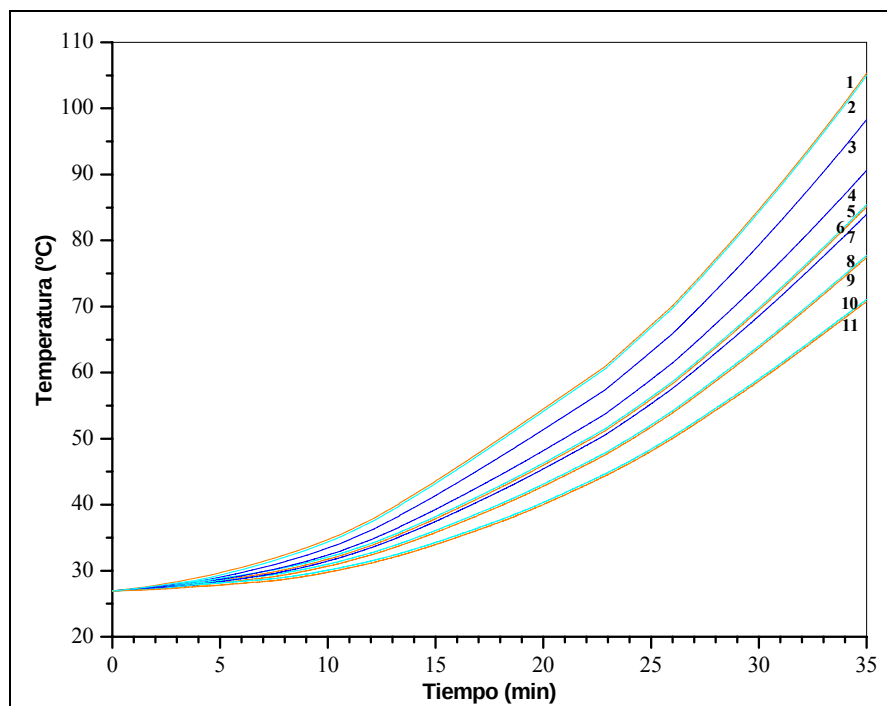


Figura 4.54. Comportamiento de la temperatura en función del tiempo para el sistema: MSiO₂ (0.2 cm de espesor) con PS (1130, 2260 y 3390 nm de espesor) adsorbido superficialmente

Como se mencionó anteriormente; la temperatura en el AS de la PPb1 es similar a la temperatura en el AI del MSiO₂ (teóricamente), y la temperatura en el AS del MSiO₂ es similar a la temperatura en el AI de la PPb2 (para el caso del sistema: MSiO₂ 0.2 cm con PS 1130 nm absorbido superficialmente). Si descartamos la temperatura registrada en el AS de la PPb1 y en el AI de la PPb2, se obtiene la interpretación por medio de la Figura 4.55. En donde: **1** = Referencia del AI del MSiO₂ para 0.2 cm de espesor; **2** = AIN de la PPS a 1130 nm de espesor; **3** = AIN de la PPS a 2260 nm de espesor; **4** = AS del MSiO₂ de 0.2 cm de espesor con 1130 nm de PS; **5** = AIN de la PPS a 3390 nm de espesor; **6** = AS del MSiO₂ de 0.2 cm de espesor con 2260 nm de PS; **7** = AS del MSiO₂ de 0.2 cm de espesor con 3390 nm de PS.

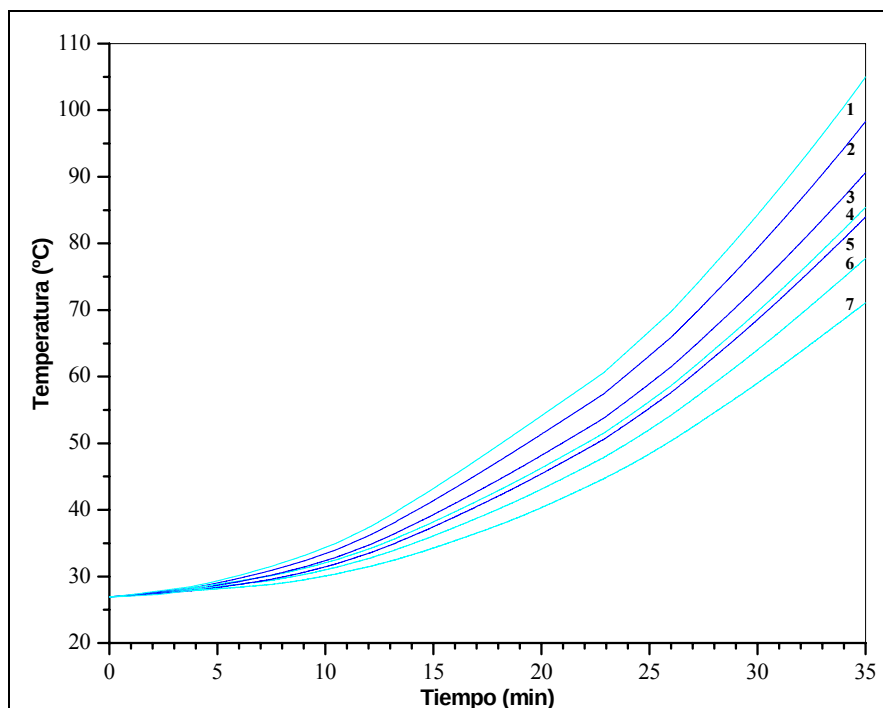


Figura 4.55. Comportamiento de la temperatura en función del tiempo para el sistema: MSiO_2 (0.2 cm de espesor) con PS (1130, 2260 y 3390 nm de espesor) adsorbido superficialmente, descartando la temperatura en el AS y AI de la PPb1 y PPb2 respectivamente

Por medio de la Figura 4.55. se pudo corroborar; que cuando la temperatura en el AI del MSiO_2 (0.2, teóricamente) se encuentra a 30 °C aproximadamente ($t = 5.823$ min); la temperatura registrada en el AIN de la PPS a 1130, 2260 y 3390 (nm de espesor) es 29.593, 29.124 y 28.717 °C respectivamente; por lo tanto, la ΔT del AI del MSiO_2 (teóricamente) al AIN de la PPS para cada espesor será: 0.408, 0.877 y 1.284 sucesivamente. En la Tabla 4.21. se muestran las ΔT restantes a las diferentes temperaturas con su respectivo t:

Tabla 4.21. Comparación de la diferencia de temperatura (ΔT) del AI del MSiO₂ (teóricamente) al AIN de la PPS para el sistema: MSiO₂ (0.2 cm) con PS (1130, 2260 y 3390 nm) adsorbido superficialmente

t, min	T en la AI del MSiO ₂ (0.2 cm, teórico), °C	T en la AIN de la PPS (1130 nm), °C	T en la AIN de la PPS (2260 nm), °C	T en la AIN de la PPS (3390 nm), °C
5.82	30.001	29.593	29.124	28.717
10.51	35.009	34.018	32.879	31.889
13.40	40.004	38.484	36.736	35.216
15.85	45.013	43.021	40.730	38.737
18.15	50.003	47.565	44.761	42.323
20.39	55.006	52.183	48.937	46.114
22.62	60.003	56.857	53.239	50.093
24.39	65.015	61.490	57.437	53.913
26.07	70.005	66.126	61.665	57.787
27.49	75.004	70.746	65.850	61.592
28.87	80.017	75.354	69.991	65.328
30.19	85.022	79.966	74.153	69.098
31.46	90.028	84.587	78.330	72.888
32.69	95.020	89.183	82.470	76.633
33.87	100.013	93.769	86.588	80.345
35.00	104.983	98.307	90.630	83.954

Continuación...

t, min	T en la AI del MSiO ₂ (0.2 cm, teórico), °C	ΔT (AI-AIN, 1130 nm), °C	ΔT (AI-AIN, 2260 nm), °C	ΔT (AI-AIN, 3390 nm), °C
5.82	30.001	0.408	0.877	1.284
10.51	35.009	0.991	2.130	3.120
13.40	40.004	1.520	3.268	4.788
15.85	45.013	1.992	4.283	6.276
18.15	50.003	2.438	5.242	7.680
20.39	55.006	2.823	6.069	8.892
22.62	60.003	3.146	6.764	9.910
24.39	65.015	3.525	7.578	11.102
26.07	70.005	3.879	8.340	12.218
27.49	75.004	4.258	9.154	13.412
28.87	80.017	4.663	10.026	14.689
30.19	85.022	5.056	10.869	15.924
31.46	90.028	5.441	11.698	17.140
32.69	95.020	5.837	12.550	18.387
33.87	100.013	6.244	13.425	19.668
35.00	104.983	6.676	14.353	21.029

Sin embargo; se puede calcular la diferencia de temperatura global (ΔT_{PS+SiO_2}) para el sistema: MSiO₂ (0.2 cm de espesor) con PS (1130, 2260 y 3390 nm de espesor) adsorbido superficialmente en cada intervalo de temperatura (referente al AI del MSiO₂ de 0.2 cm; teóricamente) con su respectivo t. El desarrollo matemático se realiza a través de la suma de la ΔT (AI-AIN; 1130, 2260 y 3390 nm) de la PPS a 1130, 2260 y 3390 nm de espesor (Tabla

4.21.), y ΔT (AI-AS, 0.2 cm) del MSiO₂ a 0.2 cm de espesor (Tabla 4.18.). Es importante aclarar; que la temperatura del AI del MSiO₂ de 0.2 cm (teórico) en este sistema, es similar a la temperatura del AI del MSiO₂ de 0.4 y 0.5 cm (teórico) en los sistemas restantes: MSiO₂ (0.4 y 0.6 cm de espesor) con PS (1130, 2260 y 3390 nm de espesor) adsorbido superficialmente. En la Tabla 4.22. se muestra la ΔT_{PS+SiO_2} para el sistema: MSiO₂ (0.2 cm de espesor) con PS (1130, 2260 y 3390 nm de espesor):

Tabla 4.22. Comparación de la diferencia de temperatura global (ΔT_{PS+SiO_2}) para el sistema:

MSiO₂ (0.2 cm) con PS (1130, 2260 y 3390 nm) adsorbido superficialmente

t, min	T en la AI del MSiO ₂ (0.2 cm, teórico), °C	ΔT_{PS+SiO_2} (AI-AIN, 1130 nm) + (AI-AS, 0.2 cm), °C	ΔT_{PS+SiO_2} (AI-AIN, 2260 nm) + (AI-AS, 0.2 cm), °C	ΔT_{PS+SiO_2} (AI-AIN, 3390 nm) + (AI-AS, 0.2 cm), °C
5.82	30.001	0.766	1.235	1.642
10.51	35.009	2.515	3.654	4.644
13.40	40.004	4.103	5.851	7.371
15.86	45.029	5.525	7.823	9.822
18.15	50.003	6.857	9.661	12.099
20.39	55.006	8.011	11.257	14.080
22.62	60.003	8.981	12.599	15.745
24.39	65.015	10.117	14.170	17.694
26.07	70.005	11.179	15.640	19.518
27.49	75.004	12.316	17.212	21.470
28.87	80.017	13.532	18.895	23.558
30.19	85.022	14.709	20.522	25.577
31.46	90.028	15.866	22.123	27.565
32.69	95.020	17.054	23.767	29.604
33.87	100.013	18.275	25.456	31.699
35.00	104.983	19.570	27.247	33.923

Relacionando conjuntamente el comportamiento de la temperatura en función del tiempo con referencia al sistema: MSiO₂ (0.4 cm de espesor) con PS (1130, 2260 y 3390 nm de espesor) adsorbido superficialmente, y descartando la temperatura registrada en el AS de la PPb1 y en el AI de la PPb2; se obtiene la interpretación por medio de la Figura 4.56. En donde: **1** = Referencia del AI del MSiO₂ para 0.4 cm de espesor; **2** = AIN de la PPS a 1130 nm de espesor; **3** = AIN de la PPS a 2260 nm de espesor; **4** = AIN de la PPS a 3390 nm de espesor; **5** = AS del MSiO₂ de 0.4 cm de espesor con 1130 nm de PS; **6** = AS del MSiO₂ de 0.4 cm de espesor con 2260 nm PS; **7** = AS del MSiO₂ de 0.4 cm de espesor con 3390 nm PS.

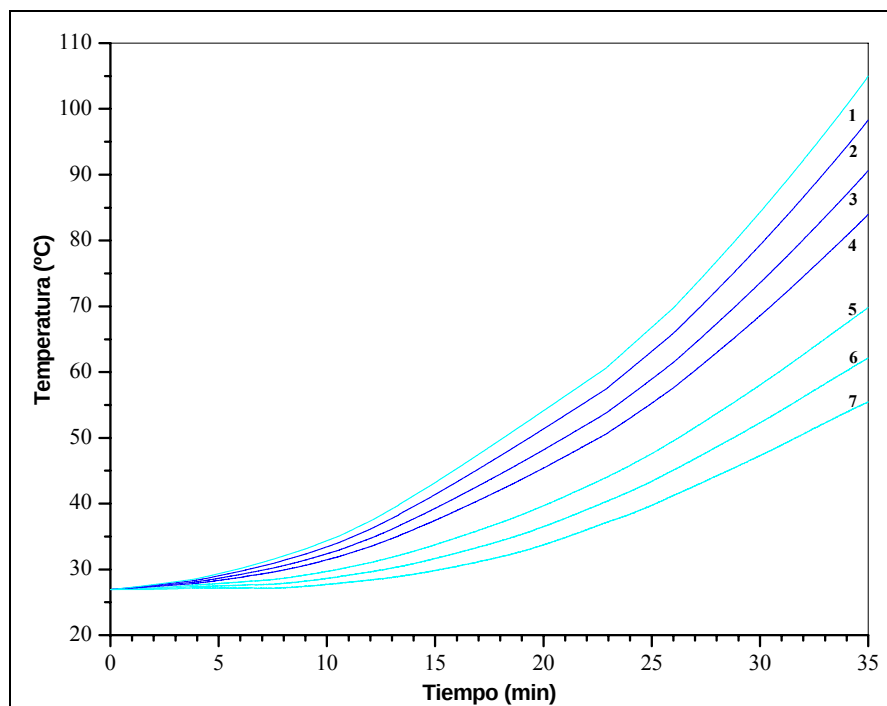


Figura 4.56. Comportamiento de la temperatura en función del tiempo para el sistema: MSiO_2 (0.4 cm de espesor) con PS (1130, 2260 y 3390 nm de espesor) adsorbido superficialmente, descartando la temperatura en el AS y AI de la PPb1 y PPb2 respectivamente

Calculando la ΔT_{PS+SiO_2} para el sistema: MSiO_2 (0.4 cm de espesor) con PS (1130, 2260 y 3390 nm de espesor) adsorbido superficialmente en cada intervalo de temperatura (referente al AI del MSiO_2 de 0.4 cm; teóricamente) con su respectivo t ; se obtiene los siguientes resultados como lo indica la Tabla 4.23.:

Tabla 4.23. Comparación de la diferencia de temperatura global (ΔT_{PS+SiO_2}) para el sistema:MSiO₂ (0.4 cm) con PS (1130, 2260 y 3390 nm) adsorbido superficialmente

t, min	T en la AI del MSiO ₂ (0.4 cm, teórico), °C	ΔT_{PS+SiO_2} (AI-AIN, 1130 nm) + (AI-AS, 0.4 cm), °C	ΔT_{PS+SiO_2} (AI-AIN, 2260 nm) + (AI-AS, 0.4 cm), °C	ΔT_{PS+SiO_2} (AI-AIN, 3390 nm) + (AI-AS, 0.4 cm), °C
5.82	30.001	1.949	2.418	2.825
10.51	35.009	5.037	6.176	7.166
13.40	40.004	7.843	9.591	11.111
15.86	45.029	10.352	12.650	14.649
18.15	50.003	12.709	15.513	17.951
20.39	55.006	14.749	17.995	20.818
22.62	60.003	16.462	20.080	23.226
24.39	65.015	18.467	22.520	26.044
26.07	70.005	20.345	24.806	28.684
27.49	75.004	22.353	27.249	31.507
28.87	80.017	24.503	29.866	34.529
30.19	85.022	26.581	32.394	37.449
31.46	90.028	28.625	34.882	40.324
32.69	95.020	30.724	37.437	43.274
33.87	100.013	32.880	40.061	46.304
35.00	104.983	35.170	42.847	49.523

Finalmente; relacionando conjuntamente el comportamiento de la temperatura en función del tiempo con referencia al sistema: MSiO₂ (0.6 cm de espesor) con PS (1130, 2260 y 3390 nm de espesor) adsorbido superficialmente, y descartando la temperatura registrada en el AS de la PPb1 y en el AI de la PPb2; se obtiene la interpretación por medio de la Figura 4.57. En donde: **1** = Referencia del AI del MSiO₂ para 0.6 cm de espesor; **2** = AIN de la PPS a 1130 nm de espesor; **3** = AIN de la PPS a 2260 nm de espesor; **4** = AIN de la PPS a 3390 nm de espesor; **5** = AS del MSiO₂ de 0.6 cm de espesor con 1130 nm de PS; **6** = AS del MSiO₂ de 0.6 cm de espesor con 2260 nm de PS; **7** = AS del MSiO₂ de 0.6 cm de espesor con 3390 nm de PS.

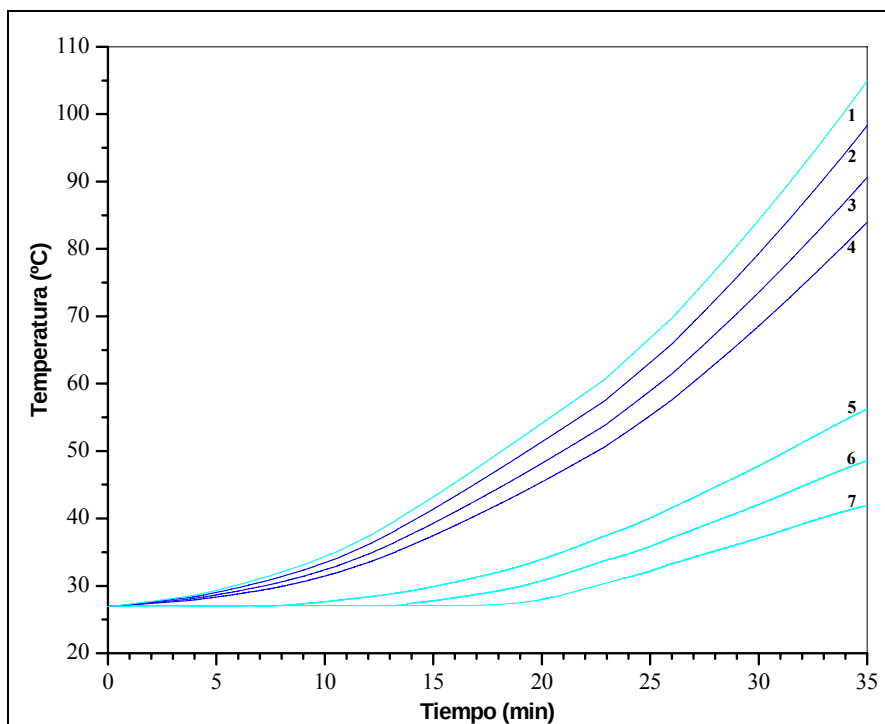


Figura 4.57. Comportamiento de la temperatura en función del tiempo para el sistema: MSiO₂ (0.6 cm de espesor) con PS (1130, 2260 y 3390 nm de espesor) adsorbido superficialmente, descartando la temperatura en el AS y AI de la PPb1 y PPb2 respectivamente

Nuevamente calculando la ΔT_{PS+SiO_2} para el sistema: MSiO₂ (0.6 cm de espesor) con PS (1130, 2260 y 3390 nm de espesor) adsorbido superficialmente en cada intervalo de temperatura (referente al AI del MSiO₂ de 0.6 cm; teóricamente) con su respectivo t; se obtiene los siguientes resultados como lo indica la Tabla 4.24.:

Tabla 4.24. Comparación de la diferencia de temperatura global (ΔT_{PS+SiO_2}) para el sistema:MSiO₂ (0.6 cm) con PS (1130, 2260 y 3390 nm) adsorbido superficialmente

t, min	T en la AI del MSiO ₂ (0.6 cm, teórico), °C	ΔT_{PS+SiO_2} (AI-AIN, 1130 nm) + (AI-AS, 0.6 cm), °C	ΔT_{PS+SiO_2} (AI-AIN, 2260 nm) + (AI-AS, 0.6 cm), °C	ΔT_{PS+SiO_2} (AI-AIN, 3390 nm) + (AI-AS, 0.6 cm), °C
5.82	30.001	2.977	3.446	3.853
10.51	35.009	7.230	8.369	9.359
13.40	40.004	11.096	12.844	14.364
15.86	45.029	14.549	16.847	18.846
18.15	50.003	17.798	20.602	23.040
20.39	55.006	20.607	23.853	26.676
22.62	60.003	22.967	26.585	29.731
24.39	65.015	25.729	29.782	33.306
26.07	70.005	28.315	32.776	36.654
27.49	75.004	31.081	35.977	40.235
28.87	80.017	34.042	39.405	44.068
30.19	85.022	36.904	42.717	47.772
31.46	90.028	39.720	45.977	51.419
32.69	95.020	42.611	49.324	55.161
33.87	100.013	45.581	52.762	59.005
35.00	104.983	48.734	56.411	63.087

Es importante comentar; que la k disminuye cuantitativamente cuando se incrementa el espesor del MSiO₂. Esto se debe a que se genera mayor resistencia al Q' a través del espesor; además de que el SiO₂ posee una baja k (1.46 W.m⁻¹.°C⁻¹). Por otra parte; los MSiO₂ recubiertos con PS, aumentan la resistencia al Q' gradualmente a medida que se incrementa el espesor de la PPS. Esto se debe a que a medida que se incrementa el espesor de la PPS soportadas en SiO₂, se incrementa la Tg; favoreciendo las propiedades térmicas de esta y brindando óptima resistencia térmica al Q' [7,14]. Por otra parte; cabe señalar que el PS es un buen aislante térmico; el cual posee una k = 0.16 W.m⁻¹.°C⁻¹

CONCLUSIONES

Debido a la manera en el cual se estructuro el trabajo de tesis; se ha convenido dividir las conclusiones en tres apartados. Estos apartados corresponden al número de etapas empleadas en el desarrollo de esta investigación.

- **Recubrimiento híbrido a base de dióxido de silicio-poliestireno**

1. Se obtuvo un alto rendimiento del monómero de ST funcionalizado (síntesis) en presencia de 2-MEOH, el cual fue superior al 88%. Esto indica que el proceso de síntesis empleado es seguro en condiciones estables de reacción; por lo que prueba ser altamente viable para un escalamiento práctico.
2. Respecto al proceso de reacción del monómero de ST para la obtención del PSCTOH, se tuvo un polímero con terminación hidroxilo capaz de reaccionar con los grupos silanoles.
3. Mediante el proceso Sol-gel se obtuvieron recubrimientos híbridos de película uniforme y alta adherencia al sustrato a base de SiO_2 -PS con 14.64 wt% y 85.36 wt% de PS. Por lo se puede examinar que la mejor adherencia y mejora superficial se logra con mayores proporciones de PS. En contraste el PS aporta a la película mayor adherencia al tacto (tacting) lo cual se reduce con el incremento del SiO_2 .

- **Monolitos a base de dióxido de silicio con poliestireno adsorbido superficialmente**

1. Se obtuvo un alto rendimiento del monómero de ST funcionalizado (síntesis) sin la presencia de 2-MEOH, el cual fue superior al 91%. Esto debido a que sin el 2-MEOH genera cadenas más largas y con ello la generación de menor monómero residual.
2. Respecto al proceso de reacción del monómero de ST para la obtención del PSSTOH, se tuvo un polímero sin terminación hidroxilo capaz de adherirse superficialmente al MSiO_2 .
3. Mediante el proceso Sol-gel se obtuvieron MSiO_2 muy transparentes y geométricamente definidos de 0.2, 0.4 y 0.6 cm de espesor; Esto sugiere que el método empleado es viable para obtener molitos con alta reproducibilidad, con lo cual el proceso puede se escalado a nivel planta piloto e industrial.

- **Técnicas de Caracterización**

1. Por FT-IR se determinó la absorbancia como un incremento a alta cantidades de PS tanto en los recubrimientos híbridos de SiO₂-PS como en los MSiO₂ recubiertos de PS. Siendo que a medida que se incrementa el espesor del MSiO₂ en estos últimos, se crea una fase de interferencia mucho mayor. Esto permite suponer que con MSiO₂ de espesores menores a 0.2 cm se puede lograr un estudio mas apropiado por FTIR.
2. Por Microindentación (Microdureza Vickers) se valoró una mayor resistencia a la penetración de 315.6753 GPa a la P = 10 grf en el MSiO₂ con 3390 nm de espesor de PS; mientras que a P = 100 grf, se registro una dureza de 31.5720 GPa. Este último resultado advierte, que el MSiO₂ con 3390 nm de PS se identifica como un material duro por debajo de 40 GPa.
3. Se determinó mediante el método del Disco de Lee, que la k del recubrimiento de PS soportado en el MSiO₂ disminuye con relación al incremento del espesor de este. Además; si se tuviera un espesor de recubrimiento de PS similar al de los MSiO₂; el primero poseería una k en menor grado que el segundo en comparación con los datos de k obtenidos a través de las referencias bibliográficas. Esto se debe a que aumenta la Tg en relación al incremento del espesor en las PPS soportadas en SiO₂, realizándolo de manera no lineal y presentando óptimas propiedades térmicas. Esto sugiere que con el incremento del PS en relación al MSiO₂, se logra mayor aislamiento térmico.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] **Energy Conservation Promotion Act B.E. 2535**, Department of Energy Development and Promotion (DEDP), Ministry of Science, Technology and Environment (MOSTE), Bangkok 10400.
- [2] **M. Rubin**, K. von Rottkay, R. Powles, Window optics, *Solar Energy* 62 (1988) 149–161.
- [3] **E. A. Di Marzio**, in *Physics of Polymer Surfaces and Interfaces*, edited by I.C. Sanchez (Butterworth-Heine-man, Boston, 1992).
- [4] **Karim A.**, Kumar S. In: Karim A, Kumar S, editors. *Polymer Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Singapore: World Scientific; 2000.
- [5] **Forrest, J. A.**; Rowat, A. C.; Dalnoki-Veress, K.; Stevens, J. R.; Dutcher, J. R. *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 1996, 34, 3009.
- [6] **Karim A**, Kumar S. In: Karim A, Kumar S, editors. *Polymer Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Singapore: World Scientific; 2000.
- [7] **Forrest J. A.**, Jones RAL. In: Karim A, Kumar S, editors. *Polymer Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Singapore: World Scientific; 2000. p. 251–94.
- [8] **Sharp K. G.**, Michalczyk MJ. *J Sol–Gel Sci Technol* 1997;8:541.
- [9] **Billmeyer**, Fred W., *Textbook of Polymer Science*, Wiley-Interscience, 2nd Edition New York, 1962.
- [10] **Stanley R. Sandler**, Wolf Karo, *Polymer Syntheses*, Academic Press, 2nd Edition, 1996, pg (65-71).
- [11] **T. R. GREELEY**, in *Proceedings of the 1997 3rd Symposium on Insulation Materials: Testing and Applications*, Vol. 3, May 15–17 1997, Quebec City, USA, p. 226.

- [12] **Kajiyama T**, Tanaka K, Satomi N, Takahara A. *Macromolecules* 1998;31:5150–1.
- [13] **Keddie, J. L.**; Jones, R. A. L.; Cory, R. A. *Europhys Lett* 1994, 27, 59.
- [14] **Keddie, J. L.**; Jones, R. A. L. *Isr J Chem* 1995, 35, 21.
- [15] **M.A. Abdelrahman**, S.M. Said, A. Ahmad, M. Inam, H. Abul-Hamayel, Thermal conductivity of some major building materials in Saudi Arabia, *Journal of Thermal Insulation* 13 (1990) 294–300.
- [16] **A. Bouguerra**, A. Ait-Mokhtar, O. Amiri, M.B. Diop, Measurement of thermal conductivity, thermal diffusivity and heat capacity of highly porous building materials using transient plane source technique, *International Communications in Heat and Mass Transfer* 28 (8) (2001) 1065–1078.
- [17] **Fryer, D. S.**; Peters, R. D.; Kim, E. J.; Tomaszewski, J. E.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F.; White, C. C.; Wu, W. L. *Macromolecules* 2001, 34, 5627.
- [18] **Wigaeus E**, Lof A, Bjurstrom R, and Nordqvist MB. 1983. Exposure to styrene. *Scand J. Work Environ. Health*. 9:479-488.
- [19] **ATSDR**. 1992. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Styrene. Atlanta, GA: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, ATSDR.
- [20] **Beliles RP**, Butala JH, Stack CR, and Makris S. 1985. Chronic toxicity and three-generation reproduction study of styrene monomer in the drinking water of rats. *Fundam. Appl. Toxicol.* 5:855-868.
- [21] **Foureman GL**. 1994. Rationale and derivation of the U.S. Environmental Protection Agency’s inhalation eference concentration for styrene. *Toxic Substances J.* 13:283-302.

- [22] **Moller C**, Odkvist L, Larsby B, et al. 1990. Otoneurological findings in workers exposed to styrene. *Scand. J. Work Environ. Health* 16(3):189-194.
- [23] **Chia S-E**, Jeyaratnam J, Ong C-N, Ng T-P, and Lee H-S. 1994. Impairment of color vision among workers exposed to low concentrations of styrene. *Am. J. Ind. Med.* 26:481-488.
- [24] **Bergamaschi E**, Smargiassi A, Mutti A, Franchini I, and Lucchini R. 1995. Immunological changes among workers occupationally exposed to styrene. *Int. Arch. Occup. Environ. Health.* 67:165-171.
- [25] **Wong O**. 1990. A cohort mortality study and a case-control study of workers potentially exposed to styrene in the reinforced plastics and composites industry. *Br. J. Ind. Med.* 47:753-762.
- [26] **Chujo Y**, E. Ihara, S. Kure, T. Saegusa, *Macromolecules* 26 (1993) 5681-5686.
- [27] **Coenhen D. M.** and C. A. Smolders, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 1163, (1975).
- [28] **Freman B.D**, *Macromolecules* 32 (1999) 375-380.
- [29] **Ghosal K, B.** Freeman, *Polym. Adv. Technol.* 5 (1994) 673-697.
- [30] **Joly A**, M. Smaih, L. Procar, *Chem. Mater.* 11 (1999) 2331-2338.
- [31] **Khastgir D**, H.S. Maiti, P.C. Bandyopadhyay, *Mater. Sci. Eng.* 100 (1988) 245.
- [32] **Descalzo, A. B.**; Martínez-Martínez, R.; Sanceno'n, F.; Hoffmann, K.; Rurack, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2006, 45, 5924-5948.
- [33] **Rowsell, J. L. C.**; Yaghi, O. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005, 44, 4670-4679.
- [34] **Lin, Z. Z.**; Jiang, F. L.; Chen, L.; Yuan, D. Q.; Hong, M. C. *Inorg. Chem.* 2005, 44, 73.

- [35] **Liang, Y. C.**; Hong, M. C.; Cao, R.; Weng, J. B.; Su, W. P.; Xiong, R. G. *Inorg. Chem.* 2001, 40, 4574-4582.
- [36] **Mislin, G.**; Graf, E.; Hosseini, M. W.; Bilyk, A.; Hall, A. K.; Harrowfield, J. M.; Skelton, B. W.; White, A. H. *Chem. Commun.* 1998, 373-374.
- [37] **Yuan, D. Q.**; Wu, M. Y.; Wu, B. L.; Xu, Y. Q.; Jiang, F. L.; Hong, M. C. *Cryst. Growth Des.* 2006, 6, 514-518.
- [38] **George Odian**, J. Wiley & Sons, Principles of polymerization, New York, 1991.
- [39] **Calvin E. Schildknecht e Irving Skeist**, J. Wiley & Sons, Polymerization Processes, New York, 1977.
- [40] **Ferdinand Rodríguez** , Principles of polymer systems, McGraw-Hill, New York, 1970.
- [41] **Stephen L. Rosen**, John Wiley & Sons Fundamental Principles of Polymeric Materials, Second Edition, , New York, 1993.
- [42] **K. S. Anseth**, K. J. Anderson, C. N. Bowman, *Macromol. Chem Phys.* 197, 833-848 (1996).
- [43] **Koros W.J**, M.R. Coleman, D.R.B. Walker, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 22 (1992) 47-89.
- [44] **Forrest JA**, Jones RAL. In: Karim A, Kumar S, editors. *Polymer Surfaces, Interfaces and Thin Films*. Singapore: World Scientific; 2000. p. 251–94.
- [45] **ISO 7730**, Moderate thermal environments—determination of the PMV and PPD indices and specification of the conditions for thermal comfort, 1995

- [46] **Fakhraai, Z.**; Forrest, J. A. Phys Rev Lett 2005, 95, 025701

- [47] **Efremov, M. Y.**; Olson, E. A.; Zhang, M.; Zhang, Z. S.; Allen, L. H. Macromolecules 2004, 37, 4607.

- [48] **Lupascu, V.**; Huth, H.; Schick, C.; Wubbenhorst, M. Thermochim Acta 2005, 432, 222.

- [49] **Huang, D.**; Simon, S. L.; McKenna, G. B. J Chem Phys 2005, 122, 084907.

- [50] **Wang, X. R.**; Zhou, W. S. Macromolecules 2002, 35, 6747.

- [51] **A. Weinreb**, L. J. Basile, and W. L. Buck, Argonne National Laboratory Report ANL-6235, 1960, p. 56.

- [52] **W. L. Buck and A. Weinreb**, Argonne National Laboratory Report ANL-6326, 1961.

- [53] **A. P. Lukirskii**, V. A. Fomichev, and I. A. Brytov, opt. Spektroskopiya 20, 366 (1966).

- [54] **Yoldas, B. E.** 1979. J. Mater. Sci. 14 : 1843-49

- [55] **Schmidt, H.**, Scholze, H., Kaiser, A. 1984. J. Non-Cryst. Solids 63 : 1-11

- [56] **Teichner, S. J.**, Nicolaon, G. A., Vicarini, M. A., Gardes, G. E. E. 1976. Adv. Colloid. Interface Sci. 5 : 245-73

- [57] **Nicolaon, G. A.**, Teichner, S. J. 1968. Bull. Soc. Chim. Fr. 8 : 3107-13

- [58] **Nicolaon, G. A.**, Teichener, S. J. 1968. Bull. Soc. Chim. Fr. 5 : 1906-11

- [59] **Zaocycki, J.**, Prassas, M., Phalippou, J. 1982. J. Mater. Sci. 17 : 3371-79

- [60] **Prassas, M.**, Phalippou, J., Zarzycki, J. 1982. J. Phys. Paris Colloq. 43 : 257-60

- [61] **C.J. Brincker**, N.K. Raman, M.N. Logan, R. Sehgal, R.A. Assink, D.W. Hua, T.L. Ward, *J.Sol-Gel.Sci.Techn*, 4, 117-133, 1995.
- [62] **P.Innocenzi**, M.O.Abdirashid, M.Guglielmi, *J.Sol-Gel Sci.&Techn.*, 3, 47-55, 1994.
- [63] **S.H.Messaddeq**, S.H.Pulcinelli, C.V.Santilli, A.C.Guastaldi, Y. Messaddeq, *J.Non-Cryst.Sol.*, 247, 164-170, 1999.
- [64] **P.G.Galliano**, J. de Damborenea, M.J.Pascual, A.Durán, *J.Sol-Gel Sci.&Techn.*,13, 723-727, 1998.
- [65] **P.C.Innocenzi**, M.Guglielmi, M.Gobbin, P.Colombo, *J.Eur.Ceram.Soc.*, 10, 431-436, 1992.
- [66] **P.J. Kelly**, R.D. Arnell, *J. Vac. Sci. Technol. A* 17 (3 May) (1999) 945–953.
- [67] **M. Kawachi**, *Opt. Quantum Electron.* 22 (1990) 391.
- [68] **Y.P. Li**, C.H. Henry, *IEE Proc. Optoelectron.* 143 (5) (1996) 263.
- [69] **H.-J. Fitting**, H. Glaefcke, W. Wild, *Exper. Techn. Phys.* 25 (1978) 253.
- [70] **H. J. Fitting**, A. von Czarnowski, A.N. Trukhin, M. Goldberg, T. Barfels, *Sol. State Phenom.* 63–64 (1998) 333.
- [71] **T. Barfels**, H. J. Fitting, A. von Czarnowski, *Mat. Res. Soc. U.S.A. S Symp. Abstracts E6.11*, p. 100, *Proc. Series 560* (1999) in press.
- [72] **M. Goldberg**, H. J. Fitting, A.N. Trukhin, *J. Non-Cryst. Solids* 220 (1997) 69.
- [73] **Stanley R. Sandler**, *Polymer synthesis and characterization*. Ed. Academia press. Primera edición, 1998, págs. 98-124.

- [74] **Sócrates G.**, Infrared characteristic groups frequencies, segunda edition, 1994.
- [75] **S. R. Vásquez**, et al. Síntesis and caracterización of ethyl acrylate-methyl acrylate oligomers with a hidroxyl end group, Internacional Journal of polymer, 2002.
- [76] **D. C. Montgomery**. Diseño y análisis de experimentos, Segunda edición. Limusa Wiley, 2004.
- [77] **G. Odian**. Principles of polymerization, Fourth Edition, Wiley-Interscience.
- [78] **J. Brandrup**, E. H. Immergut, E. A. Grulke. Polymer Handbook, Fourth Edition, Volume 2, Wiley-Interscience
- [79] **Alfredo Fernández**, Síntesis y caracterización de un recubrimiento híbrido a base de acrilato de metilo-SiO₂, Noviembre de 2004
- [80] **L.C. Klein**, Sol-gel processing of silicates, Ann. Rev. Mater. Sci, 1985
- [81] **Anabel Cruz**, Síntesis de estructuras híbridas de poli(metacrilato de metilo)-sílice para Recubrimientos anti-rama de sustratos poliméricos de PMMA, Febrero 2005
- [82] **Norma Hinojosa**, Obtención y caracterización de materiales híbridos a base de quitosano-SiO₂.. Diciembre 2006
- [83] **S. Brodkey R.** Transport Phenomena, Volume 1, Technology & Industrial Arts, pag 256, 2001.