



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO HÍBRIDO A BASE DE POLIESTIRENO/ALÚMINA PARA VIDRIO CONVENCIONAL

**TESIS presentada por:
M.C. Omar Gutiérrez Arriaga**

**Tutor: Dr. Salomón Ramiro Vásquez García
Co-Tutor: Dr. Juan Zárate Medina**

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

**DOCTOR EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

Morelia; Michoacán

Febrero de 2013



RESUMEN**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO HÍBRIDO A BASE DE POLIESTIRENO/ALÚMINA PARA VIDRIO CONVENCIONAL**

Por

M.C. Omar Gutiérrez Arriaga

Febrero de 2013

Doctor en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Tutor: Dr. Salomón Ramiro Vásquez García

Co-Tutor: Dr. Juan Zárate Medina

El vidrio convencional, que contiene 74% en peso de dióxido de silicio (SiO_2) en su composición, se emplea comúnmente como ventana para casas ó parabrisas para automóviles, por su buena propiedad óptica del 92% de transmitancia de luz visible a través de este. En la práctica, el vidrio convencional tiende a fracturarse fácilmente por la presencia de sodio, en forma de óxido en su composición, que debilita los enlaces del SiO_2 y, principalmente, por su baja dureza de 5 en escala de Mohs. Por tanto, evaluando estas condiciones, el presente trabajo de investigación se enfoca en la obtención de un recubrimiento híbrido a base de poliestireno/alúmina ($\text{PS}/\text{Al}_2\text{O}_3$) para el vidrio convencional con el propósito de reforzar su superficie, modificando las propiedades mecánicas pero sin modificar sus propiedades ópticas en esta. El cerámico aportará buenas propiedades mecánicas y, por consiguiente, reforzará la superficie del vidrio; mientras que el polímero únicamente actuará como medio de unión entre ambos. Las cadenas de poliestireno con terminación hidroxilo (PS-OH) se sintetizaron vía radicales libres, empleando 2-mercaptano etanol (2-ME), como agente de transferencia de cadena funcional, para interactuar químicamente con partículas de alfa-alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), previamente sintetizadas a partir de la pseudoboehmita calcinada a 1200°C , en suspensiones híbridas preparadas. Sustratos de vidrio se recubrieron con suspensión híbrida $\text{PS-OH}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ vía inmersión y, posteriormente, se secaron a 40°C . Por FTIR se identificó la estructura molecular en los materiales obtenidos (vidrios con recubrimiento). Por MEB y CAPA se observaron y pronosticaron diámetros promedio de aglomerados de partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ entre 450 y 470 nm; mientras que por GPC se determinó el grado de polimerización (n) en el PS-OH y, por consiguiente, su longitud de cadena promedio de 640 nm. Por DRX se identificó una alta

cristalinidad y amorfismo total en los polvos de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y PS-OH, respectivamente. Por UV-vis se manifestó una transmitancia de luz visible del 91.7 y 83% a través del sustrato de vidrio con recubrimiento orgánico y recubrimiento híbrido C (100 y 14.64% en peso de PS-OH en el recubrimiento, respectivamente). Por microindentación Vickers y la técnica de excitación de impulso, se determinó una microdureza verdadera (H_v), un módulo de elasticidad (E) y una tenacidad a la fractura (K_{IC}) de 10.97 GPa (con carga aplicada (P) de 0.1 Kgf), 7.23 GPa y 0.57 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectivamente, en el sustrato de vidrio sin recubrimiento; mientras que 34.47 GPa (con P de 0.1 Kgf), 7.66 GPa y 1.17 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectivamente, en el sustrato de vidrio con recubrimiento híbrido C.

DEDICATORIA

A Dios, **mi sendero**, por ser el autor principal de mi existencia, que me bendice, guía y permanece en sueños y propósitos tanto personales como profesionales.

A mi hermosa bendición: **Xiomara Jimena Gutiérrez Osornio**; por la luz, el amor y alegría en mi corazón. Te amo hija.

A mi madre: **Ana María Arriaga Sánchez**; por su amor y paciencia incondicionales e infinitos.

A mis hermanos: **Nancy Gutiérrez Arriaga** y **César Giovani Gutiérrez Arriaga**; por brindarme momentos de alegría y compañía durante nuestro crecimiento.

A mis amigos: **Martha Elena, Daniel, Juan José, Gerardo Medina, Rodolfo, Armando, Marco, Luz, Teoxahualt y Nayeli**; por su amistad y apoyo incondicional.

En memoria de:

Mario Gutiérrez Álvarez[†]

José Arriaga Ruiz[†]

Eustolia Sánchez Merlos[†]

Rogelio Gutiérrez Castañeda[†]

Dios los tenga en su gloria

ÍNDICE

	Página
Resumen	iii
Lista de tablas	ix
Lista de figuras	xi
Nomenclatura	xiv
Agradecimientos	xvi
Glosario	xvii
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Generalidades	1
1.2 Objetivo	3
1.3 Justificación	4
1.4 Alcance	5
1.5 Hipótesis	6
Capítulo 2. Marco Teórico	7
2.1 Materiales poliméricos	7
2.1.1 Polímeros orgánicos	7
2.1.2 Polímeros inorgánicos	8
2.1.3 Propiedades de los materiales poliméricos	8
2.2 Procesamiento de materiales poliméricos	9
2.2.1 Polimerización en suspensión	9
2.2.2 Polimerización en emulsión	10
2.2.3 Polimerización en masa	10
2.2.4 Polimerización en solución	10
2.3 Poliestireno (PS)	12
2.3.1 Propiedades del PS	12
2.3.2 Estireno (ST)	13
2.4 Materiales cerámicos	19
2.4.1 Cerámicos estructurales	19
2.4.2 Cerámicos electrónicos	20
2.4.3 Materiales de recubrimiento	20

2.4.4 Compósitos	20
2.4.5 Propiedades de los materiales cerámicos	21
2.5 Procesamiento de materiales cerámicos	21
2.5.1 Procesamiento de polvos	22
2.5.2 Procesos de formado	23
2.5.3 Densificación	24
2.5.4 Maquinado final y control de calidad	27
2.6 Propiedades mecánicas	27
2.6.1 Tenacidad a la fractura (K_{IC})	28
2.6.2 Mecanismos de reforzamiento	29
2.7 Alúmina (Al_2O_3)	31
2.7.1 Propiedades de la Al_2O_3 y sus fases precursoras	31
2.7.2 Hidróxidos de aluminio (HA) y oxihidróxidos de aluminio (OHA)	32
2.7.3 Transformaciones térmicas de los HA y OHA	32
2.7.4 Estructura de las fases de boehmita, pseudoboehmita, $\alpha-Al_2O_3$ y fases intermedias	35
2.8 Material híbrido PS/ Al_2O_3	39
Capítulo 3. Metodología	41
3.1 Desarrollo experimental	41
3.1.1 Reactivos, solventes, inhibidor y precipitante	41
3.1.2 Recubrimiento híbrido PS/ Al_2O_3 sobre vidrio convencional	43
3.1.2.1 Síntesis del PS-OH vía radicales libres	43
3.1.2.2 Síntesis de la $\alpha-Al_2O_3$ a partir de la pseudoboehmita calcinada a 1200°C	47
3.1.2.3 Preparación de la suspensión híbrida PS-OH/ $\alpha-Al_2O_3$	53
3.2 Herramientas de caracterización	55
3.2.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)	55
3.2.2 Cromatografía de permeación en gel (GPC)	56
3.2.3 Difracción de rayos x (DRX)	56
3.2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)	57
3.2.5 Analizador de partícula automático-centrifugo (CAPA)	57

3.2.6 Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)	58
3.2.7 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)	58
3.2.8 Microindentación Vickers	58
3.2.9 Técnica de excitación de impulso	59
Capítulo 4. Discusión de Resultados	60
4.1 Recubrimiento híbrido PS/Al ₂ O ₃ sobre vidrio convencional. Caracterización de los polvos y material obtenido	60
4.1.1 Síntesis del PS-OH vía radicales libres	60
4.1.2 Síntesis de la α -Al ₂ O ₃ a partir de la pseudoboehmita calcinada a 1200°C	63
4.1.3 Preparación de la suspensión híbrida PS-OH/ α -Al ₂ O ₃	66
4.1.4 Espectroscopia FTIR	72
4.1.5 GPC	77
4.1.6 DRX	79
4.1.7 MEB	82
4.1.8 CAPA	83
4.1.9 Método de BET	85
4.1.10 Espectroscopia UV-Vis	87
4.1.11 Microindentación Vickers	89
4.1.12 Técnica de excitación de impulso	94
4.1.13 Tenacidad a la fractura (K _{IC})	95
Conclusiones	98
Bibliografía	101
Apéndice A	111
Apéndice B	112
Apéndice C	113
Apéndice D	114
Apéndice E	115

LISTA DE TABLAS

	Página
Propiedades más importantes de los materiales poliméricos	8
Propiedades físicas del ST	17
Productos fabricados a partir del ST y sus aplicaciones	18
Propiedades más importantes de los materiales cerámicos	21
Técnicas para la obtención de polvos y su distribución de tamaños	23
Técnicas de compactación usadas en materiales cerámicos	24
Clasificación de mecanismos de reforzamiento en cerámicos	31
Series de transformaciones térmicas de los hidróxidos de aluminio y de las fases de transición de la Al_2O_3	34
Propiedades químicas y compañías proveedoras, de los reactivos (R), solventes (S), inhibidor (I) y precipitante (P)	43
Relación molar, en peso y volumen, para la síntesis del PS-OH	45
Relación solvente/precipitante para el PS	46
Relación molar, en peso y volumen, para la síntesis de la pseudoboehmita	53
Tipos de recubrimiento y porcentajes en peso de PS-OH y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en estos	54
Tipos de recubrimiento y su peso promedio	71
Porcentaje en peso de los reactivos empleados e involucrados principalmente en la obtención del recubrimiento híbrido PS-OH/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, adherido al sustrato de vidrio, con base a sus relaciones en peso	71
$\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ e IP de los polvos de PS-OH, PS-CN y PS-CH ₃	79
Densidades aparentes promedio, sus desviaciones estándar y varianzas, de los polvos de pseudoboehmita y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	83
Porcentaje de aglomerados de partículas con diámetro específico, en los polvos de pseudoboehmita y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	84
Áreas superficiales específicas en los polvos de pseudoboehmita y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	86
Microdureza de los materiales obtenidos con P de 0.025, 0.05 y 0.1 Kgf	91
Datos del sustrato de vidrio sin recubrimiento, para el cálculo de su microdureza verdadera con P de 0.025, 0.05 y 0.1 Kgf	92
Microdureza verdadera de los materiales obtenidos con P de 0.025, 0.05 y 0.1 Kgf	93

Módulo de Young de los materiales obtenidos	95
Datos de la c y 2a, del sustrato de vidrio sin recubrimiento, con P de 0.2 Kgf en las 5 indentaciones promedio	95
Datos del sustrato de vidrio sin recubrimiento, para el cálculo de su tenacidad a la fractura con P de 0.2 Kgf	95
Tenacidad a la fractura de los materiales obtenidos	96

LISTA DE FIGURAS

	Página
Estructura molecular del PS	12
Método de obtención del ST a partir del B y E	14
Unidad de deshidrogenación típica en la obtención de ST crudo	15
Diagrama típico del tren de destilación para obtención de ST puro	16
Diagrama de pastel de la fabricación de los diversos productos a partir del ST	19
Ángulo dihedral (ψ) generado por las magnitudes relativas de la energía interfacial específica (γ_{gb}) en los límites de grano, y la energía de superficie sólido-vapor (γ_{gv}): (a) poro formado por la unión de tres granos que se encogerá, y (b) poro rodeado por muchos granos que crecerá	26
Geometría de las fracturas de Palmqvist y de media moneda alrededor de la indentación Vickers	29
Estructura de la boehmita	35
Configuración estructural de la pseudoboehmita	36
Estructura de la α -Al ₂ O ₃	38
Diagrama esquemático del reactor de vidrio en la síntesis del PS-OH	44
Reacción general en la síntesis del PS	45
PS-OH: (a) Proceso de secado en el precipitado y (b) proceso de desecado en el polvo fino	46
(a) Al ₂ (SO ₄) ₃ grado comercial, (b) estufa de secado, (c) agua a 70°C y 500 rpm, (d) agua con Al ₂ (SO ₄) ₃ grado comercial y (e) Al ₂ (SO ₄) ₃ hidratado soluble e insoluble	48
Proceso de calcinado en el Al ₂ (SO ₄) ₃ grado comercial, sin agua residual	49
Diagrama esquemático del equipo en serie, en la síntesis de la pseudoboehmita	51
Transición total en la síntesis de la α -Al ₂ O ₃	52
(a) Inmersor digital E-ANT1 y (b) Proceso de secado en los sustratos recubiertos de suspensión	54
(a) Condiciones controladas de operación en la síntesis del PS-OH y (b) PS-OH en solución, sintetizado	60
Mecanismo de reacción en la síntesis del PS-OH	61
(a) Proceso de purificado inicial, (b) proceso de purificado terminal, (c) floculación de	63

las fibras de PS-OH, (d) fibras de PS-OH secadas y (e) polvo de PS-OH	
(a) Polvos de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, (b) condiciones controladas de operación en la síntesis de la pseudoboehmita, (c) torta de pseudoboehmita húmeda, (d) torta de pseudoboehmita secada y (e) polvo de pseudoboehmita	65
Mecanismo de reacción en la obtención del recubrimiento híbrido PS-OH/ α - Al_2O_3 adherido al sustrato de vidrio	68
Sustrato de vidrio: (a) sin recubrimiento, (b) con recubrimiento orgánico, (c) con recubrimiento híbrido A, (d) con recubrimiento híbrido B y (e) con recubrimiento híbrido C	70
Espectro FTIR del polvo de PS-OH	72
Espectro FTIR del polvo de PS-CN	73
Comparación de picos y bandas principales, o inexistentes, en el espectro FTIR: (a) del polvo de PS-OH y (b) del polvo de PS-CN	74
Espectro FTIR del polvo de α - Al_2O_3	75
Espectro FTIR del sustrato de vidrio sin recubrimiento	76
Espectro FTIR del sustrato de vidrio: (a) con recubrimiento híbrido A y (b) con recubrimiento híbrido C	77
Perfiles de distribución del peso molecular de los polvos de PS-OH, PS-CN y PS- CH_3	78
Difractograma DRX del $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: (a) grado comercial, (b) hidratado insoluble, (c) hidratado soluble y (d) grado comercial, secado y calcinado	80
Difractograma DRX de la pseudoboehmita: (a) secada a 110°C, (b) calcinada a 500°C, (c) calcinada a 1000°C y (d) calcinada a 1200°C	81
Difractograma DRX del PS-OH	82
(a) Pseudoboehmita y (b) pseudoboehmita calcinada a 1200°C (α - Al_2O_3)	83
Distribución del diámetro de los aglomerados de partículas, en la pseudoboehmita y α - Al_2O_3	85
Isoterma de adsorción: (a) pseudoboehmita y (b) pseudoboehmita calcinada a 1200°C	86
Espectro UV-Vis del sustrato de vidrio: (a) sin recubrimiento, (b) con recubrimiento orgánico, (c) con recubrimiento híbrido A, (d) con recubrimiento híbrido B y (e) con recubrimiento híbrido C	88
Micrografías de las huellas de indentación, con P de 0.1 y 0.2 Kgf, en el sustrato de	90

vidrio: **(a)** sin recubrimiento, **(b)** con recubrimiento orgánico, **(c)** con recubrimiento híbrido A, **(d)** con recubrimiento híbrido B y **(e)** con recubrimiento híbrido C

Perfiles de H en función de la P, de los materiales obtenidos	92
Perfil de P/2a en función de la 2a, del sustrato de vidrio sin recubrimiento	93
Perfiles de H y H_v en función de la P, de los materiales obtenidos	94
Perfiles de E y K_{IC} en función del % en peso de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el recubrimiento, de los materiales obtenidos	97
Adición de puntos centrales, al sistema PS-OH/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, en el diseño 2 ^k	111
Picnómetro: (1) con agua destilada, (2) con muestra y (3) con muestra y agua destilada	112

NOMENCLATURA

Dióxido de silicio	SiO ₂
Poliestireno	PS
Alúmina	Al ₂ O ₃
Poliestireno con terminación hidroxilo	PS-OH
2-mercaptano etanol	2-ME
1-dodecanotiol	1-DDT
Alfa-alúmina	α -Al ₂ O ₃
Gamma-alúmina	γ -Al ₂ O ₃
Temperatura de transición vítrea	T _g
Poliestireno con terminación funcional	PS-X
Poliestireno sin terminación funcional	PS-Y
Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier	FTIR
Espectroscopia ultravioleta-visible	UV-Vis
Polietileno	PE
Polipropileno	PP
Estireno	ST
2-2' azobisisobutironitrilo	AIBN
Benceno	B
Etileno	E
Etilbenceno	EB
Tolueno	T
Difracción de rayos x	DRX
Microscopía electrónica de barrido	MEB
Carburo de silicio	SiC
Energía interfacial específica	γ_{gb}
Ángulo dihedral	ψ
Tenacidad a la fractura	K _{IC}
Hidróxidos de aluminio	HA
Oxihidróxidos de aluminio	OHA

Eta-alúmina	$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$
Delta-alúmina	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
Theta-alúmina	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
Poliacrilamida	PAAM
Sulfato de aluminio	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$
Amoníaco	NH_3
Ácido nítrico	HNO_3
Número de moléculas	x
Hidróxido de amonio	NH_4OH
Sulfato de amonio	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
Cromatografía de permeación en gel	GPC
Analizador de partícula automático-centrifugo	CAPA
Método de Brunauer-Emmett-Teller	BET
Carga aplicada	P
Diagonal de la huella de indentación promedio	d
Microdureza	H
Poliestireno con terminación nitrilo	PS-CN
Poliestireno con terminación metilo	PS-CH ₃
Peso molecular promedio en número	$\overline{M}_n$
Peso molecular promedio en peso	$\overline{M}_w$
Índice de polidispersidad	IP
Grado de polimerización	n
Módulo de Young	E
Microdureza verdadera	H _v
Longitud del centro de la huella de indentación al extremo de la fisura, promedio	c

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo (UMSNH), instituto de formación de profesionistas brillantes; en particular a la **División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química (DEPFIQ)** por la formación académica brindada.

A mi asesor: **Dr. Salomón Ramiro Vásquez García**; y co-asesor: **Dr. Juan Zárate Medina**; por sus apoyos incondicionales; dirigiéndome ética y profesionalmente durante el desarrollo de este trabajo de investigación, además de brindarme confianza, paciencia y calidad como personas.

A los integrantes de mi mesa sinodal: **Dra. Nelly Flores Ramírez**, **Dr. Jaime Espino Valencia** y **Dr. Agustín Jaime Castro Montoya**; por sus valiosas observaciones y aportaciones en la mejora del trabajo de investigación.

A los técnicos de los laboratorios de cerámicos, análisis químicos y ensayos mecánicos, del Instituto de Investigaciones Metalúrgicas (IIM) de la UMSNH: **M.C. Héctor Damián Orozco Hernández**, **Ing. Ma. Remedios Cisneros Magaña** e **Ing. Rubén Darío Cervantes Campos**; por la disponibilidad de material de laboratorio, reactivos ó equipos utilizados.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por su apreciable apoyo económico (número de beca: 214229) durante el Programa de Doctorado en Ciencias en Ingeniería Química.

GLOSARIO

Aglomeración: Conjunto de partículas consolidadas.

Agregación: Conjunto de partículas no consolidadas.

Amorfismo: Empaquetamiento desordenado de átomos, con patrones de repetición, que no forman estructuras tridimensionales periódicas.

Cerámico: Inorgánico sinterizado, con buenas propiedades mecánicas y térmicas.

Coloide: Fase dispersa, con tamaños de 1 nm a 1 μ m, que se distribuye en una fase continua ó matriz (líquido).

Copolímero: Macromolécula formada por dos ó más unidades repetitivas distintas, que pueden unirse de diferentes formas.

Cristalinidad: Empaquetamiento ordenado de átomos, con patrones de repetición, que forman estructuras tridimensionales periódicas.

Densidad aparente: Magnitud aplicada a los materiales ó polvos que contienen porosidad ó microporosidad.

Deshidroxilación: Sustracción de grupos hidroxilo, en una molécula, mediante tratamiento térmico.

Dureza: Oposición de un material a la abrasión o rayado, al absorber energía ante un esfuerzo antes de deformarse.

Elastómero: Macromoléculas, con características elásticas, que se encuentran por arriba de su temperatura de transición vítrea y pueden deformarse fácilmente.

Electrón desapareado: Electrón que no tiene compensado su espín por otro electrón de espín opuesto, en el mismo átomo ó molécula.

Energía superficial específica: Energía necesaria para romper enlaces intermoleculares en un material, dando origen a la superficie de este.

Estabilización: Proceso que impide la atracción entre partículas, por las fuerzas de repulsión, evitando la aglomeración de estas.

Fase metaestable: Fase que no ha alcanzado la estructura de equilibrio termodinámico-estable.

Fisisorción: Adsorción física de una molécula adherida a una superficie, conservando su naturaleza química.

Homopolímero: Macromolécula formada por una unidad repetitiva semejante.

Límite de grano: Frontera de separación entre dos cristales en un policristal.

Material híbrido: Combinación de un material orgánico e inorgánico, que tiene propiedades muy superiores a las de sus constituyentes.

Micela: Formación geométrica de moléculas con parte polar y no polar, adheridas a una sustancia que no es soluble al medio que se encuentra.

Módulo de elasticidad: Parámetro que caracteriza el comportamiento de un material elástico, según la dirección en la que se aplica una fuerza.

Nucleación: Suficiente energía liberada que permite la formación de una superficie mayor.

Oligómero: Micromoléculas formadas por la unión finita de moléculas más pequeñas ó unidades repetitivas llamadas monómeros.

Polímero: Macromoléculas formadas por la unión de moléculas pequeñas ó unidades repetitivas llamadas monómeros.

Potencial zeta: Intensidad del campo eléctrico estático de la doble capa en la interface sólido-líquido.

Quimisorción: Adsorción química de una molécula adherida a una superficie, produciendo una especie química diferente.

Refuerzo: Material que disminuye tensiones o deformaciones, de una fuerza aplicada, cuando se combina químicamente con otro material.

Región de huella dactilar: Zona con vibraciones de flexión, particulares de cada molécula.

Sinterización: Tratamiento térmico del cerámico, por debajo de su temperatura de fusión, para incrementar sus propiedades mecánicas.

Solvatación: Proceso de asociación de moléculas de disolvente con moléculas ó iones de soluto.

Suspensión: Mezcla heterogénea producida por un sólido, en partículas, no soluble en un medio líquido.

Temperatura de transición vítrea: Temperatura a la cual el polímero sufre una transición del estado rígido al estado blando.

Tenacidad a la fractura: Energía total que absorbe un material antes de fracturarse.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

En la actualidad existen diversos tipos de vidrios; como el vidrio de sílice, borosilicato, plomo y sódico (convencional), que son fabricados para ser empleados en diferentes aplicaciones. El vidrio de sílice que contiene 97 y 3% en peso de dióxido de silicio y trióxido de boro (SiO_2 y B_2O_3), en su composición química, respectivamente; se emplea en crisoles y revestimientos para hornos de alta temperatura por su bajo coeficiente de dilatación térmico de $2 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (punto de fusión a 1500°C). Tiene una transmitancia de luz visible de 82% a través de este material [1]. El vidrio de borosilicato que contiene principalmente 86 y 6% en peso de SiO_2 y B_2O_3 , en su composición química, respectivamente; se emplea en material de laboratorio por su bajo coeficiente de dilatación térmico de $5 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (se funde a 1350°C) y su alta transmitancia de luz visible de 90% [2]. El vidrio de plomo que contiene 64 y 28% en peso de SiO_2 y dióxido de plomo (PbO_2), respectivamente; se emplea en lentes prismáticos por su alta transmitancia de luz visible de 93% y, por tanto, una alta dispersión de esta luz a través de este material. Tiene un alto coeficiente de dilatación térmico de $12 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (se funde a 500°C) [3]. El vidrio convencional que contiene 74 y 18% en peso de SiO_2 y monóxido de sodio (Na_2O), respectivamente; se emplea en ventanas para casas ó parabrisas para automóviles por su alta transmitancia de luz visible de 92%. Tiene un alto coeficiente de dilatación térmico de $9 \times 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (se funde a 800°C) [4]. Sin embargo, estos tipos de vidrio, a excepción del vidrio de sílice, contienen además potasio y calcio en forma de óxidos, en su composición. Asimismo; el SiO_2 , que es la materia prima básica, incrementa la resistencia a la fractura, en mayor grado que el B_2O_3 , y por tanto la resistencia al choque térmico en el material. El PbO_2 , incrementa la densidad. El Na_2O , decrementa la resistencia a la fractura, en menor grado que el monóxido de potasio (K_2O). El monóxido de calcio (CaO), incrementa la resistencia a solventes. Cuando el Na_2O está presente en la composición química del vidrio, este tiende a debilitar los enlaces de la molécula Si-O-Si (donde el átomo de oxígeno se mueve transversalmente), rompiéndolos y promoviendo las vibraciones longitudinales de estos. En cambio; el B_2O_3 , que se incorpora a la estructura como Si-O-B, permite un mayor movimiento transversal del átomo de oxígeno en esta.

Los materiales orgánicos e inorgánicos suelen ser empleados, como películas ó recubrimientos sobre vidrio, para una amplia variedad de aplicaciones. En trabajos anteriores [5]; el dióxido de titanio (TiO_2), que es un material inorgánico, ha sido preparado por sol-gel y depositado, como recubrimiento, sobre vidrio convencional mediante el método sping-coating, para bloquear las bandas de la luz ultravioleta y proteger microorganismos vivos, como *E. coli*, *S. aureus* y *Bacillus sp*, de estas. En otros trabajos [6], se han preparado materiales híbridos abrasivos alfa-alúmina/ácido sulfónico-poliestireno ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ /ácido sulfónico-PS), mediante polimerización de inserción en superficie, y adheridos, en forma de coraza, sobre sustratos de vidrio de sílice para modificar sus propiedades mecánicas superficiales; mejorando la superficie planar y la resistencia al rayado a consecuencia del amortiguamiento de la estructura, tipo coraza, y a las bajas cantidades de aglomeración de las partículas $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, se han desarrollado interfaces híbridas poliestireno/alúmina ($\text{PS}/\text{Al}_2\text{O}_3$) mediante el método de elusión continua [7]; donde el PS con terminación imínio, el cual contiene un grupo hidroxilo en la terminación funcional, interactúa químicamente con la superficie de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, dando como resultado una inserción polimérica; mientras que los grupos fenilos, presentes en este polímero, interactúan con la superficie de la gamma-alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), originando un anclaje polimérico. No obstante; tanto las propiedades térmicas como mecánicas de las películas de PS se incrementan, cuando estas son soportadas en SiO_2 , a consecuencia del incremento de la temperatura de transición vítrea (T_g), en el polímero orgánico, por la interacción química orgánica-inorgánica entre ambos [8].

El PS es un material prometedor para ser empleado como recubrimiento, a consecuencia de su baja densidad (1.05 g/cm^3), su alta resistencia al impacto (12 KJ/m^2), su alto índice de refracción (1.57) y su alta resistencia al agua (material no higroscópico). Asimismo, la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ también es un material prometedor para ser empleado como recubrimiento, debido a sus altas resistencias a la flexión y compresión (340 y 2200 Kg/cm^2 , respectivamente), y a sus altas resistencias a la abrasión, corrosión y a inertes químicamente. Sin embargo; en la escala de Mohs, los tipos de vidrio (anteriormente mencionados), el PS y la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, se encuentran clasificados dentro de los materiales con dureza de 5, 4 y 9, respectivamente [9].

1.2 Objetivo

1.2.1 General

Obtener un recubrimiento híbrido de poliestireno/alúmina ($\text{PS}/\text{Al}_2\text{O}_3$) sobre vidrio convencional a través del anclaje de los grupos fenilos con la superficie del vidrio y de la inserción del grupo hidroxilo con la superficie del cerámico, lo anterior, para comparar sus características mecánicas y ópticas con estas en el vidrio sin recubrimiento.

1.2.2 Particulares

A continuación se numeran los objetivos particulares que estructuran al objetivo general:

1. Sintetizar dos poliestirenos con terminación funcional (PS-X) empleando los agentes de transferencia de cadena funcional: 2-mercaptano etanol (2-ME) y 1-dodecanotiol (1-DDT) respectivamente, y un poliestireno sin terminación funcional (PS-Y) no empleando agentes de transferencia. Lo anterior vía radicales libres.
2. Sintetizar partículas de pseudoboehmita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, donde $2 > x > 1$) vía sol-gel y partículas de alfa-alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) a partir de la pseudoboehmita calcinada a 1200°C .
3. Preparar una suspensión híbrida de $\text{PS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y, a partir de esta, generar el recubrimiento adherido al sustrato vía inmersión y secado respectivamente.
4. Identificar la estructura molecular y variación de absorbancia de luz infrarroja en el vidrio con y sin recubrimiento por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).
5. Analizar las variaciones de absorbancia de luz visible en el vidrio con y sin recubrimiento por espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis).
6. Determinar la resistencia a la penetración y tensión sobre el vidrio con y sin recubrimiento por microindentación Vickers.
7. Determinar el módulo de elasticidad en el vidrio con y sin recubrimiento por técnica de excitación de impulso.

1.3 Justificación

El vidrio convencional está constituido, principalmente, de SiO_2 y Na_2O (74 y 18% en peso, en su composición química, respectivamente), donde el segundo fractura los enlaces químicos del primero para, asimismo, disminuir el punto de fusión del material y hacerlo más viable económicamente para su uso. Específicamente, el vidrio convencional tiene una alta transmitancia de luz visible del 92%, que brinda buena transparencia a través de este. Sin embargo, además de la sensibilidad a la fractura que ocasiona el Na_2O en el vidrio; su baja dureza de 5, en escala de Mohs, es un indicativo de rayaduras que inducen y facilitan la fractura en el material. No obstante, el corindón ó $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es un material con alta dureza de 9, en escala de Mohs, por debajo de la dureza del diamante que es el mineral más duro en el planeta. Por tanto, como consecuencia principalmente de la baja dureza del vidrio, se pretende reforzar su superficie recubriéndola con un material más duro que este, como es la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, para modificar sus propiedades mecánicas. En la tecnología de interfaces sólidas, se ha comprobado que los recubrimientos a base de PS adheridos a superficies de vidrio, incrementan ligeramente sus propiedades mecánicas, además de no modificar sus propiedades ópticas en estas. Asimismo, se ha comprobado que la presencia de grupos hidroxilo en la terminación de la cadena del PS, interactúan químicamente con la superficie de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, mediante inserción polimérica.

1.4 Alcance

El presente trabajo de investigación se enfoca en la obtención de un recubrimiento híbrido a base de PS/ Al_2O_3 con la función de agente de refuerzo para ventanas de casa y parabrisas de automóviles; y su caracterización de propiedades mecánicas como microdureza, módulo de Young, tenacidad a la fractura; y ópticas como transmitancia de luz visible. Sin embargo, la modificación de propiedades tanto mecánicas como ópticas, por parte del recubrimiento, pueden extenderse hacia áreas que requieran estos perfiles como son la electrónica y biomédica.

1.5 Hipótesis

El refuerzo en la superficie del vidrio, mediante el recubrimiento híbrido de PS-OH/ α - Al_2O_3 , se efectuará principalmente por la atracción molecular SiO_2 -PS, entre el vidrio y polímero, y por la atracción molecular PS- Al_2O_3 , entre el polímero y cerámico; donde en ambas atracciones se involucra la interacción inductiva baja y ácido-base de Lewis, respectivamente.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 Materiales poliméricos

La palabra *polímero* proviene del griego “*muchas partes*”. En ciencia y tecnología, un material polimérico, es aquel que contiene muchas unidades enlazadas químicamente, y se producen sintéticamente mediante reacciones de polimerización. Debido al aumento de la producción y aplicaciones de estos materiales, en los últimos años han sustituido a los polímeros naturales e, incluso, a otros tipos de materiales como metales y aleaciones en determinadas circunstancias. Los polímeros tienen buena resistencia mecánica debido a las fuerzas de atracción intermoleculares que existen en sus cadenas y, que a su vez, estas fuerzas dependen de la composición química en el polímero [10]. Los materiales poliméricos se pueden clasificar, dependiendo su estructura molecular, en homopolímeros y copolímeros; y principalmente, dependiendo los componentes en su cadena principal, en polímeros orgánicos e inorgánicos.

2.1.1 Polímeros orgánicos

Son moléculas que contienen átomos de carbono en su cadena principal, como: polietileno (PE), polipropileno (PP) y celulosa. El PE es un termoplástico que se polimeriza con la unión de los dobles enlaces de las moléculas de etileno, para formar una larga cadena de átomos de carbono con enlaces simples. El PE, al igual que el poliestireno (PS), es un polímero vinílico obtenido a partir de un monómero vinílico. Este polímero se utiliza como revestimiento y aislante eléctrico. El PP es un plástico termorrígido que necesita más energía en el proceso de calentamiento, en comparación con el PE, para deformarlo y que, finalmente, adquiera la forma deseada. La energía suficiente para llegar a la deformación, es consecuencia de las características de entrecruzamiento en el polímero [11]. Este polímero se utiliza como recipiente de alimento y material de construcción. La celulosa es un polímero natural constituido de unidades repetidas de monómero de glucosa, cuya estructura es cristalina. Este tipo de polímero orgánico suele ser resistente en la dirección de su orientación fibrosa y se utiliza como tela, papel e impermeabilizante.

2.1.2 Polímeros inorgánicos

Son moléculas que no contienen átomos de carbono en su cadena principal, como: siliconas, polisilanos y polifosfacenos. Las siliconas consisten en una cadena alternada de átomos de silicio y oxígeno, donde el enlace que los une es considerablemente fuerte y, por tanto, soporta temperaturas relativamente altas sin dar paso a la descomposición química en este material [12]. Las siliconas se utilizan como aceite lubricante y prótesis valvulares cardíacas. Los polisilanos son polímeros inorgánicos que contienen únicamente átomos de silicio, unidos mediante enlaces simples, en su cadena principal. Estos polímeros tienen características similares al carbono para formar largas cadenas poliméricas. Los polisilanos se utilizan como conductor de electricidad y foto-iniciador en el proceso de polimerización de monómeros vinílicos. Los polifosfacenos se encuentran constituidos principalmente de fósforo y nitrógeno en su cadena polimérica. Esta cadena tiene características de flexibilidad por lo que, este polímero, es considerado un buen elastómero. Los polifosfacenos se utilizan como aislante eléctrico y plataforma para zapatos.

2.1.3 Propiedades de los materiales poliméricos

Entre las propiedades de los materiales poliméricos figuran las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas (Tabla 2.1).

Tabla 2.1 Propiedades más importantes de los materiales poliméricos

Propiedades		
Mecánicas	Térmicas	Eléctricas
Resistencia al impacto	Temperatura de fusión	Resistividad
Resistencia a la flexión	Calor específico	Constante dieléctrica
Resistencia a la tensión	Coeficiente de dilatación térmica	Intensidad del campo eléctrico
Resistencia a la compresión	Conductividad térmica	Conductividad eléctrica
Resistencia a la torsión		
Relación rigidez-peso		

Los materiales poliméricos pueden ser clasificados, generalmente, como plásticos, cauchos, fibras, adhesivos, espumas o recubrimientos. En muchos de sus usos, como plásticos y fibras, a menudo son la combinación de propiedades tales como: alta resistencia al peso y a ataques químicos [13]. En otros usos, su flexibilidad combinada con su dureza, su resistencia a ataques químicos combinada con una alta resistencia eléctrica. Una de las propiedades importantes, para las diversas aplicaciones, es la habilidad para ser moldeados en formas complejas, reduciendo los costos de fabricación y ensamble [14]. Sus usos, en especialidades no medicas, incluyen polímeros conductores para baterías recargables; sensores poliméricos; información de almacenamiento en alta densidad, incluyendo CD y dispositivos holográficos; ventanas inteligentes que reaccionan con niveles de luz; y pantallas de cristal líquido. Sus usos, en especialidades médicas, incluyen cremas dentales, componentes para articulaciones de cadera y lentes de contacto.

2.2 Procesamiento de materiales poliméricos

Los materiales poliméricos, orgánicos, pueden ser sintetizados mediante un proceso denominado *polimerización*. En este proceso se lleva a cabo la reacción de miles de monómeros que pasan a formar parte de una larga cadena macromolecular. En la homopolimerización se emplean, generalmente: a) iniciadores, tales peróxidos o sistemas redox para formar radicales libres y modificar el peso molecular y distribución en el polímero [15]; b) inhibidores, como nitrofenol o nitrógeno que retiran el oxígeno del sistema de polimerización para evitar la inhibición de esta [16]. Sin embargo, estos inhibidores tienen que ser removidos antes de la polimerización para evitar un periodo de inducción; c) agentes de transferencia de cadena funcional, tales como los mercaptanos, que modifican el peso molecular del polímero [17]. Estos materiales poliméricos pueden obtenerse en forma gránulos, polvos ó líquidos.

2.2.1 Polimerización en suspensión

Esta polimerización es de carácter heterogéneo, donde el monómero e iniciador son insolubles en el medio dispersante. Comúnmente se emplea agua como medio dispersante. La polimerización en suspensión también es conocida como polimerización en perlas, ya que los polímeros son obtenidos en forma de partículas. Las partículas que se obtienen son de 2 a 10 nm,

aproximadamente, y se encuentran habitadas por el monómero e iniciador [18]. Sin embargo, la agitación, en el sistema, juega un factor importante; ya que el tamaño de partícula varía con la velocidad de esta. Además del monómero e iniciador, también se adicionan agentes tenso-activos tales como moléculas anfifílicas, que evitan la aglomeración entre partículas y, por consiguiente, la precipitación de estas sin llegar a formar las perlas.

2.2.2 Polimerización en emulsión

Esta polimerización también es de carácter heterogéneo en medio líquido, que requiere de una serie de aditivos con funciones específicas. Estos aditivos son, por lo general, detergentes (emulgentes), coloides y reguladores de tensión superficial y de polimerización (modificadores). En esta polimerización el iniciador es soluble en agua, mientras que el monómero es parcialmente soluble en ella. El aditivo ó emulsificante tiene como objetivo formar micelas, que contienen monómero, de 1 nm a 1 mm [19]. Sin embargo, en algunas micelas, la reacción de polimerización se lleva a cabo dentro de ellas, por lo que poseen carácter activo. Mientras que las micelas con carácter inactivo, constituyen la parte del monómero. Conforme transcurre la reacción, las micelas inactivas substituyen a las activas con monómero, mediante crecimiento, para obtener gotas de polímero y, por precipitación, obtener el polímero sólido deseado.

2.2.3 Polimerización en masa

Esta técnica es de carácter homogéneo, donde el monómero e iniciador están dispersos en el sistema. Cuando la polimerización en masa es iniciada térmicamente o por radiación, es posible únicamente tener monómero en el medio de reacción. Su polimerización es altamente exotérmica, dificultando el control de la temperatura y agitación, y, por tanto, dando origen a un medio viscoso [20]. Sin embargo esta agitación tiene que ser vigorosa para generar una óptima dispersión de calor en la formación del polímero y, de esta manera, evitar la oxidación en el producto. Esta técnica es viable y económica, además de producir polímeros con alto grado de pureza.

2.2.4 Polimerización en solución

Esta técnica también es de carácter homogéneo, donde además de emplear monómero e iniciador, también se emplea un disolvente. El disolvente o solvente ideal debe de tener bajo

punto de ebullición y fácil separación de polímero. El polímero obtenido, después del proceso de polimerización, puede ser disuelto en el solvente empleado para, posteriormente, precipitarlo gota a gota con un precipitante ideal y separar el polímero purificado mediante filtración ó decantación. El precipitante o no-disolvente tiene la capacidad de formar fibras o cadenas poliméricas en solución [21]. Esta técnica tiene como ventaja una temperatura homogénea, por la óptima agitación en el sistema de reacción.

2.2.4.1 Por adición de radicales libres

La polimerización por adición de radicales libres, también es conocida como *polimerización radicalica*, y se emplea en la síntesis de polímeros que se obtienen a partir de monómeros vinílicos tales como el acrilato de metilo, metacrilato de metilo, 2-hidroxietil metacrilato y estireno (ST). Esta polimerización implica la adición de radicales libres al doble enlace carbono-carbono proveniente del monómero [22]. La polimerización por adición de radicales libres consta de tres etapas: I) Iniciación. Se origina a partir de la ruptura de enlace de la molécula denominada *iniciador*; obteniéndose dos fragmentos de iniciador con un electrón desapareado cada uno (radicales libres). Posteriormente estos electrones interactúan sobre el doble enlace carbono-carbono del monómero vinílico para aparearse y, de esta manera, establecer un nuevo enlace químico entre el fragmento de iniciador y uno de los carbonos provenientes de la molécula de monómero. Las moléculas de iniciador pueden ser peróxido de benzoilo ó 2-2' azobisisobutironitrilo (AIBN). II) Propagación. Se origina de la interacción del electrón desapareado, del otro carbono proveniente del monómero, con otra molécula de monómero; similarmente como se llevo a cabo con el fragmento de iniciador. Esta reacción toma lugar, una y otra vez, originando constantemente un nuevo radical libre. Esta etapa tiene como objetivo adicionar un sin numero de moléculas monoméricas en la cadena en crecimiento. III) Terminación. Puesto que se sigue generando un radical libre para, de esta manera, crear una larga cadena polimérica; en cierto momento este radical actúa inestablemente y se aparea sin dar origen a otro radical libre. Por tanto, la cadena polimérica comienza a detener su crecimiento cuando se encuentra con otra cadena polimérica, y por medio de sus electrones desapareados interactúan entre si, para formar el par de electrones apareados y establecer un nuevo enlace químico entre ambas cadenas poliméricas. Sin embargo, el crecimiento de la cadena polimérica también puede controlarse, con la ayuda de agentes de transferencia de cadena funcional (mercaptanos) que

detienen o prolongan este crecimiento, y, además, evitan su interacción con otra cadena polimérica.

2.3 Poliestireno (PS)

2.3.1 Propiedades del PS

Térmicamente, el PS es considerado un polímero termoplástico debido al movimiento constante de sus cadenas, cuando se somete a un proceso de calentamiento. Por tanto, este material puede moldearse o manipularse fácilmente. El movimiento de las cadenas es consecuencia de las fuerzas intermoleculares débiles que existen en estas. El PS, en general, tiene buenas propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas; debido, principalmente, a sus enlaces de tipo covalente que mantienen unidas a las moléculas monoméricas (Fig. 2.1). Sin embargo, las propiedades mecánicas y térmicas de las películas de PS, se incrementan cuando estas son soportadas en dióxido de silicio (SiO_2), ya que la temperatura de transición vítrea (T_g), en el polímero orgánico, aumenta por la interacción química orgánica-inorgánica [8]. Las películas juegan un papel importante en diversas aplicaciones, tales como lubricantes, pinturas, adhesivos y recubrimientos; debido a su homogeneidad, uniformidad y grosor [23]. El PS es obtenido a partir de monómero vinílico de estireno (ST).

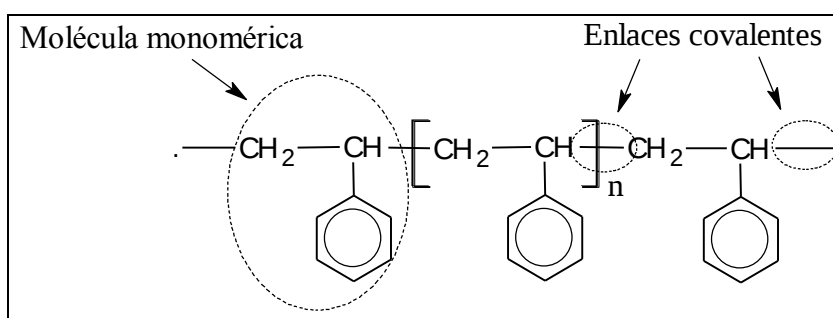


Figura 2.1 Estructura molecular del PS

2.3.2 Estireno (ST)

También es conocido como cinameno, feniletileno, etenilbenceno o ST. Puede estar presente en el aire, agua o suelo. Al entrar en contacto químicamente con el aire, este lo degrada de manera fácil y rápida. Su estancia en suelos, con profundidades poco pronunciadas, y en superficies de agua, permite que se efectúe su evaporación de manera instantánea. Además, al encontrarse en contacto con el suelo, este lo degrada fácilmente debido a la presencia de bacterias existentes. No es acumulable en plantas y animales. El ST puede estar presente en el medio que se produce, como las industrias petroquímicas secundarias, y, en pequeñas proporciones, en materiales a base de PS [24].

Cuando las personas tienen contacto físico con cantidades relativamente altas de ST mediante inhalación, el sistema nervioso se altera significativamente; ocasionando debilidad muscular, cansancio, náuseas, y depresión. Además, se han realizado estudios acerca del comportamiento del ST en animales; observándose que en periodos de contacto no prolongado, los animales exhibían daño en la mucosa nasal, mientras que en periodos prolongados, presenciaban daños severos en el hígado, riñón, pulmones y cerebro. Cabe mencionar que aun no se ha demostrado el mismo efecto causante en seres humanos que inhalen cantidades relativamente bajas de ST mediante periodos no prolongados. Sin embargo; se han realizado diversos estudios a trabajadores expuestos a dicho compuesto en zonas industriales, constatándose que al inhalar cantidades altas de ST pueden estar expuestos a cáncer o inclusive leucemia. Para confirmar la estancia de ST en el cuerpo, es necesario realizar el examen médico de orina, sangre y tejidos corporales [25]. La agencia de protección ambiental (EPA) ha determinado 0.1 partes de ST por millón de partes de H₂O (0.1 ppm).

2.3.2.1 Método de obtención

El ST proviene principalmente de los compuestos benceno (B) y etileno (E), los cuales dan formación al etilbenceno (EB) mediante la reacción por adición de radicales libres [26]. El E sufre la ruptura en el doble enlace para dar formación a dos electrones desapareados que, posteriormente, interactúan con el par de electrones provenientes del B (Fig. 2.2). El EB obtenido es sometido a deshidrogenación para eliminar los grupos H⁺ provenientes del grupo etílico (-CH₂-CH₃) y así obtener el ST deseado.

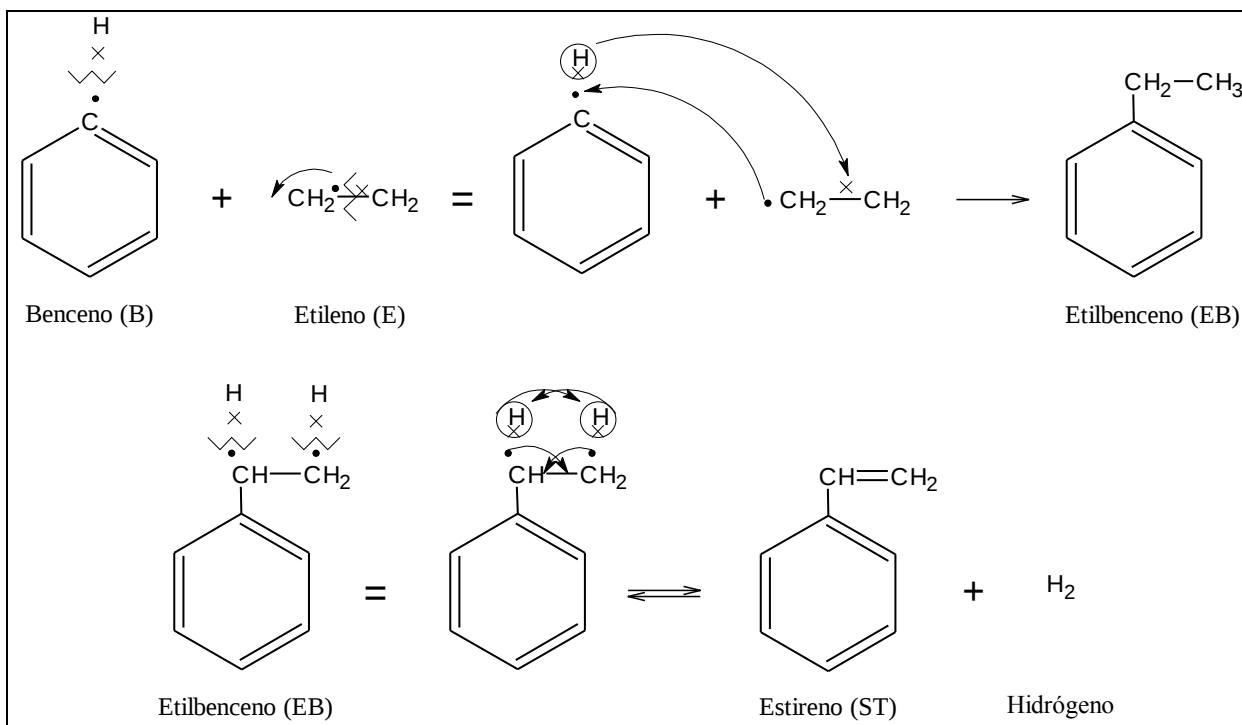


Figura 2.2 Método de obtención del ST a partir del B y E

La deshidrogenación del EB es llevada a cabo mediante dos tipos de catalizadores: óxido de hierro y óxido de potasio; en el reactor de lecho fijo que opera de 550 a 680 °C, con presión de 0.41 atm, en presencia de vapor (Fig. 2.3). Los principales subproductos que se obtienen en el reactor son tolueno (T) y B [27]. El EB y el EB reciclado son combinados con vapor y precalentados por intercambio de calor con el producto a la salida del reactor. Antes de entrar al reactor, estos productos, se mezclan con más vapor que sale del sobrecalentador para elevar la temperatura del vapor a 800°C. La mezcla es alimentada al reactor donde se produce la reacción. El efluente del reactor pasa por el intercambiador de calor donde es refrigerado. El condensado es separado en gas de venteo (mayormente hidrógeno, H₂), agua de proceso y fase orgánica (ST crudo). El gas de venteo es removido por el compresor para ser usado como combustible o para recuperación de hidrógeno. El agua de proceso es separada de materiales orgánicos y reutilizada. El ST crudo es bombeado con inhibidores de polimerización al tren de destilación [28].

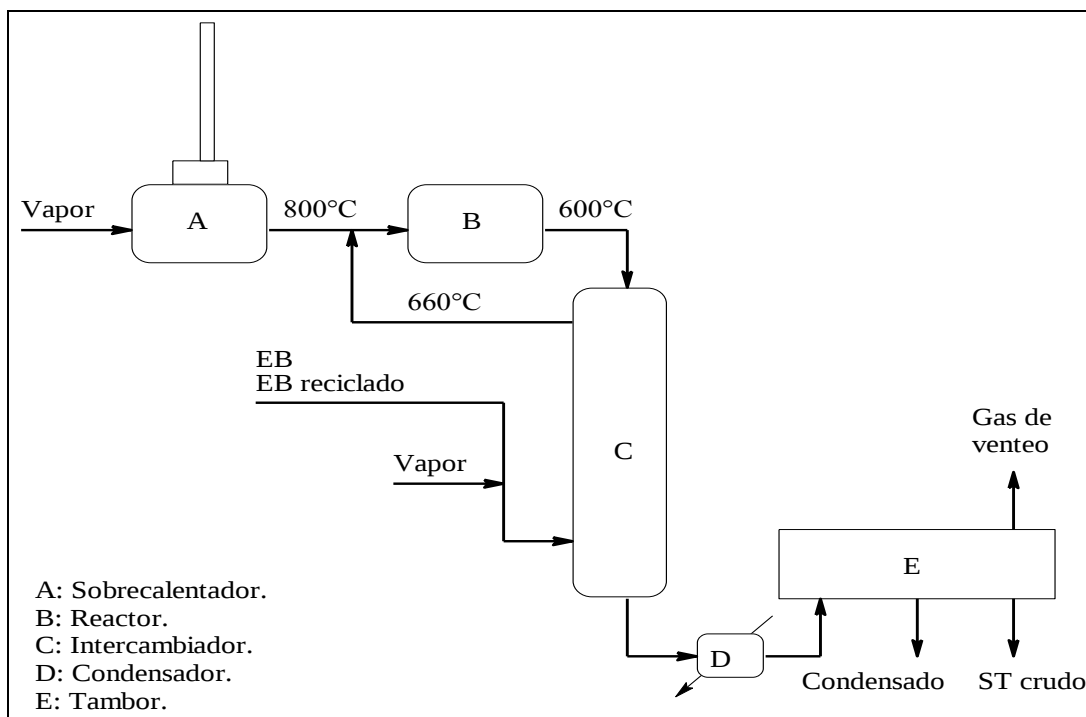


Figura 2.3 Unidad de deshidrogenación típica en la obtención de ST crudo

En el tren de destilación (Fig. 2.4), los subproductos T y B son recuperados en la parte superior de la columna A, y las colas de esta columna, son destiladas hacia la columna del EB reciclado (columna B) donde se efectúa la separación del EB del compuesto ST. El EB, que contiene aproximadamente 3% de ST, es conducido a la sección de deshidrogenación donde es reciclado. Las colas, en esta columna, contienen ST, subproductos e inhibidores. El producto que sale de la parte superior de la columna C es ST puro. Las colas, en esta columna, son procesadas en el sistema de recuperación de residuos; como es la destilación flash (columna D). Lo anterior para separar los subproductos e inhibidores. Estos residuos son usados como combustibles [29].

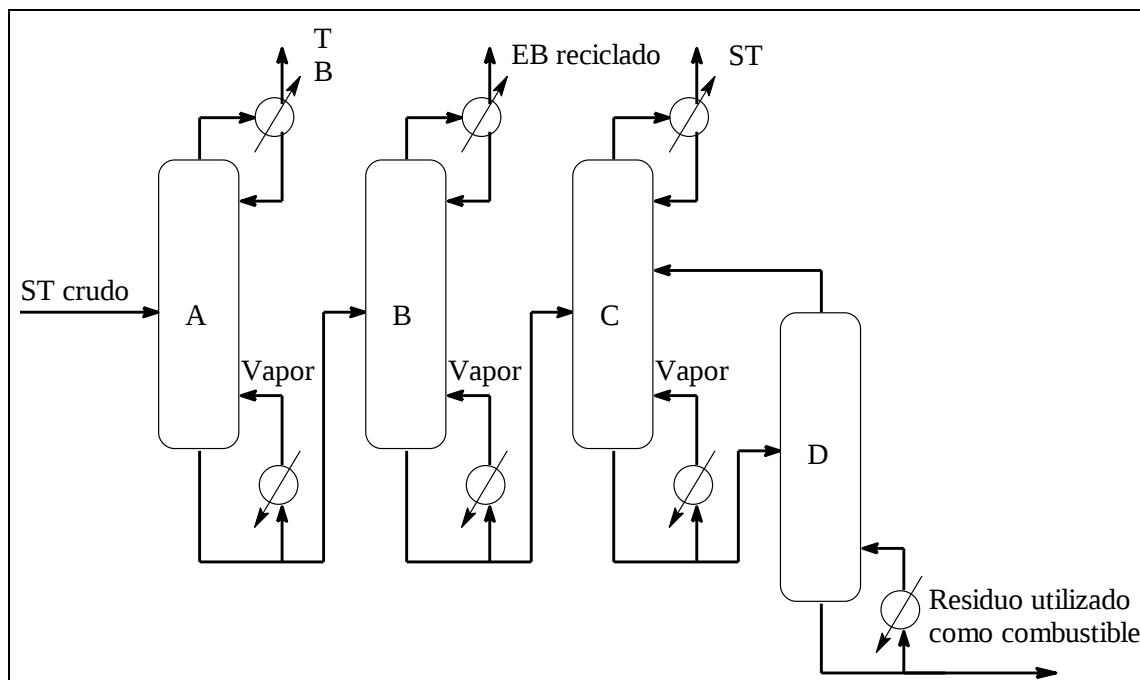


Figura 2.4 Diagrama típico del tren de destilación para obtención de ST puro

2.3.2.2 Propiedades

El ST es un líquido incoloro, de consistencia aceitosa y olor dulce penetrante. A 20°C se puede alcanzar lentamente la concentración nociva en el aire. Como resultado del flujo y/o agitación se pueden generar cargas electrostáticas. El ST puede formar peróxidos explosivos, y se puede polimerizar mediante calentamiento, bajo la influencia de luz y por contacto con compuestos tales como: oxígeno (O_2), agentes oxidantes y ácidos fuertes [30]. El ST se descompone produciendo humos tóxicos y óxido de ST. Ataca al cobre y a sus aleaciones. En la Tabla 2.2, se indican las propiedades físicas del ST.

Tabla 2.2 Propiedades físicas del ST

Masa molecular, g/mol	104.1
Punto de ebullición, °C	145
Punto de fusión, °C	-30.6
Densidad relativa, g/cm ³	0.9
Solubilidad en agua, g/100 mL a 25°C	0.03
Densidad relativa de vapor, g/cm ³	3.6
Punto de inflamación, °C	31
Temperatura de autoignición, °C	490
Límites de explosividad, % vol. en aire	0.9-6.8

2.3.2.3 Aplicaciones

El ST se utiliza como diluyente reactivo en resinas de poliéster insaturadas y es la materia prima en la obtención del caucho sintético. El ST fue aislado por primera vez, en el siglo XIX, de la destilación de storax, un bálsamo natural [31]. Aunque se conocía su polimerización durante muchos años, no se intentaron aplicaciones comerciales, ya que el polímero era quebradizo y se rompía con facilidad. En 1937, las compañías *Dow Chemical* y *Badische Anilin-und-Soda Fabrik A.G* fabricaron el monómero de ST de alta pureza que podía ser polimerizado en un plástico estable e incoloro. Durante la segunda guerra mundial, la importancia del ST creció al utilizarse como materia prima para fabricar caucho sintético por lo que se construyeron grandes plantas. Después de 1945 se construyeron fábricas de caucho sintético principalmente en Europa, América del Norte y Japón. Para 1960 el uso de caucho sintético había sobrepasado al del natural. Actualmente, la tecnología relacionada con la obtención de productos a partir de ST se ha fortalecido, incorporando nuevos productores al mercado. Algunos de estos productos típicos y sus aplicaciones se pueden observar en la Tabla 2.3:

Tabla 2.3 Productos fabricados a partir del ST y sus aplicaciones

Producto	Componentes	Aplicaciones
PS	Poliestireno	Empaques para alimento, muebles, artículos de uso médico y de laboratorio
ABS	Acrilonitrilo-butadieno-estireno	Tuberías, partes de automóviles, maletas y juguetes
SBL	Látex estireno-butadieno	Recubrimiento para papel, adhesivos y pinturas
SBR	Caucho butadieno-estireno	Suela para zapatos y cubiertas de neumáticos
SAN	Estireno-acrilonitrilo	Estuches y componentes de automóviles
UPR	Resinas de poliéster insaturadas	Fibra de vidrio, barcos y elementos para baño

La mayor producción derivada del ST, en Europa, se centra en Francia, Alemania, Italia. En Asia, los principales puntos se centran en Japón, China, Corea y Malasia. En Estados Unidos, las áreas donde más se producen plásticos derivados del ST son California, Illinois, Indiana, Louisiana, Michigan, Nueva York, Pensilvania, Ohio y Texas. Además, existen más de 15,000 plantas industriales que producen materiales relacionados con el ST. La Figura 2.5, ilustra cómo se distribuye la fabricación de productos derivados de este compuesto, para las seis mayores familias, cuya producción anual es de 20 millones de toneladas [32].

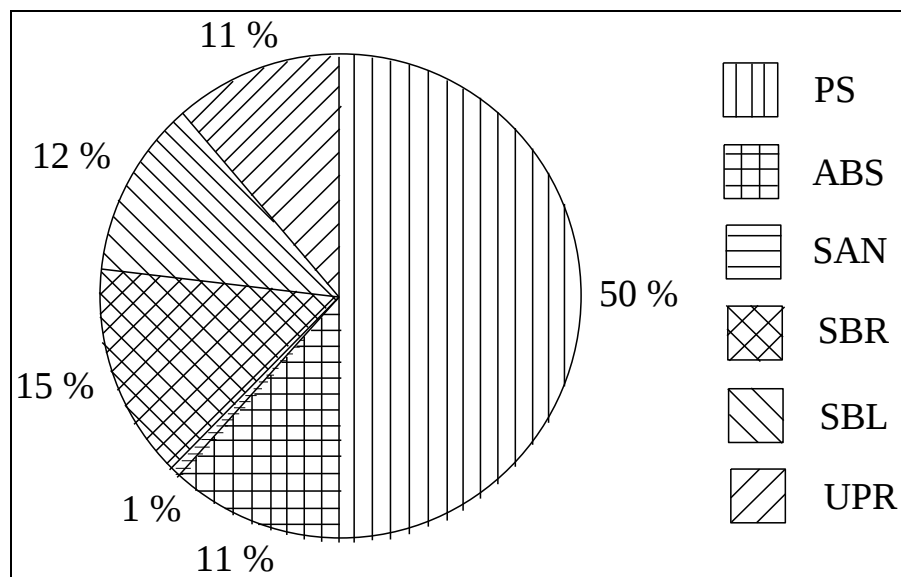


Figura 2.5 Diagrama de pastel de la fabricación de los diversos productos a partir del ST

2.4 Materiales cerámicos

Es cualquier material inorgánico con enlaces iónicos o covalentes, con estabilidad térmica, mecánica y química [33]. La ingeniería cerámica se ha modificado considerablemente desde la aplicación de las herramientas de caracterización de difracción de rayos x (DRX) y microscopía electrónica de barrido (MEB), así como los conceptos de la teoría cuántica y mecánica de fractura [34]. Estas herramientas han permitido un mayor entendimiento de la naturaleza atómica de los cristales y la relación con sus propiedades, además de servir para el diseño y desarrollo de nuevos materiales conocidos como cerámicos avanzados. Estos cerámicos se clasifican como estructurales, electrónicos, materiales de recubrimiento y compósitos.

2.4.1 Cerámicos estructurales

Se aplican como componentes de revestimiento, intercambiadores de calor y herramientas de corte. Sus propiedades más comunes son: gravedad específica baja, resistencia mecánica en alta temperatura, resistencia a la corrosión, inertes químicamente e intercambiadores de calor. Sus ventajas: a) reducción de la inercia, fricción y el consumo de combustible que incrementan la resistencia al revestimiento, b) reducción de la dependencia de materiales estratégicos como aleaciones para trabajar a temperaturas altas. Sus desventajas: a) poca reproductibilidad, b) alto costo de los productos finales, y c) baja confiabilidad (por ejemplo, fallas catastróficas

impredecibles. Los cerámicos estructurales más comunes son: nitruro de silicio (Si_3N_4), carburo de silicio (SiC), sialon (SiAlON) y alúmina (Al_2O_3).

2.4.2 Cerámicos electrónicos

Se usan como capacitadores, circuitos integrados, cerámicos piezoeléctricos, semiconductores, sustratos y aislantes. Los cerámicos electrónicos más típicos son: titanio de bario (BaTiO_3), óxido de zinc (ZnO), niobato de litio (LiNbO_3), nitruro de aluminio (AlN) y Al_2O_3 .

2.4.3 Materiales de recubrimiento

El recubrimiento es un proceso donde se modifica una superficie, ya sea para incrementar sus propiedades o utilizar un material de recubrimiento costoso sobre un sustrato más económico o manejable. Por ejemplo, recubrir un sustrato metálico con un material cerámico como circonia (ZrO_2) o Al_2O_3 que le incremente las propiedades mecánicas y lo proteja de la corrosión.

2.4.4 Compósitos

Es un material con dos o más constituyentes disímiles que tienen propiedades diferentes a las del material mejorado resultante de la combinación de las fases. Su propósito se basa en obtener una composición conjunta, sinérgica de las características preferidas de cada uno de los componentes. Una o varias fases del compósito se encuentra (n) dispersas (s) en forma discontinua en el seno de otra fase continua llamada matriz. Las aplicaciones del alfa-alúmina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) se han limitado por su coeficiente de expansión térmico relativamente alto. El SiC tiene buena resistencia al choque térmico y a la oxidación a temperaturas por arriba de 1000°C ; por ello se ha usado como agente de refuerzo. La Al_2O_3 se ha reforzado con fibras o partículas de SiC y ahora tiene muchas aplicaciones como material de corte.

2.4.5 Propiedades de los materiales cerámicos

Entre las propiedades de los materiales cerámicos figuran las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas (Tabla 2.4).

Tabla 2.4 Propiedades más importantes de los materiales cerámicos

Propiedades		
Mecánicas	Térmicas	Eléctricas
Resistencia a la tensión	Calor específico	Constante dieléctrica
Resistencia a la compresión	Conductividad térmica	Conductividad iónica
Resistencia a la ruptura transversal	Expansión térmica	Conductividad eléctrica
Tenacidad	Resistencia al choque térmico	
Fragilidad		
Dureza Vickers		
Modulo de Young		

En los materiales cerámicos se considera más resistencia a la compresión que a la tensión. La característica dominante del comportamiento a la tensión de los cerámicos es la susceptibilidad a la falla quebradiza. Algunos materiales cerámicos son resistentes, pero frágiles debido a que no requieren mucha energía para propagar la grieta a través de estos; mientras que la resistencia del material es la fuerza requerida para iniciar la propagación de la grieta a través del material. La dureza es la medida de la resistencia a la penetración, por compresión, en tanto que la tenacidad es la medida de la resistencia a la tensión.

2.5 Procesamiento de materiales cerámicos

Las propiedades de un material dependen del tipo de enlace atómico, que dependen, a su vez de la configuración electrónica de los átomos. La mayoría de los procesos cerámicos comienzan con la obtención de polvos finamente molidos para después obtener formas definidas mediante algún proceso de formado y de sinterizado en condiciones de alta temperatura, y finalmente alcanzar las propiedades deseadas. Las tolerancias en las dimensiones de los cuerpos

cerámicos, ya densificados, son muy pequeñas, por lo que se requiere dar un maquinado final y tener buen control de calidad [35].

2.5.1 Procesamiento de polvos

La naturaleza de la materia prima tiene el mayor efecto en las propiedades finales de los materiales cerámicos. Si la materia prima es en forma de polvos, se debe considerar y controlar la distribución de tamaño de partícula, forma polimórfica, reactividad, pureza disponibilidad y costo.

2.5.1.1 Materia prima

Se ha encontrado que los minerales naturales pueden ser refinados o que se pueden sintetizar nuevos componentes para obtener propiedades únicas. A estas cerámicas refinadas o nuevas se les conoce como cerámicas modernas o avanzadas, que han cubierto muchas de las necesidades tecnológicas. Las cerámicas avanzadas incluyen óxidos cerámicos como: óxido de magnesio (MgO), aluminato de magnesio (MgAl_2O_4), óxido de berilio (BeO) y Al_2O_3 .

2.5.1.2 Preparación de los polvos y su tamaño

El control del tamaño y la distribución de las partículas son fundamentales para obtener las propiedades óptimas (alta densificación y microestructura) en aplicaciones específicas de los materiales. Los materiales con alta resistencia requieren partículas muy finas ($<1\ \mu\text{m}$) para obtener una microestructura de grano fino. Los refractarios generalmente requieren una distribución de tamaño de partícula bimodal o multimodal para que pueda tener partículas de cientos de micrones. Los abrasivos deben estar disponibles en muchos tamaños dentro de un estrecho rango. Se han desarrollado muchas técnicas de síntesis de polvos para obtener las diferentes distribuciones requeridas. En la Tabla 2.5, se presentan diferentes técnicas de preparación de polvos.

Tabla 2.5 Técnicas para la obtención de polvos y su distribución de tamaños

Mecánicas	Químicas	Misceláneas
Molino de bolas	Sol-gel	Calcinación
Clasificación por aire	Descomposición	Lecho fluidizado
Arrastre	Criosecado	Síntesis por combustión
Cribado	Precipitación	Spray-Dryer
Molienda por frotamiento	Mezcla líquida	Horno rotatorio
Molienda por vibración	Secado en keroseno caliente	
Molienda por fluido de energía	Plasma	
Turbomolienda	Hidriotérmico	
Molino de rodillos	Láser	
Molino de martillos		

2.5.1.3 Pre-consolidación

Para obtener un cuerpo terminado con propiedades uniformes y sin distorsión, se requiere un compactado uniforme de partículas. Los polvos se compactan en forma deseadas con las técnicas de moldeo por inyección, colada de barbotinas y prensado, para después ligarlos más fuertemente o densificarlos durante el quemado y sinterización posterior. La pre-consolidación es esencial para minimizar los defectos de fabricación. Un polvo que va a formarse por prensado, debe tener características de flujo libre para que exista mejor acomodo de los aglomerados en el dado.

2.5.2 Procesos de formado

La forma final y las tolerancias dimensionales no siempre se logran, y en muchos casos las dimensiones finales son obtenidas por desbaste de la superficie o por otras operaciones llevadas a cabo después de la densificación. En la Tabla 2.6, se presentan las principales técnicas de compactación usadas para materiales cerámicos.

Tabla 2.6 Técnicas de compactación usadas en materiales cerámicos

Colada de barbotinas	Prensado	Formado plástico	Colado en cinta
Colada por presión	Isostático en frío	Moldeo por inyección	Doctor Blade
Colada a vacío	Isostático en caliente	Moldeo por compresión	De cascada
Colada en sólido	Prensado en caliente	Por laminado	
Colada por drenado	Prensado newtoniano	Por extrusión	
Colada por centrífuga	Prensado biaxial		
Colada de gel	Uniaxial		
Deposición electroforética			

2.5.3 Densificación

La densificación de un compacto pre-cerámico particulado técnicamente se llama sinterización. La sinterización es el proceso de remoción de los poros entre las partículas y/o aglomerados por lo que el compacto se encoge. También se puede decir que la sinterización es el proceso de minimización o reducción de la superficie interna del sistema precursor al mínimo. Además de la eliminación de los poros, las partículas se unen y crecen. Dependiendo de la estructura del material del compactado existen dos teorías de sinterización [36].

2.5.3.1 Teoría de sinterización viscosa

Los materiales cristalinos sinterizan por difusión y los materiales amorfos por flujo viscoso. Los principios físicos utilizados para este tipo de sinterización son el balance de energía y la viscosidad de flujo:

a) Balance de energía

Esta dado por la energía ganada debido a la reducción del área superficial del cuerpo poroso. La energía ganada, cuando ocurre la deformación, es el producto de la energía superficial específica y el cambio en el área superficial. Cuando un cuerpo viscoso fluye, la energía se disipa, y la velocidad de disipación es proporcional al cuadrado de la velocidad de encogimiento.

La velocidad de densificación se puede encontrar por medio de las ecuaciones de velocidad del cambio en la energía superficial y la velocidad de la energía de disipación.

b) Viscosidad de flujo

La viscosidad es la variable que se tiene mayor control, debido a su fuerte dependencia de la temperatura, de acuerdo con la ecuación de Vogel-Fucher:

$$\eta = \eta_0 \exp \left[\frac{A}{T - T_0} \right] \quad (2.1)$$

donde: η_0 , A y T_0 = Constantes que dependen de la naturaleza del sistema; T = Temperatura.

Para un estrecho rango de temperatura (50-100°C), la viscosidad se representa por la ecuación de Arrhenius:

$$\eta = \eta_0 \exp \left[\frac{Q}{RT} \right] \quad (2.2)$$

donde: Q = Energía de activación del flujo viscoso; R = Constante universal de los gases.

2.5.3.2 Teoría de sinterización de materiales cristalinos

Al igual que la sinterización viscosa, la fuerza motriz para la densificación de materiales cristalinos es la energía superficial, que a menudo es más alta comparada con la de los vidrios, pero igualmente poco dependiente de la temperatura y composición. El material tiende a moverse de las regiones de curvatura positiva (convexa) a las regiones de curvatura negativa (cóncava), lo que conduce a llenar los cuellos interparticulares. Un aspecto importante en el cual los materiales cristalinos y amorfos difieren es el plano de contacto entre los cristales, llamado límite de grano, el cual tiene una energía interfacial específica (γ_{gb}). La energía existente en el límite de grano es menor que la energía ganada por eliminación de porosidad. La γ_{gb} es parcialmente compensada por la energía invertida en la formación de cuellos entre los granos, por lo que estos tienen una tendencia acrecer para reducir su energía mediante el decremento de su relación de la superficie respecto al volumen. La energía en el límite de grano dicta la forma de los poros (Fig. 2.6). Es necesario un balance de fuerzas para que la superficie de los granos se encuentre en el límite de grano en el ángulo dihedral (ψ):

$$\psi = 2 \cos^{-1} \left(\frac{\gamma_{gb}}{2\gamma_{sv}} \right) \quad (2.3)$$

El poro se encogerá por que la superficie del grano es cóncava hacia el poro. La tensión creada por la curvatura produce una alta concentración de vacancias; así, los átomos tienden a difundirse del límite de grano hacia la superficie del poro. Cuando muchos granos rodean un poro, el ψ se preserva con las fuerzas en los límites de grano para tener curvatura positiva, por lo que el poro crecerá.

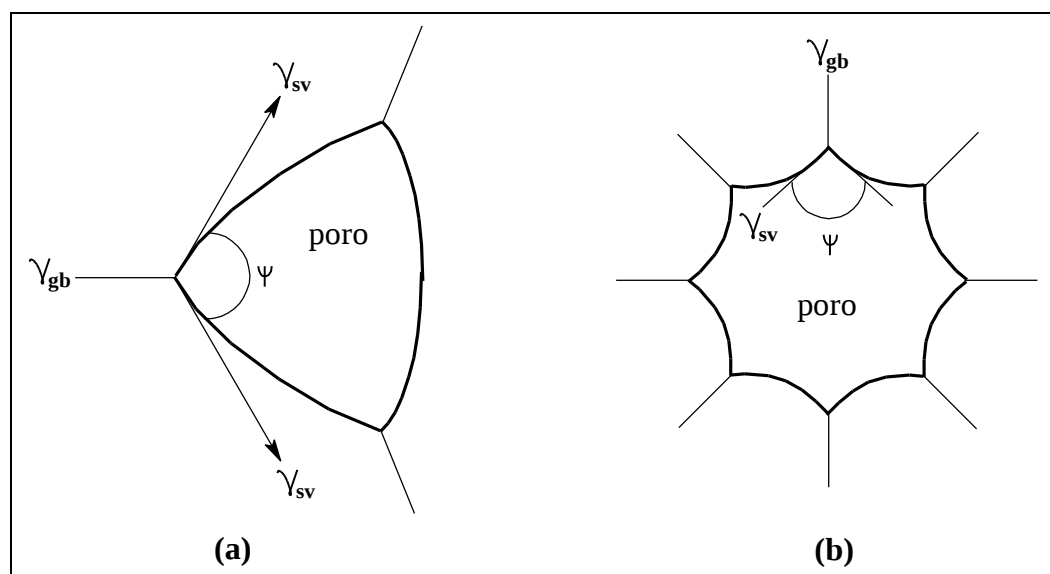


Figura 2.6 Ángulo dihedral (ψ) generado por las magnitudes relativas de la energía interfacial específica (γ_{gb}) en los límites de grano, y la energía de superficie sólido-vapor (γ_{gv}):
(a) poro formado por la unión de tres granos que se encogerá, y **(b)** poro rodeado por muchos granos que crecerá

a) Distribución de tamaño de partícula

Es uno de los factores que se debe de tomar en cuenta para la sinterización. Tin y Lin [37,38] propusieron un modelo de sinterización tomando en cuenta el efecto de la distribución de tamaño de partícula y el efecto del crecimiento de grano. El modelo predice una dependencia de la densificación con la amplitud de la distribución de tamaño de poro. Antes de que ocurra el crecimiento de grano, la velocidad de densificación se incrementa y, posteriormente, decrece cuando la amplitud de la distribución del tamaño de partícula, del polvo original, se incrementa. Después de que ocurre el crecimiento de grano, la velocidad de densificación decrece tanto como la amplitud de la distribución del tamaño de partícula, en los polvos iniciales, se incrementa.

Dicho modelo fue probado sinterizando Al_2O_3 de alta pureza a 1500°C en aire, a diferentes tiempos. Los polvos con una distribución angosta tienen una velocidad de sinterización baja, antes de que ocurra el crecimiento de grano, pero una alta velocidad de densificación, después de que el crecimiento de grano tuvo lugar. Finalmente fue aplicado el criterio de trayectoria del tamaño de grano/densidad para revelar el efecto de la distribución del tamaño de partícula sobre el comportamiento de sinterización, sugiriendo que es preferible una distribución estrecha.

2.5.4 Maquinado final y control de calidad

Las partes cerámicas pueden fabricarse con sus formas y dimensiones finales; sin embargo, frecuentemente se requiere maquinar la superficie para obtener las tolerancias dimensionales, una mejor superficie o remover las fallas superficiales. Obviamente, esta etapa del proceso incrementa significativamente el costo de fabricación del producto. El control de calidad en muchos materiales o productos es necesario mantenerlo a través de todo el procesamiento, y los materiales cerámicos no son la excepción. El grado de control de calidad se determina por los estados más críticos en la aplicación. Muchas aplicaciones críticas o exigentes pueden requerir ensayos destructivos, prueba de los lotes terminados o inspecciones no-destructivas.

2.6 Propiedades mecánicas

La predeterminación, medición precisa, predicción y el conocimiento de las propiedades de un material son absolutamente importantes para su utilización exitosa en aplicaciones específicas. Los materiales cerámicos presentan excelentes propiedades de resistencia a los agentes químicos y a la temperatura, así como buenas propiedades eléctricas [39]. Pero sus propiedades mecánicas han constituido una limitación en muchas de sus aplicaciones. A partir de la década de los 70, se han dedicado crecientes esfuerzos de investigación y desarrollo sobre este tema. Los primeros resultados de dichos esfuerzos son los materiales cerámicos con resistencia superior a la de los mejores aceros. El tema constituye hoy en día un vasto cuerpo de conocimientos científicos y de desarrollo tecnológico, del que sólo se podrá dar aquí una visión panorámica de propiedades relacionadas con este trabajo.

2.6.1 Tenacidad a la fractura (K_{IC})

La mecánica de fractura estudia el comportamiento mecánico de un material fisurado, y en base a ello establece normas de diseño, uso e inspección que deben seguirse para evitar la rotura catastrófica. Así, la fractomecánica busca calcular la resistencia mecánica de un componente o estructura en función del tamaño de las fisuras preexistentes y de los esfuerzos de todo tipo a que serán sometidos estando en servicio. Asimismo, la fractomecánica estudia el crecimiento de las fisuras por aplicación continua o intermitente de esfuerzos.

En general, existen tres formas de aplicación de esfuerzos: a) tracción (tipo I), b) deslizamiento (tipo II) y c) corte (tipo III). Como los materiales cerámicos se rompen siempre por tracción, se define el factor de intensidad de tensiones crítico o tenacidad a la fractura (K_{IC}). Esta es una propiedad intrínseca del material, y representa la resistencia que opone la estructura del mismo a la propagación de las fisuras. E. Mari [39] reporta en su libro, valores representativos de K_{IC} a temperatura ambiente para Al_2O_3 sinterizada de $1.5-2.5 \text{ MPa.m}^{1/2}$.

Las mediciones de K_{IC} de sólidos frágiles por indentación han tenido una considerable atención en los últimos años [40]. Los tamaños pequeños de muestras requeridos, la inherente simplicidad de esta técnica y lo fácil de la preparación del material, han hecho ampliamente popular esta técnica para la evaluación de la K_{IC} de los materiales cerámicos y vidrios. Esto involucra mediciones de: a) la longitud de las fracturas que emanan de las esquinas de la huella de indentación Vickers, b) la carga de indentación y c) propiedades del material, como módulo de elasticidad (de Young) y relación de Poisson.

El principio de esta técnica está basado en los modelos de formación de la fractura popularmente referidos como fractura Palmqvist y fractura media. El primer sistema de fractura consiste de cuatro fracturas de forma semielíptica, mientras que la última consiste de dos fracturas de forma de media moneda perpendicular al plano de indentación (Fig. 2.7). La complejidad del campo de esfuerzos asociado con tal indentación ha limitado el establecimiento de una guía generalizada para la evaluación de la K_{IC} por indentación, y naturalmente han surgido un gran número de fórmulas para calcular esta propiedad de los sólidos frágiles. También se encuentra en uso, una tercera categoría de fórmulas referidas como curvas de ajustes aproximados que no están influenciadas por la naturaleza de las fracturas asociadas con una indentación. Todas las formulas para la evaluación de la K_{IC} de sólidos frágiles son consideradas

en esencia como empíricas o semiempíricas. J. Lankford [41], en su trabajo presenta una versión modificada de la relación de Evans y Charles [42], esta versión modificada se expresa como:

$$\left[\frac{K_{IC} \Phi}{H_v a^{1/2}} \right] \cdot [H_v / E \Phi]^{0.4} = 0.142 (c/a)^{-1.56} \quad (2.4)$$

donde: K_{IC} = Tenacidad a la fractura, $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$; H_v = Dureza verdadera, GPa; E = Módulo de Young, GPa; Φ = Factor constante (~ 3).

Esta relación representa marcadamente bien el comportamiento de aquellos materiales cuyas propiedades están en los siguientes rangos: $3 \text{ GPa} \leq E \leq 407 \text{ GPa}$; $0.24 \text{ GPa} \leq H_v \leq 72 \text{ GPa}$; $0.5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2} \leq K_{IC} \leq 135 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

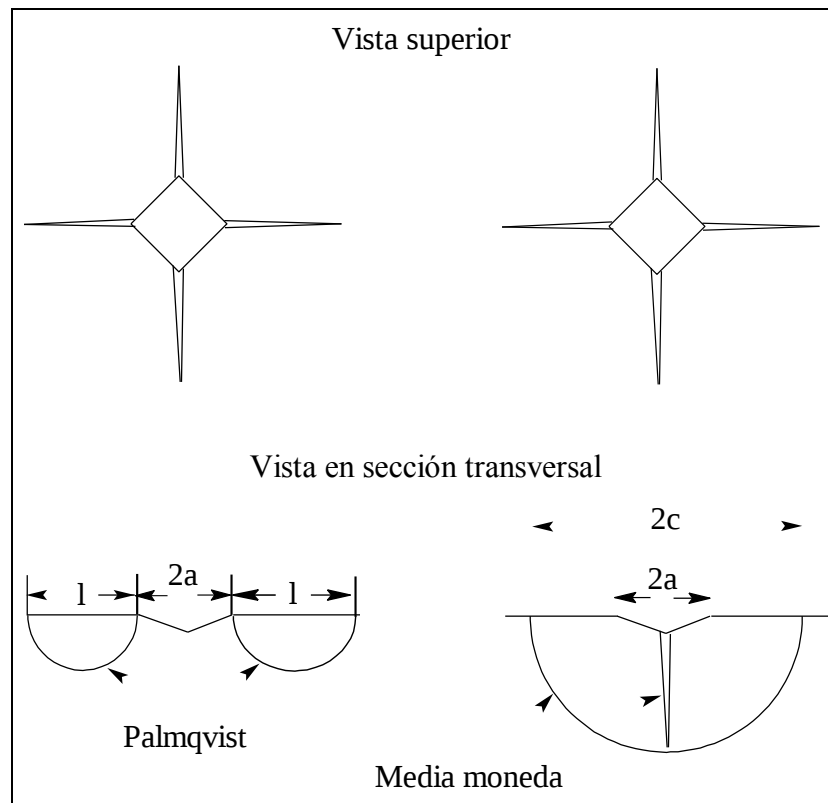


Figura 2.7 Geometría de las fracturas de Palmqvist y de media moneda alrededor de la indentación Vickers

2.6.2 Mecanismos de reforzamiento

El incremento de la K_{IC} es el beneficio de gran importancia de la relación de la carga en el uso de cerámicos [43]. De la ecuación fundamental del mecanismo de fractura:

$$\sigma_f = K_{IC}/Yc^{1/2} \quad (2.5)$$

se puede ver que el incremento de la resistencia (σ_f) requiere de alguna combinación de incrementos de K_{IC} y reducción del tamaño de las fracturas más grandes (c). (Y) es un factor adimensional en la ecuación de intensidad de esfuerzo. Constantemente se hacen grandes esfuerzos en el control de procesamiento donde la síntesis de las materias primas, formado y sinterizado, hasta el último acabado, para reducir el máximo tamaño de la grieta.

El continuo desarrollo de la obtención de polvos muy finos y el mejoramiento de las técnicas de procesamiento, ofrecen mejoras progresivas para estos materiales. Sin embargo, hay límites de cómo se producen las grietas pequeñas en cerámicos prácticos. También, un cerámico con un tamaño de grieta pequeño usado cerca del límite de su resistencia a la fractura, está en peligro de fallar instantáneamente debido a la introducción de una fractura más grande por contacto con un material duro. El diseño y producción de microestructuras para incrementar la K_{IC} tienen que llegar a ser quizás la principal meta de investigación en cerámicos estructurales. En la Tabla 2.7, se muestra una clasificación general de mecanismos de endurecimiento en cerámicos. En la bibliografía se encuentra la descripción amplia de cada uno de estos mecanismos de reforzamiento [44,45], donde los mecanismos de reforzamiento en estos cerámicos, en particular, son principalmente por desviación de grietas, microfracturamiento y transformación.

Tabla 2.7 Clasificación de mecanismos de reforzamiento en cerámicos

Mecanismo general	Detalles del mecanismo
Ramificación de grietas	La fractura puede subdividirse en dos o más fracturas paralelas
Desviación de grietas	Inclinar y virar fuera del plano de la grieta alrededor de granos y una segunda fase
Inclinación de grietas (Crack bowing)	Inclinación en el plano de la grieta entre puntos de enclavamiento de la grieta y una segunda fase
Apantallamiento del extremo de la grieta por actividad en la zona de proceso (Crack tip shielding by process zone activity)	Microfracturamiento Reforzamiento por transformación Cedencia dúctil en la zona de proceso
Apantallamiento del extremo de la grieta por puenteo de la grieta (Crack tip shielding by crack bridging)	Fibras como segunda fase con vinculación parcial Puentes de granos por fricción y ligamento Puente de ligamento dúctil por una segunda fase

2.7 Alúmina (Al_2O_3)

2.7.1 Propiedades de la Al_2O_3 y sus fases precursoras

Las propiedades de la Al_2O_3 , además de las condiciones de procesamiento y morfología, dependen del arreglo atómico o estructura en las celdas unitarias. Las coordinaciones más comunes del aluminio en la Al_2O_3 son 4 y 6, dando origen a las formas tetraédricas y octaédricas, respectivamente. En diferentes casos, en función de las condiciones de la génesis de los hidróxidos de aluminio precursores y/o del tratamiento térmico de deshidroxilación de los mismos, la proporción de las formas tetraédricas y octaédricas varía, mientras no se alcance la estructura termodinámica estable de equilibrio, la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, cuyo arreglo es solamente octaédrico. Lo anterior crea cierta tensión en las redes cristalinas de las formas metaestables de transición de la Al_2O_3 , por lo que siempre existe una población de hidroxilos que compensan esa distorsión

hasta alrededor de los 1000°C. Por otra parte, el arreglo a nivel de grano o textura de las diferentes fases precursoras y de transición de la Al_2O_3 , determina las propiedades mecánicas de la Al_2O_3 .

2.7.2 Hidróxidos de aluminio (HA) y oxihidróxidos de aluminio (OHA)

Los HA y OHA son las sustancias precursoras que sirven de materia prima para la obtención de alúminas cerámicas, metalúrgicas y activadas de transición con alto valor agregado. Tanto los HA como los OHA tienen la característica de que son derivados del aluminio, libres de aniones y/o cationes de sus compuestos químicos precursores. Existen diferentes nomenclaturas de los hidróxidos de aluminio: a) americana (1950), b) británica (1952) y c) mineralógica (1958) [46].

En la literatura científica, la nomenclatura más utilizada de los hidróxidos de aluminio es la mineralógica. Los hidróxidos de aluminio de formula general: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, donde $1 < x < 2$, se definen como compuestos boehmíticos mal o poco cristalizados, y se conocen con el nombre genérico de boehmita fibrosa, boehmita microcristalina, boehmita gelatinosa o pseudoboehmita. La distancia interplanar en la dirección [0,2,0] en la pseudoboehmita es de 6.7 Å, en comparación con 6.12 Å de la boehmita bien cristalizada [47]. La pseudoboehmita, a diferencia de los trihidróxidos, gibbsita y bayerita, y de los monohidróxidos, boehmita y diásporo, tiene una superficie de más de 200 m²/g, mientras que los demás esta es de solo unos cuantos m²/g. Los precipitados de HA y OHA pueden estar constituidos hasta por tres fases: cristalina, coloidal y amorfa [48]. Lo anterior puede explicar muchos resultados de obtención de OHA aparentemente obtenidos en las mismas condiciones pero que presentan diferentes fases en diferentes proporciones, y, como veremos enseguida, cada fase se transforma térmicamente en una secuencia determinada.

2.7.3 Transformaciones térmicas de los HA y OHA

Al ser calentada gradualmente hasta temperaturas elevadas (1000-1200°C) cada fase precursora de la Al_2O_3 (gibbsita, bayerita, boehmita, diásporo), se transforma en una serie de fases intermedias metaestables o de transición de óxidos de aluminio, como se presenta en la Tabla 2.8. De acuerdo con esta tabla, se espera la obtención de eta-alúmina ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$) o gamma-alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) respectivamente dentro de un amplio margen de temperatura a partir de la

bayerita; lo anterior, favoreciendo predominantemente la formación de cristales finos o gruesos y acondicionando atmósferas secas o húmedas. Sin embargo, la secuencia de transformación térmica de la boehmita hasta la α - Al_2O_3 lo constituye la pseudoboehmita, que también sigue la secuencia de transformaciones térmicas de la boehmita, pero presenta características texturales muy diferentes a la boehmita bien cristalizada. Por ejemplo: el tamaño del cristal es mucho menor, la superficie específica y porosidad están muy desarrolladas. Esto trae como consecuencia la modificación de los intervalos de temperatura en los que se presentan las fases transformadas de la boehmita en función de las características texturales mencionadas y las condiciones en que se tienen lugar dichas transformaciones. Las temperaturas de las transformaciones de las fases de Al_2O_3 varían en función del grado de cristalinidad, tamaño de grano y de la presencia o ausencia de microporosidad en la fase precursora. La boehmita bien cristalizada posee un tamaño de grano de 500 Å de diámetro, mientras que la pseudoboehmita lo tiene de 50 Å. Esto trae consigo que al no tener la boehmita microporosidad y que la pseudoboehmita si la tiene, a la primera se le dificulta más la eliminación de agua (deshidroxilación), por lo que, comparativamente con la pseudoboehmita, requiere de mayor temperatura para efectuar la deshidroxilación [49]. Respecto a la transformación térmica de las fases de los trihidróxidos, gibbsita y bayerita, éstas siguen sus respectivos padrones de transformación en función del tamaño de partícula y de la humedad (ver Tabla 2.8). Para que la bayerita se transforme en η - Al_2O_3 se requiere que sea de granulometría fina [50] y que haya un medio seco durante la deshidroxilación, lo que se puede lograr llevándola a cabo en corriente de un gas seco ó al vacío. En caso contrario (tamaño de partícula $> \text{ó} = 10 \text{ Å}$), se favorece la formación de la fase boehmítica que genera la fase de γ - Al_2O_3 en lugar de η - Al_2O_3 . En el caso de que haya cristalitos de granulometría intermedios, es decir $10 < \text{tamaño de partícula} < 100$ micrones, se espera como producto resultante de la deshidroxilación, una mezcla de γ - Al_2O_3 y η - Al_2O_3 .

Tabla 2.8 Series de transformaciones térmicas de los hidróxidos de aluminio y de las fases de transición de la Al_2O_3

CONDICIONES	CONDICIONES QUE FAVORECEN LA VÍA “a”	CONDICIONES QUE FAVORECEN LA VÍA “b”
Presión	1 atm	1 atm.
Atmósfera	Aire húmedo	Aire seco
Velocidad de calentamiento	1 °C/min	1 °C/min
Tamaño de partícula	100 μm	10 μm

El diagrama ilustra las transformaciones térmicas de las fases de Al_2O_3 en función de la temperatura (T en $^{\circ}\text{C}$), que varía de 0 a 1200. Las transformaciones se dividen en dos vías principales: la vía "a" (indicada por flechas descendentes o ascendentes) y la vía "b" (indicada por flechas horizontales).

- Vía "a":**
 - GIBBSITA se transforma en BOEHMITA.
 - BOEHMITA se transforma en GAMMA (γ), DELTA (δ), THETA (θ) y ALFA (α).
 - BAYERITA se transforma en BOEHMITA.
- Vía "b":**
 - GIBBSITA se transforma en CHI (χ), que luego se transforma en KAPPA (κ) y ALFA (α).
 - BOEHMITA se transforma en GAMMA (γ), DELTA (δ), THETA (θ) y ALFA (α).
 - BAYERITA se transforma en ETA (η), que luego se transforma en THETA (θ) y ALFA (α).
 - DIÁSPORO se transforma en ALFA (α).

Las áreas comprendidas dentro de los cuadros indican los intervalos de estabilidad relativa de las fases de transición de la Al_2O_3 .

Nota: Las áreas comprendidas dentro de los cuadros indican los intervalos de estabilidad relativa de las fases de transición de la Al_2O_3

Sin embargo, a través de la literatura, también se conoce que la gibbsita puede transformarse parcialmente en boehmita [51]. Dicha transformación tiene lugar en condiciones hidrotérmicas dentro de los cristalitos gibbsíticos con bajas presiones de vapor de agua. Además de estas series de transformaciones térmicas de los HA y OHA existen otras; como la formación de la $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir de la pseudoboehmita compuesta de fibrillas finas obtenidas al crecer juntas dos agujas de boehmita con un espesor de 4-5 μm ; esto se logra con un tiempo de envejecimiento del precipitado de HA amorfo de 6 horas en autoclave a 200 $^{\circ}\text{C}$.

Por otra parte, el envejecimiento de los HA a 12 horas conduce a la formación de boehmita compuesta de plaquetas de 20-200 nm de espesor, mientras que tiempos de

envejecimiento de 24-48 horas favorecen la formación de plaquetas de boehmita acicular. En estos últimos casos, la fase deshidroxilada que se obtiene térmicamente es la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2.7.4 Estructura de las fases de boehmita, pseudoboehmita, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y fases intermedias

2.7.4.1 Boehmita

La estructura de la boehmita (Fig. 2.8) consiste de capas dobles en las cuales los iones oxígeno forman un empaquetamiento cúbico. Estas capas están compuestas de cadenas formadas por moléculas dobles de AlOOH que se extienden en la dirección del eje a . Los iones hidroxilo de una capa doble están localizados sobre la depresión entre iones OH en las capas adyacentes. Las dobles capas están unidas por puentes de hidrógeno entre iones hidroxilo y planos vecinos. La distancia promedio O-O de puentes de hidrógeno es 0.27 nm

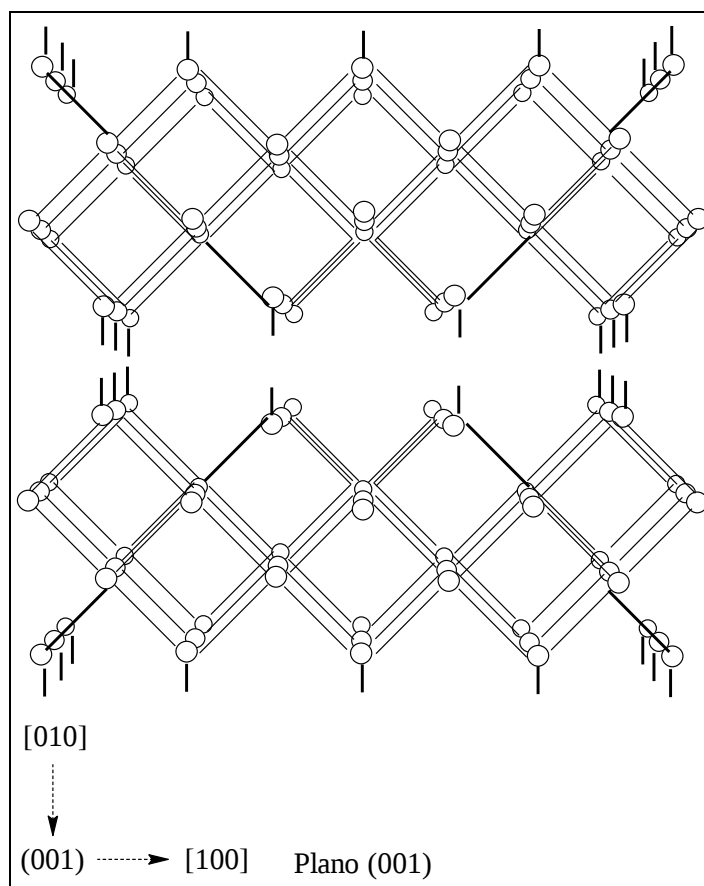


Figura 2.8 Estructura de la boehmita

2.7.4.2 Pseudoboehmita

En la literatura se encuentra una divergencia significativa en la interpretación de esta fase, tanto química, como estructural y termodinámicamente. Generalmente, se le conoce como un precipitado gelatinoso que tiene lugar por un proceso topoquímico en fase sólida o por interacciones sólido/soluto en distancias cortas de transporte, debido a la estructura microporosa del gel.

Los geles son estructural y composicionalmente heterogéneos. Las áreas ordenadas a largo alcance pueden estar embebidas en una matriz amorfa. La pseudoboehmita generalmente contiene más del 15% en peso de agua correspondiente a la composición $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

El agua adsorbida en la superficie de una partícula está ligada por puentes de hidrógeno o dipolos. El tipo y fuerza del enlace está determinado por la configuración estructural del sitio de adsorción, como se muestra en la Fig. 2.9:

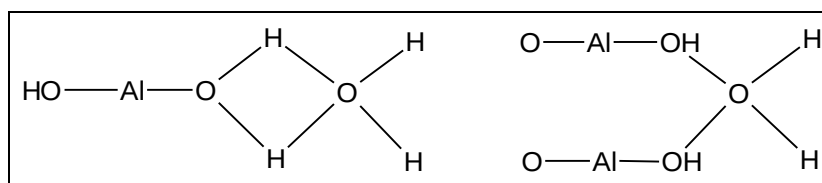


Figura 2.9 Configuración estructural de la pseudoboehmita

La distribución de la primera capa de agua quimisorbida es significativa debido al tamaño de partícula del oxihidróxido gelatinoso, con tamaño ideal de 10 nm. Otra consecuencia del tamaño pequeño de partícula (el cual puede ser equivalente a sólo unas pocas capas (AlOOH) en las direcciones cortas de cristalitos aciculares) y la gran relación superficie-masa, es que la superficie de la partícula puede estar unida por puentes de hidrógeno de agua quimisorbida ($n\{\text{HO-Al-O}\} \dots \text{H-O-H} \dots \{\text{O-Al-OH}\}n$).

2.7.4.3 Gamma-alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y delta-alúmina ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$)

La estructura de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es del tipo espinela, pero está deformada tetragonalmente más que la red de la fase $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se han reportado valores para los parámetros de red de $a_0 = 0.796$ nm, $c_0 = 2.342$ nm [52]. Lippens y Steggerda [53] han concluido que la formación del triple bloque de espinela requiere un arreglo estructural en una dirección que cruce el mayor sistema de

poros en bayerita deshidratada, y es perpendicular a la dimensión corta de las partículas de boehmita gelatinosa.

2.7.4.4 Theta-alúmina (θ - Al_2O_3)

En la θ - Al_2O_3 preparada a partir de boehmita, los iones aluminio se encuentran casi en coordinación octaédrica. La θ - Al_2O_3 es semejante a la estructura de β - Ga_2O_3 , la cual crece como un cristal simple y grande. Saalfeld [54] interpretó datos de polvos de θ - Al_2O_3 en base a la estructura de β - Ga_2O_3 y calculó una celda monoclinica teniendo las constantes $a_0 = 1.124$ nm, $b_0 = 0.572$ nm, $c_0 = 1.174$ nm y $\beta = 103^\circ 20'$.

La estructura de esta fase es una red de espinela deformada y puede ser considerada como intermedia entre el empaquetamiento cúbico de las alúminas de transición de baja temperatura y el empaquetamiento hexagonal del corindón.

2.7.4.5 Corindón o alfa-alúmina (α - Al_2O_3)

Se cristaliza en el sistema hexagonal-romboédrico. La estructura del corindón se puede considerar como un empaquetamiento hexagonal compacto de iones oxígeno, formando capas paralelas al plano (001). El radio iónico O^{2-} es 1.35 Å con intersticios entre las capas con un radio de 0.54 Å. Cada ion Al^{3+} está coordinado octaédricamente por seis iones oxígeno. Únicamente dos terceras partes de los intersticios octaédricos son ocupados por iones Al^{3+} para mantener el balance de cargas. Así pues, la red consiste aproximadamente de capas alternantes de iones oxígeno y aluminio, como se observa en la Fig. 2.10.

Tres diferentes arreglos de las capas de aluminio son posibles dependiendo de la posición de los sitios vacantes. Llamando a las capas de oxígeno A y B, y a las capas de aluminio a, b y c. La secuencia completa de apilamiento de las capas es: A-a-B-b-A-c-B-a-A-b-B-c-A. Esto sólo se reproduce después de la sexta capa de oxígeno o después de que la secuencia a-b-c se repite dos veces. La densidad teórica calculada usando los parámetros de red es de 3.9851 g/cm³.

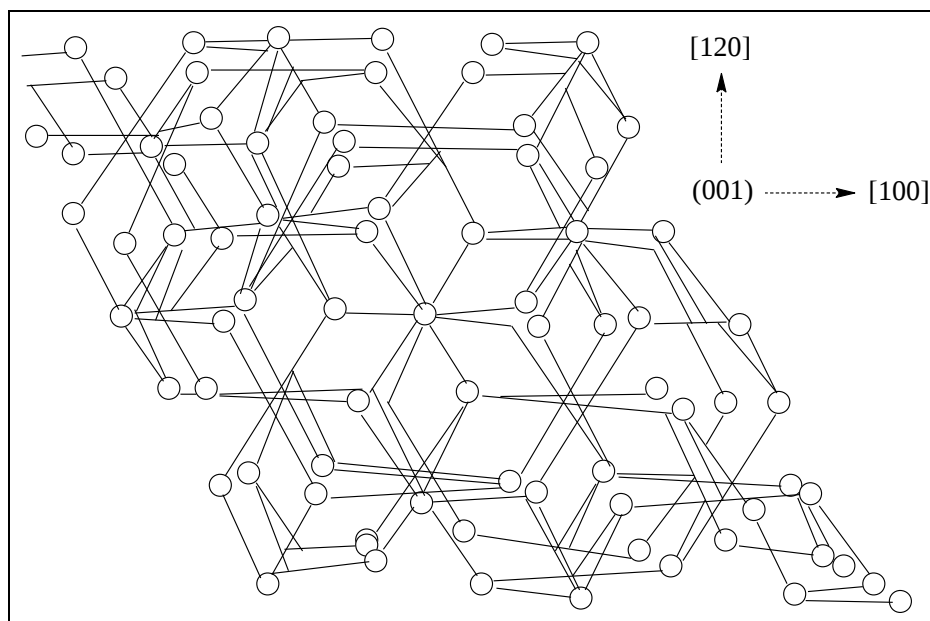


Figura 2.10 Estructura de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

2.8 Material híbrido PS/Al₂O₃

En investigaciones anteriores [6], se han preparado materiales híbridos abrasivos α -Al₂O₃/ácido sulfónico-PS mediante polimerización de inserción en superficie y fueron adheridos, en forma de coraza, sobre sustratos de vidrio de sílice. Posteriormente, los materiales soportados en vidrio, se sometieron al proceso de pulido mecánico-químico para reducir los considerables defectos de superficie en las partículas de α -Al₂O₃, a consecuencia de su alta dureza y baja estabilidad de dispersión. La rugosidad promedio, en la superficie del sustrato de vidrio pulido preparada con materiales híbridos abrasivos α -Al₂O₃/ácido sulfónico-PS, fue menor (0.583 nm) que esta en la superficie del sustrato de vidrio pulido preparada con α -Al₂O₃ pura (0.835 nm), debido a la buena dispersibilidad del polímero insertado sobre la superficie del cerámico. Mientras que los materiales adheridos al vidrio de sílice, mejoraron la superficie planar y la resistencia al rayado en la superficie de este último, debido al efecto de amortiguamiento de la estructura tipo coraza y a las bajas cantidades de aglomeración de las partículas de α -Al₂O₃. Sin embargo; se han sintetizado materiales híbridos Al₂O₃/PS mediante inserción polimérica radicalica [55]; tratando, primeramente, la superficie de Al₂O₃ con silano, para introducirle enlaces dobles, y, posteriormente, polimerizando el PS sobre la superficie del cerámico. La polimerización se llevó a cabo en un reactor con temperatura controlada, empleando AIBN como iniciador y tolueno como solvente. La inserción del PS sobre las nanopartículas Al₂O₃ se logró por la polimerización radicalica en los enlaces dobles de estas nanopartículas, estableciendo nuevos enlaces covalentes entre ambos materiales. Las características estructurales del polímero de inserción se ajustaron, manipulando las condiciones de reacción tales como concentraciones de monómero e iniciador y velocidad de polimerización, para optimizar su relación estructura-propiedad. El enlace covalente, entre el polímero de inserción y las nanopartículas, es más fuerte que la interacción polímero-solvente debido al bloqueo en la difusión de radicales o monómero, hacia la superficie de las nanopartículas, ocasionado por los radicales del polímero en crecimiento y las cadenas poliméricas de inserción. Por tanto, altas concentraciones de monómero, así como de iniciador, favorecen la reacción de inserción. Comparativamente, se ha demostrado que se favorece más la reacción de inserción del PS sobre la superficie de la Al₂O₃, con tiempos de reacción prolongados, que la reacción de inserción de poliácridamida (PAAM), debido a la degradación de la PAAM por el peróxido (iniciador) que reduce el porcentaje y eficiencia de inserción de este polímero. La síntesis del material híbrido Al₂O₃/PS, tiene como

propósito modificar la superficie efectiva en este material y, por tanto, mejorar la interacción interfacial cerámico-polímero. En otras investigaciones [56] se han preparado materiales híbridos o nanocompuestos PS/ Al_2O_3 mediante polimerización in situ; empleando el agente de acoplamiento silano y AIBN como modificador de superficie del cerámico e iniciador de polimerización, respectivamente. La resistencia al solvente y térmica, en este material, fueron incrementadas por la adición e incremento del contenido de las nanopartículas de Al_2O_3 , respectivamente. Además, se han desarrollado estructuras porosas bien interconectadas, en cerámicos de Al_2O_3 dopada con MgO, empleando perlas compactas de PS como formadoras de poros; lo anterior mediante el método de infiltración en suspensión [57]. La porosidad y el tamaño de poro promedio fueron controlados, ajustando el tamaño de las perlas. Además, la resistencia a la compresión en el cerámico poroso fue de 5.5 a 7.5 MPa; dando como resultado un material híbrido con buena resistencia mecánica debido al empaquetamiento ordenado y absorción de energía mecánica (efecto de amortiguamiento) por parte del PS. En otros trabajos [58] se ha comprobado, en interfaces híbridas polímero-sustrato, que los polímeros que contienen aminas y alcoholes en su cadena terminal, y que, además, interactúan químicamente con superficies o sustratos por medio de estos, resisten óptimamente altas temperaturas, cambios de solvente y colisiones en la superficie del sustrato; en comparación con los polímeros de bloque o al azar. Sin embargo, se han desarrollado interfaces híbridas PS/ Al_2O_3 mediante el método de elusión continua [7]; donde el PS con terminación imínio, el cual contiene un grupo hidroxilo en la terminación funcional, interactúa químicamente con la superficie de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, dando como resultado una inserción polimérica; mientras que los grupos fenilos, presentes en este polímero, interactúan con la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, originando un anclaje polimérico. Las interfaces híbridas son muy importantes en diversas tecnologías y productos industriales, tales como adhesivos, pinturas, lubricantes y recubrimientos [59].

Por tanto; con base a los antecedentes, se pretende obtener un recubrimiento híbrido de PS/ Al_2O_3 sobre vidrio convencional; preparando la suspensión híbrida PS-OH/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y, a partir de esta, generar los recubrimientos adheridos a los sustratos de vidrio, vía inmersión y secado, respectivamente. La polimerización, para sintetizar el PS-OH, se llevará a cabo vía radicales libres y la síntesis de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir de la pseudoboehmita calcinada a 1200°C . El recubrimiento híbrido PS/ Al_2O_3 adherido al vidrio convencional, tendrá como propósito reforzar la superficie de este último; modificando sus propiedades mecánicas.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

En este capítulo, se describe la metodología realizada para cumplir con los objetivos propuestos de este trabajo; dividiéndose en dos etapas: 1) desarrollo experimental y 2) herramientas de caracterización aplicadas a los polvos (PS-OH y α -Al₂O₃) y materiales (vidrios con recubrimiento) obtenidos.

3.1 Desarrollo experimental

En este subcapítulo se describen los reactivos, solventes, inhibidor y precipitante; empleados experimentalmente. Posteriormente se menciona el procedimiento para la síntesis del polímero (PS-OH) vía radicales libres y cerámico (α -Al₂O₃) a partir de la pseudoboehmita calcinada a 1200°C. Asimismo; la obtención de los recubrimientos híbridos PS/Al₂O₃, adheridos a sustratos de vidrio, sumergiendo los sustratos en la suspensión híbrida PS-OH/ α -Al₂O₃ y, finalmente, secando los sustratos recubiertos de suspensión.

3.1.1 Reactivos, solventes, inhibidor y precipitante

2-2' azobisisobutironitrilo (2-2' azobisisobutyronitrile; AIBN, 98%, Aldrich, 78-67-1). Se recrystaliza dentro de un matraz que esta conectado a un refrigerante. Se adicionan 200 g de AIBN y 300 mL de metanol. La solución se lleva a ebullición, a 65°C, y se deja enfriar para filtrar los cristales obtenidos. Posteriormente, estos cristales se secaron hasta peso constante. Los cristales son blancos y no corrosivos. Se mantienen protegidos de la luz ultra-violeta.

2-mercaptano etanol (2-mercaptoethanol; 2-ME, 98%, Aldrich, 60-24-2). Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. Líquido ligeramente amarillo, con olor penetrante y desagradable. Inflamable y altamente tóxico. Causa nauseas, vomito y perdida del conocimiento. Se mantiene bajo refrigeración y protegido de los rayos ultra-violeta.

1-dodecanotiol (1-dodecanethiol; 1-DDT, 98%, Aldrich, 112-55-0). Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. Líquido incoloro, con olor penetrante y desagradable. Flamable

y altamente tóxico. Causa náuseas, vómito y pérdida del conocimiento. Se mantiene bajo refrigeración y protegido de los rayos ultra-violeta.

Estireno (styrene; ST, 99%, Aldrich, 100-42-5). Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. Líquido incoloro, viscoso y con olor penetrante. En concentraciones altas afecta al sistema nervioso, ocasionando debilidad muscular y náuseas. Se mantiene bajo refrigeración y protegido de los rayos ultra-violeta.

Tolueno (toluene, 99+%, Aldrich, 108-88-3). Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. Líquido incoloro y con olor penetrante. Inflamable, tóxico y cancerígeno. Produce náuseas y vómito. Se mantiene en lugares secos, a temperatura ambiente. Actúa como solvente en polimerizaciones.

Nitrógeno (nitrógeno de alta pureza, 99+%, Infra, UN 1066). Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. Gas incoloro e inodoro. No tóxico, irritante, e inflamable. Se mantiene dentro de un cilindro a presión, en lugares secos, a temperatura ambiente. Actúa como inhibidor en polimerizaciones.

Metanol (metanol, 99%, J. T. Baker). Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. Líquido incoloro, inflamable y corrosivo. Provoca envenenamiento. Se mantiene en lugares secos, a temperatura ambiente. Actúa como precipitante de soluciones poliméricas.

Sulfato de aluminio (sulfato de aluminio grado comercial; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 92%, Omega S.A. de C.V.). Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. Sólido granulado blanco, inodoro y flamable. Causa irritación en ojos, nariz, y garganta; además de náuseas y vómito.

Agua (agua destilada, 99%, Comeli, API 115). Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. Líquido incoloro e inodoro. Actúa como solvente de sales, en solvataciones, y como medio de suspensión de partículas cerámicas, en dispersiones.

Amoníaco (amoníaco de alta pureza; NH_3 , 99+%, Infra). Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. Gas incoloro, con olor penetrante y corrosivo. En contacto con los ojos, puede producir irritación con posible quemadura y ceguera permanente. En altas concentraciones, afecta piel, pulmones y sistema nervioso. Se mantiene dentro de un cilindro a presión, en lugares secos, a temperatura ambiente.

Ácido nítrico (Nitric acid, concentrate; HNO_3 , 99%, Aldrich, 7697-37-2). Se utiliza tal y como se recibe, sin tratamiento previo. Líquido incoloro, flamable y corrosivo. Causa quemaduras y ulceración en los tejidos. Se mantiene en lugares secos, a temperatura ambiente.

En la Tabla 3.1, se indican las propiedades químicas y compañías proveedoras, de los reactivos, solventes, inhibidor y precipitante; empleados experimentalmente.

Tabla 3.1 Propiedades químicas y compañías proveedoras, de los reactivos (R), solventes (S), inhibidor (I) y precipitante (P)

R, S, I, P	Formula	d (g/cm ³)	FW (g/mol)	b.p. (°C)	m.p. (°C)	% Pureza	Proveedore
AIBN	C ₈ H ₁₂ N ₄	1.0800	164.21	105	-103	98	Aldrich
2-ME	C ₂ H ₆ SO	1.1140	78.13	157	-100	98	Aldrich
1-DDT	C ₁₂ H ₂₆ S	0.8450	202.40	274	-7	98	Aldrich
ST	C ₈ H ₉	0.9060	104.15	145	-31	99	Aldrich
Tolueno	C ₇ H ₈	0.8650	92.14	75	-95	99+	Aldrich
Nitrógeno	N ₂	1.1455	28.02	-196	-210	99+	Infra
Metanol	CH ₄ O	0.7900	32.04	65	-94	99	Baker
Al ₂ (SO ₄) ₃	Al ₂ S ₃ O ₁₂	1.2900	594.36	-	770	92	Omega
Agua	H ₂ O	1.0000	18.02	100	0	99	Comeli
NH ₃	NH ₃	0.6000	17.03	-33.35	-77.7	99+	Infra
HNO ₃	HNO ₃	1.5129	63.02	86	-42	99	Aldrich

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

3.1.2 Recubrimiento híbrido PS/Al₂O₃ sobre vidrio convencional

3.1.2.1 Síntesis del PS-OH vía radicales libres

Para sintetizar este poliestireno con terminación funcional (PS-X), la síntesis se lleva a cabo adicionando, ordenadamente, el inhibidor de polimerización (gas nitrógeno), iniciador de polimerización (AIBN), agente de transferencia de cadena funcional (2-ME), solvente (tolueno) y monómero (ST); dentro de un reactor de vidrio (Fig 3.1), con capacidad en volumen de 1 L, y con suministración y recirculación de agua como medio de calentamiento exterior. Al reactor se le introdujo, por la parte superior, una barra de acero con aspas, ensamblada a un mecanismo

giratorio. El agua se calentó y recirculo al reactor, con un equipo refrigerante-circulatorio de temperatura programada y controlada (VWR; 1197P).

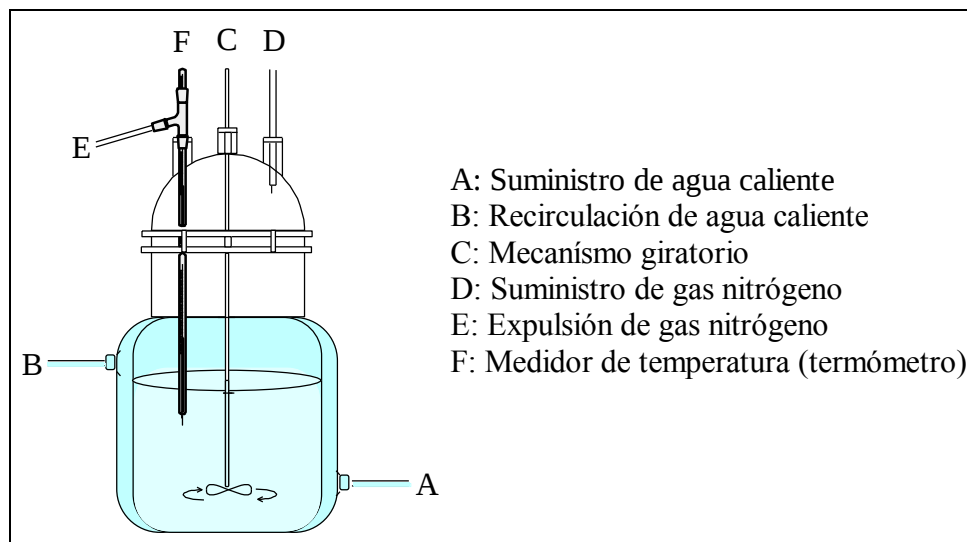


Figura 3.1 Diagrama esquemático del reactor de vidrio en la síntesis del PS-OH

Primeramente se introdujo gas nitrógeno, dentro del reactor, para expulsar el oxígeno de este y, así, evitar la inhibición en el crecimiento de las cadenas poliméricas, por la interacción de los radicales libres del monómero con el oxígeno. El nitrógeno se suministró por una boquilla, que tiene la tapa del reactor, y se expulso por otra, situada en la misma zona. El ST se adicionó al último (establecida la temperatura y con la adición previa de inhibidor, reactivos y solvente, en el reactor) para permitir, adecuada y consecutivamente, la etapa de iniciación, propagación y terminación, en la síntesis del PS-OH. Esta síntesis duró 5 horas. La temperatura y velocidad de agitación, en el reactor, fue 70°C y 300 rpm; que permanecieron constantes durante la síntesis polimérica. En la Figura 3.2, se ilustra la reacción general en la síntesis del PS-OH.

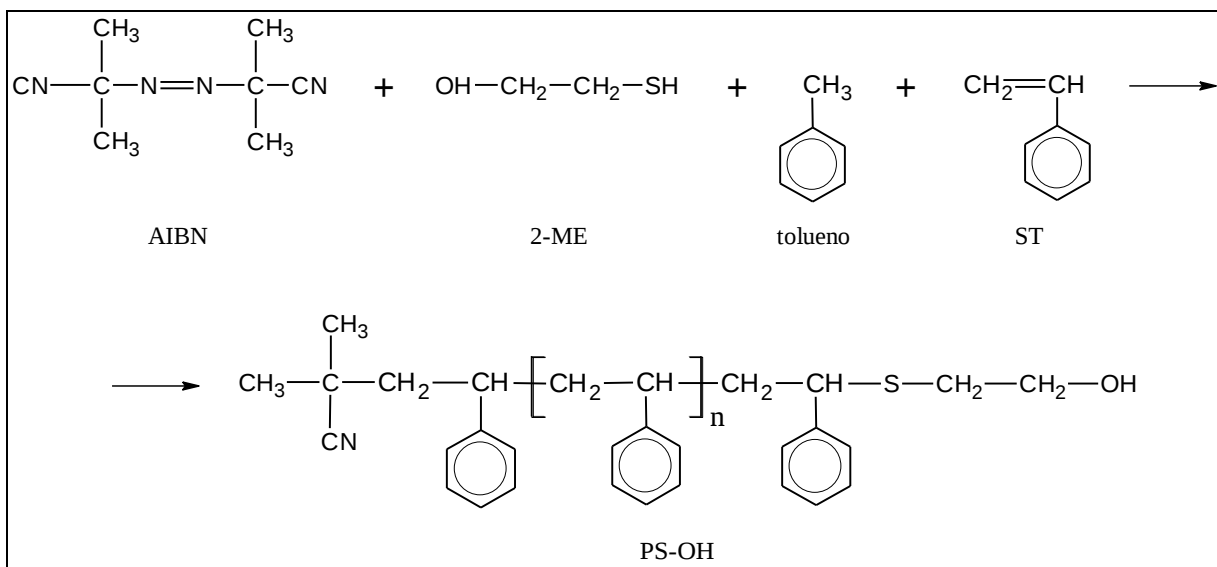


Figura 3.2 Reacción general en la síntesis del PS

La relación molar de AIBN/2-ME/ST fue $2 \times 10^{-4}/5 \times 10^{-3}/5 \times 10^{-2}$, respectivamente [60,61]. El tolueno es independiente de esta relación. La Tabla 3.2, describe la relación molar, en peso y volumen, empleadas para la síntesis del PS-OH.

Tabla 3.2 Relación molar, en peso y volumen, para la síntesis del PS-OH

Relación	AIBN	2-ME	ST
Molar (moles)	2×10^{-4}	5×10^{-3}	1×10^{-1}
Peso (g)	0.0328	0.3906	10.4150
Volumen (mL)	*	0.4	12

* AIBN; en estado sólido

3.1.2.1.1 Proceso de purificado y secado

Una vez sintetizado el PS-OH en solución, se adicionó gota o gota, con una pipeta Pasteur, a la solución precipitante para separar el polímero (purificar) del monómero y agente de transferencia residuales. La solución precipitante se mantiene en baja temperatura (4°C) y agitación vigorosa (400 rpm) para optimizar el proceso de purificado y, así, obtener un polímero (precipitado) con alto grado de pureza [60]. En la Tabla 3.3, se indican los solventes, para el caso del PS [62], con sus correspondientes precipitantes.

Tabla 3.3 Relación solvente/precipitante para el PS

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

El precipitado se separó de la solución, por decantación, y se depositó, en fracciones pequeñas, en una caja Petri para secarlo a temperatura constante de 40°C. El proceso de secado, en el precipitado, se realizó en una estufa de vacío programado y controlado (Fisher Scientific Isotemp; 282A) hasta peso constante (Fig 3.3(a)). El polímero secado se disolvió, nuevamente, en tolueno y se repitió el proceso de purificado y secado, en este, para excluir totalmente los residuales.

El PS-OH purificado y secado, se pulverizó, en un extractor hermético de acero inoxidable, para generar polvo fino y, por tanto, emplearlo cuantitativamente bien. El polvo fino se colocó en un desecador para retirar la humedad, mínima, en el polímero (Fig. 3.3(b)).

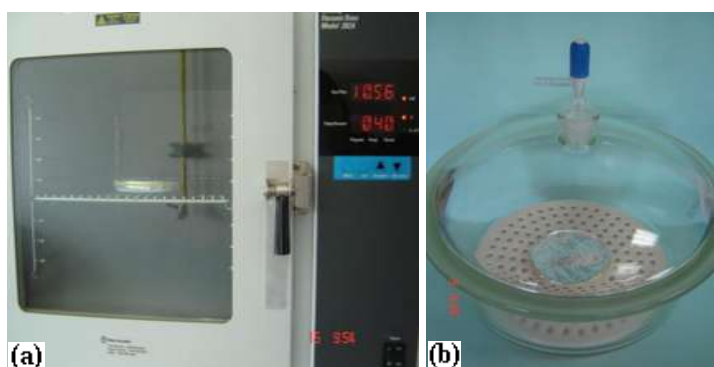


Figura 3.3 PS-OH: (a) Proceso de secado en el precipitado y (b) proceso de desecado en el polvo fino

3.1.2.2 Síntesis de la α - Al_2O_3 a partir de la pseudoboehmita calcinada a 1200°C

3.1.2.2.1 Preparación de la solución de sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) hidratado soluble y determinación del número de moléculas (x) de agua en el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ hidratado

El $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ grado comercial (Fig. 3.4(a)) está constituido principalmente de agua fisisorbida (residual) y quimisorbida (estructural) en su molécula; y cuando se solvata en agua, se produce $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ soluble e insoluble. La solución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ hidratado soluble, es la precursora para sintetizar la pseudoboehmita, y su preparación, se basó en los siguientes pasos principales [63]:

1. Una porción de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ grado comercial, de peso desconocido, se introdujo en una estufa de secado (Fig. 3.4(b)), a 110°C durante 24 horas, para eliminar el agua residual en este.
2. Sobre una parrilla de calentamiento y agitación, se colocó un recipiente con agua, y esta se calentó a 70°C (Fig. 3.4(c)). La porción anterior, sin agua residual, se adicionó al agua caliente, en agitación vigorosa (Fig. 3.4(d)), para solvatarla totalmente, durante 3 horas. La relación en peso del $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ grado comercial (sin agua residual) y agua destilada fue 200/1000, respectivamente.
3. Al término de estas horas, el recipiente se cubrió con plástico adherente, y la solución se dejó reposar hasta que el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ hidratado insoluble se separó del soluble por floculación (Fig. 3.4(e)). La solución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ hidratado soluble se extrajo, cuidadosamente, con una bomba peristáltica, para evitar la suspensión del insoluble (residuos).

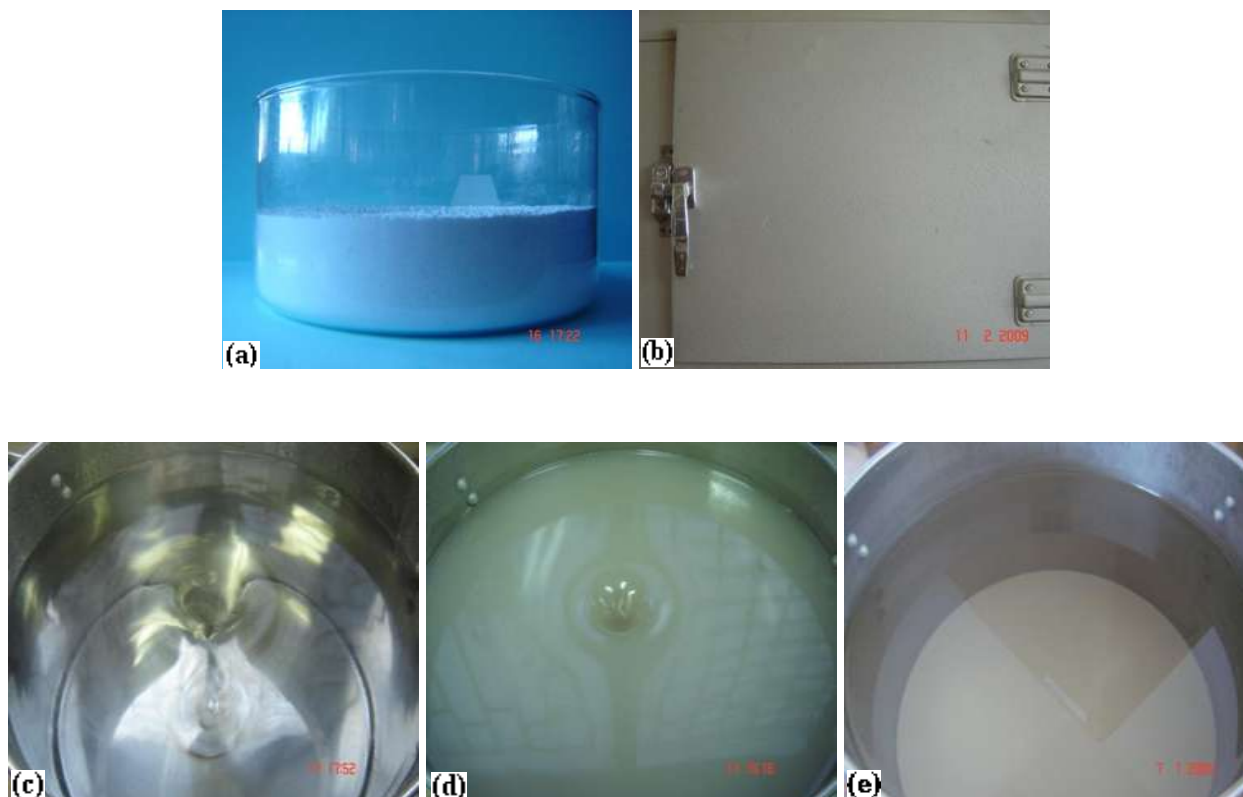
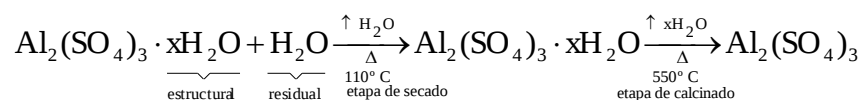


Figura 3.4 (a) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ grado comercial, (b) estufa de secado, (c) agua a 70°C y 500 rpm, (d) agua con $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ grado comercial y (e) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ hidratado soluble e insoluble

El $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ se encuentra hidratado estructuralmente, y el x de agua en este, se determina a partir de la diferencia en pesos entre la etapa de secado y calcinado del $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ grado comercial, como lo ilustra la siguiente secuencia química:



Por tanto, la determinación del x de agua, en el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ hidratado, se basó en los siguientes pasos principales:

1. Una porción de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ grado comercial, de peso conocido, se introdujo en la estufa de secado, a 110°C durante 24 horas, para eliminar el agua residual en este. Al término de estas horas, se dejó enfriar y se pesó.
2. Esta porción, con nuevo peso conocido, se introdujo a un horno de calcinado (Fig. 3.5); a 550°C y $5^\circ\text{C}/\text{min}$, durante 1 hora, para eliminar el agua estructural en este. Al término de esta hora, también se dejó enfriar y se pesó.

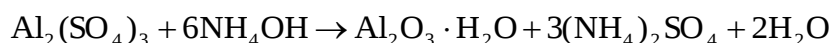
3. Por diferencia en pesos, entre el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ grado comercial secado y calcinado, se puede calcular la cantidad de agua estructural y, por consecuencia, su x .



Figura 3.5 Proceso de calcinado en el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ grado comercial, sin agua residual

3.1.2.2.2 Síntesis de la pseudoboehmita, vía sol-gel, y determinación del x de agua en su estructura

La síntesis de la pseudoboehmita se llevó a cabo a partir de la desulfatación del $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ grado comercial, ocasionada por el hidróxido de amonio (NH_4OH) como se indica la siguiente reacción general:



Esta síntesis se realizó por el proceso sol-gel y se basó en los siguientes pasos principales [63]:

1. Un matraz de fondo plano de 4000 mL (A), se conectó en serie, con un matraz de tres bocas de 2000 mL (B) y un matraz de fondo plano de 1000 mL (C) (Fig. 3.6). Al matraz C, se le conectó la línea de suministro del gas amoníaco (NH_3). En una boquilla derecha, del matraz B, se ensambló un tubo capilar para suministrar el gas proveniente del matraz C, y en la boquilla izquierda, un adaptador de tres bocas con termómetro como línea de expulsión del gas. La boquilla de en medio se tapó momentáneamente. La línea de expulsión del gas, en el matraz B, se ensambló, a un tubo capilar en el matraz A, como línea de suministro, y en este último matraz, otro adaptador de tres bocas con termómetro, para expulsar el gas hacia la campana de extracción. Los matraces A y B se colocaron en dos parrillas de calentamiento y agitación.

2. Se agregaron 3000 y 250 mL de agua destilada en los matraces A y B, y se calentaron a 60 y 50°C; respectivamente. Una vez establecidas las temperaturas, en los matraces, se suministró el gas NH_3 y fluyó en el interior de los tres matraces, burbujeando el agua, lentamente, con los tubos. El gas se suministró durante 10 minutos y, al término de estos, se extrajo una gota, del matraz B (sistema), y se depositó en una tira indicadora; dando un $\text{pH} \geq 10$. Sin embargo, al momento de suministrar el gas NH_3 al agua, se registra una reacción exotérmica que provoca un incremento de la temperatura en el sistema, a 70°C aproximadamente. Por tanto, la parrilla del matraz A se apaga, para estabilizar la temperatura en este matraz con la temperatura en el matraz B. Con las condiciones de temperatura y pH, anteriores, se retiró la tapa de la boquilla de en medio para depositar un agitador magnético y conectar la línea de alimentación de la solución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ hidratado soluble, que se adicionó gota a gota, a 0.1852 mL/seg, al matraz B, por medio de la bomba peristáltica. Se adicionaron 1000 mL de la solución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ hidratado soluble, por cada 250 mL de NH_4OH . El sistema se dejó agitar vigorosamente, a 400 rpm, para asegurar una reacción substancialmente uniforme a través de la hidrólisis, que, a su vez, abre paso a la formación del sol de pseudoboehmita durante la condensación. Al término de la solución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ hidratado soluble, se continuó suministrando gas, durante 10 minutos más, y, al término de estos, se midió el pH para corroborar, nuevamente, un valor ≥ 10 . El gel en solución resultante es blanco y ligeramente viscoso. El matraz C, conectado en serie, funciona como trampa de líquido, que impide el paso de este a través de la línea, principal, de suministro del gas NH_3 .
3. Se ensambló un embudo Buchner, con papel filtro, sobre un matraz Kitazato de 4000 mL y, en este, se depositó el gel en solución para separar parcialmente la solución del gel, por vacío. El gel, con poca cantidad de solución, adopta la forma de una torta dentro del embudo. El gel se encuentra constituido molecularmente de pseudoboehmita, sulfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, agua, y iones SO_4^{-2} sin reaccionar; por tanto, a este se le adicionó 1000 mL de la solución saturada de NH_3 (matraz A), lentamente, para hacer reaccionar los iones SO_4^{-2} y, además, evitar la deshumectación en la torta que ocasiona grietas o irregularidades en la superficie de esta. Por estas grietas o irregularidades se evade el NH_4OH y, por tanto, no reacciona con los iones SO_4^{-2} , homogéneamente, en toda la torta. Si se forman grietas, estas se desvanecen, cuidadosamente, con una espátula. La adición de la solución saturada a la torta, se realizó dos veces más y, anticipadamente, se calentaron 1500 mL de agua destilada a 70°C. Casi al

término de la solución saturada en la torta, se adicionaron 500 mL de agua, para acarrear el subproducto $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, suficientemente, de esta. La adición del agua destilada a la torta, se realizó una vez más. Se extrajo una gota residual, de la boquilla del embudo, y se depositó en un portaobjetos. La gota depositada se valoró con una solución de cloruro de bario (BaCl_2) al 5% para comprobar la presencia o ausencia de sulfatos en la torta. Sí la gota se blanquece, al momento de adicionar la solución, esta indica la presencia de sulfatos, aún, en la torta; por tanto se adicionan, nuevamente, 500 mL de agua destilada, a la torta, para neutralizar el cambio de color en la gota.

4. La torta, ausente de sulfatos, se depositó en un recipiente y se introdujo en la estufa de secado, a 110°C durante 24 horas, para eliminar el agua residual en esta. La torta secada (pseudoboehmita) se pesó y se trituyó, finamente en forma de polvo, con un mortero y pistilo.

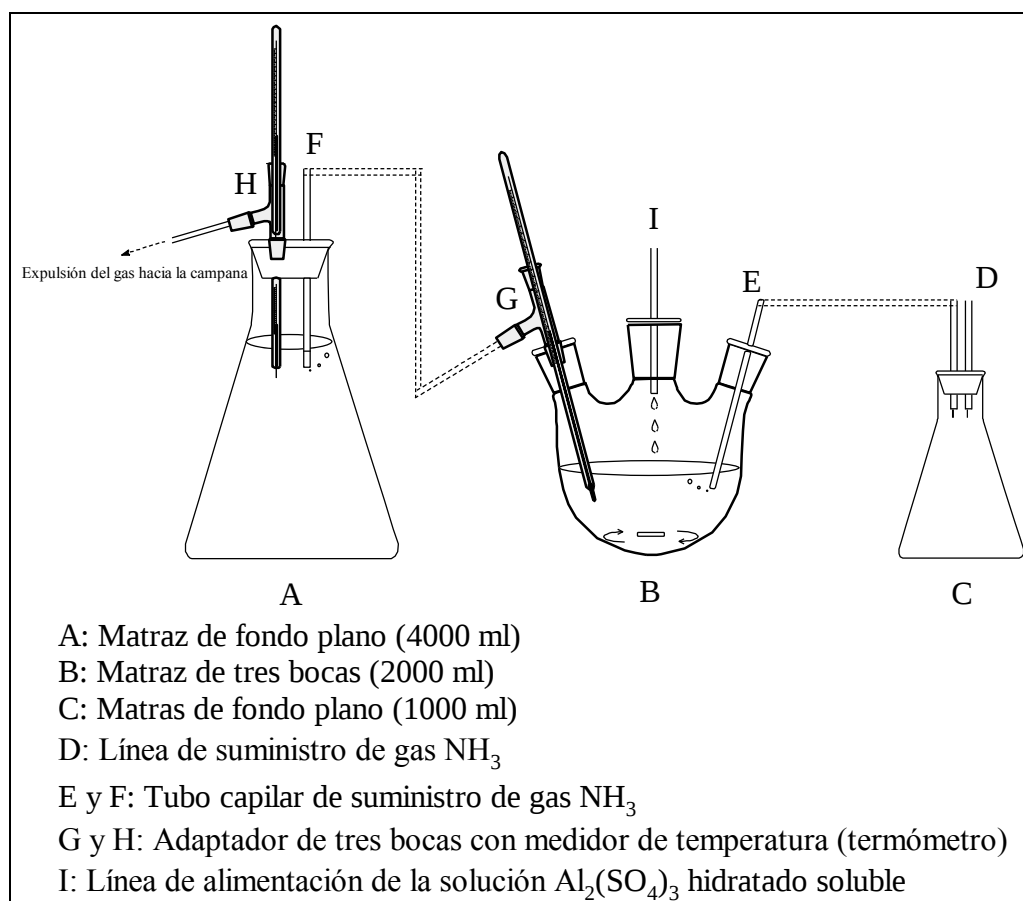


Figura 3.6 Diagrama esquemático del equipo en serie, en la síntesis de la pseudoboehmita

Como se comentó, en el anterior capítulo, la pseudoboehmita es la precursora de las diferentes fases de transición de la Al_2O_3 tales como: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, y se define como un compuesto boehmítico poco cristalizado de formula general: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, donde $1 < x < 2$. Por consiguiente, la pseudoboehmita, también, se encuentra hidratada estructuralmente, y el x de agua, se determina a partir de la diferencia en pesos entre la etapa de secado y calcinado de esta, como se describe en los siguientes pasos:

1. Una porción del polvo de pseudoboehmita, se pesó y se introdujo al horno de calcinado; a 1200°C y $5^\circ\text{C}/\text{min}$, durante 1 hora, para eliminar el agua estructural en esta. Al término de esta hora, se dejó enfriar y se pesó.
2. Por diferencia de pesos, entre la pseudoboehmita secada y calcinada, se puede calcular la cantidad de agua estructural y, por consecuencia, su x .

Sin embargo, tres porciones del polvo de pseudoboehmita, de peso desconocido, se introdujeron al horno de calcinado; a 500 , 1000 , y 1200°C , a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, durante 2 horas; respectivamente, para sintetizar las diferentes fases de transición de la Al_2O_3 , en polvo, a partir de este [64]. En la Figura 3.7, se ilustra la transición total en la síntesis de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

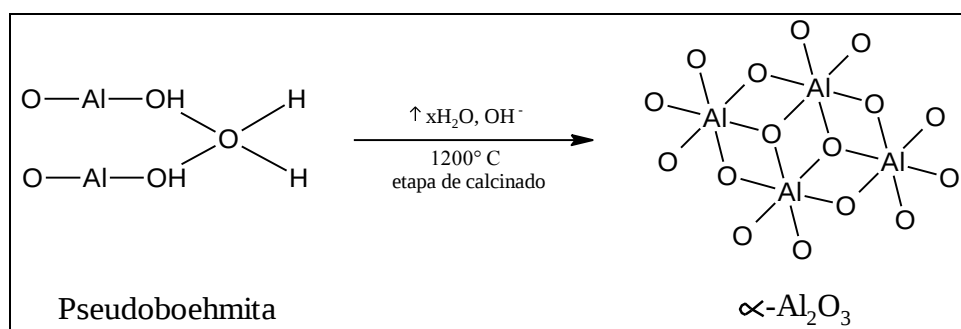


Figura 3.7 Transición total en la síntesis de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

En la Tabla 3.4, se describe la relación molar, en peso y volumen de los reactivos y solvente, empleados para la síntesis de la pseudoboehmita.

Tabla 3.4 Relación molar, en peso y volumen, para la síntesis de la pseudoboehmita

Relación	*Al ₂ (SO ₄) ₃	Agua	NH ₄ OH
Molar (moles)	0.3365	55.4939	6.3773
Peso (g)	200	1000	223.5
Volumen (mL)	*	1000	250

* Al₂(SO₄)₃; grado comercial, sin agua residual, y en estado sólido

3.1.2.3 Preparación de la suspensión híbrida PS-OH/ α -Al₂O₃

Sobre una parrilla de calentamiento y agitación, se colocó un vaso de precipitados, de 1000 mL, y, en este, se adicionó polvo de α -Al₂O₃ y agua destilada, con una relación en peso de 1:50, respectivamente. La suspensión se ajustó a un pH de 2.5, con HNO₃, para cargar positivamente la superficie de las partículas cerámicas [65]. Una vez ajustada la suspensión, esta se calentó a 90°C y se mantuvo en agitación vigorosa para retirar el agua, mayormente, de las partículas cargadas. Las partículas de α -Al₂O₃, cargadas positivamente, se secaron en la estufa de vacío, hasta peso constante, y, consecutivamente, se colocaron en el desecador para retirar la humedad, mínima, en estas. Asimismo, sobre otra parrilla de calentamiento y agitación, se colocó un vaso de precipitados, de 25 mL, y, en este, se adicionó, previamente, el tolueno y, posteriormente, polvo de PS-OH. El tolueno se mantiene en agitación, para disolver óptimamente al polímero. La relación molar de PS-OH/tolueno fue 1/3, respectivamente [61]. Una vez que el PS-OH se disolvió, totalmente, se adicionaron las partículas de α -Al₂O₃ para abrir paso a la inserción del polímero sobre la superficie de estas, mediante condensación, y, por tanto, estabilizar la suspensión híbrida. La suspensión híbrida PS-OH/ α -Al₂O₃, se mantuvo en agitación durante 5 minutos más, para mezclar óptimamente ambos materiales en esta.

3.1.2.3.1 Proceso de inmersión y secado

Al término de los 5 minutos, la suspensión híbrida se colocó en un inmersor digital programado y controlado (E-ANT1; SK-UV) (Fig. 3.8(a)) para sumergir los sustratos de vidrio en esta. La velocidad de inmersión y el tiempo de residencia, del sustrato en la suspensión, fueron 10 cm/min y 5 segundos, respectivamente; con un ciclo de inmersión [61]. Este tiempo de residencia es suficiente para abrir paso al anclaje del polímero sobre la superficie del vidrio, mediante disposición de electrones. Los sustratos se limpiaron, previamente, con jabón y agua para

eliminar la presencia de grasa, y se rociaron con acetona, minuciosamente, para excluir las pequeñas partículas de polvo de su superficie. Las dimensiones de los sustratos de vidrio fueron 75x25x5 mm. Los sustratos recubiertos de suspensión se colocaron en la estufa de vacío, a 40°C, (Fig. 3.8(b)) para secarlos hasta peso constante.

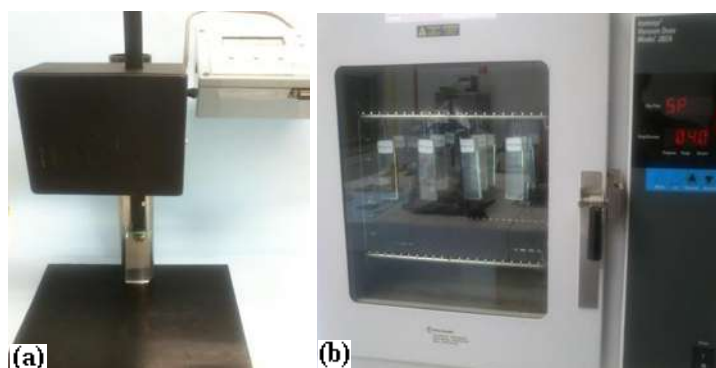


Figura 3.8 (a) Inmersor digital E-ANT1 y (b) Proceso de secado en los sustratos recubiertos de suspensión

Se obtuvieron cuatro diferentes recubrimientos, adheridos al sustrato, cambiando el contenido de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en estos; lo anterior, basándose en la *adición de puntos centrales en el diseño 2^k* (Apéndice A). Por tanto, el -1 corresponde al 100% en peso de PS-OH en el recubrimiento, mientras que el 1 corresponde al 100% en peso de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en este. Por interpolación, se calcularon los porcentajes restantes y correspondientes al polímero y cerámico. La Tabla 3.5, indica los tipos de recubrimiento y los porcentajes en peso de PS-OH y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en estos.

Tabla 3.5 Tipos de recubrimiento y porcentajes en peso de PS-OH y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en estos

Tipo de recubrimiento	PS-OH (% en peso)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (% en peso)
Orgánico	100	0
Híbrido A	85.36	14.64
Híbrido B	50	50
Híbrido C	14.64	85.36
Inorgánico	0	100

Cabe mencionar que el recubrimiento inorgánico (Tabla 3.5) no es posible obtenerse, por la nula interacción química de las partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, cargadas positivamente, con la superficie del sustrato y la inexistencia de las cadenas de PS-OH que actúan como medio de unión entre el vidrio y el cerámico.

3.2 Herramientas de caracterización

En este subcapítulo se describen las herramientas de caracterización aplicadas a los polvos (PS-OH y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) y materiales (vidrios con recubrimiento) obtenidos en este trabajo, así como las especificaciones de los equipos utilizados.

3.2.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Esta herramienta de caracterización, se llevo a cabo en un equipo (Bruker; TENSOR27) constituido de una rejilla holográfica de KBr; vía de deshumectación y secado con gas nitrógeno; un fotodiodo, de mercurio y cadmio, para el haz de la muestra; un rango de número de onda de 400 a 4000 cm^{-1} . La muestra se mezcló con KBr, grado espectrofotométrico, para complementar la muestra de caracterización. Se empleó 0.1 gramos de inerte (KBr) por cada 0.001 gramos de muestra. Consecuentemente, la mezcla se introdujo en un dado de acero para, mediante compresión por moldeo, fabricar una pastilla uniforme que, después de desecarla, se colocó en la rejilla y se le incidió el haz para generar el espectro de la muestra deseado. Esta herramienta de caracterización se aplicó al polvo PS-OH y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Asimismo, esta herramienta de caracterización, se llevo a cabo en un equipo (Bruker; ATR400) constituido de un reflector total atenuado para el haz de la muestra y de referencia; un sistema óptico de reflexión; una plataforma plana con cristal de ZnSe; un mecanismo de presión manual; un rango de número de onda de 650 a 4000 cm^{-1} ; una superficie de presión para películas ó recubrimientos. La referencia se colocó, horizontalmente, sobre la plataforma y se giró el mecanismo de presión a 60 lb/pulg² sobre esta, para incidir el haz y obtener el background (espectro del blanco). La muestra también se colocó para obtener su espectro y, por la diferencia en señales espectrales, se generó el espectro de la muestra deseado. La referencia fue un sustrato de vidrio. Esta herramienta de caracterización se aplicó al material de vidrio con recubrimiento.

3.2.2 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

Esta herramienta de caracterización, se llevo a cabo en un equipo (Waters; 150-C) constituido de dos columnas termostáticas, de 50 cm de longitud, a base de fibra de vidrio. En el interior de las columnas, se depositaron esferas o partículas, de gel poroso, de poliestireno y se hizo fluir tetrahidrofurano (THF), como solvente, en este. Las columnas fueron de referencia (con solvente) y de muestra (con solvente y muestra), y ambas operaron a 145°C. Las moléculas más pequeñas, de la muestra, se permearon por los poros del gel y, por tanto, se retuvieron más tiempo dentro de la columna que las moléculas más grandes de esta. Las esferas, de gel poroso, actuaron únicamente como fase estacionaria y estas varían de acuerdo con su tamaño de poro que oscila de 1 a 10^6 nm. Mediante detectores, de índice de refracción y viscosidad, se cuantificó la cantidad de muestra presente, en función del tiempo de retención de esta. Posteriormente, las columnas se calibraron, con polímeros de peso molecular conocido, para relacionar el tiempo de retención con el peso molecular de la muestra y, por tanto, determinar la distribución de pesos moleculares tanto en número como en peso en esta. Esta herramienta de caracterización se aplicó al polvo PS-OH.

3.2.3 Difracción de rayos x (DRX)

Esta herramienta de caracterización, se llevo a cabo en un equipo (Siemens; D5000) constituido de un generador de rayos x (Siemens; K 710H) con potencia de 3 kW; un tubo de rayos x de cobre; un goniómetro vertical Bragg-Bretano automático con detector de centello y un monocromador secundario de grafito en la entrada del detector. Los rayos x monocromáticos interaccionaron con los átomos de la muestra y, por tanto, la difracción adoptó una reflexión cada vez que se situó a través de los planos cristalográficos dentro del cristal de la muestra. Asimismo, a partir de la interacción de los rayos x con los planos cristalográficos de la muestra, se obtuvo un conjunto de líneas características de esta, llamadas patrón de difracción o difractograma. Los datos obtenidos de 5 a 80 en $2(\theta)$, en este patrón de difracción, se compararon con los datos teóricos, reportados en la base de datos, para identificar la muestra. Esta herramienta de caracterización se aplicó al polvo α -Al₂O₃ y PS-OH.

3.2.4 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Esta herramienta de caracterización, se llevo a cabo en un equipo (Jeol; JSM-6400) constituido de un cátodo termo-iónico con filamento de tungsteno; una resolución de imagen de 3.5 nm, a 35 KV; un detector de electrones secundarios; un detector de electrones retrodispersados; un microanálisis elemental cualitativo (EDS) a partir de la energía de los fotones R-X, con resolución de imagen de 133 eV. La muestra se metalizó al vacío, previamente, con cobre u oro. Una vez metalizada la muestra; a esta se le hicieron proyectar los electrones secundarios y retrodispersados, mediante barrido, para generar la imagen de su superficie a través del microscopio, en tiempo real. Estas imágenes pueden alcanzar aumentos de 40000x en la superficie de la muestra. Esta herramienta de caracterización se aplicó al polvo α -Al₂O₃.

3.2.5 Analizador de partícula automático-centrifugo (CAPA)

Esta herramienta de caracterización, se llevo a cabo en un equipo (Horiba; CAPA-300) constituido de un fotodiodo de silicio como detector; un dispositivo de sedimentación gravitacional y centrifugal con 15Hz de iluminación pulsada y continua, respectivamente; un dispositivo centrífugo de 8G a 300 rpm; una velocidad de aceleración de 120, 140 y 480 rpm; dos celdas estándar, de resina de policarbonato, de alta resistencia. La muestra en suspensión se agitó, con un lápiz ultrasónico HORIBA, para dispersar las partículas óptimamente en esta y, posteriormente, se depositó en una celda, mientras que en la otra celda de referencia, se depositó agua destilada. Ambas celdas se colocaron en el dispositivo centrífugo y se registraron, en el panel del equipo, las condiciones como viscosidad y densidad del medio dispersante (1 cP y 1 g/cm³, para el caso del agua), densidad aparente de la muestra y diámetro de partícula máximo y mínimo (de 0.1 a 1.0 micras, en base al tamaño de partícula en la muestra). La densidad aparente de la muestra se determinó, previamente, por el método de Arquímedes (Apéndice B). Asimismo, el software CAPA-300 proporcionó datos de diámetro de partícula (D; μ m), porcentaje de partículas con diámetro específico (F; %), diámetro promedio de las partículas y desviación estándar de este. La cantidad de muestra a emplear, es menor a 10 mg. Esta herramienta de caracterización también se conoce como granulometría por fotosedimentación, y se aplicó al polvo α -Al₂O₃.

3.2.6 Método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)

Esta herramienta de caracterización, se llevo a cabo en un equipo (Quantachrome; AUTOSORB-1) constituido de dos estaciones de desgasificación a 400°C; un horno de calentamiento analítico con velocidad de calentamiento de 1 a 50°C/min; un baño de enfriamiento en auto-nivel; una bomba de vacío de 2 Mbar. La muestra se depositó en una celda y, esta, se ensambló a una estación para desgasificar la muestra, a 250°C durante 2 horas, al vacío. Una manta, en forma de saco, funcionó como medio de calentamiento. Al término de estas horas, se inició la adsorción del nitrógeno líquido, sobre la muestra, a -72°C. El análisis de datos se realizó en el software Autosorb-1. Esta herramienta de caracterización se aplicó al polvo α -Al₂O₃.

3.2.7 Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis)

Esta herramienta de caracterización, se llevo a cabo en un equipo (Perkin Elmer; Lambda 40) constituido de un sistema óptico de reflexión, recubierto de sílice; un monocromador con rejilla holográfica cóncava; una lámpara de deuterio y de halógeno; un fotodiodo para el haz de la muestra y de referencia; un rango de longitud de onda de 190 a 1100 nm; una velocidad de escaneo de 7.5 a 2880 nm/min. La referencia se colocó enfrente de la rejilla y con el haz, a través de esta, se obtuvo el background (espectro del blanco). Asimismo, la muestra también se colocó para obtener su espectro y, por la diferencia en señales espectrales, se generó el espectro de la muestra deseado. La referencia fue un sustrato de vidrio. El rango de longitud de onda fue de 200 a 800 nm. Esta herramienta de caracterización se aplicó al material de vidrio con recubrimiento.

3.2.8 Microindentación Vickers

Esta herramienta de caracterización, se llevo a cabo en un equipo (Leitz Wetzlar; 7756) constituido de un indentador de diamante con geometría de pirámide; un microscopio con micrómetro transversal; un revolver-objetivo; un porta-muestras. La muestra se colocó, horizontalmente, sobre el porta-muestras para enfocar y visualizar, mediante el microscopio, la zona de descarga del indentador. Manualmente, se gira revolver-objetivo para activar la función del indentador de diamante y orientarlo hacia la zona de descarga. La microindentación se efectuó, sobre la muestra, durante 10 segundos, con una carga aplicada (P) que no induzca al microagrietamiento en esta. El indentador se removió de la zona y, activando nuevamente la

función del microscopio, se midió la diagonal de la huella de indentación promedio (d) de la impresión resultante para, conjuntamente con la P , determinar la microdureza (H) de la muestra. Esta herramienta de caracterización se aplicó al material de vidrio con recubrimiento.

3.2.9 Técnica de excitación de impulso

Esta herramienta de caracterización, se llevo a cabo en un equipo (Grindosonic; MK5 “Industrial”) constituido de dos soportes de amortiguamiento; un micrófono transductor; un balón con tira flexible; un circuito de amplificación: un parámetro temporal de 0.02 milisegundos. En el software MK5 “Industrial” se registraron las condiciones como dimensiones de la muestra (75x25x5 mm), su peso en gramos y densidad en gramos por centímetro cúbico. Posteriormente, la muestra se colocó, horizontalmente y con sus extremos, sobre los soportes para excitar la frecuencia natural ó vibracional de esta; en modo de flexión, longitudinal y de torsión; por medio del impacto del balón en caída libre. Simultáneamente, las frecuencias de resonancias se identificaron con el micrófono que las transmitió al software y, este, las proceso en señales sonoras para generar el espectro de la muestra. Esta herramienta de caracterización se aplicó al material de vidrio con recubrimiento.

CAPÍTULO 4

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo, se discuten los resultados de los polvos y materiales obtenidos, así como la caracterización de estos.

4.1 Recubrimiento híbrido PS/ Al_2O_3 sobre vidrio convencional. Caracterización de los polvos y material obtenido

4.1.1 Síntesis del PS-OH vía radicales libres

Al momento de adicionar el solvente y monómero, dentro del reactor, se manifestaron dos fases. La fase inferior fue ST, mientras que la superior fue tolueno. Estas fases son consecuencia de la diferencia en densidades de ambos y se desvanecieron totalmente al inicio de la agitación mecánica. Las condiciones controladas de operación, como temperatura, agitación y flujo de gas, permanecieron estables durante la síntesis del PS-OH (Fig. 4.1(a)), además de que no se observó vapores o fluidos en la boquilla de expulsión del gas. Se obtuvo 1 L aproximadamente de PS-OH en solución, sintetizado, con apariencia incolora y consistencia ligeramente viscosa (Fig. 4.1(b)).

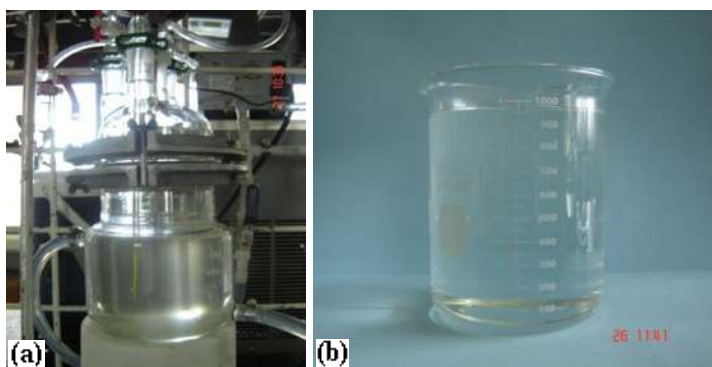


Figura 4.1 (a) Condiciones controladas de operación en la síntesis del PS-OH y **(b)** PS-OH en solución, sintetizado

En la Fig. 4.2, se ilustra el mecanismo de reacción, en las etapas de iniciación, propagación y terminación, en la síntesis del PS-OH.

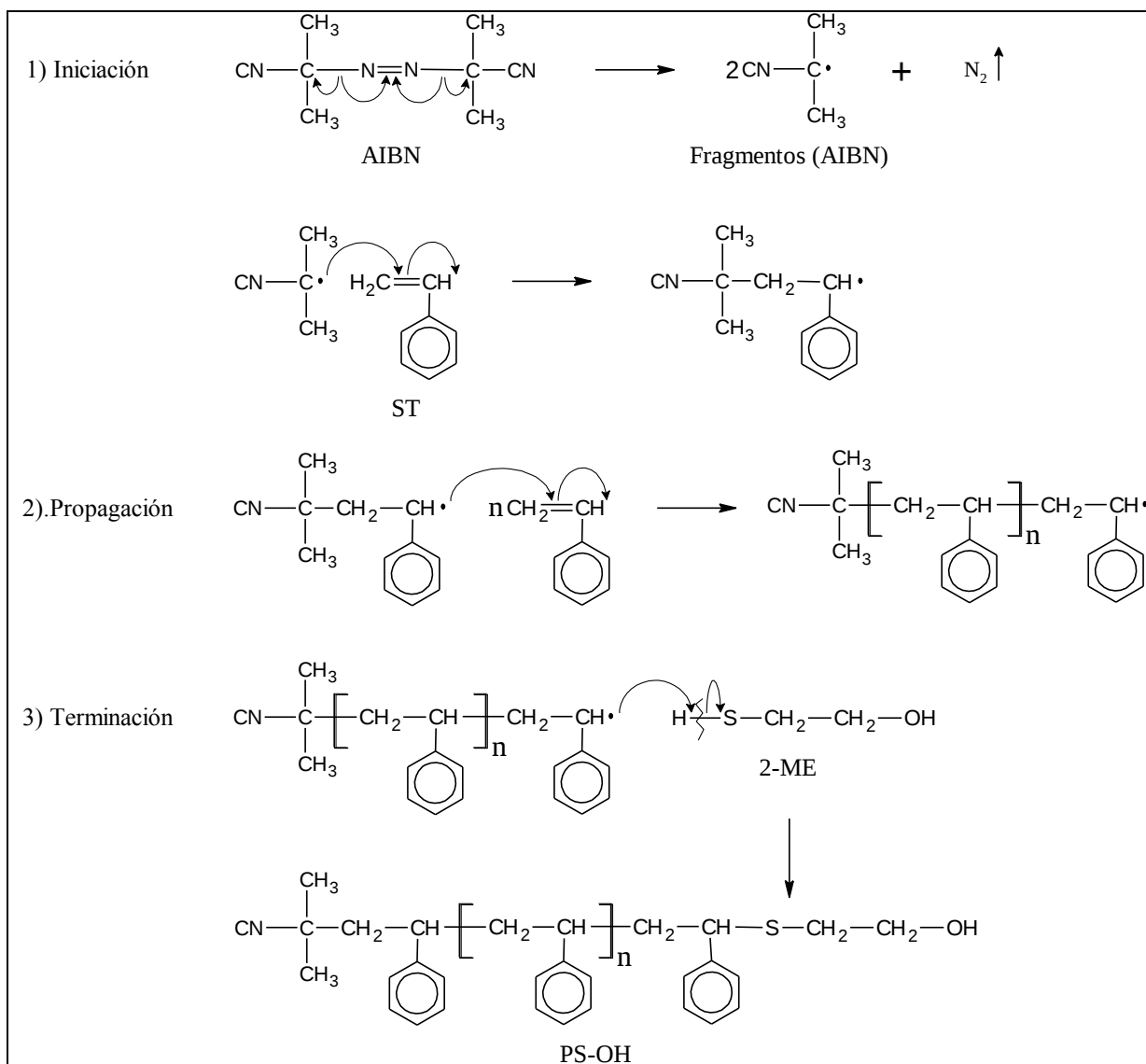


Figura 4.2 Mecanismo de reacción en la síntesis del PS-OH

La molécula del AIBN se desfragmentó mecánicamente para generar un electrón desapareado, en cada fragmento, y, con este, fracturar el doble enlace carbono-carbono de la molécula de ST. Este electrón se apareó con uno de los dos electrones desapareados, generados de la fractura, para establecer un nuevo enlace químico entre el fragmento y el monómero. Similarmente, el otro electrón desapareado, de este monómero, fracturó el doble enlace carbono-

carbono de otra molécula de ST para aparearse y establecer un enlace químico entre estas moléculas monoméricas y así, sucesivamente, hasta que el electrón desapareado, del monómero propagado, fractura el enlace hidrógeno-azufre de la molécula del 2-ME para aparearse y establecer un enlace químico entre el monómero y el agente de transferencia de cadena funcional.

Al momento de tener contacto la gota, de PS-OH en solución, con la solución precipitante (metanol) se originaron fibras de PS-OH con apariencia blanca (Fig. 4.3(a)), debido a la ruptura de esta y a la liberación de las cadenas poliméricas suspendidas, en el tolueno, que se contraen unas con otras por la acción liofóbica del precipitante (presencia de cargas negativas en este). Además de la liberación de estas cadenas, al romperse la gota, se liberan tolueno, ST y 2-ME residuales, que permanecen en el metanol. Adicionando gota a gota el PS-OH en solución, al metanol, las fibras se incrementaron hasta el término de estas (Fig. 4.3(b)) y se dejaron flocular totalmente para separarlas de la solución precipitante. Esta floculación duró 24 horas (Fig. 4.3(c)). La baja temperatura y agitación vigorosa, en esta solución, brindaron una óptima contracción entre las cadenas poliméricas y ruptura de las gotas, respectivamente. Las fibras de PS-OH, entrelazadas unas con otras, exhibieron consistencia suave y, después de secarlas, consistencia rígida e inodoras (Fig. 4.3(d)) propias de este tipo de material. Se obtuvieron 250.8040 g de polvo de PS-OH con consistencia muy fina y manipulable (Fig. 4.3(e)) para su caracterización. Esta cantidad de polvo se obtuvo a partir de 271.8 g de ST y, por tanto, su rendimiento de este fue 88.35% que coincide o es similar al porcentaje de rendimiento promedio de PS-OH (88.61%) calculado con base al diseño experimental 2^3 , con dos réplicas para cada experimento [61].

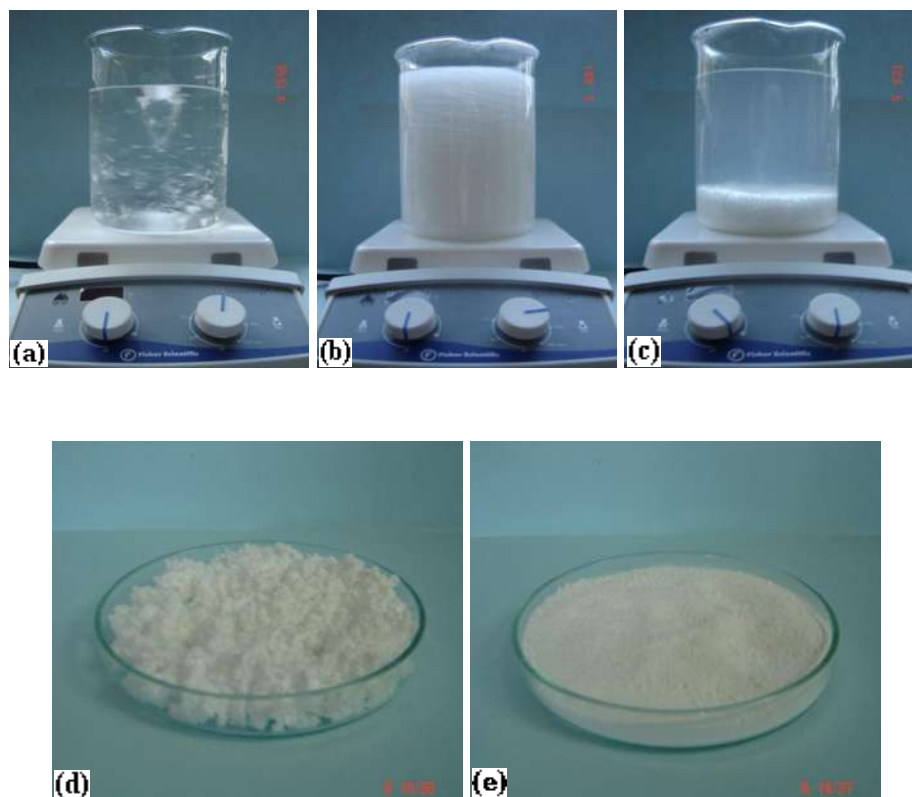


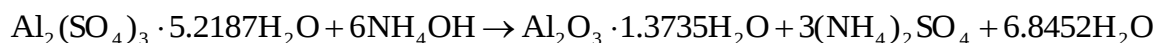
Figura 4.3 (a) Proceso de purificado inicial, (b) proceso de purificado terminal, (c) floculación de las fibras de PS-OH, (d) fibras de PS-OH secadas y (e) polvo de PS-OH

4.1.2 Síntesis de la α - Al_2O_3 a partir de la pseudoboehmita calcinada a 1200°C

En la Fig. 4.4(a), de izquierda a derecha, se observa el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ grado comercial con apariencia gris-claro y consistencia semi-granular debido a la presencia de agua fisisorbida (residual) sobre este, el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ hidratado insoluble con apariencia gris-oscuro, el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ hidratado soluble con apariencia blanca y el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ grado comercial, secado y calcinado, con apariencia gris-claro y consistencia fina. Los gránulos, en el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ grado comercial, se deshicieron por el secado, a 110°C , que evapora el agua residual de la sal y esto, además, permite una mejor solvatación de esta sal en el agua y, por consecuencia, una óptima producción de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ soluble. El $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ hidratado insoluble y soluble también se secaron a 110°C , durante 24 horas. En una balanza granular se pesaron tres porciones, de 300 g cada una, de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ grado comercial y, después del proceso de secado en estas, se pesaron nuevamente para obtener un peso promedio de 224.55 g que se usó para calcular el porcentaje en peso de agua residual (25.15%) en la sal. Sucesivamente, estas tres porciones, después de su proceso de calcinado, se pesaron otra vez para obtener un peso promedio de 176.15 g y, por tanto, el 16.13%

en peso de agua estructural en esta sal. Asimismo, con los pesos promedios conocidos de agua estructural y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, se calcularon los moles de ambos y, por consecuencia, el x (5.2187) de agua en el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ hidratado, a partir de una molécula de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Por tanto, el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ hidratado soluble e insoluble presenta molecularmente la estructura química: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5.2187\text{H}_2\text{O}$. Sin embargo, se adicionaron 2800 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ grado comercial, sin agua residual, a 14 L de agua destilada y se extrajeron 13.82 L de solución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ hidratado soluble y 215.33 gramos de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ hidratado insoluble, secado, que corresponden al 7.69% en peso de este en la sal. Se midieron tres porciones, de 20 mL cada una, de solución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ hidratado soluble y, después del proceso de secado en estas, se pesaron para obtener un peso promedio de 3.7320 g que se usó para calcular la concentración molar (0.4278 M) en esta solución. La separación del $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ hidratado insoluble del soluble, por floculación, duró 15 días. En la Fig. 4.4(b), se observa que al momento de adicionar, gota a gota, la solución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ hidratado soluble a la solución de NH_4OH se produjeron partículas dispersas (sales precursoras en reacción) con apariencia blanca debido a la reacción de hidrólisis y, consecuentemente, partículas concentradas (soles de pseudoboehmita) con apariencia blanca y consistencia viscosa atribuido a la reacción de condensación; que se manifestaron durante la síntesis de la pseudoboehmita. Las condiciones controladas de operación, como temperatura, pH, agitación, flujo de la solución y del gas, permanecieron estables durante esta síntesis, además de que no se observó el paso o desperdicio de fluidos hacia la trampa de líquidos. La torta de pseudoboehmita, con apariencia blanca y consistencia humectada y viscosa, se formó uniformemente bien (Fig. 4.4(c)) y, después de su proceso de secado, se deshidrató y, por consiguiente, se redujo a fragmentos pequeños y rígidos (Fig. 4.4(d)) propios de este tipo de material. Se obtuvieron 38.4590 g de polvo de pseudoboehmita, a partir de 1 L de solución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ hidratado soluble, con consistencia muy fina (Fig. 4.4(e)) y deseable para calcinarlo y, asimismo, generar partículas muy pequeñas y duras con este. Esta cantidad de polvo coincide o es similar a la cantidad de polvo de pseudoboehmita obtenido (35 g) en trabajos anteriores [63]. Se pesaron tres porciones, de 20 g cada una, de polvo de pseudoboehmita y, después de su proceso de calcinado, se pesaron para obtener un peso promedio de 16.0943 g y, por tanto, el 19.53% en peso de agua estructural en este. Asimismo, con los pesos promedios conocidos de agua estructural y Al_2O_3 , se calcularon los moles de ambos y, por consecuencia, el x (1.3735) de agua en la pseudoboehmita, a partir de una molécula de Al_2O_3 . Este x de agua se encuentra dentro del

intervalo, $1 < x < 2$, en la formula general de la pseudoboehmita. Por tanto, la pseudoboehmita presenta molecularmente la estructura química: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.3735\text{H}_2\text{O}$ que sustituyéndola, con la estructura: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5.2187\text{H}_2\text{O}$, en la reacción general, en la síntesis de la pseudoboehmita, esta adopta la reacción particular:



o análogamente:



Los 38.4590 g, de polvo de pseudoboehmita, se obtuvieron a partir de 200 g, de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ grado comercial (sin agua residual), pero en estos existe el $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ hidratado insoluble que, restando su cantidad y multiplicando el resultado por el cociente de los pesos moleculares $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.3735\text{H}_2\text{O} / \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5.2187\text{H}_2\text{O}$, se calculó la cantidad de pseudoboehmita (53.6336 g) a obtenerse teóricamente. Por consiguiente, con este dato, se calculó el porcentaje de rendimiento de polvo de pseudoboehmita que fue 71.71%. El polvo de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, obtenido a partir del polvo de pseudoboehmita calcinado, exhibió apariencia y consistencia similares a este.

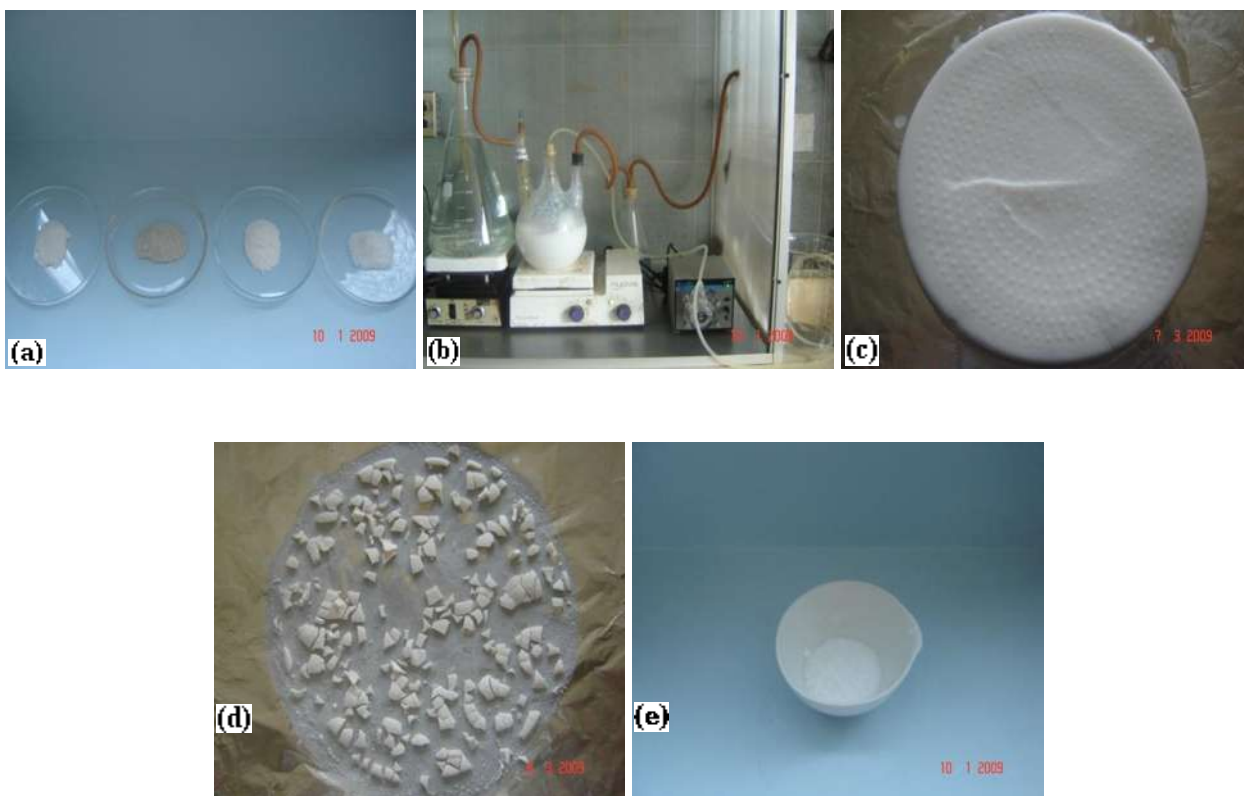


Figura 4.4 (a) Polvos de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, (b) condiciones controladas de operación en la síntesis de la pseudoboehmita, (c) torta de pseudoboehmita húmeda, (d) torta de pseudoboehmita secada y (e) polvo de pseudoboehmita

4.1.3 Preparación de la suspensión híbrida PS-OH/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Al momento de adicionar el polvo de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ al agua destilada, este permaneció inicialmente en la superficie del agua y posteriormente flocluló debido a las fuerzas de atracción de van der Waals entre las partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, originadas por las fuerzas entre sus moléculas individuales de cada una de estas, que ocasionan su agregación. Sin embargo, al momento de adicionar el HNO_3 y ajustar el pH deseado, a la suspensión, las partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ permanecieron suspendidas en el agua a consecuencia de las fuerzas de repulsión electrostáticas entre estas, causadas por el potencial eléctrico en su doble capa, que ocasionan la disgregación entre las partículas. La doble capa, sobre la partícula negativa, está conformada primeramente por la capa de Stern y consecutivamente por la capa difusa; donde los cationes ó contra-iones H^+ , provenientes del ácido, se sitúan y permanecen en la superficie de la partícula, y donde estos contra-iones se encuentran en constante equilibrio dinámico por competencia en permanencia en la superficie, unos con otros. El HNO_3 tiende a disociarse tanto en iones H^+ como iones NO_3^- en medio acuoso. El potencial eléctrico es conocido también como potencial zeta y, este, prevalece principalmente en el límite entre la capa de Stern y difusa. Por tanto, con un pH de 2.5, en la suspensión, se tiene un potencia zeta máximo y, por consiguiente, una mejor dispersión entre las partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que estabiliza esta suspensión. Para estabilizar esta suspensión, se requieren aproximadamente 250 meq de HNO_3 por cada mol de Al_2O_3 . La región inestable, para la suspensión, se encuentra cercanamente al punto isoeléctrico de la Al_2O_3 (pH = 9.2), donde estas partículas tienen carga nula (cero) y, por tanto, tienden a agregarse y, posteriormente, a floclular. La suspensión de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ exhibió apariencia lechosa y consistencia ligeramente viscosa y, después de su secado, consistencia aglomerada por la reducción del área superficial, entre las partículas cargadas positivamente, que minimiza su energía libre superficial. Sin embargo, al momento de adicionar el polvo de PS-OH al tolueno, se originaron partículas de PS-OH con apariencia transparente debido a la encapsulación de este y a la aprensión de las cadenas poliméricas contraídas, por el metanol, que se suspenden unas con otras por la acción liofílica del solvente (presencia de cargas positivas en este). La agitación vigorosa, en el tolueno, brindó una óptima des-encapsulación de las partículas y, consecuentemente, suspensión entre las cadenas

poliméricas. Asimismo, al momento de adicionar las partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, cargadas positivamente, a la solución de PS-OH; estas permanecieron suspendidas a consecuencia de sus fuerzas de repulsión electrostáticas. En esta doble capa, sobre la partícula positiva, las cadenas poliméricas de PS-OH se insertan en la superficie de esta por condensación, permitiendo una dispersión polielectrolítica entre las partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que estabiliza esta suspensión. La suspensión híbrida PS-OH/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ exhibió también apariencia lechosa y consistencia ligeramente viscosa.

Al momento de retirar el sustrato de vidrio de la suspensión híbrida se observó la evaporación parcial del tolueno, en movimiento lineal, en el recubrimiento híbrido, en generación, que permite aún y paralelamente el anclaje de las cadenas poliméricas de PS-OH en la superficie del sustrato, por disposición de electrones, y la inserción de estas en la superficie de las partículas. Sin embargo, esta evaporación no se evidenció fácilmente en el recubrimiento orgánico, debido a la inexistencia de las partículas y a la buena distribución de las cadenas en este. El anclaje e inserción de estas cadenas concluye después del proceso de secado en el recubrimiento, ya generado y adherido al sustrato (evaporación total del tolueno). La Fig. 4.5, ilustra el mecanismo de reacción, de la condensación y disposición de electrones, en la obtención del recubrimiento híbrido PS-OH/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ adherido al sustrato de vidrio.

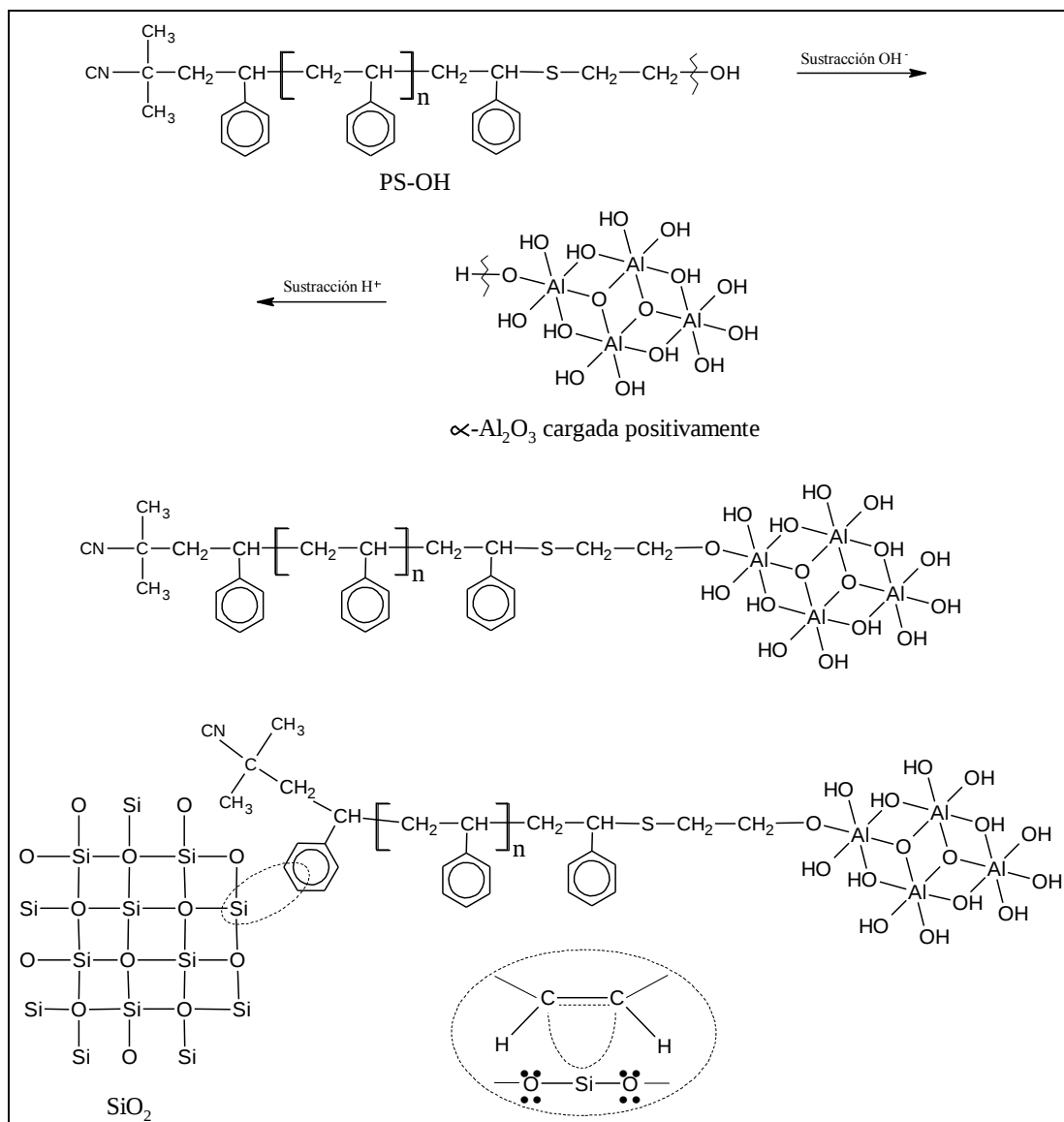


Figura 4.5 Mecanismo de reacción en la obtención del recubrimiento híbrido PS-OH/ α -Al₂O₃ adherido al sustrato de vidrio

Los iones Al³⁺, que son atractores inmediatos de iones O²⁻ en la α -Al₂O₃ cargada positivamente, donan los iones H⁺ mientras que los iones S⁴⁺, que son atractores inmediatos de iones C⁴⁺ en el PS-OH, donan los iones OH⁻ para formar moléculas de agua y, por tanto, establecer un nuevo enlace químico entre el polímero y cerámico mediante interacción ácido-base de Lewis, en la condensación. Sin embargo, la densidad electrónica continua, en los grupos fenilo del PS-OH, se atrae con los iones Si⁴⁺, del dióxido de silicio (SiO₂), para establecer un efecto

inductivo entre el polímero y vidrio mediante interacción inductiva baja, en la disposición de electrones.

El recubrimiento orgánico, adherido al sustrato, (Fig. 4.6(b)) exhibió apariencia muy transparente y plastificada, asimismo consistencia dura y lisa, debido a la suspensión de las cadenas poliméricas en el solvente que permiten su separación y, por tanto, buena distribución de estas sobre la superficie del sustrato, además de las características totalmente amorfas en el polímero. La apariencia y consistencia, en este recubrimiento, son particulares de las películas poliméricas. Sin embargo, el recubrimiento híbrido A (Fig. 4.6(c)) mostró apariencia semitransparente y consistencia áspera, a consecuencia de la cantidad menor de partículas sobre la superficie del sustrato, además de las características totalmente cristalinas en el cerámico. Con el incremento del contenido de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, en el recubrimiento híbrido, se exhibieron recubrimientos con apariencia más blanca y depresiones más evidentes, asimismo consistencia más áspera (Fig. 4.6(d) y (e)). Las depresiones y lo áspero, en el recubrimiento, se atribuyen a la separación entre las partículas y a la presencia de estas, en la superficie del recubrimiento, que tienen una alta dureza; respectivamente. Los recubrimientos sobre los sustratos se generaron aproximadamente a la mitad de estos, con una distancia de 7 cm entre el sustrato y la suspensión en el proceso de inmersión. Sin embargo, con las condiciones controladas de operación en el inmersor, se han logrado obtener recubrimientos híbridos con espesor promedio de 1132 nm (Apéndice C).

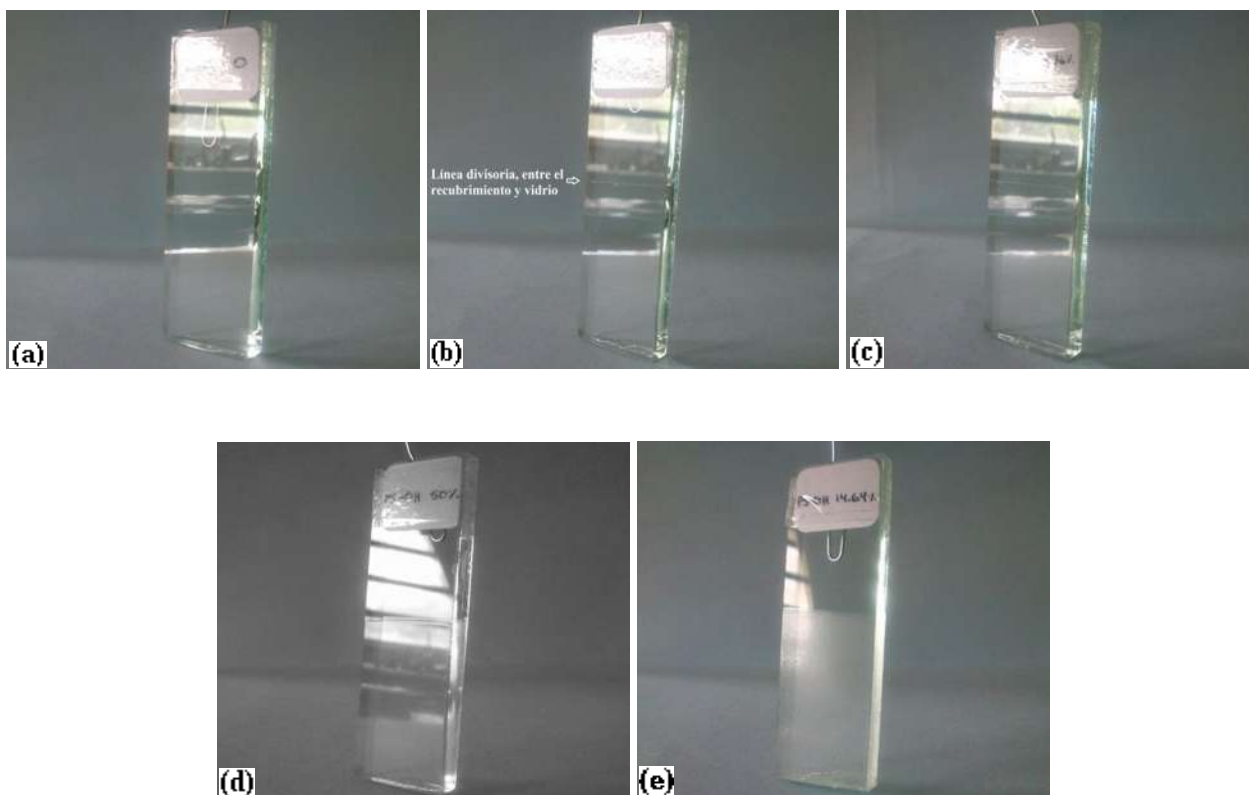


Figura 4.6 Sustrato de vidrio: (a) sin recubrimiento, (b) con recubrimiento orgánico, (c) con recubrimiento híbrido A, (d) con recubrimiento híbrido B y (e) con recubrimiento híbrido C

En la Tabla 4.1, se indican los pesos promedios de los recubrimientos, donde se obtuvieron seis réplicas para cada uno de estos. No obstante que el recubrimiento híbrido A contiene el 14.64% en peso del cerámico, este tiene un orden de magnitud, en peso, de 0.15 veces más el peso del polímero (0.2515 g). Sin embargo, este orden de magnitud aumenta considerablemente con el incremento en el contenido del cerámico, en el recubrimiento híbrido, hasta aproximadamente 5 veces más el peso del polímero (recubrimiento híbrido C, con 85.36% en peso del cerámico). El aumento en el orden de magnitud se atribuye principalmente a la diferencia en densidades del polímero (1.05 g/cm^3) y cerámico (3.90 g/cm^3). El peso promedio del polímero se considera constante, en los recubrimientos híbridos, debido a las condiciones controladas de operación en el proceso de inmersión y a que el contenido de cerámico es la variante en el recubrimiento. Cada sustrato de vidrio se pesó con y sin recubrimiento. El peso promedio de los sustratos de vidrio fue 27.0105 g.

Tabla 4.1 Tipos de recubrimiento y su peso promedio

Tipo de recubrimiento	Peso promedio (g)
Orgánico	0.2515
Híbrido A	0.2886
Híbrido B	0.4876
Híbrido C	1.5307

En la Tabla 4.2, se indican los porcentajes en peso de los reactivos empleados e involucrados principalmente para obtener el material deseado (recubrimiento híbrido adherido al sustrato). Los porcentajes se calcularon con base a las relaciones en peso para cada reactivo. Se observa que los mayores porcentajes provienen de los precursores para obtener la pseudoboehmita, a partir de 1 L de solubles, que asimismo es la precursora de la α -Al₂O₃. Estos porcentajes son significativos en comparación con los porcentajes de los precursores para obtener el PS-OH.

Tabla 4.2 Porcentaje en peso de los reactivos empleados e involucrados principalmente en la obtención del recubrimiento híbrido PS-OH/ α -Al₂O₃, adherido al sustrato de vidrio, con base a sus relaciones en peso

Reactivo	Peso (g)	Peso (%)
AIBN	0.0328	0.01
2-ME	0.3906	0.09
ST	10.4150	2.31
Al ₂ (SO) ₄	200	44.44
NH ₄ OH	223.5	49.66
HNO ₃	15.7550	3.50
Total	450.0934	100

4.1.4 Espectroscopia FTIR

En el espectro del polvo de PS-OH (Fig. 4.7) se manifiesta una banda con vibración de tensión (ν) del grupo OH a 3465 cm^{-1} ; dos picos con ν del grupo CH insaturado a 3067 y 3025 cm^{-1} ; dos picos con tensión asimétrica (ν_a) y simétrica (ν_s) del grupo CH_2 a 2920 y 2852 cm^{-1} respectivamente; y un cuasi-pico con ν del grupo CN a 2247 cm^{-1} . Sin embargo, de 2000 a 1700 cm^{-1} , se localizan picos con vibraciones fundamentales particulares de un anillo aromático monosustituido ($-\text{C}_6\text{H}_5$). Asimismo, a 1595 , 1490 , 1447 , 753 y 695 cm^{-1} ; se identifican tres picos con ν_s , tensión desigual (ν_d) y tensión lateral (ν_{sw}) del anillo adentro del plano, y dos picos con deformación simétrica (δ_s) de los hidrógenos y deformación (δ) del anillo afuera del plano, respectivamente; característicos del grupo $-\text{C}_6\text{H}_5$. Mientras que, a 1370 cm^{-1} , se localiza un pico con deformación de sombrilla (δ_u) del grupo CH_3 y, de 1250 a 460 cm^{-1} , la región de huella dactilar del grupo CH aromático.

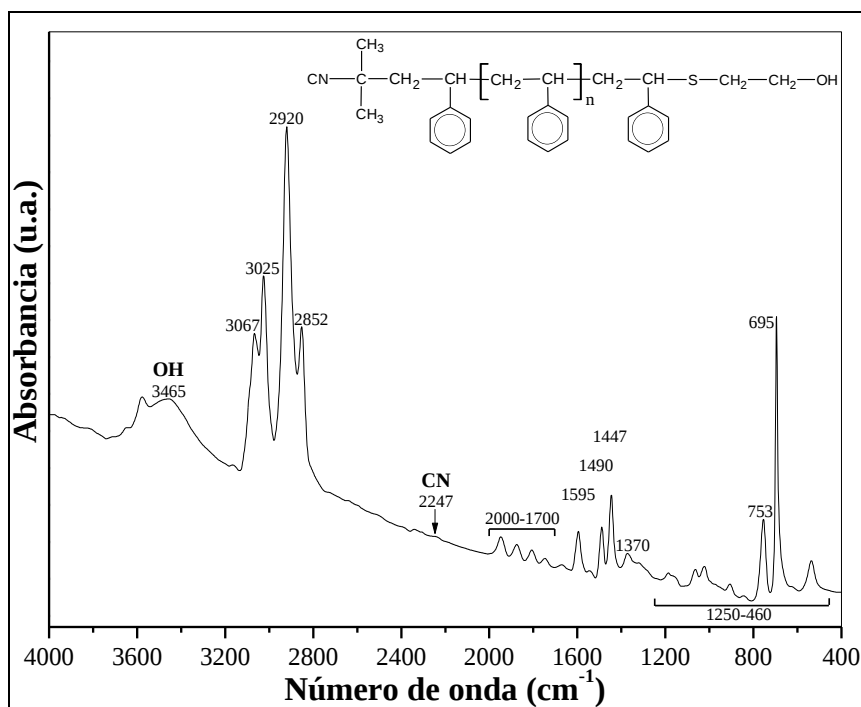


Figura 4.7 Espectro FTIR del polvo de PS-OH

Además de sintetizar este PS-X; también se sintetizó un poliestireno sin terminación funcional (PS-Y), no empleando agente de transferencia de cadena funcional, para usarlo como medio de comparación espectral, respecto al PS-OH. Este polímero fue poliestireno con terminación nitrilo (PS-CN).

En el espectro del polvo de PS-CN (Fig. 4.8) se manifiesta tres picos con ν del grupo CH insaturado a 3082, 3060 y 3025 cm^{-1} ; dos picos con ν_a y ν_s del grupo CH_2 a 2921 y 2849 cm^{-1} respectivamente; y un cuasi-pico con ν del grupo CN a 2260 cm^{-1} . Sin embargo, de 2000 a 1700 cm^{-1} , se localizan picos con vibraciones fundamentales particulares de un anillo aromático monosustituido ($-\text{C}_6\text{H}_5$). Asimismo, a 1600, 1492, 1450, 750 y 696 cm^{-1} ; se identifican tres picos con ν_s , ν_d y ν_{sw} del anillo adentro del plano, y dos picos con δ_s de los hidrógenos y δ del anillo afuera del plano, respectivamente; característicos del grupo $-\text{C}_6\text{H}_5$. Mientras que, a 1370 cm^{-1} , se localiza un pico con δ_u del grupo CH_3 y, de 1250 a 460 cm^{-1} , la región de huella dactilar del grupo CH aromático.

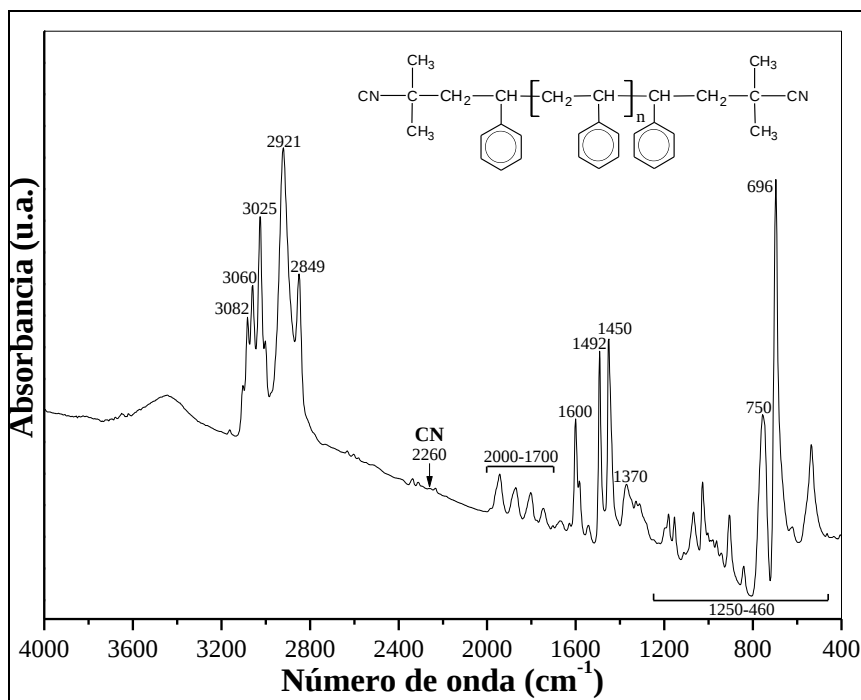


Figura 4.8 Espectro FTIR del polvo de PS-CN

La Fig. 4.9, compara paralelamente los picos o bandas principales, o inexistentes, en los espectros de los polvos de PS-OH y PS-CN. En el PS-OH, la banda OH a 3465 cm^{-1} proveniente del 2-ME y, en el PS-CN, un incremento mínimo de absorbancia en el pico CN por la presencia mayor del fragmento AIBN en la cadena polimérica. La presencia mayor del AIBN, en la cadena polimérica, se debe a la interacción entre cadenas que lo contienen, por la ausencia del agente de transferencia que permite esta interacción. En ambos polvos, la inexistencia de los picos C=C y C-N, a 1545 y 1230 cm^{-1} [68], provenientes del ST y AIBN respectivamente y, por tanto, la corroboración de la polimerización C-C•, entre moléculas monoméricas, e interacción molecular C-C, entre el fragmento de iniciador y monómero. Asimismo, en el PS-OH, la inexistencia del pico H-S, a 2555 cm^{-1} [69], del 2-ME y, por tanto, la confirmación de la interacción molecular C-S, entre el monómero y agente de transferencia. Sin embargo, se evidencia el desplazamiento insignificante de picos, en el PS-OH, por transferencia de la cadena funcional a este.

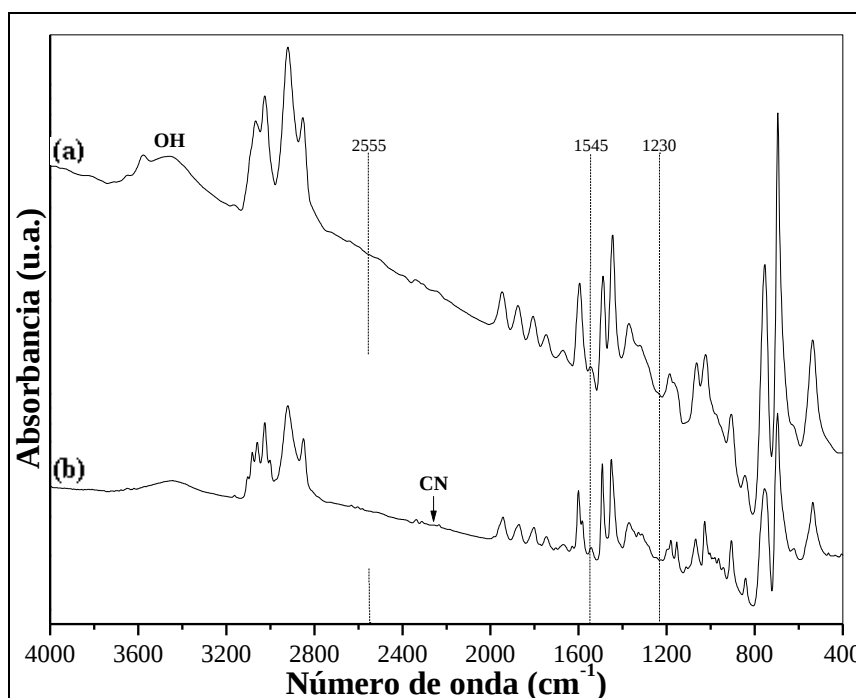


Figura 4.9 Comparación de picos y bandas principales, o inexistentes, en el espectro FTIR: **(a)** del polvo de PS-OH y **(b)** del polvo de PS-CN

En el espectro del polvo de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 4.10) se manifiestan tres estructuras visibles entre 400 y 675 cm^{-1} . Dos picos con ν_a del grupo Al-O a 640 y 576 cm^{-1} ; y un pico con δ del grupo AlO_6 a 457 cm^{-1} , que tiene baja energía a consecuencia de la unión del átomo de Al con seis átomos de O [70].

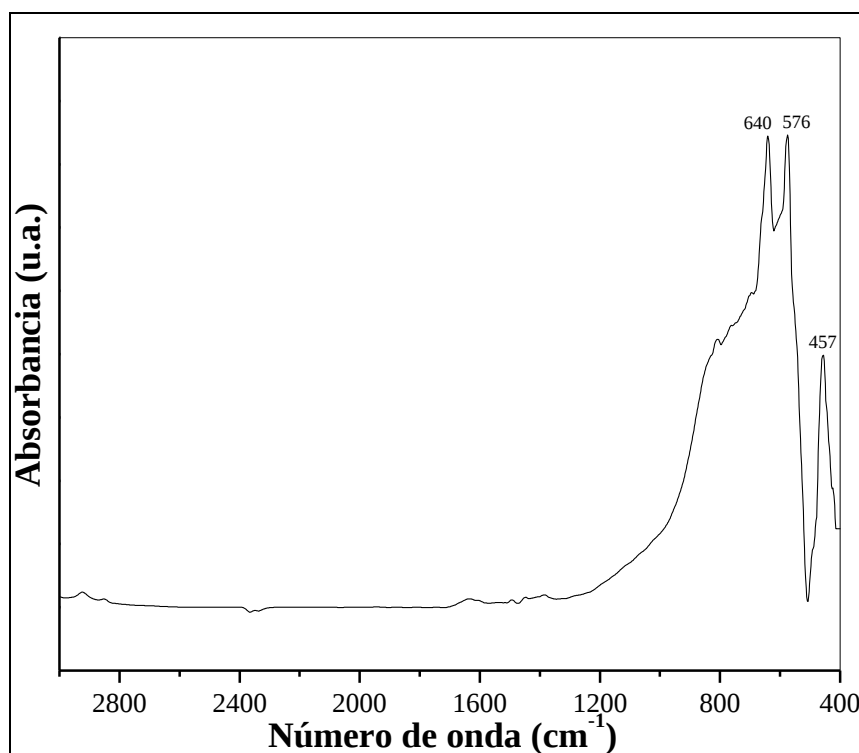


Figura 4.10 Espectro FTIR del polvo de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

En el espectro del sustrato de vidrio sin recubrimiento (Fig. 4.11) se manifiestan dos estructuras visibles entre 400 y 1250 cm^{-1} . Un pico con ν_a del grupo Si-O a 895 cm^{-1} ; y un pico con δ del grupo SiO_4 a 457 cm^{-1} , que tiene baja energía a consecuencia de la unión del átomo de Si con cuatro átomos de O [71].

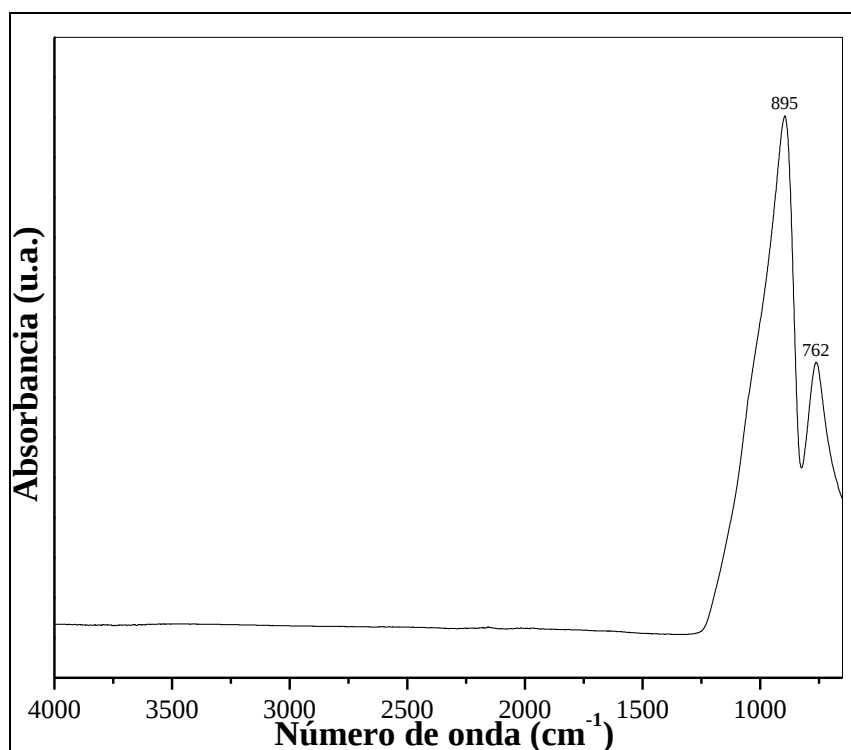


Figura 4.11 Espectro FTIR del sustrato de vidrio sin recubrimiento

En el espectro del sustrato de vidrio con recubrimiento híbrido A y recubrimiento híbrido C (Fig. 4.12) se manifiesta un pico con ν_s del grupo C-O-Al (enlace polímero-cerámico) a 1025 cm^{-1} ; un cuasi-pico con ν_a del grupo Si-O y Al-O a 875 cm^{-1} . Sin embargo, los picos con vibraciones fundamentales particulares del anillo aromático, exhiben desigualdad y poca definición por la inducción negativa de este con el ión Si^{4+} y, adicionalmente, se evidencia un desplazamiento insignificante de picos, provenientes del PS-OH, por la disposición de electrones del anillo con el silicio (efecto inductivo vidrio-polímero) [72]. No obstante; en el espectro del sustrato de vidrio con recubrimiento híbrido A (85.36% en peso de PS-OH, en el recubrimiento) (Fig. 4.12(a)), se observa mayor intensidad de picos y banda, provenientes del polímero, así como menor intensidad en el pico y cuasi-pico a 1025 y 875 cm^{-1} , respectivamente; en comparación con el espectro del sustrato de vidrio con recubrimiento híbrido C (14.64% en peso de PS-OH, en el recubrimiento) (Fig. 4.12(b)). La mayor intensidad de picos y banda, en el polímero, es consecuencia del mayor contenido de este en el recubrimiento; mientras que la menor intensidad del pico y cuasi-pico es atribuida a la menor atracción molecular PS- Al_2O_3 y menor contenido de

cerámico en el recubrimiento híbrido, respectivamente. Además, la mayor intensidad en la banda, confirma también la ausencia de partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ sobre las cadenas de PS-OH, en algunas zonas del recubrimiento, y, por tanto, la nula interacción química entre ambas.

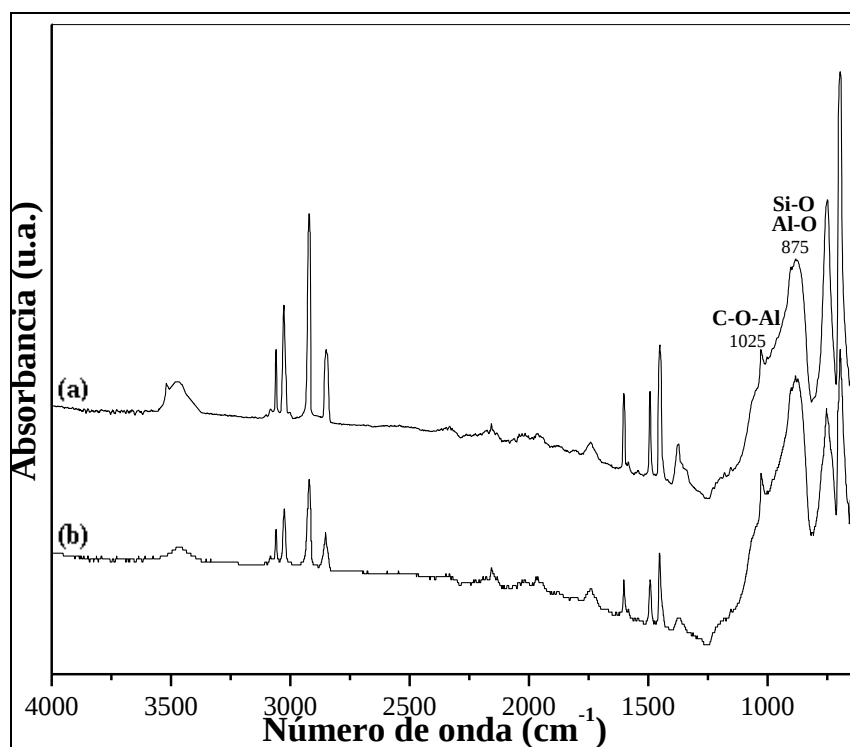


Figura 4.12 Espectro FTIR del sustrato de vidrio: **(a)** con recubrimiento híbrido A y **(b)** con recubrimiento híbrido C

4.1.5 GPC

En la Fig. 4.13 se ilustra los perfiles de distribución del peso molecular de los polvos de PS-OH, PS-CN y poliestireno con terminación metilo (PS-CH₃), donde se verifica que en la mayor cantidad de las cadenas poliméricas ó especies moleculares de estos polvos, (valor máximo en el eje de las ordenadas), predominan pesos moleculares de 90451, 66235 y 70251, respectivamente. Sin embargo; las cadenas, con estos pesos moleculares, se encuentran en cantidad ascendente, y respectivamente, en los polvos. El peso molecular promedio en número ($\overline{M}_n$; peso total del polvo dividido por la suma de moles de cada especie molecular) es menor que el peso molecular promedio en peso ($\overline{M}_w$; suma de las fracciones en peso de cada especie, multiplicada por los pesos moleculares de cada especie molecular), a consecuencia de la mezcla

de especies moleculares, con tamaños diferentes, en estos polímeros polidispersos. El PS-CH₃, que es un PS-X, se sintetizó empleando el agente de transferencia de cadena funcional 1-DDT, para usarlo como medio de comparación molecular, respecto al PS-OH.

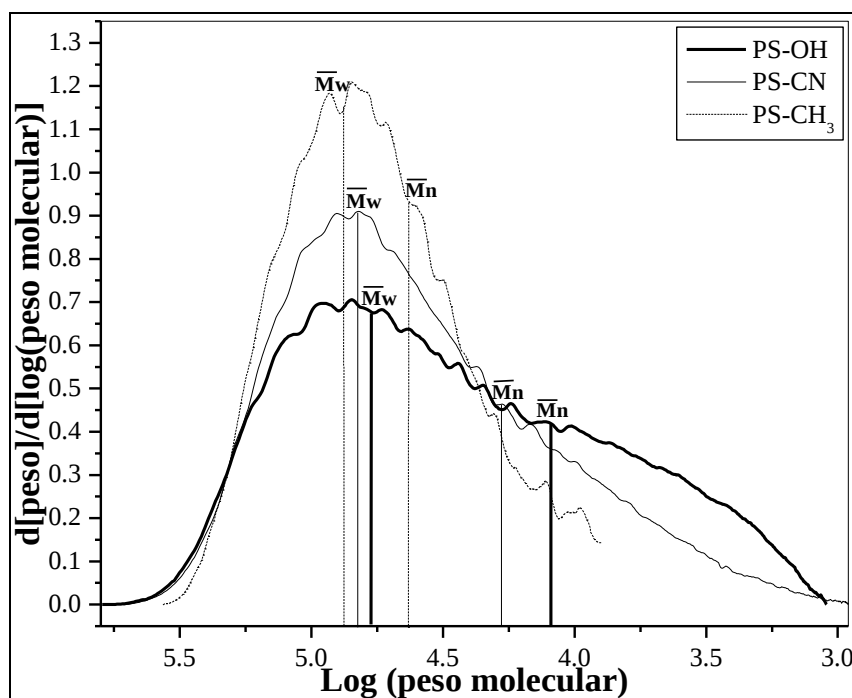


Figura 4.13 Perfiles de distribución del peso molecular de los polvos de PS-OH, PS-CN y PS-CH₃

En la Tabla 4.3, se indica el $\overline{M}_n$ y $\overline{M}_w$ de cada polvo, además de su índice de polidispersidad (IP) que relaciona la heterogeneidad de ambos pesos moleculares promedio ó mide la amplitud de la distribución de estos pesos. Los pesos moleculares promedio, en el polvo de PS-OH, son menores que estos en el polvo de PS-CH₃ (e inclusive en el polvo de PS-CN), debido principalmente a que la constante de transferencia de cadena, del 2-ME, es mayor que la constante de transferencia de cadena del 1-DDT. Estas constantes son: $C_s = 0.4$ y 0.02 , respectivamente [62]. Los valores del IP, de los polvos, se encuentran distantes a la unidad y, por tanto, estos contienen mayor heterogeneidad de pesos moleculares, además de representar perfiles ó curvas de distribución más amplias. La heterogeneidad de pesos moleculares, en estos polvos, es característica de polímeros sintetizados. Las propiedades mecánicas, como módulo de Young y resistencia a la tensión, de un material polimérico, se pueden predecir en función del IP de este.

Materiales con IP cercanos a la unidad (ó con pesos moleculares promedio mayores), mejoran sus propiedades mecánicas que aquellos distantes a esta; aunque no muy significativamente. No obstante; los pesos moleculares promedio, en los polvos de PS-OH, PS-CN y PS-CH₃, manifiestan que estos polímeros son clasificados como oligómeros, debido a sus valores no significantes. Basándose en el $\overline{M}_n$; el grado de polimerización (n) ó número de moléculas monoméricas de ST, en la cadena polimérica, del PS-OH, PS-CN y PS-CH₃ es: 116, 181 y 404; y por tanto, sus longitudes de cadena promedio son: 640, 999 y 2229 nm; respectivamente.

Tabla 4.3 $\overline{M}_n$, $\overline{M}_w$ e IP de los polvos de PS-OH, PS-CN y PS-CH₃

Polvo	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	IP = $\overline{M}_w/\overline{M}_n$
PS-OH	12227	59086	4.8325
PS-CN	19039	65966	3.4648
PS-CH ₃	42316	75084	1.7743

4.1.6 DRX

En la Fig. 4.14(b) y (c) se observa principalmente que las reflexiones a 12.5, 14.5, 19, 25, 26 y 29.5 grados, son similares en los espectros del Al₂(SO₄)₃ hidratado insoluble y soluble, respectivamente. Las reflexiones en estos espectros, o patrones de difracción, coinciden con estas en el Al₂(SO₄)₃·5H₂O (número de tarjeta: 00-036-0569) que es congruente cualitativamente con la estructura química: Al₂(SO₄)₃·5.2187H₂O. Sin embargo, estas reflexiones en el espectro del Al₂(SO₄)₃ grado comercial (Fig. 4.14(a)) no se observan totalmente, debido a que este contiene también agua residual ó fisisorbida en su composición (humedad). Asimismo, en el patrón de difracción del Al₂(SO₄)₃ grado comercial, secado y calcinado, (Fig. 4.14(d)) se identifica la composición química: Al₂(SO₄)₃, y este tiene una alta cristalinidad, en comparación con los otros patrones, atribuida a su estructura romboédrica. En los cuatro patrones de difracción se identifica principalmente el Al₂(SO₄)₃ por la analogía en sus reflexiones.

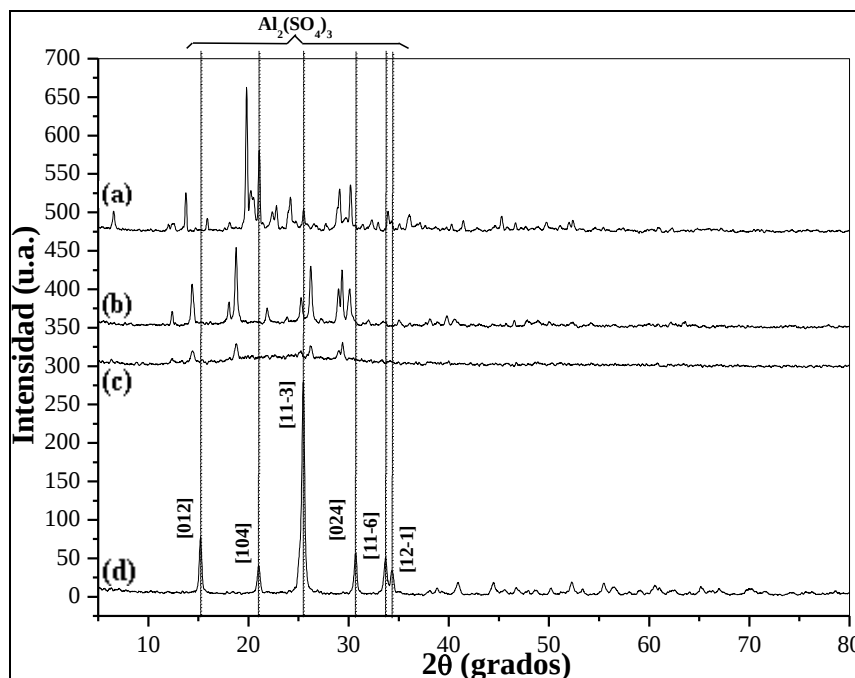


Figura 4.14 Difractograma DRX del $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: **(a)** grado comercial, **(b)** hidratado insoluble, **(c)** hidratado soluble y **(d)** grado comercial, secado y calcinado

En el patrón de difracción del polvo de pseudoboehmita (Fig. 4.15(a)) se identifica la composición química: $\text{AlO}(\text{OH})$, (número de tarjeta: 00-021-1307), y este tiene baja cristalinidad atribuida a la amplitud en sus picos que advierten la presencia del agua estructural en su composición. Por tanto, esta composición química es congruente cualitativamente con la estructura química: $2\text{AlO}(\text{OH}) \cdot 0.3735\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.3735\text{H}_2\text{O}$). Asimismo, en este patrón de difracción, se corrobora la inexistencia de los trihidróxidos de aluminio: gibbsita o bayerita ($\text{Al}(\text{OH})_3$; $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), en el polvo; que es atribuida a las condiciones controladas de operación durante la síntesis de la pseudoboehmita. Sin embargo, en los patrones de difracción del polvo de pseudoboehmita calcinada a 500, 1000 y 1200°C (Fig. 4.15(b), (c) y (d)); se identifican las fases: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$; respectivamente. La fase metaestable $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ es complicada de identificarse, debido principalmente a la baja cristalinidad y similitud de las reflexiones en los espectros $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [64]. El patrón de difracción de la fase estable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, tiene una alta cristalinidad, en comparación con los otros patrones, atribuida a su estructura hexagonal-romboédrica.

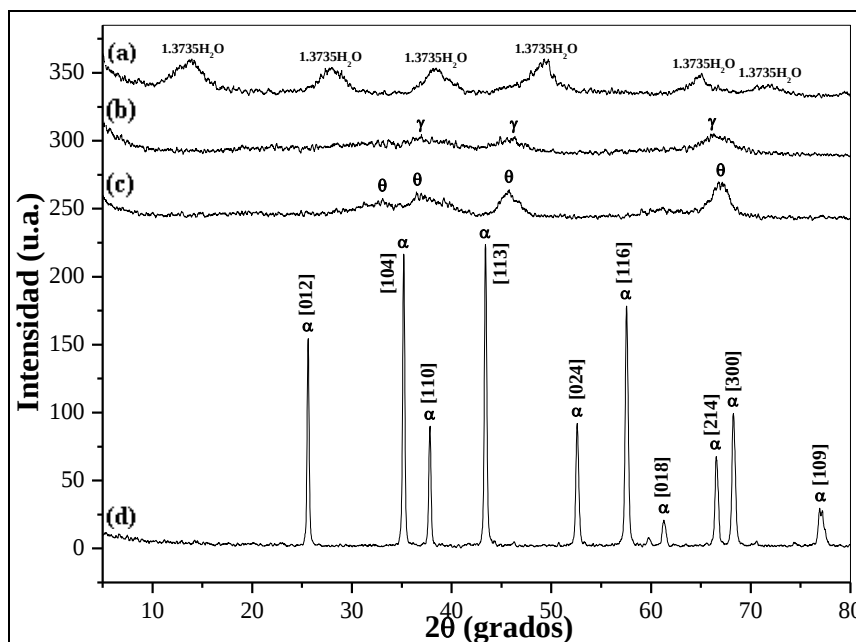


Figura 4.15 Difractograma DRX de la pseudoboehmita: **(a)** secada a 110°C, **(b)** calcinada a 500°C, **(c)** calcinada a 1000°C y **(d)** calcinada a 1200°C

En el padrón de difracción del polvo de PS-OH (Fig. 4.16) se identifica el poliestireno, (número de tarjeta: 00-057-1886), y este tiene muy baja cristalinidad atribuida a la amplitud en su pico y a la inexistencia de picos prolongados y definidos que corroboran su carácter totalmente amorfo.

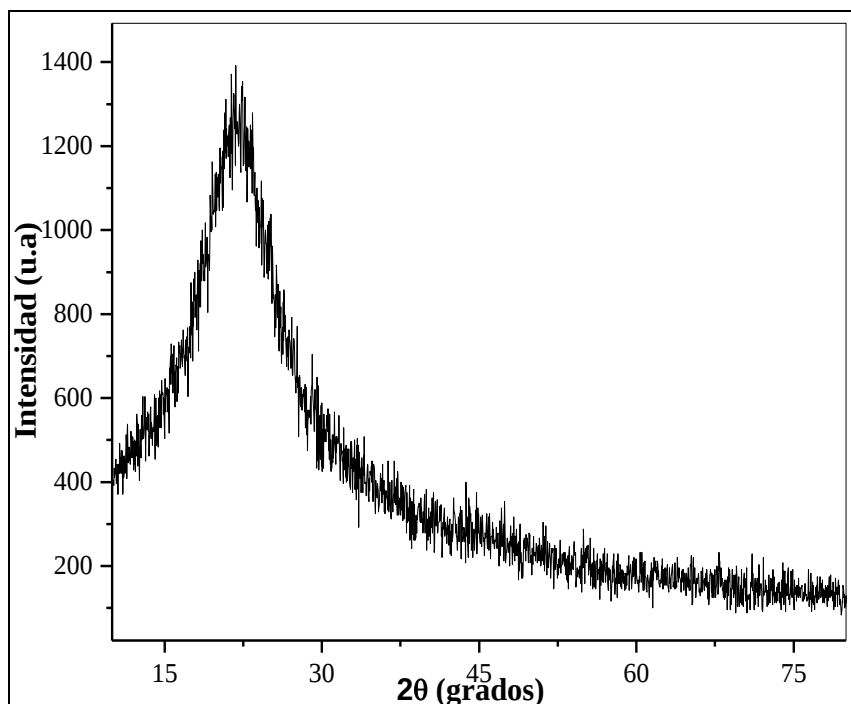


Figura 4.16 Difractograma DRX del PS-OH

4.1.7 MEB

En la Fig. 4.17(a), se observan aglomerados de partículas con tamaño promedio de 415 nm, en el polvo de pseudoboehmita, mientras que en la Fig. 4.17(b), se observan también aglomerados de partículas con tamaño promedio de 470 nm, en el polvo de pseudoboehmita calcinada a 1200°C. La aglomeración entre partículas es consecuencia de la reducción del área superficial en estas, para minimizar su energía libre superficial. Sin embargo, la diferencia en tamaños de los aglomerados se atribuye a la suficiente energía suministrada al sistema (1200°C) que excede la barrera de nucleación y abre paso a la transformación de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mediante crecimiento. La nucleación es la suficiente energía liberada que permite la formación de una superficie mayor. Asimismo, el crecimiento en los aglomerados es consecuencia de la remoción de los poros y unión entre estos, que densifica o consolida el material durante su sinterización. La reducción de los poros permite el llenado de los cuellos interparticulares entre los aglomerados para su crecimiento y que este, a su vez, permite reducir la energía del aglomerado mediante el decremento de su relación superficie/volumen. Estos tamaños de aglomerado promedio son menores a la micra (submicrónicos).

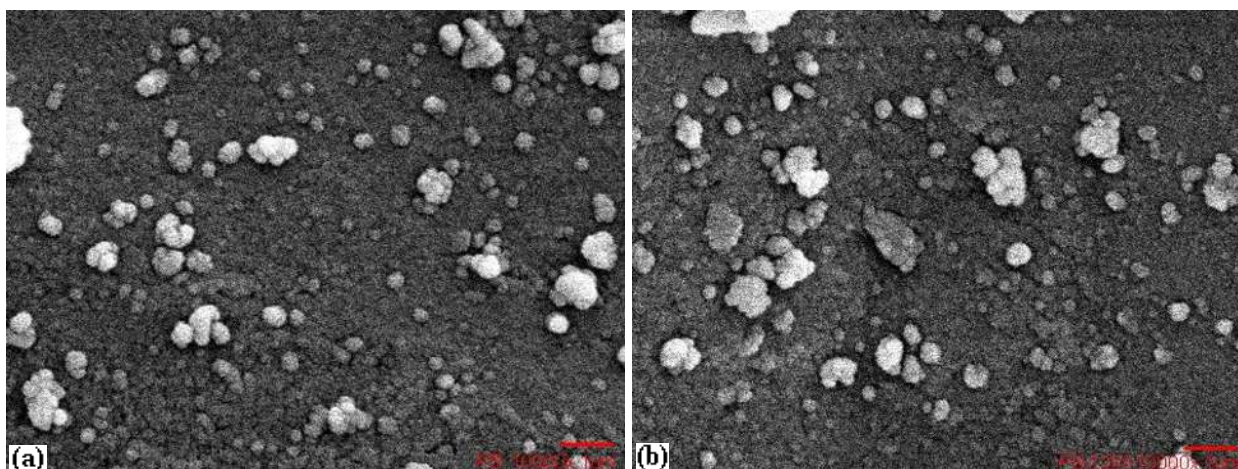


Figura 4.17 (a) Pseudoboehmita y **(b)** pseudoboehmita calcinada a 1200°C (α -Al₂O₃)

4.1.8 CAPA

En la Tabla 4.4, se indican las densidades aparentes promedio de los polvos de pseudoboehmita y α -Al₂O₃, donde se calcularon tres réplicas, en la determinación de estas, para cada uno de los polvos. Estas densidades son similares a las reportadas en otros trabajos [73,74]; para la pseudoboehmita (2.5663 g/cm³) y α -Al₂O₃ (3.90 g/cm³). La diferencia en densidades de ambos es consecuencia de la calcinación a 1200°C, que consolida ó densifica el material (remoción de poros en este).

Tabla 4.4 Densidades aparentes promedio, sus desviaciones estándar y varianzas, de los polvos de pseudoboehmita y α -Al₂O₃

Polvo	d (g/cm ³)	σ (g/cm ³)	v (g ² /cm ⁶)
Pseudoboehmita	2.6785	0.0042	1.80x10 ⁻⁵
Pseudoboehmita calcinada a 1200°C	3.9100	0.0068	4.61x10 ⁻⁵

d=densidad promedio; σ =desviación estándar; v=varianza

En la Tabla 4.5, se indica el porcentaje de los aglomerados de partículas con diámetro específico, en los polvos de pseudoboehmita y α -Al₂O₃, que el software individualmente proporcionó, además de los diámetros promedio (D [MEDIAN]) y desviaciones estándar (SD) de estos. El diámetro promedio de los aglomerados de partícula, en la pseudoboehmita y α -Al₂O₃,

fue 0.40 μm (SD=0.16 μm) y 0.45 μm (SD=0.20 μm), respectivamente, que son congruentes con los observados y medidos en las micrografías MEB.

Tabla 4.5 Porcentaje de aglomerados de partículas con diámetro específico, en los polvos de pseudoboehmita y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

	Pseudoboehmita	Pseudoboehmita calcinada a 1200°C
D [μm]	F [%]	F [%]
>1.00	9.00	12.70
1.00-0.80	6.80	18.50
0.80-0.60	7.70	10.40
0.60-0.40	14.90	15.80
0.40-0.20	35.90	25.10
0.20-0.00	25.70	17.50
Total	100	100

D=diámetro de partícula; F=porcentaje de partículas con diámetro específico

La Fig. 4.18, ilustra gráfica y comparativamente la distribución del diámetro ó tamaño de los aglomerados de partículas, en la pseudoboehmita y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, donde se verifica que la mayoría de estos tamaños, en ambos polvos, predominan dentro del intervalo de diámetro de partícula de 0.40 a 0.20 micrómetros. Sin embargo, el tamaño promedio de los aglomerados de partículas, en la pseudoboehmita, disminuye por la tendencia hacia tamaños de aglomerados iguales o menores a 0.20 micrómetros.

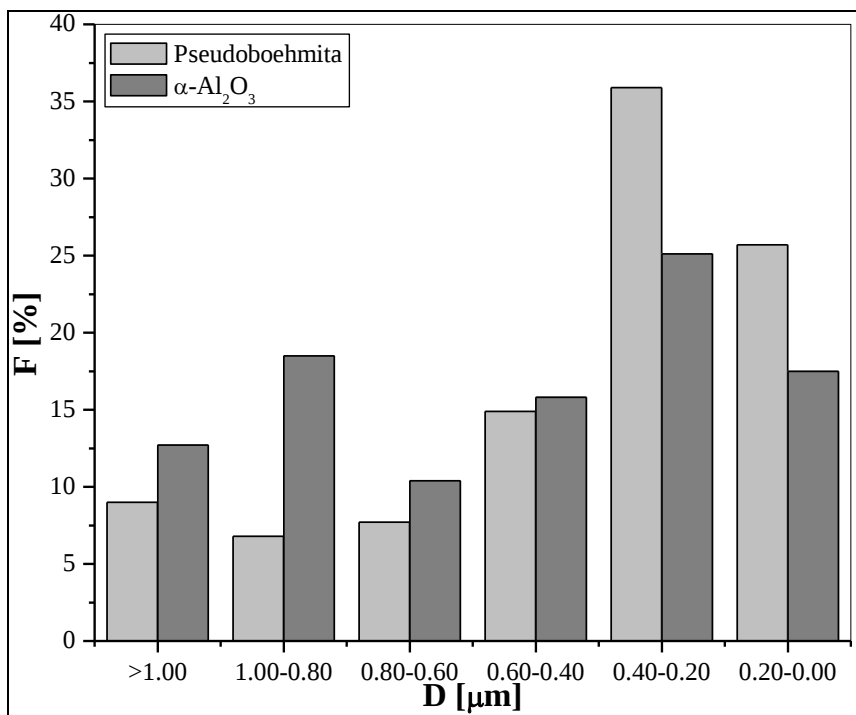


Figura 4.18 Distribución del diámetro de los aglomerados de partículas, en la pseudoboehmita y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

4.1.9 Método de BET

En la Fig. 4.19(a) se analiza una isoterma tipo II, en el polvo de pseudoboehmita, donde inicialmente se forma una monocapa o se llenan los microporos por condensación capilar y, posteriormente, se forma una multicapa que abre paso a la condensación superficial. Sin embargo, esta isoterma presenta una histéresis tipo H3 donde la pendiente de la adsorción y bifurcación de la desorción se encuentran situadas dentro de un amplio intervalo de P/P_0 . Asimismo, con la interpretación de esta histéresis, los poros en la pseudoboehmita tienen forma de hendidura. Este tipo de isoterma es característico de sólidos macroporosos con alta energía de adsorción. En la Fig. 4.19(b) se analiza una isoterma tipo III, en el polvo de pseudoboehmita calcinada a 1200°C , donde la interacción adsorbente-adsorbato es lenta y la interacción adsorbato-adsorbato es rápida. La interacción rápida controla el proceso de adsorción y por tanto este se denomina autocatalítico. Este tipo de isoterma es característico de sólidos no porosos con baja energía de adsorción.

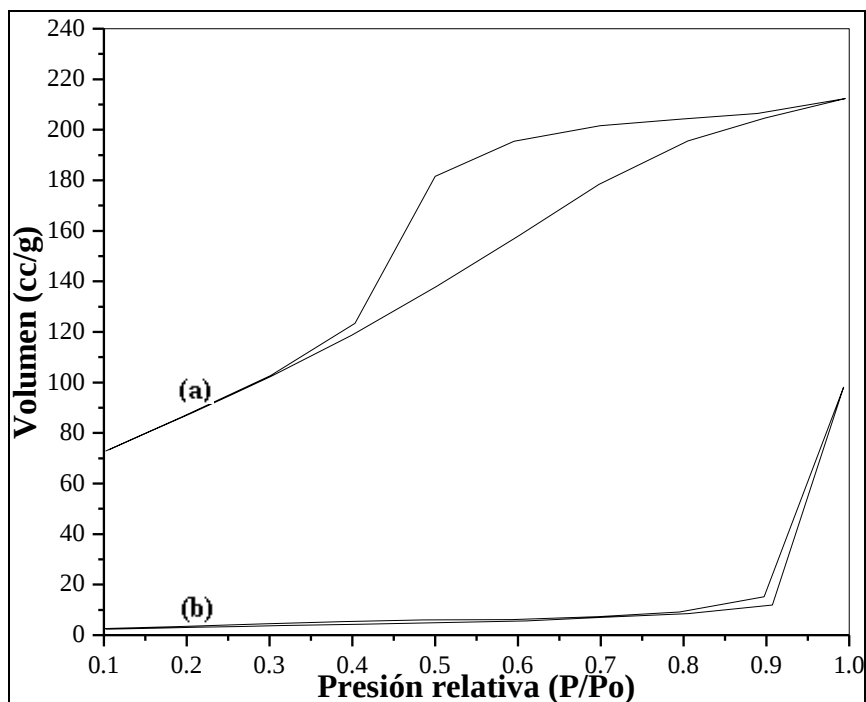


Figura 4.19 Isoterma de adsorción: **(a)** pseudoboehmita y **(b)** pseudoboehmita calcinada a 1200°C

En la Tabla 4.6, se indican las áreas superficiales específicas en los polvos de pseudoboehmita y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. La diferencia en áreas de ambos se atribuye a la presencia de microporosidad, en la pseudoboehmita, que se remueve por la deshidroxilación térmica en el interior de los poros, a 1200°C, que reduce estos (evaporación del agua quimisorbida de la superficie). Por tanto, la pseudoboehmita es un sólido con alta porosidad mientras que la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ es un sólido con muy baja porosidad.

Tabla 4.6 Áreas superficiales específicas en los polvos de pseudoboehmita y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Polvos	Área superficial específica (m^2/g)
Pseudoboehmita	322.56
Pseudoboehmita calcinada a 1200°C	12.11

4.1.10 Espectroscopia UV-Vis

En el espectro del sustrato de vidrio con recubrimiento híbrido C (Fig. 4.20(e)), se manifiesta mayor absorbancia (menor transmitancia) de luz visible (de 350 a 750 nm), a través de este material, en comparación con la absorbancia en el espectro del sustrato de vidrio con recubrimiento híbrido A (Fig. 4.20(c)) y con recubrimiento híbrido B (Fig. 4.20(d)). La mayor absorbancia de luz visible es consecuencia del incremento del contenido de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, en el recubrimiento, que permite mayor contacto de esta luz con los aglomerados de partículas cerámicas, donde estos retienen parte de su energía, al incidir su haz a través del material. Por tanto, en el espectro del sustrato de vidrio con recubrimiento orgánico (Fig. 4.20(b)), se manifiesta menor absorbancia, que en los espectros anteriores, por la inexistencia de los aglomerados en el recubrimiento y, además, este presenta oscilaciones definidas y constantes que se traslapan hasta el límite de cero (espectro del sustrato de vidrio sin recubrimiento (Fig. 4.20(a))) debido a la alta afinidad química entre el vidrio y oligómero, así como a las características totalmente amorfas en ambos [75,76]. La alta afinidad es consecuencia de la atracción molecular $\text{SiO}_2\text{-PS}$, en la disposición de electrones. Sin embargo, las oscilaciones son poco definidas e inconstantes, además de ausentarse, al incrementar el contenido de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, en el recubrimiento; por la alta cristalinidad del cerámico que retiene más energía de luz visible que el amorfismo del vidrio y oligómero. Esta mayor retención de energía es atribuida también a los 400 nm de longitud de onda, en la región visible, que se propagan mayormente en los aglomerados de partículas, de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, con diámetro promedio de 450 a 470 nm; que en las cadenas de PS-OH con longitud promedio y anchura (distancia mayor entre átomos de hidrógeno, en la molécula monomérica) de 640 y 0.709 nm, respectivamente. No obstante, la absorbancia tiende a incrementarse con valores próximos a 350 nm (región ultravioleta, por debajo de este valor) atribuido a una menor longitud de onda, en esta región, que se propaga mayormente a través del oligómero y cerámico.

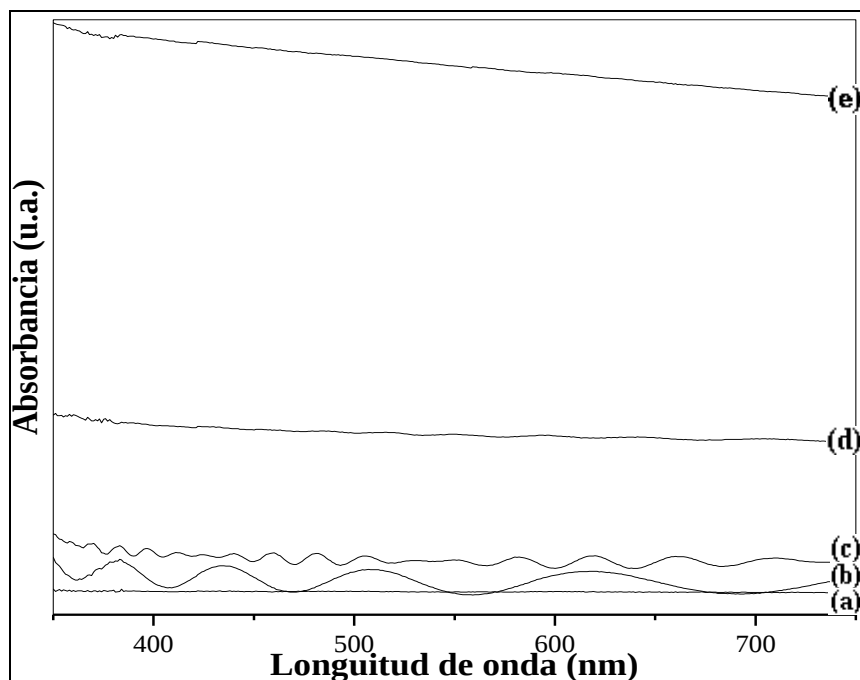


Figura 4.20 Espectro UV-Vis del sustrato de vidrio: (a) sin recubrimiento, (b) con recubrimiento orgánico, (c) con recubrimiento híbrido A, (d) con recubrimiento híbrido B y (e) con recubrimiento híbrido C

4.1.11 Microindentación Vickers

La dimensión de la huella de indentación con P de 0.2 Kgf es mayor que esta con P de 0.1 Kgf, en el sustrato de vidrio sin recubrimiento (Fig. 4.21(a)), además de exhibir fisuras en las esquinas de esta huella. En el método de indentación, es conocido que al incrementar la P, en un material, también se incrementa la dimensión de la huella (d y su profundidad), de la impresión resultante. La dimensión de la huella de indentación con P de 0.2 Kgf (Fig. 4.21(a)) es mayor también que esta con la misma P, en el sustrato de vidrio con recubrimiento orgánico (Fig. 4.21(b)), además de exhibir fisuras más prolongadas en las esquinas de su huella. Esto se atribuye al efecto plastificante de las cadenas de PS-OH, sobre la superficie del vidrio, que absorbe energía mínima proveniente del indentador, destinada a la formación de una huella de indentación mayor. El reflejo de luz visualiza el plastificante en el material. La dimensión de la huella de indentación con P de 0.2 Kgf (Fig. 4.21(b)) es mayor que esta con la misma P, en el sustrato de vidrio con recubrimiento híbrido A (Fig. 4.21(c)), además de exhibir fisuras más prolongadas en las esquinas de su huella. Esto es consecuencia de la dureza mayor de los aglomerados de partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ comparada con la dureza de las cadenas de PS-OH y del vidrio convencional, en escala de Mohs, que absorbe energía del indentador, destinada a la formación de una huella mayor. Sin embargo; con el incremento del contenido de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el recubrimiento híbrido (Fig. 4.21(d) y (e)), se observaron dimensiones de huellas de indentación menores y fisuras menos prolongadas en las esquinas de sus huellas, con la P de 0.2 Kgf; asimismo mayor cantidad de aglomerados de partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la superficies de los materiales. Las dimensiones de las huellas de indentación, en los materiales, se observaron con un acercamiento de 50x.

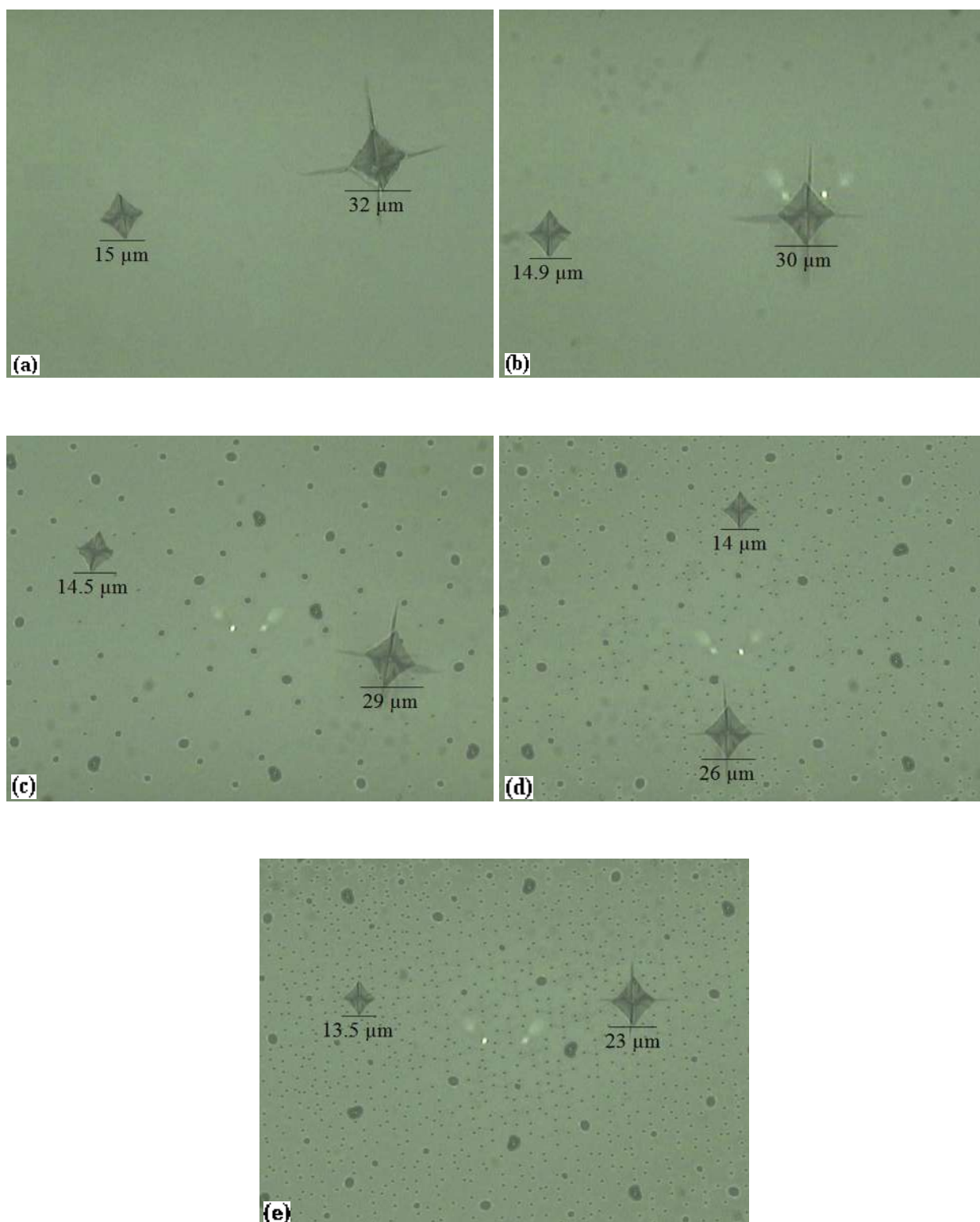


Figura 4.21 Micrografías de las huellas de indentación, con P de 0.1 y 0.2 Kg, en el sustrato de vidrio: **(a)** sin recubrimiento, **(b)** con recubrimiento orgánico, **(c)** con recubrimiento híbrido A, **(d)** con recubrimiento híbrido B y **(e)** con recubrimiento híbrido C

En la Tabla 4.7, se indican los valores de H (en GPa), de los materiales obtenidos, con P de 0.025, 0.05 y 0.1 Kgf. El valor de H, del sustrato de vidrio con recubrimiento orgánico, no varió significativamente en comparación con el valor de H, del sustrato de vidrio sin recubrimiento, a consecuencia del distanciamiento del IP, del PS-OH, a la unidad que, por tanto, no mejora sus propiedades mecánicas en el recubrimiento orgánico. El valor de H del sustrato de vidrio con recubrimiento híbrido A, con recubrimiento híbrido B y con recubrimiento híbrido C, únicamente manifiestan un comportamiento proporcional al contenido de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, en el recubrimiento. Sin embargo; la H de cada material, por microindentación Vickers, está en función de la P y d.

Tabla 4.7 Microdureza de los materiales obtenidos con P de 0.025, 0.05 y 0.1 Kgf

Sustrato de vidrio					
P (Kgf)	sin recubrimiento	con recub. orgánico	con recub. híbrido A	con recub. híbrido B	con recub. híbrido C
0.025	9.2732	10.6547	12.2114	14.4893	17.4696
0.05	8.5756	9.1708	10.0281	11.4352	13.1916
0.1	8.0780	8.1868	8.6447	9.2732	9.9728

En la Fig. 4.22 se ilustra los perfiles de la H en función de la P, de los materiales obtenidos, donde se observa que la H varía considerablemente con la P de 0.025 Kgf, para cada material, mientras que con la P de 0.05 Kgf, o mayor que esta, no varía considerablemente. Por tanto, el rango de P, mayor ó igual a 0.05 Kgf, es considerado confiable para calcular el valor de H mientras que no exista fisuras ó microagrietamiento en las esquinas de la huella de indentación a consecuencia de una P no confiable (0.2 Kgf). El microagrietamiento es el consumo de energía (de tensión y superficie que forma la huella de indentación) en la generación de microgrietas que inducen a un valor de H no real.

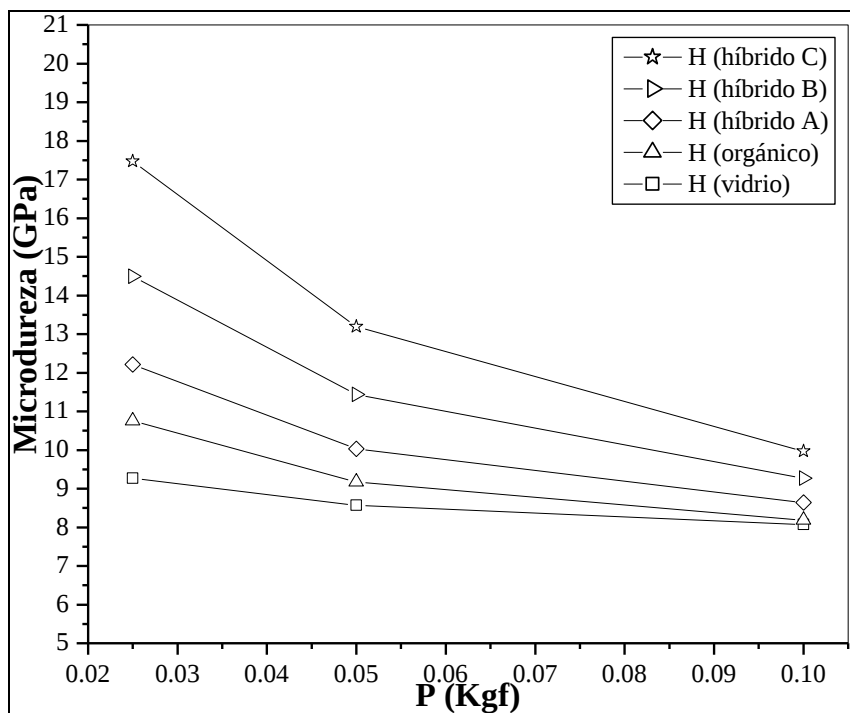


Figura 4.22 Perfiles de H en función de la P, de los materiales obtenidos

En la Tabla 4.8, y Fig. 4.23, se indican los datos obtenidos y requeridos, del sustrato de vidrio sin recubrimiento, para calcular su microdureza verdadera (H_v), como se describe en el Apéndice D, con P de 0.025, 0.05 y 0.1 Kgf. Las unidades de la pendiente (β) y del intercepto en y (α) son: $\text{Kgf}/\mu\text{m}^2$ y $\text{Kgf}/\mu\text{m}$; respectivamente.

Tabla 4.8 Datos del sustrato de vidrio sin recubrimiento, para el cálculo de su microdureza verdadera con P de 0.025, 0.05 y 0.1 Kgf

P (Kgf)	2a (μm)	P/2a ($\text{Kgf}/\mu\text{m}$)	H (GPa)	2a _v (μm)	H _v (GPa)
0.025	7	0.0036	9.2732	5.2333	16.5908
0.05	10	0.0050	8.5756	7.6288	15.6152
0.1	15	0.0067	8.0780	12.8735	10.9670

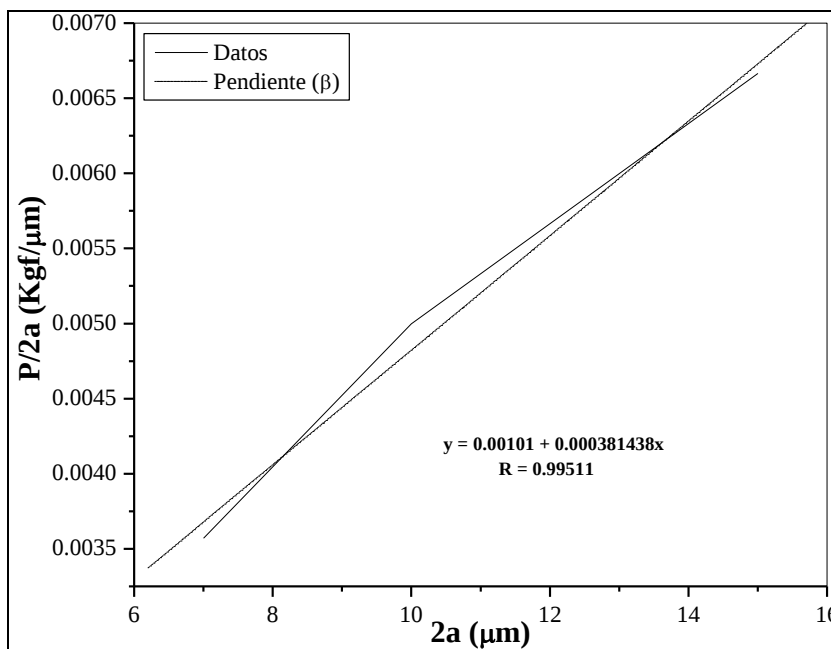


Figura 4.23 Perfil de $P/2a$ en función de la $2a$, del sustrato de vidrio sin recubrimiento

En la Tabla 4.9, se indican los valores de H_v , de los materiales obtenidos, con P de 0.025, 0.05 y 0.1 Kgf. Los valores de H_v son mayores que los valores de H calculados, en cada material, a consecuencia de esta microdureza considerada independiente de la P , que ocasiona la deformación plástica del material, por unidad de volumen, mediante el consumo de la componente de energía de tensión. Esta componente de energía, que asume el modelo del balance de energía, es proporcionada por el trabajo externo realizado por el indentador. La Fig. 4.24 ilustra gráficamente la diferencia entre la H calculada directamente y la H_v calculada a partir del modelo de balance de energía. La H_v calculada con una P de 0.1 Kgf, en base al ejemplo anterior, se consideró como la representativa de cada material.

Tabla 4.9 Microdureza verdadera de los materiales obtenidos con P de 0.025, 0.05 y 0.1 Kgf

Sustrato de vidrio					
P (Kgf)	sin recubrimiento	con recub. orgánico	con recub. híbrido A	con recub. híbrido B	con recub. híbrido C
0.025	16.5908	33.1408	50.8678	92.6709	185.2569
0.05	15.6152	24.0051	32.4052	49.2340	79.7658
0.1	10.9670	14.6186	18.0465	24.2931	34.4646

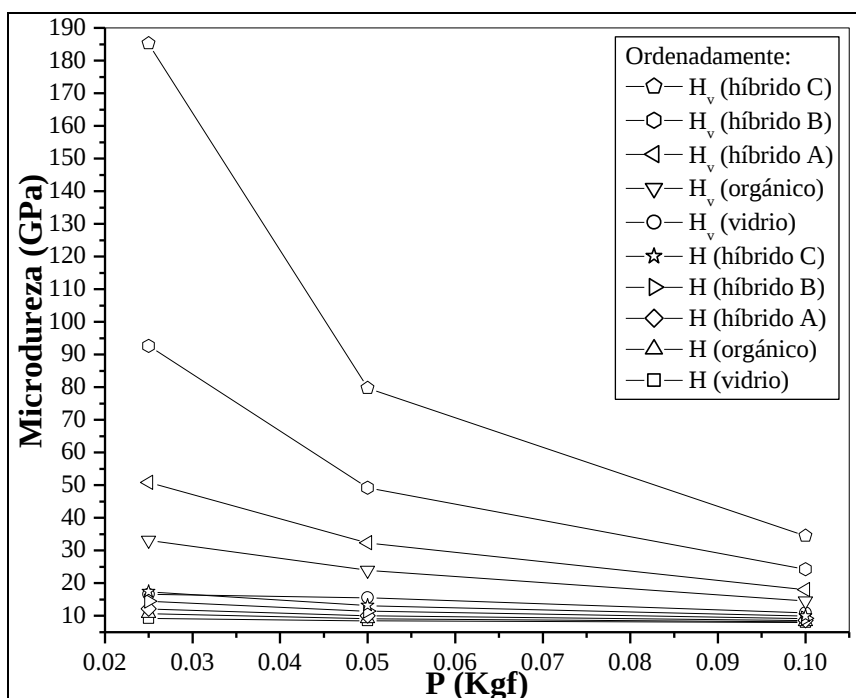


Figura 4.24 Perfiles de H y H_v en función de la P, de los materiales obtenidos

4.1.12 Técnica de excitación de impulso

En la Tabla 4.10, se indican los valores del módulo de Young (E) de los materiales obtenidos, que el software individualmente proporcionó. El valor de E del sustrato de vidrio sin recubrimiento es similar al reportado para el vidrio convencional, que es 7.2 GPa [77]. Sin embargo, el valor de E del sustrato de vidrio con recubrimiento orgánico no varió significativamente en comparación con el valor de E del sustrato de vidrio sin recubrimiento; mientras que el valor de E del sustrato de vidrio con recubrimiento híbrido A, con recubrimiento híbrido B y con recubrimiento híbrido C, únicamente manifiestan un comportamiento ligeramente proporcional al contenido de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, en el recubrimiento. La variación insignificante del E entre el sustrato de vidrio con recubrimiento orgánico y sin recubrimiento; se atribuye al IP, del PS-OH, que está distante a la unidad y no mejora sus propiedades mecánicas en el recubrimiento orgánico. Los valores de E para el PS y Al_2O_3 , reportados en trabajos [78,79], son 3.2 y 401 GPa, respectivamente. No obstante, el E , que es una propiedad intrínseca, no se comporta de acuerdo a la regla de las mezclas en estos materiales compuestos, a

consecuencia de la cantidad mínima de oligómero y cerámico, en el recubrimiento, con respecto a la cantidad del sustrato de vidrio.

Tabla 4.10 Módulo de Young de los materiales obtenidos

	Sustrato de vidrio				
	sin recubrimiento	con recub. orgánico	con recub. híbrido A	con recub. híbrido B	con recub. híbrido C
<i>E</i> (GPa)	7.2299	7.2670	7.3217	7.4403	7.6580

4.1.13 Tenacidad a la fractura (K_{IC})

En la Tabla 4.11, se indican los datos obtenidos de la longitud del centro de la huella de indentación al extremo de la fisura promedio (c) y la diagonal de la huella de indentación promedio ($2a$), del sustrato de vidrio sin recubrimiento, con la P de 0.2 Kgf en las 5 indentaciones promedio. Los datos de c , se obtuvieron de acuerdo a lo descrito en el Apéndice E.

Tabla 4.11 Datos de la c y $2a$, del sustrato de vidrio sin recubrimiento, con P de 0.2 Kgf en las 5 indentaciones promedio

Indentación	c_1	c_2	c_3	c_4	$2a_1$	$2a_2$	$c = (c_1+c_2+c_3+c_4)/4$ (μm)	$2a = (2a_1+2a_2)/2$ (μm)
1	23.4	22.3	25.3	24.2	31.8	31.0	23.8	31.4
2	27.9	25.2	24.8	22.1	32.3	32.9	25	32.6
3	25.5	27.1	26.3	27.9	30.9	31.3	26.7	31.1
4	24.4	23.0	23.6	22.2	31.2	32.8	23.3	32
5	26.0	24.6	27.8	26.4	33.1	32.7	26.2	32.9
Promedio							25	32

En la Tabla 4.12, se indican los datos obtenidos y requeridos, del sustrato de vidrio sin recubrimiento, para calcular su K_{IC} , como se describe también en el Apéndice E.

Tabla 4.12 Datos del sustrato de vidrio sin recubrimiento, para el cálculo de su tenacidad a la fractura con P de 0.2 Kg

a (μm)	c/a	ϕ	H _v (GPa)	E (GPa)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
16	1.5625	3	10.9670	7.2299	0.5646

En la Tabla 4.13, se indican los valores de la K_{IC} de los materiales obtenidos, donde estos se calcularon, en base al ejemplo anterior. Los cálculos fueron confiables debido a fisuras bien definidas y a la inexistencia de deformación plástica del material, en el perímetro exterior de la huella, ocasionados por la indentación en los materiales, con la P de 0.2 Kg. Por tanto, en los recubrimientos de matriz PS-OH (orgánico e híbrido A), se verifica que el sustrato de vidrio con recubrimiento híbrido A, es el material beneficiado por el refuerzo de las partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (como fase dispersa) en esta matriz, a consecuencia del incremento en su K_{IC}. No obstante; en el recubrimiento híbrido C, de matriz $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, las cadenas de PS-OH (como fase dispersa) refuerzan esta matriz perteneciente al material sustrato de vidrio con recubrimiento híbrido C. Sin embargo, el material sustrato de vidrio con recubrimiento híbrido B exhibe un incremento en el valor de K_{IC} respecto a este del material sustrato de vidrio con recubrimiento orgánico; pero un decremento respecto al material sustrato de vidrio con recubrimiento híbrido C. En este material; suponiendo que la matriz es el PS-OH, por su valor de densidad menor que la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, entonces las partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ reforzarán esta matriz. Cabe mencionar que los valores de K_{IC}, de los materiales, manifiestan un comportamiento proporcional, principalmente, a los valores de H_v y E. Los valores de K_{IC} para el vidrio convencional, PS y Al₂O₃, reportados en trabajos [80,81,82], son 0.6, 1.6 y 2.9 MPa.m^{1/2}, respectivamente.

Tabla 4.13 Tenacidad a la fractura de los materiales obtenidos

Sustrato de vidrio					
	sin recubrimiento	con recub. orgánico	con recub. híbrido A	con recub. híbrido B	con recub. híbrido C
K _{IC} (MPa.m ^{1/2})	0.5646	0.6482	0.7625	0.9207	1.1668

En la Fig. 4.25 se ilustra los perfiles del E y la K_{IC} en función del porcentaje en peso de α - Al_2O_3 , en el recubrimiento, de los materiales obtenidos. El material sustrato de vidrio con recubrimiento híbrido C; presentó las mejores propiedades mecánicas, respecto a los demás materiales, debido a la cantidad mayor de aglomerados de partículas de α - Al_2O_3 y a la buena distribución de estos en la superficie de este material (Fig. 4.21(e)). Sin embargo; el material sustrato de vidrio con recubrimiento híbrido B, presentó un aumento de propiedades de E y K_{IC} , respecto a los recubrimientos de matriz PS-OH. En este caso, el contenido de cerámico más recomendado para reforzar la fase oligómero e incrementar sus propiedades mecánicas, es 50% de este, en el recubrimiento híbrido. Por tanto, las adiciones de cerámico como segunda fase al oligómero, tienen efecto en el recubrimiento híbrido B; mientras que las adiciones de oligómero como segunda fase al cerámico, tienen efecto en el recubrimiento híbrido C.

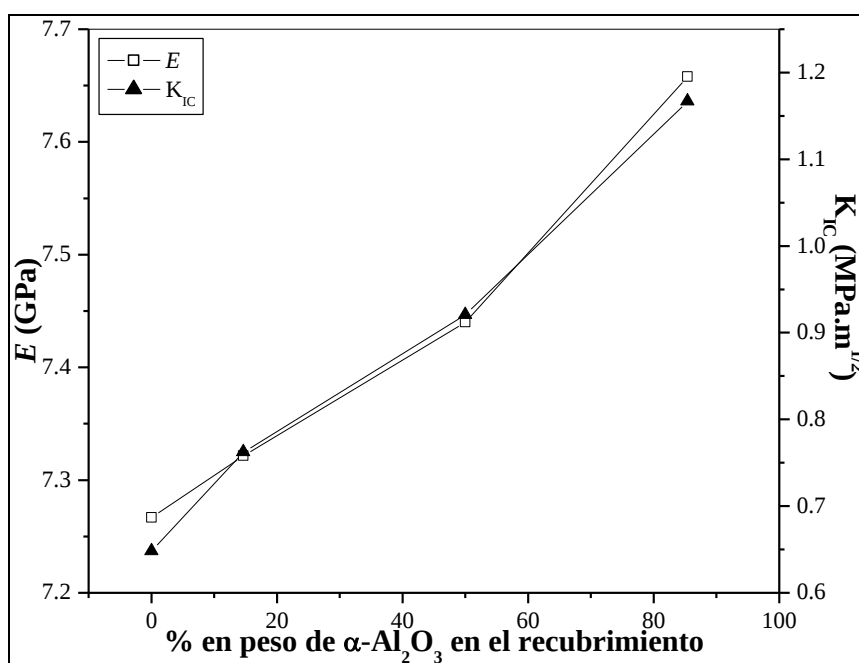


Figura 4.25 Perfiles de E y K_{IC} en función del % en peso de α - Al_2O_3 en el recubrimiento, de los materiales obtenidos

CONCLUSIONES

Conclusiones particulares:

A continuación se numeran las conclusiones particulares que estructurarán a la conclusión general:

8. La polimerización en solución, vía radicales libres, es una técnica, de procesamiento de materiales poliméricos, adecuada para sintetizar el PS-OH, porque se puede emplear un monómero vinílico, como es el ST, y porque, en este sistema homogéneo de polimerización, se tiene la ventaja de no consumir bastante energía a consecuencia de la baja temperatura de síntesis. Asimismo, esta técnica promueve la obtención de materiales poliméricos muy puros y con un alto rendimiento, por arriba del 88%, como es el caso del material de PS-OH.
9. La pseudoboehmita sintetizada, vía sol-gel, tiene alta pureza debido a la inexistencia de los trihidróxidos de aluminio gibbsita o bayerita y fácil reproducibilidad, a baja temperatura, a partir del $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, grado comercial, de bajo costo y también alta pureza. El método sol-gel además de ser económicamente viable, por su bajo consumo de energía y bajo costo de precursores, permite la obtención de materiales inorgánicos con alto rendimiento; como es el caso de la pseudoboehmita con el 71.71% de este. Sin embargo; la síntesis de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir de la pseudoboehmita, en calidad de precursor inorgánico y por su deshidroxilación térmica que tiene lugar desde la formación de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, es una ruta viable para producir este material cerámico a escala comercial en comparación con otras rutas o procesos que parten de alcóxidos de aluminio costosos.
10. Se generaron recubrimientos híbridos, a partir de una suspensión híbrida estabilizada, totalmente adheridos a los sustratos de vidrio convencional a consecuencia de los tipos de interacción química que promovió el oligómero y que, por tanto, favorecieron la unión entre el vidrio y cerámico. Asimismo; el equipo de inmersión, utilizado en este trabajo, permitió obtener recubrimientos muy definidos y uniformes, adheridos a sustratos,

atribuido al buen control de variantes, dentro de su sistema de operación programado, por lo que esta técnica de inmersión es confiable para recubrir, a partir de otros materiales en suspensión ó solución, otros tipos de sustratos.

11. Con 100% en peso de PS-OH, en el recubrimiento, se obtuvieron materiales muy transparentes, con alta transmitancia de luz visible del 91.7% a través de estos, mientras que con el incremento del porcentaje en peso de α -Al₂O₃, en el recubrimiento, se obtuvieron materiales más opacos, hasta llegar a transmitir solamente el 83% de luz con el 85.36% en peso de alúmina, debido principalmente a las características amorfas y cristalinas así como a la longitud/anchura de cadena y diámetro de partículas aglomeradas del oligómero y cerámico, respectivamente.
12. Con el incremento del porcentaje en peso de α -Al₂O₃ se generaron recubrimientos híbridos de microdureza mayor, hasta llegar a 34.47 GPa con el 85.36% en peso de alúmina, en comparación con el recubrimiento orgánico generado con 100% en peso de PS-OH. Esto se atribuye principalmente a la mayor energía absorbida del indentador por las partículas α -Al₂O₃ que suelen ser más duras, en escala Mohs, que las cadenas PS-OH (a pesar de que estas cadenas incrementaron sus propiedades mecánicas al ser soportadas en SiO₂ y, por tanto, en la superficie del vidrio), así como a la mayor cantidad de estas partículas en los recubrimientos. Sin embargo, estos recubrimientos soportados en vidrio, son clasificados como duros por debajo de los 40 GPa. Asimismo, los recubrimientos híbridos, donde la matriz fue oligómero con 50% en peso de este y matriz cerámico con 85.36% en peso de este, reforzaron las propiedades mecánicas en la superficie del sustrato de vidrio.

Conclusión general:

A continuación se describe la conclusión general, estructurada a partir de las conclusiones particulares:

- ✓ Se obtuvieron recubrimientos híbridos a base de PS-OH/ α -Al₂O₃ sobre sustratos de vidrio convencional, a partir de una suspensión híbrida de PS-OH/ α -Al₂O₃, donde las propiedades mecánicas como módulo elástico, resistencia a la compresión y tensión en la superficie del vidrio recubierto se mejoraron al incrementar el contenido de α -Al₂O₃ en el recubrimiento, pero las propiedades ópticas como la transparencia a través del vidrio recubierto se alteró debido principalmente a este incremento. Por tanto, con base a lo anterior es importante analizar y sobre todo decidir qué características del vidrio convencional con recubrimiento resulta conveniente contemplar para una aplicación concreta y, asimismo, hacer un uso más específico del método “*adición de puntos centrales en el diseño 2^k*” para determinar la variable de respuesta de interés como la absorbancia de luz visible, la microdureza verdadera, el módulo de Young y la tenacidad a la fractura, en el material deseado.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] **Pinshane Y. Huang, Simon Kurasch and et al, 2012**, “Direct imaging of a two-dimensional silica glass on graphene”, *Nano Letters*, 12-2, 1081–1086

- [2] **Doris Ehrt and Ralf Keding, 2009**, “Electrical conductivity and viscosity of borosilicate glasses and melts”, *Physics and Chemistry of Glasses: European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 50-3, 165-171

- [3] **Shane F. McClure, Christopher P. Smith, Wuyi Wang and Matthew Hall, 2006**, “Identification and durability of lead glass–filled rubies”, *Gems and Gemology*, 42-1, 22–34

- [4] **Salman B. Inayat, Kelly R. Rader, Muhammad M. Hussain, 2012**, “Nano-materials enabled thermoelectricity from window glasses”, *Scientific Reports* 2, 841, doi:10.1038/srep00841

- [5] **Mohammad Hossein Habibi, Mojtaba Nasr-Esfahani, Giti Emtiazi, and Baharak Hosseinkhani, 2010**, “Nanostructure thin films of titanium dioxide coated on glass and its anti UV effect for living organisms”, *Current Nanoscience*, 6, 324-329

- [6] **Min Zhi Rong, Qiu Long Ji, Ming Qiu Zhang, and Klaus Friedrich, 2002**, “Graft polymerization of vinyl monomers onto nanosized alumina particles”, *European Polymer Journal*, 38, 1573-1582

- [7] **Ming-Hua Chen, and Kunio Furusawa, 1996**, “Desorption behavior of (terminal--functionalized) polystyrenes from alumina surfaces. Studied by the continuous elution method”, *American Chemical Society*, 12, 2015-2018

- [8] **T. Kanaya, T. Miyazaki, H. Watanabe, K. Nishida, H. Yamano, S. Tasaki, D. B. Bucknall, 2003**, “Annealing effects on thickness of polystyrene thin films as studied by neutron reflectivity”, *Polymer*, 44, 3769-3773
- [9] **Books LLC, Wiki Series, 2011**, “Materials science: Mohs scale of mineral hardness, electrical resistivity and conductivity, timeline of materials technology”, Paperback, ISBN:1152429485
- [10] **Paulo A. L. Fernandes, Stephan Schmidt, Michael Zeiser, Andreas Fery, Thomas Hellweg, 2010**, “Swelling and mechanical properties of polymer gels with cross-linking gradient”, *Soft Matter*, 6, 3455-3458
- [11] **Elif Bahar, Nuray Ucar, Aysen Onen, Youjiang Wang, Mustafa Oksüz, Onur Ayaz, Mehmet Ucar, Ali Demir, 2012**, “*Thermal and mechanical properties of polypropylene nanocomposite materials reinforced with cellulose nano whiskers*”, *Journal of Applied Polymer Science*, 125-4, 2882-2889
- [12] **E. Lampin, Q. H. Nguyen, P. A. Francioso, F. Cleri, 2012**, “Thermal boundary resistance at silicon-silica interfaces by molecular dynamics simulations” *Appl. Phys. Lett.*, 100, 131906
- [13] **Saira Taj, Munawar Ali Munawar, Shafi ullah Khan, 2007**, “Natural fiber reinforced polymer composites”, *Proc. Pakistan Acad. Sci.*, 44-2, 129-144
- [14] **M. Bilewicz, J. C. Viana, L. A. Dobrzański, 2008**, “Polymer composite strengthening by developed injection moulding technique”, 30-2, 69-72
- [15] **Gerald O. Wilson, James W. Henderson, Mary M. Caruso, Benjamin J. Blaiszik, Patrick J. McIntire, Nancy R. Sottos, Scott R. White, Jeffrey S. Moore, 2010**, “Evaluation of peroxide initiators for radical polymerization-based self-healing applications”, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 48, 2698-2708

- [16] **T. Y. Leea, C. A. Guymonc, E. Sonny Jönssonb, C. E. Hoylea, 2004**, “The effect of monomer structure on oxygen inhibition of (meth)acrylates photopolymerization”, *Polymer*, 45, 6155–6162
- [17] **L. M. Gugliotta, A. Salazar, J. R. Vega, G. R. Meira, 2010**, “Emulsion polymerization of styrene. Use of n-nonyl mercaptan for molecular weight control”, *Polymer*, 42, 2719-2726
- [18] **Eric J. Hukkanen, Richard D. Braatz, 2003**, “Measurement of particle size distribution in suspension polymerization using in situ laser backscattering”, *Sensors and Actuators B*, 96, 451–459
- [19] **Ashwini Sood, 2010**, “Increasing PVAc emulsion polymerization productivity-an industrial application”, *Indian J. Chem. Technol.*, 17, 34-42
- [20] **Maren Dorfschmid, Klaus Müllen, Andreas Zumbusch, and Dominik Wöll, 2010**, “Translational and rotational diffusion during radical bulk polymerization: A comparative investigation by full correlation fluorescence correlation spectroscopy (fcFCS)”, *Macromolecules*, 43-14, 6174–6179
- [21] **Shu Xin Li, Yi Bo Wu, Yu Wei Shang, Wen Li Guo, Hui Qin Lian, 2011**, “Synthesis and properties of butyl rubber produced by solution polymerization”, *Advanced Materials Research*, 317-319, 451-455
- [22] [Jungin Shin](#), [Won Bae](#), [Youn-Woo Lee](#), [Hwayong Kim](#), **2007**, “[Kinetics for free radical solution polymerization of heptadecafluorodecyl \(meth\)acrylate in supercritical carbon dioxide](#)”, [Korean Journal of Chemical Engineering](#), 24-4, 664-669
- [23] **Yuri Ebata, Andrew B. Croll, and Alfred J. Crosby, 2012**, “Wrinkling and strain localizations in polymer thin films”, *Soft Matter*, 8, 9086-9081

- [24] **Fryer, D. S., Peters, R. D., Kim, E. J., Tomaszewski, J. E., de Pablo, J. J., Nealey, P. F., White, C. C., Wu, W. L., 2006**, “Dependence of the glass transition temperature of polymer films on interfacial energy and thickness”, *Macromolecules*, 34-16, 5627-5634
- [25] **Wigaeus E, Lof A, Bjurstrom R, Nordqvist M. B., 1993**, “Exposure to styrene”, *Scand J. Work Environ Health*, 9, 479-488
- [26] **ATSDR (Agency for toxic substances and disease registry), 1992**, “Toxicological profile for styrene”, Department of Health and Human Services, Public Health Service
- [27] **Beliles R. P, Butala J. H, Stack C. R., Makris S., 1995**, “Chronic toxicity and three-generation reproduction study of styrene monomer in the drinking water of rats”, *Fundam. Appl. Toxicol.*, 5, 855-868
- [28] **Foureman G. L., 1994**, “Rationale and derivation of the US environmental protection Agency’s inhalation reference concentration for styrene”, *Toxicology Mechanisms and Methods*, 13, 283-302
- [29] **Moller C, Odkvist L, Larsby B, [Tham R](#), [Ledin T](#), [Bergholtz L.](#), 1994**, “Otoneurological findings in workers exposed to styrene”, *Scand. J. Work Environ Health*, 16-3, 189-194
- [30] **Chia S. E., Jeyaratnam J., Ong C. N., Ng T. P., Lee H. S., 1997**, “Impairment of color vision among workers exposed to low concentrations of styrene”, *Am. J. Ind. Med.*, 26-4, 481-488
- [31] **Bergamaschi E, Smargiassi A, Mutti A, Franchini I, Lucchini R., 1995**, “Immunological changes among workers occupationally exposed to styrene” *Int. Arch. Occup. Environ Health*, 67, 165-171

- [32] **Wong O., 2007**, “A cohort mortality study and a case-control study of workers potentially exposed to styrene in the reinforced plastics and composites industry”, Br. J. Ind. Med., 47, 753-762
- [33] **Lee William D., Rainforth W. Mark, 1994**, “Ceramic microstructures property control by processing”, Chapman and Hall, 3
- [34] **Alexander Chediak J., 1996**, “Ceramic engineers in the 21st century”, The American Ceramic Society Bulletin, 75-1
- [35] **David W. Richerson, 1992**, “Introduction to Ceramic Engineering”
- [36] **Jeffrey Brinker , Scherer George W. Scherer, 1990**, “Sol-gel science”, Academic Press, Inc., 55-59
- [37] **J. M. Ting, R. Y. Lin, 1994**, “Effect of particle-size distribution on sintering: Part I modelling”, Journal of Materials Science, 29, 1867-1872
- [38] **J. M. Ting, R. Y. Lin, 1995**, “Effect of particle-size distribution on sintering: Part II Sintering of alumina”, Journal of Materials Science, 30, 2382-2389
- [39] **Eduardo A. Mari, 1998**, “Los materiales cerámicos”, Librería y Editorial Alsina, 239
- [40] **K. K. Ray, A.K. Dutta, 1999**, “Comparative study on indentation fracture toughness evaluations of soda-lime-silica glass”, British Ceramic Transactions, 98-4, 165-171
- [41] **James Lankford, 1982**, “Indentation microfracture in the Palmqvist crack regime: implications for fracture toughness evaluation by the indentation method”, Journal of Material Science Letters, 1, 493-495

- [42] **A. G. Evans, E. A. Charles, 1976**, “Fracture toughness determinations by indentation”, *Jornal of the American Ceramic Society*, 59, 7-8
- [43] **John B. Wachtman, 1996**, “Mechanical Properties of Ceramics”, Wiley Interscience, 62-66
- [44] **Evans, A. G., and Faber, K. T., 1984**, “Crack growth resistance of microcracking brittle materials”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 67-4, 255-260
- [45] **Richard H. J. Hannink, Patrick M. Kelly, Barry C. Muddle, 2000**, “Transformation toughening in zirconia-containing ceramics”, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83-3, 461-487
- [46] **Tertian, R., Papée, D., 1958**, *J. Phys. Chem.*, 55, 341-353
- [47] **Linsen B. G., 1973**, “Estructura y propiedades de los absorbentes y catalizadores”, Edit. Mir., 190
- [48] **Vlasov E. A., Zhurn. Priki Khim., 1978**, “Thermal stability and catalytic properties of the composite amorphous Al_2O_3 -nanocrystals ZrO_2 ”, 3, 502-506
- [49] **Kvashonskii V. I., 1985**, “Regularidades de la sinterización y control de la estructura porosa de los óxidos de aluminio”, *Kin. Kat.* 26-1, 1233-1241
- [50] **McLeod C. T., 1985**, “Aluminas for tomorrow’s ceramics”, *Ceramic Proceedings*, 1233-1241
- [51] **Rouquerol J., 1975**, “Thermal decomposition of gibbsite under low pressures Y. Formation of the boehmite phase”, *J. of Catalysis*, 36, 99-110
- [52] **Wefers Karl, Misra Chanakya, 1987**, “Oxides and hydroxides of aluminium”, *Alcoa Technical Paper*, 19, 75-92

- [53] **Lippens, B. C., Steggerda, J. J., 1970**, “Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts”, Edited by B. G. Listen, Academic Press, 171-209
- [54] **Saalfeld, H., 1960**, Neues. Jahrb. Mineral. Abh., 95, 1-87
- [55] **Lei Hong, Bu Naijing, Zhang Zefang, and Chen Ruling, 2010**, “Chemical mechanical polishing of glass substrate with α -alumina-g-polystyrene sulfonic acid composite abrasive”, DOI:10.3901/CJME.2010.03
- [56] **Xuman Wang, and Caining Zhang, 2012**, “Preparation and properties of the polystyrene-alumina nanocomposites”, Advanced Materials Research, 557-559, 519-522
- [57] **Jianli Liu, Xigeng Miao, 2005**, “Porous alumina ceramics prepared by slurry infiltration of expanded polystyrene beads”, Journal of Materials Science, 40-23, 6145–6150
- [58] **Ian D. Morrison, Sydney Ross, 2002**, “Colloidal dispersions”, Wiley Inter-Science, 2002, 402-419, ISBN:0-471-17625-7
- [59] **Fostiropoulos Konstantinos, and Rusu Marin, 2011**, “Engineering of hybrid interfaces in organic photovoltaic devices”, Solar Energy Materials and Solar Cells, 95, 1489-1494, ISSN:0927-0248
- [60] **S. R. Vázquez-García, R. Salgado-Delgado, J. A. Trejo-O'Reilly, E. Martínez, V. M. Castaño, 2004**, “Síntesis and caracterizacion of ethyl acrylate-methyl acrylate oligomers with a hidroxyl end group”, Internacional Journal of Polymer Materials, 53, 735-748, ISSN:0091-4037
- [61] **Gutiérrez Arriaga O, 2007**, “Síntesis y estudio de estructuras inorgánicas-orgánicas a base de SiO₂-PS obtenidas mediante el proceso sol-gel”, Tesis de Maestría, UMSNH

- [62] **J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, 1999**, Polymer Handbook, Fourth Edition, 2, ISSN:0-471-48172-6
- [63] **Mora Solís R, 2004**, “Obtención de pseudoboehmita a partir de sulfato de aluminio” Tesis de Licenciatura, UMSNH
- [64] **J. Zárate, G. Rosas, R. Pérez, 2005**, “Structural transformations of the pseudoboehmite to α -Al₂O₃”, Adv. In Tech. of Mat. and Mat. Proc. J. (ATM), 7-2, 181-186
- [65] **Wang Xina Zhao Xiujian, Jing Chengbin Tao, Haizheng Han Jianjun, 2005**, “Effects of nitric acid concentration on the stability of alumina sols”, Journal of Wuhan University of Technology Mater. Sci. Ed., 21, 102-105
- [66] **Douglas C. Montgomery, 2004**, “Diseño y análisis de experimentos”, Limusa Wiley, Segunda edición, 271-275, ISBN:968-18-6156-6
- [67] **ASTM, 1988**, “Standard test method for water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity of fired white ware products”, Designation:C373-88, 26-35
- [68] **Xiang Kai Fu, Yan Sui, Li Chen, 2002**, “Preparation of polystyrenylphosphonous acid of low polymerization degree and influence of initiators upon the free radical reaction mechanism”, Chinese Chemical Letters, 13-3, 219-222
- [69] **Xiu Hua Zhang and Sheng Fu Wang, 2003**, “Voltametric behavior of noradrenaline at 2-mercaptoethanol self-assembled monolayer modified gold electrode and its analytical application”, Sensors, 3, 61-68, ISSN:1424-8220
- [70] **A. Boumaza, L. Favaro, J. Lédion, G. Sattonnay, J. B. Brubach, P. Berthet, A. M. Huntz, P. Roy, R. Tétot, 2009**, “Transition alumina phases induced by heat treatment of boehmite: An x-ray diffraction and infrared spectroscopy study”, Journal of Solid State Chemistry, 182, 1171-1176

- [71] [S. Atalay](#), [H. I. Adiguzel](#), [F. Atalay](#), **2001**, “Infrared absorption study of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--CaO--SiO}_2$ glass ceramics”, *Materials Science and Engineering: A*, 304-306, 796-799
- [72] **Jorge M. Seminario and Carolina Herrera, 2007**, “Transfer of signatures from the vibrational spectrum of benzene to a silicon complex”, *Phys. Rev. A*, 75-6, 063202
- [73] **A. H. Munhoz Jr., L. F. de Miranda, G. N. Uehara, 2006**, “Study of pseudoboehmite synthesis by sol-gel process”, *Advances in Science and Technology*, 45, 260-265
- [74] **J. Zárate M., M. E. Contreras G., H. Juárez M., R. Pérez C., 2004**, “Relación microestructura-propiedades mecánicas y térmicas de compositos de circonia-alúmina”, *Revista Mexicana de Física*, 50-1, 54-56
- [75] **M. S. Khan, W. Khan, S. A. Khan, Y. Iqbal, 2002**, “UV absorbance studies of dilute polystyrene solutions in different solvents”, *Jour. Chem. Soc. Pak.*, 24-4, 237-240
- [76] [X. L. Sun](#), [Z. P. Fan](#), [L. D. Zhang](#), [L. Wang](#), [Z. J. Wei](#), [X. Q. Wang](#), [W. L. Liu](#), **2011**, “Superhydrophobicity of silica nanoparticles modified with polystyrene”, *Applied Surface Science*, 257-6, 2308-2312
- [77] **A. I. Shutov, A. G. Shabanov, Yu. L. Belousov, V. V. Fisov, 1991**, “Method of determining the elastic modulus of glass at temperatures above the vitrification temperature”, *Glass and Ceramics*, 48-4, 143-144
- [78] **Imran Oral, Hatice Guzel, Gulnare Ahmetli, 2011**, “Measuring the Young’s modulus of polystyrene-based composites by tensile test and pulse-echo method”, *Polym. Bull.*, 67, 1893-1906
- [79] **M. Asmani, C. Kermel, A. Leriche, M. Ourak, 2001**, “Influence of porosity on Young’s modulus and Poisson’s ratio in alumina ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 1081-1086

- [80] **M. A. García, A. Miranda y A. Fernández, 2001**, “Modelo de dimensionado probabilístico de vidrios en rotura”, Información Tecnológica, 12-3, 137-143
- [81] **J. I. Velasco, V. Realinho, M. Sánchez-Soto y A. B. Martínez, 2005**, “Refuerzo de la tenacidad a la fractura de polímeros amorfos por incorporación de nanopartículas laminares de hidróxidos dobles”, Anales de Mecánica de la Fractura, 22, 224-230
- [82] **A. García-Prieto, C. Baudín, 2011**, “Tenacidad y trabajo de fractura de un material frágil de alúmina”, Anales de Mecánica de la Fractura 28, 1, 125-130

APÉNDICE A

ADICIÓN DE PUNTOS CENTRALES EN EL DISEÑO 2^k

Se ha descrito que sí se agregan términos de interacción a un modelo de efectos principales o de primer orden, de donde se obtiene:

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{i<j} \sum \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (\text{A.1})$$

entonces se tiene un modelo que representa cierta curvatura (torcimiento del plano inducido por los términos de interacción $\beta_{ij} x_i x_j$) en la función de respuesta. Esta curvatura no está modelada adecuadamente por la Ec. A.1; por tanto, se considera el siguiente modelo:

$$y = \beta_0 + \sum_{j=1}^k \beta_j x_j + \sum_{i<j} \sum \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{j=1}^k \beta_{jj} x_j^2 + \epsilon \quad (\text{A.2})$$

donde las β_{jj} representa efectos cuadráticos o de segundo orden puros. La Ec. A.2, se le conoce como modelo de superficie de respuesta de segundo orden.

Cuando se realiza un experimento factorial de dos niveles, generalmente, se recurre al modelo de primer orden (Ec. A.1), pero el modelo de segundo orden (Ec. A.2) suele ser más apropiado. Sin embargo, existe un método para hacer una réplica de ciertos puntos de un diseño factorial 2^k que protege contra la curvatura de los efectos de segundo orden y, a la vez, permite una estimación independiente del error a obtenerse [66]. El método consiste en agregar puntos centrales, al sistema PS-OH/ α -Al₂O₃, en el diseño 2^k (Fig. A). Estos puntos consisten en n réplicas que se corren en los puntos $x_i = 0$ ($i = 1, 2, \dots, k$).

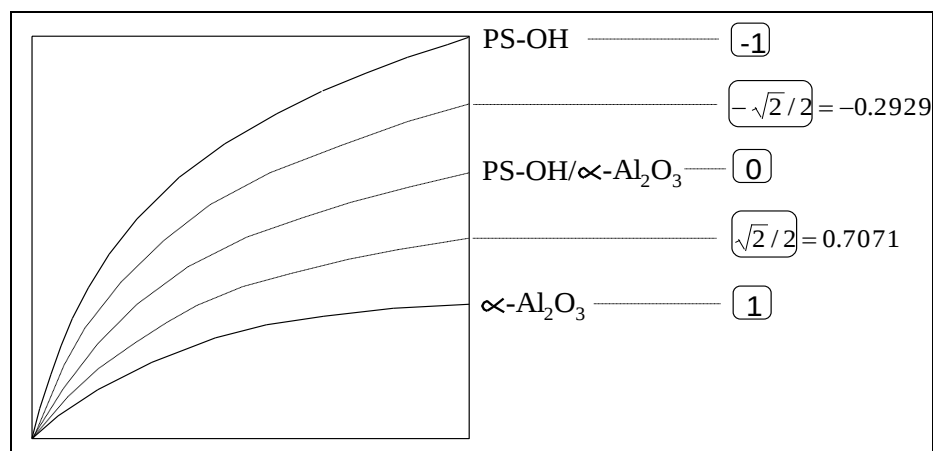


Figura A Adición de puntos centrales, al sistema PS-OH/ α -Al₂O₃, en el diseño 2^k

APÉNDICE B

DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD APARENTE POR EL MÉTODO DE ARQUÍMEDES

En una balanza analítica, se pesó el picnómetro con agua destilada, picnómetro con muestra y picnómetro con muestra y agua destilada (Fig. B). Estos pesos se tomaron como referencia, asimismo el peso del picnómetro vacío, para esta determinación [67].



Figura B Picnómetro: (1) con agua destilada, (2) con muestra y (3) con muestra y agua destilada

El picnómetro con muestra y agua destilada se depositó en baño María de agua, a 80°C durante 3 horas, para disminuir la tensión superficial del agua y por tanto, esta, se filtre en los espacios vacíos (volumen aparente) entre las partículas de la muestra. Al término de estas horas, el picnómetro se pesó, para conocer el peso del agua en los espacios vacíos, y se le adicionó más agua destilada hasta su capacidad (25 mL). El picnómetro con agua adicionada se pesó, nuevamente, y su peso, también se tomó como referencia. Por tanto, a partir de las diferencias en pesos, se calculó el peso del agua desplazada, entre estas partículas, y, asimismo, su volumen que se substituyó en la siguiente ecuación:

$$d_a = \frac{m}{v} \quad (B)$$

donde: d_a = densidad aparente de la muestra, g/cm³; m = peso de la muestra, g; v = volumen del agua desplazada, cm³.

APÉNDICE C

**A FILM OF POLYSTYRENE HYDROXYL END GROUP SUPPORTED ON SiO₂
MONOLITHS: THERMAL CONDUCTIVITY AND MICRO-INDENTATION**

By *O. Gutiérrez-Arriaga, S.R. Vásquez-García, N. Flores-Ramírez, G. Luna-Bárcenas, G. Barrera-Cardiel & C.A. León-Patiño*

University Michoacana of San Nicolas of Hidalgo

APÉNDICE D

MICRODUREZA VERDADERA (H_v)

La microdureza Vickers se determina, convencionalmente, aplicando una carga al material por medio de un indentador con geometría definida y, posteriormente, removiendo este para medir la dimensión de la huella de indentación y sustituirlas en la ecuación de microdureza:

$$H = (1.8544)(10^6)(P/d^2) \quad (D.1)$$

donde: P = carga aplicada, Kgf; $d = 2a$ = diagonal de la huella de indentación promedio, μm . Sin embargo, la microdureza determinada por esta ecuación es dependiente de la carga, y su explicación se basa en el modelo del balance de energía que asume que el trabajo externo realizado por el indentador se convierte en una componente de energía de tensión y superficie; proporcional al volumen y área de la huella de indentación, respectivamente. Por tanto, la ecuación que expresa lo descrito es:

$$Pd = \alpha d^2 + \beta d^3 \quad (D.2)$$

donde: α y β = constantes. El segundo término, del lado derecho de la ecuación, corresponde a la microdureza independiente de la carga que representa la energía consumida por la deformación plástica del material por unidad de volumen; mientras que el primer término representa a la energía gastada por la formación de una nueva área superficial en el material. La Ec. D.2 es válida para rangos de carga que no inducen al microagretamiento. Sin embargo, dividiendo ambos lados de la ecuación por d^2 , se tiene:

$$P/d = \alpha + \beta d \quad (D.3)$$

Graficando P/d contra d , se tiene una línea recta con pendiente igual a β e intercepto, en y , igual a α . Con el valor de β se puede calcular una nueva d (d_v), con la ecuación:

$$d_v = 2a_v = \beta d^3 / P \quad (D.4)$$

Asimismo, con d_v y la Ec. D.1, se puede determinar la microdureza verdadera a cargas que no induzcan al microagretamiento:

$$H_v = (1.8544)(10^6)(P/d_v^2) \quad (D.5)$$

Ó análogamente:

$$H_v = (1.8544)(10^6)(P/2a_v^2)$$

(D.6)

APÉNDICE E

TENACIDAD A LA FRACTURA (K_{IC})

En el capítulo 2, subcapítulo 2.6.1, se describió la K_{IC} , donde la relación c/a es la base para determinar esta en sólidos frágiles mediante el método de indentación, en un amplio rango de morfologías de fracturas por este. La fórmula utilizada, en este trabajo, fue la versión de Evans y Charles [42], modificada por J. Lankford [41]:

$$\left[\frac{K_{IC} \Phi}{H_v a^{1/2}} \right] \cdot [H_v / E \Phi]^{0.4} = 0.142 (c/a)^{-1.56} \quad (E)$$

donde: K_{IC} = tenacidad a la fractura, $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$; H_v = microdureza verdadera, GPa; E = módulo de Young, GPa; Φ = factor constante (~ 3). Asimismo, $2c$ = longitud de los extremos de fisura a fisura promedio; pero como las longitudes entre fisuras pueden ser diferentes; cada una de estas se mide del centro de la huella de indentación al extremo de la fisura contemplada. Por tanto, c = longitud del centro de la huella de indentación al extremo de la fisura, promedio. Para calcular la relación c/a , se efectuaron 5 indentaciones promedio (con una P de 0.2 Kg) para cada material.