



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERETARO

**“OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO
HÍBRIDO POLIAMIDA-SÍLICE PARA SU APLICACIÓN EN SUSTRATOS
DE ALUMINIO”**

**CINVESTAV IPN
SECCION DE INFORMACION
Y DOCUMENTACION**

Tesis que presenta

Sonia Lorena Ramos Fernández

para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

Director de la Tesis: *Dr. Juan Francisco Pérez Robles*

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS**

Santiago de Querétaro, Qro.

Junio del 2006

CLASIF.: TA404.2 R36 2010
ADQUIS.: UQ - 1679
FECHA: 2.11.2010
PROCES.: 1.1.001
\$

ID: 1291274-1001

***“JESUS ES MI FORTALEZA Y
CON EL TODO LO PUEDO”***

DEDICATORIA

- ⊗ A **DIOS**, por permitirme haber realizado una meta más en mi vida.
- ⊗ A mis padres: **JOSE LUIS y ROSARIO**, por ser el motor que me impulsa para superarme, pero sobre todo por darme el cariño y la fuerza necesaria para realizar y terminar esta etapa.
- ⊗ A mis amigos de toda la vida, mis hermanos: **VERO, PEPO y JUANA**
- ⊗ A esas dos niñas preciosas; **HANNIA y BRENDA**, que llegaron en el momento que más necesitaba y que llenan de alegría mi vida con su sonrisa
- ⊗ A ti, que has decidido compartir tu vida conmigo y que día a día me enseñas cosas nuevas: **ISRAEL**



AGRADECIMIENTOS

- Al Dr. Juan Francisco Pérez Robles, por la dirección de este trabajo, así como su apoyo y confianza.
- Al Dr. Alejandro Manzano y al Dr. Gabriel Luna, mis sinodales, por la ayuda y atención prestada.
- A la M C. Luz Ma. Reyna Avilés Arellano, por la ayuda para la realización y el análisis de este proyecto, pero sobre todo la amistad que me ha brindado.... ¡Mil Gracias!
- A la M C. Araceli Mauricio Sánchez, por la atención y ayuda prestada para la caracterización de algunas muestras.
- Al Ing. Eleazar Urbina Álvarez, por las mediciones del SEM, necesarias en este trabajo.
- A la I.Q Ma. del Carmen Delgado Cruz por la realización de las mediciones térmicas.
- Al Tec. Agustín Galindo Sifuentes, por la ayuda en el montaje de equipo para la obtención de los recubrimientos.
- Al Personal Académico y administrativo del CINVESTAV, Unidad Querétaro
- A mis amigos: **Silvia, Bene, Ernesto, Irma, José, Blanca, Rocío y Norma**, por enseñarme y demostrarme que la verdadera grandeza, esta adentro... ¡¡¡Gracias por brindarme su amistad!!!
- Al CONACyT por la beca No. 185450 que me permitió seguir estudiando y terminar la maestría en Ciencia de los Materiales en este Centro de Investigación
- A la empresa CMR (Compañía Mexicana de Radiología) por las facilidades para la realización de las pruebas eléctricas
- A todas las personas que de alguna manera, ayudaron para hacer posible este logro.



CONTENIDO

CONTENIDO	III
LISTA DE TABLAS	VI
LISTA DE FIGURAS	VII
RESUMEN	X
CAPITULO 1. INTRUDUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Justificación	2
1.3 Objetivos	4
1.3.1 Objetivo General	4
1.3.2 Objetivos Específicos	4
1.4 Hipótesis	5
CAPITULO 2. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	6
2.1 Materiales Poliméricos	7
2.1.1 Propiedades de las poliamidas	8
2.1.2 Propiedades físicas de las amidas	10
2.2 Materiales Cerámicos	13
2.2.1 Propiedades y aplicaciones	13
2.2.2 Propiedades de la Sílice	16
2.2.3 Fases de la Sílice	18
2.2.4 Proceso Sol-Gel	20
2.2.4.1 Mecanismos de reacción	20
2.2.4.2 Teoría general de la polimerización	23
2.2.4.3 Polimerización	26
2.2.5 Sol-Gel inorgánico	26
2.2.5.1 Agregación de partículas	29
2.2.6 Sílice particulada.....	31
2.3 Materiales compuestos	33
2.4 Modificador de superficie	34
2.5 Obtención de películas	35



2.6 Depósito del recubrimiento	35
2.7 Metodología para obtener el material híbrido y su caracterización	38
2.8 Potencial Zeta	39
2.8.1 La electrocinética y el comportamiento de los coloides	39
2.8.2 La Doble capa	40
2.8.3 Obtención del Potencial Zeta	43
2.8.4 Balance repulsión-atracción	44
2.9 Determinación del tamaño de partícula. Dynamic Light Scatterin (DLS)	46
2.9.1 Movimiento Browniano	46
2.9.2 Diámetro Hidrodinámico	46
2.9.3 Partículas no esféricas	48
2.9.4 Principios básico del DLS	49
2.10 Viscosidad	52
2.11 Dureza	53
2.12 Adherencia	52
2.13 Resistencia a la flexión	54
2.14 Microscopía Electrónica de Barrido	56
2.15 Análisis termogravimétrico	59
2.16 Voltaje de rompimiento	59
CAPITULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	62
3.1 Obtención de la Sílice mediante el proceso Sol-Gel	62
3.2 Preparación de las suspensiones de partículas de SiO ₂	65
3.3 Preparación del material híbrido para el recubrimiento	66
3.4 Preparación de los sustratos y aplicación del recubrimiento	69
3.5 Descripción de las técnicas de caracterización utilizadas	71
CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	80
4.1 Medición del Potencial Zeta	80
4.2 Determinación del tamaño de partícula de las SiO ₂	86



4.3 Efecto del solvente sobre la viscosidad y el espesor	88
4.4 Efecto de la SiO ₂ sobre la dureza de las placas	89
4.5 Adherencia del recubrimiento en las placas de Aluminio	91
4.6 Efecto de la SiO ₂ sobre la resistencia a la flexión	93
4.7 Microscopia electrónica de Barrido. Tamaño de los aglomerados. Composición Química EDS	95
4.8 Propiedades dieléctricas del material de estudio	102
CAPITULO 5. CONCLUSIONES	104
CAPITULO 6. PERSPECTIVA	106
BIBLIOGRAFIA	107



LISTA DE TABLAS

- Tabla 2.1** Fases comunes de la Sílice Cristalina
- Tabla 2.2** Estructuras Cristalinas en la Sílice a condiciones normales
- Tabla 2.3** Propiedades fisico-químicas comparativas de la sílice Hidrofóbica y sílice Hidrofílica
- Tabla 3.1** Porcentajes para la obtención de Sílice mediante el proceso Sol-Gel
- Tabla 3.2** Propiedades fisico-químicas de la SiO₂ comercial hidrofóbica
- Tabla 3.3** Propiedades fisico-químicas de la SiO₂ comercial hidrofílica
- Tabla 3.4** Porcentajes usados para la preparación de la Solución Híbrida Base
- Tabla 4.1** Resultados experimentales de Potencial Zeta
- Tabla 4.2** Resultados experimentales de la medición del tamaño de partícula de la SiO₂ obtenida por proceso Sol-gel
- Tabla 4.3** Resultados de Viscosidad de las formulaciones
- Tabla 4.4** Resultado de dureza de las placas

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Clasificación de las aminas
Figura 2.2	Aminas Alifáticas
Figura 2.3	Aminas Aromáticas
Figura 2.4	Grupo Amida
Figura 2.5	Estructura de las poliamidas
Figura 2.6	Reacción de la formación de la poliamida
Figura 2.7	Arreglo de la Sílice
Figura 2.8	Fase cristalina y amorfa de la sílice
Figura 2.9	Transformación de un sol a gel en un sol polimérico
Figura 2.10	Polimerización de la Sílice
Figura 2.11	Sílice: Gel Vs Precipitado
Figura 2.12	Estructura de la SiO ₂ hidrofílica
Figura 2.13	Estructura de la SiO ₂ hidrofóbica
Figura 2.14	Equipo de inmersión
Figura 2.15	Obtención del recubrimiento
Figura 2.16	Rodillo fijo adicionado al proceso Dipping
Figura 2.17	Diagrama de metodología experimental
Figura 2.18	Partículas cargadas y partículas sin carga
Figura 2.19	Maneras de visualizar la doble capa
Figura 2.20	Variación de la densidad de iones en la capa difusa

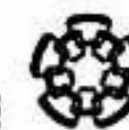


Figura 2.21	Potencial Zeta vs Potencial superficial
Figura 2.22	Interacción de las partículas
Figura 2.23	Representación esquemática de un patrón puntual
Figura 2.24	Luz dispersada sobre el detector
Figura 2.25	Fluctuaciones de partículas grandes y pequeñas
Figura 2.26	Distribuciones de una mezcla binomial de partículas
Figura 2.27	Durómetro de lápices para prueba de dureza
Figura 2.28	Equipo para la medición del voltaje
Figura 3.1	Diagrama ternario del sistema TEOS-etanol-agua
Figura 3.2	Preparación la solución para el recubrimiento
Figura 3.3	Descripción química del Tritón X-100
Figura 3.4	Rodillo calibrado
Figura 3.5	Rodillo Fijo
Figura 3.6	Placa recubierta antes de consolidar
Figura 3.7	Viscosímetro Brookfiel, Modelo DV-I
Figura 3.8	Probador de lápices para medir dureza
Figura 3.9	Método B de la norma ASTM D 3359 para medir la adherencia del recubrimiento
Figura 3.10	Colocación de placas en medio de los dos electrodos
Figura 3.11	Arco eléctrico
Figura 3.12	Punto de medición del voltaje
Figura 3.13	Probetas montadas en lucita
Figura 3.14	Probeta vista al Microscopio óptico para medir espesor



-
-
- Figura 4.1** Gráfica de la movilidad de la SiO₂ hidrofóbica
- Figura 4.2** Gráfica de la movilidad de la SiO₂ hidrofílica
- Figura 4.3** Gráfica de la movilidad de las 3 SiO₂
- Figura 4.4** Gráfica de la distribución de tamaños de la SiO₂ hidrofóbica
- Figura 4.5** Estudio de la distribución de tamaño de partícula de SiO₂ obtenida por proceso sol-gel
- Figura 4.6** Viscosidad vs relación de dilución
- Figura 4.7** Micrografía Óptica de la placa recubierta con RESINA
- Figura 4.8** Micrografía Óptica de la placa recubierta con SHT
- Figura 4.9** Tabla de adherencia según norma ASTM D3359
- Figura 4.10** Ensayo de resistencia a la flexión
- Figura 4.11** Microscopía Óptica de ensayo a la flexión
- Figura 4.12** Microscopía Óptica de recubrimiento con exceso de Sílice
- Figura 4.13** Micrografía de la placa recubierta con SHT
- Figura 4.14** Micrografía de la placa recubierta con RESINA
- Figura 4.15** Espectro EDX de una partícula de RESINA
- Figura 4.16** Espectro EDX de una partícula de SHT
- Figura 4.17** Micrografía de Superficies. Rugosidad del recubrimiento
- Figura 4.18** Comparativo de pérdida de peso de las muestras obtenidas por TGA
- Figura 4.19** Gráfica de los resultados experimentales de la viscosidad, espesor y rompimiento eléctrico de las placas.



RESUMEN

Este trabajo tiene como principal objetivo el desarrollar un material híbrido que sea utilizado en la producción de transformadores eléctricos de alta tensión. Se utiliza un embobinado de lámina de Cobre o Aluminio, ya que éstos son capaces de soportar el elevado voltaje que circula a través de los transformadores, en donde se encuentra un aislante que evita un corto circuito, este aislante es a base de celulosa y presenta buenas propiedades eléctricas pero aumenta el volumen del transformador elevando también los costos de fabricación de éste. Este aislante es conocido como papel Kraft.

El recubrimiento desarrollado puede sustituir al aislante mencionado (papel kraft) pero con mejores características dieléctricas. Debido a lo anterior, se requiere un menor espesor de aislante por lo finalmente se obtendrían transformadores más compactos, generando un ahorro considerable en el material necesario para su fabricación pero sin afectar el desempeño.

La base del nuevo material desarrollado es una poliamida a la que se le mejoran sus propiedades mecánicas y dieléctricas incorporando un porcentaje de partículas de SiO_2 producidas por el proceso "Sol-gel" y otro de porcentaje de partículas de SiO_2 comerciales. El material híbrido producido se caracteriza por medio de sus propiedades fisicoquímicas, mecánicas y dieléctricas.



ABSTRACT

This work has like main objective developing a material that is used in the electric transformer's production of high tension. The bobbin is used of laminates of Copper or Aluminum, since these are able to support the high voltage that circulates throughout of the transformer, in where is an insulator that avoids a short circuit, this insulator is with cellulose and presents/displays good electric properties but it increases to the volume of the transformer also elevating the costs of manufacture of this. This insulator is known like Kraft paper.

The developed covering can replace the mentioned insulator (Kraft paper) but with better dielectrics characteristics. Due to the previous thing, is required a smaller thickness of insulator by finally have transformer but compact, generating a considerable saving in the necessary material for its manufacture but without affecting performance.

The base of the new developed material is a polyamide to which their mechanics and dielectrics properties improve to me incorporating a percentage of particles of SiO_2 produced by the process Sol-gel. and another one of commercial percentage of particles of SiO_2 . The produced hybrid material is characterized by means of its physiochemical, mechanics and dielectrics properties.



CAPITULO 1.

INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

Un material se define el material como la materia básica (metal, madera vidrio, fibra, plástico, etc.) de la que está hecha la mayor parte o la totalidad de cualquier objeto físico. La introducción de nuevos materiales a lo largo de la historia va ligada al progreso de la humanidad y a mejorar las condiciones de vida del hombre sobre la tierra. Con frecuencia la búsqueda de nuevos materiales viene demandada por la necesidad de superar fallos o limitaciones de los materiales existentes cuando se van superando los límites anteriormente logrados. Muchas veces los materiales no están constituidos por una sola especie química, portadora de una determinada propiedad (mecánica, eléctrica, magnética, térmica, óptica o electrónica) en la que se basa una aplicación dada, sino que el producto portador de la propiedad se dispone en capa fina sobre otro material de soporte o se incluye en una matriz de otro material. En este caso nos encontramos ante un *material compuesto*.

Los materiales compuestos constituyen la combinación de dos o más materiales. Un material compuesto está definido por una matriz, por fibras o rellenos que constituyen el refuerzo y otra zona muy importante que es la interfase o intercara entre ambos. Esta es la zona en la cual se produce el mayor problema de transferencia de carga y por lo tanto la unión entre fibra o relleno-matriz es un tema dentro del tema general de Materiales Compuestos. Según Ashby (Ashby, M.F Technology of the 1990s, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1987) el aumento de la cantidad de materiales compuestos desde 1960 se produjo a expensas del decrecimiento del uso de los metales en industrias como la naval, la aviación, la aeroespacial y la construcción en mayor medida, ya que poseen una mejor relación peso-resistencia. Así podemos ver puentes, partes de



aviones, cúpulas de edificios fabricados en materiales compuestos, techos, vigas, pisos de camiones e innumerables productos más. En los últimos años ha habido un interés creciente en el uso de partículas o fibras orgánicas como cargas o refuerzo. El uso potencial de estos refuerzos se ha visto frenado por la frecuente incompatibilidad de estos materiales con matrices no-polares. La adhesión interfacial es la responsable de la transmisión de los esfuerzos entre matriz y carga. Para mejorar esa adhesión se ha trabajado en la modificación química de los refuerzos, la matriz o en el agregado de agentes de acoplamiento para así mejorar la dispersión y procesabilidad de los materiales, así como para mejorar la resistencia a la humedad.

1.2 Justificación

El creciente avance tecnológico que ha producido la humanidad en las últimas décadas ha llevado consigo un incremento en la demanda de energía eléctrica, la cual se ha convertido en un factor indispensable para la puesta en marcha y funcionamiento de innumerables equipos y maquinaria desarrollados con el fin de facilitar y mejorar el nivel de vida de cada ser humano.

La relativa facilidad con la que se puede generar y transportar la energía eléctrica, comparada con otros tipos de energía, ha sido lo que la ha llevado a adquirir este nivel de importancia, a tal grado que hoy en día la electricidad ocupa un papel indispensable en la vida cotidiana de casi la totalidad de las personas. Éste crecimiento en la demanda energética, por parte de la industria y de las ciudades, ha provocado que la generación y transporte de la misma crezca de manera similar con el fin de poder llegar a satisfacerla. En la actualidad, el poder desarrollar los medios, en cuanto a materiales se refiere, para poder llevar la energía eléctrica hacia cualquier parte en que las actividades cotidianas del hombre la demanden, pasa a convertirse en prioridad fundamental dentro de la ingeniería.



Históricamente las primeras aplicaciones de energía eléctrica en materiales eléctricos, fueron en corriente continua en materiales eléctricos de alta tensión, pero rápidamente se descubrieron las ventajas de la corriente alterna, que permitía independizar la aplicación (transmisión o utilización) de la tensión aprovechando los transformadores.

El presente trabajo se desarrolla como una alternativa en la mejora del proceso de producción de transformadores eléctricos de alta tensión, para los cuales se realiza un embobinado con lámina de cobre o aluminio. Se usa lámina con el fin de soportar el elevado voltaje que circula a través de éstos, y hasta el momento se utiliza como aislante el papel kraft, que se encuentra entre las vueltas de la bobina con el fin de evitar un corto circuito en el transformador. Este aislante a base de celulosa, presenta buenas propiedades dieléctricas, pero genera dificultad en el proceso de producción, lo hace lento, y se puede rasgar al momento de hacer los rollos de lámina para fabricar la bobina, lo que causaría problemas en el transformador cuando éste se encuentre en servicio y reduciría drásticamente su período de vida.

Debido a que las columnas de las bobinas están fabricadas para resistir esfuerzos generados por cortos se hace necesario investigar si en la superposición de las láminas recubiertas por algún proceso pudiera existir o añadirse algún tipo de resina capaz de hacer que entre las láminas exista una buena unión de tal manera que el efecto telescopio pueda evitarse o anularse. Es importante que entre el recubrimiento y la placa exista una buena adherencia y que esta no pueda ser afectada por la presencia del aceite (o cualquier otro material) donde se sumerja la parte viva del transformador. Un último aspecto también importante es que el recubrimiento tenga la suficiente dureza y resistencia a la reflexión para soportar el manejo al que está expuesto la lámina de cobre o aluminio durante el proceso de fabricación del transformador.



El recubrimiento desarrollado durante este trabajo pretende sustituir el aislante mencionado, ya que se visualiza que puede que poseer mejores características dieléctricas, debido a la introducción del material cerámico, y su aplicación mejoraría la productividad en una planta que cuente con producción en serie para la fabricación de estos tipos de transformadores.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo General

Desarrollar un recubrimiento híbrido orgánico-cerámico, que posea buenas propiedades dieléctricas, buena adherencia en aluminio e igual que buena resistencia a la reflexión para aplicarse como aislante en aplicaciones eléctricas.

1.3.2 Objetivos Específicos

- ↳ Estudiar la influencia de la sílice en las propiedades eléctricas y mecánicas del compuesto, tales como rigidez dieléctrica, dureza y adherencia.
- ↳ Observar la distribución de la sílice obtenida por el proceso de sol-gel y sílice particulada en el material híbrido.
- ↳ Caracterizar la solución híbrida (Viscosidad y Potencial Z).
- ↳ Caracterización morfológica, mecánica y eléctrica del recubrimiento.



1.4 Hipótesis

El material híbrido desarrollado combina las propiedades que poseen los materiales orgánicos, para este caso, la poliamida; con las propiedades que poseen los materiales cerámicos, como es la sílice. Dando como resultado un nuevo material con excelentes propiedades dieléctricas, ya que ambos materiales son aislantes; tienen buena adherencia, la cual es aportada por la poliamida; y buena resistencia a la reflexión generada por la sílice.

Este nuevo material podrá ser utilizado como recubrimiento aislante en aluminio para aplicaciones eléctricas, en especial para la fabricación de transformadores.



CAPITULO 2.

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

En muchas aplicaciones, el comportamiento eléctrico del material es más crítico que su comportamiento mecánico. El alambre metálico utilizado para transmitir corriente a larga distancia debe tener una alta conductividad eléctrica, a fin de que se pierda poca energía por el calentamiento. Los aisladores cerámicos y poliméricos deben poseer propiedades dieléctricas que impidan la ruptura o descomposición del material y los arcos eléctricos entre conductores. El comportamiento eléctrico de un material, queda influido por su estructura, por el proceso por el cual es tratado y por el entorno o medio ambiente al que el material queda expuesto.

Los electrones son portadores de carga en los conductores (como metales), semiconductores y muchos de los aislantes; en tanto que en los compuestos iónicos, los iones transportan la mayor parte de la carga. La movilidad depende de los enlaces atómicos, de las imperfecciones de red, la microestructura y, en los compuestos iónicos, de las velocidades de difusión.

En gran número de aplicaciones eléctricas son necesarios materiales para aislar un campo eléctrico de su entorno. Los aislantes eléctricos obviamente deben tener una conductividad muy baja, o alta resistividad, para impedir el flujo de corriente. ***Los aislantes se producen a partir de materiales cerámicos y poliméricos***, en los cuales existe una gran brecha de energía entre las bandas de valencia y de conducción. A fin de seleccionar adecuadamente un aislante, se debe comprender cómo el material almacena y conduce cargas eléctricas. Para ello, es necesario examinar el *comportamiento dieléctrico* de estos materiales. [1]



2.1 Materiales Poliméricos

Los polímeros, son moléculas orgánicas en cadena, con pesos moleculares desde 10,000 hasta más de 1,000,000 g/mol. Tienen baja conductividad eléctrica y térmica, resistencia y debe evitarse su uso a temperaturas elevadas. Los polímeros termoplásticos, en los que las cadenas moleculares no están conectadas de manera rígida tienen buena ductibilidad y conformabilidad; en cambio, los polímeros termoestables son más resistentes, a pesar de que sus cadenas moleculares fuertemente enlazadas los hacen más frágiles. Durante los últimos 40 años, la química de los polímeros ha tenido un impacto muy directo y marcado sobre la calidad de vida de la mayor parte de los habitantes del planeta. La lista de productos fabricados con polímeros sintéticos que nos rodean es casi infinita: ropa fabricada con fibras sintéticas, vasitos de poliestireno, bolsas de plástico, pinturas con base de polímeros, adhesivos epoxi, espumas de poliuretanos, válvulas cardíacas de siliconas, baterías de cocina recubiertas con teflón, etc. La química de los polímeros es hoy una de las ramas de la ciencia y la tecnología de mayor crecimiento. Su gran desafío es extender los conceptos físicos y químicos fundamentales a las moléculas grandes y complejas. En los últimos 30 años, gran parte del esfuerzo de investigación en el área de los polímeros ha sido puesto en la ingeniería de polimerización. Las razones por las cuales ha ocurrido esto son varias:

- Una gran variedad de polímeros son de producción masiva, y entonces el diseño y operación de grandes plantas continuas o discontinuas para su síntesis es de gran importancia a efectos de aumentar la productividad de los procesos y simultáneamente mejorar y diversificar los productos obtenidos;
- Los costos de las materias primas y de producción hacen poco probable que aparezcan nuevos polímeros sintéticos de uso masivo en un futuro mediato;



-
-
- La calidad de los polímeros base queda completamente determinada en el proceso de síntesis, dado que posteriores etapas de fraccionamiento, purificación, etc. resultan normalmente prohibitivas, por los altísimos costos involucrados.

Existe una sorprendente variedad de procesos de polimerización, y correlativamente, innumerables problemas técnicos y académicos no resueltos asociados a los mismos. La ingeniería de polimerización es altamente multidisciplinaria. Incluye todos los aspectos relacionados con la síntesis, modificación, funcionalización, constitución, configuración y microconformación de macromoléculas y los mecanismos de polimerización. Su objetivo es la síntesis de nuevos monómeros, síntesis de polímeros a partir de monómeros y/o prepolímeros, así como el desarrollo de catalizadores e iniciadores. [1]

Los polímeros tienen una estructura de banda con una gran brecha de energía, ya que sus electrones están involucrados en enlaces covalentes, lo cual conduce a una conductividad baja. Generalmente, se utilizan con frecuencia en aplicaciones que requieren de aislamiento para evitar corto circuito, arcos y riesgos de seguridad [1]. Para el presente trabajo, se utiliza una poliamida debido a que son un grupo muy interesante de polímeros increíblemente fuerte, tienen buenas propiedades mecánicas como la adherencia y resistencia a la flexión, son asombrosamente resistentes al calor, y al ataque químico, sustituyendo a menudo vidrios y metales como acero en muchas aplicaciones industriales exigentes. [2]

2.1.1 Propiedades de la Poliamida

Las aminas se clasifican de acuerdo con el número de átomos de hidrógeno del amoníaco que se sustituyen por grupos orgánicos, los que tienen un solo grupo se llaman aminas primarias, los que tienen dos se llaman aminas secundarias y terciarias. [2-3]



Las aminas se clasifican en primarias, secundarias o terciarias, según el número de grupos que se unen al nitrógeno. [3]

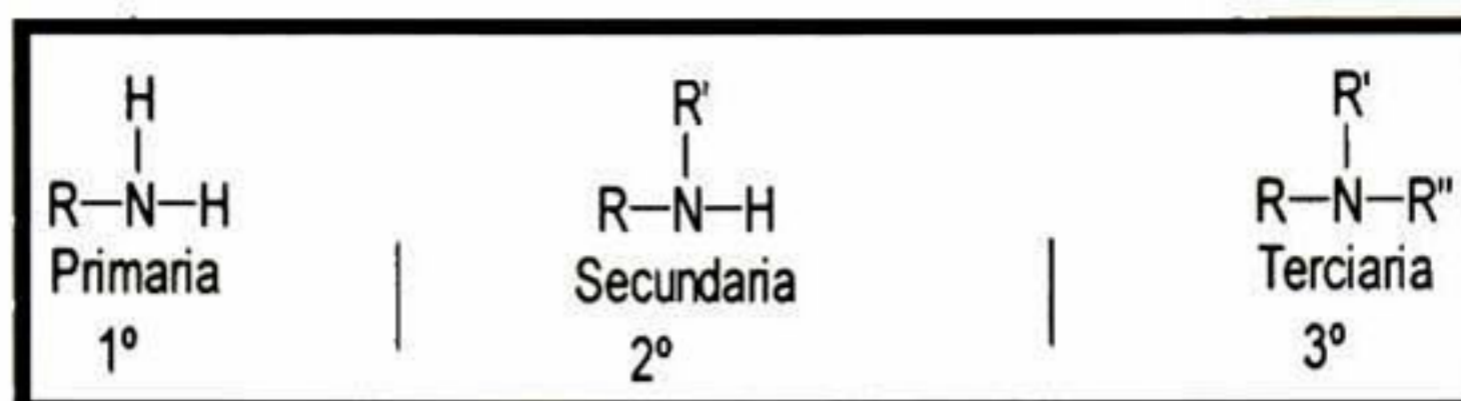


FIGURA 2.1 Clasificación de las aminas

Las aminas alifáticas se nombran por el grupo, o grupos, alquilo unido al nitrógeno seguido de la palabra amina. Las más complejas se suelen nombrar colocando junto al nombre de la cadena matriz el prefijo amino.[3]

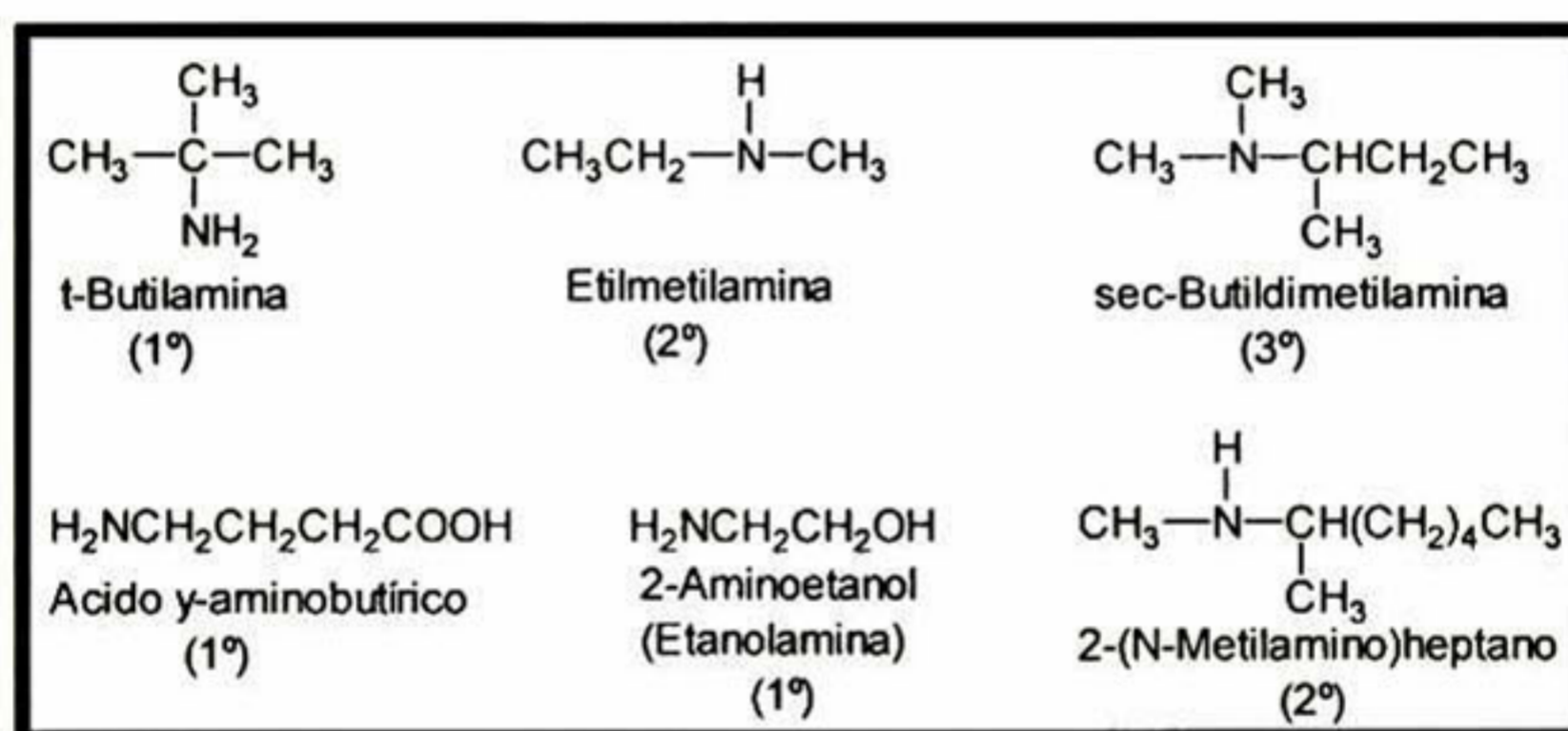


FIGURA 2.2 Aminas Alifáticas

Las aminas aromáticas, donde el nitrógeno está directamente unido a un anillo aromático, por lo general se nombran como derivados de la más sencilla de ellas, la anilina. [3]

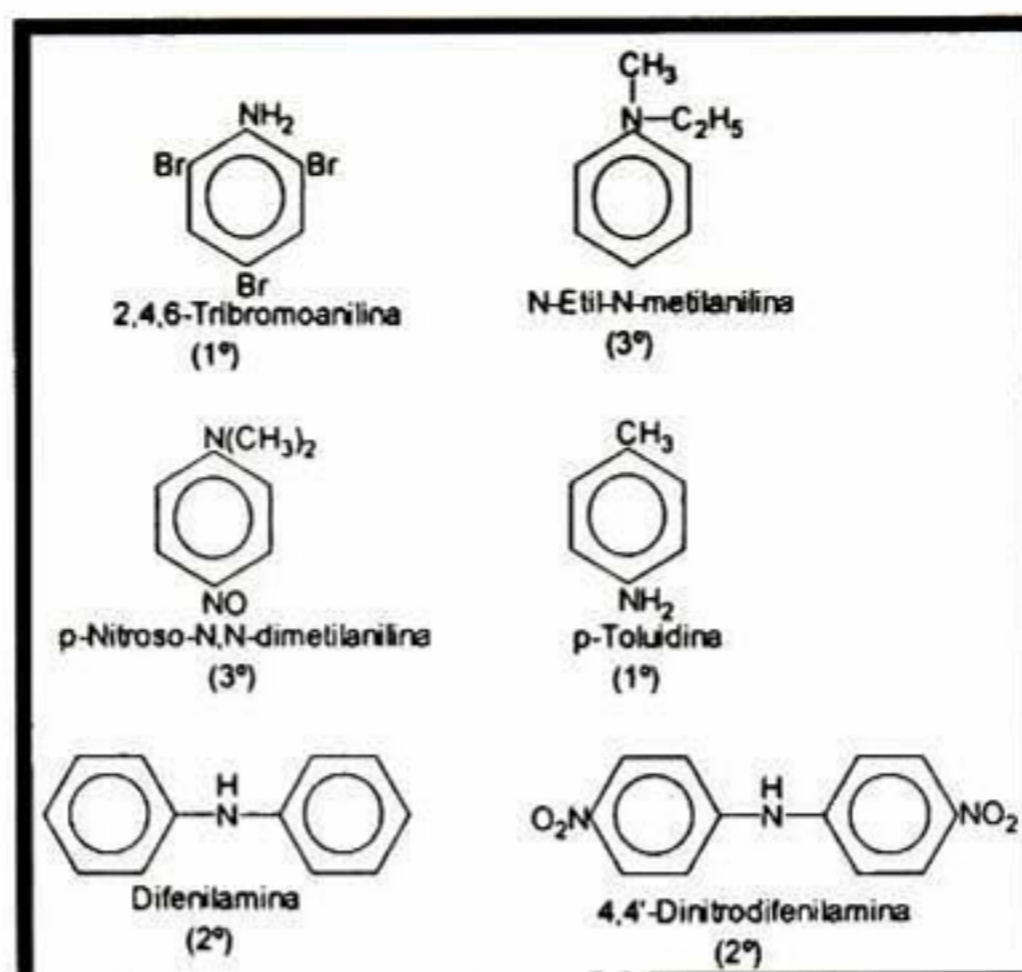


FIGURA 2.3 Aminas Aromáticas

2.1.2 Propiedades Físicas de las Aminas

Son compuestos polares y pueden formar puentes de hidrógeno intermoleculares, salvo las terciarias. Las aminas tienen puntos de ebullición altos que los compuestos no polares de igual peso molecular, pero inferiores a los de alcoholes o ácidos carboxílicos. Los tres tipos de aminas pueden formar enlaces de hidrógeno con el agua. Como resultados, las aminas menores son bastantes solubles en agua y tienen solubilidad límite al tomar unos seis átomos de carbono. Son solubles en disolventes menos polares, como éter, alcohol, benceno, etc. Las metil y etilaminas huelen muy semejante al amoniaco. Las alquilaminas superiores tienen olor a pescado en descomposición. [4]

Las aminas aromáticas suelen ser muy tóxicas, ya que son absorbidas por la piel, con resultados a menudo fatales. Se oxidan fácilmente al aire y con frecuencia se las encuentra coloreadas por productos de oxidación, aunque son incoloras cuando están puras. Son tan básicas como el amoniaco; sin embargo, las aromáticas son considerablemente menos básicas. Los ácidos minerales acuosos y los carboxílicos las convierten en sus sales con



facilidad, y el ion hidróxido acuoso las reconvierte con igual facilidad, en aminas libres. Las sales de aminas son compuestos iónicos típicos: sólidos no volátiles que, al ser calentados, por lo general se descomponen antes de alcanzar las altas temperaturas requeridas para su fusión. [4]

Las amidas se derivan no sólo de los ácidos carboxílicos alifáticos o aromáticos, sino también de otros tipos de ácidos, como los que contienen azufre o fósforo. Generalmente, son de naturaleza su capacidad de reacción es despreciable en comparación con los ácidos o aminas de los que se derivan y algunas de ellas son ligeramente resistentes a la hidrólisis. Las amidas simples de los ácidos carboxílicos alifáticos, con excepción de la formamida, se encuentran en estado sólido a temperatura ambiente, mientras que las amidas sustituidas de los ácidos carboxílicos alifáticos pueden ser líquidas, con puntos de ebullición relativamente altos. Las amidas de los ácidos carboxílicos aromáticos o sulfónicos son, generalmente, sólidas. [4]

Cuando se usan los prefijos di, tri, se indica si es una amina secundaria y terciaria, respectivamente, con grupos o radicales iguales. Cuando se trata de grupos diferentes a estos se nombran empezando por los más pequeños y terminando con el mayor al que se le agrega la terminación amina. Algunas veces se indica el prefijo amino indicando la posición, más el nombre del hidrocarburo. [2]

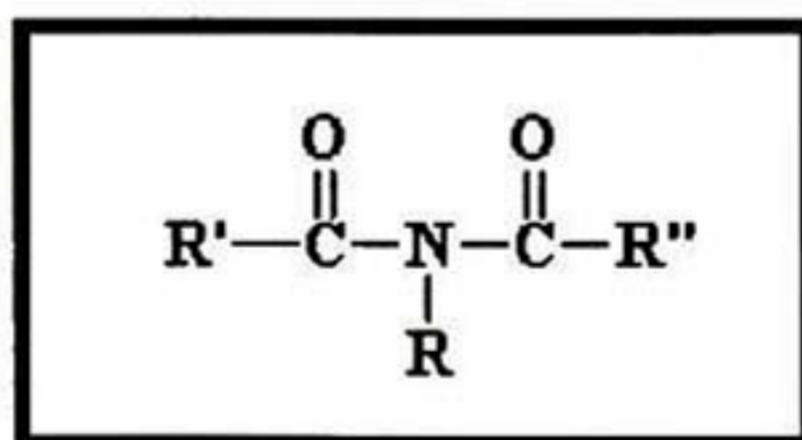


FIGURA 2.4 Grupo Amida

Las poliamidas se obtienen por polimerización del grupo amida (Figura 2.4) y normalmente toman una de dos formas. La primera de éstas es una estructura lineal dónde los átomos del grupo amida son parte de una cadena lineal (Figura



2.5). La segunda de estas estructuras es una estructura heterocíclica dónde el grupo amida es parte de una unidad cíclica en la cadena del polímero.

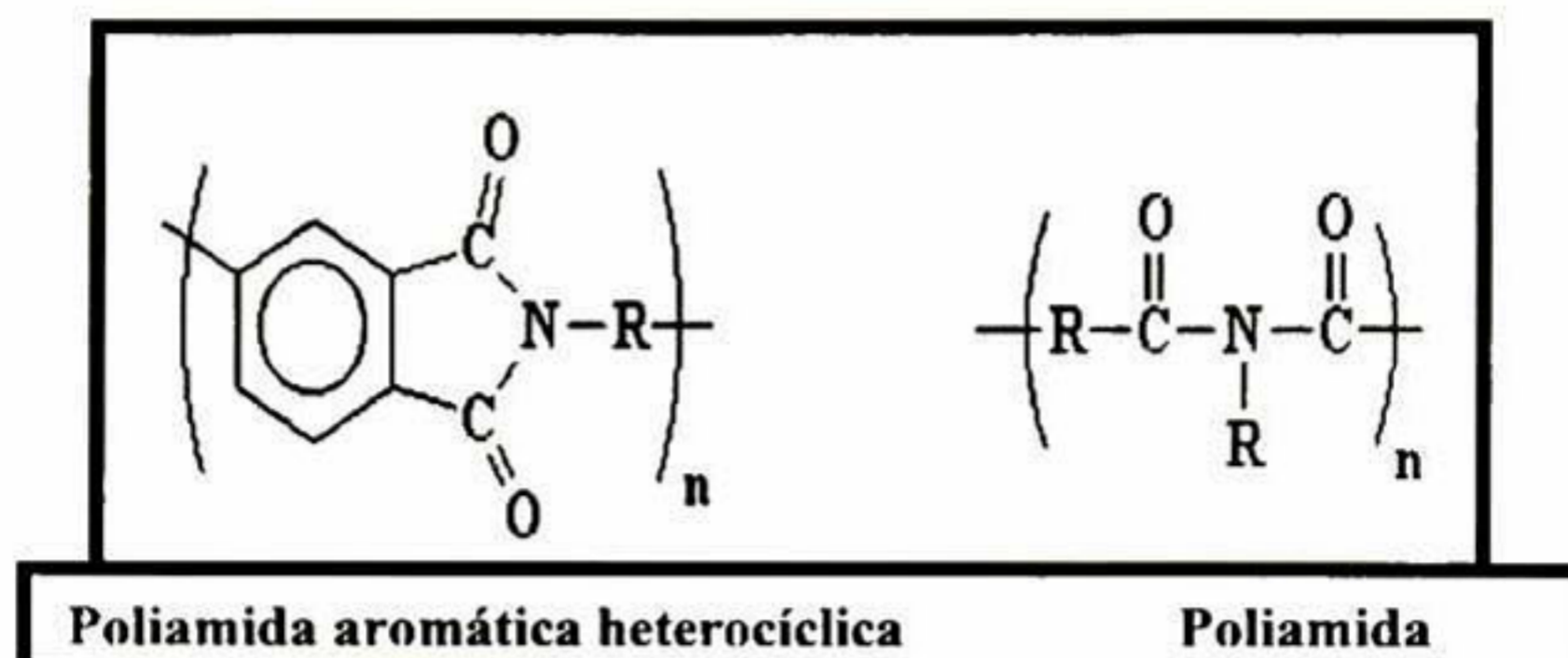


FIGURA 2.5 Estructura de las poliamidas

Se usan para los pavoneados del chasis en algunos automóviles así como en la parte baja de la cabeza del motor, debido a que pueden resistir el intenso calor y los lubricantes corrosivos, combustibles, y refrigerantes que los automóviles requieren para su adecuado funcionamiento. También pueden usarse en tarjetas de circuitos, como aislante, fibras para ropa protectora, compósitos, y adhesivos, incluso en muchas aplicaciones cotidianas. También se usan en la construcción de muchos aparatos, en la fabricación de envolturas para la comida empacada debido a su estabilidad térmica, resistencia a los aceites y grasas, y a su transparencia a la radiación del microondas (Brust). [2]

En aplicaciones eléctricas se utiliza el ácido poliámico, como generador de la poliamida, el cual por calentamiento reacciona para formar la poliamida (Figura 2.6). [3]

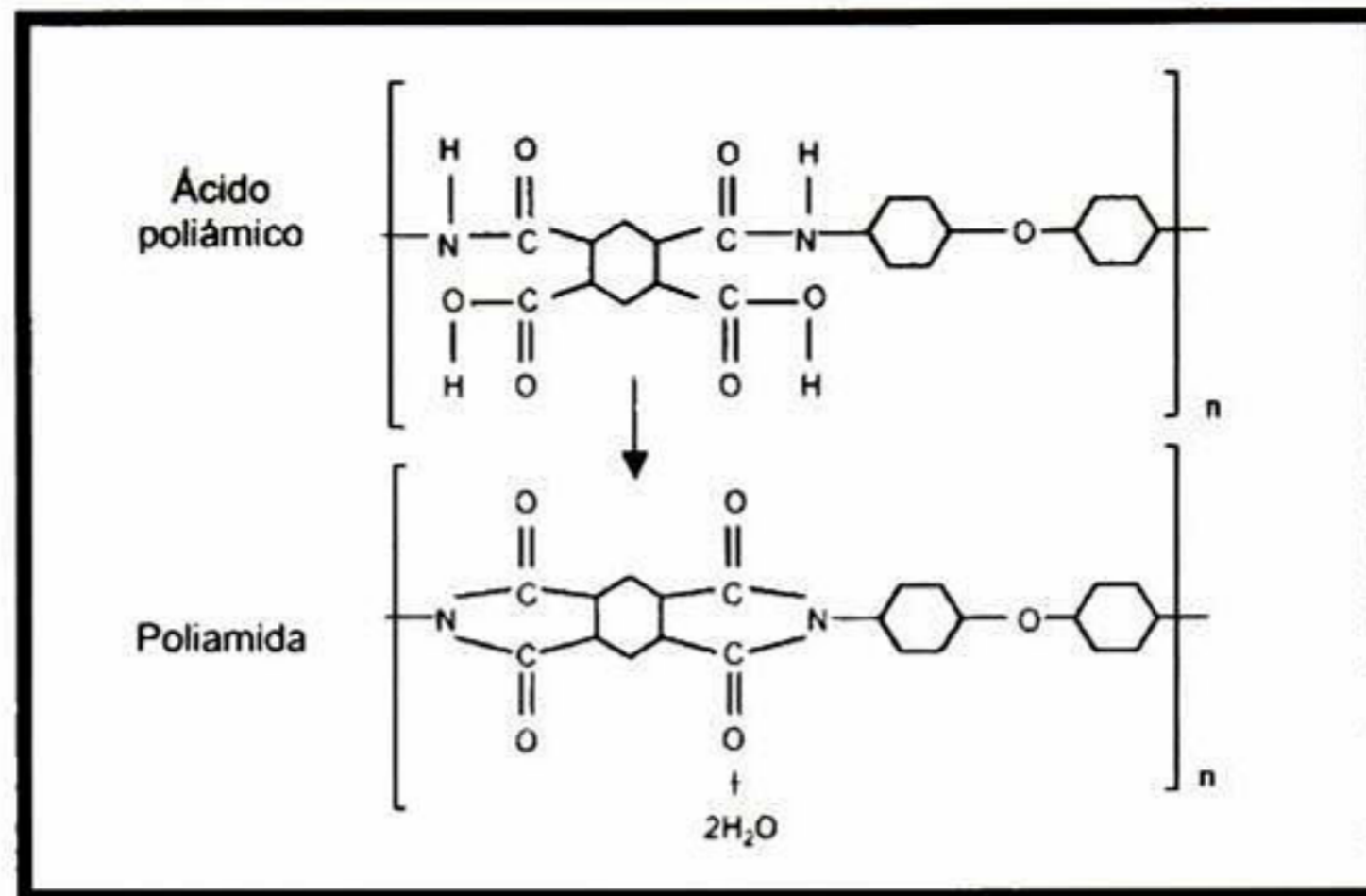


FIGURA 2.6 Reacción de la formación de la poliamida

2.2 Materiales Cerámicos.

Los materiales cerámicos son compuestos químicos o soluciones complejas, que contienen elementos metálicos y no metálicos. Los materiales cerámicos tienen una amplia gama de propiedades mecánicas y físicas. Tradicionalmente se han utilizado como materiales de construcción pero el desarrollo tecnológico actual ha determinado la aparición de nuevos materiales cerámicos, tanto puros como mezclados con óxidos metálicos y compuestos de carbono, que pueden aplicarse a otros ámbitos, además del tradicional de la construcción. Estos materiales presentan una estructura atómica formada por enlaces híbridos iónico-covalentes que posibilitan una gran estabilidad de sus electrones y les confieren propiedades específicas como la dureza, la rigidez y un elevado punto de fusión. Sin embargo, su estructura reticular tiene menos electrones libres que la de los metales, por lo que resultan menos elásticos y tenaces que éstos. [1]

2.2.1 Propiedades y aplicaciones

Debido a sus enlaces iónicos o covalentes, los materiales cerámicos por lo general son duros, frágiles, con un alto punto de fusión, tienen baja conductividad eléctrica



y térmica, buena estabilidad química y elevada resistencia a la compresión, debido a esto, los materiales cerámicos se caracterizan por las siguientes propiedades:

- **Resistencia a la temperatura:** Esta propiedad se fundamenta en tres características de los materiales cerámicos: a) elevado punto de fusión; b) bajo coeficiente de dilatación y c) baja conductividad térmica. Su elevado punto de fusión supera el de todos los metales y su bajo coeficiente de dilatación los hace particularmente resistentes a los choques térmicos. Otros materiales, en esta circunstancia, experimentan cambios de volumen que determinan la aparición de grietas y su posterior rotura. Su baja conductividad térmica permite su empleo como aislantes.

- **Resistencia a los agentes químicos:** La estructura atómica de los materiales cerámicos es la responsable de su gran estabilidad química, que se manifiesta en su resistencia a la degradación ambiental y a los agentes químicos. Las aplicaciones de los diferentes tipos de materiales dependen de su estructura y de los agentes químicos a que vayan ser sometidos. La alúmina de elevada pureza se emplea en prótesis o implantes óseos o dentales por su resistencia al desgaste y a la corrosión, y su gran estabilidad a lo largo del tiempo. El grafito, el carburo de silicio y los cementados se utilizan en la industria para diferentes aplicaciones, dependiendo del fluido al que han de estar expuestos. Pueden emplearse en conducciones, componentes de tuberías y válvulas. De forma más restrictiva, pueden utilizarse para fabricar el revestimiento interno de crisoles y contenedores de metales fundidos, ya que, además de soportar sus elevadas temperaturas, no les afecta la corrosión. Sin embargo, conviene distinguir entre los metales de bajo punto de fusión, como el estaño o el plomo, y los de elevado punto de fusión. Para estos últimos, de elevada reactividad, es necesario elegir cuidadosamente el revestimiento. Se utilizan materiales cuando éstos han de entrar en contacto con productos químicos. Si los fabricados a base de óxidos de magnesio



soportan bien las bases, pero son atacados por los ácidos; el dióxido de silicio resiste los ácidos, pero es atacado por las bases. Como solución intermedia, el nitruro de silicio presenta buena resistencia a ambos agentes químicos. Los materiales cerámicos carentes de óxidos, como el nitruro de boro suelen presentar un buen comportamiento frente a los gases calientes y los vapores.

- **Cualidades eléctricas:** La estructura cristalina de los materiales cerámicos permite dotarlos de cualidades muy diversas. Las cerámicas terrosas naturales, como la arcilla, el talco, el feldespato o el pedernal, bien molidas de impurezas, se emplean para la fabricación de aislantes eléctricos en resistencias. A partir de estas cerámicas naturales y mediante un proceso de cocción hasta llegar a la vitrificación, puede obtenerse porcelana eléctrica. Se utiliza como aislante de resistencias. Como materiales semiconductores se emplean óxidos cuya estructura cristalina, tomando como base el silicio, se impurifica con materiales como aluminio, galio, indio, fósforo, arsénico antimonio, etc. Las ferritas están compuestas básicamente por óxidos de hierros, a los que se añade níquel, cobalto o magnesio. Se obtienen por sinterización y se emplean en la fabricación de imágenes por sus propiedades magnéticas. No obstante, conviene distinguir ferritas blandas y ferritas duras. La ventaja fundamental respecto a los imanes metálicos radica en su baja conductividad eléctrica, que impide la propagación de corrientes inducidas.

Debido a su enlace covalente, el SiO_2 tiene una brecha de energía grande, que separa de la banda de conducción a los electrones. Pocos de ellos llegan a tener suficiente energía para brincar de esta zona prohibida hacia la banda de conducción. En consecuencia, el SiO_2 tiene una conductividad muy baja, comportándose como aislante eléctrico. [1] La SiO_2 se obtuvo mediante dos formas:



- 1) Por el proceso sol-gel
- 2) Sílice comercial particulada

2.2.2 Propiedades de la sílice

El silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre, después del oxígeno. A diferencia del carbono, se encuentra siempre combinado, de forma casi exclusiva, con el oxígeno en forma de dióxido de silicio (sílice), SiO_2 , o de silicatos y constituye el 75% en peso de la corteza terrestre. Termodinámicamente es más posible que el silicio forme cuatro enlaces de tipo σ con el oxígeno. Por ello el silicio se une al oxígeno por medio de enlaces covalentes para formar redes tridimensionales, como se muestra en la Figura 2.7, dando lugar a un compuesto con un alto punto de fusión (1660°C) y ebullición (2000°C). [5-6]

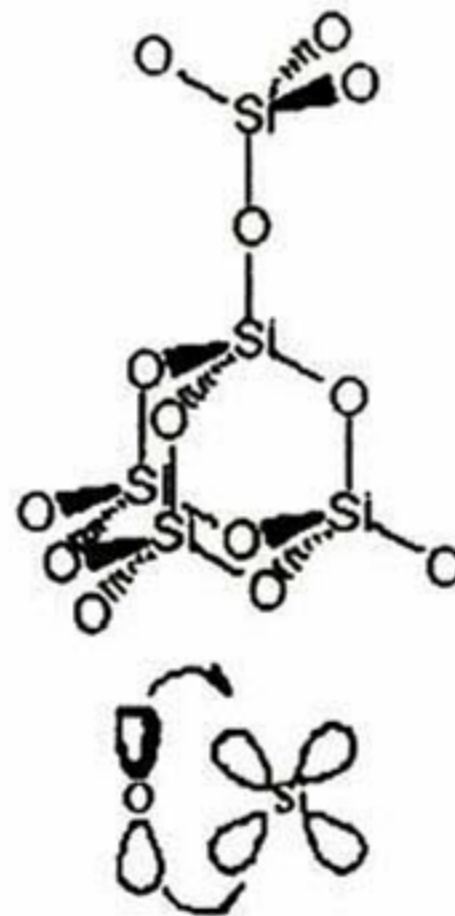


FIGURA 2.7 Arreglo del SiO_2

El SiO_2 cristalino es polimórfico (Figura 2.8a). Se han descrito más de 22 fases y al menos 12 formas cristalinas diferentes. Las principales son el cuarzo, la tridimita y la cristobalita. Cada una de ellas adopta diferentes estructuras en altas y bajas temperaturas.



Se puede encontrar la sílice en forma amorfa (Figura 2.8b), donde no se aprecia orden a larga alcance y que se utiliza para la construcción de muchos aparatos de laboratorio debido a su inercia química. Es inerte a ataques químicos excepto por el flúor, el HF y álcalis concentrados. [5]

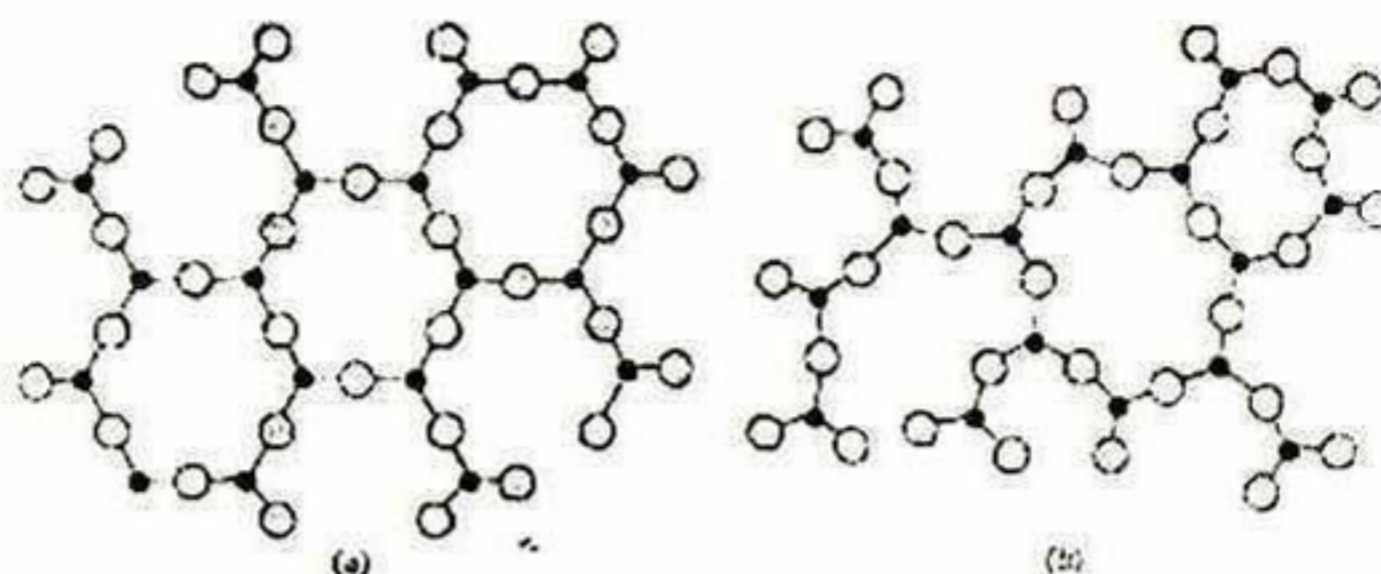


FIGURA 2.8 a) SiO₂ en fases cristalina y b) en estado amorfo, representación bidimensional de estas fases.

El vidrio se define como un material no cristalino (amorfo) en los que los átomos se encuentran empaquetados entre sí de forma que no existe orden de largo alcance. Cuando la sílice sólida se calienta por encima de su punto de fusión (aprox. 1700°C), muchos de sus enlaces Si-O se rompen. Después de enfriarse, los enlaces comienzan a formarse de nuevo, pero incluso a temperaturas significativamente por debajo de su punto de fusión, el estado cristalino no se puede restablecer con facilidad. En su lugar se forma un vidrio sub-enfriado, es decir es un estado homogéneo no cristalino parecido al de aquellos líquidos cuya viscosidad es tan elevada que permanecen rígidos durante largos periodos de tiempo. Al no existir orden a largo alcance la luz no se refleja sino que pasa a su través por lo que son materiales transparentes. [7]

Las propiedades que hacen verdaderamente importante a la sílice para aplicaciones a temperatura ambiente en la forma de recubrimientos se mencionan a continuación: [6]



❖ Estructura:	Amorfa
❖ Punto de fusión (°C):	~ 1600
❖ Densidad (g/cm ³):	2.2
❖ Índice de refracción	1.46
❖ Constante dieléctrica:	3.6
❖ Fuerza dieléctrica (V/cm):	10 ⁷
❖ Banda de absorción infrarroja (nm):	9.3
❖ Energía gap (eV)	9
❖ Coeficiente de expansión Térmica (°C ⁻¹)	5x10 ⁻⁷
❖ Conductividad térmica (W/cm-K)	0.014
❖ Resistividad dc (Ω-cm) A 25 ° C	10 ¹⁴ -10 ¹⁶

Cabe resaltar que algunas propiedades de la sílice y del agua son similares ya que la transición entre el ácido silícico hidratado y la matriz acuosa es gradualmente uno. Tanto el agua como la sílice tienen una temperatura de mínimo volumen. Estas y otras ideas sugieren que existe una relación entre la densidad del agua y la solubilidad de diferentes formas de sílice, y las dos se relacionan con el empaquetamiento de los átomos de oxígeno. [5]

2.2.3 Fases de la sílice

Por las diversas condiciones que pueden establecerse dentro de un laboratorio se tienen diferentes fases para la sílice las cuales presentan solubilidades distintas, éstas fases pueden ser divididas en: [5-6]

- Cristal anhidro de SiO₂.
- Cristal hidratado SiO₂·xH₂O.
- Sílice amorfa anhidra o anisotrópica microporosa en forma de fibras o lámina.
- Sílice amorfa anhidra e hidratada subdividida coloidalmente o forma isotrópica microporosa como soles, geles y polvos finos.
- Vidrio de sílice denso y amorfo.

Sosman [4] clasificó las fases más comunes de sílice cristalina anhidra de la siguiente forma (Tabla 2.1): [4]



Tabla 2.1 Fases más comunes de la sílice cristalina

Termodinámicamente Estable a presión Atmosférica	Rango de estabilidad Termodinámica (°C)
Bajo cuarzo	A 573
Alto cuarzo	573-867 Z tridimita
Tridimita S-I	A 64
Tridimita S-II	64-117
Tridimita S-III	117-163
Tridimita S-IV	163-210
Tridimita S-V	210-475
Tridimita S-VI	475-1470 Z cristobalita
Tridimita M-I	A 117
Tridimita M-II	117-163
Tridimita M-III	Arriba de 163
Baja Cristobalita	A 272
Alta Cristobalita	272-1723

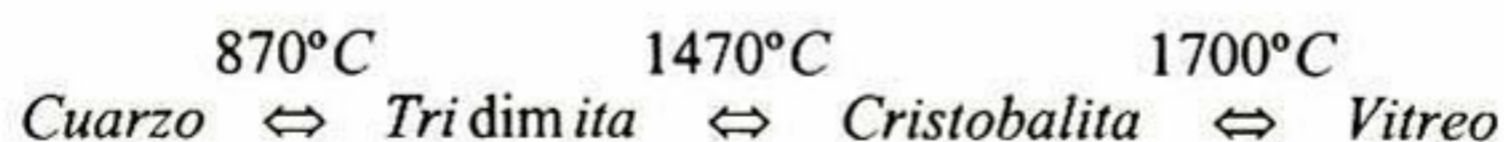
Las diferentes formas de cuarzo, tridimita y cristobalita son transformadas espontáneamente con temperatura para lo que, desde el punto vista de solubilidad, se consideren solo tres fases. [5]

Para temperatura y presiones altas, se considera el siguiente grupo que solo se forman en estas condiciones:[5]

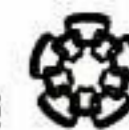
Tabla 2.2 Estructuras cristalinas en la sílice a condiciones especiales.

Termodinámicamente estable a alta presión	Rango termodinámicamente estable	
	Temperatura (°C)	Presión (kilobars)
Keatite	400-500	0.8-1.3
Coesite	Desde 300	15
	A 1700	40
Stishovite	1200-1400	160

Las transformaciones entre las tres formas más comunes y sílice vítrea son:



La transformación a tridimita aparentemente, requiere de trazas de ciertas impurezas o minerales.



2.2.4 Proceso Sol Gel.

El proceso sol-gel representa una nueva alternativa para la preparación de vidrios y cerámicas. Este proceso se utiliza en la obtención de materiales cerámicos y consiste en la preparación de un sol, la gelación del mismo y la remoción del Solvente para formar el sólido [5]. Un sol es una dispersión de partículas coloidales en fase líquida que son suficientemente pequeñas para permanecer suspendidas por movimiento Browniano. Un gel es un sólido consistente de al menos dos fases: una fase sólida que forma una red que atrapa e inmoviliza a una fase líquida [8]. En el proceso sol-gel la solución o precursor puede incluir alcóxidos metálicos, soluciones salinas metálicas, y otras soluciones conteniendo complejos metálicos. Este proceso se considera una tecnología factible debido a que su elaboración es de bajo costo así como su realización es corta, para la fabricación de películas delgadas y recubrimientos.

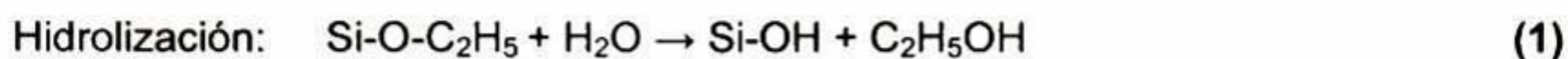
El proceso Sol-gel ha sido estudiado desde hace aproximadamente 30 años y durante ese período de tiempo se ha trabajado en la determinación de propiedades físicas, químicas y termodinámicas de diferentes recubrimientos que se han obtenido.

2.2.4.1 Mecanismo de reacción en el proceso Sol-gel.

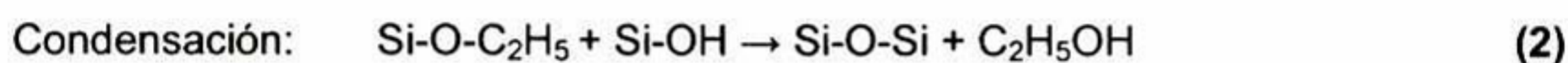
El proceso Sol-gel comprende una serie de etapas durante las que se forma un gel después de un cierto periodo de tiempo llamado tiempo de gelación (t_g) [9]. Para el caso de la sílice, se utiliza dicho proceso para la preparación de recubrimientos cerámicos vítreos ya que son transparentes, con poca reflectancia y de bajo espesor. El proceso Sol-gel usa precursores orgánicos o metalorgánicos y Solventes orgánicos o acuosos. Los precursores son hidrolizados y polimerizados en forma de polímeros inorgánicos con enlaces tipo M-O-M.



En los precursores inorgánicos (sales), la hidrólisis se realiza por la remoción de un protón desde un ión acuoso en forma de hidroxilo ($-\text{OH}^-$) o un ligando oxo ($=\text{O}$)

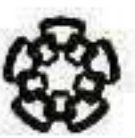


La reacción de condensación involucra a los ligandos hidroxilo con que se forma un enlace puente hidroxílico ($\text{M}-\mu(\text{OH})-\text{M}$) u oxo ($\text{M}-\text{O}-\text{M}$).



Normalmente, los iones acuosos monoméricos son las únicas especies estables a pH's bajos y varios aniones monoméricos u oligoméricos son las únicas especies observadas a pH's altos. A un pH intermedio, los iones polinucleares se definen como las especies estables frecuentes, pero la solubilidad del metal está normalmente limitada y cuando se encuentra en exceso resulta la precipitación de oxihidróxidos u óxidos. Estas reacciones ocurren a temperatura ambiente y permite la formación de geles con alta porosidad. [5-6]

El uso de ácidos y bases como catalizadores se realiza con el fin de incrementar la velocidad de la hidrólisis y la condensación y de esto depende que se obtengan estructuras que van desde un alto grado de linealidad a altamente ramificadas. En la Fig. 2.9 se muestra una representación esquemática de la formación de redes al utilizar catalizadores ácidos y básicos. La catálisis, hace que el sol produzca polímeros lineales o ramas al azar mientras que la reacción catalizada por bases produce una especie de racimos fuertemente enlazados [5]. Uno de los principales problemas para la obtención de monolitos es la formación de una gran cantidad de poros pequeños que dan origen a esfuerzos capilares largos y esfuerzos diferenciales, lo que ocasiona muchas veces la ruptura del material. En el secado



se puede agregar sustancias químicas (DCCA, Drying Control Chemical Additives) que pueden controlar el tamaño de los poros, disminuir la distribución de tamaños de los mismos y además incrementar la flexibilidad de la red. [6]

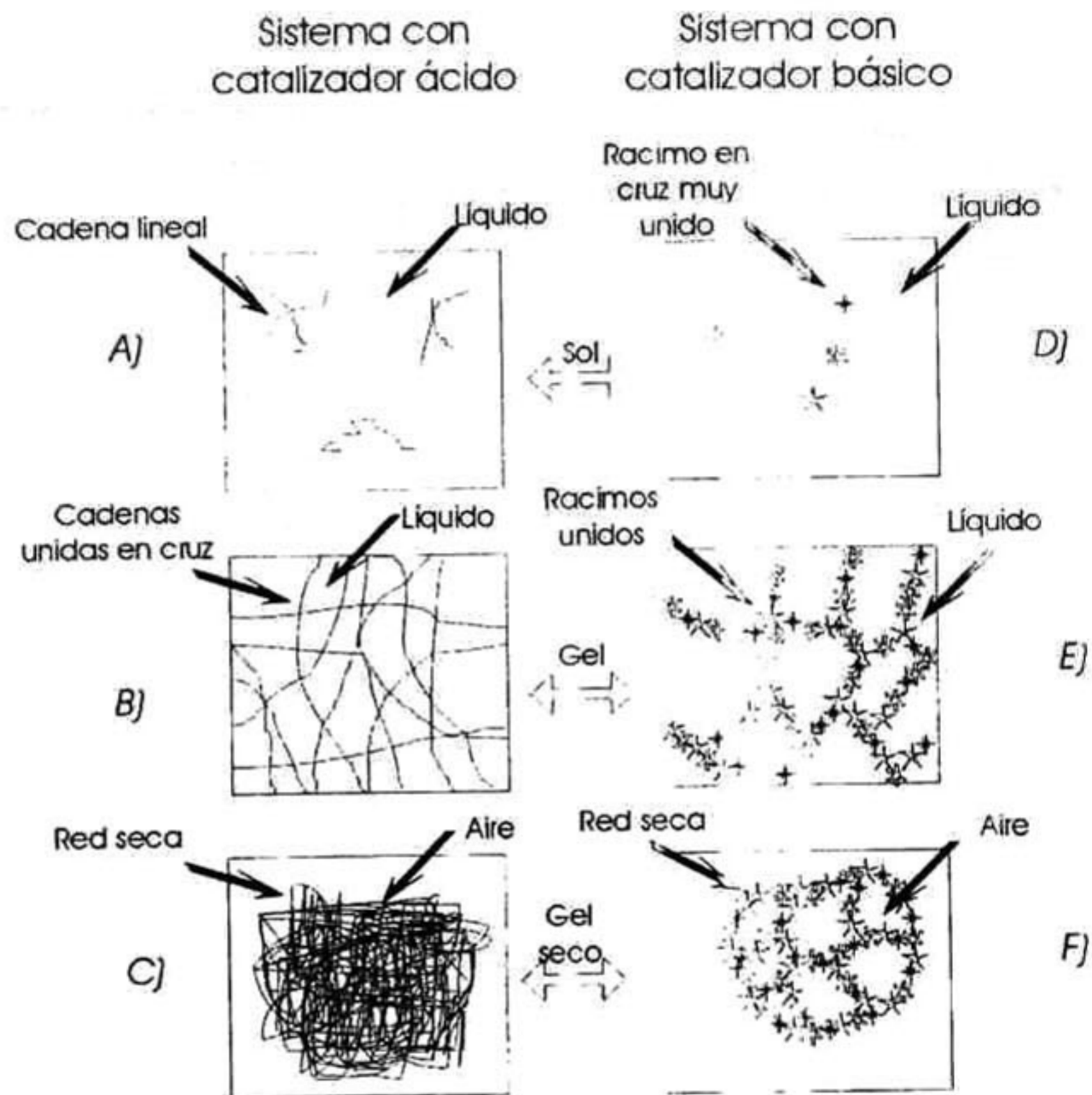
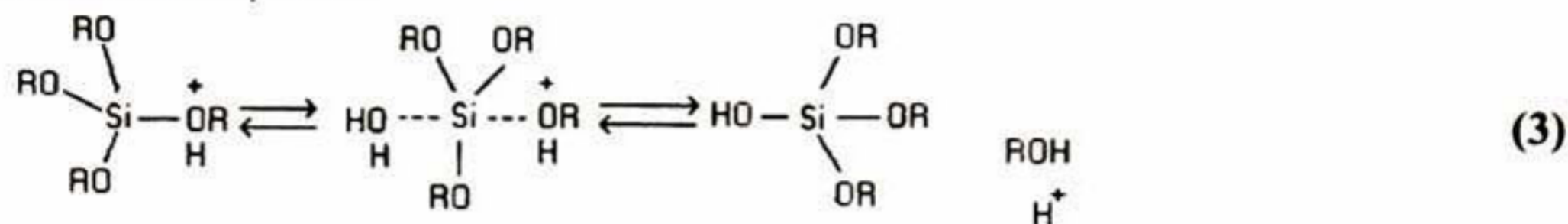


FIGURA. 2.9 Transformación sol a gel en un sol polimérico. Sol catalizado con ácido: (A) En el gel, en las primeras etapas, crecen cadenas individuales, el líquido contiene alcóxido metálico, alcohol y agua; (B) Gelación, las cadenas crecen y llegan a ser redes fuertemente unidas en forma de cruces, el líquido en los poros es muy rico en agua y alcohol, y (C) Gel seco, existe una contracción, el poro en la red se colapsa y el líquido es reemplazado por aire. Sol catalizado con una base. (D) ramas altamente bifurcadas y densas, el líquido contiene alcóxido metálico, alcohol y agua; (E) Gelación, los racimos individuales se agrupan, el líquido atrapado en los poros es rico en alcohol y agua, y (F) Gel seco, existe una contracción, el poro en la red se colapsa y el líquido es reemplazado por aire.⁽⁵⁾

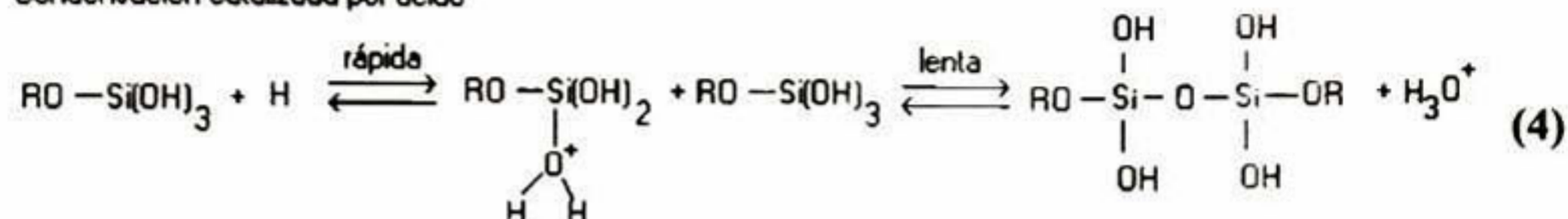


Así se tienen las siguientes reacciones de acuerdo al tipo de catalizador usado:
[9]:

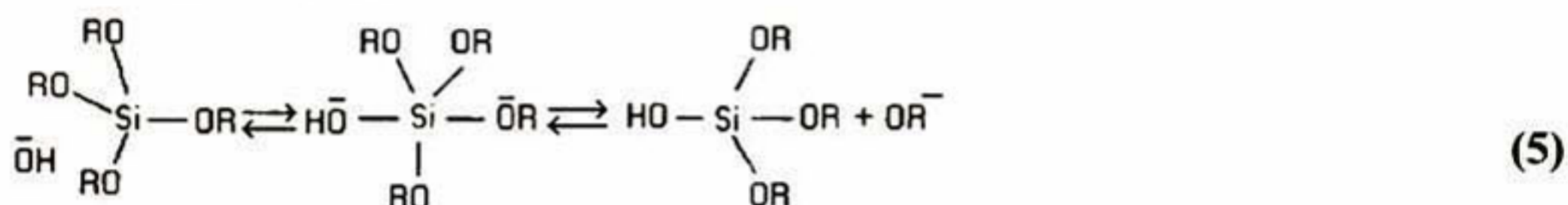
Hidrolisis catalizada por ácido



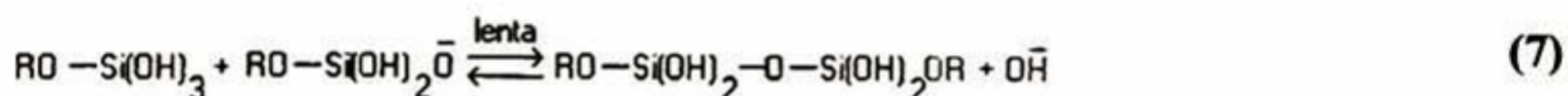
Condensación catalizada por ácido



Hidrolisis catalizada por base



Condensación catalizada por base



2.2.4.2 Teoría general de la polimerización.

Esta teoría describe las diferentes etapas por las que pasa la sílice para formar una red compacta o porosa, estas dos formas que adopta la red se relacionan directamente con el pH de la solución en cuestión. Es necesario recordar que una vez conocido este mecanismo se puede intervenir en el manejo de parámetros que permitan tener incluso estructuras cristalinas y compactas, mejorando la calidad de la sílice. [5-6,9] Las etapas en la formación de la red se describen a continuación [5]:

- El ácido monosilícico se mantiene soluble a 25° C por largos periodos de tiempo siempre y cuando se tenga una concentración por debajo de 100



ppm como SiO_2 . Se tiene la formación de monómeros cuando se tienen concentraciones entre 100 y 200 ppm como SiO_2 .

- El proceso de polimerización condensación sigue un mecanismo iónico. Por arriba de un pH 2 se tiene una velocidad proporcional a la concentración de iones OH^- y debajo de pH2, la velocidad es proporcional a la los iones H^+
- El ácido silícico tiene una alta tendencia a polimerizar cuando se tienen condiciones favorables para ello, en la polimerización se tiene un máximo de enlaces silanos y un mínimo de grupos SiOH sin condensar. En la etapa temprana de la polimerización se tiene la formación de estructuras en forma de anillo o circulo por la unión de dímeros para formar tetrámeros, posteriormente se tiene la unión de monómero para tener un aumento tridimensional. El resultado de esta adición es una partícula esférica con grupos SiOH expuestos en la superficie de la misma.
- Las esferas formadas actúan como núcleo de crecimiento. La solubilidad de las partículas más pequeñas depende del tamaño de éstas, en otras palabras, el radio de la curvatura de la superficie.
- La alta solubilidad de partículas pequeñas es pronunciada solo si el tamaño de la partícula es menor de 5 nm y mucho más pronunciada si es menor a 3 nm. Por lo tanto a un pH arriba de 7, donde la velocidad de disolución y deposición de sílice es alta, la partícula crece continuamente a temperaturas ordinarias hasta que la partícula alcanza un tamaño entre 5 y 10 nm, después el crecimiento es lento.
- Arriba de pH 6 o 7, y hasta 10.5, las partículas de sílice se carga negativamente y por lo tanto se repelen unas a otras, quedando en forma coloidal. Cuando el silicato de sodio se neutraliza con ácido, se reduce la repulsión entre cargas propiciando la agregación y gelación. Sin embargo, si el sol primero se calienta entre 80-100 ° C las partículas aumentan de tamaño, disminuye su número y entonces la agregación y gelación son retardadas enormemente o incluso impedidas de manera permanente.
- A bajas concentraciones y un pH alrededor de 2, un porcentaje bastante alto del monómero se convierte en partículas discretas antes de que



comiencen a agregarse. Por otra parte, a un pH de 5-6, el monómero se convierte rápidamente en partículas las que simultáneamente se agregan y gelan, de tal manera que no es posible separar los dos procesos. La fase sólida es continua con forma completamente amorfa y apreciablemente soluble en agua y generalmente está en equilibrio de solubilidad con el monómero.

Se debe tener en cuenta y entender que mientras el sol se convierte en gel, los agregados que crecen contienen la misma concentración de sílice y agua que los alrededores del sol. [5-6]

Después de que el gel forma una red, la estructura se vuelve más fuerte a medida que los cuellos entre partículas llegan a ser delgados, lo que se debe a la disolución y deposición de sílice.

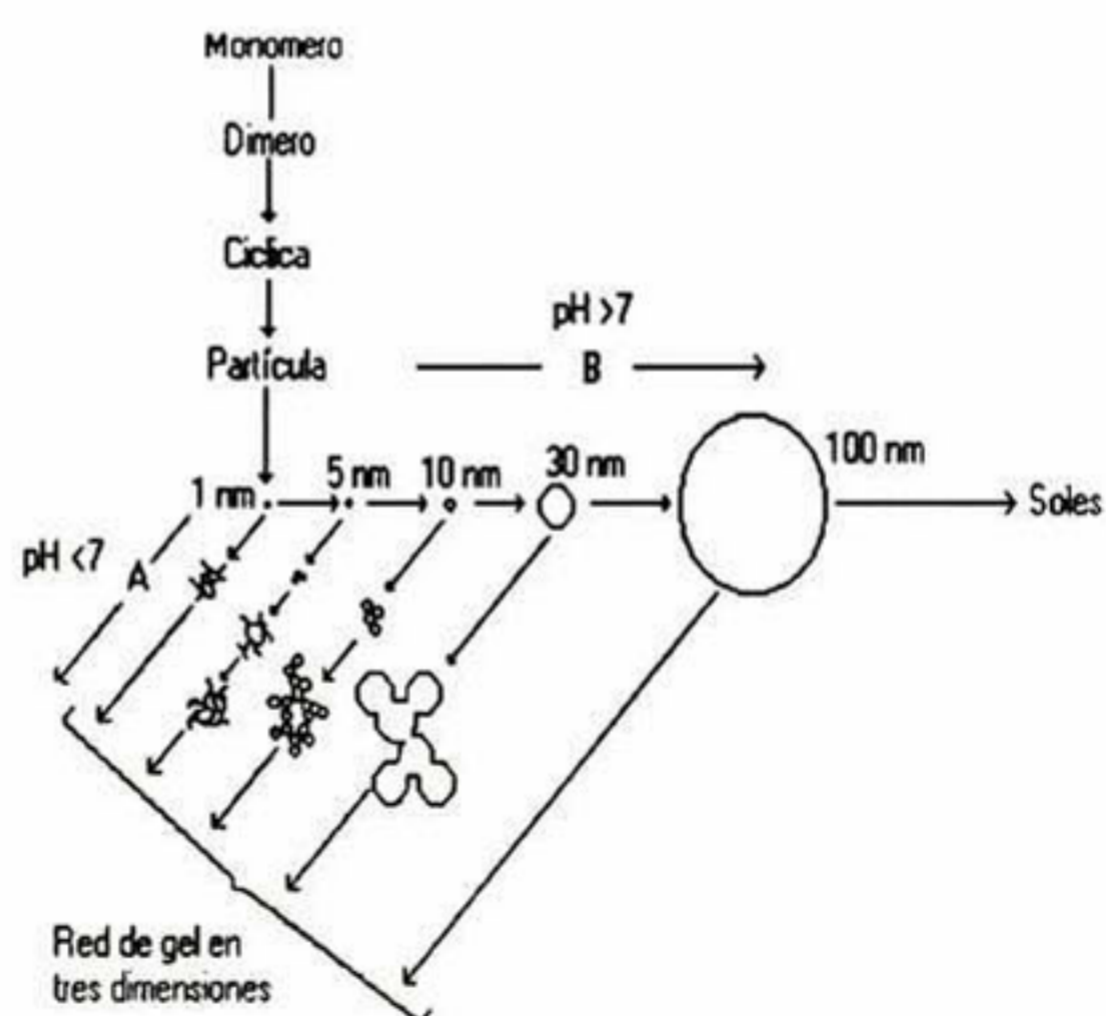


FIGURA 2.10 Polimerización de sílice. A) solución ácida, los agregados de partículas en redes tridimensionales y forma de geles⁽⁵⁾. B) solución básica, las partículas en el sol crece en tamaño con una disminución en el número.



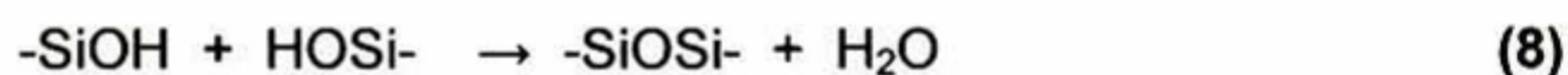
2.2.4.3 Polimerización

En la formación de sílice, se consideran dos etapas: 1) las partículas de Si(OH)_4 se condensan para formar partículas coloidales, en la solución se tiene un incremento en el tamaño de partícula lo que promueve la formación de una estructura continua aunque abierta (porosa); y 2) polimerización, ya que no es posible que dos partículas de este material se presenten rigurosamente juntas dentro de una fase común. [9-10]

Se pueden reconocer tres etapas de la reacción:

1. Polimerización de monómeros para formar partículas.
2. Crecimiento de partículas.
3. Formación de cadenas de partículas entrelazadas para formar una red para su posterior crecimiento.

En la reacción de polimerización se tiene un incremento de tamaño, de acuerdo a la siguiente reacción: [6]



2.2.5 Proceso sol-gel inorgánico.

El proceso involucra reacciones mediante las que se desestabiliza el coloide y se procede a una reacción de polimerización de las partículas de SiO_2 para formar una red tridimensional. No se involucra ningún tipo de precursor orgánico, pero se puede emplear algún compuesto orgánico con un objetivo particular, por ejemplo obtener una coloración deseada, agente hidrófobo o para rellenar los poros y por tanto disminuir la porosidad. [11]



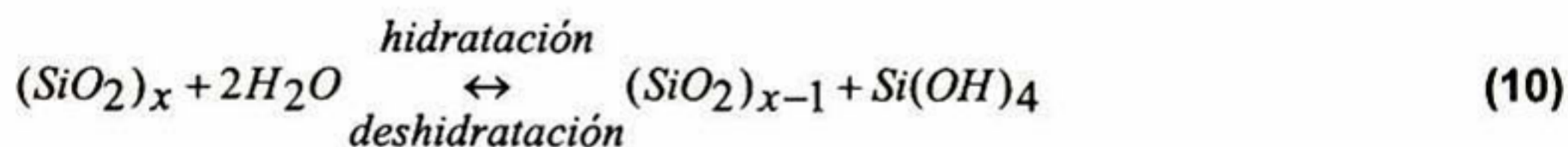
La disolución de la sílice involucra una reacción química o hidrólisis en un exceso de agua de acuerdo a la siguiente reacción:



la cual es muy parecida a la disolución de azúcar en agua.

El monómero, "sílice soluble" o Si(OH)_4 , puede ser un líquido claro si pudiera estar aislado en condición anhidra. En un estado puro se puede encontrar en forma cristalina. Hasta el momento las características de hidratación y solubilidad no han sido entendidas por completo ya que existen contradicciones en la literatura. Así tenemos, por ejemplo, los soles de sílice son extraordinariamente estables a un pH 2 donde el Potencial Zeta es cero y llega a incrementarse sensiblemente a valores de pH mayores, donde el Potencial Zeta es muy alto. [5-6]

La disolución y deposición de sílice en agua involucra reacciones de hidratación y deshidratación catalizada por iones OH^- :

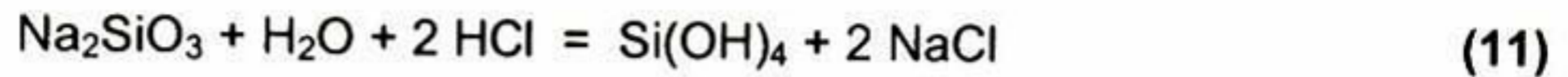


Para sílice amorfa masiva, la concentración en equilibrio de Si(OH)_4 a 25° C corresponde a 70 ppm como SiO_2 . Esta es la solubilidad de SiO_2 amorfa anhidra no porosa. Al parecer, excepto para el vidrio de SiO_2 fundido, la forma común de sílice amorfa consiste de partículas extremadamente pequeñas de sílice amorfa, o agregados porosos, donde la superficie de las mismas se hidrata por grupos SiOH . Estos muestran una solubilidad algo mayor que los polvos y geles, situándose entre 100 y 130 ppm de SiO_2 . [5-6]

Por otra parte la sílice cristalina, como el cuarzo, casi universalmente se presenta como "arena" con muy baja solubilidad, cercana a 6 ppm de SiO_2 .



Las soluciones supersaturadas de Si(OH)_4 monomérico se forman cuando la sílice se disuelve en agua a altas temperaturas bajo presión y después se enfría, o cuando una solución acuosa de silicato disuelto se acidifica de acuerdo a la siguiente reacción:



Las soluciones supersaturadas de ácido silícico en agua pura son termodinámicamente inestables ya que por medio de deshidratación se lleva a cabo la condensación o polimerización. [5-6]

El cambio en energía libre con el incremento del tamaño puede ser tan pequeño que para su evaluación se requiere de una gran cantidad de consideraciones ideales que aún no son comprobadas en su totalidad. Aún así, aparenta tener un mínimo cambio de energía contenida en soles de sílice acuosa o geles con cambio en área superficial, una vez que la superficie ha aumentado y las partículas crecen a un cierto tamaño. Estos cambios no son deseados a largo plazo. [5]

Terminología:

- ✓ Sílice soluble (o ácido monosilícico). Si(OH)_4 .
- ✓ Ácido polisilícico (oligómeros). Polímeros con peso molecular (como SiO_2) por arriba de 100,000 kg considerando que consiste de sílice altamente hidratada "activa" o partículas esféricas densas con diámetros menores a 50Å.
- ✓ Sílice coloidal. Especies altamente polimerizadas o partículas de más de 50 Å en tamaño, algunas veces se tienen partículas de menor tamaño que va de 10 a 20 Å.
- ✓ Sol de sílice. Puede referirse en general al ácido polisilícico o sílice coloidal.



2.2.5.1 Agregación de partículas.

En la polimerización de el proceso Sol-gel, se debe tener en cuenta que este proceso comienza a partir de la unión de partículas suspendidas en un medio acuoso que, en forma general, tienen forma esférica y con carga superficial lo suficientemente grande para evitar la unión de las mismas. [5]

Algunas veces no se reconoce que hay diferencias básicas entre la gelación y coagulación o floculación. Ambos involucran partículas coloidales unidas formando una red tridimensional. Pero cuando el sol se gela, primero se vuelve viscoso y después rígido. Por otra parte, cuando el sol es coagulado o floculado, se forma un precipitado. LaMer y Healy [10] propusieron que el término "floculación" se usa en el caso especial de coagulación en la cual la estructura final es promovida por puentes de moléculas orgánicas o partículas inorgánicas coloidales formando una red tridimensional libre que posee poros que permiten una filtración fácil.

El término "coagulación" proviene del latín "conducir juntos", y por consiguiente es usado para casos en que las últimas partículas son llevadas juntas en agregados relativamente densos que se fijan compactamente y por lo tanto, en contraste, son difíciles de remover por filtración.

La palabra "agregación" se usa para todas las formas en las que las partículas coloidales son unidas. Estos agregados incluyen lo siguiente (Figura 2.11):

1. Gelación, donde las partículas se unen en cadenas ramificadas que llenan el volumen del poro del sol, así que no hay incremento en la concentración de sílice en ninguna región microscópica del medio. De esta forma, el medio completo se vuelve viscoso y después se solidifica por una red coherente de partículas, las que, por acción capilar, retienen el líquido.



2. Coagulación, donde las partículas se encuentran en grupos empacados cerrados en donde la sílice está más concentrada que en el sol original, entonces el coagulo fijado es un precipitado relativamente denso.
3. Floculación, donde las partículas se unen por puentes de agente floculante, que son suficientemente largos, las estructuras agregadas permanecen abierta y por lo tanto son voluminosas.

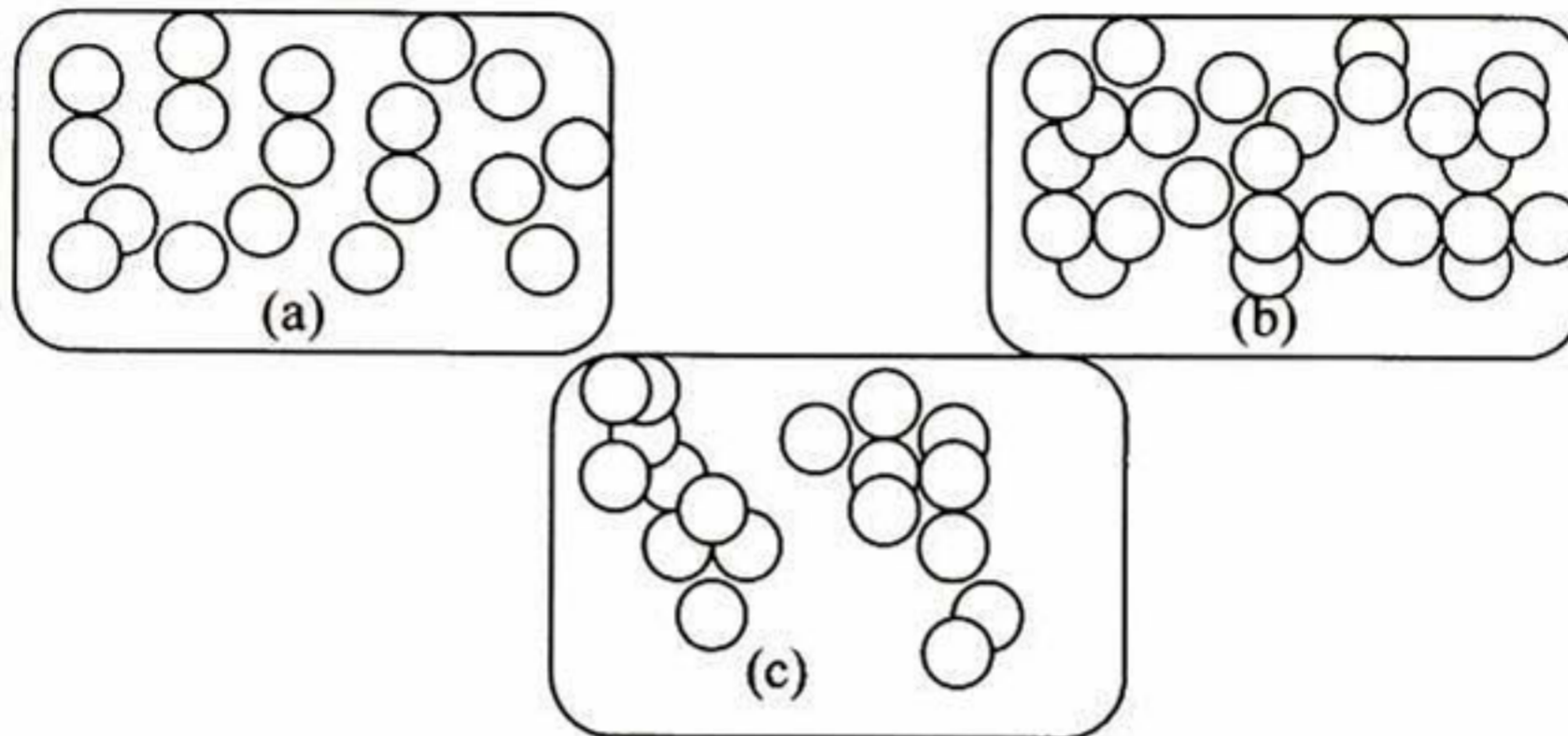
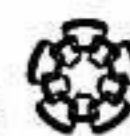


FIGURA 2.11 Sílice: gel vs. precipitado. (a) sol, (b) gel, (c) floculación y precipitado. Gelación, efecto de Ph [6].

El paso básico en la formación de un gel es la colisión de dos partículas de sílice con carga suficientemente baja sobre la superficie que permitan el contacto para formar enlace siloxanos. La formación de enlaces requieren de la acción catalítica de iones hidroxilo (o como se interpreta por algunos, la deshidratación de la superficie de partículas a pH's altos). Se ha observado que la velocidad de formación del gel en el rango de pH 3-5 se incrementa y es proporcional a la concentración del ión hidroxilo. [5-9]

Los estados por los cuales un sol se convierte en un gel seco son [9]: (a) solidificación del sol a una red de gel tridimensional de cadenas ramificadas de partículas de sílice en las cuales el líquido es retenido por fuerzas capilares; (b) reforzamiento de los enlaces partícula-partícula a sus puntos de contacto por coalescencia de partículas, (c) contracción de la red de sílice tridimensional por



evaporación de agua; (d) desarrollo de tensiones en la red de sílice como un reforzamiento progresivo, y (e) fractura del gel de sílice en fragmentos.

Una de las aplicaciones más importantes del proceso sol-gel es la producción de recubrimientos, que pueden exhibir una amplia variedad de propiedades [9-10]. La obtención de recubrimientos con características específicas se ha intensificado en los últimos años. Por este proceso se pueden recubrir interior y/o exteriormente objetos con formas complejas. Además los recubrimientos aplicados son típicamente de una micra de espesor, uniformes sobre grandes áreas y adherentes. Adicionalmente, el equipo no es caro y los recubrimientos pueden aplicarse a diversos tipos de materiales como metales, plásticos y cerámicos. La aplicación de los recubrimientos se logra a baja temperatura; aunque en muchos casos son necesarios tratamientos térmicos con el propósito de densificarlos. Adicionalmente los recubrimientos aplicados pueden prepararse con estructura cristalina o amorfa.

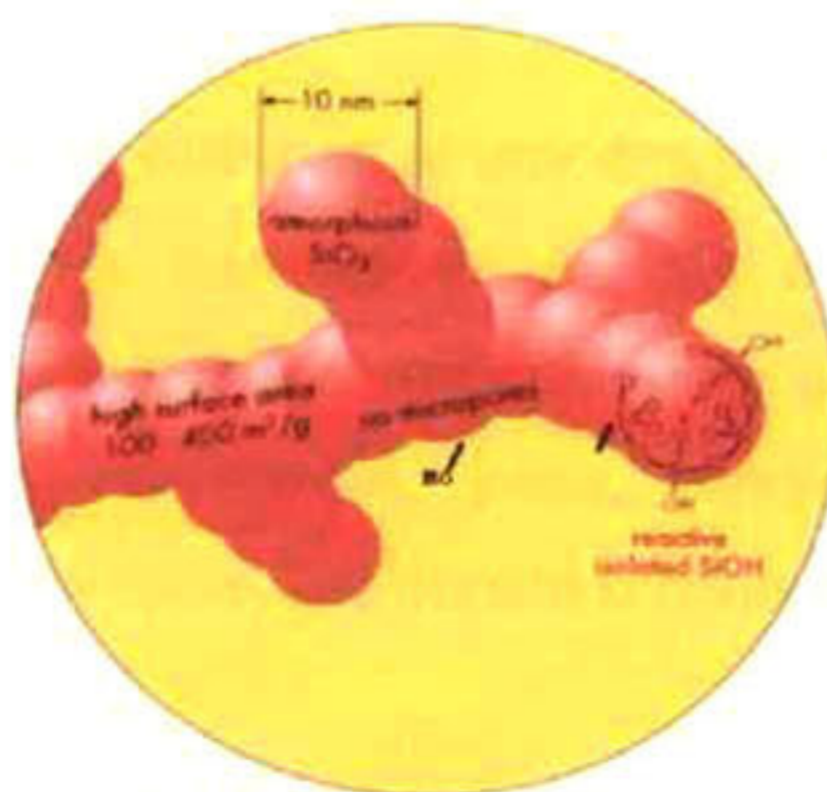
2.2.6 Sílice Particulada

La sílice amorfa puede ser producida por un proceso produciendo sílice pirogénica o por un proceso de humectación, el cual produce sílice precipitada o sílice gel. La Sílice pirogénica es producida por la hidrólisis del Tetracloruro de Silicio en una flama de oxígeno/hidrógeno a temperaturas de aproximadamente 1000°C. La relativa alta temperatura da un producto que tiene bajo contenido de agua y una estructura no cristalina. La sílice precipitada y la sílice gel son hechas por la precipitación del SiO_2 a partir de una solución de silicato de sólido por la adición cuidadosa y controlada de un ácido. La sílice precipitada y la sílice gel contienen una gran cantidad de puentes de agua y tienden a aglomerarse, causando que tengan un tamaño de partícula grande. También tienen una estructura amorfa o no cristalina.



Estos tipos de sílice, que pueden ser hidratadas o no hidratadas contienen silicio con oxígenos conectados en redes de macromoléculas tridimensionales. Este arreglo de átomos resulta en un gran peso molecular efectivo y, excepto para la superficie de grupos silanol que dan una inercia química general a todas las formas de sílice.

Existe una similitud fisicoquímica significativa entre la sílice hidrofílica (Figura 2.12) y la sílice hidrofóbica (Figura 2.13). La naturaleza hidrofílica del silicio amorfo sintético no tratado es debido a la presencia de grupos silanol ($\equiv \text{Si} - \text{OH}$) sobre la superficie de la sustancia. Cuando la sílice amorfa sintética no tratada se hace reaccionar con diclorodimetilsilano, éste primero es sometido a hidrólisis. A través de reacciones de condensación, pequeñas cantidades de polidimetilsiloxano son formadas. Las reacciones son completadas por la cadena principal de OH^- llamado polidimetilsiloxano con los silanoles de la superficie de la sílice hidrofílica nuevamente a través de reacciones de condensación. En la sílice hidrofóbica el agente de tratamiento original, diclorodimetilsilano, no muy detectable. La sílice hidrofóbica soporta en su superficie las especies hidrofóbicas (polidimetilsiloxanos), las cuales proyectan sobre la superficie de la sílice y algunas protegen los restos de las especies hidrofílicas, (la superficie de los silanoles), los cuales han proporcionado la sustancia química inicialmente hidrofóbica.



La sílice hidrofílica tiene aproximadamente dos grupos silanol

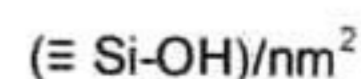
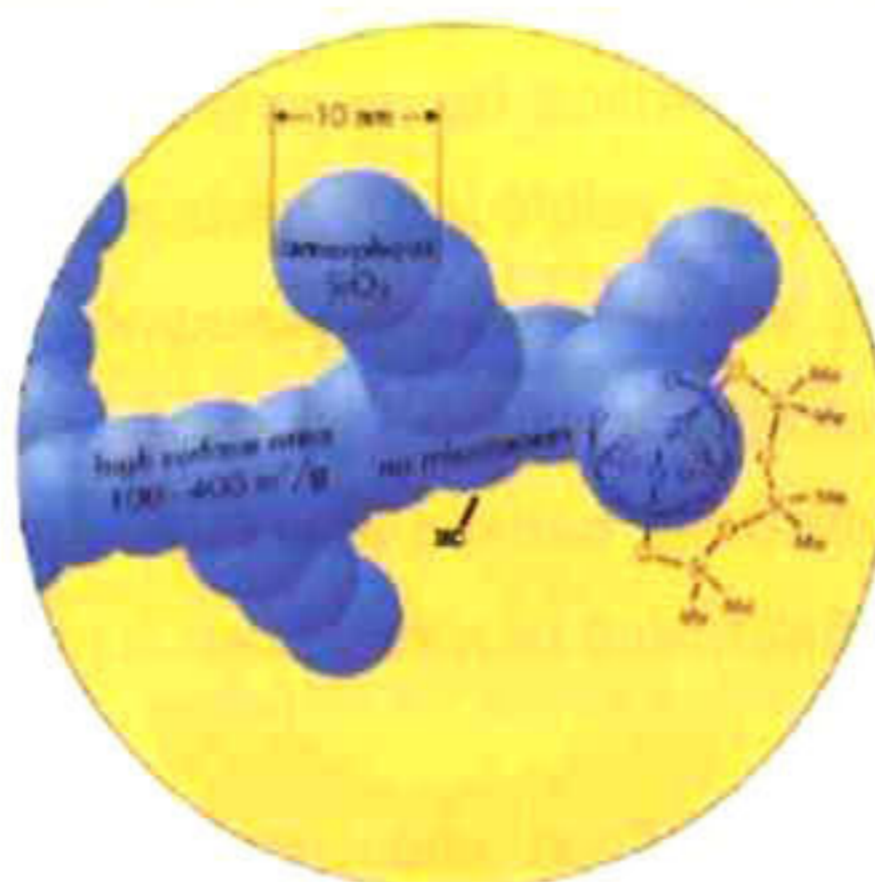


FIGURA 2.12 Sílice hidrofílica



Los productos de reacción de la sílice con diclorodimetil producen una superficie de silanoles con elementos poldimetilsiloxano.

FIGURA 2.13 Sílice hidrofóbica

Tabla 2.3 Comparación de las propiedades fisicoquímicas básicas

Propiedad	Sílice hidrofóbica	Sílice hidrofílica
Contenido de SiO ₂	≥ 99.8%	≥ 99.8%
pH	3.5-4.5	3.5-4.5
Contenido de Carbono	—	0.5-2%
Densidad de empaquetamiento	50 g/L	50 g/L
Estructura	Amorfa	Amorfa

2.3 Materiales compuestos

Los materiales compuestos se obtienen al unir dos materiales para conseguir una combinación de propiedades que no es posible obtener en los materiales originales. Estos compuestos pueden seleccionarse para lograr combinaciones poco usuales de rigidez, resistencia, peso, rendimiento a altas o bajas temperaturas, resistencia a la corrosión, dureza o conductividad.

Los compuestos se pueden clasificar en tres categorías: con partículas, con fibras y laminares, dependiendo de la forma de los materiales. El concreto, que es una



mezcla de cemento y grava, es un compuesto particulado; la fibra de vidrio, que contiene fibras de vidrio inclusas en un polímero, es un compuesto reforzado con fibras; y la madera contrachapada o triplay, que contiene capas alternas de chapa de madera es un compuesto laminar. Si las partículas de refuerzo está distribuidas uniformemente, los compuestos particulados tendrán propiedades isotrópicas; los compuestos con fibras pueden ser isotrópicos o anisotrópicos; los laminares siempre tienen un comportamiento anisotrópico.

Muchos polímeros para ingeniería, que contienen rellenos y extensores son compuestos particulados, mejorando así la resistencia, rigidez, dureza y resistencia al desgaste y a la conducción. Para mejorar sus propiedades, se han desarrollado materiales híbridos o compósitos. Estos compuestos constan de una matriz de un polímero plástico inmersas en el material cerámico, con lo que se consigue que el material posea elasticidad y tenacidad, y, por tanto, resistencia a la rotura, así como algunas otras propiedades deseadas. [1]

2.4 Modificadores de superficie

El modificador de superficie también es conocido como modificador de matriz y es un reactivo químico que se adiciona a las muestras y a los estándares para que se incremente la volatilidad de la matriz; estabiliza el material de interés, transformándolo en un compuesto definido con las propiedades requeridas; reduce interferencias espectrales y químicas; permite establecer condiciones adecuadas de pre-tratamiento térmico y el uso de temperaturas más altas, con lo cual se obtiene mejor interacción de los materiales asociados. [12]

La diferencia entre los modificadores y los aditivos no están muy claros. Generalmente se usan los modificadores para cambiar una propiedad específica, mientras los aditivos agregan una característica específica a un polímero. Los modificadores de las propiedades de un polímero tienen las siguientes características:



- Son modificadores de impacto
- Son agentes de nucleación y que eviten la nucleación
- Son compatibilizadores
- Pueden reforzar a los agentes
- Ayudan a acoplar a los agentes

2.5 Obtención de películas.

La aplicación de la solución sobre un sustrato se realizó por inmersión o escurrimiento. Las películas tienen un espesor típico de 20-30 μm , uniformes en grandes áreas y adherentes al sustrato, aunque se le puede obtener un espesor mayor modificando la viscosidad de la solución. En la técnica de inmersión, el sustrato generalmente se retira verticalmente de la solución (baño) a una velocidad constante. El equipo no es caro, especialmente cuando se compara con cualquier técnica de deposición que involucra atmósferas al vacío. Los recubrimientos pueden ser aplicados a metales, plásticos y cerámicos. [5]

2.6 Depósito del recubrimiento

Actualmente, la mayoría de los recubrimientos Sol-gel se obtienen por inmersión. El proceso consiste en un simple contacto con el sustrato que permite a las propiedades de la solución controlar la deposición. En la Figura 2.14 se muestra el proceso de obtención de un recubrimiento mediante inmersión-remoción (dipping) a velocidad constante: el sustrato se hace descender hacia un recipiente que contiene la solución. Un menisco aparece al contacto del líquido y el sustrato. Conforme se retira el sustrato, mientras que el menisco se comporta de acuerdo a las propiedades (viscosidad, tensión superficial y tiempo de gelación), se genera una película continua en el sustrato. [5]



FIGURA 2.14 Esquema del equipo de inmersión a velocidad controlada

Scribber (1988) dividió el proceso de recubrimientos por inmersión en las siguientes cinco etapas, las cuales se aprecian en la Figura 2.15: a) Inmersión, b) extracción, c) deposición y escurrimiento d) secado, y e) evaporación de Solventes volátiles, como por ejemplo el etanol, la evaporación normalmente acompaña a las etapas de extracción, deposición y escurrimiento.

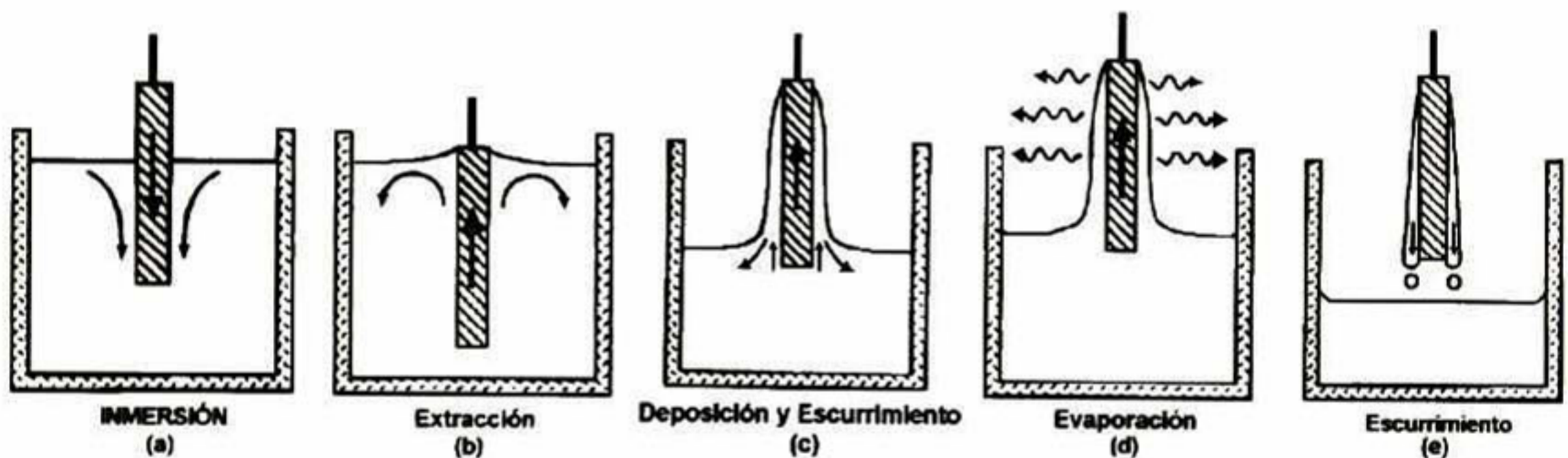
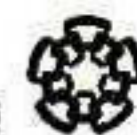


FIGURA. 2.15 Proceso de obtención de recubrimiento a velocidad constante

Para mejorar la homogeneidad del recubrimiento, se hace una adición en el proceso Dipping (inmersión-remoción), y es utilizar un rodillo fijo en la etapa de escurrimiento (Figura 2.16). El rodillo rota conforme la placa se eleva, lo cual favorece la remoción de excesos de solución, evita efectos de borde y mejora notablemente el espesor de la capa depositada.



FIGURA 2.16 Rodillo fijo adicionado al proceso Dipping para mejorar el escurrimiento.



2.7 Metodología para la obtención del material híbrido y caracterización del recubrimiento

La metodología que se utilizó en la preparación y caracterización del material híbrido poliamida-sílice se muestra en la figura 2.17.

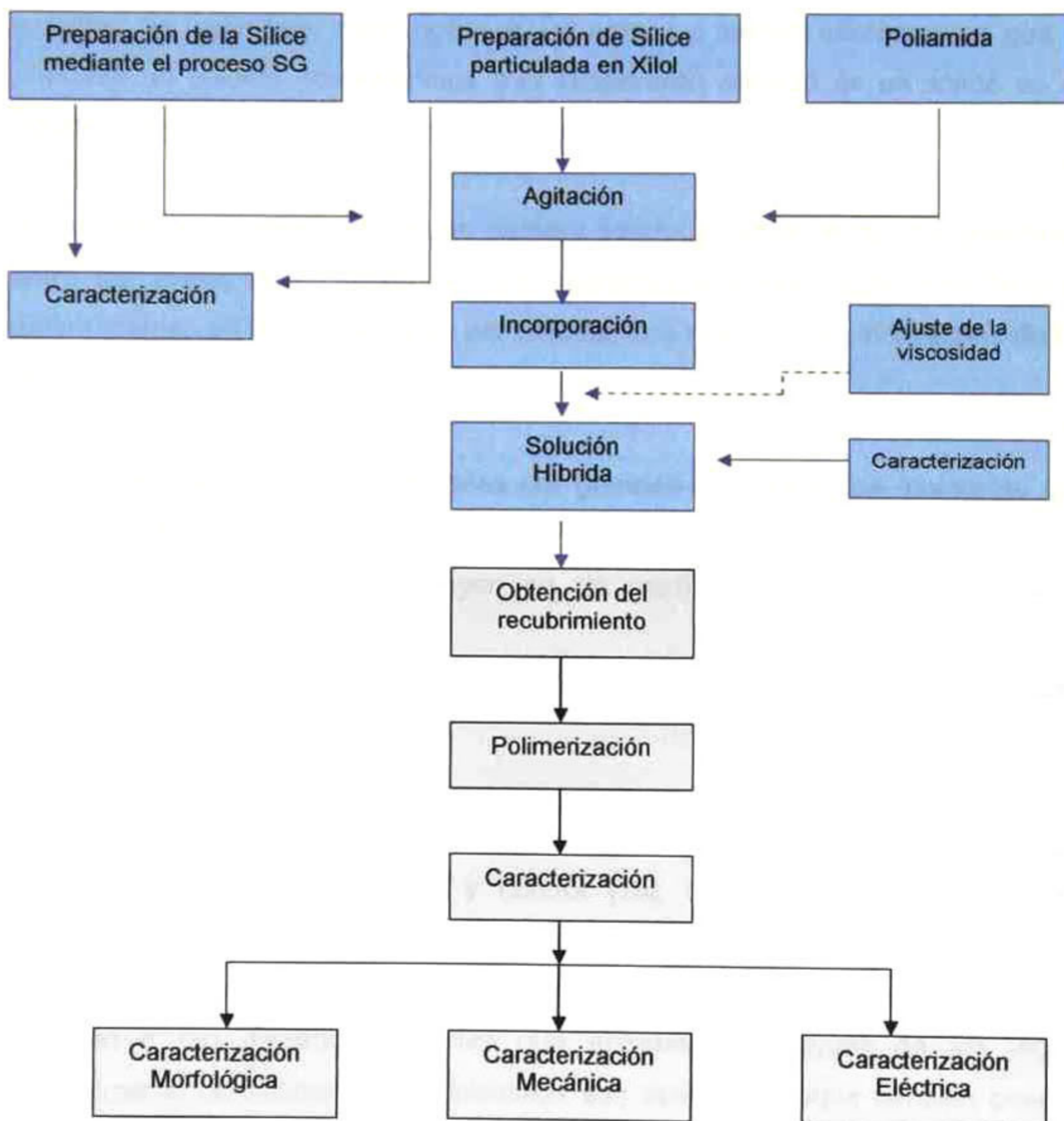


FIGURA 2.17 Diagrama de bloques del proceso de preparación de la Solución Híbrida (azul) y caracterización del recubrimiento (gris).



2.8 Potencial Zeta

2.8.1 La Electrocínética y el comportamiento de los coloides

Las moléculas y los átomos algunas veces pueden formar conglomerados bajo la influencia de fuerzas intermoleculares. Si los conglomerados resultantes son estables, se les refiere como coloides. De entre las formas diferentes en que se presenta un coloide nos referimos a la suspensión coloidal de un sólido en un líquido. [13]

Así se define un coloide; como un sistema heterogéneo en el cual las interfases entre las fases, aun cuando no son aparentes a simple vista, son factores determinantes en las propiedades del sistema. Los tres atributos principales de los coloides son:[14]

1. Contienen partículas formadas por grandes cantidades de moléculas que constituyen la fase dispersa
2. Las partículas se distribuyen en un medio continuo (fase continua o dispersante)
3. Hay un agente estabilizante que tienen afinidad tanto con la partícula como con el medio.

Los coloides están en todas partes y la medición del Potencial Zeta puede ser utilizado para su conocimiento y control [15]. Entre ellos pueden incluirse complejos sistemas biológicos como la sangre o sistemas funcionales como las pinturas. Los sistemas coloidales pueden ser tan espesos como una pasta, tipo cemento o tan diluidos como las que enturbian las aguas de los lagos, generalmente las suspensiones coloidales son acuosas aunque también pueden ser utilizadas suspensiones no acuosas. [16]



En cada caso las propiedades físicas y cualidades de las suspensiones están fuertemente afectadas por las propiedades de los coloides. Podemos cambiar las características de una suspensión al comprender las interacciones de un coloide individual con otro. En ocasiones se busca maximizar las fuerzas repulsivas (FIGURA 2.18a) entre ellos, para así producir suspensiones estables. Las repulsiones mutuas entre partículas adyacentes impiden la unión de grandes y rápidas sedimentaciones de aglomerados.

Por su tamaño microscópico, las fuerzas de unión en la superficie del coloide y el líquido son las que determinan su comportamiento. Uno de los mayores efectos de la superficie son los fenómenos electrocinéticos. Cada coloide contiene una carga eléctrica que suele ser de naturaleza negativa, aunque también puede ser positiva. Estas cargas producen fuerzas de repulsión electrostática entre los coloides vecinos. Si la carga es suficientemente elevada los coloides permanecen discretos, dispersos y en suspensión. Reduciendo o eliminando estas cargas se obtiene el efecto opuesto y los coloides se aglomeran y sedimentan fuera de la suspensión. [16]

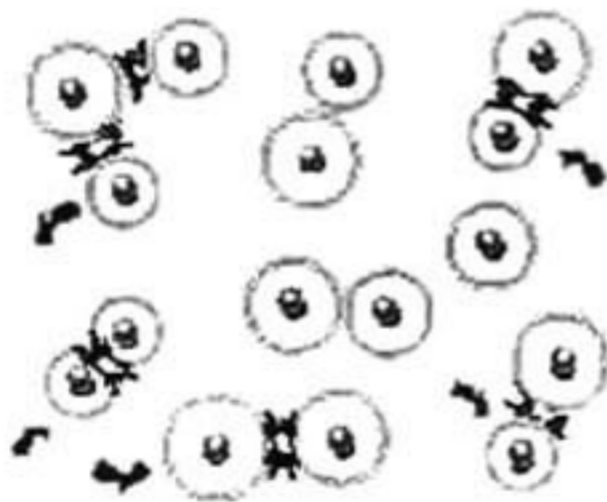


Figura 2.18 a) *Partículas cargadas, se repelen unas a otras*



b) *Partículas sin carga, las cuales están libres para chocar y aglomerar*

2.8.2 La Doble Capa

Se usa el modelo de la doble capa para visualizar la atmósfera iónica en la proximidad del coloide cargado y para explicar como actúan las fuerzas eléctricas



de repulsión. Es posible entender este modelo como una secuencia de etapas que ocurren alrededor de un solo coloide negativo, si los iones que neutralizan sus cargas son repentinamente sacados.

Inicialmente, la atracción del coloide negativo hace que algunos iones positivos formen una rígida capa adyacente alrededor de la superficie del coloide; esta capa de contra-iones es conocida como la *capa de Stern*. Otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por el coloide negativo, pero estos son ahora rechazados por la capa de Stern (Figura 2.19), así como por otros iones positivos que intentan acercarse al coloide. Este equilibrio dinámico resulta en la formación de una *capa difusa* de contra iones. Los contra-iones tienen una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contra-iones en el seno de la disolución. [17]

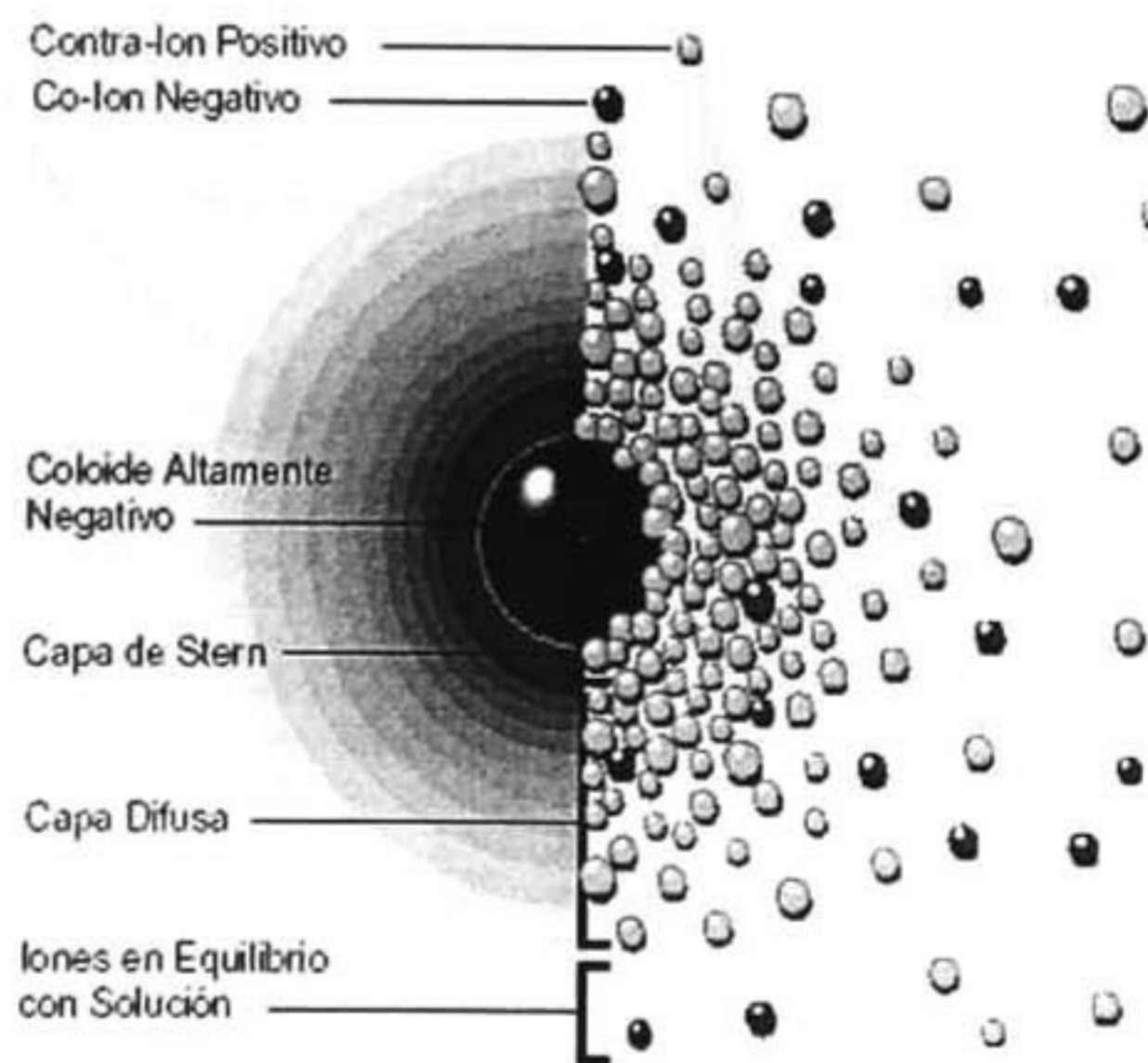


FIGURA 2.19 *Dos maneras de visualizar la Doble Capa*
La vista izquierda muestra el cambio en la densidad de carga alrededor del coloide. La derecha muestra la distribución de iones positivos y negativos alrededor del coloide cargado.



En forma similar, aunque opuesta, en la capa difusa hay un déficit de iones negativos, llamados *co-iones* pues tienen la misma carga que el coloide, mientras que las fuerzas repulsivas del coloide son compensadas por iones positivos, hasta alcanzar nuevamente el equilibrio. La capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando al coloide. A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos. La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan. [14-17]

Los contra-iones de la capa de Stern y de la capa difusa son los que juntos se le conoce como **la doble capa**. El espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones de la solución. [14-17]

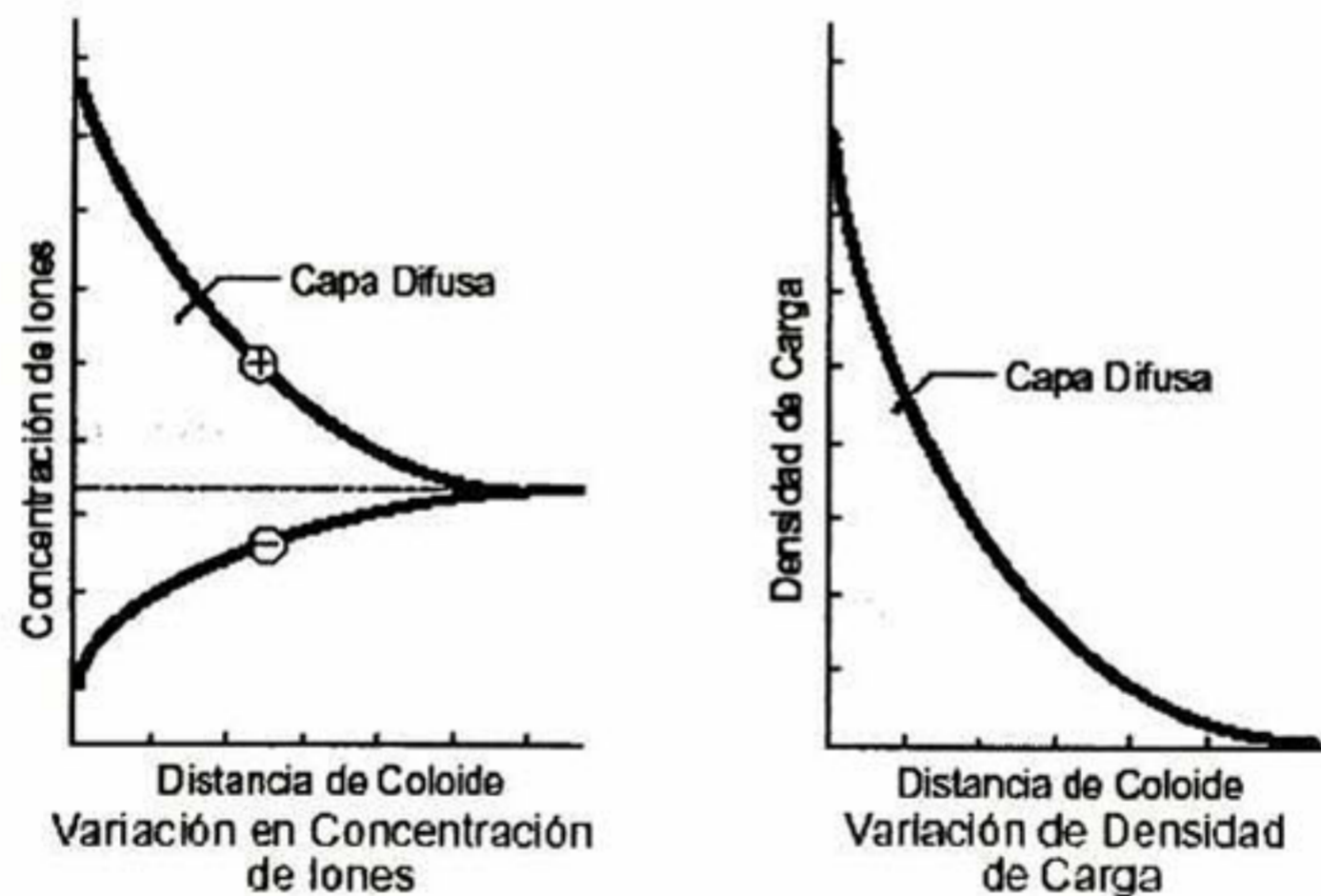


FIGURA 2.20. Variación de la densidad de iones en la capa difusa. Ambas figuras representan el cambio en la densidad de carga en la capa difusa. a) Variación en la concentración de iones positivos y negativos con la distancia de un coloide negativo. b) Diferencia en la densidad de carga positiva y negativa.



2.8.3 Obtención del Potencial Zeta

El coloide negativo y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico relativo a la solución. Este tiene un valor máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa. La caída del potencia y la distancia desde el coloide es un indicador de la fuerza repulsiva entre los coloides en función de la distancia alas cuales estas fuerzas entran en juego. [15]

Un punto de particular interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern. Este potencial es conocido como **Potencial Zeta**, el cual es importante porque puede ser medido de una manera muy simple, mientras que la carga de la superficie y su potencial no pueden medirse. El Potencial Zeta puede ser una manera efectiva de controlar el comportamiento del coloide puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides. [17]

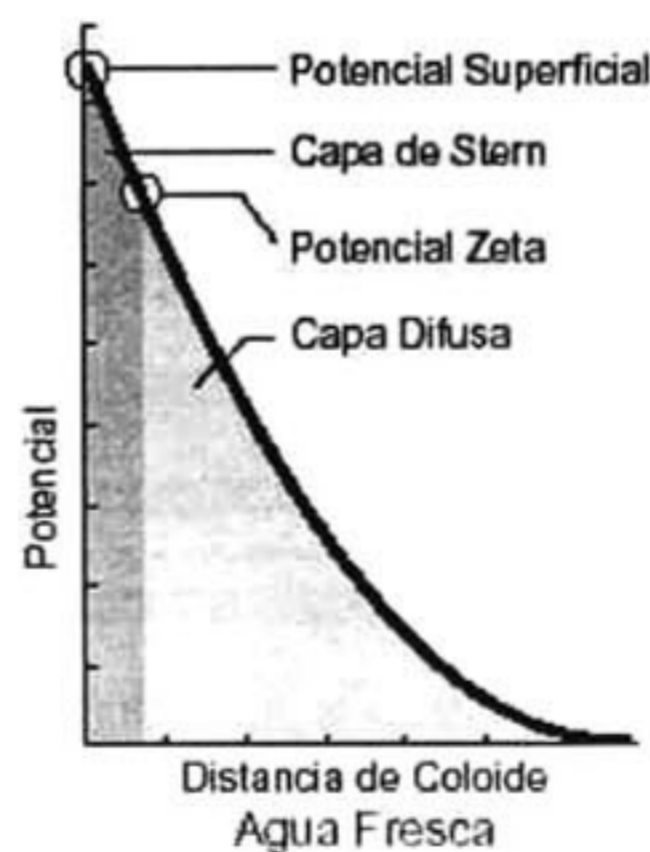


FIGURA 2.21. Potencial Zeta vs potencial superficial. La relación entre Potencial Zeta potencial superficial depende del nivel de iones en la solución. En agua fresca, la gran doble capa hace que el Potencial Zeta sea una buena aproximación del potencial superficial.



2.8.4 El balance de repulsión y atracción

La teoría DLVO (llamada así por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek) es la clásica explicación de los coloides en suspensión. Esta se basa en el equilibrio entre las fuerzas opuestas de repulsión electrostática y atracción tipo Van der Waals y explica por que algunos coloides se aglomeran mientras que otros no lo hacen. [15,17-18]

La repulsión electrostática llega a ser importante cuando los coloides se aproximan y la doble capa comienza a interferir. Se requiere energía para sobrepasar esta repulsión y forzar la unión entre las partículas. Esta energía aumenta fuertemente cuando las partículas se acercan. Se usa una curva de repulsión electrostática para indicar la cantidad de energía que hay que vencer para que las partículas puedan ser forzadas a juntarse. Esta energía llega a un valor máximo cuando las partículas están casi juntas y disminuye a cero fuera de la doble capa. Su valor máximo está relacionado con el potencial de superficie.[1,15]

La atracción de van der Waals entre los coloides es ciertamente el resultado de las fuerzas entre las moléculas individuales de cada coloide. El efecto es aditivo; o sea, una molécula del primer coloide experimentan la atracción de van der Waals de cada molécula del segundo coloide. Esto se repite para cada molécula del primer coloide y la fuerza total corresponde a la suma de todas ellas. Se usa una curva de energía de atracción para indicar la variación en las fuerzas de van der Waals con la distribución entre las partículas. [1,15]

La teoría DLVO explica la tendencia de los coloides a aglomerarse o permanecer separados al combinar la atracción de van der Waals y la curva de repulsión electrostática: La curva combinada es llamada la *energía neta de interacción*. A cada distancia el pequeño valor para dar la energía neta. El valor neto se representa entonces arriba es repulsivo o abajo si es atractivo, y así se forma la



curva. La curva de interacción neta cambia siempre de atracción a repulsión y nuevamente a atracción. Si existe una zona repulsiva, entonces el punto de máxima energía de repulsión se llama *barrera de energía*. La altura de esta barrera indica cuan estable es el sistema (Figura 2.22). [1,15-18]

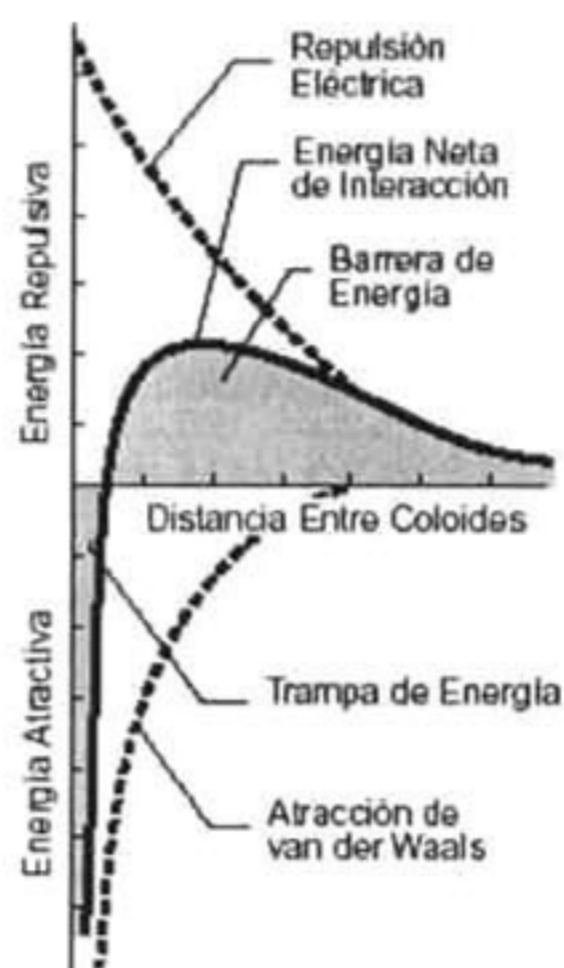


FIGURA 2.22. Interacción. La curva de energía neta de interacción se forma al substrair la curva de atracción de la curva de repulsión.

Para aglomerar dos partículas que van a chocar estas deben tener suficiente energía cinética debido a su velocidad y masa, para pasar sobre dicha barrera. Si la barrera desaparece, entonces la interacción neta es totalmente atractiva y consecuentemente las partículas se aglomeran. Esta región interna es referida como la *trampa de energía*, pues los coloides pueden considerarse como sistemas unidos por fuerzas de van der Waals. Dependiendo del propósito es posible alterar el entorno del coloide para aumentar o disminuir la barrera energética. Varios métodos pueden ser usados para este propósito, tales como cambios en la atmósfera iónica, el pH o agregando compuestos activos para afectar directamente la carga del coloide. En este caso la medida del Potencial Zeta indicará el efecto de la alteración, principalmente en su estabilidad. [1,15]



2.9 Determinación del tamaño de partícula. Dynamic Light Scatterin (DLS).

Dynamic Light Scattering (DLS) es una técnica para la medición del tamaño de partícula típica, el cual esta relacionado con el movimiento Browniano.

2.9.1 Movimiento Browniano

DLS mide el movimiento y lo relaciona con el tamaño de partícula. El movimiento Browniano es el movimiento aleatorio de partículas a través del bombardeo debido a las moléculas de Solvente que están alrededor de ellas. Normalmente DLS realiza la medición de partículas suspendidas en un líquido.

Si la partícula es grande, el movimiento Browniano será lento. Las partículas más pequeñas son "pateadas" muy lejos por las moléculas del Solvente y se mueven más rápidamente. El conocimiento oportuno de la temperatura es necesario para DLS porque la viscosidad del líquido es relativa a su temperatura. La temperatura también necesita ser estable, de otro modo la convección prevaleciente en la muestra causará movimientos no aleatorios que arruinará la correcta interpretación del tamaño. La velocidad del movimiento Browniano esta definida por una propiedad conocida como el coeficiente de difusión y generalmente esta dada por el símbolo D.

2.9.2 El diámetro Hidrodinámico

El tamaño de la partícula es calculada por el coeficiente de difusión dado por la ecuación de Stokes-Einstein:

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (12)$$

$d(H)$ = Diámetro hidrodinámico



D = Coeficiente de difusión

K = Constante de Boltzmann

T = Temperatura absoluta

η = Viscosidad

Se debe notar que el diámetro que es medido en DLS es un valor que se refiere a cómo una partícula difunde dentro de un fluido, por lo tanto es referido como un diámetro hidrodinámico. El diámetro obtenido por esta técnica es un diámetro de una esfera que tiene el mismo coeficiente de difusión que la partícula.

El coeficiente de difusión no solo dependerá del tamaño del núcleo de la partícula, sino también de cualquier estructura que exista en la superficie, así como también de la concentración y del tipo de iones que existan en el medio.

Los iones en el medio y la concentración total iónica pueden afectar la velocidad de difusión de la partícula por el cambio en la densidad de la doble capa eléctrica conocida como capa de Debye. Así una baja conductividad del medio producirá una prolongada doble capa de iones alrededor de la partícula reduciendo la velocidad de difusión y resultando en un aparente y gran diámetro hidrodinámico. Convenientemente, una mayor conductividad media sustituirá a la doble capa y medirá el diámetro hidrodinámico. [19]

El desempeño de un instrumento DLS es normalmente verificado por una medición de un estándar de poliestireno. Si el estándar necesita ser diluido primeramente para ser medido, entonces el medio de dilución es muy importante. El estándar internacional sobre el DLS (ISO 13321 parte 8, 1996) dice que la dilución de cualquier estándar de poliestireno debe ser en 10mM de NaCl. Esta concentración de sal sustituirá a la doble capa eléctrica y en su lugar el diámetro hidrodinámico será reportado. [20]



Cualquier cambio en la superficie de una partícula que afecte la velocidad de difusión corresponderá al cambio en el tamaño aparente del tamaño de partícula. La naturaleza de la superficie y la de la muestra, tal como la concentración iónica del medio puede afectar la conformación de la muestra, la cual puede tener cambios en el tamaño aparente por varios nanómetros.[19]

2.9.3 Partículas no esféricas

Todas las técnicas para medir el tamaño de partícula tienen un problema inherente en describir el tamaño de las partículas no esféricas. La esfera es el único objeto cuyo tamaño puede ser descrito por una sola y simple figura.

Existen diferentes técnicas para medir el tamaño de partícula dependiendo de lo que el usuario desee saber, como por ejemplo: área proyectada, densidad, intensidad de dispersión, y en general, se obtendrán diferentes tamaños y diferentes distribuciones de tamaños para cualquier muestra dada. Aun el tamaño en una porción microscópica dependerá de los parámetros fijados. Es importante comprender que ninguno de estos resultados son inherentemente "correctos"

El diámetro hidrodinámico para una partícula no esférica es el diámetro de una esfera que tiene la misma velocidad de difusión como la partícula. Si la forma de la partícula cambia en una forma que afecte la velocidad de difusión, entonces el tamaño hidrodinámico también cambiará. Por ejemplo; los pequeños cambios en el largo de una partícula redonda, afectará directamente la velocidad de difusión y será difícil detectar tal cambio.

La forma en la que están conformadas las proteínas y las macromoléculas frecuentemente depende de la naturaleza exacta de la dispersión del medio. Los cambios en las formas de las moléculas, generalmente afectarán la velocidad de difusión, y la DLS es una técnica muy sensible para detectar tales cambios.



En DLS, la velocidad es medida cuando las partículas son difundidas por el movimiento Browniano. Esto es hecho midiendo la tasa a la cual la intensidad de la luz dispersada fluctúa cuando es detectada usando un arreglo óptico viable. [19]

2.9.4 Principios básicos del DLS

Una celda para muestras que contiene partículas estacionarias es iluminada por un láser y observada a través de una pantalla de vidrio frío, un patrón puntual clásico es observado en la figura 2.23, éste será estacionario, tanto en el tamaño del punto como en la posición, ya que todo el sistema es estacionario.

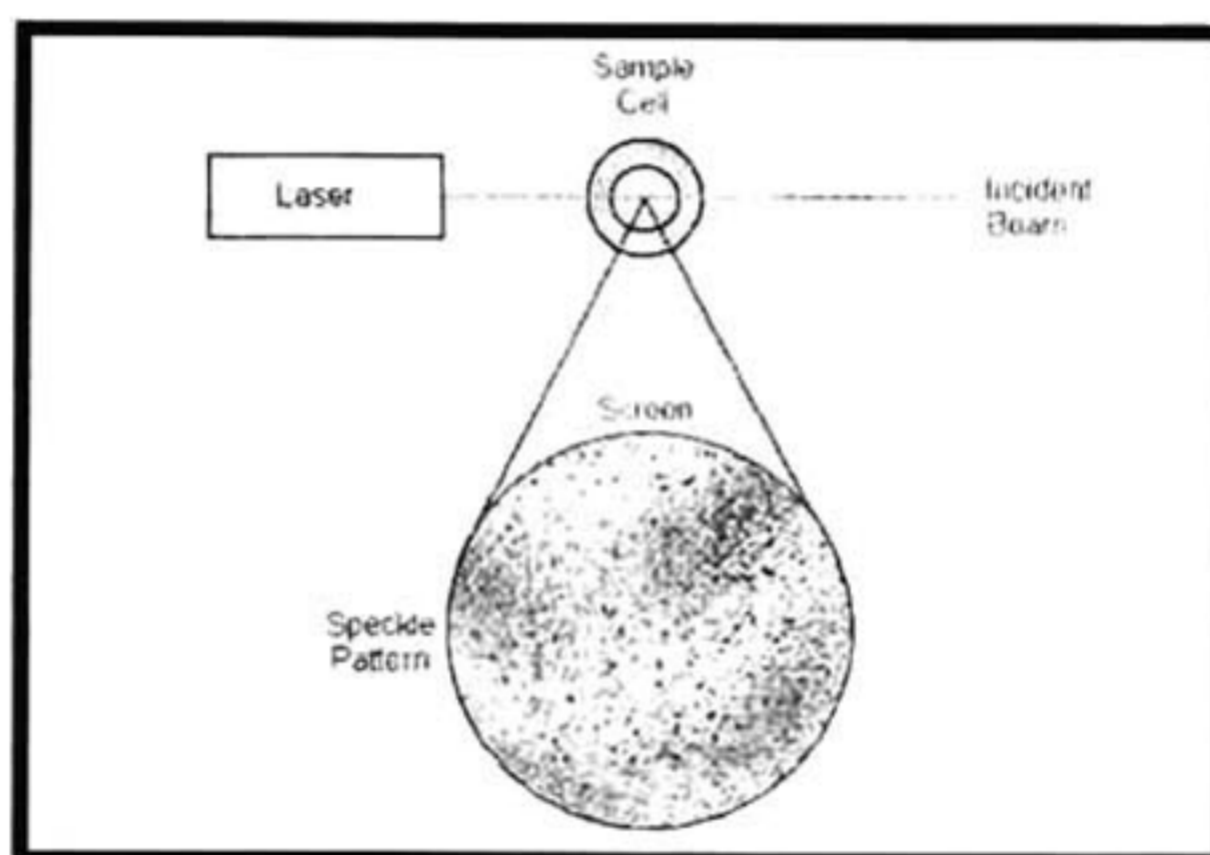


FIGURA 2.23. Representación esquemática de un patrón puntual

Los espacios oscuros es donde la fase adiciona la dispersión de luz y se destruyen cancelándose unos a otros (Figura 2.24a). La burbuja brillante de luz en el patrón es donde la luz dispersada de las partículas llega positivamente con la misma fase e interfase para formar un parche brillante (Figura 2.24b)

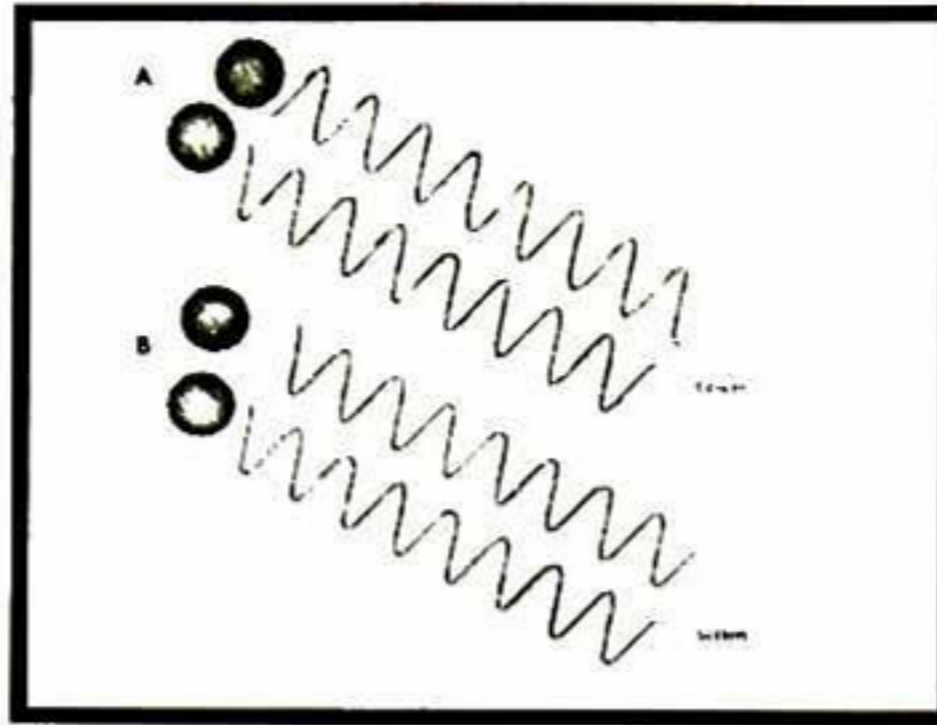


FIGURA 2.24. La señal observada depende de la caída de la luz dispersada sobre el detector.
a) Dos rayos de luz se estorban y se cancela unos a otros resultando un incremento en la intensidad detectada. b) Dos rayos de luz se mezclan y se intensifican resultando en el incremento de la intensidad detectada

Para un sistema de partículas bajo el movimiento Browniano, el patrón puntual es visto como una constante de movimiento de acuerdo a la posición de cada mancha. Esto es, debido a la adición de fase donde el movimiento de partículas es constantemente desarrollado para formar nuevos patrones. La tasa a la cual esta intensidad fluctúa, dependerá del tamaño de las partículas. La figura 2.25, ilustra esquemáticamente la intensidad típica de las fluctuaciones desde una dispersión de partículas grandes a una dispersión de partículas pequeñas. Las partículas pequeñas, causan la intensidad para fluctuar más rápidamente que aquellas grandes.

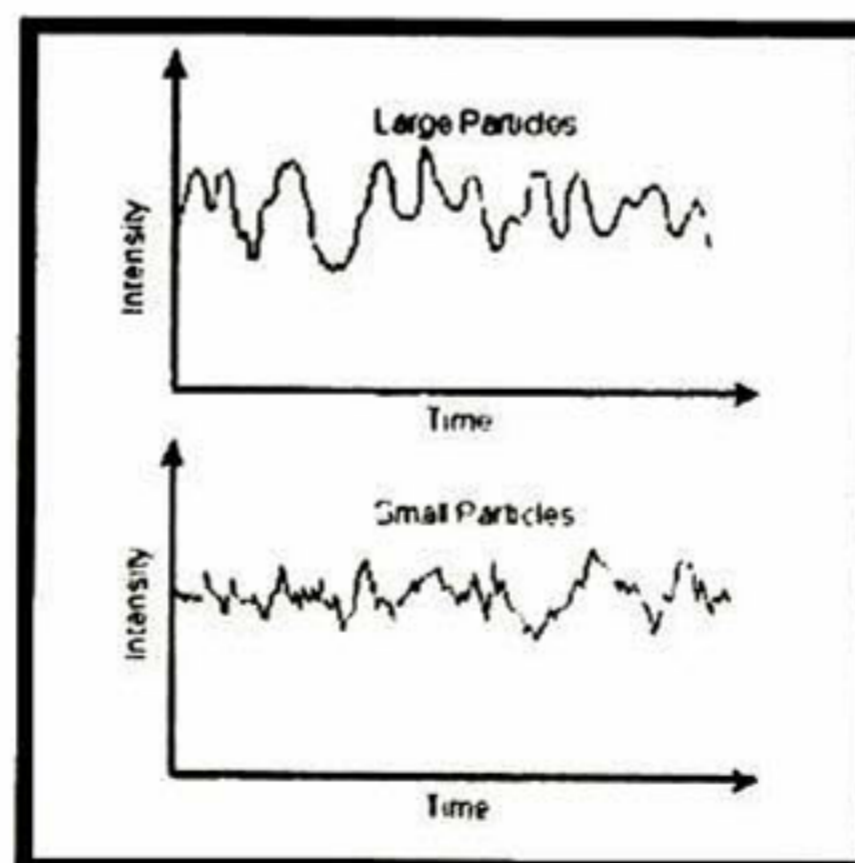


FIGURA 2.25. Fluctuaciones de intensidades típicas para partículas grandes y pequeñas



Es posible medir directamente el espectro de frecuencias contenidas en una intensidad de fluctuación del movimiento Browniano de las partículas. La mejor manera es usar un mecanismo llamado auto correlador digital.

El tamaño es obtenido de una función de correlación usando varios algoritmos. Existen dos aproximaciones que pueden ser tomadas en cuenta:

- 1) Colocar una señal exponencial para la función de correlación y así obtener el promedio del tamaño y una estimación de la distribución (índice de polidispersidad) (esto se conoce como el análisis acumulativo y es definido en la norma internacional ISO13321 parte 8)
- 2) Colocar un exponencial múltiple para la función de correlación para así obtener la distribución del tamaño de partícula.

La distribución de tamaño obtenida es una representación de la intensidad relativa de la luz dispersada por partículas en varias clases de tamaños y es por si sola conocida como una intensidad de distribución de tamaños.

Si los parámetros ópticos son correctos, esto preverá un poco de diferencia en la forma del pico. Sin embargo, si el diagrama muestra un final sustancial o más de un solo pico, entonces la teoría de Mie pueden ser usado para los parámetros de salida del índice de refracción de la muestra y convertir la distribución de intensidad en una distribución de volumen. Esto entonces dará una vista mas realista de la importancia del último o segundo pico presente. En términos generales esto será visto como:

$$d(\text{intensidad}) > d(\text{volumen}) > d(\text{número})$$

Una forma simple de describir la diferencia entre intensidad, volumen y número de distribuciones es considerar dos poblaciones de partículas esféricas de diámetro de 5nm y 50nm presentes en igualdad de números (Figura 2.24). Si el número de distribución de estas dos poblaciones de partículas es graficado, una gráfica



consistirá de 2 picos (posicionados a 5 y 50 nm) o una relación 1:1 podría ser obtenida. Si este número de distribución fuera convertido en una distribución de intensidad, entonces los dos picos cambiarían a una relación 1:1000 debido a que el volumen de una esfera es igual a $4/3\pi(d/2)^3$. Si esto fuera nuevamente convertido en una distribución de intensidad, existirá una relación de 1:1000000 entre los dos picos debido a que la intensidad de la dispersión es proporcional a d^6 (a partir de la aproximación de Rayleighs). Se debe recordad que en DLS, la distribución por la medición esta basada en la intensidad. [22]

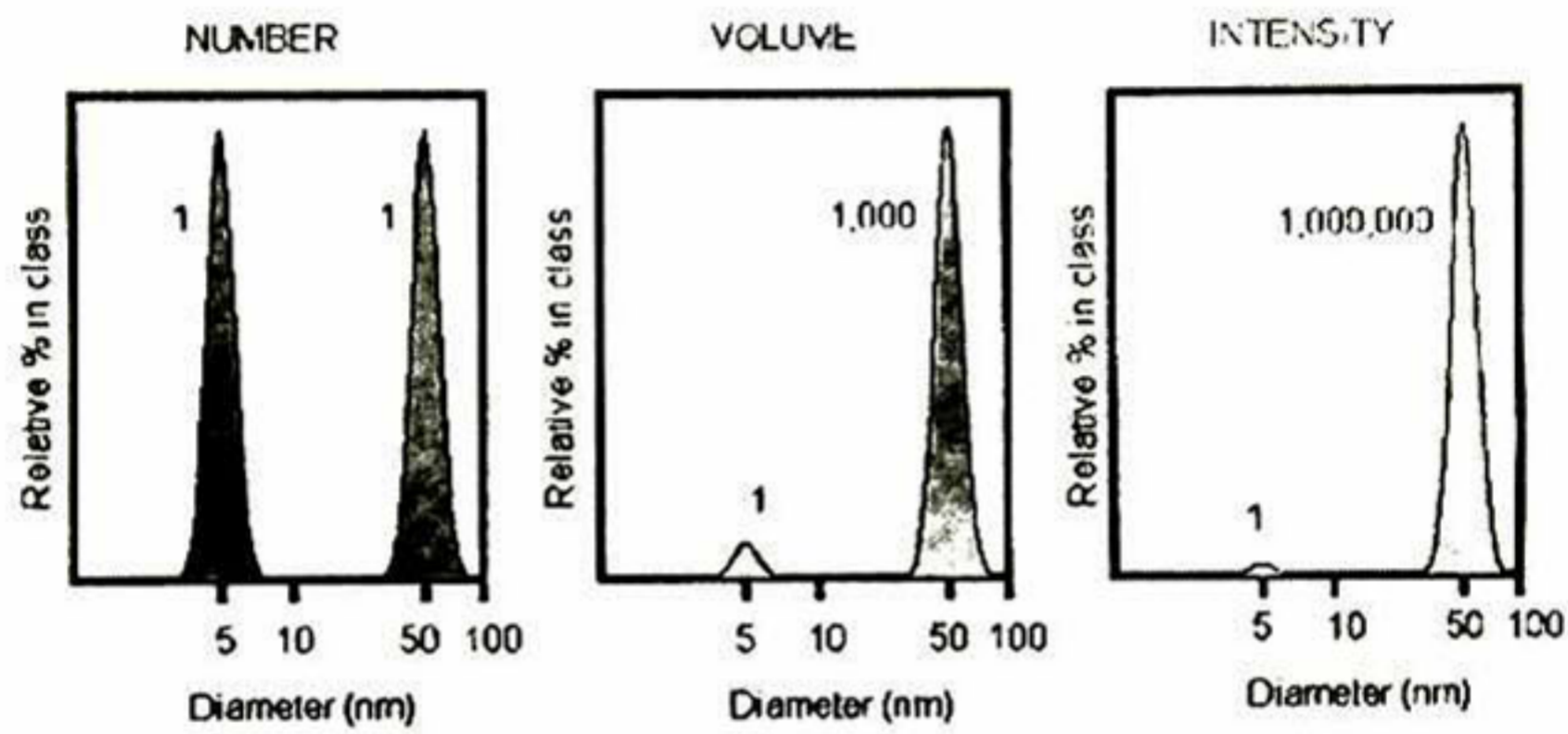


FIGURA 2.26. Número, volumen e intensidad de las distribuciones de una mezcla bimodal de 5 y 50 nm presentes en igual número.

2.10 Viscosidad

La viscosidad es la propiedad de un fluido que tiende a oponerse a su flujo cuando se le aplica una fuerza. Los fluidos de alta viscosidad presentan una cierta resistencia a fluir; los fluidos de baja viscosidad fluyen con facilidad. La fuerza con la que una capa de fluido en movimiento arrastra consigo a las capas adyacentes de fluido determina su viscosidad, que se mide con un recipiente (viscosímetro). La viscosidad es la principal característica de la mayoría de los productos lubricantes y muchas veces depende de la temperatura. Si la viscosidad es demasiado baja el lubricante no soporta las cargas entre las piezas y desaparece del medio sin cumplir su objetivo de evitar el contacto. Si la



FIGURA 2.27. Durómetro de Lápices para medir la dureza según la Norma ASTM D3363.

2.12 Adherencia

La adherencia puede definirse como la propiedad por la cual, dos superficies se mantienen perfectamente unidas por acción de fuerzas intrínsecas. Cuando se considera la adherencia de un polímero es importante reconocer que el conjunto de las propiedades mecánicas del polímero controlan el tipo de fuerzas interfaciales requeridas para la buena adherencia. La adherencia alta sólo puede obtenerse si la interfase puede sostener la tensión suficiente para inducir formas disipadoras de deformación en el polímero. Bajo la mayoría de las circunstancias pueden obtenerse sólo tales modos de deformación cuando la interfase se acopla con una densidad suficiente de uniones covalentes, junto con quizás algunos efectos de endurecimiento debido a la aspereza de la superficie. Sin embargo las mezclas de polímeros elásticos pero viscosos deforman y disipan energía a bajos esfuerzos por lo cual son capaces de aportar una fuerte adherencia a una interfase simplemente unida por fuerzas de Van der Waals.

En el caso de las pinturas el grado de adherencia que tiene la película que se forma cuando se aplica sobre una superficie (sustrato), está dado por:



viscosidad es demasiado alta el lubricante no es capaz de llegar a todos los intersticios en donde es requerido. Al ser alta la viscosidad es necesaria mayor fuerza para mover el lubricante originando de esta manera mayor desgaste. La viscosidad es una propiedad que depende de la presión y temperatura. [1]

2.11 Dureza

La dureza caracteriza la deformación local concentrada en un pequeño volumen de la superficie exterior de un material y representa la resistencia que opone el material al tratar de ser rayado o penetrado por otro.

La dureza está relacionada directamente con las propiedades elásticas y plásticas de un material. Esta relación hace que las pruebas de dureza tengan una importancia fundamental desde el punto de vista práctico. Existen varios métodos para determinar la dureza por resistencia a la penetración, los de mayor aplicación en la industria son: Rockwell, Brinell y Vickers. Hay diferentes métodos para comprobar la dureza, que se ajustan a las necesidades concretas. Algunos están pensados para caracterizar revestimientos y otros están más indicados para realizar pruebas con materiales a granel como metales, plásticos, cauchos o elastómeros.

Para realizar las pruebas de dureza de los recubrimientos preparados se tomó como referencia la norma ASTM D3363, Estándar Method of Test for FILM HARDNESS BY PENCIL TEST [22]. Este método cubre un procedimiento para una rápida determinación de la dureza de una película de un recubrimiento orgánico, en términos de los lápices referencia (Figura 2.27) se puede conocer la dureza del recubrimiento.



- **Propiedades físico-químicas** de la pintura, como ser,
 - Adhesión al sustrato
 - Cohesión molecular

- **Calidad del trabajo realizado** en cuanto a:
 - Aplicación sobre una superficie libre de contaminantes (grasas, aceites, detergentes, polvo y suciedad) y con una rugosidad que asegure un perfil de anclaje adecuado.
 - Aplicación en condiciones ambientales (humedad y temperatura) adecuadas.
 - Aplicación en condiciones de entorno (ventilación, iluminación, etc) adecuadas.
 - Buena activación de interfase de capas en las segundas manos.

- **Calidad de la pintura** que se emplea, en cuanto a los valores de adherencia que especifica el fabricante para los distintos sustratos.

Los estudios realizados sobre películas de pinturas con valores de adherencia bajos, dan como resultado una disminución de la acción protectora, debido a desprendimientos prematuros y formación de focos de corrosión en el caso de sustratos metálicos. [1]

2.13 Resistencia a la flexión

Las propiedades mecánicas de un polímero no se remiten exclusivamente a conocer cuán resistente es. La resistencia nos indica cuánta tensión se necesita para romper algo. Pero no nos dice nada de lo que ocurre con la muestra mientras estamos tratando de romperla. Ahí es donde corresponde estudiar el comportamiento de *elongación* de la muestra polimérica. La elongación es un tipo de deformación. La deformación es simplemente el cambio en la forma que experimenta cualquier material bajo tensión. Cuando hablamos de tensión, la



muestra se deforma por estiramiento, volviéndose más larga. Obviamente llamamos a esto elongación.

Existen muchas cosas relacionadas con la elongación, que dependen del tipo de material que se está estudiando. Dos mediciones importantes son la *elongación final* y la *elongación elástica*.

La elongación final es crucial para todo tipo de material. Representa cuánto puede ser estirada una muestra antes de que se rompa. La elongación elástica es el porcentaje de elongación al que se puede llegar, sin una deformación permanente de la muestra. Es decir, cuánto puede estirársela, logrando que ésta vuelva a su longitud original luego de suspender la tensión. Esto es importante si el material es un elastómero. Los elastómeros tienen que ser capaces de estirarse bastante y luego recuperar su longitud original. La mayoría de ellos pueden estirarse entre el 500% y el 1000% y volver a su longitud original sin inconvenientes.

2.14 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) es una herramienta de gran utilidad para estudiar materiales a una escala muy pequeña. El rango de tamaños observables por el microscopio electrónico (entre unos pocos milímetros y unos pocos nanómetros) se sitúa entre las posibilidades del microscopio óptico y las del microscopio de fuerza atómica, siendo el instrumento adecuado para estudiar la microestructura de materiales naturales, cerámicos y metálicos, la porosidad de plásticos y materiales poliméricos, y las distintas fases e interfases de materiales compuestos.

Mediante la microscopía electrónica se pueden estudiar todo tipo de materiales sólidos. Las muestras no conductoras se recubren con una delgada capa de oro (metalización) o carbono para hacerlas conductoras. También existen diversas estrategias para estudiar materiales con un alto contenido de líquido, como la



deseccación por punto crítico o trabajar a presión variable a baja temperatura habitualmente utilizados para el estudio de muestras biológicas.

El instrumento permite hacer distintos tipos de estudios, a continuación se mencionan algunos de estos:

1) La imagen de electrones secundarios es una fotografía de la muestra en tres dimensiones, tal y como se vería al observarla desde el cañón de electrones iluminándola desde la posición del detector de electrones secundarios. Este tipo de imagen permite estudiar tamaños y formas de granos o partículas, recubrimientos o poros en cualquier tipo de material, estudio de segregaciones y defectos microscópicos, identificación de materiales a través de su microestructura, forma y tamaño, estudios de corrosión, degradación por fatiga, o cualquier otro deterioro que suponga una pérdida de material o desarrollo de microgrietas, etc.

2) La imagen de electrones retrodispersados, da información sobre el tipo de átomos que se encuentra en la superficie de la muestra, ya que los elementos pesados (alto número atómico) aparecen en tonos más claros y los elementos ligeros en tonos más oscuros. Es una forma fácil y rápida de estudiar segregaciones en aleaciones metálicas, sistemas de partículas dispersos, etc.

El microscopio electrónico de barrido forma una imagen con los electrones secundarios que se generan en la interacción de la radiación electrónica con una capa superficial y fina de la muestra mediante un proceso de rastreo.

Una analogía simple que describe perfectamente el mecanismo de operación del microscopio electrónico de barrido es una habitación completamente oscura en donde se sitúa un exposímetro y una luz flash que va iluminando las paredes de manera continua y sistemática. El exposímetro mide la luz reflejada señalando máximos para las zonas blancas y lisas, y mínimos para las oscuras y rugosas. El



registro del exposímetro para toda la habitación proporciona el mapa de la pared. En el caso de una muestra observada con SEM las áreas oscuras corresponden a las zonas de baja reflectividad y las rugosas a las de relieves superficiales. Podemos tener un contraste composicional, dependiendo de la composición química de la muestra, o un contraste topográfico, dependiendo de la morfología superficial de la muestra.

La resolución espacial de una observación por SEM viene dada por el área de la muestra reflejante, y depende del grado de interacción de la radiación con la muestra. Esta interacción genera electrones reflejados (secundarios o elásticos) que son atraídos por un detector para dar las imágenes topográficas.

La simplicidad en la preparación de muestras para SEM es quizás la principal ventaja que ofrece esta técnica. El hecho de que la observación de la muestra se haga punto a punto, permite la utilización de muestras de cualquier tamaño y forma, y da lugar a una gran profundidad de campo [24].

2.15 Análisis termogravimétrico (TGA).

En este análisis se mide el cambio de peso de una muestra bajo condiciones isotermas o bajo calentamiento o enfriamiento programado, usualmente en forma lineal. La deflexión de la escala de la balanza se compensa automáticamente por medio de una unidad moduladora eléctrica, y utilizando sensores adecuados se logra que la señal eléctrica sea directamente proporcional a la variación en peso de la muestra.

Este método se usa principalmente para investigar procesos de secado (desorción); reacciones de descomposición; pirólisis bajo gas inerte como el nitrógeno; o la oxidación en aire de oxígeno. Descomposiciones estequiométricas permiten determinar el contenido. Mezclas de sustancias orgánicas indican la cantidad de material volátil (orgánico) y de cenizas (cargas). En muchos casos, el



rango de temperatura de descomposición hace posible la identificación y caracterización de la muestra.

En resumen, la TGA se puede emplear para investigar cualquier proceso físico o químico que incluya un cambio de peso en el material. Una atmósfera de gas alrededor de la muestra tiene una importante influencia sobre los análisis termogravimétricos. Son varias las ventajas que supone su introducción: retirar gases o vapores producidos en la célula de medida que podrían alterar el balance final; reducir la condensación de productos en las partes frías del equipo; eliminar la presencia de gases corrosivos; reducir las reacciones secundarias; desplazar el oxígeno por medio de un gas inerte y evitar oxidaciones no deseadas; introducir un gas reactivo que actúe sobre la muestra y actuar como refrigerante para el mecanismo de la balanza. El TGA representa una forma fácil y rápida de análisis de la estabilidad térmica de los polímeros y puede ser utilizada como medida de las posibilidades de transformación por encima de la temperatura de fusión del polímero. Algunas aplicaciones son: detección de aditivos en plásticos; detección de contenido en agua, componentes volátiles y cenizas y examen de procesos de descomposición.

2.16 Voltaje de rompimiento

A diferencia de los materiales ferromagnéticos que pueden ser sometidos a elevados valores de inducción sin que se alteren sus características estructurales, en un aislante inmerso en un campo eléctrico, por desplazamiento de las órbitas de los electrones periféricos, se producen sollicitaciones que puede ser soportada hasta un cierto límite, más allá del cual se verifica el fenómeno de la descarga, con pérdida permanente o temporaria de las cualidades del aislante. Si se supera este límite se verifica el fenómeno de la descarga, con pérdida permanente o temporaria (descargas parciales) de las cualidades del aislante. La descarga puede ser autorregenerativa (aislamientos en aire o aceite) o no autorregenerativa, cuando se produce un daño irreversible del aislante.



La fuerza que impulsa a los electrones o a las partículas cargadas a desplazarse y formar corrientes eléctricas es lo que se denomina "voltaje" o "tensión" y a pesar de la creencia popular, el voltaje en sí no hace ningún daño y es un concepto completamente relativo. Realmente el peligro no está en tocar un objeto electrizado sino en tocar, al mismo tiempo, dos o más objetos que estén a voltajes diferentes. El Voltaje es la diferencia de potencial entre dos puntos (1 y 2) de un campo eléctrico y es igual al trabajo que realiza dicho campo sobre la unidad de carga positiva, (el culombio en el SI de unidades) para transportarla desde el punto 1 al punto 2.

La cantidad de corriente eléctrica que circula entre dos puntos depende tanto de la diferencia del voltaje aplicado como de la resistencia (Corriente = Voltaje / Resistencia): mientras más alto sea el voltaje o menor sea la resistencia, mayor será la corriente. Por lo general, las personas no tenemos que manejar altos voltajes en nuestra vida diaria: La mayoría de las pilas tienen un voltaje de 1.5 voltios entre los terminales (+) y el (-), la batería del carro tiene 12 voltios, un tomacorriente tiene aproximadamente 110 voltios, y los cables de "alta tensión" tienen entre 10,000 y 500,000 voltios con respecto a la superficie terrestre.

Se denomina rigidez dieléctrica de un determinado material, el gradiente eléctrico máximo que puede soportar. Su valor se puede determinar experimentalmente mediante los procedimientos e indicaciones establecidos por normas. Cada material tiene su propia rigidez dieléctrica, pero su valor depende de las dimensiones de los electrodos de ensayo, de las condiciones ambientales en las cuales se realiza la prueba, y de la duración de aplicación de la tensión. Cuando el campo eléctrico aplicado es perpendicular al material ensayado se define un valor de rigidez de masa, en cambio cuando el mismo es paralelo a la superficie del material se define rigidez superficial. Para los materiales estratificados, a igualdad de espesor, la rigidez aumenta con el número de capas que conforman el aislamiento propiamente dicho. La rigidez es proporcional al espesor y para aislantes sólidos y aceites varía con exponente igual a 2/3. La humedad reduce fuertemente el valor de rigidez dieléctrica y los aislantes son tanto más eficaces



cuanto menos higroscópicos. La temperatura actúa de manera diversa según se trate de aislantes sólidos o líquidos.

La rigidez superficial depende del estado en que se encuentra la superficie del aislante, más que de su naturaleza, es decir, superficies lisas, pulidas y secas presentan valores de rigidez superiores. Los materiales aislantes inmersos en aceite se comportan mejor que aquellos que se encuentran en aire.



FIGURA 2.28 Equipo BAUR para la medición de voltaje



CAPITULO 3.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Obtención de la Sílice mediante el proceso Sol-Gel

El proceso Sol-gel requiere la preparación de una suspensión de sílice en alcohol que contenga el complejo metálico a depositarse. Se utiliza para ello un alcóxido metálico y un alcohol de la misma naturaleza para su preparación. Una de las aplicaciones más importantes del proceso Sol-gel es la producción de recubrimientos, que pueden exhibir una amplia variedad de propiedades. De acuerdo con el diagrama de L.C. Klein [9] que se muestra en la figura 3.1, cuando se formula para un porcentaje entre el 40 al 70 de agua, se trabaja en la línea de recubrimientos. Para este trabajo, se utilizó un porcentaje que estuviera en la línea de fibras para obtener la SiO_2 el cual se introdujo a la matriz polimérica. En el presente trabajo se reportan materiales preparados con soluciones iniciales obtenidas mediante la mezcla de tetraetilortosilicato (TEOS) con agua destilada y etanol. De acuerdo al diagrama mostrado en la figura 3.1, se usó una relación molar de etanol a TEOS de 3:1 y una razón molar constante de agua a TEOS de 4:1, tomando en cuenta estas relaciones se preparó una suspensión de SiO_2 para un 35% en mol de agua, utilizando como precursor el TEOS. Dicha relación se eligió con base a la compatibilidad con la parte orgánica del material híbrido además de procurar formar el mayor número de enlaces silanol con el fin de favorecer la adherencia del recubrimiento al sustrato.

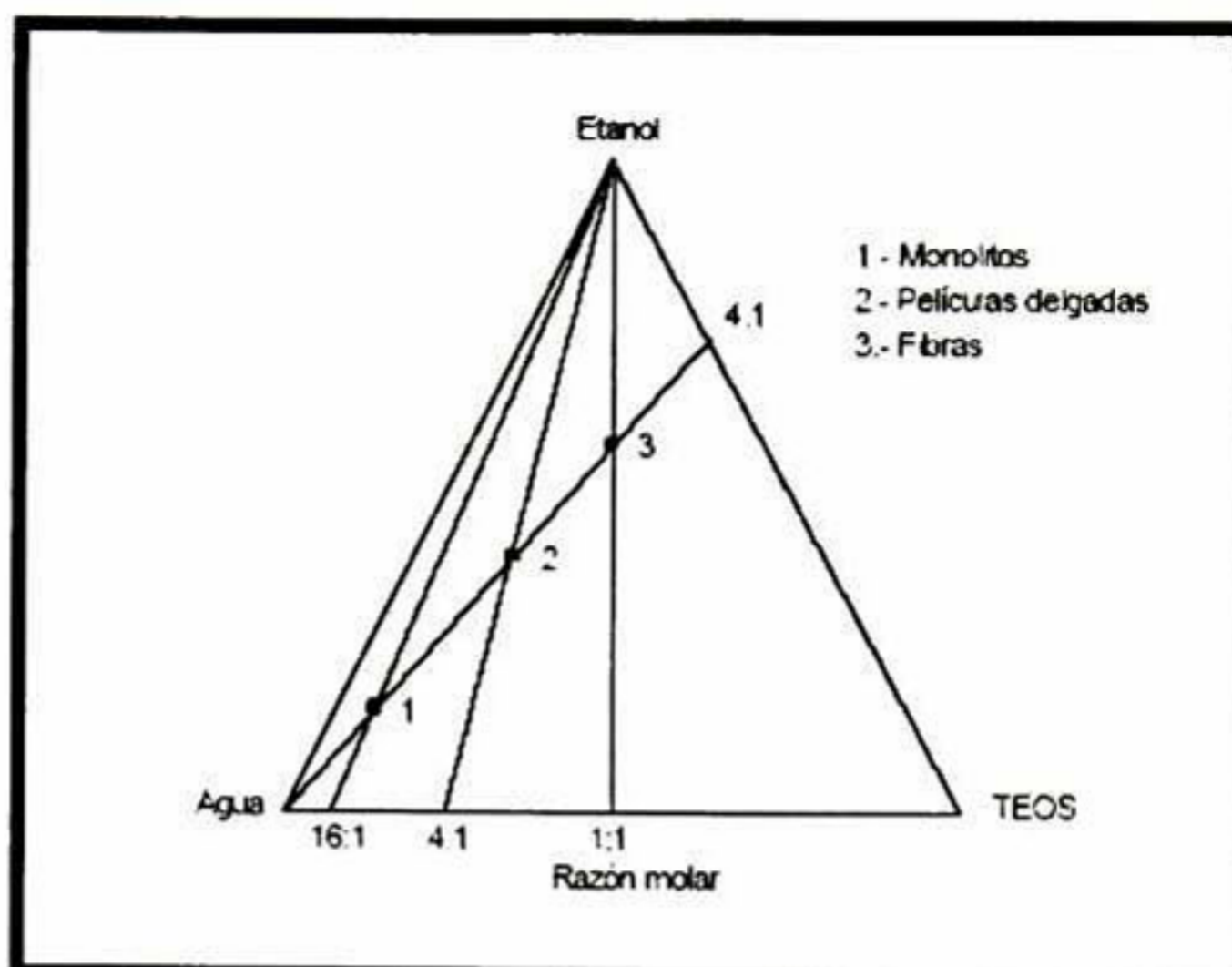
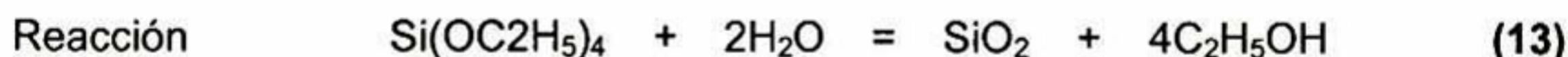


FIGURA 3.1. Diagrama del sistema TEOS-etanol-agua, mostrando las composiciones que forman películas delgadas, fibras y monolitos.

La solución se preparó mezclando inicialmente TEOS y etanol y de manera separada el agua con el ácido nítrico como catalizador. Al momento de mezclar estas dos soluciones se inician las reacciones de hidrólisis y condensación dando como un subproducto del proceso alcohol etílico (etanol). Este subproducto dificulta la compatibilización entre el polímero y la sílice. Por ello también, una razón menor de agua implica también una cantidad menor de alcohol que se genera. Los cálculos que se muestran a continuación fueron realizados para un 35 % mol de agua.



$$\rho = \frac{\omega}{\nu} \quad \Rightarrow \quad \omega = \rho\nu \quad (14)$$

Donde:

- ω = Peso de TEOS puro
- ρ = Densidad del TEOS
- ν = Volumen del TEOS



Para este porcentaje en mol de agua, se necesitaron 19.74 ml de TEOS del 98% de pureza, para una formulación de 30 ml. Por tanto:

$$\omega (\text{TEOS puro}) = (19.74) (0.934) (0.98) = 18.068 \text{ gr.}$$

El cálculo del peso de SiO_2 que se produjo con el peso del TEOS calculado es el siguiente: El peso de la sílice se determinará de acuerdo a la estequiometría de la reacción:

$$\text{Peso de SiO}_2 = \text{Peso Teos puro} \times \left(\frac{PM_{\text{SiO}_2}}{PM_{\text{TEOS}}} \right) \quad (15)$$

Sustituyendo en (15)

$$\text{Peso de SiO}_2 = (20.086) \left(\frac{60.086}{208.334} \right) = 3.722 \text{ gr} \quad (16)$$

De acuerdo con esto último la concentración de SiO_2 será:

$$\text{Concentración de SiO}_2 = \frac{3.722 \text{ gr}}{30 \text{ ml}} = 0.124 \text{ gr/ml} \quad (17)$$

Los cálculos para la formulación de la sílice por proceso sol-gel se muestran en tabla siguiente tabla:

Tabla 3.1 Porcentaje para la formulación de sílice sol-gel

Compuesto	% Vol
TEOS	44.66
H ₂ O	45.83
HNO ₃ (5%)	2
Etanol (mL)	7.5

El volumen de alcohol en cantidades elevadas provoca que la resina forme grumos en la suspensión o al momento de volatilizarse durante el proceso de polimerización del recubrimiento lo que complica la aplicación del material sobre las láminas de aluminio. De acuerdo a lo anterior el alcohol se sustituyó por el xilol, que además se agregó como solvente para disminuir la viscosidad y garantizar un



excelente escurrimiento durante la aplicación. Esta suspensión se dejó en agitación constante durante 30 minutos después del mezclado de todos los materiales.

3.2 Preparación de las suspensiones de partículas de SiO₂

En la preparación de la suspensión se utilizó sílice comercial, con el fin de incrementar el contenido final de SiO₂, sin afectar la compatibilidad del sistema orgánico-inorgánico. Para lograr esto, se utilizaron nanopartículas de SiO₂ hidrofóbica e hidrofílica, para las cuales se pesaron 1.5 gr de SiO₂. Se agregaron 30 mL del solvente (xilol), el cual fue proporcionado por la empresa y se puso en agitación mecánica por 20 minutos. A la suspensión preparada se le determinó la cantidad exacta de sílice midiendo 1 mL de la suspensión y volatilizándolo el solvente a 150° C por 1 hr en una estufa. En este caso se utilizó un solvente que tuviera una buena miscibilidad con el TEOS y con el ácido poliámico. De acuerdo a lo anterior, se tiene:

SUSPENSION	CONCENTRACION
SiO ₂ Hidrofílica	0.05 g/mL
SiO ₂ Hidrofóbica	0.05 g/mL

A continuación se describen las características que poseen los dos tipos de sílice particulada utilizadas en la elaboración de la suspensión:

- **AEROSIL R972¹ (Hydrophobic fumed silica)**. Es un humo de sílice hidrofóbica basada en sílice hidrofílica y tratada con DDS (dimetildiclorosilano).

¹ Degussa, Aerosol & Silanes, Product Information.



Tabla 3.2 Propiedades Fisico-químicas de la SiO₂ comercial Hidrofóbica

Propiedades	Valor Típico
Área superficial específica	110 ± 20 m ² /g
Promedio del tamaño de partícula primario	16 nm
Valor de pH en dispersión al 4%	3.6 – 4.4
Contenido de SiO ₂	> 99.8 %

- **AEROSIL 380 (Hydrophilic fumed silica).** Es un humo de sílice hidrofílica.

Tabla 3.3 Propiedades Fisico-químicas de la SiO₂ comercial Hidrofílica

Propiedades	Valor Típico
Área superficial específica	380 ± 30 m ² /g
Promedio del tamaño de partícula primario	7 nm
Valor de pH en dispersión al 4%	3.7 – 4.7
Contenido de SiO ₂	> 99.8 %

Como agente precursor para la formación de la *poliamida* se utilizó un esmalte comercial que contiene, a demás del *ácido poliámico*, etil-benceno, paraxileno y fenol, como Solventes principales. La presencia de éstos se determinó por cromatografía de gases.

Se determinó el porcentaje de sólidos al esmalte para realizar los cálculos del contenido de sílice sin considerar los Solventes contenidos en la misma, los cuales se eliminarían por el tratamiento térmico. Para determinar la cantidad de cada uno de los constituyentes de las suspensiones a preparar se consideraron factores tales como: compatibilidad entre ellos, viscosidad aparente, estabilidad de la solución, acabado final del recubrimiento, entre otros.

3.3 Preparación del material híbrido para el recubrimiento

Al esmalte mencionado, se le adicionaron los diferentes tipos de sílices (la obtenida por sol-gel y la particulada). A esta solución se le denominó como



SOLUCION HIBRIDA BASE (SHB), la cual se mantuvo en agitación constante (500rpm) por 10 minutos aproximadamente (FIGURA 3.2).



FIGURA 3.2 Preparación de la suspensión para recubrimiento con agitación

Para la presente investigación se utilizó como modificador de superficie el **SURFACTANT 0-10 (TRITON X-100)** debido a que es un detergente en forma líquida, activo en la superficie y 100% activo y no iónico. Es biodegradable. Se utiliza como agente emulsionante, de mojado y detergente suave. El pH de una solución en agua al 5% es de 6,0 a 8,0, esencialmente neutro. A parte de ser soluble en agua, el Triton X-100 se disuelve fácilmente en alcohol etílico o isopropílico, tolueno, xileno (xilol) y la mayoría de los di-solventes clorinados. El Triton X-100 está considerado como especialmente efectivo para limpiar superficies duras y textiles. Su descripción química se presenta a continuación:

[12]

Descripción química
Nombre: Octifenol Ethoxilato
Tipo de surfactante: No iónico



R = octyl (C8)
x = 9.5 (avg)

FIGURA 3.3 Descripción química del Tritón X-100



Las propiedades del TRITON X-100, se describen a continuación:[12]

❖ Estado Físico:	Líquido
❖ Color:	Incoloro o amarillento
❖ Olor:	Débil
❖ Valor pH a 50 gr/H ₂ O (a 20°C):	~6-8
❖ Punto de fusión:	No disponible
❖ Punto de solidificación:	6°C
❖ Punto de ebullición (1013hPa):	> 200°C
❖ Punto de inflamación:	251°C
❖ Presión de vapor (20°C):	<0.01 hPa
❖ Densidad de vapor relativa:	> 1
❖ Densidad (20°C):	1.07 gr/cm ³
❖ Solubilidad en agua (20°):	Soluble

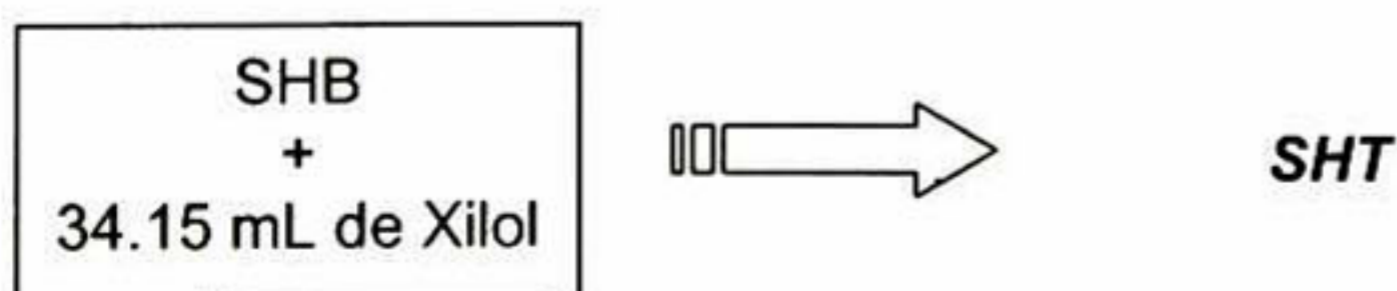
A la SHB, se le agregan unas gotas de el modificador de superficie (Tritón X-100) en el momento que se está dando la agitación, para que ayude estabilizar las partículas de SiO₂

La SHB se preparó de acuerdo a la tabla 3.3:

Tabla 3.4 Porcentajes usados en le preparación de la Solución Híbrida Base (SHB).

COMPUESTO	
RESINA	80%
Sílice Sol-gel	15%
Sílice particulada	5%

La **Solución Híbrida de trabajo (SHT)**, es aquella que tiene la cantidad necesaria del solvente que se debe adicionar y se establece de la siguiente manera:



Para conocer el efecto del Xilol sobre la **SHT**, se realizaron otra serie de pruebas, para las cuales, se dividió el exceso de Xilol en 25, 50, y 75%. Cada uno de estos



porcentajes, se le adicionaron a la **SHB**, para obtener diferentes soluciones y poder caracterizarlas. De acuerdo a lo anterior, se tienen:

	25.6 mL de Xilol	→	F2
SHB +	17.07 mL de Xilol	→	F3
	8.5 mL de Xilol	→	F4

Una vez que ya se obtuvieron las 4 formulaciones con la cantidad de Xilol especificado, éstas se caracterizaron mediante; Potencial Zeta, Tamaño de partícula y Viscosidad. Después se aplicó el recubrimiento y se llevó a caracterizar.

3.4 Preparación de los sustratos y aplicación del recubrimiento

Se utilizaron placas de aluminio de 9 x 7.3 cm como sustratos. Previamente, se lavaron con agua y jabón y después con etanol para eliminar restos de grasa que pudieran interferir en la adherencia del recubrimiento.

Las placas de aluminio se colocaron en el portamuestras del equipo de inmersión y se retiraron de la suspensión a una velocidad de 1.5 cm/s. Posteriormente el sustrato recubierto se trató en una mufla a temperatura constante de 250°C. Por otro lado para asegurar la homogeneidad de los recubrimientos, se utilizó un rodillo calibrador de la industria *Industry Tech*. Dicho rodillo calibra a 0.005" y cuenta con 1/4" diámetro. En la figura 3.4 se muestra el rodillo.



FIGURA 3.4 Rodillo calibrador

Como se mencionó anteriormente, para alcanzar el espesor de película deseado y evitar efectos de borde en la placa, se utilizó el rodillo fijo, el cual se mueve cuando el sustrato sube, tal como se muestra en la figura 3.5.



FIGURA 3.5 Rodillo fijo

Después del ciclo de inmersión la placa está recubierta (figura 3.6) para que se introduzca en el horno y se de la polimerización del recubrimiento. Después de 1.5 minutos, la placa se retira del horno y está lista para ser caracterizada. En algunos casos los sustratos fueron cubiertos por una cara con cinta adhesiva, para obtener el recubrimiento por un lado y observar si existía un efecto en el valor del rompimiento cuando se recubre por una o ambas caras. Se obtiene una placa recubierta uniformemente y consolidada de la misma manera ya que el calor que se le aplica a la placa es homogéneo en todos los puntos de la placa.



FIGURA 3.6 Placa recubierta antes de consolidar.

3.5 Descripción de las técnicas de caracterización.

Los equipos que se utilizaron para caracterizar son las siguientes:

a) Para realizar la caracterización de **Potencial Zeta**, se utilizó el equipo llamado *Acuostosizer II*. Es un equipo de fácil manejo, que determina el Potencial Zeta de una muestra. La técnica utilizada por este equipo es diferente de las tradicionales ya que la suspensión en estudio no necesita ser diluida y por esta razón la medida es verdadera, pues se realiza de tal manera que cada partícula siente el efecto de las demás.

La técnica patentada de multifrecuencia electroacústica hace que los problemas de tiempo y error, sean mínimos. El *Acuostosizer II* tiene un diseño compacto con un agitador incorporado, una sonda con un sensor inmerso y un software incorporado.



Las Especificaciones del equipo son:

a) Nombre:	AcoustoSizer II
b) Características de la muestra	
Concentración de la partícula:	0.5 a 60% en volumen
Volumen de la muestra:	180 a 240 mL
Viscosidad Máxima:	20000 centripoise
Rango de conductividad:	0 a 5 S/m
Rango de pH:	1 a 13
Rango de temperatura:	10 a 50°C
Rango de Medición:	± 200 milivolts
Tiempo de análisis:	Menos de 30 segundos
c) Desempeño	
Rango del tamaño de partícula	1nm a 50 micron
Capacidad de mezclado	Potentiométrico y volumétrico
Módulo de mezclado	1.0 microlitros
d) Otras características	
Dimensiones (HxWxD)	440x505x410mm
Peso	23 kig

El sistema de medición del Potencial Zeta comprende de 5 pasos fundamentales:

1. Primeramente un láser provee la fuente de luz para iluminar las partículas dentro de la muestra. Para la medición del Potencial Zeta, esta luz es dividida en dos rayos: un de luz de incidencia y otro de referencia. El láser de este rayo pasa a través del centro de la muestra.
2. La luz es dispersada en un ángulo de alrededor de 13° es detectada.
3. Cuando el campo eléctrico se aplica a la celda, cualquier partícula que esté moviéndose, causará una intensidad de luz que es detectada para fluctuar con una frecuencia proporcional a la velocidad de la partícula y esta información es pasada al procesador digital de la señal de la computadora.
4. El software del equipo produce un espectro de frecuencia desde el cual la movilidad electroforética y el Potencial Zeta es calculado. La intensidad de la detección de la luz dispersada deben estar dentro de un rango específico



para que el detector obtenga una medición exitosa, para ello se utiliza un atenuador.

5. Este atenuador ajusta la intensidad de la luz de la muestra y por lo tanto, también la intensidad de la dispersión.

Las muestras de Sílice particulada (hidrofóbica e hidrofílica), previamente dispersas en el Xilol, se hicieron circular en el equipo, para que pasara por la celda y así se pudiera hacer esta caracterización.

b) El equipo utilizado para medir el **tamaño de partícula** es el *ZEN 1600 ZetaSizer Nano ZS*. Dicho equipo permite realizar una caracterización de suspensiones coloidales diluidas. Realiza mediciones de tamaño de partícula por la técnica patentada de dispersión de luz. Cuenta con un intervalo de medición desde 0.6 nm. Una de las ventajas con las que cuenta dicho equipo es el tamaño de la muestra a utilizar, la cual es del orden de 20 microlitros. La técnica es no destructiva.

Las especificaciones de equipo se describen a continuación:

a) Nombre:	Zetasizer Nano ZS
b) Tamaños de medición	
Intervalos de medición:	0.6 nm a 6.0 micras
Volumen mínimo de muestra:	12 microlitros
Intervalo de concentración:	0.1 mg/ml (ppm) a 40% w/v (wt)
c) Mediciones MWt	
Intervalo de peso molecular:	1×10^3 a 2×10^7 Da
Volumen de mínimo de la muestra:	20 microlitros
Volumen mínimo de muestra para Mediciones de titulación con Automuestreo	3 ml.
c) Mediciones automatizadas	
Software estándar:	Tiempo y temperatura
Autotitulador opcional MPT2:	pH, Conductividad o aditivos



d) Especificaciones generales

Rango de temperatura:	2 a 90°C
Control de condensación:	Facilidad de purgar utilizando aire seco
Láser:	He-Ne, 4mW, 633 nm
Tamaño:	320x600x260 mm (ancho, profundo, alto)

Peso: 18 kg.

c) Como se mencionó anteriormente, la **viscosidad** es uno de los factores que están fuertemente relacionados con la formación de la película y con el espesor de la misma. Por esta razón una de las principales tareas que se realizaron, fue medir la viscosidad de las soluciones utilizadas, esto con la finalidad de obtener información acerca de la viscosidad óptima para obtener recubrimientos con la mejor calidad. Las mediciones de la viscosidad de las diferentes formulaciones preparadas y de la RESINA fueron medidas con un viscosímetro Brookfield DV-I (Figura 3.7) a una velocidad constante de 120 rpm usando una aguja spindle-02. Las lecturas tomadas se hicieron después de un minuto (tiempo en el que la aguja se estabilizaba) y 5 minutos después para efectos de comparación y reproducibilidad de datos



FIGURA 3.7 Viscosímetro Brookfield Modelo DV-I

d) Para realizar las pruebas de **dureza** de los recubrimientos preparados se tomó como referencia la norma ASTM D3363 [22], Estándar Method of Test for FILM



HARDNESS BY PENCIL TEST (Prueba de lápiz). Este método cubre un procedimiento para una determinación rápida de la dureza de una película de un recubrimiento orgánico. En términos de los lápices de referencia se puede conocer la dureza del recubrimiento. Para alcanzar resultados constantes, se recomienda que la prueba se realice de acuerdo a los métodos indicados de la prueba. Esta prueba fue realizada de la siguiente manera:

Se selecciona un lápiz, quitando aproximadamente 5 a 6 milímetros de madera de la punta usando el sacapuntas de lápiz especial, teniendo cuidado de no dañar la punta del lápiz. La extremidad del lápiz se ajusta sosteniendo el lápiz en una posición vertical y moviendo el lápiz hacia adelante y hacia atrás sobre el esmeril, mientras que mantiene un ángulo de 90° , hasta obtener una sección plana, lisa y circular representativa. Se coloca la muestra que se probará en una superficie horizontal plana y firme. El lápiz se coloca en el montacargas (Figura 3.8) y se desliza sobre la superficie del sustrato haciendo un pequeño rayado.

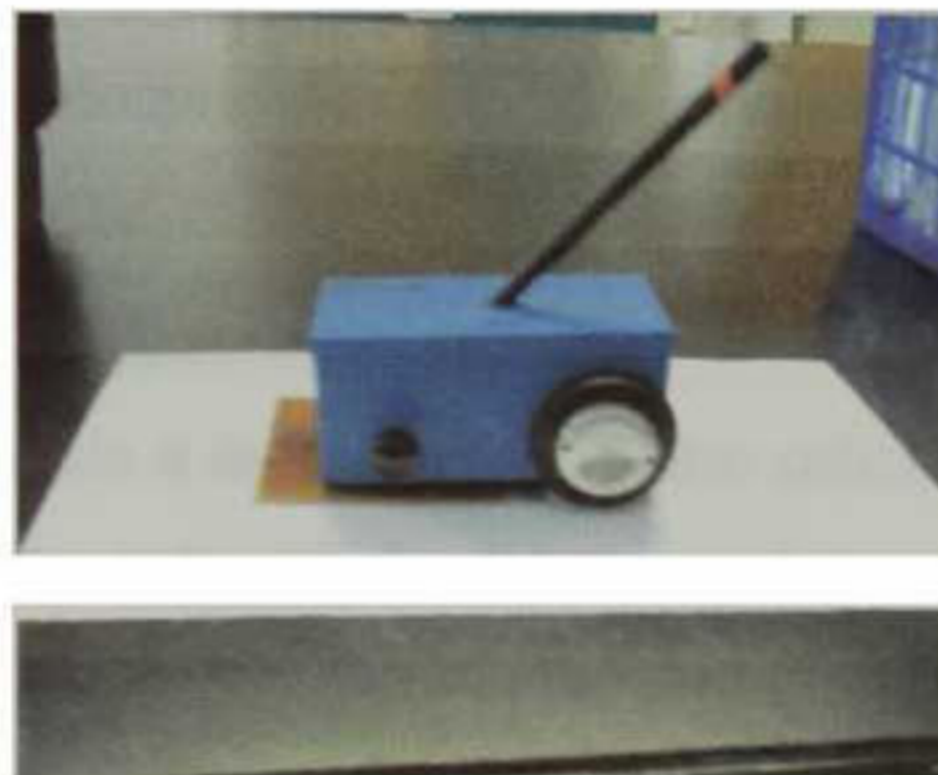


FIGURA 3.8. Probador de lápices para medir dureza según norma ASTM D3363, ISO15184, Bs3900-e19

e) Para realizar el estudio de la **adherencia**, se tomó como referencia el método B de la norma ASTM D 3359, **MEASUREMENT ADHESION BY TAPE TEST** [25]. Este método cubre al procedimiento para evaluar la adherencia de recubrimiento sobre sustratos metálicos aplicando y removiendo una cinta colocada sobre la cuadrícula hecha por cortes realizados al recubrimiento. Los cortes se hacen de



manera perpendicular generando un área de reticulado, con un instrumento como el que se muestra en la figura 3.9.

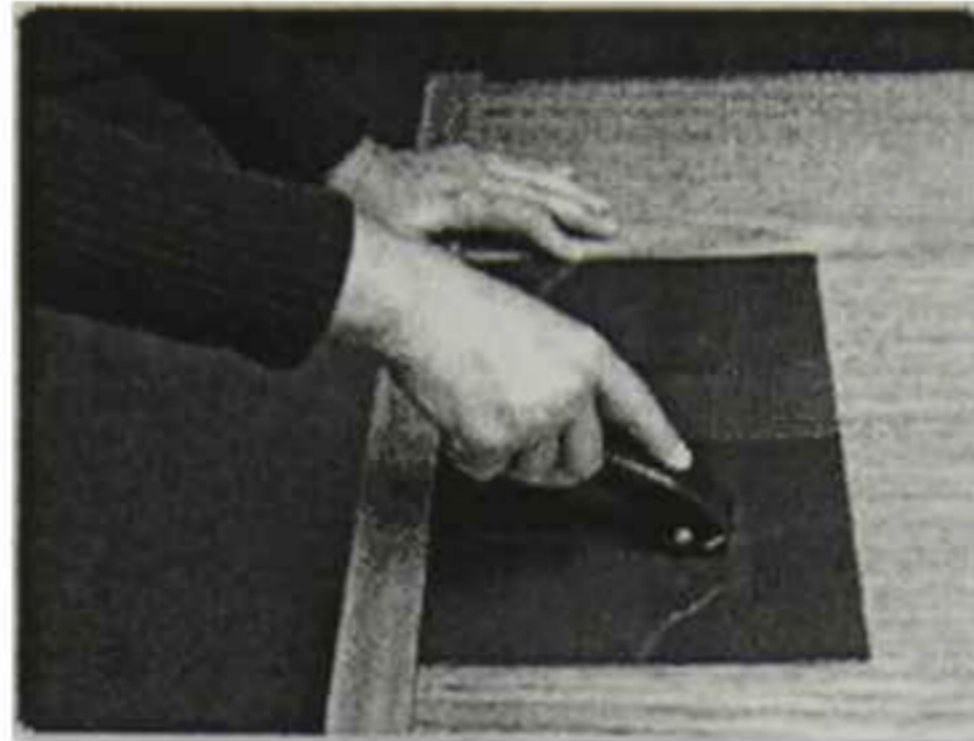


FIGURA 3.9. Método B de la norma ASTM D 3359, para medir la adherencia del recubrimiento sobre el sustrato

Se debe emplear sólo la presión necesaria para que el filo de las cuchillas llegue hasta el sustrato. Completado el número de cortes requeridos se pasa un pincel suave para eliminar fragmentos o rulos de pintura desprendidos. Se aplica luego la cinta adhesiva sobre el área reticulada. Se la arranca y se revisa el área reticulada, observando desprendimiento del revestimiento del sustrato o de pinturas previas.

f) La prueba de **resistencia a la flexión** se realizó utilizando un mandril cilíndrico, con un cilindro de $\frac{1}{4}$ de pulgada de diámetro, dicha prueba se realizó de la siguiente manera: la placa se colocó en forma perpendicular sobre el cilindro y fue doblada hasta alcanzar el diámetro del cilindro. Posterior al ensayo, cada muestra fue observada cuidadosamente en el microscopio óptico para analizar si existían pequeñas fracturas ocasionadas por el doblado.

g) Para obtener las imágenes microscópicas mediante **SEM**, se utilizó un *microscopio electrónico de barrido Philips modelo XL 30-5*. Este mismo microscopio cuenta con una microsonda para el microanálisis químico elemental de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X marca EDAX.



Las probetas utilizadas para la observación de la morfología fueron preparadas de la siguiente manera: Se cortó un fragmento de las láminas de aluminio recubiertas con la SHT de 2 x 0.5cm de cada una de las formulaciones desarrolladas y se sumergieron en nitrógeno líquido por 5 minutos aproximadamente. Las muestras se fracturaron cuando estaban inmersas. Para observar al SEM la zona transversal de la misma, cada muestra a analizar fue recubierta con oro.

h) El **análisis térmico** se realizó en un equipo TGA-SDTA 851^o Metter Toledo, equipado con un horno programable. Para el análisis termogravimétrico, se hizo una pasta usando alúmina ultrapura con unas gotas de muestra; esto se hizo porque el crisol de platino que se utilizó para tal análisis no tiene tapa y si se colocaban directamente las muestras líquidas en el crisol, posiblemente podían ebullicir y salpicar internamente al equipo con su consecuente daño.

Se operó en régimen dinámico a 10 °C/min con muestras líquidas bajo atmósfera de aire en un rango de 30 a 400°C En el espectro obtenido los picos exotérmicos se encuentran orientados hacia arriba y los endotérmicos hacia abajo.

i) Las pruebas de **rompimiento dieléctrico** fueron realizadas de acuerdo a la norma ASTM D-1346 [25], en el equipo BAUR de la Compañía Mexicana de Radiología, localizada en el Parque Industrial Bernardo Quintana en esta Ciudad. Se midieron muestras con las diferentes formulaciones con dos capas. Las placas se sumergieron en aceite mineral. Este equipo tiene una escala de 0 a 90 kV.

Estas pruebas fueron hechas de la siguiente manera: las muestras fueron colocadas en el equipo de tal forma que quedaran a la mitad del mismo, sumergidas en el aceite mineral y en medio de los dos electrodos (figura 3.10) que serán los que formen el arco eléctrico cuando el equipo comience a funcionar.



FIGURA 3.10 Colocación de las placas en medio de los dos electrodos para medir el rompimiento eléctrico

Una vez que el equipo este en funcionamiento, se formará un arco y en ese momento será cuando se mida el rompimiento eléctrico (Figura 3.11). Los valores en la carátula del mismo equipo quedan registrados.

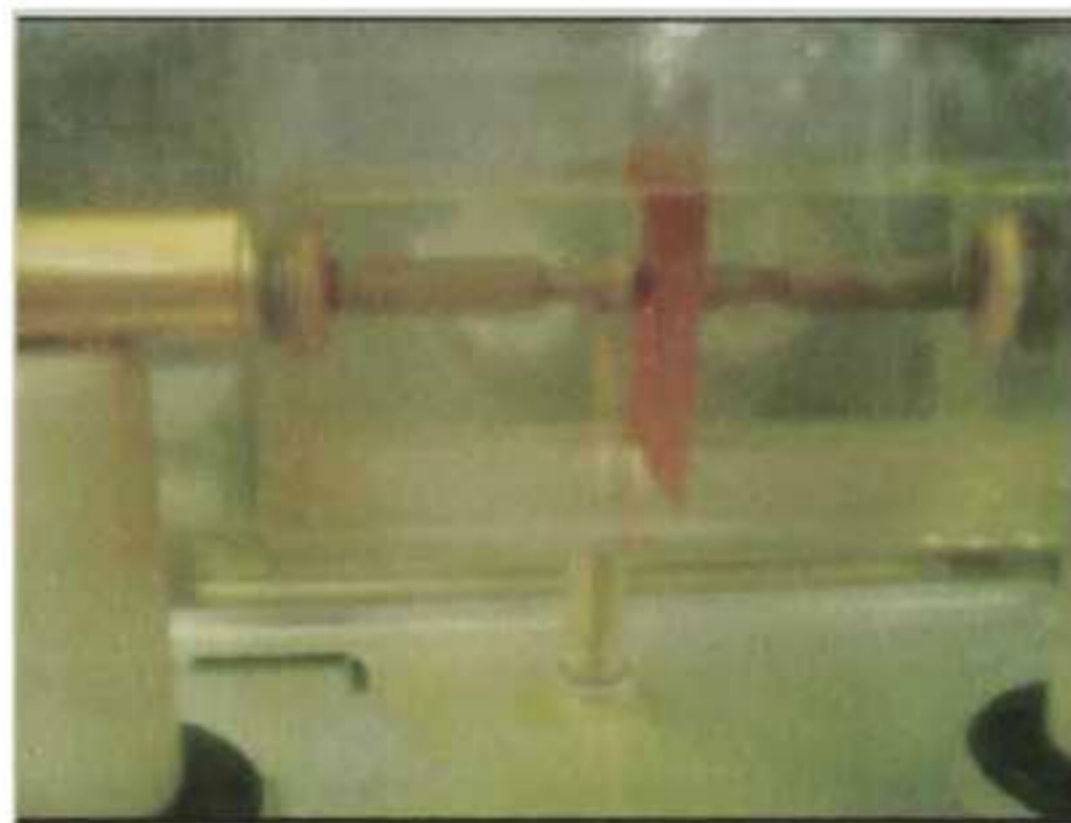


FIGURA 3.11 Momento en el que se forma el arco eléctrico

Esta medición fue realizada para todas las placas recubiertas con las diferentes formulaciones. Las pruebas fueron hechas a una distancia de 4.5 cm desde la parte superior, de acuerdo a la siguiente figura (Figura 3.12):



**Punto de Medición
de Voltaje de
rompimiento**

FIGURA 3.12 Punto donde se midió el voltaje

Para poder obtener el resultado de voltaje de rompimiento, es necesario medir los espesores de los recubrimientos, para ello fue necesario cortar las placas en el lugar donde se le realizó la prueba de rompimiento aproximadamente a 1 cm de ancho. Una vez hecho esto, la muestra se montó en *lucita* como se muestra en la figura 3.13.



Figura 3.13. Láminas recubiertas montadas en lucita para medición de espesor.

El espesor de las probetas pulidas se determinó en el Microscopio Óptico donde a diferentes aumentos (5X, 10X y 50X).



CAPITULO 4.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Medición del Potencial Zeta.

El tamaño de partícula y el Potencial Zeta, son probablemente las dos características más importantes, ya que ellas afectan todas las propiedades de la suspensión. El Potencial Zeta determina las fuerzas de repulsión eléctricas entre las partículas y esto afecta la manera en la que la suspensión fluye y se ordena. De esta forma una suspensión puede ser llevada desde una pasta a un líquido que fluye libremente únicamente incrementando su Potencial Zeta.

Por otro lado, el tamaño de partícula afecta a cosas tales como: el final de la capa del coloide, la efervescencia en los medicamentos con base en coloides o la fuerza entre los enlaces de los cerámicos.

La medición del Potencial Zeta se realizó a las suspensiones de sílice particulada (hidrofóbica e hidrofílica) y a la obtenida por el proceso sol-gel, esto para observar la fuerza electrostática de repulsión-atracción entre ellas; ya que la energía llega aun valor máximo cuando las partículas están casi juntas y disminuye a cero fuera de la doble capa. Su valor máximo está relacionado con el potencial de superficie y así es posible conocer como se dará la interacción entre la SiO_2 y el material orgánico. Los resultados son los siguientes:

El aumento del tamaño de partícula provoca una disminución de la movilidad dinámica y por lo tanto, aumenta el peso del coloide, reduciendo así la velocidad de difusión en la suspensión y cuyo resultado final es la precipitación del sistema, tal como se muestra en la figura 4.1, en donde se puede observar que la movilidad llega a su máximo en una frecuencia arriba de 14 MHz, donde su valor es de



0.00707 ($m^2/V \cdot S^{10E-8}$) comenzando a disminuir debido a la poca interacción que tiene la carga de la partícula de sílice hidrofóbica con el Xilol (xileno).

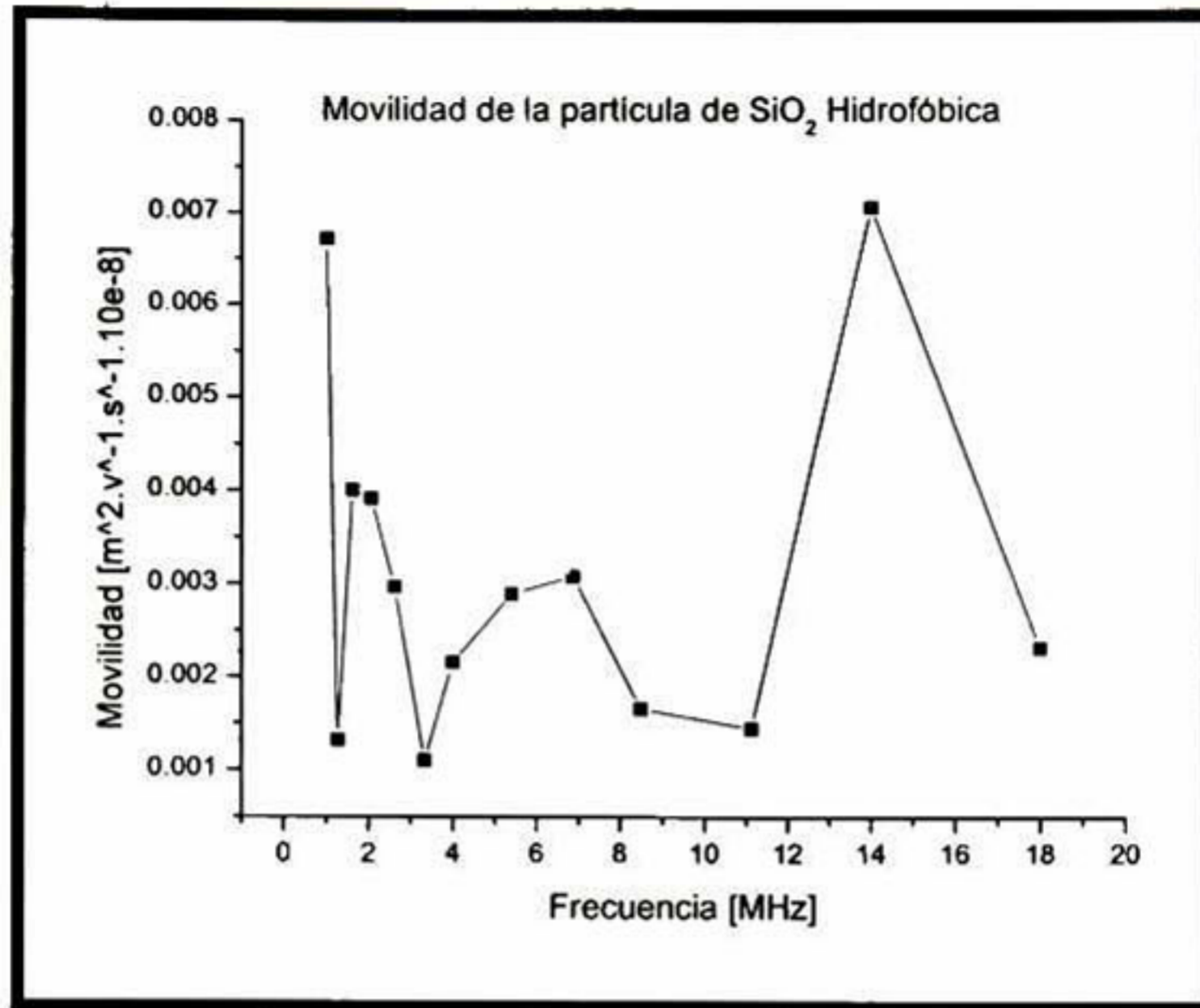


FIGURA 4.1. Gráfica de la magnitud de movilidad de la partícula de Sílice Hidrofóbica.

Se puede observar en la figura 4.2, que a valores de frecuencia mayores de 14 MHz la movilidad dinámica de la partícula de sílice hidrofílica sufre un incremento, de 0.00273 ($m^2/V \cdot S^{10E-8}$) a 0.00592 ($m^2/V \cdot S^{10E-8}$), debido a la disminución en el tamaño de partícula, existiendo así, una buena movilidad de la partícula dentro del Xilol, lo que se traduce en una mejor dispersión en el material orgánico, caso contrario de la partícula hidrofóbica, por ello, es necesario conocer cómo se da la incorporación de estas partículas en la suspensión Híbrida, ya que la manera en la que se adicionen estas partículas, podrá ayudarnos a que no existan precipitación alguna y así mejore la dispersión de todas las partículas en el material polimérico.

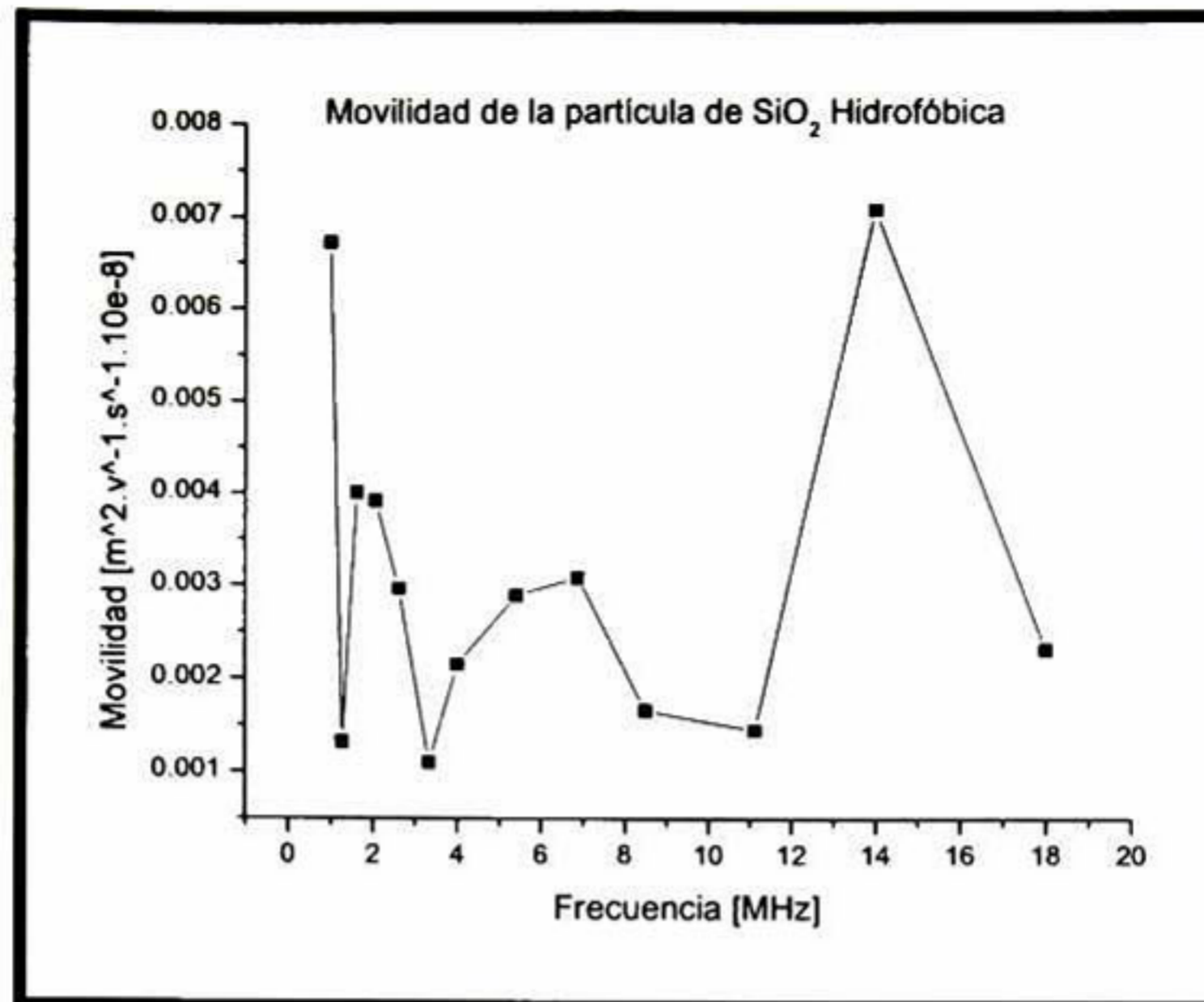


FIGURA 4.2. Gráfica de la magnitud de movilidad de la partícula de Sílice Hidrofílica.

Debido a que el material híbrido lleva diferentes tipos de sílice, es necesario conocer la interacción existente entre ellas, para ello, se realizó una medición de Potencial Zeta a la mezcla de la sílice particulada y de la sílice obtenida mediante sol-gel, dicha medición nos muestra que la movilidad dinámica aumenta notablemente de $0.00247 (m^2/V \cdot S^{10E-8})$ a una frecuencia de 11MHz a $0.00688 (m^2/V \cdot S^{10E-8})$ con frecuencia de 18 MHz, estabilizando la velocidad de difusión y por ende la movilidad de la partícula lo cual es fundamental para evitar el crecimiento de partícula ya que las fuerzas de repulsión serán mayores debido a la distancia existente entre las partículas, ya que el aumento en la movilidad dinámica es el resultado final del lento crecimiento de la partícula hasta alcanzar la integración completa de las sílices en el mayor tiempo sin desestabilizadores y evitar así una aglomeración y precipitación de estas partículas, lo que se concluye que primeramente debe adicionarse la sílice hidrofílica, luego la sílice obtenida por sol gel y por último, la hidrofóbica.

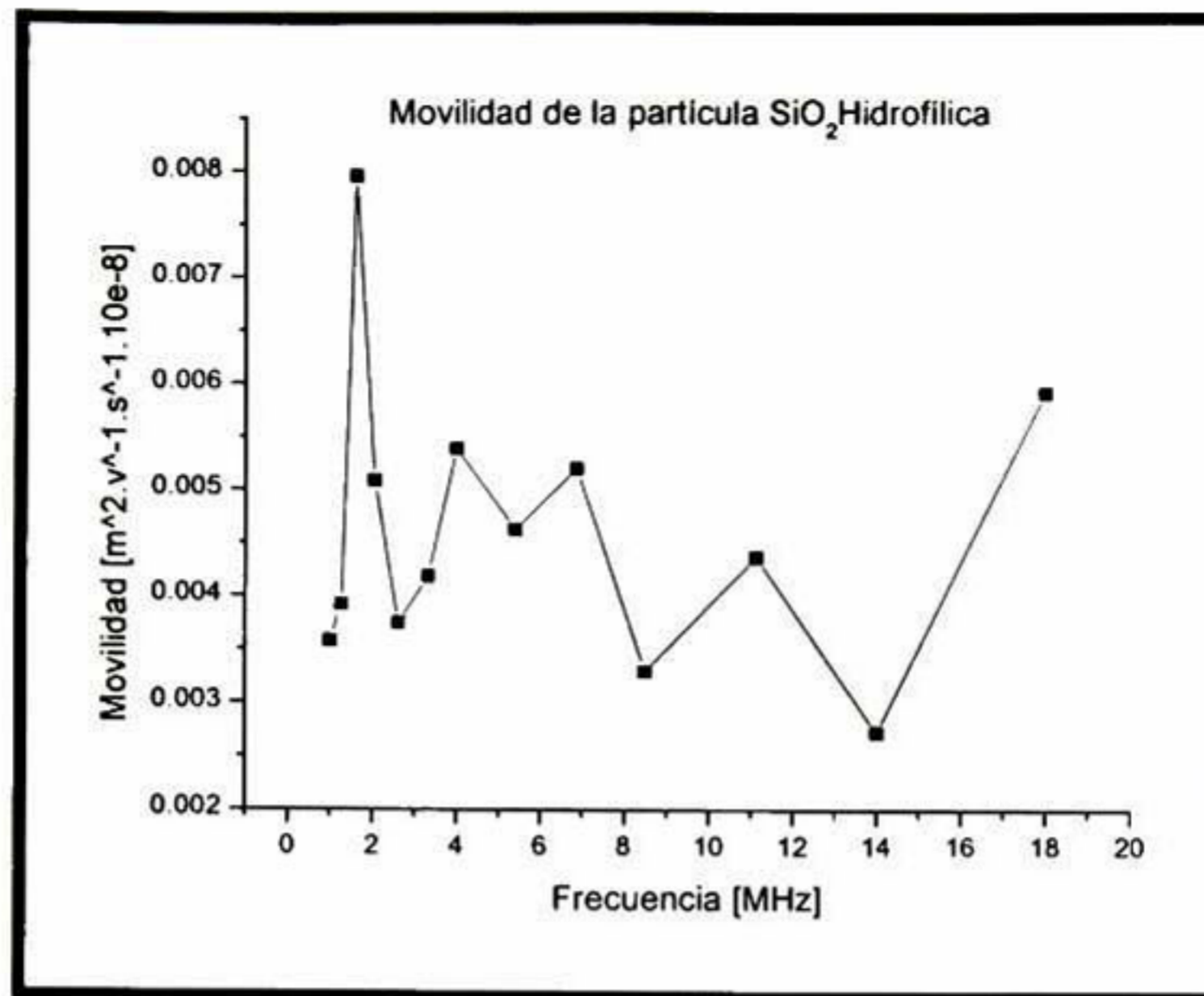


FIGURA 4.3. Gráfica de la magnitud de movilidad de mezcla de SiO₂ producida por Sg, Hidrofóbica e Hidrofílica

De acuerdo a la teoría, se tiene la presencia de grupos de carga negativa expuestos en la superficie del coloide tendiendo a formar un ión. La conductividad es el resultado de la exposición de cargas superficiales en el coloide y la mayor cantidad de compuestos iónicos y/o partículas polarizadas, por lo tanto se reduce la cantidad de partículas neutras. *La reducción del valor del Potencial Zeta se traduce en una reducción de la distancia entre las partículas suspendidas y cuyo potencial requerido es menor para lograr dicha distancia.* Los sólidos que forman suspensiones acuosas, están eléctricamente cargados. La carga eléctrica influye directamente en el comportamiento de esas suspensiones, afectando al estado de dispersión.

En la tabla 4.1 se muestran en resumen los resultados obtenidos de la medición de potencial zeta y la distribución de poblaciones de tamaño de partículas para las sílices.

El potencial Zeta es un factor determinante en la estabilización de una suspensión, ya que la suspensión se mantiene estable mientras el potencial zeta tenga un



valor numérico absoluto alto [26]. De acuerdo a lo anterior y a lo que se puede observar en la tabla 4.1, la suspensión que contiene únicamente sílice hidrofílica es la que se mantiene más estable, debido a que sus partículas son las que se cargan eléctricamente con mayor facilidad y por lo tanto se mueven mejor bajo la acción de un campo eléctrico, confirmando lo visto anteriormente en la movilidad dinámica de las partículas.

El tamaño de la partícula es muy importante, ya que si el tamaño grande, se dificultará la incorporación de éstas en la matriz polimérica, además de afectar directamente la movilidad. También se puede observar en la tabla 4.1 la distribución del tamaño de partícula, mostrando así que el valor del tamaño de partícula es más pequeño en la sílice hidrofílica, y comprobando lo que se mencionó anteriormente, ya que siendo esta partícula (hidrofílica) las más pequeña, es la que tiene la mayor movilidad y el mayor potencial zeta, siendo entonces, la más estable en el sistema.

Tabla 4.1 Resultados experimentales de la medición del Potencial Zeta y la distribución en el tamaño de partícula para las diferentes Sílices

	Sílice Hidrofóbica			Sílice Hidrofílica			Sílice fobi, fili y sg		
Concentración %w	5			6.04			5.52		
Análisis de tamaño (µm)	d ₅₀ 0.087	d ₁₅ 0.047	d ₈₅ 0.161	d ₅₀ 0.080	d ₁₅ 0.040	d ₈₅ 0.161	d ₅₀ 0.097	d ₁₅ 0.052	d ₈₅ 0.178
Potencial Zeta (mV)	-1.3			-2.9			0.7		

En la literatura [26] se reporta que la superficie de una partícula coloidal es capaz de adquirir una carga cuando se encuentra en una solución polar, pero debido a que el solvente utilizado es no polar, es probable que se de el efecto contrario, es decir que en lugar de adquirir una carga, la partícula de sílice se deshará de ella, por ello el potencial zeta presenta un valor negativo, debido a que en su superficie, las partículas presentan carga negativa, lo que hará que los electrones fluyan de



positivo a negativo, sin embargo, aunque el valor sea negativo, lo que importa es su valor numérico absoluto.

Se puede observar en la figura 4.4 que el tamaño de la partícula aumenta ligeramente en la mezcla de las Sílices, mientras que la SiO_2 hidrofílica presenta el tamaño más pequeño. La SiO_2 hidrofóbica presenta un tamaño un poco mayor que el de la hidrofílica, motivo por el cual aumenta el tamaño de la mezcla., lo que hace suponer que habrá dificultad en el desplazamiento requiriendo mayor potencial para alcanzar la incorporación de las sílices.

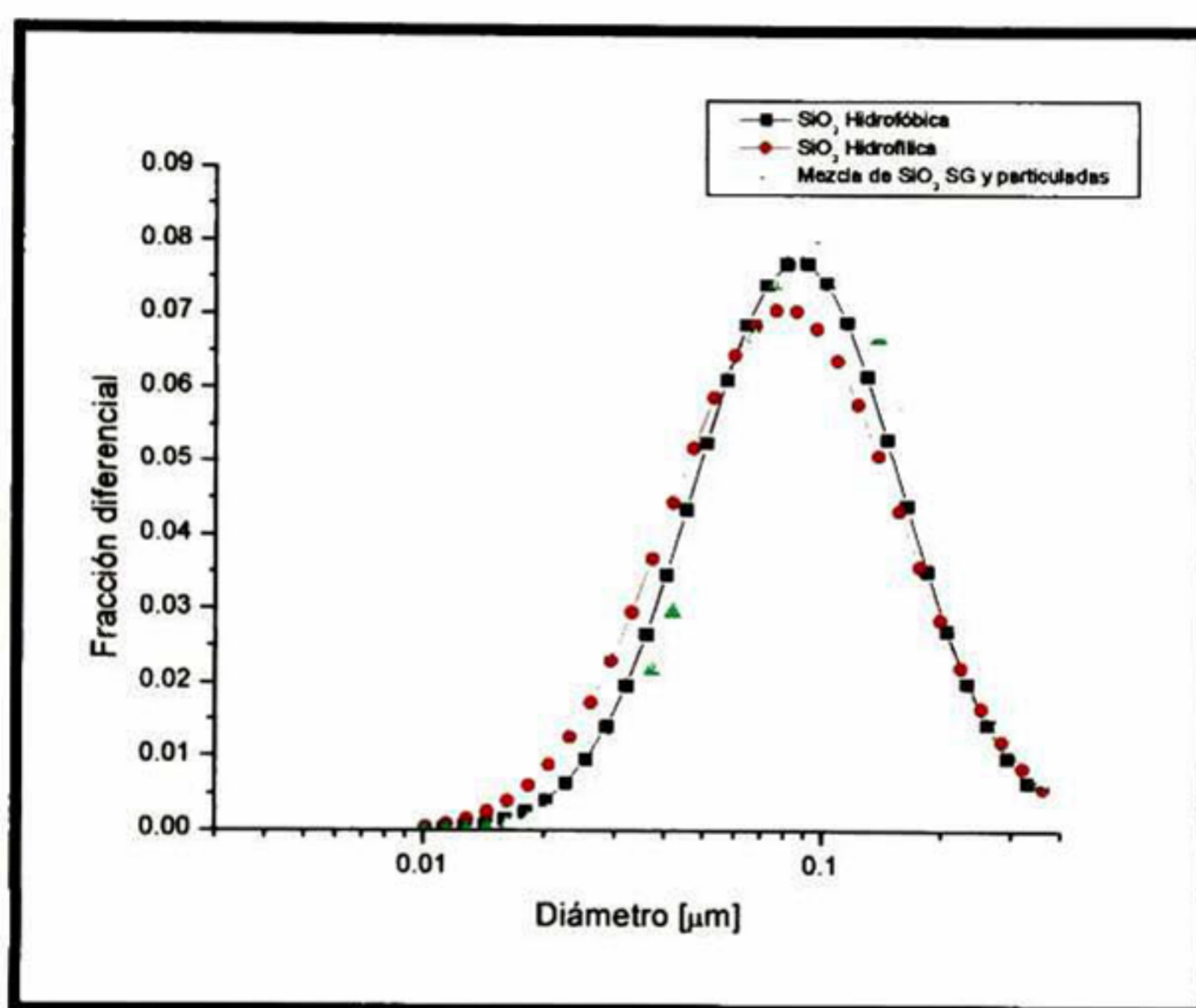


FIGURA 4.4. Gráfica de la distribución de tamaños de la sílice hidrofóbica

Como el tamaño de partícula incrementa, también lo hará la fuerza de inercia en la partícula oscilando, y esto tiene el efecto de causar el decremento de la amplitud de la movilidad. A menos que las partículas sean más pequeñas que la distorsión de la doble capa sea significativa, el Potencial Zeta solo afecta la movilidad de la magnitud pero no afecta la forma del espectro de movilidad y tampoco afecta el espectro del argumento de movilidad. Los valores en el tamaño de las partículas



van ligeramente, lo que disminuye la movilidad, por lo tanto y de acuerdo a lo anterior se concluye que la sílice hidrofílica es la más estable.

4.2 Determinación del tamaño de partícula mediante DLS.

En la elaboración del material híbrido se utilizan sílices obtenidas por procesos diferentes. Debido que la partícula de sílice obtenida por sol-gel no está dentro de los parámetros del potencial zeta, fue necesario realizar el estudio de tamaño de partícula mediante DLS.

En la tabla 4.2 se muestra el análisis realizado a la sílice que se obtuvo mediante sol gel. Dicho análisis se hizo a diferentes tiempos:

- a) Al momento de ser preparada
- b) 24 hrs después
- c) 48 hrs después

esto, con el fin de observar el crecimiento del material. En la tabla 4.2 se reportan los resultados para la solución de sílice medida y se puede ver que el mismo día en que se obtuvo de 91.83 nm, lo que representa un valor adecuado para lograr una buena dispersión de ésta en la matriz polimérica. El segundo día el valor del tamaño fue de 111.2 nm y el tercer día fue de 210.5 nm. Lo anterior confirma que conforme el tiempo va pasando, el tamaño de partícula aumentará, lo que imposibilitará el uso de dicha suspensión después de un tiempo prolongado de preparación, ya que habrá mayor dificultad para que las partículas puedan moverse e incorporarse a la matriz polimérica, así como dificultará la orientación de la partícula hacia la superficie y la agregación de partícula a partícula.

Tabla 4.2. Resultados experimentales del tamaño de partícula de sílice obtenida por proceso Sol gel en función del tiempo de preparación.

Tiempo	Tamaño promedio (nm)
24 hrs	91.83
48 hrs	111.2
72 hrs	210.5



Cuando se habla del tamaño y la forma de una partícula, no debe olvidarse que la partícula de tamaño único rara vez se encuentra en la práctica. De acuerdo a la figura 4.5, se puede decir que por debajo de valores de A, el tamaño de partícula será el adecuado, debido a que facilitará su difusión dentro de la matriz polimérica, sin embargo, en el intervalo de A-B es aceptable su tamaño pero dificultará la incorporación de este tipo de SiO_2 . En el intervalo de B-C el tamaño ya es muy grande, es más del doble de los valores requerido, por ello este valor es poco aceptable.

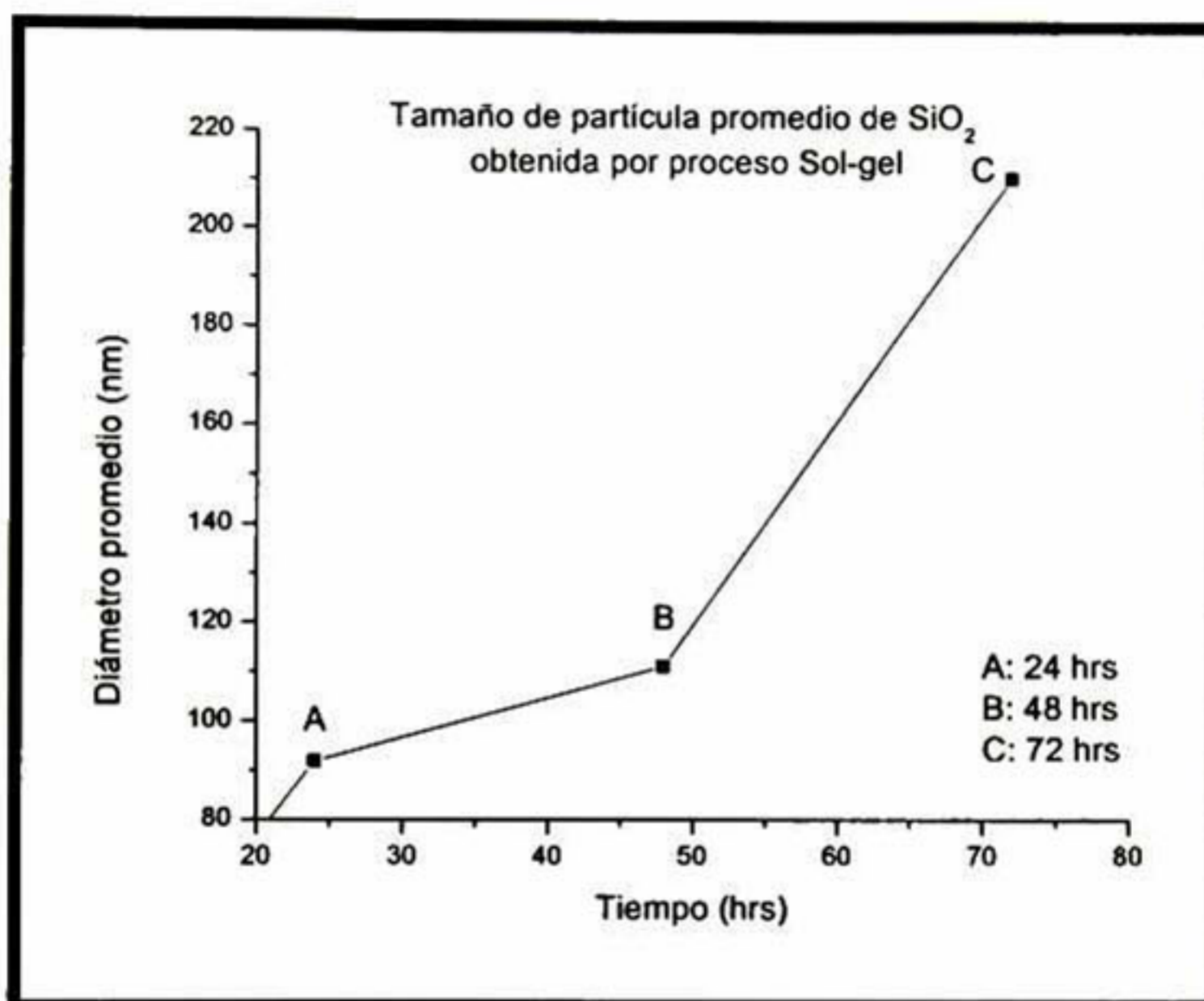


FIGURA 4.5. Estudio de la distribución de tamaño de SiO_2 en diferentes tiempos

Al cabo del intervalo de un mes, se tiene una distribución de tamaño de aproximadamente 55.2 micras, de esta forma, se recomienda realizar la incorporación de estas partículas en la matriz polimérica dentro del primer día de obtención, ya que las partículas deben mantener un tamaño promedio pequeño para lograr una buena dispersión.



4.3 Efecto del Solvente sobre la viscosidad y el espesor.

En los procesos de fabricación de los transformadores, el papel aislante kraft que en la fabricación de las bobinas, provoca que éstas sean de gran volumen, dando como resultado un elevado costo para su fabricación. Se requiere por tanto producir transformadores más compactos y generar un ahorro considerable en su fabricación, sin afectar su desempeño.

La viscosidad influye de manera importante en el proceso de impregnación del sustrato para obtención del recubrimiento. Si la SHT para recubrir posee una viscosidad elevada se obtienen recubrimientos con espesores mayores a los obtenidos a viscosidades bajas. La aplicación del recubrimiento generalmente es difícil si la viscosidad es muy elevada, ya que el escurrimiento es muy pobre y cuando la placa ingresa al horno para el tratamiento térmico y polimerización puede generar burbujas debido al exceso del material. Estas producirían defectos en el recubrimiento haciendo que disminuya el desempeño para el cual se fabricó éste. Para determinar efectivamente que la cantidad de solvente adicionada en exceso sí influye realmente en la viscosidad de la SHT, se tomo como punto de comparación la viscosidad de la resina. Se determinó la viscosidad aparente de la SHT a dos diferentes tiempos y los resultados se muestran en la tabla 4.3:

Tabla 4.3 Viscosidad de las formulaciones

IDENTIFICACIÓN	RELACION DE DILUCIÓN	VISCOSIDAD A 1 Min (mPa)	VISCOSIDAD A 5 min (mPa)
SHT	100% de solvente (34.15 mL)	107.5	157.5
F2	75% de solvente (25.6 mL)	130	170
F3	50% de solvente (17.07 mL)	152.5	165.0
F4	25% de solvente (8.5 mL)	305.5	370.8
Resina	Sin solvente	167.5	170



La viscosidad disminuye de acuerdo a la cantidad de Xilol que se le adiciona a la SHB, como se puede observar en la figura 4.6, la resina tiene una viscosidad mayor a la formulación que tiene el 100% en exceso contenido de solvente, es decir, la adición del Xilol disminuye la viscosidad. Es importante también que la SHT tenga la viscosidad adecuada, ya que ésta influye directamente en el espesor del recubrimiento, lo que está también íntimamente ligado al rompimiento dieléctrico del recubrimiento.

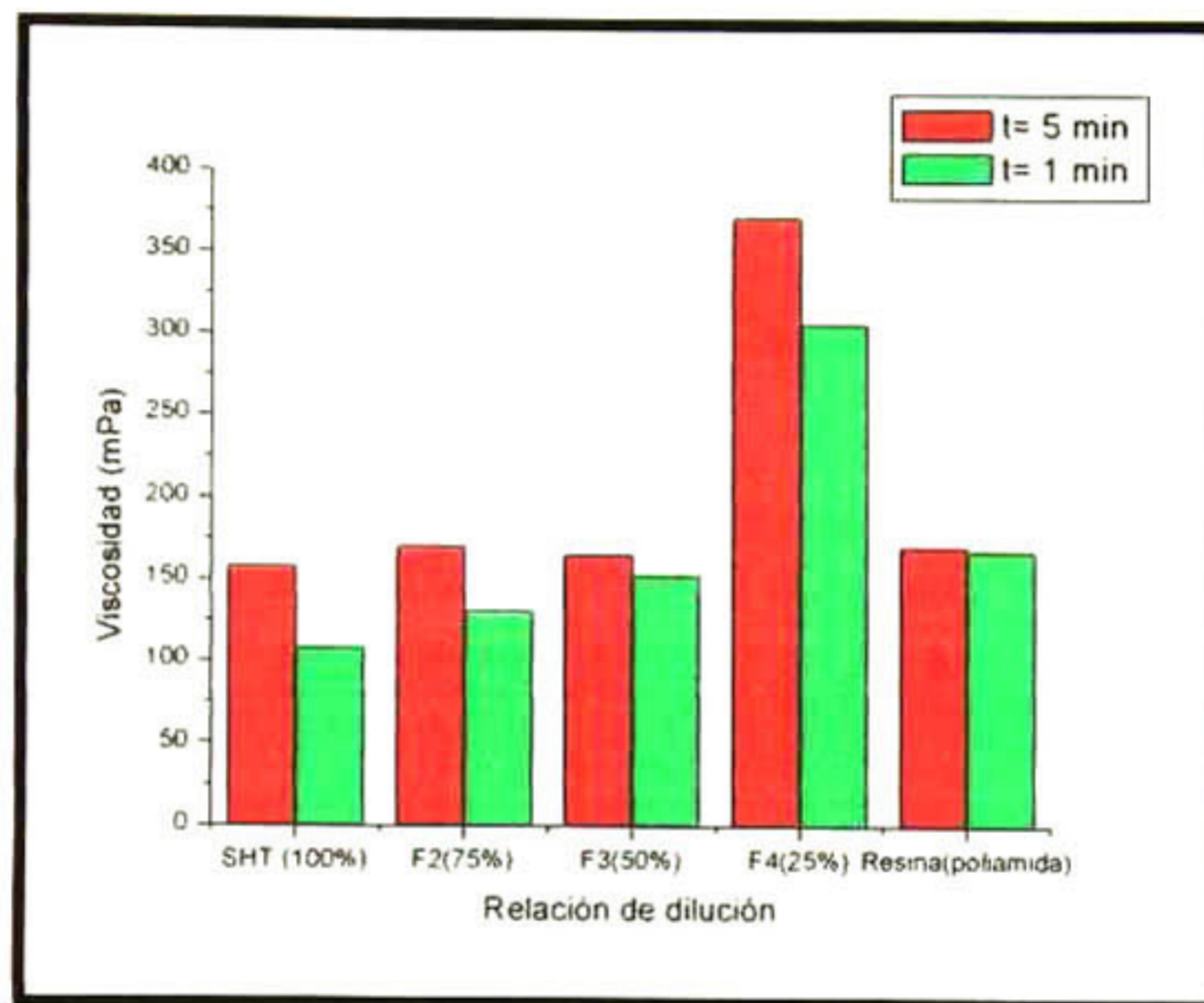


FIGURA 4.6 Viscosidad vs Relación de dilución

4.4 Efecto de la SiO₂ en la dureza de las placas.

Debido a que la lámina de aluminio debe de soportar el manejo al que está expuesta durante el proceso de fabricación del transformador y a los procesos de conformado, la dureza es una propiedad que debe de tenerse muy en cuenta.

Como se mencionó anteriormente, para realizar las pruebas de dureza, se tomo como referencia la norma ASTM D3362 [22]. Para las mediciones, la placa recubierta se colocó sobre una superficie horizontal firme, el lápiz se sostiene firmemente contra la película con una inclinación de 45° y se empuja en dirección



contraria a la ubicación del operador a una distancia de 6.5 mm y con una fuerza de 7.5N. El proceso se inicia con el lápiz de mayor dureza y se continúa en orden descendente de la escala de dureza, hasta llegar al lápiz que no cause daño al recubrimiento, siendo la dureza el número de lápiz anterior a aquel que ya no hizo daño. [24] Este instrumento ofrece la facilidad de utilizar el método para la determinación de la dureza de la película en una capa aplicada a un substrato plano, conociendo la dureza de las puntas de dibujo del lápiz. De acuerdo con esta prueba se obtuvieron los resultados que se muestran en la tabla 4.4. Nótese que la dureza obtenida con el recubrimiento de SHT es mucho mayor. Esto se debe a la presencia de las partículas de sílice. La disminución de la dureza para los materiales con menos solvente adicional, se debe tal vez a una segregación marcada de las partículas de sílice; y por lo tanto a una menor dispersión de las mismas.

Tabla 4.4 Dureza de las placas

IDENTIFICACIÓN	RELACION DE DILUCIÓN	DUREZA PLACA 1	DUREZA PLACA 2
SHT	100% de solvente (34.15 mL)	6H	6H
F2	75% de solvente (25.6 mL)	6H	6H
F3	50% de solvente (17.07 mL)	6H	6H
F4	25% de solvente (8.5 mL)	6H	6H
Resina	Sin solvente	3H	3H

Como ya se conoce, la formulación esta compuesta de un material orgánico con un material cerámico. A la poliamida (parte orgánica) se le agregaron partículas de SiO_2 (cerámico) que tiene un alto grado de dureza. La dureza del recubrimiento aumentó considerablemente tomando como base aquella placa que fue recubierta únicamente con resina. La cantidad de Xilol que se le adiciona a cada formulación no modifica la dureza del recubrimiento. Normalmente en la industria de pinturas, un material con una dureza de 2H se considera duro para las aplicaciones



comerciales. Cabe mencionar que esta prueba es para superficies lisas, y la superficie de los recubrimientos son un poco rugosas debido a la presencia de las partículas de sílice, a excepción de la recubierta con resina.

4.5 Adherencia del recubrimiento a las placas de Aluminio.

Para que el recubrimiento cumpla con las especificaciones, es necesario que tenga una buena adherencia a la placa de Aluminio. Esto se hace necesario debido a que en el proceso de conformado de la bobina, el recubrimiento puede desprenderse y producir un defecto que causará una falla en el transformador, tal como sucede con el papel kraft. Esta propiedad se debe al material orgánico y a la presencia de los grupos silanol de la sílice sol-gel.

En el capítulo anterior se mencionó como se realiza las pruebas de adherencia utilizando el método B de la norma ASTM D 3359, [23] MEADUSING ADHESION BY TAPE TEST en donde se hace una cuadrícula sobre la placa del recubrimiento utilizando un dispositivo con seis pequeñas cuchillas. Después se coloca una cinta sobre la red realizada, se le aplica presión a la cinta para asegurar que está bien adherida, se deja reposar por 2 min, y posteriormente se remueve. La adherencia se evalúa por comparación con la tabla de referencia y se mide en porcentaje.

La Figura 4.7 es una micrografía tomada al microscopio óptico a 10X de una placa recubierta únicamente con resina en donde se muestran los cortes realizados con las cuchillas.

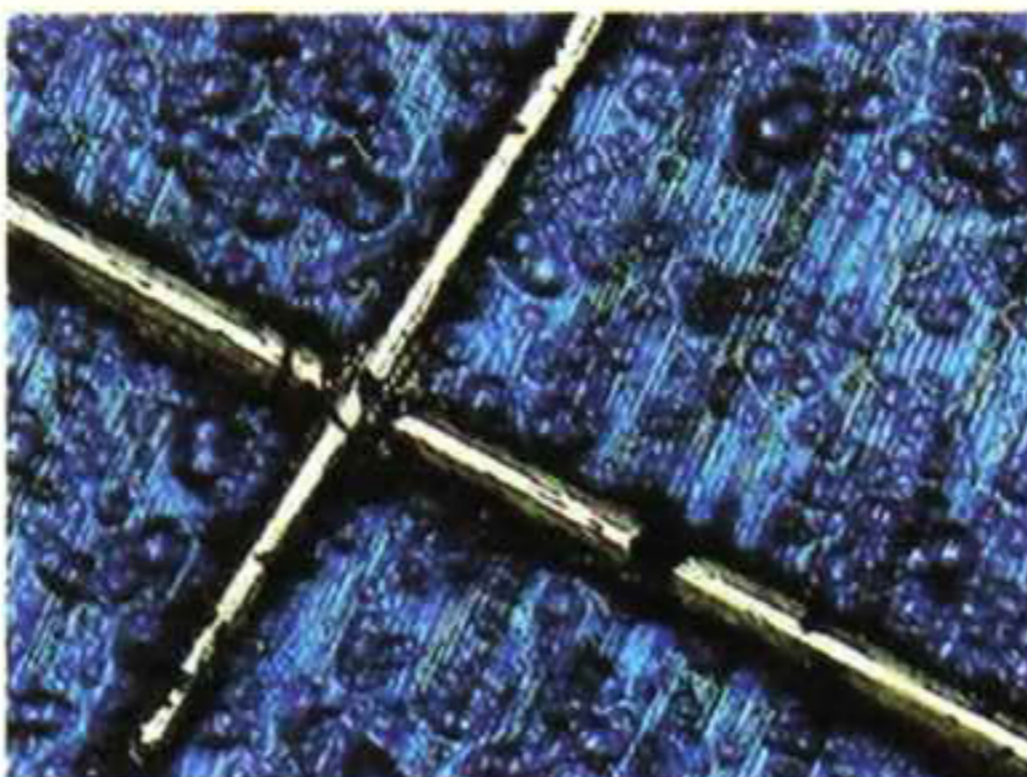


FIGURA 4.7 Placa de aluminio recubierta con resina, vista al microscopio óptico a 10X

La figura 4.8 muestra el de la SHT sobre una placa de aluminio y observada al microscopio a 10X en la cual no se observa desprendimiento alguno.

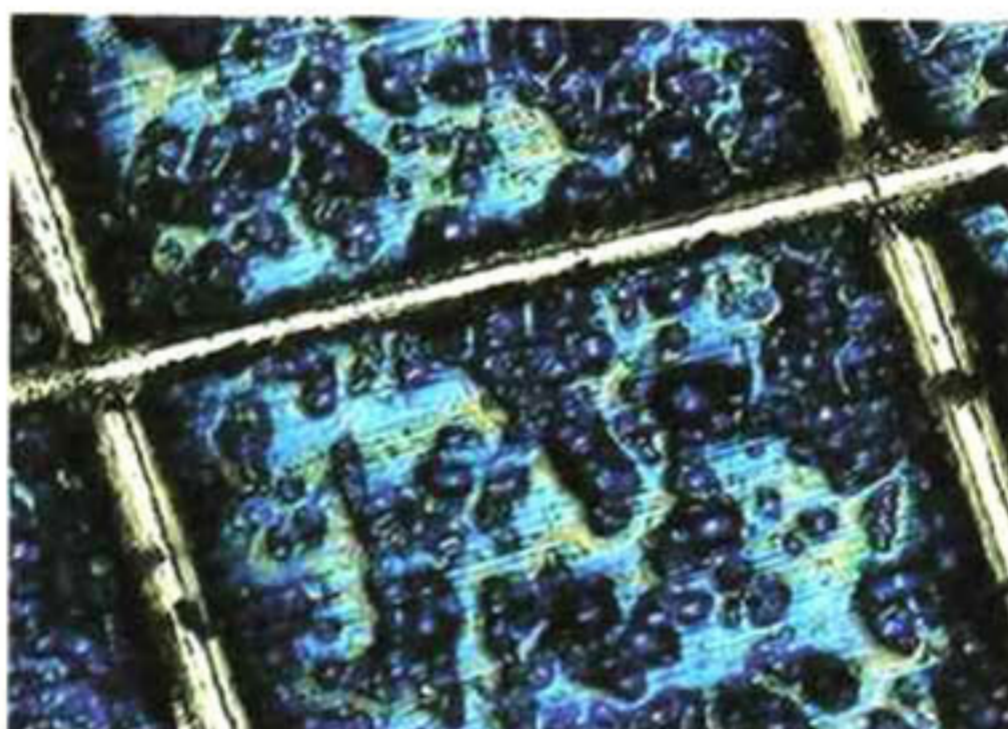


FIGURA 4.8 Aluminio recubierto con la SHT y observada a 10X en el microscopio óptico.

Se observó cuidadosamente el área donde se realizó la prueba y no se encontró desprendimiento del recubrimiento, ni de manera parcial, para ninguna de las muestras preparadas. Por lo anterior, todas las muestras son clasificadas como 5B de acuerdo con la tabla de la Figura 4.9, según la norma. Como se mencionó, esta propiedad se atribuye a los enlaces silanol Si-OH, presentes en el material que interactúan con los enlaces AlOH de la placa de Aluminio, favoreciendo la adherencia observada.



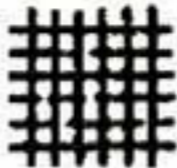


DESCRIPCIÓN	Area de reticulado en la cual se observa desprendimiento (Ejemplo para seis cortes paralelos)	CALIFICACIÓN
Los bordes de los cortes son completamente lisos. no existen desprendimientos dentro del reticulado.	Ninguna	5B
Desprendimiento de pequeños fragmentos en las intersecciones. Area afectada menor al 5%.		4 B
Desprendimiento de pequeños fragmentos a lo largo de los cortes y en sus intersecciones. Area afectada entre el 5% y el 15% del reticulado.		3 B
Desprendimiento a lo largo de los cortes y parte de los cuadrados. Area afectada entre el 15% y el 35% del reticulado.		2 B
Desprendimiento a lo largo de los ejes de corte y se han levantado cuadrados enteros. Area afectada entre el 35% y el 65%.		1 B
Desprendimientos mayores que lo descrito en 1B	Más del 65%	0 B

FIGURA 4.9 Tabla de adherencias según la norma ASTM D 3359

4.6 Efecto de la SiO₂ sobre la resistencia a la flexión

Un transformador consiste de bobinas devanadas en el mismo núcleo, en donde el devanado son el número de vueltas de la lámina de aluminio. Por ello, el recubrimiento desarrollado debe tener un comportamiento elasto-plástico para que no se desprenda o se fracture el material en el momento del conformado de las bobinas.

La figura 4.10 muestra la placa recubierta con la SHT durante la prueba para ver la resistencia a la flexión.

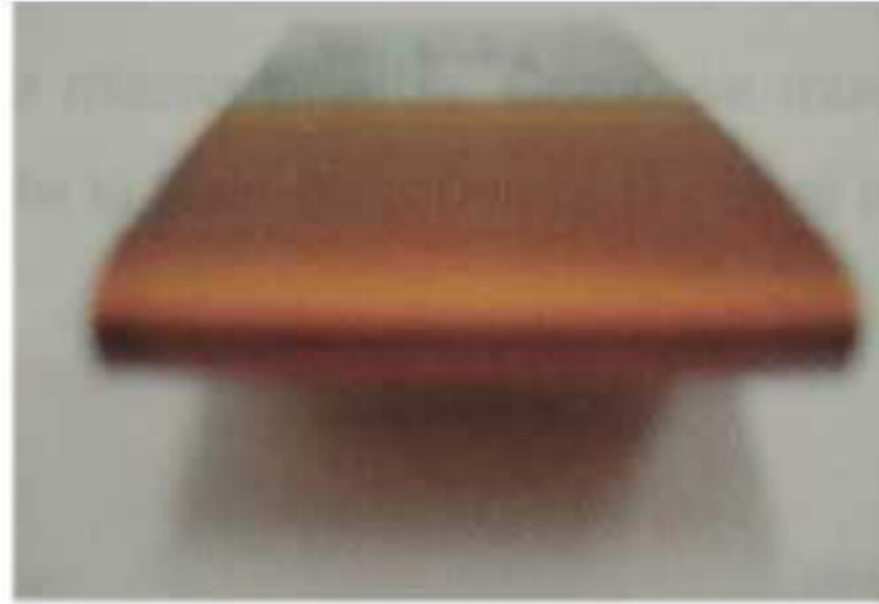


FIGURA 4.10 Placa obtenida al final del ensayo

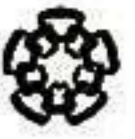
Una vez que se realizó la prueba, la lámina fue llevada al microscopio óptico y fue observada a 10X para corroborar que no tuviera fracturas ni defectos en el lugar donde se realizó el doblar. La figura 4.11 es una vista al microscopio óptico de la placa recubierta, en el lugar donde se realizó el doblar.



FIGURA 4.11. Vista de la zona del doblar al microscopio.

A simple vista se observó que no existió desprendimiento ni fractura del recubrimiento para ninguna de las muestras; esta propiedad se le atribuye en parte al espesor del recubrimiento (de 20 μm aprox.) y a la buena adherencia descrita en el punto anterior, así como a las propiedades de elasticidad que da la matriz polimérica.

Como se había mencionado anteriormente, la SiO_2 da al material una buena dureza, pero un exceso hace que el material sea frágil y por lo tanto, se fracture al momento de hacer este ensayo. Para corroborar esto, se hizo una prueba donde



se ponía un exceso de sílice a la formulación, se aplicó un recubrimiento y finalmente se realizó esta misma prueba. Como se muestra en la figura 4.12, se puede observar claramente la fractura provocada por el exceso de SiO_2 .

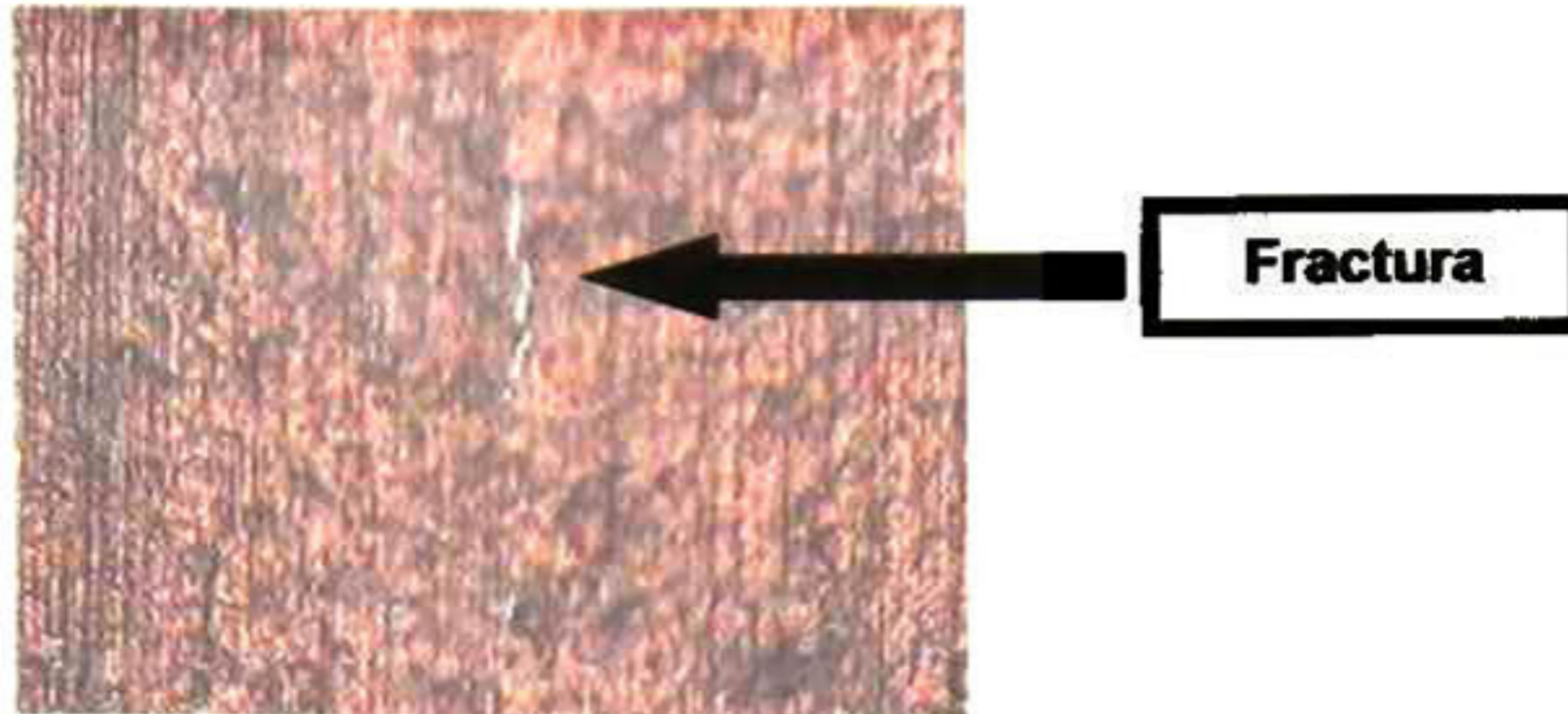


FIGURA 4.12 Recubrimiento de una placa con exceso de SiO_2 , observada a 10X

4.7 Microscopía Electrónica de Barrido. Tamaño de los aglomerados. Composición Química EDS.

En la ciencia de los polímeros el término morfología se refiere a la organización y forma superior al orden atómico y el término estructura se refiere a los detalles de la disposición atómica y molecular.

La caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de materiales poliméricos comprende una serie de aplicaciones que difieren en su estructura y micromorfología. En cada caso la estrategia de la exploración es distinta dependiendo de la naturaleza de cada material y de las disposiciones que se tienen para la preparación de las muestras.

El microscopio electrónico de barrido genera la imagen a partir de los electrones secundarios que se generan en la interacción de la radiación electrónica con una capa superficial y final de la muestra mediante un proceso de rastreo.



En las micrografías obtenidas por SEM (Figura 4.13) se observa la presencia de esferas nanométricas de SiO_2 , del orden de 250 a 700 nm, al igual que pequeños orificios causados por el desprendimiento de estas esferas durante la fractura. Mediante microanálisis con el SEM por Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X se determinó que dichas esferas son de sílice.

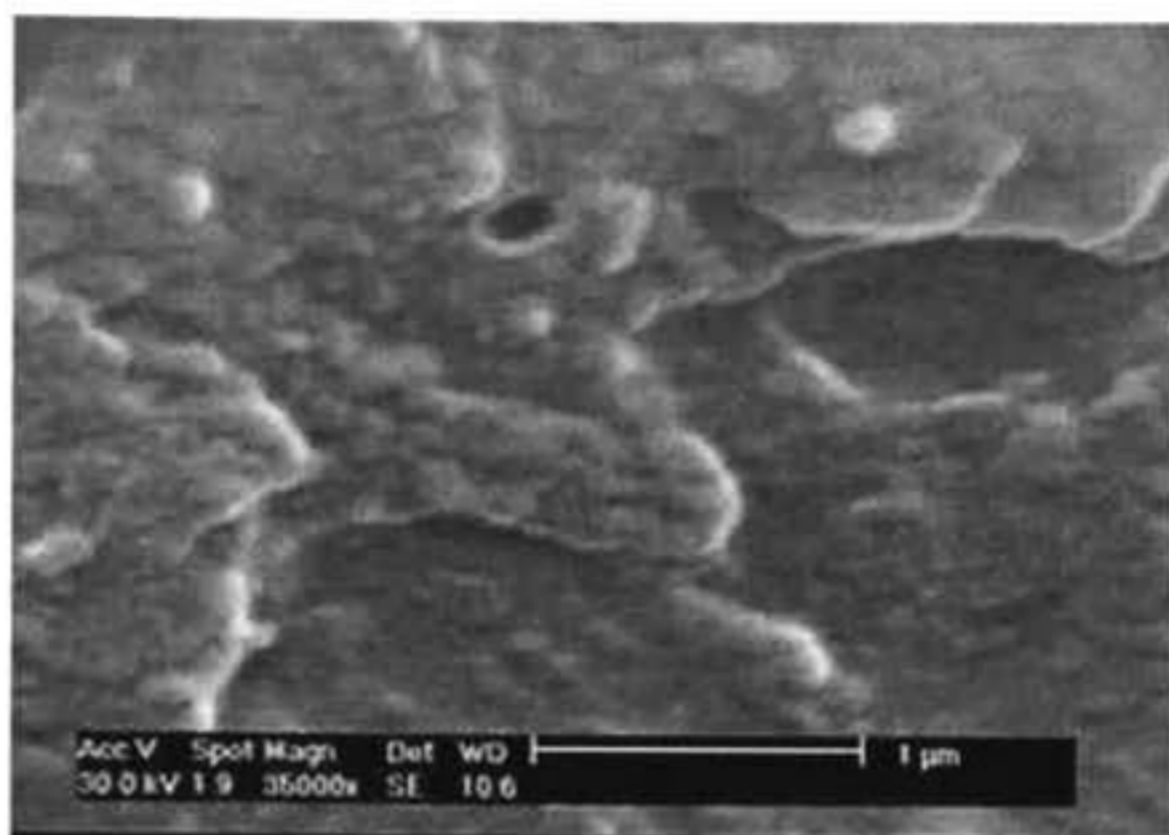


FIGURA 4.13. Micrografía de la lámina con recubrimiento de la SHT

Dicho análisis también se realizó a la probeta que únicamente contenía la resina, la cual se muestra en la figura 4.14.

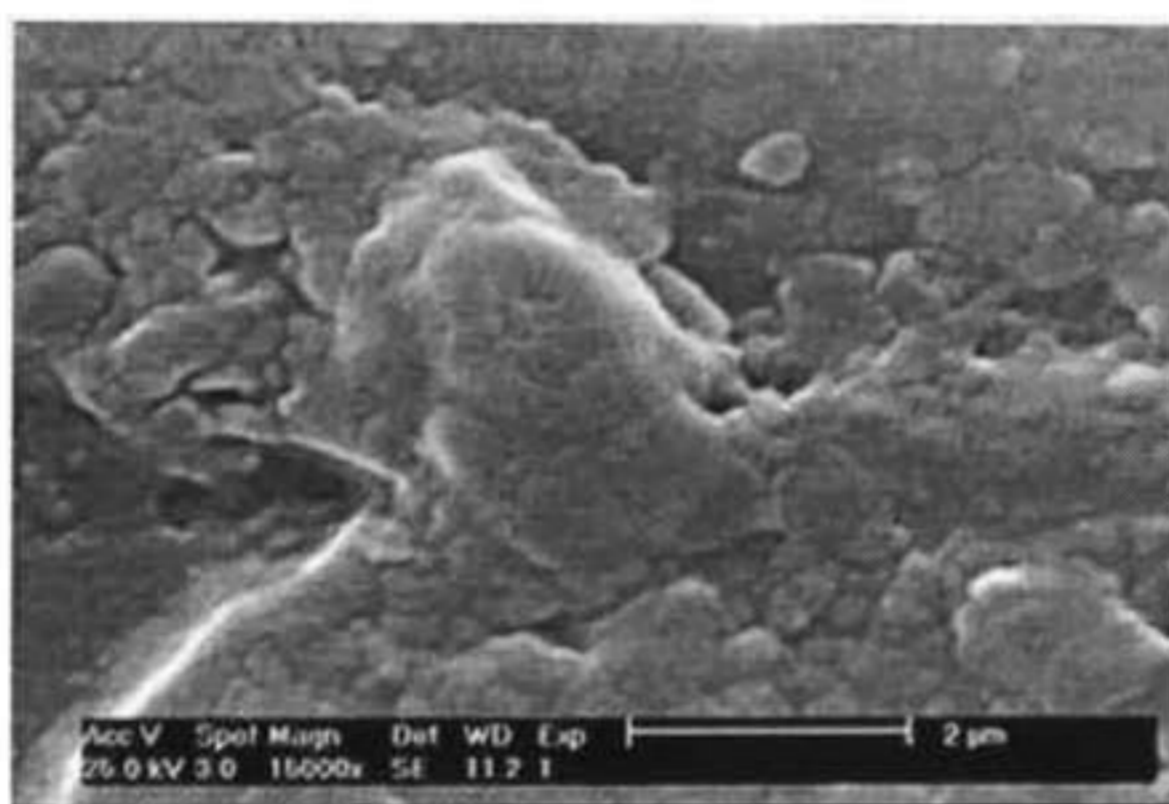
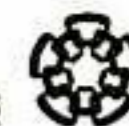


FIGURA 4.14. Micrografía de la lámina con recubrimiento de RESINA

En el caso del híbrido, el microanálisis se realizó enfocando a altos aumentos, algunas de las partículas presentes en la superficie de la lámina. Cada uno de los picos presentes en el espectro obtenido de dicho análisis indica los elementos



presentes en la zona que se realizó, además el área de estos picos es proporcional a la cantidad presente de este elemento en la zona analizada.

La figura 4.15 proporciona el espectro típico obtenido del microanálisis de la muestra que contiene únicamente a la resina. De acuerdo al análisis de IR reportado en la literatura, la resina contiene grupos aromáticos, lo cual justifica el alto contenido de carbono que se aprecia a partir de los resultados de análisis semicuantitativo obtenido por SEM.

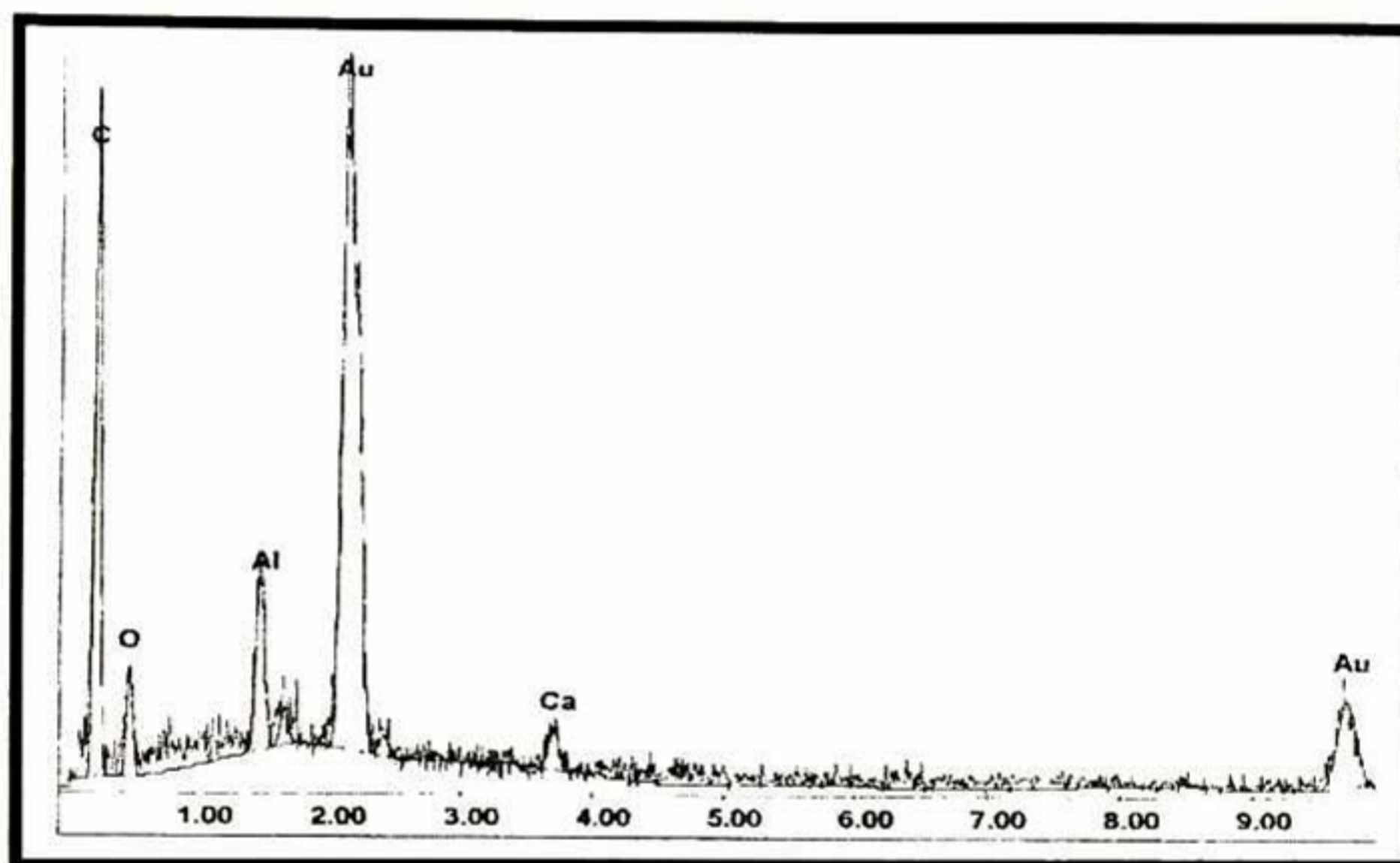


FIGURA 4.15 Espectro EDX de una partícula de la muestra RES.

En el siguiente espectro (Figura 4.16) se muestran los resultados de placa recubierta con SHT y efectivamente, las esferas que se aprecian en las micrografías anteriores, son de sílice. También se puede observar, que aunque se da la incorporación, se siguen teniendo los elementos como el Au y C, pero en mayor contenido es de Sílice.

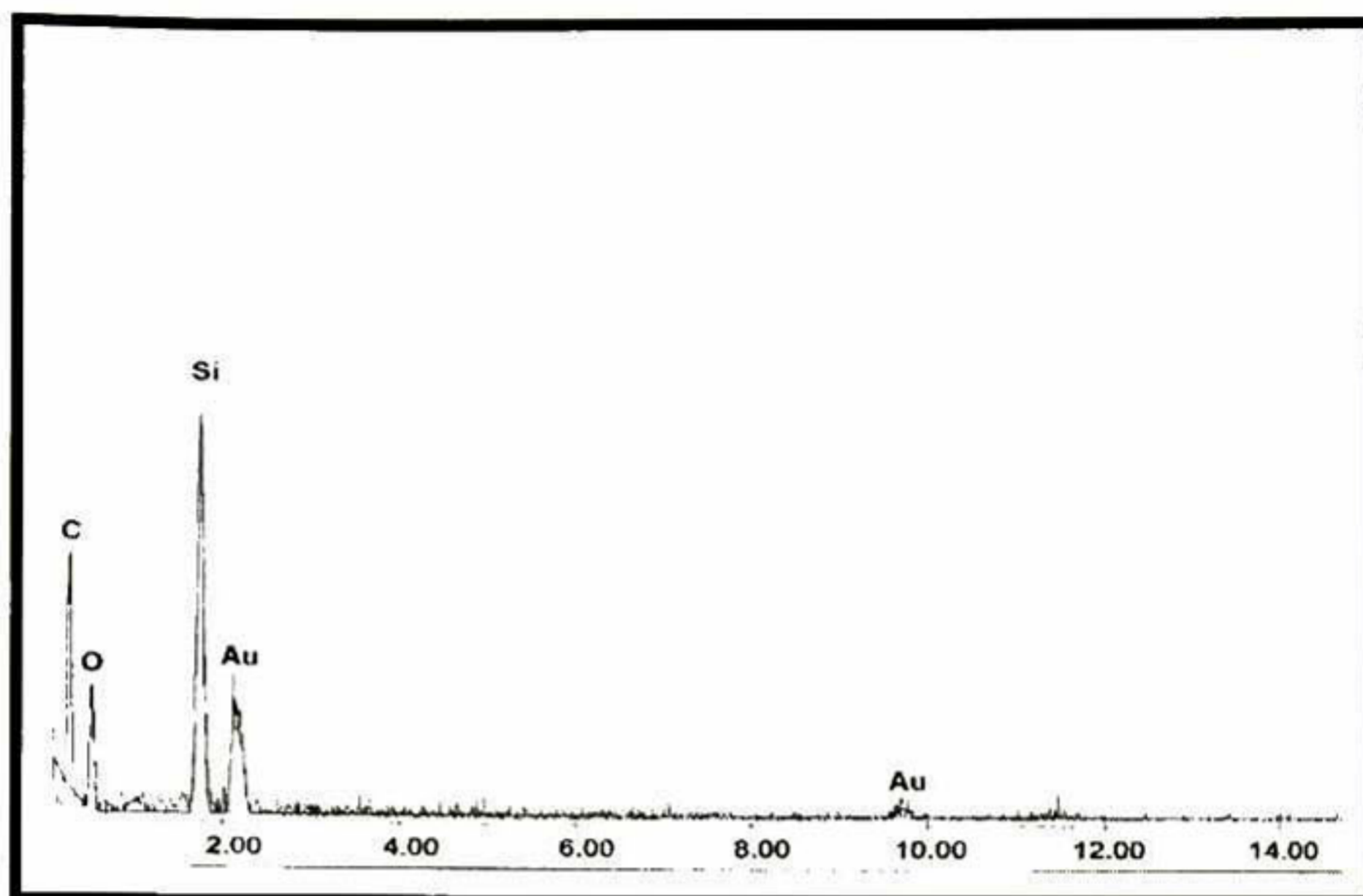
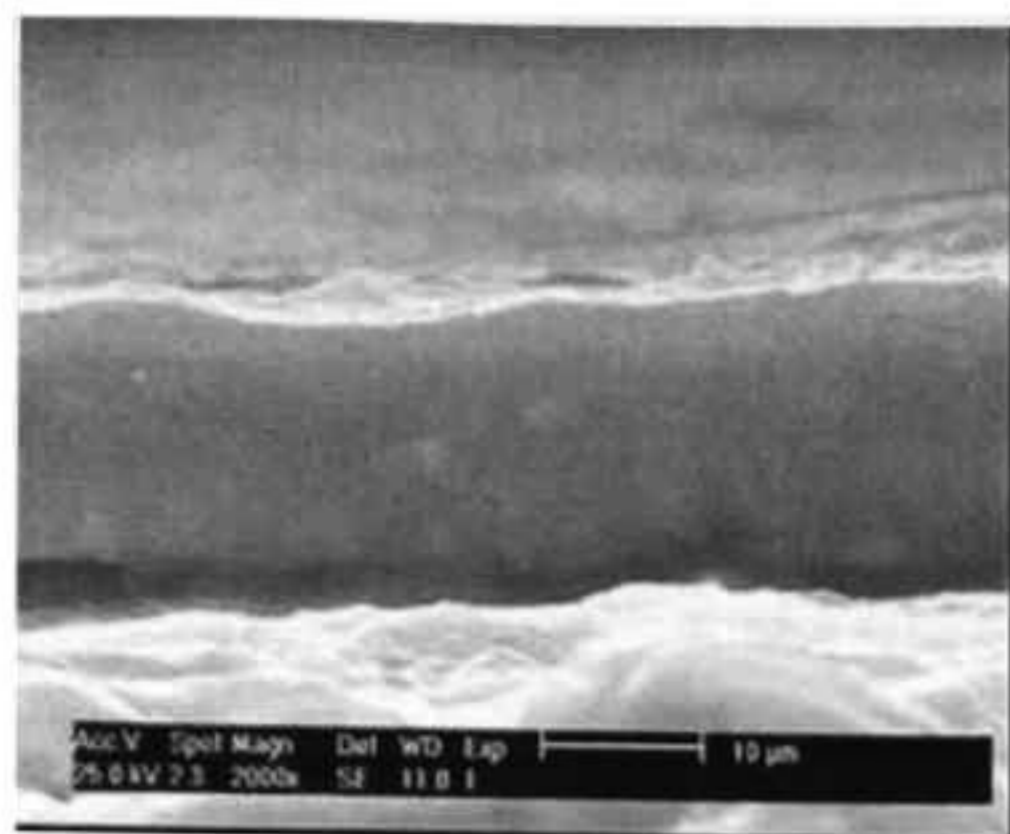
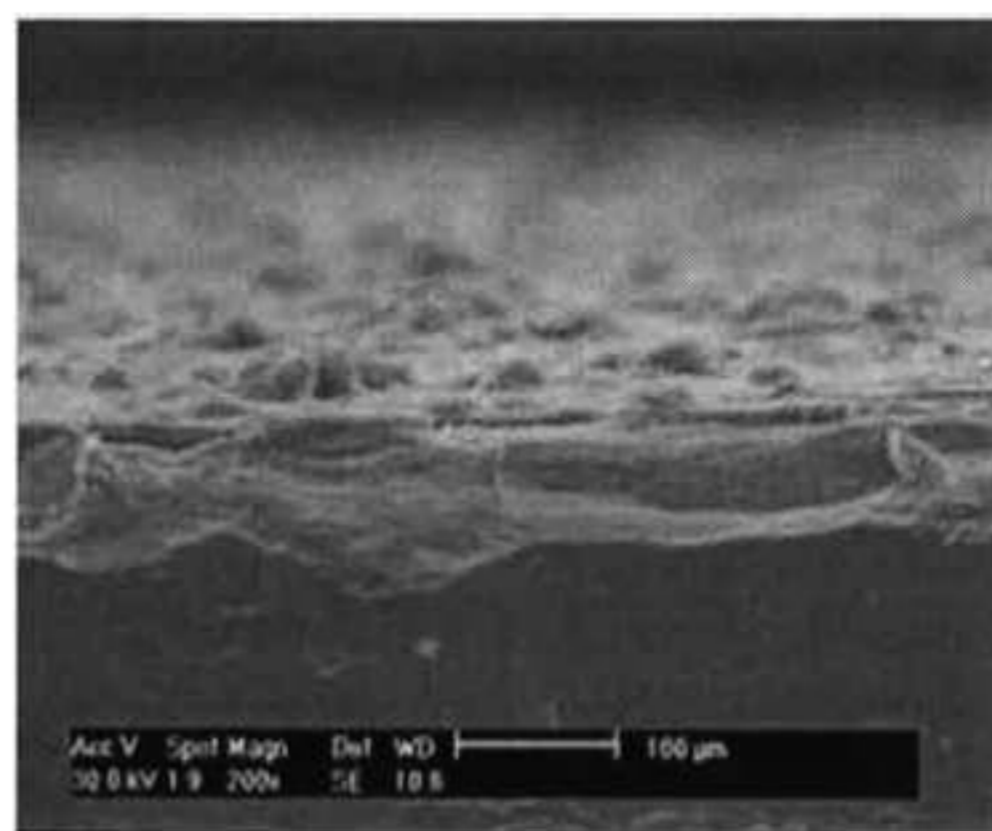


FIGURA 4.16 Espectro EDX de partícula de sílice.

En la figura 4.17 se observa la vista superior de varias de las probetas de estudio y se observó diferencia en la rugosidad superficial del recubrimiento, ocasionada por la presencia de partículas de sílice. En la figura 4.17A, se puede observar que no se ven partículas de Sílice aglomeradas, lo que significa que en el proceso sol gel, estas partículas vienen de una buena dispersión. En la figura 4.17B se aprecia claramente que la superficie es muy rugosa, debido a que las partículas hidrofílicas son expulsadas a la superficie, por efecto de la diferencia de polaridad. Conforme se va aumentando la cantidad de sílice, se puede observar que la rugosidad también aumenta, así como lo muestra en la figura 4.17C y 4.17D



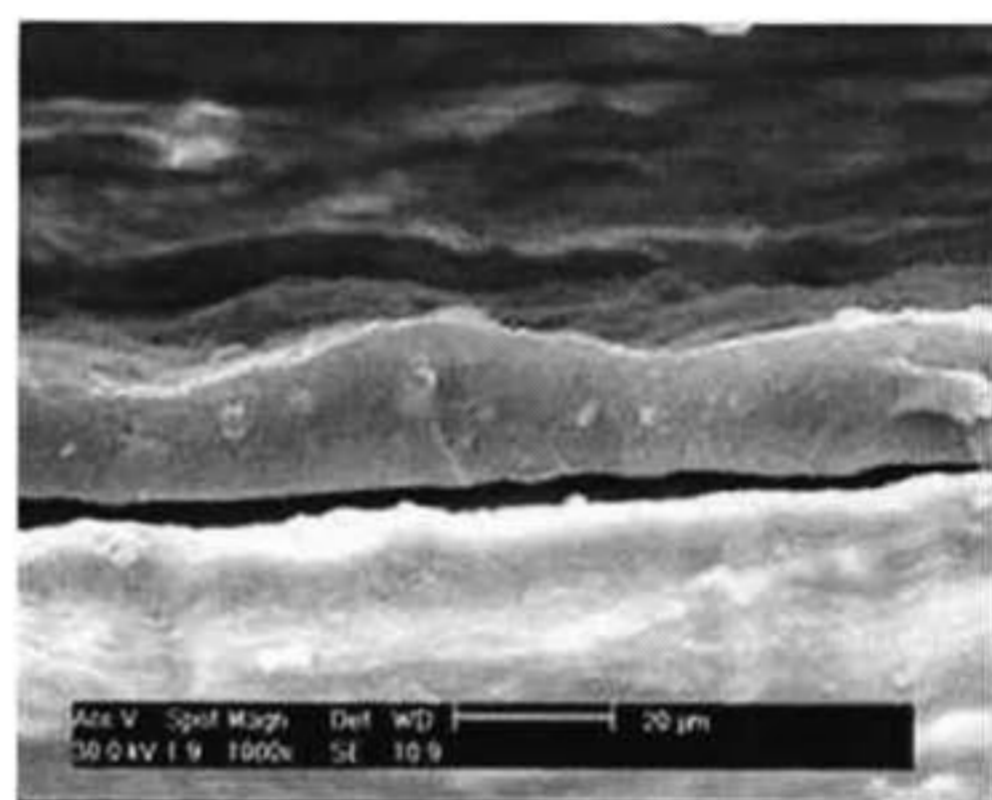
A. SOL-GEL



B. 3% SiO₂Fob -2%SiO₂Fili



C. 5%SiO₂ Fobi



D. 10% SiO₂ Fobi

FIGURA 4.17 Representación de la rugosidad superficial de las diferentes muestras con cantidades variables de SiO₂.

También se observó que existe aglomeración de las partículas de sílice, debido a la mala dispersión de éstas durante la preparación de las suspensiones. La aglomeración de partículas, depende las condiciones químicas y mecánicas en la preparación de las suspensiones.

4.8 Análisis termogravimétrico (TGA).

Los recubrimientos obtenidos fueron sometidos a tratamientos térmicos con la finalidad de eliminar residuos orgánicos, tales como etanol, Xilol y agua. Se realizó un análisis termogravimétrico, de diferentes formulaciones, incluso de aquellas que tenían exceso de sílice. En la Figura 4.18, se muestran las pérdidas de peso



de las diferentes muestras bajo estudio. En este termograma se observa que ocurre una pérdida de peso en el rango de temperatura de 50 a 180°C: Esta pérdida de peso se debe a que en este intervalo de temperatura los constituyentes volátiles de la mezcla alcanzan su temperatura de ebullición y por lo tanto se evaporan. Dichos constituyentes son principalmente: etanol y otros solventes como el Xilol.

La pérdida de peso inicia con la evaporación del etanol, cuyo punto de ebullición es de 55°C (el cual se obtiene principalmente como producto de reacción sol-gel); posterior a la eliminación del etanol comienza a evaporarse el Xilol, cuyo punto de ebullición es de 140°C. El fenol posee un punto de ebullición más elevado, de 180°C, y por ello es de los últimos solventes en evaporarse.

Se observa que las muestras que contienen SHT (3% de sílice hidrofóbica y 2% Sílice hidrofílica) tienen una pendiente menor en la etapa de eliminación de Xilol, comparada con las muestras que no la contienen. Es posible que la pérdida de otros solventes se efectúe de manera más gradual; pues la eliminación del etano es la primera que se realiza, el polímero no está completamente consolidado y por lo tanto la porosidad es mayor. Esto facilita la eliminación del primer solvente de manera más lenta y controlada. Se puede apreciar en la figura 4.18 una pendiente mucho menor para el caso de las muestras que contienen una cantidad mayor de éste constituyente. El hecho de que el Xilol se elimine en forma gradual y controlada disminuye los problemas de burbujas durante el tratamiento térmico del recubrimiento. El material presenta una ligera estabilidad térmica en el rango de 180 a 250°C, posterior a los 250°C se observa una ligera pérdida de peso la cual se incrementa a partir de los 325°C. La existencia de fuerzas entre el polímero y las partículas de sílice también pueden dificultar la eliminación del solvente.

La temperatura es una de las variables del proceso que influye de manera directa en la calidad del recubrimiento obtenido, es importante lograr un calentamiento uniforme a lo largo del horno en el que la lámina va a ser tratada. Si en la sección



transversal del mismo existen gradientes importantes de temperatura, se obtendrán diferentes tonalidades en la lámina recubierta, que indicará que se realizó una mala polimerización del material, lo que podría originar una disminución en las características dieléctricas del mismo. Si el proceso se realiza a temperaturas superiores a 250°C, el tiempo de polimerización se acelera, pero es difícil obtener un recubrimiento homogéneo, normalmente suelen aparecer muchas burbujas generadas por la evaporación acelerada de los solventes contenidos en el la formulación con la que se hizo el recubrimiento. Si dicho proceso se realiza a temperaturas inferiores a 250°C, aumenta de manera proporcional el tiempo necesario para que se realice la polimerización del recubrimiento.

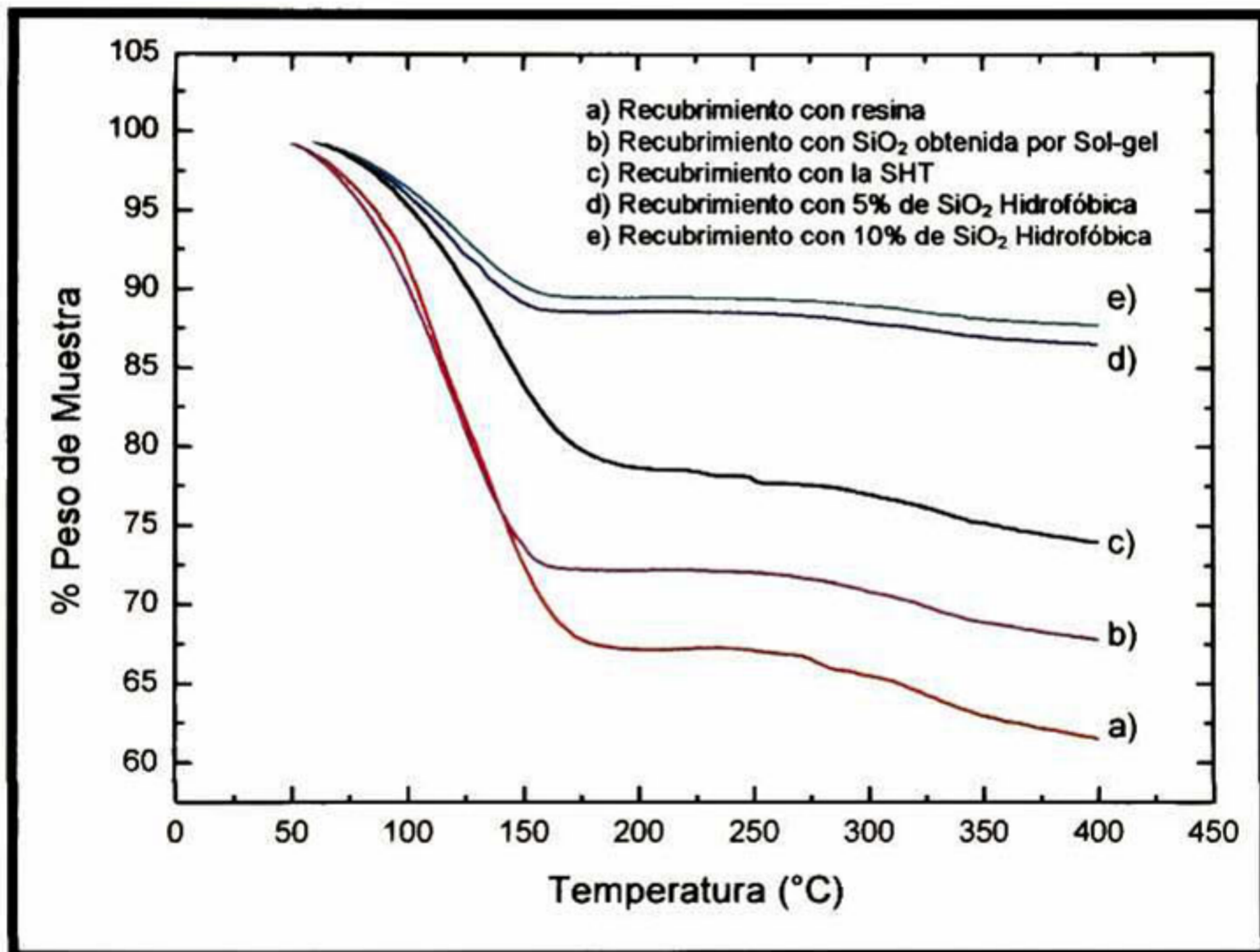


FIGURA 4.18 Comparativo de pérdida de peso de las muestras obtenido por TGA



4.9 Propiedades dieléctricas del material de estudio

El objetivo principal de este trabajo es realizar un material que presente mejores propiedades dieléctricas que aquel que es utilizado en los transformadores (papel Kraft), por ello, la medición del voltaje de rompimiento es quizá la propiedad más importante a medir.

Como material de referencia se utilizó una muestra del papel utilizado actualmente para la elaboración de los transformadores que tiene un valor de voltaje de rompimiento de aproximadamente 33.4777 Kv/mm. Es importante mencionar que en este caso dicho material no sufrió ningún tipo de tratamiento; es decir no fue prensado ni secado como se utiliza ordinariamente en planta.

Este estudio fue realizado a las diferentes formulaciones hechas y a la resina para que fuera tomada como base. En la figura 4.19 se pueden observar los valores de voltaje de rompimiento obtenidos, los cuales son excelentes y está muy por encima de los valores obtenidos solamente con el uso de resina. La SHT presenta un voltaje de rompimiento dieléctrico mayor que el obtenido por la muestra recubierta por resina, debido a la incorporación de partículas de SiO_2 las cuales por su naturaleza cerámica son aislantes. Como se mencionó en la sección 2.16, el voltaje de rompimiento está ligado con el espesor del recubrimiento, el cual se modula con la adición del solvente, por ello, la SHT presenta mejor viscosidad y menor espesor, ya que es el que contiene la mayor cantidad de éste. Los resultados se muestran a continuación:

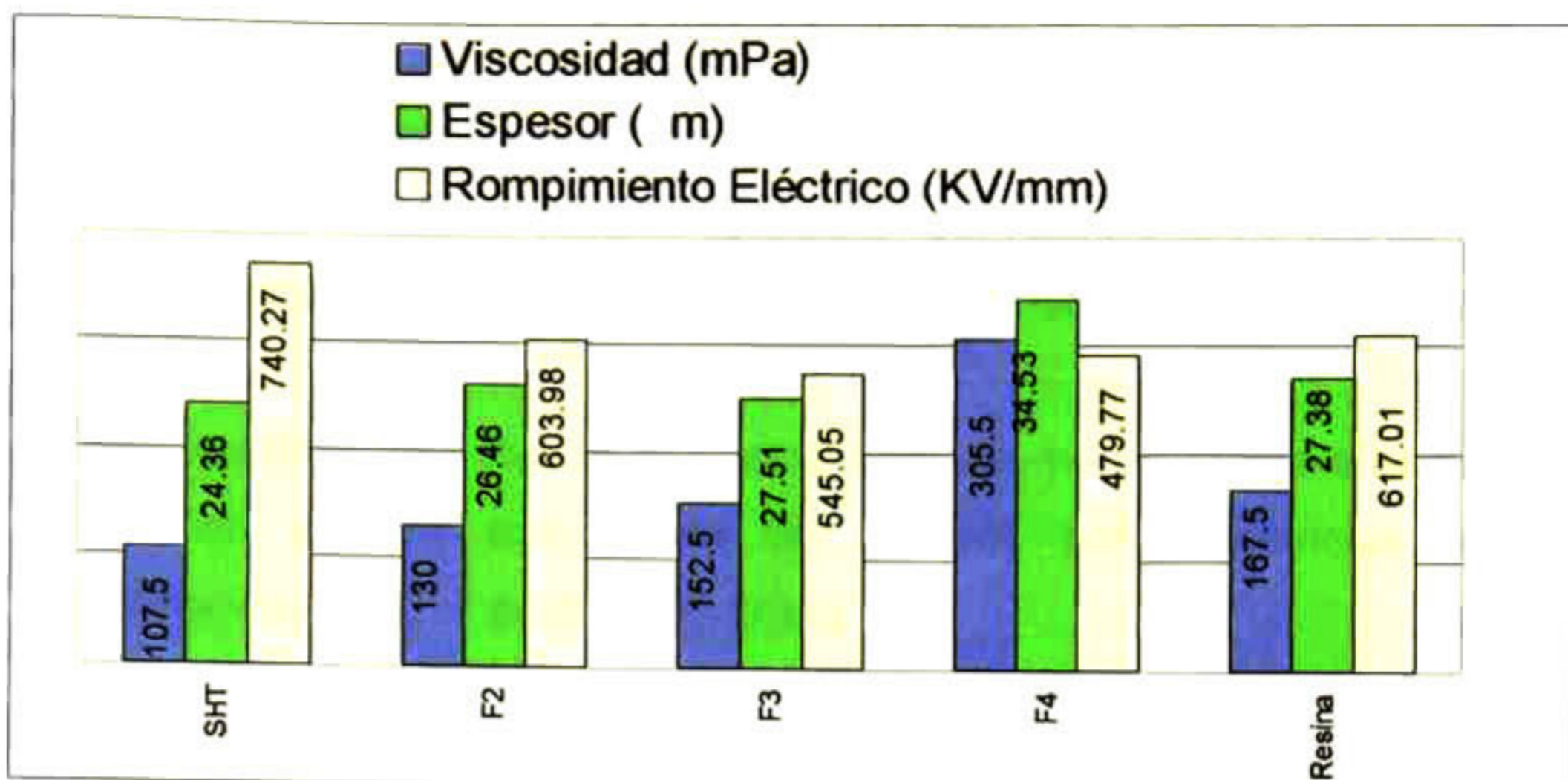


FIGURA 4.19 Gráfica de los resultados experimentales de viscosidad, espesor y rompimiento eléctrico para los recubrimientos hechos con las diferentes formulaciones.

Las formulaciones F2, F3 y F4, presentan menor rompimiento dieléctrico que la muestra recubierta por resina, aun cuando tienen la misma cantidad de SiO_2 , esto es debido a que su viscosidad fue mayor lo que aumentó el espesor de recubrimiento. El rompimiento dieléctrico es aceptable para la utilización del recubrimiento desarrollado en transformadores eléctricos de alto voltaje.



CAPITULO 5

CONCLUSIONES

- El sistema diseñado para la aplicación del recubrimiento permitió obtener placas recubiertas uniformemente y con un consolidado homogéneo.
- El recubrimiento después de ser consolidado, presenta una alta estabilidad química ya que solo puede ser atacado por sustancias altamente oxidantes, como el ácido fluorhídrico.
- La viscosidad de la solución fue modulada mediante la adición de Xilol y de esta manera favorecer el escurrimiento o distribución de la misma sobre el sustrato.
- La dureza del material se eleva de manera notable con la presencia de sílice. Las otras propiedades no se vieron afectadas por la presencia de ésta. Sin embargo el incremento en la dureza sugiere que el material puede soportar manejos más rudos, en comparación con el material de referencia.
- La incorporación de partículas de sílice no afectó en ninguna forma las características propias de la resina, la cual por su composición y estructura química genera muy buena adherencia sobre los sustratos donde se aplica.
- La incorporación de partículas de sílice si afecta la resistencia a la flexión, ya que la sílice como material cerámico es un material duro pero frágil.
- De acuerdo al análisis de Potencial Zeta se concluyó que las sílice Hidrofílica es la más estable y que el proceso químico y mecánico de preparación de las suspensiones influye en los resultados finales.



-
-
- El proceso para la formulación causa una aglomeración de partículas de SiO_2 , dando como resultado una superficie rugosa.
 - El tamaño de partícula del SiO_2 resulta aceptable para la incorporación de ésta en la matriz polimérica.
 - De acuerdo con los resultados de TGA este material soporta elevadas temperaturas, cercanas a los 300°C sin degradación aparente.
 - El recubrimiento desarrollado cumple con las especificaciones deseadas para ser un material dieléctrico que pueda ser utilizado en transformadores eléctricos de alto voltaje.



CAPITULO 6

PERSPECTIVAS

- Se propone realizar al sistema de estudio en el presente trabajo, un estudio de reología para conocer el comportamiento de la formulación y conocer a fondo el efecto que tiene el Xilol.
- Verificar la estabilidad de la estructura de la suspensión y del recubrimiento con espectroscopia de Infrarrojo (IR).
- Se recomienda hacer un estudio de Nanoindentación al recubrimiento para conocer la dureza puntual.
- Realizar un estudio para determinar las propiedades dieléctricas en los bordes del recubrimiento.
- Caracterizar mediante colorimetría el efecto que tiene la temperatura a la que se obtiene el recubrimiento vs. rigidez dieléctrica.
- El estudio de sistemas coloidales permite conocer, a partir de la química de superficies parámetros importantes en un proceso tal como el tiempo de vida de un producto, es por ello que se recomienda que se continúe con estudios que no solo involucren a la Sílice, sino a otros cerámicos tal como la alúmina.



BIBLIOGRAFIA

- [1] Askeland Donald R. *"Ciencia e Ingeniería de los Materiales"*. 3° Edición. Editorial Thomson. 424-470. (1998)
- [2] L.L.E. Review. *"The properties of polyimide target"*. Volumen 92: 167-180
- [3] Solomons T.W.G. *"Química Orgánica"*. 2° Edición. Editorial Limusa. 921-922, 1003. México. (1982)
- [4] Ginsburg R. and Susko. J.R. *"High-temperature stability of a polyimide film"*. IBM J. Res. Develop.: Vol. 26. No.6: 735-737. (1984)
- [5] Ramos Fernández S. L. Tesis profesional para obtener el título de Ing. en Materiales *"Recubrimientos compuestos de SiO₂-C y SiO₂-TiO₂, como una alternativa para la elaboración de vidrios polarizados y antirreflejantes"*. México. (2003)
- [6] Pérez-Robles, F. J. Espinoza-Beltrán, M. Yañez-Limón, J. González-Hernández and Y. V. Vorobiev. *"Optical Phonons in SiO₂ Derived Colored Glasses Doped with Cu and Fe"*, F., Physica Status Solidi, 172, 49(1999).
- [7] Mackenzie J. D. and Ulrich D. R, *"Ultrastructure Processing of Advanced Ceramics"*, Editorial. Wiley 183. Nueva York. (1988)
- [8] ILer R.K. *"The Chemistry of Silica"*. Editorial Wiley. Nueva York. (1979)
- [9]. Brinker C.J and Scherer G.W. *"In Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing"*. Academic Press, Inc. (1990).
- [10] Klein, L.C. *"Solid State Ionics"*. 32-33, 639 (1989)
- [11] Huang H. and Glaser R.H., *"Advances in Chemistry Series. Silicon-based polymer science"*, Vol. 224. Editorial Wilkes, American Chemical Society. 207-226., (1990)
- [12] Ficha de datos de seguridad Merck. Tritón TX-100.)
- [13] Laidler K. and Meiser J. *"Fisicoquímica"* Editorial CECSa. 854-863. México. (1998)
- [14] Diccionario especializado de Química, Colección Llave de la Ciencia, Grupo editorial Norma Educativa, Colombia, (2001).
- [15] Helmholtz H. Wied Ann., 7, pp 337-442,(1879).



-
-
- [16] Derjaguin, B.V and Landau, L. Acta Physicochim. 14,633. URSS. (1941)
- [17] Shaw, D. J. *"Introduction to Colloid and Surface Chemistry"*. Butterworth Heinemann, UK (1992).
- [18] Everett, D. H. *"Basic Principles of Colloid Science"*. The Royal Society of Chemistry, Uk.
- [19] International Standar ISO13321. Methods for Determination of particle Size Distribution part 8: Photon Correlation Spectroscopy, International Organistion for Standardisation (ISO) 1996.
- [20] Washington, C. Particle Size Analize in pharmaceutics and other industries. *"Theory and practice"*. Ellis Horwood, England (1992)
- [21] Johnson, C.S. Jr. And Gabriel, D. A. Laser Light Scattering, Dover Publications, Inc., New York (1981)
- [22] International Standar ASTM D3363. Standar Method of Test for FILM HARDNESS BY PENCIL TEST for determination the hardness of the film.
- [23] Internacional Standar ASTM D 3359, MEADUSIN ADHESION BY TAPE TEST.
- [24] Universidad de Almería, Servicios Técnicos de Investigación, Ctra. Sacramento s/n, La Cañada de San Urbano, 04120 – Almería, (2005).
- [25] Internacional Estándar ASTM D-1346
- [26] Mendoza-López María Luisa. Tesis para obtener el grado de Doctora en Ciencias: "Obtención y caracterización de recubrimientos de sílice con aplicación de un campo eléctrico". México. (2005).

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DE LA C. SONIA LORENA RAMOS FERNÁNDEZ TITULADA: "OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO HÍBRIDO POLIAMIDA-SÍLICE PARA SU APLICACIÓN EN SUSTRATOS DE ALUMINIO", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS VEINTITRES DÍAS DEL MES DE JUNIO DEL AÑO DOS MIL SEIS.



DR. JUAN FRANCISCO PÉREZ ROBLES



DR. J. GABRIEL LUNA BÁRCENAS



DR. ALEJANDRO MANZANO RAMÍREZ



CINVESTAV
BIBLIOTECA CENTRAL



SSIT000008538