



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO  
TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA**



---

**“MATERIALES CROMOGÉNOS BASE POLIÉSTER–SOL-GEL DE  
TITANIA: ESTUDIO EXPLORATORIO Y OPTIMIZACIÓN DE SUS  
PROPIEDADES COMO RECUBRIMIENTO”**

**PRESENTADO POR  
M.C. LLUVIA MARISOL FLORES TANDY**

**PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN ELECTROQUÍMICA**

**ASESORADA POR  
DR. YUNNY MEAS VONG  
DR. JOSÉ DE JESÚS PÉREZ BUENO**

*Contenido*

CONTENIDO	i
RESUMEN	ii
SUMMARY	iii
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABLAS	v
INTRODUCCIÓN	
<b>CAPÍTULO I. ANTECEDENTES</b>	
1.1. Sol-gel de metales de transición	5
1.1.1. Química en solución de precursores de alcóxidos metálicos	5
1.1.3. Estructura de los productos condensados	5
1.1.4. Síntesis de sol-gel con Isopropóxido de Titanio	7
1.2 Fenómenos Crómicos (Fotocromismo, termocromismo, tribocromismo, solvatocromismo)	8
1.2.1. Fotocromismo	9
1.2.2. Termocromismo	9
1.2.3 Mecanocromismo	10
1.2.4. Materiales fotocromicos orgánicos	12
1.2.5. Materiales fotocromicos inorgánicos	12
1.2.6. Materiales fotocromicos orgánico-inorgánico	14
1.2.7. Procesos de obtención de materiales fotocromicos base titania	14
1.3. Tecnología de Materiales Cromogénicos	16
1.3.1. Materiales fotocromicos	16
1.3.2. Materiales termocromicos y termotrópicos	19
1.3.3. Dispersiones de partículas	21
1.4. Materiales híbridos	21
1.4.1. Clasificación de híbridos	23
1.4.2. Sistemas Orgánicos o Inorgánicos Dopados	23
1.4.3. Sistemas Orgánico-inorgánicos o Híbridos	23
1.4.4. Formación de un híbrido a partir de dos materiales	25
1.4.5. Materiales híbridos orgánico-inorgánicos	25
1.4.6. Nanocompositos de matriz polimérica: Estrategia de síntesis de materiales híbridos	26

1.4.7. La importancia de la técnica de sol-gel en los materiales híbridos	26
1.4.8. Polímeros híbridos orgánico-inorgánicos PMMA	27
1.5. ADHERENCIA Y ADHESIÓN	29
1.5.1. Mecanismo de promoción de la adhesión	29
A. Teoría de Enlace Químico	29
B. Teoría de la Capa Deformable	29
C. Teoría de Mojabilidad de Superficie	29
D. Teoría del Enlace Hidrolítico Reversible	30
E. Reforzamiento del óxido	30
F. Otros Mecanismos	31
G. Redes Interpoliméricas-Enredamiento de Cadenas	31
H. Reacciones Acido-Base	31
1.5.2 Métodos de pre tratamiento aplicado a superficies para aumentar la adhesión	31
A. Trabamiento mecánico	32
B. Ataques ácidos o básicos del sustrato	32
1.6. Evaluación de resistencia mecánica, térmica y fónica	33
1.6.1. Abrasión	33
1.6.2. Fragilidad mecánica	36
1.6.3. Resistencia Térmica y fónica	37
1.6.4. Fotodeterioro de recubrimientos	39
1.7. Depósitos electroforéticos	40
1.8. Corrosión	42
1.8.1. Clasificación de Corrosión	43
1.8.2. Investigación experimental de las reacciones de corrosión	44
A. El análisis de los productos de corrosión	44
B. Siguiendo la razón de reacción química de corrosión	45
C. Siguiendo la razón de la reacción de corrosión electroquímica	45
1.8.3. Algunos casos de Corrosión relacionados con los sustratos utilizados en el estudio	46
A. Corrosión por Picadura	47
B. Corrosión generalizada (Uniforme)	48
C. Corrosión intergranular	48
1.8.4. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica aplicada a recubrimientos	50
HIPÓTESIS	53

OBJETIVOS	55
2. EXPERIMENTACIÓN	57
2.1. Materiales	57
2.2. Condiciones experimentales generales	58
2.2.1. Preparación de soluciones precursoras	59
2.2.1.1. Preparación de Sol-gel	59
2.2.2. Preparación del PMMA	59
2.2.3. Preparación de las soluciones híbridas: HIB (PMMA-TiOOH) e híbridas con otras matrices poliméricas	59
2.2.4. Preparación de HIB1 para mojado	60
2.2.5. Preparación de las soluciones de partículas del HIB para el estudio y los depósitos electroforéticos	60
2.2.6. Preparación de soluciones híbridas reforzadas para mejorar la resistencia a la abrasión	61
2.2.7. Para los FC con otros polímeros	61
2.2.8. Preparación de los híbridos HIB1-P2	61
2.2.9. Preparación de Sustratos Metálicos	62
2.2.10. Depósitos electroforéticos	62
2.3. Técnicas de caracterización para la evaluación de los materiales Híbridos	62
<b>CAPÍTULO III. ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	
3.1. Efecto Fotocrómico	68
3.1.1. Caracterización de Fenómenos fotocromicos en materiales Híbridos sol-gel PMMA-TiOOH	70
3.1.1.1 Colorimetría	81

3.1.1.2 Análisis de XPS (Composición de materiales híbridos fotocromicos)	81
3.1.1.3 UV-VIS de materiales híbridos fotocromicos	82
3.1.1.4 Resonancia paramagnética electrónica (EPR) de materiales híbridos fotocromicos	83
3.1.1.5 FT-IR de materiales híbridos fotocromicos.	
3.1.1.6 Raman de materiales híbridos fotocromicos.	87
3.1.1.7 Microscopía Electrónica de de materiales híbridos fotocromicos (HR-TEM) y SEM	96
	99
• 3.1.2. Materiales Híbridos crómicos sol-gel a base de “Polímero-TiOOH” y solventes	
3.1.2.1. Efecto fotocromico del HIB1 para su aplicación con otros solventes	104
3.1.2.2. Efecto fotocromico del HIB1 para su aplicación con otras matrices poliméricas	104
3.1.2.2.1. Efecto fotocromico hecho con material biodegradable HIB1-PCLA	108
A. Colorimetría	110
B. UV-VIS de materiales híbridos fotocromicos base PCLA	113
C. FT-IR de materiales híbridos fotocromicos.	113
D. Resonancia paramagnética electrónica (EPR) de materiales híbridos fotocromicos	114
3.1.2.2.2. Efecto fotocromico de híbrido resistente a solventes orgánicos HIB1-PVA	116
A. Colorimetría	121
B. UV-VIS de materiales híbridos fotocromicos	122
C. FT-IR de materiales híbridos fotocromicos.	124
D. Resonancia paramagnética electrónica (EPR) de materiales híbridos fotocromicos	124
3.1.2.2.3. Efecto fotocromico para artefactos o artículos de uso alimenticio del HIB1-PVAc	124

A. Colorimetría	128
B. UV-VIS de materiales híbridos fotocromicos	129
C. FT-IR de materiales híbridos fotocromicos.	129
D. Resonancia paramagnética electrónica (EPR) de materiales híbridos fotocromicos	
3.1.2.2.4. Efecto fotocromico para uso sobre papel o artículos con apariencia encerada de híbrido HIB1-PEG20000	131
A. Colorimetría	131
B. UV-VIS de materiales híbridos fotocromicos	132
C. FT-IR de materiales híbridos fotocromicos.	133
3.2.2.5. Efecto fotocromico en un polímero de grado alimenticio HIB1-HPC	134
A. Colorimetría	134
B. UV-VIS de materiales híbridos fotocromicos	135
C. FT-IR de materiales híbridos fotocromicos.	136
D. Resonancia paramagnética electrónica (EPR) de materiales híbridos fotocromicos	138
3.2 .Propiedades crómicas adicionales del Hibrido PMMA-TiOOH (Termocromicos, tribocromicos y solvatocromicos).	139
3.2.1. Ciclos combinados de efecto termocromico-fotocromico	140
3.2.2. Materiales Termocromicos obtenidos por proceso de molienda	141
3.1... Resonancia paramagnética electrónica (EPR) de materiales híbridos termocromicos	143
3.2.3. Efecto solvatocromico	143

3.3. Propiedades adicionales en recubrimientos de materiales Híbridos crómicos sol-gel PMMA-TiOOH: Abrasión, Adherencia, Transparencia, resistencia térmica y durabilidad a luz UV, visible o solar.	144
3.3.1. Transparencia	149
3.3.2. Efecto del sol-gel de TiO <sub>2</sub> en las propiedades térmicas del PMMA	150
3.3.3. Efecto del sol-gel de TiO <sub>2</sub> en la vida del PMMA a exposición UV y solar y desempeño del HIB1	151
3.3.4. Abrasión	152
3.3.4.1. Resultados de Optimización	154
3.3.5. Adherencia	154
3.3.5.1. Relación de la adherencia del HIB1 con la síntesis de sol-gel	157
3.3.5.2. Efecto de solventes de distinto punto de ebullición en la adherencia del HIB1 sobre sustratos de Acero 304	157
3.3.5.3. Relación de la adherencia con la concentración de sol-gel	164
CONCLUSIONES	165
REFERENCIAS	168
Anexo A. Información complementaria del material híbrido cromogénico HIB1	180
Anexo B. Recubrimientos transparentes y transparentes coloreados	215
Anexo C. Información complementaria de materiales base	230
Anexo D. Técnicas de análisis	235
Anexo E. Presentaciones en congresos	248

## RESUMEN

Los materiales cromogénicos puramente orgánicos, híbrido de las especies inorgánicas orgánicas, inorgánicas dopados y semiconductores han sido ampliamente estudiados y aplicados en una variedad de campos. Sin embargo, la necesidad de materiales cromogénicos a base de compuestos de metales de transición, por sus propiedades ópticas y de bajo costo, los hace de interés constante en los materiales de investigación. En este trabajo se prepararon híbridos de materiales orgánicos-inorgánicos a base de polímeros de poliéster y de las especies de hidróxido de titanio por el proceso sol-gel. Del proceso conjunto de la hidrólisis y condensación se obtuvieron materiales con propiedades cromogénicas múltiples. Los resultados espectroscópicos de Infrarrojo, UV-Vis y ESR muestran: formación de interacciones ácido-base entre el hidróxido de titanio y los grupos orgánicos de las especies de poliéster, formación de complejos permanentes después de estímulo térmico, ionización de las especies de óxido de titanio después de la excitación por disolventes polares. También se ha investigado su desempeño anticorrosivo, antiabrasivo, hidrofílico y colorante como recubrimiento, con el apoyo de las técnicas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), Cámara de Niebla Salina (CNS), prueba Taber, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y mediciones de ángulo de contacto. Los resultados de las pruebas de resistencia a la corrosión muestran que los recubrimientos híbridos aquí obtenidos, son capaces de proteger al acero inoxidable 304 y aluminio, estas buenas propiedades anticorrosivas de los recubrimientos híbridos se muestran a bajas concentraciones de sol-gel de titanio y a alta concentración con disolventes de alto punto de ebullición. Los recubrimientos híbridos con propiedades crómicas presentan: resistencia a la abrasión cuando se refuerzan con partículas de alúmina y óxido de circonio, alta hidrofiliidad cuando se combinan con partículas de sol-gel de hidróxido de aluminio, alta velocidad de respuesta fotocromica y baja velocidad de decoloración después de suspender la exposición a luz ultravioleta y solar. Adicionalmente, se realizó un estudio de depósito electroforético de las partículas fotosensibles y se depositaron sobre acero. Los resultados de potencial zeta demuestran que los agentes de control de carga, estabilizan las partículas para todo el



rango de pH. Se obtuvieron depósitos densos agregando PEG 400. Finalmente, los híbridos cromógenos poliéster-hidróxido de titanio deben sus cambios ópticos a la formación de pares electrón-hueco con la luz ultravioleta y la acción de estos sobre el envolvente orgánico (poliester-solvente), este cambio óptico se debe al cambio de valencia con la luz de Ti(IV)-blanco a Ti(III)-café. Las propiedades que son exhiben estos híbridos, los vuelven potencialmente útiles en varias aplicaciones.

## ABSTRACT

Chromogenic materials of both organic chemistry-purely based, hybrid of inorganic-organic species, inorganic-doped and semiconductor-type have been widely studied and applied in a variety of fields. However, the need of chromogenic materials based on transition metals compounds because its optical properties and low cost made them of constant interest in materials research. Hybrid and composites inorganic-organic materials based on polyester polymers and titanium hydroxide species have been prepared by the sol-gel process. The whole hydrolysis and condensation process results in multiple chromogenic materials. Infra-red, UV-Vis, ESR spectroscopic results show the formation of hydrogen bond between titanium hydroxide and polyester species,  $n-\pi^*$   $\pi-\pi^*$  reversible transitions after light excitation, permanent complex formation after thermal stimulus and ionization of titanium oxide species after polar solvent excitation. Anticorrosive, antiabrasive, hydrophilic and coloration properties of the hybrid coatings have also been investigated through electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Salty Fog Chamber test (CNS), Taber test, Scanning Electron Microscopy (SEM) and contact angle measurements. The results show good anticorrosive properties of hybrid coatings at low titania sol-gel concentrations and high boiling point polymer solvents, high abrasion resistance when reinforced with alumina and zirconia particles, highly hydrophilic coatings when combined with aluminum hydroxide sol-gel particles, high velocity of coloration and low velocity of discoloration at uv and solar light exposition. Specially, an electrophoretic study of hybrid particles was allowed by zeta potential measurements and also the deposition of the photochromic particles onto stainless steel. The results show good electrophoretic mobility when charged with quaternary amine agents and stability at medium pH values. Dense deposits were obtained using PEG400.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1.</b> Piezocromismo de $\text{CuMo}_1\text{-xWxO}_4$ con presión dactilar [9].	10
<b>Figura 1.2.</b> Reacción mecanocrómica del piroxicam [10].	
<b>Figura 1.3.</b> Espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica del Polimetil metacrilato (PMMA) con cambios mecanoquímicos [12].	11
<b>Figura 1.4.</b> Imágenes de una película de $\text{TiO}_2/\text{Ni(OH)}_2$ antes (a) y después (b) de exposición a luz UV por 2 h en buffer (pH 10) de $\text{NaHCO}_3/\text{NaOH}$ [39].	18
<b>Figura 1.5.</b> Espectro de transmitancia para un plástico fotocromico para PPG conocido como Transitions™. Se muestran los estados al estar expuesto y sin exposición [40].	18
<b>Figura 1.6.</b> Eficiencia de coloración de DH-15 a concentraciones 1) $6 \times 10^{-5}$ , 2) $3 \times 10^{-5}$ , 3, 4) $9 \times 10^{-4}$ mol/l de en $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ a temperatura de cuarto (R=Fluoreno).	19
<b>Figura 1.7.</b> Propiedades ópticas del Interpanel/BASF un prototipo de ventanatermocromica en hidrogel, consistente de un gel de 1mm de espesor entrepaneles de 4 mm de vidrio flotante [40].	19
<b>Figura 1.8.</b> Ilustración del efecto de trabamiento mecánico [60]	32
<b>Figura 1.9.</b> Ilustración del efecto de diferencia electrostática [60].	32
<b>Figura 1.10.</b> Efecto del espesor de recubrimiento en la tensión residual para un contenido intermedio de relleno de partículas de 20%. Las líneas sólidas representan el valor medio para los recubrimientos adheridos [61].	33
<b>Figura 1.11.</b> Perfiles topográficos de sección transversal del área de contacto bajo condiciones estacionarias de rodado. (a) 5000 ciclos. b) 10 000 ciclos.	34
<b>Figura 1.12</b> Topografía de una huella después de prueba de fretting bajo condiciones estacionarias de rolado (N 5 10 000; Id 5200 mm). (a) Perfil láser. (b) Imagen de Microscopía óptica [62].	34
<b>Figura 1.13.</b> Perfiles topográficos de las secciones transversales del área de contacto bajo condiciones de contacto torsionales. (a) 1000 ciclos, (b) 5000 ciclos, (c) 10 000 ciclos.	35
<b>Figura 1.14.</b> Observación por SEM de la evidencia de grietas producidas por torsión en PMMA (torsion; N 5 1000; Id 5200 mm). (a) Vista del area de contacto.	35
<b>Figura 1.15.</b> Esfuerzo residual como una función de la concentración de relleno	36

de partículas

0, valor medio (t l std. dev.); m, valor más alto; --, valor predicho [61].

**Figura 1.16.** Variación del módulo con el contenido del relleno de partículas, valores experimentales; ---Partículas interaccionando + adhesión, - - - -Partículas que no interaccionan + adhesión; -.- Partículas que no interaccionan + deslizamiento [61]. 36

**Figura 1.17.** Superficie de recubrimiento de PMMA pigmentado con dióxido de titanio fase rutilo (x67 microscopio óptico) mostrando celdas de Benard y algo de aglomeración de relleno de partículas [61]. 37

**Figura 1.18.** Determinación del punto de solidificación a partir de la variación de Tg con el solvente y el contenido del relleno de partículas [61]. 38

**Figura 1.19.** Variación de Tg con la concentración de solvente a, películas claras; 0.30% películas pigmentadas [61]. 38

**Figura 1.20.** Sistema de estudio común para el depósito por electroforesis [81]. 40

**Figura 1.21.** Imagen de SEM de (a) nanopartículas simples de TiO<sub>2</sub>. 41  
(b) nanopartículas modificadas [83].

**Figura 1.22.** Potencial Zeta de la nanopartícula modificada en un medio dieléctrico [83]. 41

**Figura 1.23.** Imágenes de SEM de (a) TiO<sub>2</sub>, (b) PMMA- TiO<sub>2</sub> [84]. 42

**Figura 2.1.** Máquina para pruebas de abrasión TABER. 65

**Figura 2.2.** Aparato para medición de espesor. 65

**Figura 2.3.** Cámara de Niebla Salina 65

**Figura 3.1.** Imágenes de los recubrimientos fotocromicos a) al exponerse a luz solar, b) al retirarse. 76

**Figura 3.2.** Espectro de UV-Vis del HIB1-PMMA reforzado con sol gel de IPAL antes y después de la exposición a UV. 78

**Figura 3.3.** Gráfica de Variación de  $(\square h \square) \square$  con energía del híbrido fotocromico HIB1-PMMA obtenido por a) Espectroscopía UV-Vis, b) Espectroelectroquímica. 79

**Figura 3.4.** A) Esquema de color CIE Lab para el retorno de color a tiempos de 0 min (Diamante Amarillo), 15 min (Diamante Rojo), 40 min (Diamante Blanco), 60 77

min (Diamante verde), después del efecto fotocromico. Las estrellas corresponden a las posiciones de los cuatro principales colores. B) El correspondiente Diagrama de Cromaticidad con los parámetros x, y. 80

**Figura 3.5.** Evolución del color a) L\*, b) a\* y c) b\*: antes, durante y después de la exposición a luz UV de híbrido HIB1-DO C35 con los precursores de titanio SGTIPOT y SGTNBT. 81

**Figura 3.6.** Evolución del parámetro de color b del híbrido HIB1-PMMA antes, durante y después de la radiación del HIB1 a diferente concentración. 83

**Figura 3.7.** Espectro de XPS de HIB1-DO a) Survey, b) Ti 2p 20 B, c) O1s 20 B, d) C 1s 20 B. Antes y después de la radiación, los valores de eV para Ti 3/2p y Ti 1/2p cambiaron dos unidades (Tabla 3.2.), según algunos autores podría corresponder a  $Ti^{4+}$  (~458.8 eV),  $Ti^{3+}$  (~457.1 eV) y  $TiO^-$  (~457.7 eV) indicar un cambio de valencia en el titanio [99] [100]. 84

**Figura 3.8.** Espectro de ultravioleta-visible del recubrimiento  $TiO_m(OH)_n/PMMA$  a diferentes tiempos posteriores a la aplicación de UV durante, a) 0 min, b) 20 min, c) 40 min, d) 60 min, e) 80 min, f) 14 h con retorno a espectro característico original. 86

**Figura 3.9.** Espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica del recubrimiento  $TiO_m(OH)_n/PMMA$  a diferentes tiempos posteriores a la aplicación de UV durante, a) 0 min, b) 20 min, c) 40 min, d) 60 min, e) 80 min, f) 14 h con retorno a espectro característico original. 86

**Figura.3.10.** Espectro de Infrarrojo de a)  $TiO_2$  Degussa, b) Sol-gel de  $TiO_2$  (butóxido de titanio), c) Isopropanol. 87

**Figura 3.11.** Espectro de Infrarrojo del recubrimiento de a) PMMA y b) SGTIPOT. 88

**Figura 3.12.** Espectro de Infrarrojo del recubrimiento  $TiO_m(OH)_n/PMMA$ , SGTIPOT y PMMA. 88

**Figura 3.13.** Espectro Raman del recubrimiento  $TiO_m(OH)_n/PMMA$ , SGTIPOT y PMMA. 89

**Figura 3.14.** a) Imágenes de SEM del recubrimiento híbrido HIB1 sobre acero inoxidable a1) B1ASAL, 500X, a2) B1MSAL, 500X; b) Espectros de EDX, b1) 87

B1ASAL, 500X, b2) B1MSAL, 500X. 91

**Figura 3.15.** Imágenes de HR-TEM del HIB1-PMMA: a) C35, b) C310 200000x, c) SGTIPOT-500,000x. 91 88

**Figura 3.16.** Espectro de Raman del recubrimiento  $TiO_2$  Degussa, b) sol-gel HIB1 preparado con butóxido de titanio, c) sol-gel HIB1 preparado con isopróxido de titanio. 92

**Figura 3.17.** Estimación de la energía de la banda prohibida,  $E_g$ , para los recubrimientos híbridos con distintos solventes, a) HIB1- $CHCl_3$ , b) HIB1-DB, c) HIB1-MF y d) HIB1-THF. 95 89

**Figura 3.18.** Espectro de XPS para los recubrimientos híbridos con distintos solventes, a) HIB1- $CHCl_3$ , b) HIB1-DO, c) HIB1-Tolueno y la referencia d) Mezcla de PMMA y  $TiO_2$  (Degussa). 96

**Figura 3.19.** Espectros de Infrarrojo de híbrido fotocromico preparado con diferentes solventes: a) C310 DEGUSSA, b) C310 CLOROFORMO, c) C310 DO, d) C310 TOLUENO. 98 89

**Figura 3.20.** Imágenes de recubrimientos fotocromicos HIB1-PMMA con ésteres: a) Dimetil Carbonato, b) Dietil Cloro Malonato, c) Dietil Succinato, d) Dietil Malonato, e) Dietil Oxalato. 98

**Figura 3.21.** Evolución del color del HIB1-PCLA antes, durante y después de la radiación. 99

**Figura 3.22.** Espectro de ultravioleta-visible del recubrimiento  $TiO_m(OH)_n$ /PCLA a diferentes tiempos posteriores a la aplicación de UV durante, a) 0 min, b) 20 min, c) 40 min, d) 60 min, e) 80 min, f) 14 h con retorno a espectro característico original. 100

**Figura 3.23.** Gráficas de a) La banda prohibida del híbrido HIB1 obtenido por Espectroscopía UV-Vis del HIB1-PCLA. 101

**Figura 3.24.** Espectro de Infrarrojo del recubrimiento a) PCLA y b) SGTIPOT. 102

**Figura 3.25.** Espectro de Infrarrojo del recubrimiento  $TiO_m(OH)_n$  / PCLA, SGTIPOT y PCLA. 103

**Figura 3.26.** Espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica del recubrimiento  $TiO_m(OH)_n$  / PCLA a diferentes tiempos posteriores a la aplicación de UV durante, a) 0 min, b) 20 min, c) 40 min, d) 60 min, e) 80 min, f) 14 h con retorno a espectro característico original. 103

**Figura 3.27.** Evolución del color del parámetro  $b^*$  del híbrido PVA-TiO<sub>2</sub> con exposición a luz UV. 104

**Figura 3.28.** Espectro de ultravioleta-visible del recubrimiento TiO<sub>2</sub>/PVA a diferentes tiempos posteriores a la aplicación de UV durante, a) 0 min, b) 20 min, c) 40 min, d) 60 min, e) 80 min, f) 14 h con retorno a espectro característico original. 105

**Figura 3.29.** Gráficas de a) La banda prohibida del híbrido HIB1 obtenido por Espectroscopía UV-Vis del HIB1-PVA. 106

**Figura 3.30.** Espectro de Infrarrojo de a) recubrimiento de PVA, b) partículas de TiO<sub>2</sub>. 107

**Figura 3.31.** Espectro de Infrarrojo del recubrimiento TiO<sub>2</sub>/PVA TiO<sub>2</sub> y PVA.

**Figura 3.32.** Espectro Raman del recubrimiento TiO<sub>2</sub>/PVA TiO<sub>2</sub> y PVA.

**Figura 3.33.** Espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica del recubrimiento TiO<sub>2</sub>/PVA a diferentes tiempos posteriores a la aplicación de UV durante, a) 0 min, b) 20 min, c) 40 min, d) 60 min, e) 80 min, f) 14 h con retorno a espectro característico original.

**Figura 3.34.** Evolución del color del parámetro  $b$  antes, durante y después de la exposición a luz UV del HIB1-PVAc.

**Figura 3.35.** Espectro de ultravioleta-visible del recubrimiento TiO<sub>m</sub>(OH)<sub>n</sub>/PVAc a diferentes tiempos posteriores a la aplicación de UV durante, a) 0 min, b) 20 min, c) 40 min, d) 60 min, e) 80 min, f) 14 h con retorno a espectro característico original

**Figura 3.36.** Gráficas de a) La banda prohibida del híbrido HIB1 obtenido por Espectroscopía UV-Vis del híbrido HIB1-PVAc.

**Figura 3.37.** Espectro de Infrarrojo del recubrimiento de a) PVAc y b) SGTIPOT.

**Figura 3.38.** Espectro de Infrarrojo del recubrimiento TiO<sub>m</sub>(OH)<sub>n</sub>/PVAc, SGTIPOT y PVAc.

**Figura 3.39.** Espectro Raman del recubrimiento TiO<sub>m</sub>(OH)<sub>n</sub>/PVAc, SGTIPOT y PVAc.

**Figura 3.40.** Espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica del recubrimiento TiO<sub>m</sub>(OH)<sub>n</sub>/PVAc a diferentes tiempos posteriores a la aplicación

de UV durante, a) 0 min, b) 20 min, c) 40 min, d) 60 min, e) 80 min, f) 14 h con retorno a espectro característico original.

**Figura 3.41.** a) Imágenes de recubrimiento HIB1-PEG20000 sobre papel cartón, b) Evolución del color del parámetro  $b^*$ , c)  $a^*$  y d)  $L^*$  antes, durante y después de la radiación C35-PEG20000 40  $\mu\text{m}$ .

**Figura 3.42.** Espectro de ultravioleta-visible del recubrimiento  $\text{TiO}_m(\text{OH})_n/\text{PEG20000}$  a diferentes tiempos posteriores a la aplicación de UV durante, a) 0 min, b) 20 min, c) 40 min, d) 60 min, e) 80 min, f) 14 h con retorno a espectro característico original.

**Figura 3.43.** Gráficas de a) La banda prohibida del híbrido HIB1 obtenido por Espectroscopía UV-Vis del híbrido HIB1-PEG20000.

**Figura 3.44.** Espectro de Infrarrojo del recubrimiento a) PEG20000 y b) SGTIPOT.

**Figura 3.45.** Espectro de Infrarrojo del recubrimiento  $\text{TiO}_m(\text{OH})_n/\text{PEG20000}$ , SGTIPOT y PEG20000.

**Figura 3.46.** Evolución del color del parámetro  $b$  antes, durante y después de la radiación HIB1-HPC.

**Figura 3.47.** Espectro de ultravioleta-visible del recubrimiento  $\text{TiO}_m(\text{OH})_n/\text{HPC}$  a diferentes tiempos posteriores a la aplicación de UV durante, a) 0 min, b) 20 min, c) 40 min, d) 60 min, e) 80 min, f) 14 h con retorno a espectro característico original

**Figura 3.48.** Gráficas de a) La banda prohibida del híbrido HIB1 obtenido por Espectroscopía UV-Vis del híbrido HIB1-HPC.

**Figura 3.49.** Espectro de Infrarrojo del a) HPC y b) SGTIPOT.

**Figura 3.50.** Espectro de Infrarrojo del recubrimiento  $\text{TiO}_m(\text{OH})_n/\text{HPC}$ , SGTIPOT y HPC.

**Figura 3.51.** Espectro Raman del recubrimiento  $\text{TiO}_m(\text{OH})_n/\text{HPC}$ , SGTIPOT y HPC.

**Figura 3.52.** Espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica del recubrimiento  $\text{TiO}_m(\text{OH})_n/\text{HPC}/\text{CHCl}_3$  a diferentes tiempos posteriores a la aplicación de UV durante, a) 0 min, b) 20 min, c) 40 min, d) 60 min, e) 80 min, f) 14 h con retorno a espectro característico original.



**Figura 3.53.** Imágenes de recubrimientos híbridos fotocromicos base Alúmina sobre aluminio pretratado: a) HIB1-IPAL, b) HIB1-ASB, c) HIB1-LUDOX, d) HIB1- $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Figura 3.54.** Evolución del color del parámetro b antes, durante y después de la radiación a) C35, b) C310, c) Gamma-F, d) Zeta-F.

**Figura 3.55.** Espectros de ultravioleta-visible del recubrimiento  $\text{TiO}_m(\text{OH})_n/\text{PMMA}$  en combinación con: a) SG de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (base IPAL), b) SG de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (base ASB), c) Partículas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , d) Gel de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (LUDOX).

**Figura 3.56.** Gráficas de energía de la banda prohibida del híbrido HIB1 obtenido por Espectroscopía UV-Vis, a) TSCAL, b) HIB1- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , c) HIB1-IPAL, d) HIB1LUDOX.

**Figura 3.57.** Espectro de Infrarrojo del a) sol-gel-IPAL y b) sol-gel-LUDOX.

**Figura 3.58.** Espectro de Infrarrojo del recubrimiento a) HIB1-IPAL y b) HIB1-LUDOX.

**Figura 3.59.** Imágenes de HIB1 termocrómico combinado con efecto fotocromico del PVAc.

**Figura 3.60.** Evolución del color del parámetro b antes, durante y después de la radiación HIB1-PVAc y cambio en la temperatura.

**Figura 3.61.** Espectro de ultravioleta-visible del recubrimiento  $\text{TiO}_m(\text{OH})_n/\text{PVAc}$  a  $25^\circ\text{C}$  y  $130^\circ\text{C}$ .

**Figura 3.62.** Espectro de IR del recubrimiento  $\text{TiO}_m(\text{OH})_n/\text{PVAc}$  a  $25^\circ\text{C}$  y  $130^\circ\text{C}$ .

**Figura 3.63.** Espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica del recubrimiento  $\text{TiO}_m(\text{OH})_n/\text{PMMA}/\text{CHCl}_3$  con cambio termocrómico a diferentes concentraciones de soles de  $\text{TiO}_2$ .

**Figura 3.64.** Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de las partículas. a) Sin cambio, b) con cambio termocrómico.

**Figura 3.65.** Termograma del termocromito PMMA/DO/TiOOH-1 polvo seco.

**Figura 3.66.** DTA del HIB1-PMMA en solución líquida.

**Figura 3.67.** Espectro de ultravioleta-visible del híbrido meanosolvatocrómico HIB1-PMMA al 10%, a) antes del efecto, b) después del efecto.

**Figura 3.68.** Espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica del HIB1-PMMA al 10% a) antes del efecto, b) después del efecto, c) región de 1500-3000 G después del efecto, d) región de 3000-4000 G después del efecto.

**Figura 3.69.** Imagen de recubrimiento HIB1 al 2%, 5%, 10%, 20% sobre acrílico.

**Figura 3.70.** Espectros de transmisión de recubrimientos fotocromáticos de transparentes a opacos.

**Figura 3.71.** Análisis de TGA para una muestra de HIB1-PMMA en polvo.

**Figura 3.72.** Análisis de TGA para una muestra de HIB1-PMMA en solución líquida.

**Figura 3.73.** Imágenes de algunos recubrimientos HIB1 que presentaron amarillamiento después de exposición a luz UV.

**Figura 3.74.** Resultados de Cámara UV de HIB1-PMMA a diferentes concentraciones de Sol-gel de  $\text{TiO}_2$  y PMMA. a) antes de exponerse a UV, b) después de exp. UV.

**Figura 3.75.** Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía Óptica de los recubrimientos evaluados con la prueba TABER, a) C310, B) C310- $\gamma$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ , c) C310-YSZ.

**Figura 3.76.** Imágenes de los recubrimientos HIB1 sobre acero decapado con acabado P3, a) razón 7.5:1 IpOH:  $\text{H}_2\text{O}$ , b) 2.5:1 IpOH:  $\text{H}_2\text{O}$ .

**Figura 3.77.** Imágenes de los recubrimientos después de la exposición a spray salino y prueba de adherencia.

**Figura 3.78.** Diagramas de Nyquist para acero 304 con distinto acabado superficial a) P3, b) sin acabado, c) Comparación.

**Figura 3.79.** Diagrama de Nyquist de recubrimientos híbridos de PMMA-TiOOH sobre acero inoxidable 304: HIB1 a 1-90% sol-gel  $\text{TiO}_2$ , a) Razón PMMA/DO 5/40, b) 5/20.

**Figura 3.80.** Gráfica comparativa de resistencia a la corrosión vs espesor para los recubrimientos híbridos de PMMA-TiOOH sobre acero inoxidable 304:

HIB1 a 1-90% sol-gel TiO<sub>2</sub> y razón PMMA/DO 5/40.

**Figura 3.81.** Gráficas de Resistencia a la corrosión ( $\Omega$ ) vs Espesor ( $\mu\text{m}$ ) para el HIB1 a diferentes composiciones y espesores.

**Figura 3.82.** Gráficas de Resistencia a la corrosión ( $\Omega$ ) vs Espesor ( $\mu\text{m}$ ) para el HIB1 a diferentes contenidos de sol-gel para a) 5/40 p/v de PMMA en DO, b) 5/20 p/v de PMMA en DO.

**Figura 3.83.** Diagrama de Nyquist de Aluminio.

**Figura 3.84.** Imágenes de los recubrimientos híbridos fotocromáticos sobre acero inoxidable 304 acabado roll-on: a) Acero 304 c/TT a las 264 h de prueba con falla a las 264 h, con corrosión roja tanto en esquinas como en zonas planas. A Zopra 3 (más bajo contenido de solventes) 10% (5/5) con tratamiento térmico a 100°C a las 264 h de prueba con falla a las 264 h, este sustrato de acero 304 presenta corrosión roja en zonas alrededor del recubrimiento a los 15 días de prueba, b) Zopra 3 (más bajo contenido de solventes) 10% (5/5) con tratamiento térmico a 160°C a las 264 h de prueba con falla a las 264 h, este sustrato de acero 304 presenta corrosión roja en zonas alrededor del recubrimiento así como ciertas áreas con posible ampollamiento, c) C310 ( $\epsilon=52,52,54,52,50 \mu\text{m}$ ) a las 264 h de prueba, a las 264 h, este recubrimiento muestra desprendimiento y el sustrato corrosión roja, d) C34F ( $\epsilon=38,38,37,35,37 \mu\text{m}$ ) a las 264 h de prueba con falla a las 264 h, este recubrimiento muestra desprendimiento y el sustrato de acero 304 corrosión roja, el recubrimiento ya estaba separado del metal antes de iniciar la prueba, e) C34F-2 ( $\epsilon=60, 62, 60, 68, 60 \mu\text{m}$ ) a las 264 h de prueba con falla a las 264 h, este recubrimiento muestra desprendimiento y el sustrato corrosión roja. Cabe destacar que ya estaba separado el recubrimiento del metal, f) C34F TOLU 350 ( $\epsilon=58,36, 56, 45, 35 \mu\text{m}$ ) a las 264 h de prueba con falla a las 264 h, este recubrimiento muestra desprendimiento y el sustrato corrosión roja. Cabe destacar que ya estaba separado el recubrimiento del metal. Cabe destacar que ya estaba separado el recubrimiento del metal, g) C35F ( $\epsilon=45, 45, 47, 47, 43 \mu\text{m}$ ) a las 360 h de prueba con falla a las 360 h, este recubrimiento muestra desprendimiento y el sustrato corrosión roja, h) C35 a las 360 h de prueba con falla a las 360 h, este recubrimiento muestra desprendimiento y el sustrato de acero 304 corrosión roja, i) C32F

( $\epsilon=37,39,38,37,36 \mu\text{m}$ ) a las 264 h de prueba con falla a las 264 h, este recubrimiento muestra desprendimiento y el sustrato de acero 304 corrosión roja, j) C320 DO 20160 a las 360 h de prueba con falla a las 360 h, 360 h con corrosión roja, la pieza presentó corrosión roja a los 15 días de prueba, k) C320 20160 a las 360 h de prueba con falla a las 360 h, el sustrato de acero 304 presenta corrosión roja así como ciertas áreas con posible ampollamiento, l) C35 DO 20160 a las 360 h de prueba con falla a las 360 h, el sustrato de acero 304 presenta corrosión roja en bajo contenido a los 15 días de prueba y de buen estado, m) C35 Dmal 20/160 ( $\epsilon=41, 43, 45, 41,41 \mu\text{m}$ ) a las 360 h de prueba con falla a las 360 h, el sustrato de acero 304 presenta corrosión roja, así como ciertas áreas con posible ampollamiento, n) C310 Dmal 20/160 ( $\epsilon=46,45,46,41,41 \mu\text{m}$ ) a las 360 h de prueba con falla a las 360 h, el sustrato de acero 304 presenta corrosión roja, así como, ciertas áreas con posible ampollamiento.

**Figura 3.85.** Imágenes de los recubrimientos HIB1-PMMA con diferentes pesos moleculares sobre aluminio con SB y decapado a tres diferentes pesos moleculares P.M=15,000, P.M=350,000, P.M=1x10<sup>6</sup>. a) 5-40-5%-P.M=1X10<sup>6</sup> ( $\epsilon=16, 17, 14 \mu\text{m}$ ), b) 5-40-5%-P.M=35X10<sup>4</sup> ( $\epsilon=17, 14,14\mu\text{m}$ ), c) 5-20-10%-P.M=15X10<sup>3</sup> ( $\epsilon=6, 13, 12 \mu\text{m}$ ), d) 5-20-5%-P.M=35X10<sup>4</sup> ( $\epsilon=\mu\text{m}$ ).

**Figura 3.86.** Imágenes de los recubrimientos HIB1-PMMA sobre aluminio con SB y decapado con dos fuentes de sol-gel de TiO<sub>2</sub>: a) sol-gel de Isopropóxido de titanio 5-40-5%- P.M. 1X10<sup>6</sup> ( $\epsilon=17,14, 14 \mu\text{m}$ ), b) sol-gel de butóxido de titanio 5-40-5%-P.M.35X10<sup>4</sup> ( $\epsilon=37, 41,38 \mu\text{m}$ ).

**Figura 3.87.** Imágenes de los recubrimientos HIB1-PMMA-DO sobre aluminio con SB y decapado a cuatro diferentes concentraciones a) 2.5\_2.5, b) 2.5\_7.5, c) 1x10<sup>5</sup> a) 2.5\_2.5 (5\_20) ( $\epsilon=\mu\text{m}$ ) Falla en CNS=Sin falla a 5040 h, b) 2.5\_2.5 (5\_40) ( $\epsilon=\mu\text{m}$ ) CNS=Sin falla a 5040 h,c) 2.5\_7.5 (5\_20) ( $\mu\text{m}$ ) CNS=Sin falla a 5040 h, d) 2.5\_7.5 (5\_40) ( $\epsilon=\mu\text{m}$ ) CNS=Sin falla a 5040

**Figura 3.88.** Imágenes de los recubrimientos HIB1-PMMA con diferentes solventes sobre aluminio con SB y decapado y acero inoxidable 304: a) HIB1-MF 5\_40 ( $\epsilon=21, 27, 24 \mu\text{m}$ ) con falla en CNS=24 h con 0.5-1.0% de corrosión roja, b) HIB1 MF 5% C35 Formiato PMMA1 ( $\epsilon=7, 14, 28, \mu\text{m}$ ) con falla en CNS=528 h con 0.5-1.0% de corrosión roja, c) HIB1-TOL (76,4  $\mu\text{m}$ ) 0% con falla en CNS=1680

h, no presentó daño alguno después de la prueba, d) HIB1-TOL C35 Tolueno PMMA 5 40 ( $\epsilon=15, 18, 2 \mu\text{m}$ ) 0% con falla en CNS=1368 h, no presentó defecto después de la prueba, e) HIB1-THF 5\_20 ( $\epsilon=10,18, 16 \mu\text{m}$ ) 0% de falla en CNS=1368 h, no presentó defecto alguno después de la prueba, f) HIB1-THF 5\_40 ( $\epsilon=36, 32, 38 \mu\text{m}$ ) con falla en CNS=576 h con 2.5-5.0% de corrosión roja, g) C35 Butirato PMMA ( $\epsilon=38, 36, 41 \mu\text{m}$ ) con falla en CNS=168 h con 1-0.25% de corrosión roja, no presentó algún otro defecto, h) C35 Butirato PMMA 5 40 ( $\epsilon=39,37, 36 \mu\text{m}$ ) con falla en CNS=360 h con 1 - 2.5% de corrosión roja, i) HIB1-CL 5\_20 (7,5  $\mu\text{m}$ ) 0% de falla en CNS=1368 h, no presentó defecto después de la prueba, j)  $\text{CHCl}_3$  C35 PMMA 540 ( $\epsilon=14,8 \mu\text{m}$ ) con falla en CNS=360 h con 1-2.5% de corrosión roja.

**Figura 3.89.** Imágenes de los recubrimientos HIB1-PMMA sobre aluminio con SB y decapado y acero inoxidable 304 con tres diferentes fuentes de alúmina: a) Sol-gel de Alúmina (base Isopropóxido de aluminio) TSC-AL ( $\epsilon=6, 10,15 \mu\text{m}$ ) con falla en CNS=360 h con 10-25% de manchas blancas después de la prueba, no presentó algún otro defecto, b) Sol-gel de Alúmina (base isopropóxido de aluminio) IP-AL ( $\epsilon=6, 13, 11 \mu\text{m}$ ) con falla en CNS=360 h con 1-2.5% de manchas blancas a las 360 h de prueba, el porcentaje de area dañada fue entre 1-2.5%. No presentó algún otro defecto.

**Figura 3.90.** Imágenes de los recubrimientos con diferentes matrices poliméricas PCLA, PVAc, HIB1-PMMA-co-EMA, AMA, BMA sobre aluminio con SB y decapado y acero inoxidable 304, a) 5% PCLA ( $\epsilon=42, 41, 45 \mu\text{m}$ ), b) 5% PVAc ( $\epsilon=27,27,25 \mu\text{m}$ ), c) DO PMMA-co-EMA ( $\epsilon=16,10,12 \mu\text{m}$ ), d) 20/60 EMA ( $\epsilon=111,88,88 \mu\text{m}$ ), f) DO BMA ( $\mu\text{m}$ ), g) DO BMA ( $\epsilon=8,11,14 \mu\text{m}$ ), h) DO PMMA-co-BMA ( $\epsilon=33,28,13 \mu\text{m}$ ), i) DO AMA ( $\epsilon=9,11,8 \mu\text{m}$ ), j) DO PMMA-co-AMA ( $\epsilon=\mu\text{m}$ ).

**Figura 3.91.** Imágenes de los recubrimientos HIB1 con diferentes matrices poliméricas sobre aluminio con SB y decapado y acero inoxidable 304 : a) PCLA ( $\epsilon=4, 6, 11, 22 \mu\text{m}$ ) con 0% de falla en CNS=1368 h, no presentó defecto alguno después de la prueba, b) PCLA 5-40 (4, 7, 8, 7  $\mu\text{m}$ ) con falla en CNS=360 h con 0.5-1.0% de corrosión roja, no presentó algún otro defecto, c) 20/60-DO PMMA-co-AMA ( $\epsilon=6, 14, 11,5 \mu\text{m}$ ) con falla en CNS=360 h con 1-2.5% de corrosión roja, no presentó algún otro defecto, d) 20/60-DO PMMA-co-BMA ( $\epsilon=4, 10, 15, 27$

$\mu\text{m}$ ) con falla en CNS=360 h con un porcentaje de area dañada por corrosión roja de 2.5-5.0%, e) DO PMMA-co-AMA 130406 ( $\epsilon=\mu\text{m}$ ) con falla en CNS=864 h, f) DO PMMA-co-BMA 2040 ( $\epsilon=36, 41, 37 \mu\text{m}$ ) con falla en CNS=288 h con 0.5-1.0% de corrosión roja, no presentó algún otro defecto, g) DO PMMA-co-EMA 2040 (9, 19, 26  $\mu\text{m}$ ) con falla en CNS=288 h con 1.0-2.5% de corrosión roja, no presentó algún otro defecto, h) DO PMMA-co-EMA ( $\epsilon=11, 13, 14 \mu\text{m}$ ) con falla en CNS=456 h con 0.5-1.0% de corrosión roja, no presentó algún otro defecto, i) DO PMMA-co-BMA ( $\epsilon=17, 13,24 \mu\text{m}$ ) con falla en CNS=456 h con 1.0-2.5% de corrosión roja, no presentó algún otro defecto.

**Figura 3.92.** Imágenes de SEM para HIB1-co-AMA

**Figura 3.93.** Imágenes de SEM de la parte inferior de ampollamiento con corrosión blanca, por debajo para el HIB1-co-AMA y porcentajes de microanálisis por EDX de las distintas zonas de análisis.

**Figura 3.94.** Imágenes de SEM de la parte inferior de ampollamiento con corrosión roja, por debajo para el HIB1-co-EMA y porcentajes de microanálisis por EDX de las distintas zonas de análisis.

**Figura 3.95.** Gráfica de Espesor ( $\mu\text{m}$ ) VS Resistencia a la corrosión ( $\Omega$ ) recubrimiento HIB1-PMMA-co EMA con oxalato de etilo (DO) y cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ) como solvente sobre acero inoxidable 304.

**Figura 3.96.** Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de las partículas obtenidas por molienda de 5 y 20%, a) HIB1-PMMA (DO) 5%, b) HIB1-PMMA (DM) 5%, c) HIB1-PMMA (DO) 15%, d) Sol-gel de  $\text{TiO}_2$ .

**Figura 3.97.** Potencial zeta de sol-gel de isopropóxido de titanio (SG-TIPOT).

**Figura 3.98.** Comparación del efecto de los aditivos catiónicos a 150  $\mu\text{l}/100 \text{ ml}$  en el potencial zeta del polvo de PMMA-TiOOH (C35), 2g/l en etanol-agua 30-70 %v. a) Potencial zeta vs pH, b) Movilidad electroforética, c) Conductividad.

**Figura 3.99.** Comparación del efecto de los aditivos catiónicos a 150  $\mu\text{l}/100 \text{ ml}$  en el potencial zeta del polvo de PMMA-TiOOH (C320), 2g/l en etanol-agua 30-70 %v. a) Potencial zeta vs pH, b) Movilidad electroforética, c) Conductividad.

**Figura 3.100.** Gráficas de potencial Zeta vs Concentración a) Potencial zeta de las partículas HIB1 C35 vs Concentración de PEG400 en solución, b)

Conductividad, c) Movilidad electroforética.

**Figura 3.101.** Imágenes de los recubrimientos de a) PMMA-TiOOH al 15% (C315) con PDDAc y PEG400 150  $\mu$ l/100 ml sobre acero 304 con sand-blasting a 5V por 10 min, b) PMMA-TiOOH por emulsión sobre acero 304 con sand-blasting a 5V por 10 min.

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.1.</b> Dependencia de los solventes de complejos de metales de transición de las bandas MLCT a la presión $(\partial\nu_{\max}/\partial P)(\text{cm}^{-1} \text{ kbar}^{-1})$ [11].	10
<b>Tabla 1.2.</b> Valores de durezas típicas de partículas cerámicas	36
<b>Tabla 3.1:</b> Parámetros del espacio de color del CIE $L^* a^* b^*$ ( <i>Commission Internationale d'Eclairage</i> ) correspondiente a una muestra fotocromica HIB1-PMMA con sol-gel de butóxido de titanio a diferentes tiempos posteriores a la iluminación UV.	
<b>Tabla 3.2.</b> Tabla de picos de XPS del híbrido fotocromico HIB1 antes y después de exposición a UV.	
<b>Tabla 3.3.</b> Fonones activos de Raman de $\text{TiO}_2$ del sol-gel producido en este trabajo.	
<b>Tabla 3.4.</b> Valores de la banda prohibida para todos los recubrimientos híbridos fotocromicos a diferente tiempo de radiación.	
<b>Tabla 3.5.</b> Parámetros de color CIE-L $a^* b^*$ del HIB1-PCLA a diferentes tiempo de exposición a luz	
<b>Tabla 3.6.</b> Parámetros de color CIE-L $a^* b^*$ del HIB1-PVA con exposición a luz UV.	
<b>Tabla 3.7.</b> Parámetros de color CIE-L $a^* b^*$ del HIB1-PVAc a diferentes tiempo exposición a luz UV.	
<b>Tabla 3.8.</b> Parámetros de color CIE-L $a^* b^*$ del HIB1-PEG20000 en exposición a luz UV.	
<b>Tabla 3.9.</b> Parámetros de color CIE-L $a^* b^*$ del HIB1-HPC con exposición a luz UV.	
<b>Tabla 3.10.</b> Parámetros de color de HIB1-IPA12 (05ipal2_30pmma)	
<b>Tabla 3.11.</b> Parámetros de color de HIB1-GAMMA (05gamma_20pmma)	
<b>Tabla 3.12.</b> Parámetros de color de HIB1-LUDOX (Zf)	
<b>Tabla 3.13.</b> Parámetros de color de HIB1-LUDOX2 (zf2)	
<b>Tabla 3.14.</b> Medición de ángulo de contacto en recubrimientos HIB1-PMMA.	
<b>Tabla 3.15.</b> Parámetros de color CIE-L $a^* b^*$ del HIB1-PVAc base TIPOT a diferentes tiempo de exposición a luz UV y cambio en la temperatura.	
<b>Tabla 3.16.</b> Parámetros de color CIE-L $a^* b^*$ del HIB1 (PVAc-TiOOH) base SGBT a diferentes tiempo de exposición a luz UV y cambio en la temperatura.	



**Tabla 3.17.** Valores de  $\Delta G$  y  $g$  de EPR para material con y sin cambio mecanocrómico.

**Tabla 3.18.** Gráficas de Altura ( $\mu\text{m}$ ) vs Recorrido ( $\mu\text{m}$ ) obtenidas por perfilometría, a) C310- $\gamma$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ , b) C310-YSZ.

**Tabla 3.19.** Datos de Rugosidad para las muestras de HIB1 optimizados sobre acero 304 después de la prueba de abrasión.

**Tabla 3.20.** Temperaturas de evaporación [124] de los solventes utilizados en la disolución del poli metil metacrilato (PMMA) en la preparación del híbrido (HIB1).

**Tabla 3.21.** Resultados de la medición de adherencia para recubrimientos híbridos sobre Acero y con decapado ácido y granallado de los recubrimientos de HIB1 con solventes de bajo punto de evaporación.

**Tabla 3.22.** Resultados de la medición de adherencia para recubrimientos híbridos sobre Acero y con decapado ácido y granallado de los recubrimientos de HIB1 con solventes de alto punto de evaporación.

**Tabla 3.23.** Resultados de la medición de adherencia para recubrimientos híbridos sobre Aluminio y con decapado ácido y granallado de los recubrimientos de HIB1 con solventes de alto punto de evaporación.

**Tabla 3.24.** Relación en peso requerida para la obtención de la solución híbrida a diferentes concentraciones de Isopropóxido de titanio para protección a la corrosión de Acero inox. 304.

**Tabla 3.25.** Relación molar, en peso y volumen requerida en la solución inorgánica para la obtención de la solución de sol-gel de Isopropóxido de titanio.

**Tabla 3.26.** Esquema de Evaluación de Recubrimientos.

**Tabla 3.27.** Parámetros obtenidos para acero 304 con distinto acabado superficial.

**Tabla 3.28.** Parámetros obtenidos para el efecto de la concentración de sol-gel con la concentración de PMMA/DO 5/40 sobre acero inoxidable 304 acabado P3 decapado.

**Tabla 3.29.** Parámetros obtenidos para el efecto de la concentración de sol-gel con la concentración de PMMA/DO 5/20 sobre acero inoxidable 304 acabado P3 decapado.

**Tabla 3.30.** Parámetros obtenidos para el efecto de los HIB1 sobre Aluminio con Sand Blasting y acidificado.

<b>Tabla A1.</b> Medición de ángulo de contacto en recubrimientos HIB1-PMMA	142
<b>Tabla A2.</b> Datos de tamaño de poro obtenidos del híbrido fotocromico PMMA-TiOOH reforzado con distintas fuentes de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	180
<b>Tabla A3.</b> Porcentajes de composición del HIB1-PMMA al 50% 5/40 sobre acero inoxidable 304 en zonas con corrosión negra obtenidos por EDS.	190
<b>Tabla A4.</b> Porcentajes de composición del HIB1-PMMA al 50% 5/40 sobre acero inoxidable 304 en zonas con corrosión negra obtenidos por EDS.	191
<b>Tabla A5.</b> Porcentajes de composición del HIB1-PMMA al 50% 5/40 sobre acero inoxidable 304 en zonas con corrosión negra obtenidos por EDS.	
<b>Tabla A6.</b> Resultados de la medición de adherencia para recubrimientos HIB1 a diferente concentración sobre acero inoxidable acabado P1 con decapado y con pretratamiento de arena SB.	194
<b>Tabla A7.</b> Parámetros de color de HIB1-MPTMS (c35f75_mptsd25)	195
<b>Tabla A8.</b> Parámetros de color de HIB1-GLYMOS (c35f75_glymd25)	195
<b>Tabla A9.</b> Parámetros de color de HIB1-VTES (c35f75_v10d25)	195
<b>Tabla A10.</b> Parámetros de color de HIB1-VTES (c35f75_v5d25)	196
<b>Tabla A11.</b> Parámetros de color de HIB1-IPAI2 (05ipal2_30pmma)	196
<b>Tabla A12.</b> Parámetros de color de HIB1-GAMMA (05gamma_20pmma)	196
<b>Tabla A13.</b> Parámetros de color de HIB1-LUDOX (Zf)	197
<b>Tabla A14.</b> Parámetros de color de HIB1-LUDOX2 (zf2)	197
<b>Tabla C1.</b> Compuestos que afectan las matrices de PMMA	216
<b>Tabla C2.</b> Características de depolimerización de polímeros vinílicos	216
<b>Tabla C3.</b> Características de transformaciones termodinámicas de polímeros vinílicos	216

## **ABREVIATURAS**

**T<sub>bm</sub>** Temperatura de baño maría

**T<sub>g</sub>** Temperatura de transición vítrea

**T<sub>ev</sub>** Temperatura de evaporación

**T<sub>eb</sub>** Temperatura de ebullición

**TiOOH** Hidróxido de titanio

**PMMA** Polimetil metacrilato

**PMMA-co-EMA** Polimetil metacrilato-co-etil metacrilato

**PMMA-co-BMA** Polimetil metacrilato-co-butil metacrilato

**PMMA-co-AMA** Polimetil metacrilato-co-ácido metacrílico

**HPC** Hidroxipropil celulosa

**PCLA** Policaprolactona

**PEG** Polietilenglicol

**PVAc** Acetato de polivinilo

**PVA** Alcohol polivinílico

**PDDAc** Cloruro de polidialil diamonio

**PEI** Polietilen imina

**IPA** Alcohol Isopropílico

**ETOH** Alcohol etílico

**DO** Oxalato de etilo

**CL** Cloroformo

**MF** Formiato de metilo

**THF** Tetrahidrofurano

**DB** Butirato de etilo

**DM** Malonato de etilo

**DC** Carbonato de metilo

**DS** Succinato de metilo

**Ac** Acetona

**CL** Cloroformo

**TOLU** Tolueno

**ASB** Trisecbutóxido de aluminio

**IPAL** Isopropóxido de aluminio

**YSZ** Zirconia estabilizada con Ytria

**TBOT** Butóxido de titanio

**TIPOT** Isopropóxido de titanio

**PhS** Fenilsilsesquioxano

**POM** Polioxometalatos

**Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub>** Isopropóxido de titanio

**Si(OR)<sub>4</sub>** Alcóxido de silicio

**GLYMOS** (Glicidiloxipropil) trimetoxisilano

**MPTMS** (Mercaptopropil)trimetoxisilano

**VTES** (Vinil)trietoxisilano

**SG** Sol-gel

**SB** Sand-blasting

**D** Decapado

**TT** Tratamiento térmico

**Ω** Ohms

**cP** Centipoises

**CNS** Cámara de Niebla Salina

**C-UV** Cámara UV

**A304** Acero Inoxidable 304

**A304 P3** Acero inoxidable 304 con acabado P3

**A1018** Acero al carbón 1018

**LM** Aluminio

**Cc** Capacitancia

**Rc** Resistencia a la corrosión

**V** Volts

**HIB** Material Híbrido con propiedades cromogénicas y multifuncionales base poliéster-hidróxido de titanio

**HIB1-PMMA** Material Híbrido de PMMA-TiOOH

**HIB1-PMMA-co-EMA** Material Híbrido de PMMA-co-EMA-TiOOH

**HIB1-PMMA-co-BMA** Material Híbrido de PMMA-co-BMA-TiOOH

**HIB1-PMMA-co-AMA** Material Híbrido de PMMA-co-AMA-TiOOH

**HIB1-HPC** Material Híbrido de HPC -TiOOH

**HIB1-PCLA** Material Híbrido de PCLA -TiOOH

**HIB1-PEG** Material Híbrido de PEG -TiOOH

**HIB1-PVAc** Material Híbrido de PVAc -TiOOH

**HIB1-PVA** Material Híbrido de PVA -TiOOH

**C35** HIB1 con 5% en concentración de sol-gel de TiOOH

**C310** HIB1 con 10% en concentración de sol-gel de TiOOH

**C340** HIB1 con 40% en concentración de sol-gel de TiOOH

**C390** HIB1 con 90% en concentración de sol-gel de TiOOH

**5/40** Proporción Peso de Polímero/ mL de solvente para su disolución

**5/20** Proporción Peso de Polímero/ mL de solvente para su disolución.

**5/10** Proporción Peso de Polímero/ mL de solvente para su disolución

**FC** Fotocrómico

**ACC** Agente de control de carga

**POM Polioxometalatos**

**EIS** Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

**EPR** Resonancia Paramagnética Electrónica

**XPS** Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X

**SEM** Microscopía Electrónica de Barrido

**HR-TEM** Microscopía Electrónica de Barrido

**DSC** Calorimetría Diferencial de Barrido

**DTA** Análisis Térmico Diferencial

**TGA** Análisis Termogravimétrico

**IR** Infrarrojo

**CS-10** Calibras para abrasivo de uso doméstico

**MO** Microscopía óptica

**L\*** Luminosidad

**a\*** Rojo-verde

**b\*** Amarillo-azul

**X** Coordenada cromática x

**Y** Coordenada cromática y

**Z** Coordenada cromática z

**PZ** Potencial Zeta

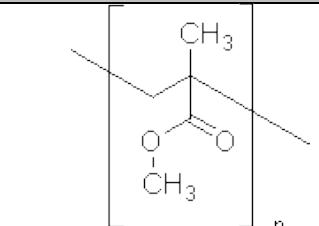
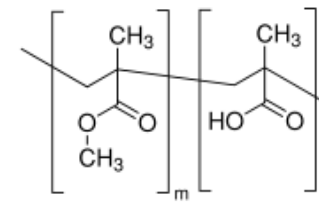
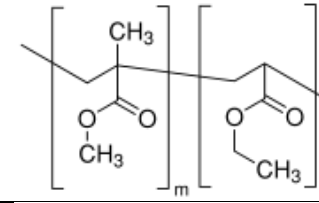
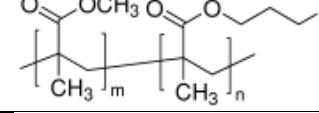
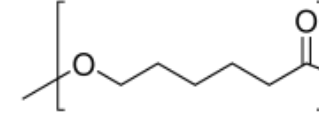
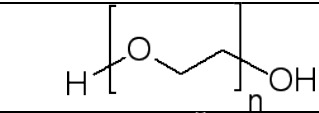
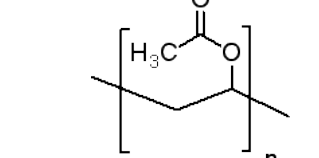
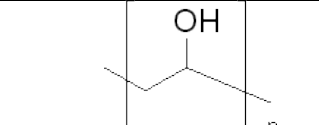
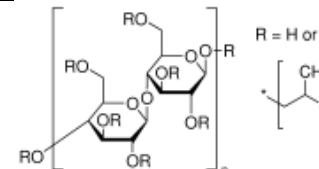
**ME** Movilidad Electroforética

**IPCE** Eficiencia de conversión a fotocorriente

**Z** Parte Real

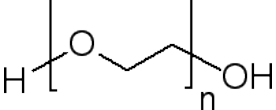
**Z''** Parte Imaginaria

ESQUEMAS DE MOLÉCULAS CON ABREVIATURAS

Nombre	Abreviación	Formula
POLI(METIL METACRILATO)	PMMA	
POLIMETIL METACRILATO-co-ACIDO METACRÍLICO	PMMA-co-AMA	
POLIMETIL METACRILATO-co-ETIL ACRILATO	PMMA-co-EA	
POLIMETIL METACRILATO-co-BUTIL METACRILATO	PMMA-co-BMA	
POLICAPROLACTONA	PCLA	
POLIETILENGLICOL	PEG	
ACETATO DE POLIVINILO	PVAc	
ALCOHOL POLIVINÍLICO	PVA	
HIDROXIPROPIL CELULOSA	HPC	

DIETIL OXALATO	DO	
DIETIL BUTIRATO	DB	
DIETIL MALONATO	DM	
DIMETIL CARBONATO	DC	
TETRAHIDROFURANO	THF	
METIL FORMIATO	MF	
ISOPROPÓXIDO DE TITANIO	TIPOT	
ISOPROPÓXIDO DE ALUMINIO	AIP	
PROPÓXIDO DE ZIRCONIO	PZR	
BUTÓXIDO DE TITANIO, POLÍMERO	TNBT	
TRISECBUTÓXIDO DE ALUMINIO	ASB	
POLIETILEN IMINA	PEI	
CLORURO DE POLI DIALLIL DIMETIL AMONIO	PDDAc	



<b>POLIETILENGLICOL, 400</b>	<b>PEG400</b>	
------------------------------	---------------	--

## **INTRODUCCIÓN**

Los materiales cromogénicos han sido objeto de estudio debido al aporte que dan a áreas como microelectrónica, detectores, usos domésticos, medicina, etc. Estas áreas crean necesidades de materiales que cambien de color ante un estímulo, ya sea óptico, eléctrico, térmico, mecánico o químico.

El propósito de esta tesis es contribuir al desarrollo de materiales cromogénicos económicos con multifuncionalidad y de fácil procesamiento a partir de materiales con un buen nivel de inocuidad y con durabilidad. Adicionalmente, utilizarlos en sistemas electroforéticos y también explotar sus propiedades superficiales como recubrimiento para sus diversas aplicaciones potenciales.

Los materiales cromogénicos preparados y en los que se ha estudiado el fotocromismo y termocromismo, principalmente, son materiales híbridos o compositos basados en óxidos de metales de transición. Sus propiedades cromogénicas dependen directamente de la sinergia en interfaces de los componentes y solo indirectamente de la naturaleza química de ellos. La transferencia de carga juega un papel clave en el fotocromismo de estos materiales, por lo que es muy importante aumentar, en compositos o híbridos, las interacciones de carga (electrones, huecos y protones) entre los dos componentes.

Un gran reto en la optimización de estos materiales cromogénicos es la coexistencia de los componentes a escala molecular o nanométrica, el cual es el nivel en que es posible distinguir a los constituyentes. Para lograr esto, influyen una serie de factores, como: la naturaleza química de los constituyentes, la historia de la muestra (pretratamiento, preparación y posttratamiento), el ambiente (humedad, presencia de materia reducible u oxidable, longitud de la radiación de la luz, intensidad, tiempo). Con la variación de estos factores, en las últimas décadas se han logrado fabricar muchos nuevos compositos o materiales híbridos con fotocromismo mejorado, coloración a la luz visible, fotocromismo reversible, fotocromismo multicolor o posiblemente, rápida fotorespuesta, lo que constata la oportunidad de usar estos compositos y materiales híbridos para aplicaciones fotónicas. A la par, se han desarrollado las propiedades adicionales que tienen estos compuestos, algunas de las cuales fueron también objeto de la investigación.

En los capítulos subsecuentes se exponen, de manera clasificada, las metodologías de obtención de los materiales cromogénicos, así como la identificación, cuantificación y

planteamientos propuestos para la explicación de los fenómenos observados. Posteriormente, se presentan las propiedades adicionales buscadas para estos materiales. Finalmente, se presentan las conclusiones y perspectivas globales del trabajo.

En el primer capítulo de este trabajo se revisan los antecedentes relacionados con los avances en el ámbito de los materiales cromogénicos que se han realizado en las últimas décadas. Adicionalmente, se exponen los mecanismos de la síntesis de la técnica sol-gel y de materiales híbridos, ya que los materiales bajo estudio tienen esta base en común.

A continuación, se enuncian la Justificación, la Hipótesis, y los Objetivos que definen al trabajo.

En el segundo capítulo se presentan las metodologías experimentales para desarrollar los materiales.

En el tercer capítulo se presentan los resultados de la caracterización de los materiales obtenidos.

Finalmente, se presentan las conclusiones y perspectivas globales del trabajo.

Complementariamente, en los Anexos se exponen trabajos paralelos que se desarrollaron en el curso del proyecto de tesis sobre recubrimientos de alcóxidos de zirconio, titanio, aluminio, así como de partículas coloidales de sílice.

*Capítulo I*

---

*Antecedentes*

## 1. ANTECEDENTES

### 1.1. Fotocromismo en materiales híbridos y la importancia del sol-gel empleando metales de transición

El descubrimiento de la interacción de ambas matrices, ha dado lugar a la obtención de materiales fotocromicos que pueden dar lugar a aplicarse como pantallas fotoeléctricas(displays), dispositivos de memoria de alta densidad y sensores, de este modo, se pueden diseñar materiales fotocromicos con matrices orgánicas que posean las propiedades específicas para estos fines. Entre los materiales que han presentado esta hibridización de manera exitosa aplicadas como fibras con materiales tan importantes desde el punto de vista de bioaplicación como el dextran, PVA, polietilenglicol, poliacrilamida y de materiales conductores el PVP, así como de matrices inorgánicas como el dióxido de titanio y los (polioxometalatos) POM de W o Mo.

El sol-gel de metales de transición [1] incluye uno de los más exitosos productos de sol-gel, los recubrimientos de  $\text{TiO}_2$  IROX<sup>TM</sup> para vidrio de arquitectura producido por Glasswerke, Mainz, West Germany. El sol-gel de metales de transición son también la base de varios materiales importantes como las películas delgadas de materiales ferroeléctricos como el Titanato de bario y PZT, así como películas semiconductoras de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , películas electrocromicas de  $\text{WO}_3$ , y películas o partículas de ferrita magnética, cerámica superconductores de  $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  y  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4-y}$ , películas y geles fotocromicos de  $\text{TiO}_2$  [2,3] o por su bajo costo [4].

#### 1.1.1. Química en solución de precursores de alcóxidos metálicos

Los alcóxidos de metales de transición  $\text{M}(\text{OR})_z$ , especialmente los metales de transición de (Ti, Zr) son precursores moleculares que son muy utilizados para vidrios y cerámicos. Los alcóxidos metálicos son en general muy reactivos debido a la presencia de grupos OR altamente electronegativos (donadores  $\pi$ ) que estabilizan M en su mayor estado de oxidación y hacen a M muy susceptible a ataques nucleofílicos. Sin embargo, hay muchos factores que distinguen a los alcóxidos de metales de transición del grupo IV de los alcóxidos de silicio ( $\text{Si}(\text{OR})_4$ ), que es el precursor más comúnmente usado de los precursores en el proceso de sol-gel:

(1) La baja electronegatividad de los metales de transición causa que sean más electrofílicos y menos estables a la hidrólisis, condensación y otras reacciones nucleofílicas.

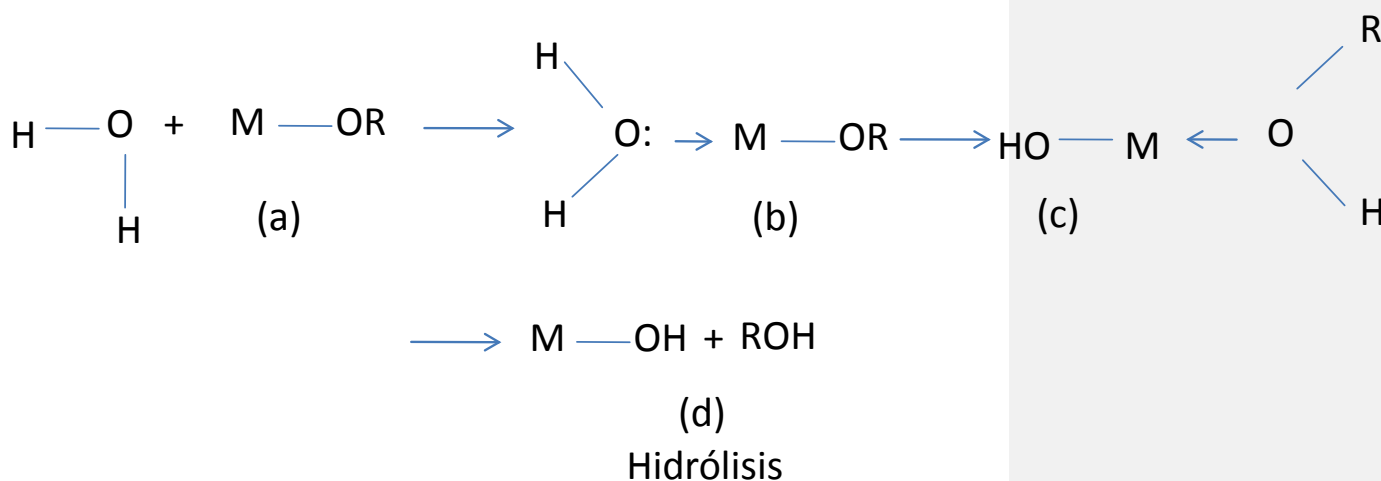
(2) Los metales de transición frecuentemente muestran coordinaciones muy estables y cuando son coordinadamente no saturados, son capaces de expandir su coordinación por olación, oxolación, puenteo alcoxi, o otros mecanismos nucleofílicos asociados.

Por ejemplo, los alcóxidos de metales de transición disueltos en solventes no polares frecuentemente forman oligómeros mediante puenteo alcoxi, un mecanismo similar a la olación.

En solventes polares como el alcohol puede ocurrir el puenteo alcoxi. Por comparación para  $\text{Si}(\text{OR})_4$ ,  $N=z$  no hay oligomerización ni asociación de alcohol. La enorme reactividad de los alcóxidos de los metales de transición requiere que se procesen a condiciones estrictas de humectación y condiciones de hidrólisis para que se preparen geles homogéneos más que precipitados. La cinética es muy rápida de las reacciones nucleofílicas en la hidrólisis de los alcóxidos de metales de transición, así como sus cambios estructurales.

### 1.1.2. Mecanismo de hidrólisis y condensación

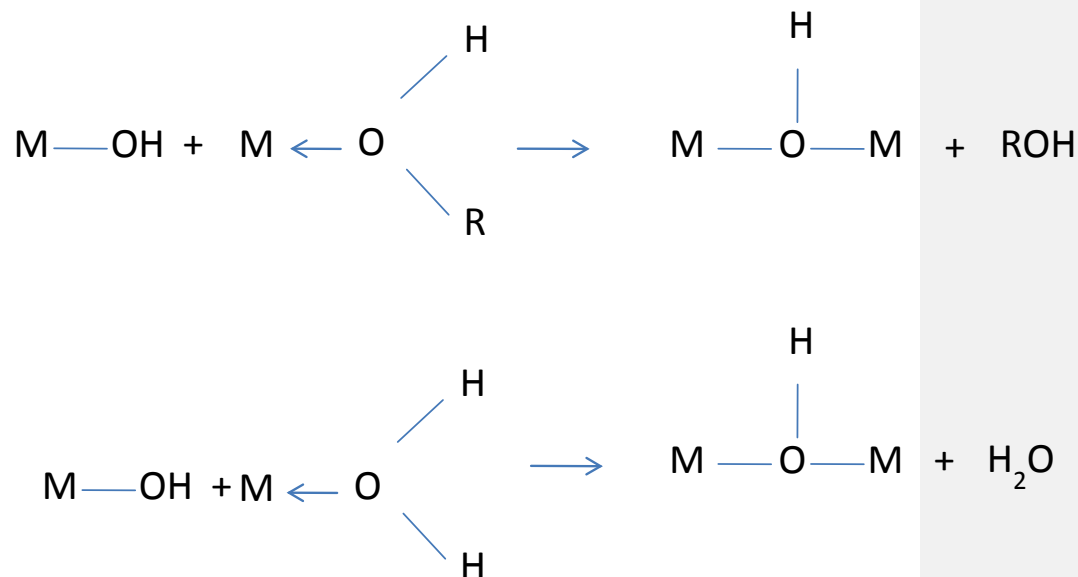
Para metales coordinadamente saturados en la ausencia de catalizador, la hidrólisis y condensación de ambos ocurre por mecanismos de sustitución nucleofílica ( $S_N$ ) que involucran adición nucleofílica ( $A_N$ ) seguido de transferencia protónica de la molécula de ataque al alcóxido dentro del estado de transición y remoción de las especies protonadas como pueden ser alcohol (alcoxolación) o agua (oxolación).





La condensación también puede ocurrir por olación a

$N-z > 0$



1.4

### 1.1.3. Estructura de los productos condensados

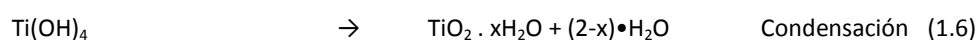
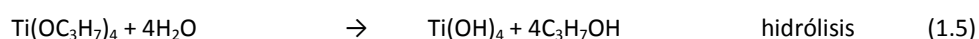
La estructura de los productos condensados depende de las razones relativas de las cuatro reacciones: hidrólisis, oxolación, alcoxolación y olación. Las contribuciones de cada una de estas reacciones depende de de los parámetros internos tales como la naturaleza de los átomos metálicos o grupos alquilo y de la complejidad molecular, así como los parámetros internos como  $r$ , concentración, solvente y temperatura[5]. La hidrólisis y condensación de los alcóxidos de metales de transición es muy sencilla y los óxidos e hidróxidos ocurren cuando  $r \gg 2$ . Sin embargo, para bajos valores de  $r$  y condiciones controladas de hidrólisis, la alcoxolación y oxolación dan como resultado productos que pueden ser aislados como cristales simples que se pueden identificar por cristalografía de Rayos X. El  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  disuelto en  $\text{PrOH}$  es monomérico y la hidrólisis resulta en precipitación rápida de un producto polidisperso. Basado en el modelo de carga parcial, Livage y col. [6]predijeron que las primeras dos etapas de hidrólisis de  $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$  (conocido por ser monomérico) ocurre fácilmente de lo que se obtienen productos condensados vía alcoxolación ( $\delta(\text{Pr}^i\text{OH}) > 0$ ). Cuando  $r=1$ , la condensación pueden



teóricamente obtenerse cadenas poliméricas  $(MO(OR)_2)_n$  como en el caso de sistemas de  $Ti(OBu^n)_4$ .

#### 1.1.4. Síntesis de sol-gel con Isopropóxido de Titanio

Las reacciones de hidrólisis y condensación, escritas en forma abreviada, se escriben en la siguiente forma:



Zheng y col. [2] obtuvieron materiales fotocromicos a partir de la síntesis vía sol-gel de tetrabutylortotitanato en solución ácida, sensibles a la radiación UV que sufren un cambio de color a azul.

Durante la hidrólisis y condensación ocurre la sinéresis del gel de titania [1], (el líquido inicialmente ocupaba el volumen ahora ocupado solamente por el gel). El encogimiento es producido por las reacciones:



La ecuación (1.5) es importante en este caso, porque solo (cuatro moles de agua por mol del alcóxido) son las inicialmente proporcionadas; posteriormente la velocidad de sinéresis se acelera por adiciones posteriores de agua o peróxido. La formación de enlaces produce encogimiento debido a que los enlaces puente entre dos átomos metálicos, M-O-M, ocupan menos espacio que los grupos MOH a partir de los cuales se formaron, de esta manera la fase sólida se contraerá dando como resultado la condensación.

Mediante la sinéresis podemos obtener nanopartículas aglomeradas de especies del tipo  $\equiv Ti-O-Ti \equiv$ , de tamaño nanométrico, que permiten obtener un efecto fotocromico con semitransparencia en combinación con el PMMA.

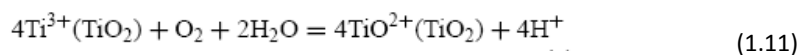
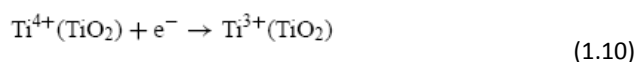
## 1.2. Fenómenos Crómicos (Fotocromismo, termocromismo, tribocromismo, solvatocromismo)

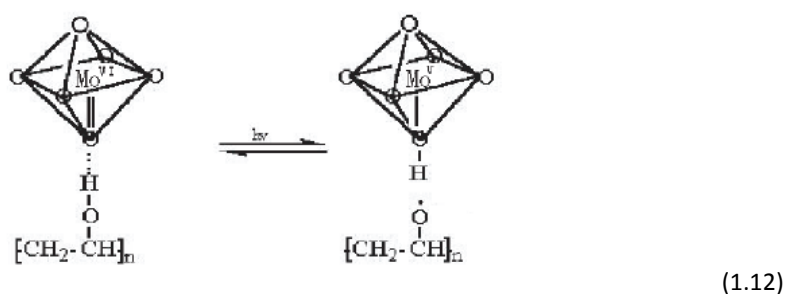
Los materiales cromogénicos son una clase amplia de materiales, que se conocen por cambiar de manera persistente pero reversible, sus propiedades ópticas, tales como transmisión, absorción, reflectancia y emitancia en respuesta a un estímulo externo. Los materiales híbrido orgánico-inorgánico, han recibido mucha atención en los últimos años como resultados de sus propiedades especiales, ya que algunos tienen el potencial de ser materiales fotocromicos nuevos.

Existen una gran cantidad de materiales que son crómicos, incluyendo compuestos orgánicos e inorgánicos y las propiedades pueden deberse a muchos mecanismos diferentes.

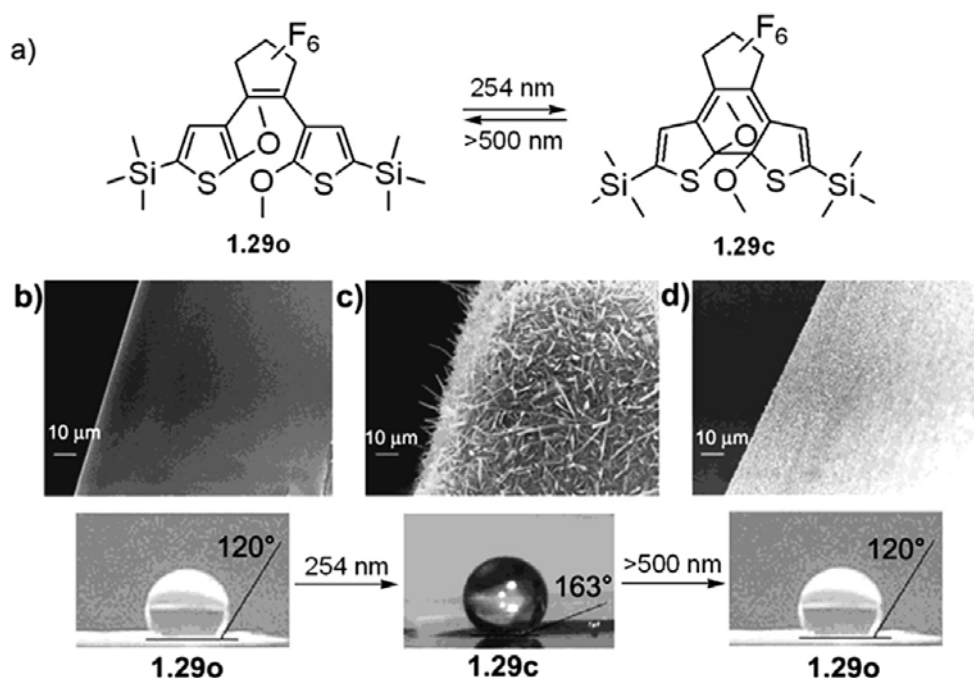
### 1.2.1. Fotocromismo

Las reacciones fotocromicas, son reacciones fotoquímicas que ocurren en la región ultravioleta-visible (200-780 nm). Estas reacciones se considera de primer orden:  $A+h\nu \rightarrow A^* \rightarrow A^a \rightarrow \text{fotoproductos}$ . Después de que la molécula absorbe energía se desactiva rápidamente de un estado altamente excitado  $A^*$  a los primeros estados electrónicos ( $S_1$  o  $T_1$ ) de acuerdo a la vía preferida fotofísicamente. Por ejemplo, entre las reacciones fotocromicas que existen [23,2] se encuentran la del  $TiO_2$  que los autores afirman que al exponerse a luz UV cambia a azul, esto debido al cambio de valencia, ya que el Ti(IV) es blanco y el Ti(III) puede ser azul (Ec. 1.9, 1.10, 1.11), Polioxometalato-PVA (Ec. 1.12), etc.





En la Figura 1.1 se muestra un ejemplo de un fotocromico orgánico (diaril etileno en la superficie de un cristal) que presenta cambios en su superficie inducidos por una reacción fotocromica.



**Figura 1.1.** Cambios en la superficie de un cristal inducidos por una reacción fotocromica; a) reactividad fotocromica del diaril etileno en el cristal; b) –d) Imágenes de SEM de la superficie del cristal y cambios en la hidrofobicidad de la superficie determinados mediante mediciones de ángulo de contacto. B) antes de la radiación c) 24 h después de la radiación con luz UV de 254 nm d) 24 h de radiación subsecuente con luz visible de longitud de onda >500 nm.

### 1.2.2. Termocromismo

reacciones termocromicas se experimentan en materiales que contienen compuestos que cambian de color al aplicar un gradiente de temperatura. El mecanismo responsable del

termocromismo involucra un cambio en el estado electrónico de una molécula, la energía electrónica de los complejos de los metales de transición puede ser perturbada por cambios en (i) configuración electrónica, (ii) geometría de coordinación, (iii) número de coordinación, (iv) movimiento molecular de ligandos, entre otros [8].

### 1.2.3. Mecanocromismo

El mecanocromismo, es el cambio de color por presión y presencia de solvente, puede deberse a diferentes efectos puede ser la transferencia de un proton acompaña un desorden en estado sólido y a la vez un cambio de color. Como se observa en la Figura 1.2, en el complejo de  $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$  al presionar con los dedos cambia de color el material.

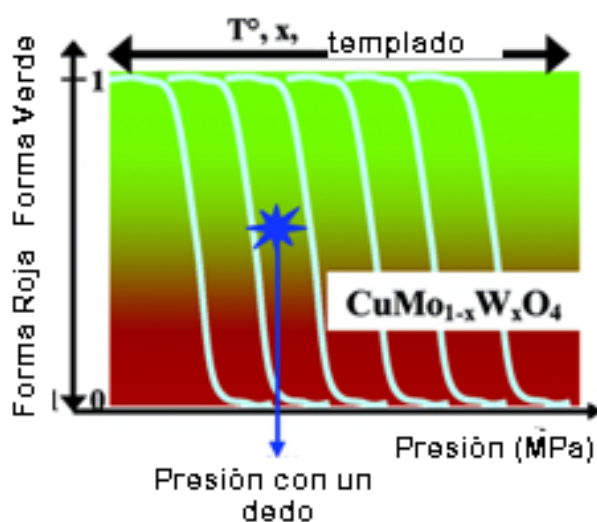


Figura 1.2. Piezocromismo de  $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$  con presión dactilar [9].

En la reacción de la molécula neutra de piroxicam por esfuerzo mecánico sufre un cambio de incoloro a amarillo cambiando de fase cristalina a fase amorfa (Fig.1.3).

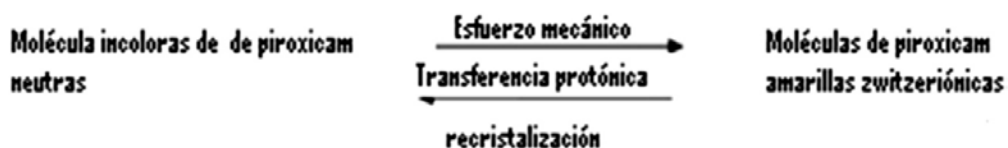
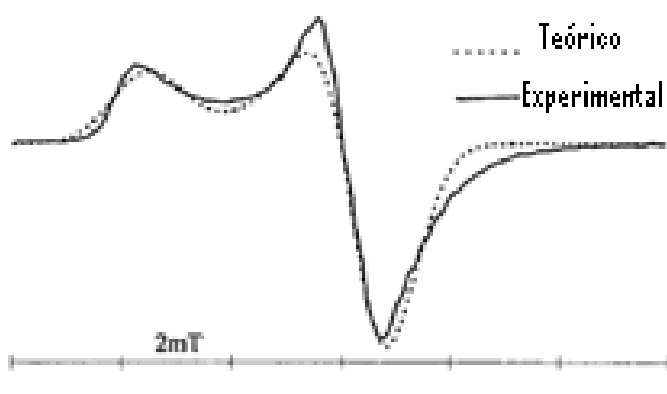


Figura 1.3. Reacción mecanocrómica del piroxicam [10].

Entre los materiales que presentan solvatocromismo se encuentran los complejos de metales de transición, estos cambian con mayor o menor presión dependiendo de la naturaleza química solventes.

A ciertos rangos de presión, algunos polímeros pueden experimentar cambios mecanoquímicos, como en el caso del PMMA (Fig.1.4).



**Figura 1.4.** Espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica del poli(metil metacrilato) (PMMA) con cambios mecanoquímicos [12].

El origen de este efecto se debe a diferentes principios físicos y químicos, en este trabajo nos enfocamos a los materiales fotocromicos y termocromicos.

En esta sección nos enfocamos a las propiedades y naturaleza de los materiales fotocromicos, en una segunda parte de los procesos de obtención relacionados con el material de interés en este trabajo. Como complemento la clasificación de materiales termocromicos.

Entre los materiales fotocromicos se pueden dividir en tres clases que son los orgánicos, inorgánicos y orgánico-inorgánicos.

#### 1.2.4. Materiales fotocromicos orgánicos

En años recientes, se han desarrollado gran cantidad de materiales fotocromicos orgánicos, entre estos compuestos fotocromicos se encuentran los compuestos del tipo azobenceno, tio-índigo, complejos metálicos de ditizona, espiropiranos, espiroxazinas, dihidropirenos, espirotiopiranos, oxazinas, trifenilmetanos, viológenos, etc [13].

Los sistemas fotocromicos orgánicos se pueden subdividir de acuerdo al tipo de reacción. El isomerismo geométrico da lugar a diferentes propiedades ópticas, por ejemplo, el azobenceno ( $C_{12}H_{10}N_2$ ) sufre fotoisomerización, donde la forma *cis* tiene una absorbancia más alta que la forma *trans* [14] [15].

La cicloadición puede producir fotocromismo, como la formación reversible del endoperóxido ( $C_{28}H_{14}O_4$ ) a partir del compuesto rojo dibenzo perilen-8,16-diona ( $C_{28}H_{14}O_2$ ) [16].

La disociación tanto heterolítica (fotólisis del cloruro de trifenil metilo), como la homolítica (fotólisis del bis(2,4,5-trifenil imidazol) para formar el radical libre color rojo púrpura), ambos pueden producir fotocromismo. La luz UV puede excitar aromáticos policíclicos, como el 1,2,5,6-dibenzacrideno ( $C_{21}H_{13}N$ ) a su triple estado que tiene un espectro de absorción diferente. Los viológenos sufren reacciones redox y exhiben propiedades fotocromicas cuando se encuentran en estado cristalino y están expuestas a UV. Los materiales fotocromicos más populares sufren reacciones electrocíclicas reversibles, entre ellos se encuentran los indolino-espiropiranos e indolino-espiroxazinas [14].

### 1.2.5. Materiales fotocromicos inorgánicos

Entre la gran variedad de materiales fotocromicos inorgánicos se encuentran los haluros de plata, polioxometalatos y óxidos de metales de transición.

Los principios en los que se basan los materiales fotocromicos inorgánicos son normalmente transiciones en sus bandas de valencia provocadas por vacancias inducidas por defectos, impurezas, funcionalización de grupos.

Ejemplos de los haluros de plata, estos se hacen a partir de suspensiones finas (10-20 nm), cristales que se dispersan a través de un vidrio que se ha enfriado lentamente. Su aplicación más común es como lentes fotogray [13].

Los polioxometalatos son clusters de metales de transición que forman complejos que interactúan con el agua, protones y sustancias orgánicas presentes en solución, al iluminar con luz UV el complejo puede iniciar transferencia de electrones, lo cual cambiará el estado de valencia del metal en el clúster a través de la oxidación de sus componentes orgánicos. Ejemplo de estos son el  $WO_3$  y  $MoO_3$ , que presentan foto y electrocromismo [17]. También se conoce un efecto directo del tamaño de partícula y del punto isoeléctrico de los óxidos metálicos en sus propiedades fotocromicas que se refleja en un corrimiento hacia el azul en las

bandas de absorción debido a la transferencia de electrones entre los diferentes estados de valencia de los iones de W localizados en sitios adyacentes [18].

Entre los óxidos de metales de transición que presentan el efecto fotocromico, se encuentran el  $\text{TiO}_2$  como el semiconductor universal por excelencia, así como también la  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , etc.

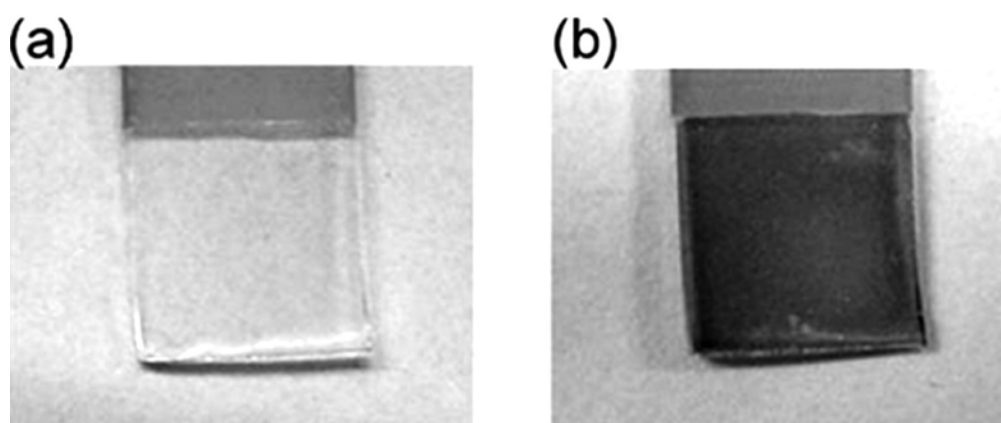
Uno de los principios más conocidos que rigen a la presencia de este fenómeno lo es la generación de vacancias y pares electrón-hueco, Clark [19] muestra que pigmentos fotocromicos de  $\text{TiO}_2$  impurificados con Fe cambian de amarillo a rosa café al exponerse a luz UV, las primeras evidencias de que el proceso de coloreado es interpretado como la transferencia óptica de un electrón (en materiales de  $\text{TiO}_2$  dopados con Fe, de la banda de valencia de un centro de  $\text{Fe}^{3+}$  donde hay una vacancia adyacente del anión de hierro, la mayoría de los huecos resultantes son atrapados por iones de  $\text{Fe}^{3+}$  en sitios sin una vacancia adyacente.

Otro caso es el del trabajo [20] muestran que el hierro incorporado en una red de rutilo substituye directamente por  $\text{Ti}^{4+}$  como  $\text{Fe}^{3+}$  y así crea vacancias de oxígeno para mantener la neutralidad de la carga, ellos muestran la evidencia que indica que el  $\text{Fe}^{3+}$  adsorbido en la superficie del  $\text{TiO}_2$ , forma estados aceptores en superficie.

Otro tipo de material fotocromico basado en  $\text{TiO}_2$  se encuentra en [21] donde para obtener el efecto fotocromico, usan dióxido de titanio en forma de rutilo que en solución y con temperatura lo recubren con anatasa, lo que da como resultado un cambio de color en el material al exponerlo a luz UV, el que desaparece al retirarlo de la fuente de radiación.

En [2] se reporta que materiales obtenidos por sol gel experimentan cambios en el estado de oxidación del titanio de  $\text{Ti}^{4+}$  a  $\text{Ti}^{3+}$  al activarse con luz UV.

Existen también las películas fotocromicas de  $\text{TiO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  que presentan el efecto reversible al exponerse al UV como se muestra en la Figura 1.5.



**Figura 1.5.** Imágenes de una película de  $\text{TiO}_2/\text{Ni}(\text{OH})_2$  antes (a) y después (b) de exposición a luz UV por 2 h en buffer (pH 10) de  $\text{NaHCO}_3/\text{NaOH}$  [39] .

#### 1.2.6. Materiales fotocromicos orgánico-inorgánico

Como se puede observar, los OMT pueden presentar por si solos el efecto, gracias a impurezas, defectos, etc. Pero también existe el caso en el que efecto fotocromico se deba a la presencia de una matriz adicional al OMT que sea la que da origen a esa transferencia electrónica gracias a un enlace real o una interacción tipo Van der Waals existente entre ellos, por ejemplo, un polímero. En esta categoría actualmente no se encuentran muchos polímeros, en el trabajo [22] realizaron nanocompositos de partículas de  $\text{TiO}_2$  en fase rutilo y alcohol polivinílico, polivinil pirrolidona o polivinil piridina, durante la exposición a luz UV, los nanocompositos se tornaron azules debido a la reducción parcial de  $\text{Ti}(\text{IV})$  a  $\text{Ti}(\text{III})$ , este color se mantuvo aun quitando la fuente de radiación aun a pesar de la sensibilidad de la  $\text{Ti}(\text{III})$  a el oxígeno atmosférico, en contraste, al ponerlos en agua volvieron a su color original. Los ciclos de coloreado y decolorado se repitieron diez veces, debido al tamaño nanométrico de las partículas de  $\text{TiO}_2$  se formaron patrones de estructuras azules de alta resolución en el material polimérico.

Yang [23] encontró que al mezclar  $\text{H}_3\text{PW}_{11}\text{MoO}_{40}$  con PVA el polímero actuaba como donador de electrones y el polioxometalato como aceptor de electrones donde la reducción ocurre bajo radiación UV.



El mismo caso [24] en el que al mezclar  $\text{TiO}_2$  con PVA en un medio de aceite hidrocarbonado para un cosmético da origen al efecto fotocromático reversible al exponerse a luz solar.

#### 1.2.7. Procesos de obtención de materiales fotocromáticos base titania

En el campo de los procesos de obtención de titania que posea propiedades fotocromáticas, se encuentran entre los primeros y más populares los que parten de un proceso de mezcla con impurezas metálicas con tratamiento térmico. En el proceso mostrado en [21] parten de anatasa dispersa en agua destilada a la que añade 10% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y 1% de  $\text{PbNO}_3$ , la secan y la hornean a  $1000^\circ\text{C}$  con lo que reducen el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{FeO}$  y el  $\text{PbNO}_3$  a  $\text{PbO}$  integrándolos en la estructura cristalina de la titania permitiendo que cambie de color al exponerlo a luz UV. En esta clase de procesos se encuentran otros similares con variaciones como lo es el horneado en la presencia de un compuesto de sodio y un compuesto aromático [25] o la temperatura de obtención del compuesto de titania [26].

A partir de este, se observó que la propiedad fotocromática de la titania se podía obtener de otras formas. En el trabajo [21] se muestra un proceso para obtener un relleno de partículas fotocromático a base de titania que consiste de añadir sulfato de titanio e hidróxido de sodio a una suspensión acuosa caliente de titania en fase rutilo y calentamiento de 100 a  $700^\circ\text{C}$ , esto da como producto rutilo recubierto de anatasa que presenta fotocromismo reversible. En el trabajo [2] mediante el proceso de sol-gel y la hidrólisis del butóxido de titanio obtienen fotocromismo por las redes de Ti-O-Ti generadas.

Existen otros tantos procesos conocidos para obtener titania o funcionalizarla para llevarnos a una propiedad específica pueden ser desde partir del mismo polvo y que reciba un tratamiento mecánico, radiativo, químico o térmico para obtener la propiedad deseada, o partir de un precursor organometálico o inorgánico que mediante un proceso nos permita romper el enlace iónico M-C que puede ser vía anhídrido o mediante hidrólisis. Específicamente los que parten del sol-gel, existen desde los que usan simple hidrólisis para obtener redes de  $(-\text{O-Ti-O})_n$ [2], los que tienen una etapa intermedia en su proceso que es la esterificación para que le de estabilidad química al precursor de titanio y reaccione a la velocidad deseada [27], hasta los que su proceso consta de las etapas anteriores y adicionalmente cuentan con proceso de peptización, molienda, tratamiento térmico [28]. En el caso de funcionalización de titania a partir de polvos, también hay los que reciben procesos químicos y electroquímicos [29], tratamientos térmicos [30].

Se ha encontrado, aunque no muy comúnmente que el efecto fotocromático se puede encontrar en híbridos o composites de titania y polímero. Entre los procesos que se han encontrado, El

mismo caso [24] en el que al mezclar  $\text{TiO}_2$  con PVA en un medio de aceite hidrocarbonado para un cosmético da origen al efecto fotocromico reversible al exponerse a luz solar.

En el trabajo [22] obtienen un proceso de obtención de nano-compositos de partículas de titania en fase rutilo por un proceso de alta temperatura, la cual mezclaron con polímeros conductores como el polivinil pirrolidona, polivinil piridina y con alcohol polivinílico en dispersión acuosa lo que dio como resultado un material con propiedades fotocromicas.

Aparte de los trabajos anteriores para obtener titania fotocromica con polímero, el único modo de obtenerlos es mezclando una titania que ya posea propiedades fotocromicas y embeberla en una matriz polimérica [30] con lo que se podría obtener propiedades con polímeros de distinta naturaleza a los anteriores como acrilatos, poliésteres, etc.

Sin embargo, se ha observado que en ciertas condiciones el material fotocromico tiende a migrar del material polimérico en el que fue incorporado, de esto se deduce que las funciones del material fotocromico son influenciadas por el ambiente local que lo rodea y que la migración puede deteriorar las mismas. Un método para reducirla es enlazar el material fotocromico al polimérico, se piensa que se pueden polimerizar con lo que tendrían una menor tendencia a migrar, sin embargo, este enlace puede hacer que disminuyan las velocidades de de coloración del material [31].

Una alternativa a este problema la ha mostrado la química del sol-gel ya que ofrece un acceso versátil para diseñar químicamente nuevo materiales híbridos orgánico-inorgánicos desde las propiedades de los componentes individuales dependiendo obviamente de su naturaleza, pero la sinergia entre ellos las extiende siendo la naturaleza de las interacciones lo que nos puede llevar a una propiedad no conocida.

Entre los procesos para realizar este enlace, por ejemplo en el caso de querer enlazar a la titania con polímeros del tipo acrilato, existen varias rutas, algunas tienen en común el uso de polimerización con las partículas in-situ, la obtención a su vez de las partículas de titania, normalmente es a través de un proceso de sol-gel con esterificación, peptización a temperatura, molienda y tratamiento térmico para finalmente polimerizarse agregándose al medio y monómeros y llevar a cabo el proceso  $60-80^\circ\text{C}$  por un periodo de entre 12 y 72 h [30][32][33]. Existen otros que parten del proceso de sol-gel de titania complejando el medio con ligantes o acetatos mediante horas o días para estabilizar la titania, para posteriormente hacer la polimerización [34][35]. En otros casos requieren la intervención de la técnica de plasma para hacer que se absorba el polímero en la superficie de la titania [37] o la

intervención de radiación gamma para polimerizar MMA en la superficie de la partícula de titanio con preparación previa [37].

### 1.3. Tecnología de Materiales Cromogénicos

#### 1.3.1. Materiales fotocromáticos

De los materiales inorgánicos, el caso más conocido es el de los lentes fotocromáticos. Para que un vidrio se convierta en fotocromático, hay que introducir haluros metálicos como el AgCl o AgBr. Un tratamiento térmico especial a esta composición hace que estos compuestos se hagan fotosensibles a los cristales de haluro metálico de alrededor de 15 nm. Cuando luz UV de 300-400 nm ilumina el vidrio, los cristales de haluro metálico se disocian en plata metálica y haluro. Este efecto causa una absorción en el visible. Cuando se remueve la luz, el haluro metálico se recombina térmicamente a su forma original y resulta en un vidrio que se vuelve transparente. Debido a este proceso la razón de coloración es fuertemente dependiente del estímulo térmico. Los vidrios que exhiben fotocromismo contienen haluros de plata, haluro de plata y elementos de tierras raras. La compañía más ampliamente conocida para fotocromáticos oftálmicos son Corning, Schott, Pilkington, Desga (Alemania) y Asahi. La respuesta óptica típica para vidrios fotocromáticos en el estado coloreado y decolorado toma 3-4 minutos a temperatura ambiente, una respuesta solar típica es de T=85-50%. Los vidrios fotocromáticos no se producen en suficiente cantidad como las ventanas para edificios o autos, las láminas delgadas prototipo que usa Corning para vidrio laminado a vidrio regular flotante. Para ser un vidrio fotocromático debe de ser alrededor de 1 mm de espesor. La laminación es una de las maneras para reducir el costo del vidrio, pero en general depende del proceso de tratamiento térmico. El proceso de flotado no se ha demostrado para vidrio fotocromático. La durabilidad bajo ciclos de coloración/decoloración y resistencia al ataque químico, son excelentes para vidrios fotocromáticos y probablemente este es el más estable químicamente de todos los materiales cromogénicos.

Otra clase de fotocromáticos son los orgánicos. Entre ellos se incluyen algunos rellenos de partículas, estereoisómeros e hidrocarburos aromáticos polinucleares. El fotocromismo en materiales orgánicos se asocia con disociación homolítica y heterolítica, isomerización cis-trans y tautomerismo. El material más utilizado para ventanas son las espiroxazinas aplicadas a los plásticos. El compuesto fotocromático se aplica al sustrato mediante un tratamiento superficial. En la molécula de espiroxazina ocurre fotocromismo al exponerse al UV, después de la

exposición, el enlace se rompe y se forma un cromóforo en la región del visible. Otra vez, es en el enlace inorgánico donde ocurre la reformación térmicamente y decolorado. Los plásticos fotocromicos producido por PPG para lentes llamados "Transitions". Este material se ha desarrollado para uso oftálmico pero con la investigación actual puede ser útil para control de energía solar.

En la Figura 1.6 se muestra un espectro de Transmitancia de un plástico fotocromico Transitions™ antes y después de iluminación UV. El material polimérico usado en este caso es el poli dietilen glicol bis alil carbonato. Tiene sensibilidad a la temperatura, y pierde buenas características de aparición y desaparición del efecto a temperatura elevada. El material fotocromico es sensible al UV sobre un periodo de vida de 5 años en productos oftálmicos. Se necesita mejorar su durabilidad y pérdida de fotocromismo a temperaturas elevadas. Para poder usarse en ventanas por periodos extendidos de tiempo. Lo más interesante es poder aplicarlos a plásticos flexibles. Esto permite usarlos como ventanas laminadas suspendidas. En la Figura 1.7 se muestra un espectro UV-Vis a diferente temperatura de un prototipo de ventana termocromica de hidrogel [40].

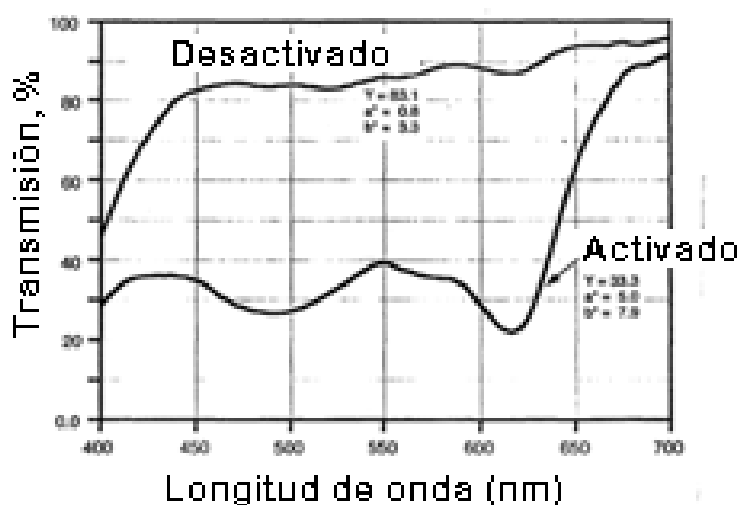
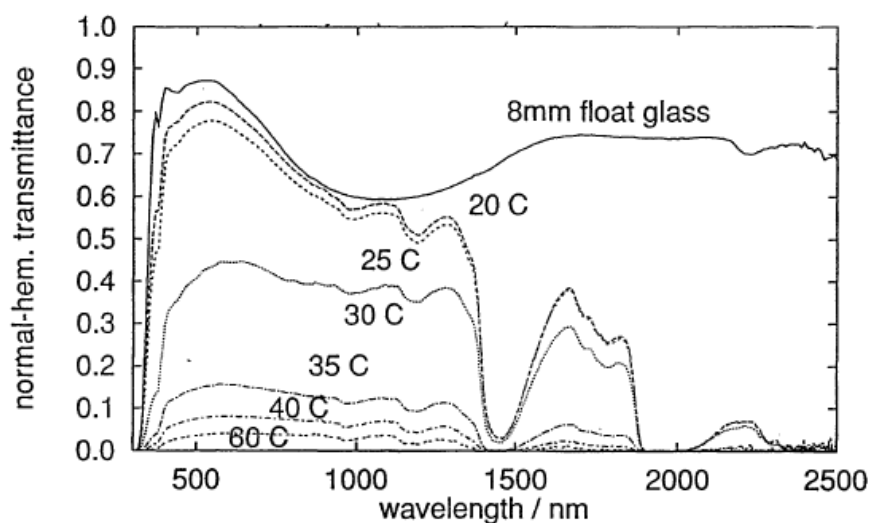


Figura. 1.6. Espectro de transmitancia para un plástico fotocromico para PPG conocido como Transitions™. Se muestran los estados al estar expuesto y sin exposición[40].



**Figura 1.7.** Propiedades ópticas del Interpanel/BASF un prototipo de ventana termocrómica en hidrogel, consistente de un gel de 1mm de espesor entre paneles de 4 mm de vidrio flotante [40].

### 1.3.2. Materiales termocrómicos y termotrópicos

Los materiales termotrópicos cambian de color a través de una transformación de fase física haciendo un cambio en las propiedades de un radical, causando dispersión múltiple de luz. El cambio de fase en el material termotrópico puede también deberse a un gran cambio electrónico tal como la transición de semiconductor a aislante. Retornan a su condición original cuando regresan a su temperatura inicial. Algunos materiales exhiben histéresis durante su ciclo de calentamiento y enfriamiento. El termocromismo puede deberse al equilibrio entre diferentes especies moleculares, isomerización cis-trans, transiciones de fase de cristales, etc. El termocromismo se observa en una gran cantidad de ciertos compuestos inorgánicos. Los compuestos orgánicos en grupos hidróxido, espiropiranos, resinas de acetato de polivinilo, exhiben termocromismo.

Un amplio rango de compuestos inorgánicos se ha identificado como termocrómicos. Entre ellos se encuentran: AgI, Ag<sub>2</sub>Hg<sub>14</sub>, Cd<sub>3</sub>PsCl, HgI, HgI<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, en conjunto con muchos complejos de cobre, cobalto y estaño. Los interruptores termotrópicos se deben a una transformación electrónica en un óxido de un metal de transición específico y compuestos relacionados, lo que transforma del estado semiconductor al estado metálico cuando se excede la temperatura

crítica. Entre estos compuestos están:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeSi}_2$ ,  $\text{NbO}_2$ ,  $\text{NiS}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Ti}_5\text{O}_9$ ,  $\text{VO}_2$ , y  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Estas son transiciones conocidas para compuestos de Mott. Tales materiales, se pueden usar para controlar emisividad y transmisión infrarroja de las ventanas de edificios. Para ventanas se deben modificar para el confort humano. Se deben hacer modificaciones en la temperatura de transición dopando, aunque en muchos casos la intensidad de la reflectividad total se ve disminuida. El dióxido de vanadio, se ha considerado para ventanas. Mediante el dopado sustitucional de vanadio en  $\text{VO}_2$ , alterando la temperatura de transformación, estos compuestos tienen grandes cambios en las temperaturas de transición, pero desafortunadamente cambios pequeños en la conductividad durante el cambio comparado al  $\text{VO}_2$ . En el NIRIN en Japón, se estudia el dopaje de termocrómicos  $\text{VO}_2$ . Esto puede ser posible al incorporar directamente materiales termocrómicos en películas poliméricas y recubrimientos. Tales materiales se pueden usar como dispositivos en ensombrecimiento y ventanas para construcciones ecológicas. Los recubrimientos termotrópicos inorgánicos tienen el potencial de aplicarse como dispositivos de grandes áreas superficiales.

Otra clase de recubrimientos compósitos termotrópicos, son las fibras líquidas que muestran el efecto Christiansen. Tres termotrópicos comerciales, desarrollados para ventanas, son los hidrogeles de polímero. "Gel-nube" hecho por Suntek es el primer ejemplo de este tipo de película. Otras ventanas se conocen como "TALD" (Fraunhofer Institute for Building Physics). Un ejemplo de polímeros termotrópicos en gel, son el óxido de polietileno/carboxivinilo. El gel cambia de transparente a traslúcido con el aumento de temperatura. Tiene características de privacidad. El gel nube de Suntek (película de poliéster de 1 nm entre el PET poliéster) tiene propiedades ópticas de  $T_{V(25-50^\circ\text{C})}=92-6\%$  y  $T_S(25.50^\circ\text{C})=82-5\%$  con  $R_{V(25-50^\circ\text{C})}=6-79\%$  y  $R_S(25-50^\circ\text{C})=6-69\%$ . Para las películas TALD el cambio de transmisión visible hemisférica integrada cambia con la temperatura. Para los geles de diferentes espesores, están 85-4090 (1 mm), y 65-15 (10 mm). Los rangos espectrales para las ventanas TALD son de alrededor de 350-1400 nm. En estas películas delgadas, hay transparencia parcial de 1600-1900 nm. La temperatura de transición es fácil de ajustar en estos geles por cambio composicional. Para las ventanas TALD, el rango de temperaturas de transición está en  $9-90^\circ\text{C} \pm 1.5^\circ\text{C}$ . Los problemas técnicos con los geles son la estabilidad al UV, ciclos de tiempo de vida e inhomogeneidades durante el cambio. BASF desarrolla otra clase de geles son las mezclas poliméricas que evitan el uso de agua en el sistema. Se puede modificar la ventana de gel mediante la adición de un conductor transparente que pueda inducir la transformación por calentamiento, lo que puede hacer el cambio.

### 1.3.3. Dispersiones de partículas

El desarrollo de dispositivos formados de partículas suspendidas se ha expandido en muchos años. Uno de los primeros trabajos lo realizó Edwin Land de Polaroid en 1934. Este se ha disminuido considerablemente por una gran cantidad de problemas tecnológicos incluyendo estabilidad a largo plazo, ciclos de durabilidad, sedimentación de partículas y aglomeración y control de espaciamiento para ventanas más largas. En años recientes, se han controlado muchos de estos problemas. El desarrollo comercial de estos dispositivos para goggles, lentes y ventanas se ha realizado para Frontier Inc. Se han hecho desarrollos recientes para encapsular las partículas en hojas de polímero. En la industria de construcciones de acero de Japón han instalado ventanas basadas en el líquido 50 RFI (Fuchua, Japón). Gloverbel trabaja desarrollando espejos y visores para carro. Existen grupos comerciales trabajando para esta tecnología en la industria del vidrio de Hankuk, para ventanas arquitecturales de vidrio St. Gobain y paneles eléctricos para Sanyo. Otra versión de este dispositivo se desarrolla para hoja de vidrio Nipon en Japón que consta de dispositivos de partículas suspendidas de 3-5 capas. Las capas activas tienen forma de aguja de poliyoduro o heraftalita, están suspendidas en un fluido o película orgánica. Esta capa se lamina o llena entre dos conductores paralelos. En la condición de apagado las partículas están al azar y absorben la luz. Cuando se aplica campo eléctrico las partículas se alinean, causando que aumente la transmisión. Los rangos típicos de transmisión están entre 6-75%, 0. 1-30%, con velocidades de cambio de 100-200 ms y varios segundos por película. El voltaje requerido para el dispositivo depende del espesor y los rangos van de 0-20V arriba de 150 V AC.

### 1.4. Materiales híbridos

De manera general un material híbrido puede definirse como: “Una combinación de dos o más materiales en una predeterminada geometría y escala, sirviendo óptimamente a un propósito específico diseñado”. Esta definición se puede parafrasear como “A+B\*forma + escala”, que permite la más amplia elección posible de A y B, incluyendo la posibilidad de que uno de ellos sea un gas o simplemente el espacio. Estas nuevas variables expanden al diseño del espacio, permitiendo una optimización de propiedades que no es posible si la elección está limitada a solo materiales monolíticos [41].

Así, se puede llamar material híbrido a cualquier sistema orgánico-inorgánico o biomineral en el cual, al menos uno de los componentes, orgánico o inorgánico, está presente con un escalamiento de tamaño de decimas a decenas de nanómetros. Los componentes que hacen a

los híbridos pueden ser moléculas, oligómeros o polímeros, agregados e incluso partículas. Por lo que son considerados nanocompositos o incluso compositos a escala molecular.

Los materiales híbridos orgánico-inorgánico, se encuentran en cuanto a composición y propiedades entre los vidrios inorgánicos y los polímeros orgánicos. Ellos constituyen nuevos materiales ópticos para filtros, guías de ondas ópticas, matrices receptoras para moléculas orgánicas fotoactivas, etc. Los materiales híbridos pueden mejorar propiedades tanto de los polímeros como de los vidrios, al combinar ambas propiedades, e incluso ir más allá al incrementar cierta propiedad específica mediante la adición de terceros componentes. La técnica de sol-gel permite la obtención de estos materiales híbridos contribuyendo con los materiales inorgánicos, generalmente sílice o bien Titania, zirconia, alúmina, itria o hafnia.

En la literatura científica relacionada a tales materiales híbridos, se les suele encontrar bajo las denominaciones: ORMOSILS (Organically Modified Silanes), CERAMERS, ORMOCERs (Organically modified Ceramics), POLYCERAMERS NANOMERS, etc. Hasta cierto punto, estos materiales combinan las propiedades más importantes de sus constituyentes, como: Alta transparencia (estilo vítreo), bajas temperaturas de procesamiento (estilo polímero), suficiente estabilidad térmica (estilo sílice) y de fácil acceso, pues los materiales base se encuentran disponibles comercialmente.

La incorporación de moléculas orgánicas en redes inorgánicas o inversamente, resulta en una mezcla a escala nanométrica (millonésima de milímetro). comúnmente denominada nanocompuestos híbridos orgánico-inorgánicos. En esta clase de híbridos hay interacciones débiles entre los componentes (fuerza de Van der Waals, enlace de hidrógeno o interacciones electrostáticas). Hay otros híbridos en los cuales las partes orgánica e inorgánica están químicamente ligadas mediante enlaces covalentes o iónico-covalentes.

El objetivo primordialmente es mejorar o modular las propiedades mecánicas, térmicas o adhesión de polímeros u oligómeros, mediante una componente inorgánica al mismo tiempo que se conservan un número de ventajas del polímero orgánico (alta flexibilidad, baja densidad, etc.). La componente inorgánica puede ser preparada con anterioridad a la mezcla, obteniéndose la forma y propiedades deseadas que, en ciertos casos, podría evitar problemas tales como formación de agregados, o por otro lado, puede generarse *in-situ* por hidrólisis y policondensación de precursores metal-alcóxidos.

#### **1.4.1. Clasificación de híbridos**

Las propiedades de los materiales híbridos no son solo la suma de las contribuciones individuales de ambas fases, el rol de las fases internas podría ser predominante.



Los materiales híbridos pueden ser clasificados en muchas formas dependiendo de la composición relativa de los componentes constituyentes, la naturaleza de las interacciones químicas entre ellos o los enlaces químicos involucrados.

La composición química es un parámetro importante puesto que su variación lleva a los materiales híbridos a comportamientos físico-químicos distintivos y propiedades profundamente diferentes.

Dos tipos de híbridos pueden sintetizarse bajo este criterio:

#### **1.4.2. Sistemas Orgánicos o Inorgánicos Dopados**

Están usualmente basados en una fase mayoritaria, la cual contiene una segunda en cantidades relativamente bajas (generalmente menos del 1%).

#### **1.4.3. Sistemas Orgánico-inorgánicos o Híbridos**

La fracción de cada componente en el sistema es del mismo orden de magnitud. Sistemas en los cuales uno de los componentes está presente a niveles mayores al 10% corresponden a esta categoría.

Sin embargo, la composición química no es por sí sola un criterio pertinente para clasificación. Se ha propuesto un criterio que relaciona el tipo de interacciones o la naturaleza de enlace químico entre las especies orgánicas e inorgánicas. Siguiendo este criterio, los híbridos orgánico-inorgánicos diferentes pueden clasificarse en dos grandes familias:

La naturaleza de la interface ha sido utilizada para dividir estos materiales en tres distintas clases:

**Clase I.** Los compuestos orgánicos e inorgánicos están embebidos y solamente enlaces débiles (puentes de hidrógeno, interacciones de Van der Waals, balance hidrofóbico-hidrofílico), dan la cohesión a la estructura en conjunto. Moléculas orgánicas, prepolímeros o incluso polímeros encapsulados en una matriz inorgánica. Estos materiales son sintetizados realizando la hidrólisis y policondensación de la red inorgánica, en presencia de la componente orgánica o polimerizando monómeros orgánicos en materiales inorgánicos porosos. Solo existen enlaces débiles entre ambas fases. Como ejemplos están los colorantes orgánicos o biomoléculas.

**Clase II.** En estos materiales las dos fase están ligadas a través de fuertes enlaces químicos (enlaces covalente o iónico-covalentes). Dentro de los materiales híbridos clase II, los componentes orgánicos e inorgánicos pueden también interactuar vía el mismo tipo de enlaces débiles que definen a los híbridos de la clase I. Las componentes orgánica e inorgánica están conectadas por enlaces covalentes. Esta vía requiere precursores moleculares que contienen enlaces químicos hidrolíticamente estables entre el elemento que formará la red

inorgánica durante el proceso de sol-gel y la parte orgánica. Hay actualmente muchos materiales con moléculas que incluyen en su estructura Si, el cual, en ciertos casos, llega a formar parte de la red inorgánica.

**Clase III.** Son biocompositos producidos por biomineralización natural, que consiste en una matriz polimérica orgánica reforzada por un depósito inorgánico. En algunas plantas como el arroz, sus tallos y hojas son reforzados con sílice amorfa. Otras usan Ca y Si. En huesos y dientes de mamíferos vertebrados y conchas de invertebrados, se usa exclusivamente calcio y en algunos la dragonita alternándose con matriz inorgánica. En biocompositos, depósitos de minerales inorgánicos han crecido *in situ* en la matriz polimérica orgánica bajo condiciones cuasi-estáticas que controlan el proceso de biomineralización, envolviendo las etapas de: Nucleación, selección de forma, dirección de crecimiento de cristal y orientación cristalográfica de los minerales. Estos dos procesos sofisticados son difíciles de realizar completamente en sistemas de modelos artificiales. Sin embargo, ha habido varios esfuerzos para investigarlos.

Por otro lado, varios autores aun señalan que no hay una definición aceptada en forma general para la desconcertante variedad de materiales que se describen como “polímeros híbridos orgánico-inorgánicos”. Una definición ajustada, es que: (a) Consisten de regiones libres de morfologías, en las cuales dominan distintas estructuras impuestas por hetero-átomos, y (b) exhiben propiedades físicas, las cuales no son un promedio lineal o geométrico de esas regiones. Por ejemplo, poli (viniltrimetilsilano) y poli(trimetilsililpropino), dos polímeros de interés en la tecnología de membranas permeoselectivas (permeación diferencial), no son considerados polímeros híbridos porque no tienen regiones distintas que es asociado con el hetero-átomo de silicio. Por otro lado, los polímeros de bloque carbonatado dimetilsiloxano-bisfenol A, son considerados polímeros híbridos, puesto que presentan temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) independientes asociadas con regiones inorgánicas y orgánicas. Las dimensiones mínimas en las cuales la distinción clara de propiedades físicas asociadas con una región o dominio están en el rango de alrededor de 1 nm. Por ejemplo, en polímeros de bloque con enlace siloxano, estas se correlacionan con 4-6 unidades. En nanocompositos, esto se correlaciona burdamente a las dimensiones de un cubo de silsesquioxano.

#### 1.4.5. Materiales híbridos orgánico-inorgánicos

La posibilidad de combinar propiedades de compuestos orgánicos e inorgánicos en un único material es un reto que se originó con el inicio de la era industrial. Algunos de los primeros y más conocidos híbridos orgánico-inorgánicos viene de la industria de la pintura, donde los relleno inorgánicos de partículas ( $TiO_2$ , etc.) eran suspendidos en mezclas inorgánicas

(solventes, surfactantes, etc.). Aunque el concepto de materiales “híbridos” no fue mencionado en ese tiempo, el amplio incremento de trabajo de estructuras orgánico-inorgánico continuó con el desarrollo de la industria de los polímeros. Rellenos inorgánicos (minerales, arcillas, talcos, etc.), fueron incorporados a polímeros, con el fin de mejorar algunas de las propiedades de los compuestos. De hecho, el concepto de materiales híbridos orgánicos-inorgánicos surgió recientemente, cuando el investigador cambió materiales con más alto valor agregado. Estos nuevos materiales, considerados materiales avanzados innovadores, prometen nuevas aplicaciones en muchos campos, tales como: Óptica, electrónica, mecánica y biología. Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos son los que resultando de combinar las propiedades de dos o más materiales formando un composito o sistema biomineral, a nivel nanoscópico o molecular, mediante enlaces de grupos químicos orgánicos-inorgánicos.

#### **1.4.6. Nanocompositos de matriz polimérica: Estrategia de síntesis de materiales híbridos**

La tendencia actual en el área de nanocompositos es la preparación de materiales en las que las interacciones entre sus componentes ocurren a escala nanométrica o molecular. Los nanocompositos obtenidos de este modo, presentan propiedades distintas de los compositos tradicionales. Pudiendo ser establecido un proceso de síntesis. También se ha descrito en la literatura un gran número de aplicaciones para nanocompositos, tales como catálisis, optoelectrónica, dispositivos magnéticos, tintas y revestimientos, etc.

Los nanocompositos son materiales híbridos en los que por lo menos uno de sus componentes tienen dimensiones nanométricas. Tal como en los compositos tradicionales, uno de sus componentes sirve de matriz, en la cual, las partículas del segundo material se encontrarán dispersas. Los componentes de un nanocomposito pueden ser de naturaleza inorgánica/orgánica, inorgánica/inorgánica u orgánica/orgánica. La incorporación de cargas inorgánicas en polímeros origina materiales con mayor resistencia mecánica, mayor estabilidad térmica o con propiedades ópticas, magnéticas y eléctricas superiores.

#### **1.4.7. La importancia de la técnica de sol-gel en los materiales híbridos**

Los componentes orgánicos-inorgánicos pueden entonces mezclarse a escala nanométrica, en virtualmente cualquier proporción conduciendo a los así llamados nanocompositos híbridos orgánicos-inorgánicos. Estos híbridos son extremadamente versátiles en su composición, procesamiento y propiedades ópticas y mecánicas.

La técnica de sol-gel consiste de procesos vía húmeda para crear materiales amorfos nanocristalinos o nanoescalados, a partir de materiales inorgánicos dispersados en solventes, a través del crecimiento de polímeros metal-oxo. Esta técnica presenta gran importancia en los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos, debido a que tiene características únicas de procesamiento a baja temperatura y de proveer la oportunidad de hacer una composición pura y bien controlada de dichos materiales a través de la incorporación de moléculas de bajo peso molecular y oligoméricas/poliméricas con propiedades fracciones inorgánicas. La técnica de sol-gel ha resultado muy atractiva y de gran importancia para procesar materiales híbridos orgánicos-inorgánicos para constituir partículas, recubrimientos, fibras o materiales en volumen.

En los materiales híbridos orgánicos-inorgánicos procesados por la técnica de sol-gel, los grupos orgánicos pueden tener dos propósitos: Fibra de  $\text{TiO}_2$

- Durante la preparación de los materiales puramente inorgánicos, pueden controlar las relaciones de reacción de los reactivos, la reología de los soles o la homogeneidad y la microestructura de los geles derivados. Pueden ser degradados durante la calcinación para obtener materiales puramente inorgánicos.
- Pueden ser retenidos para modificar o funcionalizar el material a oxidar. El material final por lo tanto, es compuesto por estructuras (oxidadas) ligadas por entrecruzamiento o sustituidas por grupos orgánicos.

Comparando un gel puramente inorgánico con uno orgánicamente modificado puede mejorar sus propiedades mecánicas, resistencia al agua y formar una película con el beneficio de no comprometer su transparencia óptica. Por otra parte, el híbrido orgánico-inorgánico puede mejorar el gel puramente orgánico, mejorando sus propiedades mecánicas (dureza, resistencia a la abrasión), impermeabilidad de gases y líquidos. Además de poder conseguir, dependiendo de los precursores una perfecta adherencia entre ambos y con el sustrato.

#### **1.4.8. Polímeros híbridos orgánico-inorgánicos PMMA**

Son varios los polímeros cuya incorporación en redes inorgánicas por el proceso sol-gel ha sido reportada con una excelente transparencia óptica [41], como por ejemplo: Poli (metil metacrilato), poliestireno, poli vinil acetato, poli vinil pirrolidona, polidimetilsiloxano, epoxi y poliamidas. En general, los agentes de acople son utilizadas para introducir enlaces químicos entre las fases orgánica e inorgánica. En los sistemas compositos convencionales, los agentes de acople pueden funcionar como un modificador de acabado o de superficie, un sellador o como un adhesivo dependiendo del espesor del material enlazado en la interface.

Primordialmente, lo que se espera del agente de acople es que mejore la adhesión entre los componentes orgánico e inorgánico y aumente la retención de propiedades bajo una variedad de circunstancias. En muchos trabajos, los agentes de acople se usan para reducir la separación de fases en la interfaz entre la orgánica y la inorgánica. Se ha reportado híbridos de PMMA-TiO<sub>2</sub> base sol-gel [42] debido a su versatilidad.

Híbridos de materiales fotocromáticos con matrices como la policaprolactona (PCLA), acetato de polivinilo (PVAc), Alcohol polivinílico (PVA), Polietilen glicol (PEG), hidroxipropil celulosa (HPC), dextran se han usado por ser biodegradable [43], [51] híbridos como PCLA-Espiropirano que exhiben propiedades fotocromáticas [45], PCLA-SiO<sub>2</sub> para proteger al acrílico [46] o como un recubrimiento biodegradable combinado PCLA-TiO<sub>2</sub>[47], o en sistemas que requieran protección a la corrosión en buffer de fosfatos [55]. Fotocromáticos aplicados sobre papel o como papel que cambia de color como el HPC-PEG-Glicol-Alil Carbonato [56] para tiras lavables fotocromáticas, HPC-fenil coumarin [48], Papel con reversibilidad fotocromática de pulpa [49]. Compositos biodegradables de PVAc, HPC-TiO<sub>2</sub> [50], híbridos varios de POM [51], películas híbridas de Polietilen glicol-óxido-Polioxometalatos de tungsteno [44], compositos PVA-POM fotocromáticos [19], películas fotocromáticas de PVP-PVA-TiO<sub>2</sub>[18]. Híbridos termocromáticos de PMMA-TiO<sub>2</sub>-Alil acetona [54], PMMA-AlOOH [55] con propiedades de transparencia, híbridos ecológicos de PMMA-TiO<sub>2</sub> [56], nanocompositos de PMMA-TiO<sub>2</sub>-AMA [57], híbridos tribocromáticos como el piroxicam [10] y de complejos de metales de transición, se han desarrollado en los últimos años.

## 1.5. ADHERENCIA Y ADHESIÓN

### 1.5.1. Mecanismo de promoción de la adhesión

A continuación se presenta un resumen de las teorías de los mecanismos de promoción de la adhesión [41] con referencia únicamente a los silanos, pero es posible que muchas teorías propuestas apliquen también a los agentes de acople en general.

#### A. Teoría de Enlace Químico

La teoría postula que los grupos trialcóxidosilanos se enlazan químicamente a los silanoles en la superficie del sustrato mineral mediante la reacción del grupo alcóxido hidrolizado formando enlaces interfaciales de 50-100 Kcal/mol a 50-250 Kcal/mol. Los grupos organofuncionales del silano se consideran esenciales si se ha de lograr un verdadero enlace. Esto se aplica igualmente para zirconatos y titanatos. Se ha destacado que aunque probablemente se estén formando enlaces covalentes entre el polímero y las superficies minerales, algunos enlaces oxano covalentes son fácilmente hidrolizables y se han logrado ejemplos de enlace hidrolíticamente estable en ausencia de reacciones químicas con el polímero.

#### B. Teoría de la Capa Deformable

Esta teoría postula que la zona interfacial es plástica, permitiendo esfuerzos entre el polímero y la superficie mineral para auto liberarse sin la ruptura de enlaces, con lo cual se reducen los esfuerzos internos. Se ha sugerido, que en el caso de los silanos, la película es demasiado delgada para permitir esto. Sin embargo, es posible que la presencia de un agente de acople puede causar adsorción preferencial. Se da crédito a esta visión por el número de trabajos que reportan que la cantidad usada de promotor de adhesión es crítica y que el uso excesivo puede resultar en fallas de adhesión.

#### C. Teoría de Mojabilidad de Superficie

Ericsson y Pluedemann sugirieron que particularmente en sistemas llenos, un mojado completo de la superficie mineral mejorará la adhesión por adsorción física que excederá la fuerza cohesiva del polímero. Sin embargo, es difícil ver como la adsorción física provee un refuerzo de enlace cuando el polímero está en competencia con el agua y posiblemente otras capas superficiales débilmente enlazadas y donde el enlace químico está también presente.

#### D. Teoría de Capa Restringida

En efecto, esta teoría postula una reacción química entre el promotor, polímero y el sustrato mineral como la teoría de enlace químico, pero también sugiere la presencia de una región de módulo de elasticidad intermedio entre el polímero de módulo relativamente bajo y el

sustrato mineral de modulo relativamente alto. La tecnología de adhesivos ha reconocido por mucho tiempo este principio en formulaciones especiales de selladores para uso cuando se enlazan polímeros gomosos a metales.

#### **E. Teoría del Enlace Hidrolítico Reversible**

Mejor referida como una teoría combinada, postula las reacciones químicas entre agente de acople, sustrato y polímero de la teoría de enlace químico junto con la interface rígida de la teoría de la capa restringida y la interfaz plástica de la teoría de la capa deformable. Esto permite la relegación del estrés por la ruptura reversible de enlaces estresados sin pérdida de adhesión en presencia de agua. También argumenta que cuando los enlaces Si-O-Ti o Si-O del sustrato se rompen por la entrada de agua, estos pueden reformarse con cierta recuperación de la adhesión. Es aparente que los enlaces de puente de hidrógeno es un aspecto particularmente importante en esta teoría, especialmente en el caso de los silanos. Se ha llegado a observar la recuperación de la adhesión de recubrimientos de uretano y epóxicos y sustratos de metal en el secado después de la inmersión en agua. Ahora es ampliamente aceptado que algunos agentes de acople no-silano no necesitan reaccionar químicamente con el polímero para proveer una mejora de mojado y de adhesión inicial.

#### **F. Reforzamiento del óxido**

Esta teoría postula que un mecanismo primordial por el cual los agentes de acople silano mejoran la adhesión inicial y de mojado es por la reacción con la superficie de óxido en un metal para mejorar la fuerza de cohesión del óxido. Y ciertamente, en el caso del óxido de aluminio, aumenta la fuerza de mojado del óxido inhibiendo la hidratación del óxido. Esto tiene el efecto de causar falla a ocurrir en la nueva capa más débil (i.e., el adhesivo o recubrimiento). Esto puede también explicar, en parte, las diferencias entre la fuerza de enlace lograda con diferentes agentes de acople y diferentes metales, ya que puede ser la naturaleza de la película del óxido y el grado de reforzamiento que varía más que cualquier propiedad intrínseca de una combinación particular metal-promotor de adhesión.

Es impensable que una sola teoría pueda explicar el mecanismo de adhesión para tan diversos sistemas como los composites conformados de partículas y aquellos rellenos con fibras, recubrimientos superficiales y adhesivos aplicados al rango completo de sustratos metálicos y de otros minerales. Pluedemann y col. opinan que todas las teorías de adhesión describen factores que están involucrados en enlaces a través de los agentes de acople silano y cuya visión es posible que se aplique de forma general a todo el campo de promoción de adhesión.

## **G. Otros Mecanismos**

Además de las teorías anteriores de la promoción de la adhesión, hay otros mecanismo que pudiesen ser tanto operativos como importantes y que son de aplicación general.

### **1. Redes Interpoliméricas-Enredamiento de Cadenas**

Se ha sugerido, en el caso de los agentes de acople silano, que la interdifusión de segmentos siloxano con las moléculas del polímero puede ser un factor de enlaces de matrices termoplásticas. Las redes poliméricas interpenetradas (IPNs) no necesariamente necesitan involucrar entrecruzamiento del silano u otro agente de acople con la matriz polimérica. Pluedemann expresa el punto de vista que establecer una fuerte capa frontera interpenetrada implica un truculenta entre juego de interacciones mecánicas y químicas en la interfaz, habiéndose ya sugerido un mecanismo similar para titanatos.

### **2. Reacciones Acido-Base**

Una revisión comprensible de reacciones ácido-base se cubre en detalle en los volúmenes 4, 5, 8 (1990) y 5(1991) del Journal of Adhesion Science and Technology, en caso de desear una descripción detallada en este tema. La adición de material con propiedades ácidas a recubrimientos o adhesivos a usarse en sustratos básicos para mejorar la adhesión, ya que diferentes óxidos metálicos tienen diferentes puntos isoeléctricos en agua y pueden por lo tanto ser considerados ácidos o básicos. Los recubrimientos epóxicos y de poliuretanos de composiciones similares a los adhesivos han mostrado ser de naturaleza básica. El pH de superficies absorbedoras de agua de las cuales fueron desprendidas se conoce que están entre 8-10. Los aminosilanos APES y AAMS son fuertemente básicos y cuando se aplican a superficies de óxidos con puntos isoeléctricos en el rango 9.1 (Al) a 12.0 (Fe) puede esperarse que produzcan una superficie básica. Por lo tanto, no puede esperarse que algún silano mejore la adhesión de un polímero básico por una reacción ácido-base, aun cuando se ha observado que tanto mejoran la adhesión inicial y de mojado de epóxicos como de uretanos. Esto no para argumentar que las reacciones ácido-base aumentan en la tecnología de promoción de la adhesión.

#### **1.5.2. Métodos de pre tratamiento aplicado a superficies para aumentar la adhesión**

##### **A. Trabamiento mecánico**

La teoría de trabamiento mecánico dice que habrá buena adhesión solo cuando el recubrimiento penetre en los poros, agujeros o grietas y otras irregularidades de la superficie



adherida al sustrato y se trabe mecánicamente al mismo como se muestra en la Figura 1.8 [60]. Los adhesivos no deben tener buen mojado con el sustrato, sino que deben tener las propiedades reológicas adecuadas para penetrar en los poros y esparcirse en un tiempo razonable. El trabamiento ayuda a promover la adhesión, pero no se aplica generalmente a mecanismos de adhesión.

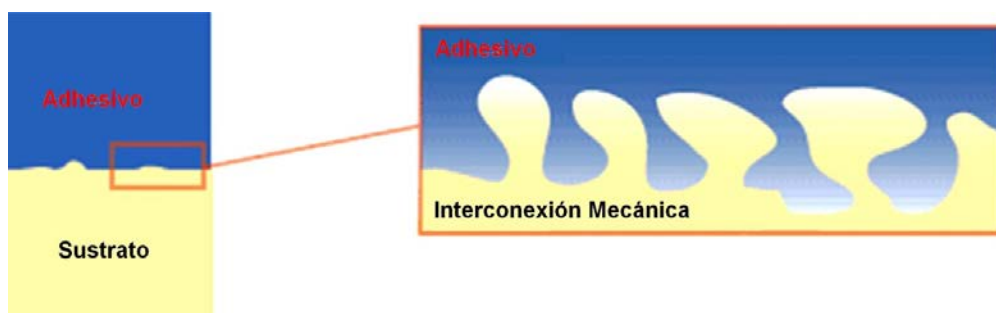


Figura 1.8. Ilustración del efecto de trabamiento mecánico [60].

#### B. Ataques ácidos o básicos del sustrato

En sustratos metálicos el ataque se realiza para formar capas de óxidos en la superficie con lo que se aumenta el área superficial y aumentar el área de contacto entre el sustrato y el recubrimiento. En otros sustratos pueden crear grupos reactivos o centros polares lo que favorece la quemisorción o mojabilidad de las superficies pre tratadas con el recubrimiento como se ilustra en la Figura 1.9.

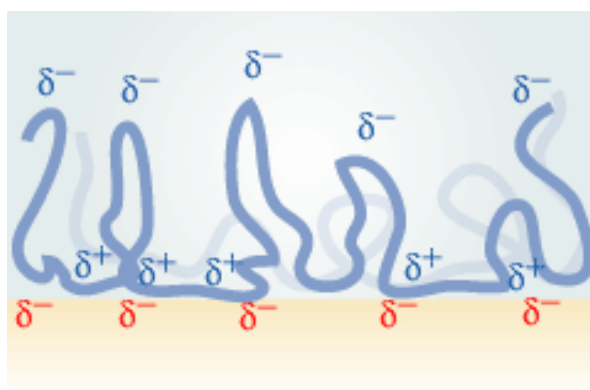
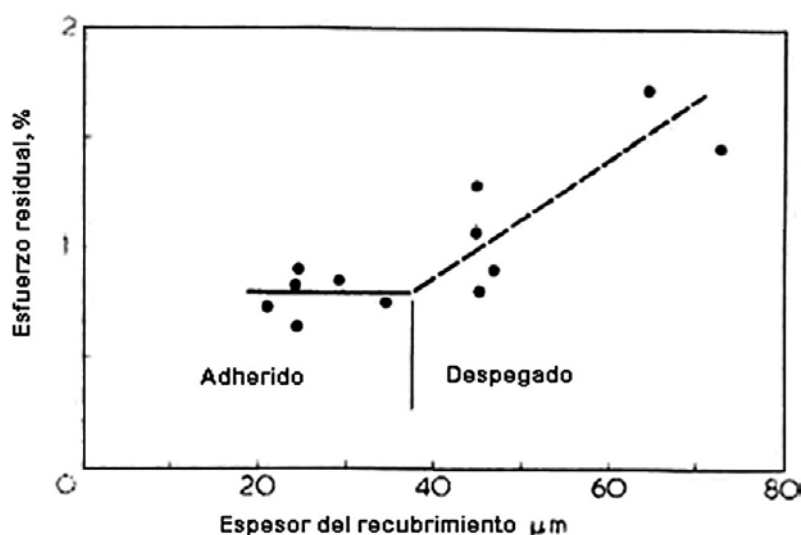


Figura1.9. Ilustración del efecto de diferencia electrostática [60].

La estructura de sustratos que son materiales porosos tales como madera, papel, tela absorben líquidos de baja viscosidad se absorben por capilaridad, por con la competencia entre las moléculas del solvente del recubrimiento y la composición restante.

Se sabe que el espesor también tiene influencia en algunos recubrimientos, generalmente un recubrimiento polimérico muy grueso puede disminuir su adherencia con el sustrato [61]. Se ha realizado estudios del  $\text{TiO}_2$  utilizado como un relleno o filler para modificar las propiedades del PMMA como recubrimiento, entre éstas, la adherencia.

Estos recubrimientos que permanecen adheridos al sustrato, cuando se secan dan un valor de esfuerzo residual, independiente del espesor de recubrimiento, lo cual ha encontrado en lacas transparentes, los que separaron espontáneamente dieron un valor más grande (Fig.1.10). A bajas concentraciones de relleno de partículas <20%, los recubrimientos delgados se adhieren y dan valores bajos de tensión: recubrimientos más gruesos se despegan y dan resultados más altos lo que se vuelve constante para recubrimientos muy gruesos. Se notó que los recubrimientos más gruesos fueron los primeros en despegarse. Para contenidos de relleno de partículas >20% todos los recubrimientos se despegan. Algunos de ellos se rompen en muchas piezas particularmente a altas concentraciones de relleno de partículas. Si solo dos o tres rompimientos ocurrieron entonces un valor de tensión residual se observó que fue consistente con aquellos obtenidos de los especímenes completos. Generalmente, si un espécimen se rompe en tres o más piezas se descarta.



**Figura 1.10.** Efecto del espesor de recubrimiento en la tensión residual para un contenido intermedio de relleno de partículas de 20%. Las líneas sólidas representan el valor medio para los recubrimientos adheridos [61].

1.6. Evaluación de resistencia mecánica, térmica y fónica

1.6.1. Abrasión

Los problemas de abrasión son algo muy común en la mayoría de los polímeros ya que debido a que son materia condensada suave, pueden sufrir alteraciones mecánicas, como es el caso del PMMA, como se observa en las Figuras 1.11, 1.12 y 1.13, sufre tanto alteración por torsión, abrasión, vibración y carga, en contacto con una superficie abrasiva.

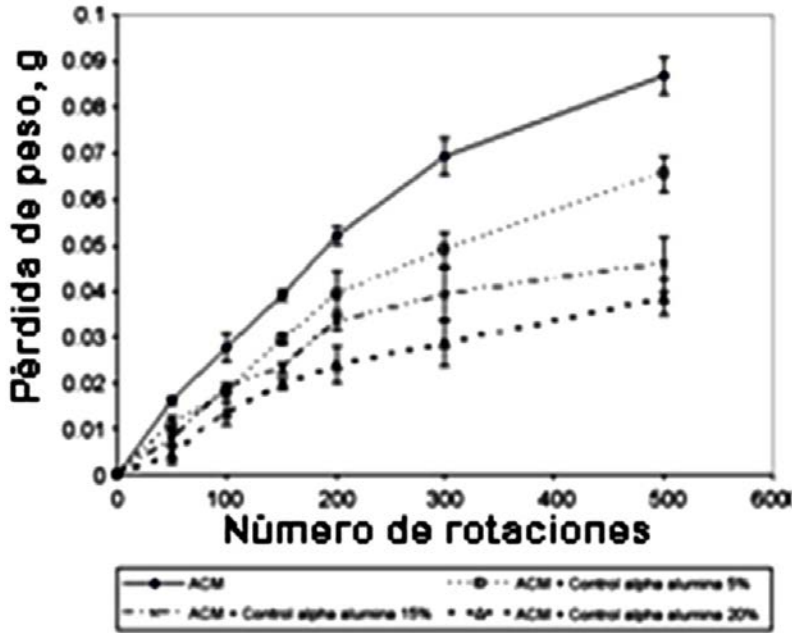


Figura. 1.11. Pérdida de peso bajo abrasión para recubrimiento compuesto de acrílico-melamina (ACM) con diferentes contenidos de alúmina pretratada, prueba realizada a diferentes cargas. La masa bajo la cual se llevó a cabo la prueba fue de 800 gramos. El término ACM denota un sistema polimérico acrílico-melamina.

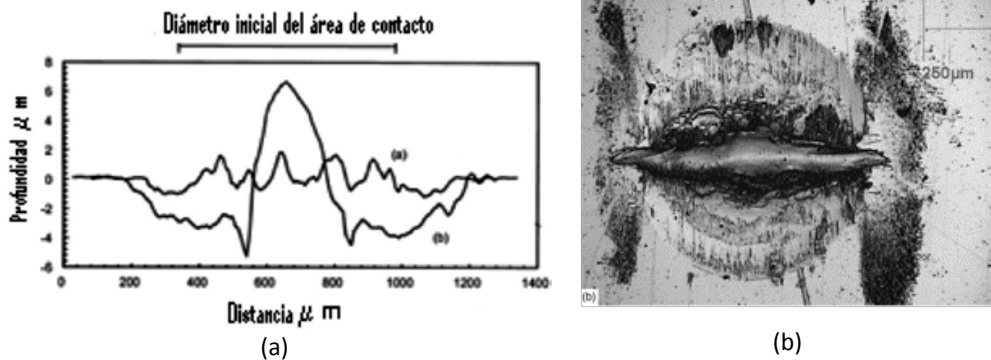
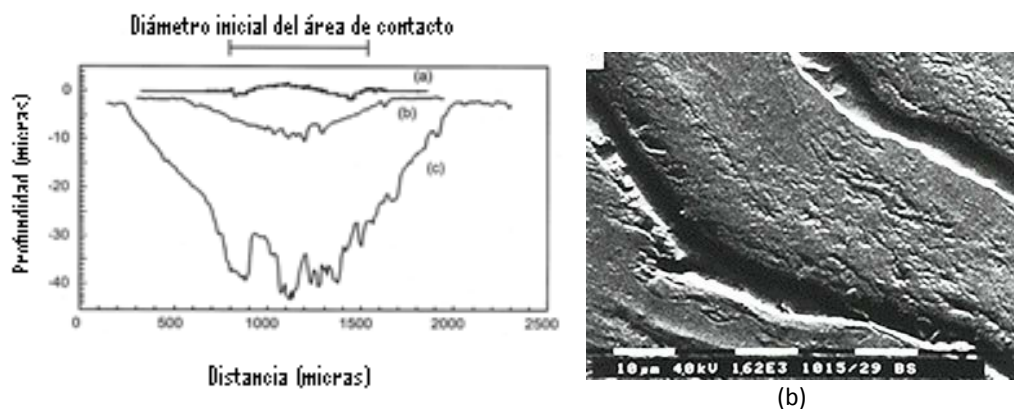


Figura 1.12. a) Perfiles topográficos de sección transversal del área de contacto bajo condiciones

estacionarias de rodado. (a) 5000 ciclos. b) 10 000 ciclos [62]. b) Topografía de una huella después de prueba de fretting bajo condiciones estacionarias de rodado (N 5 10 000; Id 5200 mm). (a) Perfil láser. (b) Imagen de Microscopía óptica [62].



(a)  
**Figura 1.13. (a)** Perfiles topográficos de las secciones transversales del área de contacto bajo condiciones de contacto torsionales. (a) 1000 ciclos, (b) 5000 ciclos, (c) 10 000 ciclos [62].(b) Observación por SEM de la evidencia de grietas producidas por torsión en PMMA (torsión; N 5 1000; Id 5200 mm). (a) Vista del área de contacto [62].

El efecto de desgaste por fricción, se ha tratado de evitar de varias maneras [63] [64] [67] [65] [66], se sabe los rellenos de cierto tipo de partículas inorgánicas aumentan las propiedades mecánicas y tribológicas de los polímeros, el entesamiento, la tenacidad y el comportamiento a la abrasión se determinan extensamente por el tamaño, forma, volumen y especialmente la homogeneidad de la dispersión de partículas. Se ha encontrado que el acrílico reforzado con relleno o partículas de  $Al_2O_3$  [67] pueden aumentar su resistencia a la abrasión para utilizarse como recubrimiento automotriz, así como recubrimientos de PMMA- $Al_2O_3$ - $TiO_2$ [68]. Los recubrimientos por si solos de  $Al_2O_3$ -YSZ [69] o de  $Al_2O_3$  [70][71] se han usado como un recubrimiento antiabrasivo por la elevada dureza de ambas matrices de partículas cerámicas. Datos de dureza o resistencia a TABER si es que no se va a sacar datos de coeficiente de fricción o pérdida de masa, sino se obtuvo nada con la profundidad de la huella para la fricción.

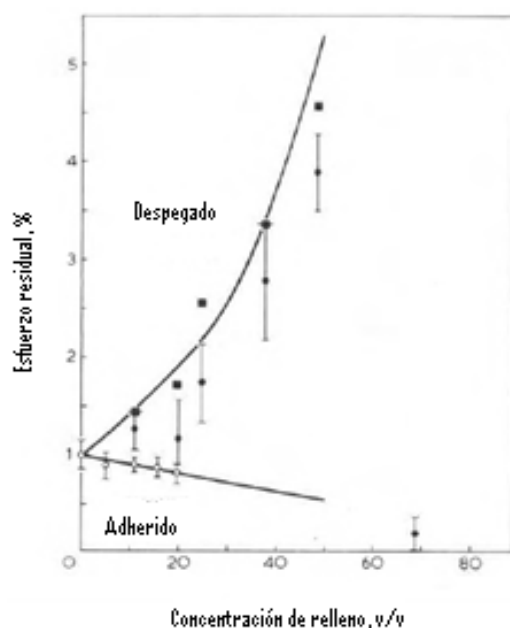
**Tabla 1.2.** Valores de durezas típicas de partículas cerámicas.

Material	Dureza (Mohs)
YSZ	9
ZrO <sub>2</sub>	8
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8
TiO <sub>2</sub> anatasa	5.5-6
TiO <sub>2</sub> Rutilo	6.5

### 1.6.2. Fragilidad mecánica

La adhesión de recubrimientos con concentraciones de relleno de partículas mayores a 20% es pobre y todos los recubrimientos se despegaron tarde o temprano. El polímero no se cubrió adecuadamente con el relleno de partículas. Con alta carga de relleno hay menos polímero comparativamente en contacto con el sustrato para proporcionar adhesión. El desprendimiento espontáneo no significa que los recubrimientos no se encojan como debieran. Consecuentemente, la posibilidad de daño interno es muy reducida y el polímero y el relleno de partículas pueden adherirse e interactuar.

En la Figura 1.14 se muestra la variación del esfuerzo residual con la concentración de relleno de partículas para ambos tipos de recubrimiento despegado y adherido con las barras representando la desviación estándar. A 68% de concentración de relleno de partículas todos los recubrimientos se despegan pero continúan dando un valor pequeño de encogimiento. Con una alta carga de relleno de partículas puede haber menos polímero comparativamente en contacto con el sustrato para aumentar la adhesión.



**Figura 1.14.** Esfuerzo residual como una función de la concentración de relleno de partículas 0, valor medio (t l desv. std.); m, valor más alto; --, valor predicho [61].

Como se debe esperar, la inclusión de un relleno de partículas inorgánico en el polímero lo hace mucho más frágil, el esfuerzo de rompimiento se redujo a 0.6% de 1.5% para los recubrimientos transparentes. Conforme la concentración en volumen de Titania aumentaba, del mismo modo lo hacía el módulo del composito como se observa en la Figura. 1.15. Hay muchas teorías que predicen este aumento y estos resultados son comparados, uno que relaciona el módulo del composito con el de sus componentes suponiendo adhesión perfecta entre los dos y que las partículas de relleno de partículas interaccionan entre ellas. Los parámetros usados para generar las curvas teóricas como sigue:

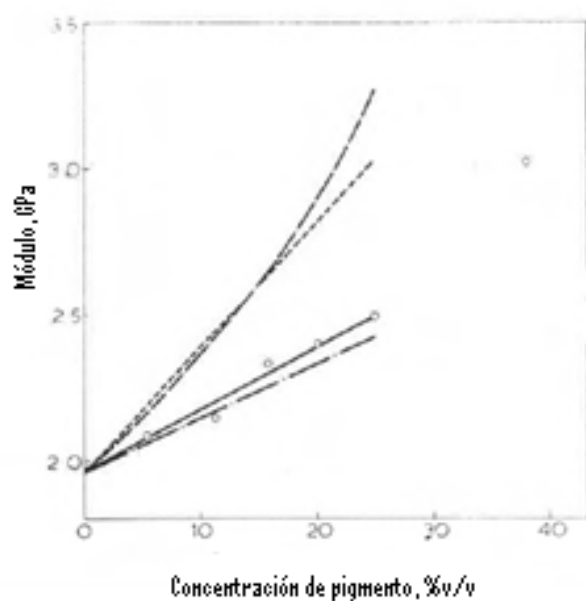
Módulo del polímero = 1.96 GPa

Razón de Poisson del polímero = 0.4 (supuesta)

Módulo de titania rutilo = 328 GPa

Razón de Poisson del polímero = 0.21

Se puede observar que la curva no describe los datos.



**Figura 1.15.** Variación del módulo con el contenido del relleno de partículas, valores experimentales; --- Partículas interaccionando + adhesión, - - - Partículas que no interaccionan + adhesión; -.- Partículas que no interaccionan + deslizamiento [61].

En la Figura 1.16 se presenta la fracción del solvente retenido como una función de la concentración en volumen del relleno de partículas. Aparece un pequeño aumento con la concentración del relleno de partículas. Cuando se ajusta a una línea recta por mínimos cuadrados este es el resultado:

$$\Delta T_g = K - \frac{\varphi_p}{1 - \varphi_p}$$

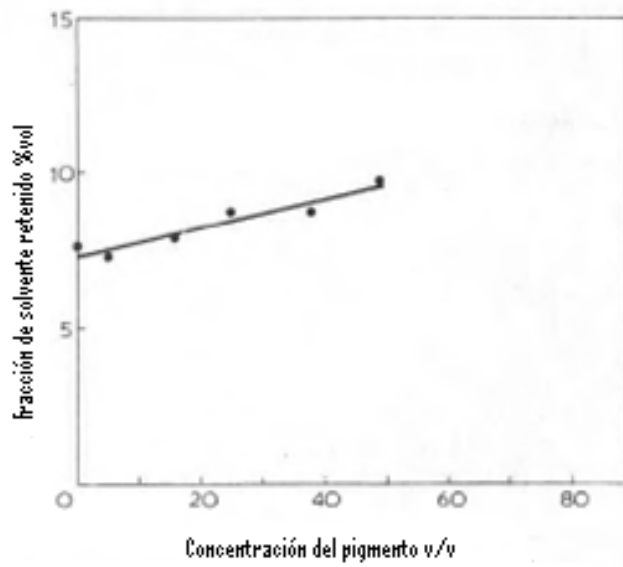
$\Delta T_g$  = Aumento en transición vítrea

$\varphi_p$  = Fracción en volumen del pigmento

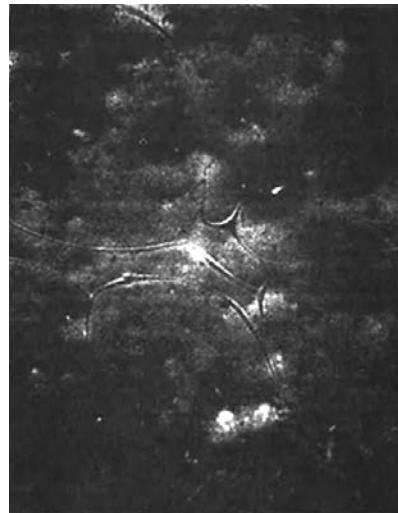
$1 - \varphi_p$  Fracción en volumen del polímero

$K = \text{Cte.}$  Para un sistema partículas-polímero-solvente

Primero, el valor de  $K$  se puede deducir de los datos experimentales para películas con 30% de relleno de partícula. El valor de  $K$  es independiente de la concentración de solvente. Sobre el rango experimental, la concentración de solvente varía de 27.3 a 30.1, un valor promedio de 28.4 ( $\Delta T_g = 12.2^\circ\text{C}$ ).



**Figura 1.16.** Variación de tolueno retenido en la matriz PMMA-tolueno como una función de la fracción en volumen de Rutilo.



**Figura 1.17.** Superficie de recubrimiento de PMMA pigmentado con dióxido de titanio fase rutilo (x67 microscopio óptico) mostrando celdas de Bénard y algo de aglomeración de relleno de partículas [61].

### 1.6.3. Resistencia Térmica y fónica

La resistencia térmica y fónica ha sido algo muy determinante debido al costo que implica utilizar los materiales en lugares donde se degradan. El polimetil metacrilato (PMMA) es estable a la degradación por calentamiento, oxigenación y radiación ultravioleta y no se



amarillenta con el envejecimiento a [72]. El PMMA observa una temperatura de depolimerización térmica del poli(metil metacrilato) es de 220°C con un rendimiento máximo del monómero de 98%. En el anexo Cse observan las temperaturas características de depolimerización del PMMA. Chatterjee y col [73] encontraron que al agregar TiO<sub>2</sub> de tamaño nanométrico se mejoraban sus propiedades térmicas, mecánicas y de protección al UV. Mostraron que el PMMA-TiO<sub>2</sub> mediante un método ambientalmente amigable dependiendo si se disolvió en tolueno o DMF puede presentar un corrimiento al rojo que puede servir para bloquear al UV en presencia de anilina [77]. Mostraron que el híbrido que sintetizaron de PMMA-TiO<sub>2</sub> tiene mayor protección que el PMMA al bloqueo UV mostrando el PMMA una pérdida del 30% en peso y el HIB PMMA-TiO<sub>2</sub> una pérdida del 0.3% bajo mismas condiciones. La temperatura T<sub>g</sub> del PMMA (80°C), del híbrido PMMA-TiO<sub>2</sub> de 258°C [75]. Obtuvieron nanocompositos de PMMA-TiO<sub>2</sub>, el TiO<sub>2</sub> se agregó para aumentar la dureza del material y modificar su elasticidad. La temperatura de transición vítrea aumentó y no se observó separación de fases [76]. Obtuvieron un nanocomposito de PMMA-TiO<sub>2</sub> modificando en superficie el TiO<sub>2</sub> con palmitato ascórbico y polimerizando en superficie el PMMA, este mostro una Tg menor a la del PMMA y una estabilidad térmica a la del PMMA [77].

En la Figura 1.18, se observa que a bajas concentraciones de pigmento, el efecto en la Tg fue muy pequeño para dar una diferencia significativa entre la mezcla con y sin pigmento. (Fig.1.18).

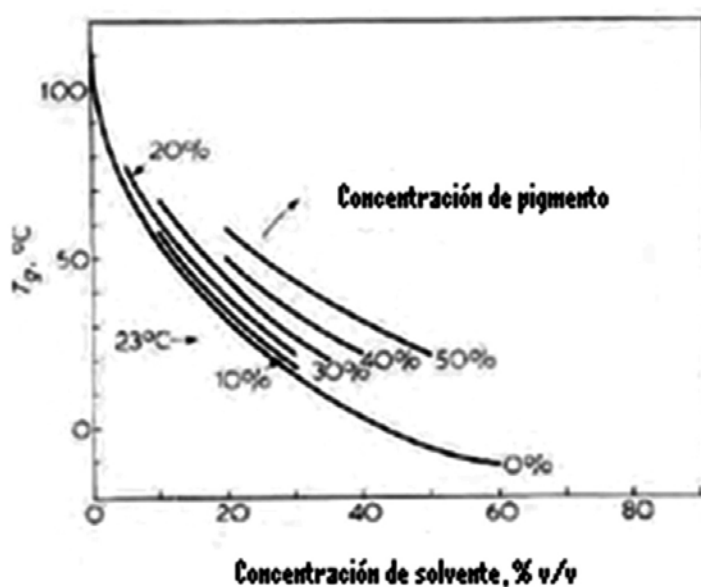
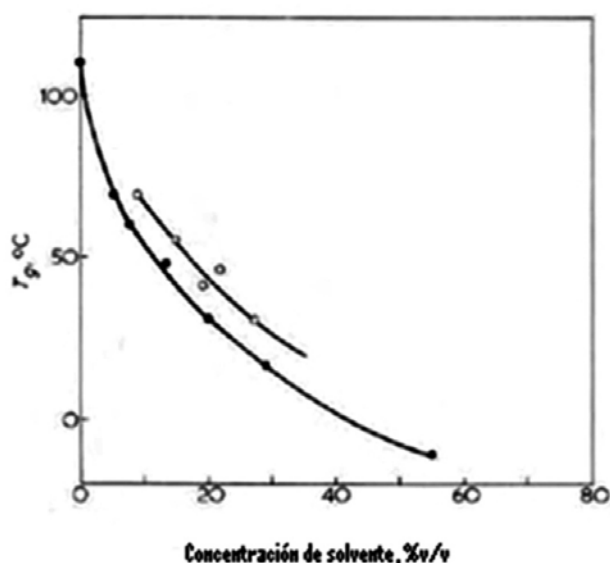


Figura 1.18. Determinación del punto de solidificación a partir de la variación de Tg con el solvente y el contenido del relleno de partículas [61].

Es necesario conocer el efecto del solvente y el relleno de partículas tienen en la temperatura de transición vítrea del polímero para calcular  $\phi_s$  la concentración del solvente a la cual la mezcla en el recubrimiento solidifica. Con un DSC se mide convencionalmente la Tg sobre el rango de calentamiento apropiado. La temperatura a la cual el máximo apropiado en calores específicos.

Se grafica como una función de la velocidad de calentamiento y se extrapola a cero para obtener la Tg. Como se observa en la Figura 1.19, este procedimiento es suficientemente exacto para esta investigación. Las diferentes concentraciones de solvente fueron obtenidas por secado de los especímenes secos de la solución a temperaturas elevadas y disminuidas. Las temperaturas vítreas de solo una mezcla con 30% de relleno de partículas a bajas concentraciones de relleno de partículas los efectos en la Tg son muy poco significativos.

A mayores concentraciones el pico en el calor específico se vuelve indistinto debido a la baja proporción de polímero. Aun en el 30% en volumen de relleno de partículas representa sobre el 6% en peso debido a la gran diferencia en densidades del PMMA, 1196 kg/m<sup>3</sup> y Rutilo 4200 kg/m<sup>3</sup>. Un pico en el calor específico se encuentra de 50 a 60°C lo que se debe al relleno de partículas de titanio. Los diagramas de fase para dióxido de titanio son muy complicados. Pero hay un cambio consistente con lo experimental. Generalmente, los picos debido al polímero y el relleno de partículas pueden ser distinguidos. Un amplio rango de temperatura de moldeo y presión se usó en un intento para obtener una mezcla sin solvente de PMMA y TiO<sub>2</sub> rutilo por moldeo por compresión es imposible combinar más de 10% en volumen de relleno de partículas. Cuando se prueba esta mezcla por DSC no muestra cambio perceptible en la Tg con la resina original cuando es moldeada por compresión.



**Figura 1.19.** Variación de  $T_g$  con la concentración de solvente a, películas claras; 0.30% películas pigmentadas [61].

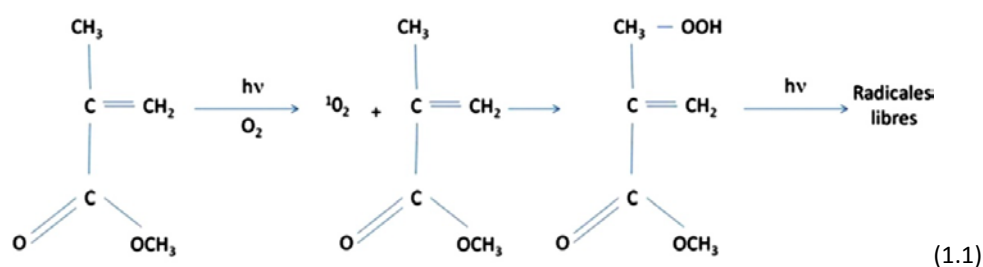
Obtuvieron un híbrido de PMMA-TiO<sub>2</sub> que tiene una absorción a los rayos UV mayor que la anatasa comercial y es transparente a la luz visible [78]. Obtuvieron partículas de PMMA/TiO<sub>2</sub> por polimerización en suspensión que protegen de los rayos UV y se usan para cuestiones cosméticas [79]. Obtuvieron híbridos de PMMA- ZrO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) por sol-gel usando alil acetona, por FITR y UV-Vis observaron que la alil acetona se enlazó al titanio (aluminio-zirconio) pero no al silicio en el proceso de formación de los vidrios híbridos [80]. Mostraron que modificando superficialmente partículas de TiO<sub>2</sub> con rutenio y otros relleno de partículas, se mejoraban sus propiedades térmicas. Introduciendo nanorellenos de TiO<sub>2</sub> (5 nm, 0–15% peso) en una matriz de PMMA, se mejora el desempeño del PMMA, usando un tornillo de extrusión. La infusión de nanorellenos mejora las propiedades térmicas, mecánicas y de absorción UV del PMMA. Los nanocompositos de TiO<sub>2</sub>-PMMA mostraron un aumento en: el modulo de tensión (~90%), temperatura de descomposición (~31%), estabilidad dimensional (~ 60%) y absorción UV (~ 410%). Las propiedades de compositos de nanoTiO<sub>2</sub>-PMMA son dependientes de la dispersion de TiO<sub>2</sub> en la matriz de PMMA. Esto esta interrelacionado con la carga. La formación y la desaparición de los picos en el espectro de FTIR confirma la interacción química del PMMA con el TiO<sub>2</sub> [81]. Nanocompositos poliméricos inorgánicos son de interés debido a la combinación única de sus propiedades. El ácido metacrílico (MA) que es un agente de funcionalización puede ligarse químicamente al TiO<sub>2</sub> nanométrico a través de la modificación superficial del TiO<sub>2</sub> con un enlace de coordinación Ti-carboxilo. Los nanocompositos resultantes mostraron

mejora en sus propiedades elásticas y con aplicación potencial en composites dentales y cementación de huesos.

#### 1.6.4. Fotodeterioro de recubrimientos

Con su excelente resistencia al UV y claridad, alto brillo, resistencia al rayado y desempeño superior a la intemperie, las películas de PMMA se han vuelto un candidato ideal para uno de los mercados de mayor crecimiento [81A].

El PMMA es muy resistente al UV solar, esencialmente no absorbe arriba de 300 nm y absorbe solo débilmente a 273 y 238 nm, sin embargo, se puede fotodeteriorar a prolongados tiempos de exposición. La presencia de monómero de metil metacrilato acelera la fotooxidación del PMMA donde hay un mecanismo de oxígeno singulete implicado. Sin embargo, aunque la caída en el peso molecular del PMMA durante la fotooxidación es proporcional al contenido inicial de monómero, el nivel de monómero alcanza un nivel de estabilidad (plateau) después de miles de horas de irradiación con arco de Xenón. La alta estabilidad del PMMA a la oxidación por radicales libres comparada con el polietileno, por ejemplo, se debe a la inaccesibilidad de los grupos CH<sub>2</sub> a los radicales peróxido debido al impedimento estérico, de este modo solo los sitios de CH<sub>3</sub> son disponibles para ser atacar.



#### 1.7. Depositos electroforéticos

La aplicación de campos eléctricos en la fabricación de recubrimientos crece continuamente. En el campo tradicional de la electro tecnología, con procesos tan conocidos como la electrodeposición, se ha encontrado un gran apoyo al aplicarse a dispersiones coloidales tales como son pinturas, barnices, polvos cerámicos, óxidos vítreos, dando origen al electropintado automotriz, la industria de recubrimientos cerámicos por electroforesis, entre otros. Las ventajas de la combinación de campo eléctrico y dispersiones coloidales cerámicas y poliméricas, incluye la ventaja de aplicar un recubrimiento con grosor uniforme en productos

con formas complejas, así como una reducción drástica en la pérdida de material, alta velocidad de proceso y adaptabilidad a la automatización, también el uso de sistemas acuosos hace posible tener mejores condiciones de trabajo para resolver gran número de problemas ecológicos.

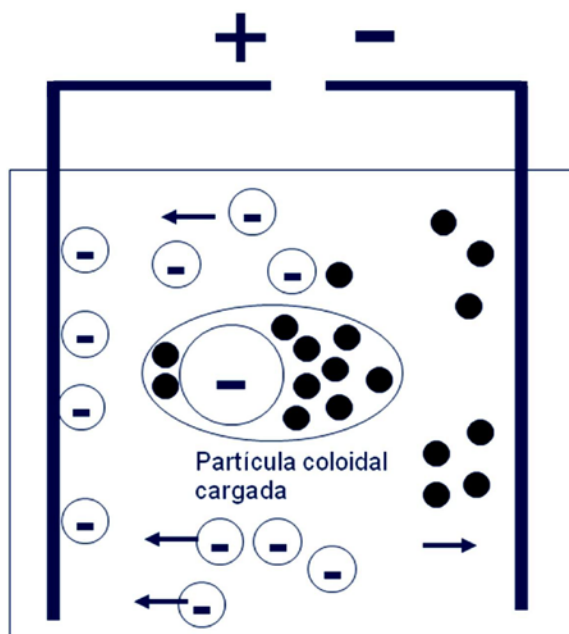


Figura 1.20. Sistema de estudio común para el depósito por electroforesis [81].

Los depósitos electroforéticos son muy recurridos debido a que la distribución de partículas en las capas depositadas por el campo eléctrico, dependen del voltaje y tiempo de depósito y en las capas posteriores de la gravedad, con lo que se puede conseguir una distribución uniforme de partículas o material depositado, por lo que se ha usado en varios campos como en materiales ópticos, recubrimientos repelentes al agua, películas dieléctricas, superconductores, etc. [81]. En todos estos casos es importante controlar el arreglo de partículas con alta densidad de empaquetamiento, en materiales híbridos o de otro tipo, por lo que es necesario un control adecuado en la movilidad electroforética. Los depósitos electroforéticos normalmente tienen mala adherencia por sí solos, por lo que se les agregan aditivos [81]. Los sistemas electroforéticos también se han aplicado a partículas semiconductoras modificadas con polímeros (Fig.1.21 y 1.23). El uso de agentes de control de carga puede ayudar a estabilizar a la partícula lo que se puede determinar mediante mediciones de potencial zeta (Fig.1.22).

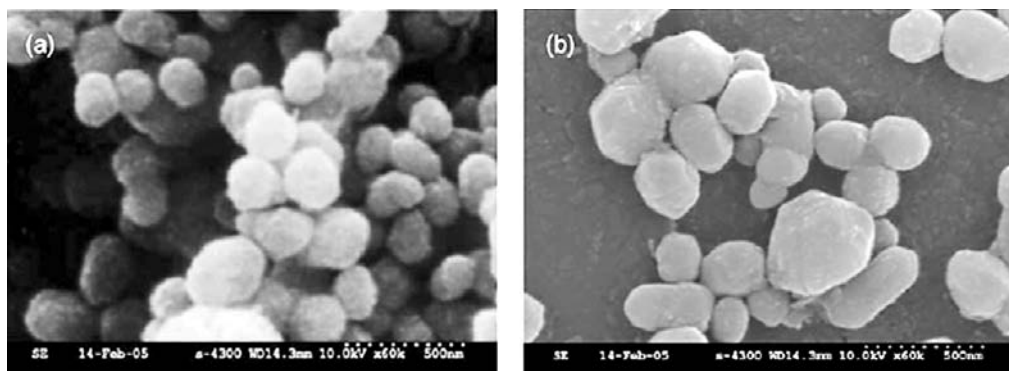


Figura 1.21. Imagen de SEM de (a) nanopartículas simples de  $\text{TiO}_2$  (b) nanopartículas modificadas [83].

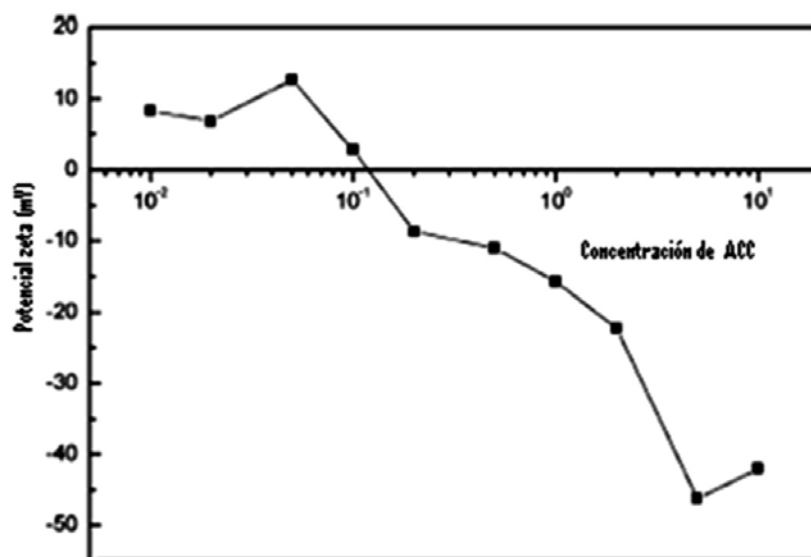


Figura 1.22. Potencial Zeta de la nanopartícula modificada en un medio dieléctrico [83].

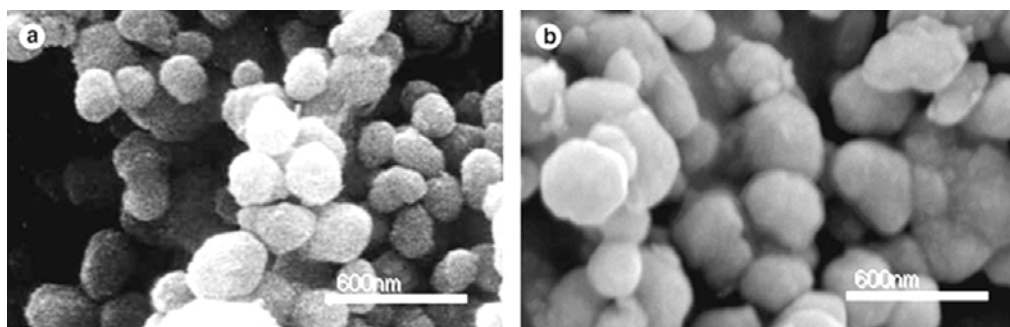


Figura 1.23. Imágenes de SEM de (a)  $\text{TiO}_2$ , (b) PMMA- $\text{TiO}_2$  [84].

El estudio de electroforesis de soluciones poliméricas y cerámicas tiene varios años en desarrollo, pero la evolución en hacerlo más barato y ecológicamente aceptable es lo que lo ha convertido en una línea de investigación con gran posibilidad de innovación dada la búsqueda de una relación óptima costo-propiedades de estos nuevos recubrimientos.

Se han depositado Partículas por EPD de PMMA-TiO<sub>2</sub>, de PhS-TiO<sub>2</sub> y BaTiO<sub>3</sub> [83], [87] y [82] con distintos agentes de control de carga y aditivos para controlar la estabilidad coloidal y su adherencia y densidad del depósito.

### **1.8. Corrosión**

Dentro de la fabricación de piezas metálicas se busca obtener piezas de buena calidad y que retrasen a la corrosión además de una apariencia agradable para el consumidor, esto último principalmente en piezas decorativas. Una pieza metálica por exposición al medio ambiente y a diferentes factores oxidantes sufre deterioro, que puede ser gradual mermando su utilidad, dañando su apariencia y en casos extremos inutilizando completamente la pieza. Por otra parte, es común proteger piezas u objetos con ciertos recubrimientos para hacerlos resistentes a la oxidación, pero muchas veces se pierde alguna propiedad mecánica y la apariencia deseada (la textura, brillo, el color, etc.)

La corrosión es la pérdida de material debido a la interacción electroquímica con el ambiente y las reacciones que involucran transferencia de electrones; por lo tanto, una de las técnicas más efectivas de control de la corrosión es aislar eléctricamente el ánodo del cátodo. Por ejemplo, la capa pasivante de óxido de cromo formada en la superficie del acero inoxidable en ambientes oxidantes es la razón principal para su resistencia a la corrosión y durabilidad.

Una aproximación más genérica para aumentar la resistencia a la corrosión es aplicar películas protectoras o recubrimientos como pinturas. Tales películas protectoras también permiten la introducción de otras propiedades físicas y químicas, como resistencia mecánica, hidrofobicidad mediante la modificación de la composición química de los recubrimientos. Se han estudiado muy extensamente varios recubrimientos óxidos obtenidos por el proceso de sol-gel.

A pesar de todas las ventajas que ofrece el proceso de sol-gel, sus recubrimientos sufren desventajas como porosidad y baja integridad mecánica problema que se elimina sinterizando a altas temperaturas hasta obtener una microestructura densa. Esto limita las aplicaciones de

los recubrimientos de sol-gel a sustratos sensibles a la temperatura. Es muy importante desarrollar un recubrimiento denso híbrido derivado de sol-gel sin tratamientos térmicos a elevadas temperaturas. Un paso para eliminar este problema es desarrollar un recubrimiento híbrido orgánico-inorgánico. Cuando hay composiciones químicas apropiadas y se aplican las condiciones de proceso apropiadas, se pueden desarrollar recubrimientos resistentes a la corrosión y antiabrasivos.

Materiales tales como el  $ZrO_2$  y  $Al_2O_3$ , cuentan excelentes propiedades como alta resistencia mecánica, refractoriedad, resistencia a álcalis y se usa para la protección química de metales contra ataque por ácidos. La impurificación de estos materiales con otros cerámicos les permite tener nuevas propiedades anticorrosivos como es el caso del composito de  $Y_2O_3-ZrO_2$ . Desde el punto de vista de la oxidación a altas temperaturas, las composiciones químicas del recubrimiento es muy importante, este compuesto es un electrolito sólido que transporta iones de oxígeno a alta temperatura y la conductividad de los iones de oxígeno varía drásticamente dependiendo de la cantidad de  $Y_2O_3$ . Como la oxidación a altas temperaturas es causada por el flujo de oxígeno y los electrones mediante las escalas del óxido, la resistencia a la oxidación se espera que cambie con la composición química del recubrimiento. O tales como los recubrimientos de  $CeO_2-ZrO_2$  son resistentes a la corrosión, tienen buena durabilidad química, resistencia al shock térmico, alta tenacidad mecánica y coeficiente de expansión térmica similar al del acero.

### 1.8.1. Clasificación de Corrosión

Corrosión es por definición una reacción entre un material y su ambiente, por lo cual las propiedades del material o del medio ambiente se deterioran. Se conocen numerosas reacciones de corrosión, las cuales pueden clasificarse [MRS] por: El tipo de ataque, la razón de ataque, la morfología de ataque o las propiedades del ambiente, las cuales cambian durante la reacción. Algunos ejemplos que ilustran esto, son:

**Clasificación por el tipo de ataque.** A temperatura ambiente la mayoría de las reacciones de corrosión son detonadas por reacciones electroquímicas (corrosión electrolítica), mientras que a altas temperaturas las reacciones de tipo metal-gas prevalecerán. Además del ataque químico/electroquímico, las cargas de fricción o mecánicas causarán reacciones de corrosión específicas.

**Clasificación por reacción de ataque.** Varias corrosiones como la del acero en agua marina pueden dar ataques de  $100 \mu\text{m/año}$ . El acero galvanizado se corroe en atmósfera



cuando mucho 0.5  $\mu\text{m}/\text{año}$ , y algunos materiales usados como implantes o materiales electrónicos pueden corroerse a razones de menos de algunos nanómetros por año.

**Clasificaciones por la morfología del ataque.** El ataque puede ser homogéneo pero el ataque puede también ser más bien localizado (corrosión por picadura, fractura de corrosión por stress, corrosión intergranular, etc.) o el material puede permanecer virtualmente intacto, pero la interface para un recubrimiento puede estar destruida (delaminación catódica).

**Clasificación por el tipo de deterioro.** En muchas circunstancias el material en si mismo se deteriorará a causa de la corrosión. Sin embargo, frecuentemente la reacción de corrosión no cambiará, las propiedades mecánicas del material significativamente, pero la apariencia óptica de la superficie es alterada (corrosión cosmética) o el ambiente se deteriorará debido a cantidades extremadamente pequeñas de iones metálicos que son liberados en la reacción de corrosión (reacciones alérgicas).

#### 1.8.1.1. Investigación experimental de las reacciones de corrosión

Principalmente, las reacciones de corrosión pueden ser analizadas por uno de los tres conceptos diferentes:

##### A. El análisis de los productos de corrosión

Las reacciones de corrosión siempre causan algunos tipos de productos de corrosión ya que las reacciones de corrosión son siempre reacciones químicas/electroquímicas y pueden, por lo tanto, ser analizadas por los productos de estas reacciones. Por mucho, la mayoría de los métodos experimentales que se han introducido están basados en el análisis del tipo y la cantidad de los productos de corrosión. Hay numerosos métodos que se han usado en el análisis de los productos de corrosión y, la mayoría de ellos, no son solo usados para investigar sobre la corrosión, sino también usados en muchas otras aplicaciones. Estos métodos, los cuales son principalmente herramientas de química analítica y espectroscopias, son de gran interés para estudios prácticos de corrosión.

##### B. Siguiendo la razón de reacción química de corrosión

La corrosión es usualmente acompañada por una reacción química, e.g., la corrosión de hierro en aire está descrita por la ecuación 1.8:



Entonces, la razón de corrosión, la cual es idéntica a la reacción de átomos de hierro por unidad de tiempo y área, está dada por:

$$-1/A \, dn_{\text{Fe}}/dt = -4/3 \, dn_{\text{O}_2}/A \cdot dt = +dn_{\text{FeOOH}}/A \cdot dt \quad 1.9$$

Obviamente, la razón de corrosión puede entonces seguirse como en la cinética de reacciones convencionales, siguiendo la cantidad de ciertas especies (hierro metálico, oxígeno gaseoso, cantidad de óxido) con respecto al tiempo y calculando la derivada  $dn/dt$ . Ya que este estudio requiere usualmente detección por espectroscopia *in situ* de las especies por tiempos muy prolongados, es muy tardado y no muy frecuentemente usado.

La mayoría de las técnicas tiene el inconveniente de requerir equipos analíticos caros, requerir de análisis sofisticados de los espectros para calcular la cantidad de ciertas especies y solo proveer de información indirecta de la razón de reacción. Estos métodos son particularmente difíciles de usar si la razón de corrosión es pequeña, lo que implica que las concentraciones de ciertas especies solo cambia lentamente con el tiempo y por ende la razón de corrosión es difícilmente calculable de la derivada de esta concentración con el tiempo.

### C. Siguiendo la razón de la reacción de corrosión electroquímica.

Las técnicas electroquímicas exhiben la única posibilidad de sobreponerse a estos problemas, ya que ellas proveen acceso directo a la razón de corrosión y no necesitan de medidas indirectas de la dependencia del tiempo de la formación de ciertos productos de corrosión. La corrosión del hierro en aire de hecho no está dada por la ecuación 1.8, sino por la suma de dos reacciones electroquímicas (ecuaciones 1.10 y 1.11):



Por lo tanto, la razón de corrosión, la cual está dada por  $1/A \cdot dn/dt$ , es idéntica al número de electrones intercambiados por unidad de área y tiempo:

$$1/A \, dn(\text{Fe})/dt = 1/A \, 1/2F \, dQ/dt = 1/2 \, F \, j \quad 1.11$$

Sin embargo,  $1/A \cdot dQ/dT$  es idéntica a la densidad de corriente  $j$  dividida por el número de electrones intercambiados en el paso elemental ( $j/n \, F$ ). Por lo tanto, si fuese posible medir la corriente que pasa de la interface, resulta la medida directa velocidad de corrosión.

Obviamente, los estudios electroquímicos son únicos en el análisis de la velocidad de corrosión, ya que ofrecen acceso directo a este valor. Si solo iones divalentes resultaran de la reacción de corrosión, entonces una densidad de corrosión de  $q_1 \text{ nA cm}^{-2}$  es idéntico al flujo de masa de  $5.2 \times 10^{-15} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$  igual a la pérdida de metal de  $0.4 \text{ mm /s}$  para el hierro. Ya que este rango es accesible para los métodos electroquímicos, es bastante obvio que las técnicas electroquímicas cubrirán el rango completo de razones de corrosión desde materiales extremadamente estables hasta aquellos altamente inestables.

Sin embargo, ya que durante la corrosión no hay corriente neta que atraviese la interface, la teoría de la cinética de reacción electroquímica tiene que ser aplicada para poder calcular la densidad de corriente bajo condiciones libres de corrosión. A esta densidad de corriente se le llama densidad de corriente de corrosión. Para una superficie que se corroe bajo condiciones electroquímicas simples (sin el efecto de transferencia de masa), la relación entre la densidad de corriente y su fuerza conductora, el potencial cae a través de la interface (potencial de electrodo), está dado por la ecuación de Buttlar-Volmer (1.13)

#### 1.11.2. Algunos casos de Corrosión relacionados con los sustratos utilizados en el estudio

Entre las muchas formas de corrosión, se presenta a continuación algunos detalles de corrosión por picadura, corrosión generalizada e intergranular, por estar directamente relacionada con los sustratos utilizados en el presente trabajo de acero inoxidable y de baja aleación.

**Corrosión.** El metal y una gota de agua en la superficie constituye una pequeña celda galvánica en la cual el hierro es oxidado a  $\text{Fe}^{2+}$  en una región de la superficie (región anódica) remota del  $\text{O}_2$  de la atmósfera, y  $\text{O}_2$  es reducido cerca del borde de la gota en otra región de la superficie (región catódica). Los electrones fluyen del ánodo al cátodo a través del metal, mientras que los iones fluyen a través de la gota de agua.  $\text{O}_2$  disuelto oxida aún más al  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  antes de ser depositado como herrumbre ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ).

**Prevención de la corrosión.** El Zinc (ánodo), hierro (cátodo), y una gota de agua (electrolito) constituyen una pequeña celda galvánica. El oxígeno es reducido en el cátodo y el zinc es oxidado en el ánodo, ayudando a la protección del hierro contra la corrosión, aún cuando la continuidad de la capa de Zinc ha sido afectada.

##### A. Corrosión por Picadura

La corrosión por picadura es una forma de corrosión localizada por la cual se producen cavidades o huecos en el material. Las picaduras son consideradas más peligrosas que el daño causado por corrosión uniforme porque es más difícil de detectar, predecir y prevenir. Generalmente los productos de corrosión cubren la picadura. Una picadura pequeña y estrecha con mínima pérdida de material puede causar el fallo de un sistema completo. La corrosión por picadura, el cual, por ejemplo, es causa común denominador de todos los tipos de ataque por corrosión localizada, puede asumir diferentes formas.

La corrosión por picadura es iniciada por:

- a. Daño químico o mecánico localizado a la película protectora. Algunos de los factores químicos en el agua que pueden causar el rompimiento de la capa pasiva son: Acidez, concentraciones bajas de oxígeno disuelto (lo cual propicia una película de óxido protectora menos estable) y altas concentraciones de cloro (como en agua de mar).
- b. Daño localizado a, o una aplicación pobre de, un recubrimiento protector.
- c. La presencia de heterogeneidad en la estructura del metal del componente, e.g., inclusiones no metálicas.

La corrosión por picadura puede producir picaduras abiertas (descubiertas) o cubiertas con una membrana semipermeable de productos de corrosión. Las picaduras pueden ser hemisféricas o con forma de copa. Aparte de la pérdida localizada de espesor, las picaduras de corrosión también pueden ser perjudiciales actuando como liberadoras de estrés. La fatiga y fractura a causa de corrosión por estrés puede iniciarse en la base de picaduras por corrosión.

Una picadura en un sistema grande puede ser suficiente para producir la falla catastrófica ocurrida en Guadalajara donde una única picadura en una línea de gasolina tendida sobre una línea de alcantarillado fue suficiente para hacer estragos a una ciudad, matando a 215 personas y cimbrando desde sus cimientos a una nación.

#### **Algunas definiciones**

**Picado:** corrosión de la superficie de un metal, confinada a un punto o área pequeña, que toma la forma de cavidades.

**Factor de picado:** razón de la profundidad de la picadura más profunda resultante de corrosión, dividida por la penetración promedio calculada por la pérdida de peso.

**Número equivalente de Resistencia al Picado (PREN):** una relación empírica para predecir la resistencia al picado de aceros inoxidable austeníticos y dúplex. Es expresado como:

$$\text{PREN} = \text{Cr} + 3.3 (\text{Mo} + 0.5\text{W}) + 16 \text{ N} \quad 1.12$$

### **B. Corrosión generalizada (Uniforme)**

La corrosión generalizada o uniforme está caracterizada por un ataque de corrosión uniforme sobre el área superficial entera, o una gran parte del área total. El adelgazamiento ocurre hasta que se produce la falla. En relación con la pérdida de tonalidad, esta es la forma más importante de corrosión.

Sin embargo, la corrosión generalizada es relativamente fácil de medir y predecir, haciendo que las fallas desastrosas sean relativamente raras. En muchos casos, es criticable solo desde el punto de vista de afectación de la apariencia estética, ya que la corrosión puede ser controlada en forma práctica con una protección catódica, el uso de recubrimientos o pinturas, o simplemente especificando uno de los varios medios existentes. En otros casos, la corrosión generalizada agrega color y apariencia a una superficie. Dos ejemplos clásicos al respecto son la patina creada por el natural deslustre de superficies de cobre y la tonalidad de herrumbre producida en aceros a la intemperie.

El rompimiento de sistemas de recubrimientos protectores en estructuras con frecuencia lleva a esta forma de corrosión. La opacidad de una superficie con acabado lustre, devastado por limpiadores ácidos u oxidación (decoloración) de acero, son ejemplos de corrosión superficial. Aleaciones resistentes a corrosión, como los aceros inoxidable, pueden llegar a deslustrarse u oxidarse en ambientes corrosivos. La corrosión superficial puede indicar un rompimiento en el sistema de recubrimiento protector, sin embargo, se debe examinar con mayor detenimiento para evaluar si hay un ataque mayor. Si se permite que continúe la corrosión superficial, la superficie puede llegar a hacerse rugosa y puede llevar a tipos de corrosión más graves.

### **C. Corrosión intergranular**

La microestructura de metales y aleaciones está hecha de granos, separados por fronteras de grano. La corrosión intergranular es un ataque localizado a lo largo de las fronteras de grano o justo al lado de estas, mientras que el volumen del grano permanece inafectado. Este tipo de corrosión es usualmente asociado con efectos de segregación química (las impurezas tienden a ubicarse en las fronteras de grano) o fases específicas precipitadas en

las fronteras de grano. Tales precipitaciones pueden producir zonas con una reducida resistencia a la corrosión en las proximidades.

El ataque se asocia a la segregación de elementos específicos o por la formación de un compuesto en la frontera. La corrosión entonces ocurre por ataque preferencial en la frontera del grano o en una zona adyacente a ella que ha perdido un elemento necesario para una resistencia adecuada a la corrosión, haciendo anódica a visualmente continua a lo largo de un estrecho camino de la frontera de grano. En casos severos de corrosión defrontera de grano, puede desprenderse granos enteros debido al deterioro completo en sus fronteras. De cualquier forma, se afectarán seriamente las propiedades mecánicas de la estructura. Un ejemplo clásico es la sensibilización de aceros inoxidable o decaimiento de la soldadura. Precipitados en la frontera de granos, ricos en cromo, causa una saturación local de Cr junto a estos precipitados, dejando vulnerables estas áreas para el ataque de la corrosión en ciertos electrolitos. Recalentamiento de componentes soldados, durante soldadura con pases múltiples, es una causa común de este problema. Los aceros inoxidable austeníticos (como por ejemplo el 304, utilizado en esta investigación como sustrato) titanio o niobio puede reaccionar con carbono para formar carburos en la zona afectada por calentamiento, causando un tipo específico de corrosión intergranular conocida como ataque en corte de cuchilla. Estos carburos se forman junto al área soldada donde no se pueden difundir debido al rápido enfriamiento del metal de soldadura. El problema de ataque en forma de cuchilla puede corregirse por recalentamiento del metal soldado para permitiría que ocurra difusión.

Muchas aleaciones de aluminio son susceptibles de corrosión intergranular ya sea debido a fases anódicas de aluminio presentes a lo largo de las fronteras de grano o debido a zonas saturadas de cobre adyacentes a las fronteras de grano en aleaciones que contienen cobre. Aleaciones que han sido procesadas por extrusión o trabajadas duramente de cualquier otra forma, con una microestructura de granos elongados o aplanados, son particularmente propensos a este daño.

Corrosión por exfoliación es otra forma de la corrosión intergranular asociada con las aleaciones de aluminio de alta resistencia. Los productos de corrosión que se apilan a lo largo de estas fronteras de grano ejercen presión entre los granos y el resultado final es un efecto de levantamiento o deshojado. El daño frecuentemente inicia en las terminaciones de grano que se encuentran en las aristas maquinadas, huecos o surcos y que pueden, subsecuentemente, progresar a través de una sección completa. La Espectroscopia de

Impedancia Electroquímica (EIS) es una técnica relacionada con el dominio de tiempo y frecuencia que ha ido ganando importancia en la investigación de sistemas electroquímicos y de corrosión. Los analizadores de funciones de transferencia modernos permiten mediciones sobre un amplio rango de frecuencias ( $10^6$ - $10^{-4}$  Hz). El poder de esta técnica yace en el hecho de que es capaz de acceder a los fenómenos de relajación con constantes de tiempo que varían en varios órdenes de magnitud y que hace posible estudiar procesos interfaciales muy rápidos y también muy lentos con alta precisión. El carácter de estado estable de esta técnica permite la aplicación de promedio de señal para ganar el nivel deseado de precisión para un experimento. Con esta técnica podemos evaluar:

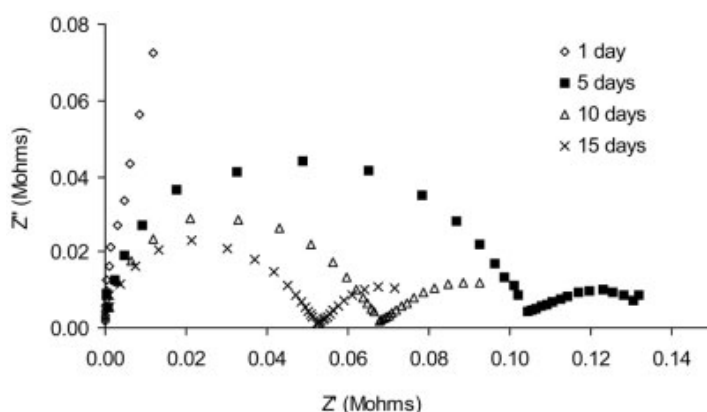
- Transporte de las especies reactivas en el volumen de la solución electrolito, frecuentemente asociado con reacciones químicas no homogéneas, e.g., complejación o solvatación de iones,
- Adsorción de especies en la superficie de electrodo con interacciones débiles o fuertes con el sustrato,
- Reacciones químicas heterogéneas ocurriendo consecutivamente o paralelamente a cada otra,
- La formación de capas porosas de productos de corrosión en la superficie, las cuales actúan como barreras de difusión o inhibidores interfaciales para la reducción controlada de oxígeno. Los estudios de corrosión están dirigidos a analizar y caracterizar el sistema en términos de mecanismos de reacción y al menos estimar la razón de corrosión como el parámetro técnico más relevante.

### 1.11.3. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica aplicada a recubrimientos

En la actualidad, la EIS se usa con frecuencia para estudiar los procesos de degradación de un metal recubierto en un electrolito, como por ejemplo 5% NaCl. Esencialmente la técnica mide la impedancia total de una placa de metal recubierta con una película de alta resistividad. El metal es inmerso en un electrolito, puesto a su potencial de corrosión y se le aplica una pequeña perturbación de voltaje AC. La respuesta es medida y graficada como impedancia  $|Z|$  vs. frecuencia. El espectro usual es una gráfica de su impedancia versus frecuencia sobre el rango 0.1 - 105 Hz (gráfica de Bode), aunque hay también otros formatos. El espectro es registrado a varios intervalos, que pudiese de hecho ser cada semana o mes.

De la gráfica de bode, la capacitancia total del sistema recubierto y la resistividad total del sistema pueden determinarse directamente de la gráfica por extrapolación a la frecuencia

cero. Con el uso del llamado circuito equivalente, un circuito eléctrico hipotético que daría la misma respuesta sobre el rango de frecuencias, la capacitancia y resistividad se pueden separar en los componentes individuales para el metal, la interface y el recubrimiento. Parámetros tales como la capacitancia del recubrimiento, la capacitancia de la doble capa, la resistencia de poro y la resistencia de polarización, pueden todos derivarse del modelo adecuado. Estos pueden convertirse a propiedades físicas como el porcentaje de toma de agua, razones de reacciones de corrosión (anódicas y/o catódicas) que se llevan a cabo en la interface, resistencia al ampollamiento (relacionada a la adhesión del recubrimiento) y demás. Estos parámetros son normalmente determinados en función del tiempo de inmersión de tal forma que se puede determinar el mejor sistema de pre-tratamiento del metal y tipo de recubrimiento y optimizarse rápidamente en el laboratorio, sin tener que desprenderse en exposiciones lentas en pruebas de intemperie.



**Figura. 1.24.** Diagramas de Nyquist para acero suave cubierto con recubrimientos AP-2 (espesor  $\frac{1}{4}$ ) después de repetida exposición en solución salina al 3%.

Se han reportado excelentes correlaciones entre el análisis de EIS y exposiciones de campo de metales recubiertos. Los recubrimientos pueden ser muy gruesos (como sistemas de pinturas o adhesivos), pero también muy delgados, como óxidos, recubrimientos de plasma, recubrimientos de conversión u otros pretratamientos que pueden investigarse. Como un ejemplo, el híbrido PMMA-BMA-AMA-TBT [PCTH] se ha usado para protección a la corrosión metálica, PMMA-BMA-AMA-TBT [NCTC] para la protección a la corrosión y adherencia sobre acero suave, PMMA-TiO<sub>2</sub> como híbridos por sol-gel, sol-gel de Alúmina para proteger de la corrosión y abrasión del acero fosfatizado, PMMA-SiO<sub>2</sub>-Agentes de acople [MMSC], para proteger al acero inoxidable 304 con acabado superficial, transparentes de ZrO<sub>2</sub>-PMMA



[MZMC]. Para proteger al aluminio híbridos de PMMA [BBIC], [EHAC], [HHIC] con características de super-repelente al agua [HFHC].

El PMMA es excelente en intemperie y se ha encontrado que tiene valores aceptables como barrera a la corrosión de resistencia (EIS). Pero a causa del deterioro que sufre en algunas de sus otras propiedades, se ha hibridizado. Se sabe que las partículas en tamaño, distribución o concentración inadecuadas, pueden crear puntos de esfuerzo que abrirían la matriz que muestre incompatibilidad.

*Objetivos*

## *Hipótesis*

---

## **Hipótesis**

### ***De las propiedades cromogénicas***

Al contacto de poliésteres con oxohidróxidos de titanio se crean puentes de hidrógeno entre ambos componentes, los que al irradiarse con luz visible o ultravioleta cambian de color y regresen a su coloración original al retirarse de la fuente de radiación.

Al elevar su temperatura por arriba del punto de ebullición de los solventes presentes, se presente un efecto termocrómico por formación de un complejo entre el titanio y el poliéster.

Las partículas de los materiales híbridos cromogénicos cambian de coloración de manera reversible al solvarse con alcoholes y bajo la acción de una presión mecánica.

### ***De las propiedades superficiales como recubrimiento***

Los materiales híbridos cromogénicos pudieran poseer propiedades de protección a la corrosión del tipo barrera física por la presencia del poliéster y, con la adición de solventes de alto punto de ebullición, se lograría conglomerar la red polimérica para disminuir la corrosión, por la apertura de sus cadenas.

El material fotocromico de  $TiO_m(OH)_n/PMMA$  de baja resistencia a la abrasión mecánica, incrementa esta propiedad, al introducirse en su matriz, partículas de alta dureza como lo son la Yttria estabilizada con Zirconia y la Alúmina.

El reforzamiento de la matriz fotocromica con oxihidróxidos de aluminio confiere propiedades hidrofílicas a sus recubrimientos.

### ***De los usos como sistemas electroforéticos***

Las partículas de los sistemas fotocromicos obtenidas por la molienda del material seco y vía polimerización en emulsión podrían permitir llevar a cabo depósitos de las mismas y comparar su densidad como recubrimiento y de sus propiedades electroforéticas.

*Objetivos*

## *Objetivos*

---

## **OBJETIVO GENERAL**

Desarrollar un estudio que incremente el conocimiento sobre el sistema híbrido poliéster – hidróxido de titanio con la característica de exhibir una capacidad de respuesta cromógena a estímulos externos ópticos, térmicos y mecánicos, así como su adaptación a constituir recubrimientos por aplicación directa o inducida con características multifuncionales y la optimización de estas con fundamento en la interacción interna entre constituyentes e interfacial, tanto de adherencia a sustrato como de resistencia a la abrasión externa, evaluando su respuesta de conjunto como barrera física ante corrosión.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Preparar, analizar y optimizar la adherencia, resistencia térmica, resistencia a la abrasión, a la humedad, a la corrosión salina y a la luz UV la formulación de compuesto híbrido poliéster–TiOOH depositada por casting sobre sustratos de acero 304, preservando a la vez su carácter crómico ante estímulos ópticos, térmicos o mecánicos.
2. Explorar el efecto en la capacidad de repuesta crómica de híbridos poliéster –hidróxido de titanio por estímulos ópticos, térmicos y mecánicos.
3. Realizar variantes en las componentes orgánica e inorgánica del híbrido cromógeno tanto dentro de la familia de poliésteres como del precursor de alcóxido para el conocimiento de las condiciones en común para la ocurrencia del fenómeno de respuesta en color.
4. Obtener partículas de materiales híbridos fotocromicos, y hacer un estudio para su depósito electroforético.
5. Evaluación por espectroscopía de impedancia electroquímica de la capacidad de barrera física de sistemas híbridos cromógenos como constituyentes de recubrimientos tanto por aplicación directa, batch e inducida en depósito electroforético, como por variación en los constituyentes polímero-hidróxido de titanio-solvente.

*Capítulo 2*

*Experimentación*

---

## CAPITULO 2

### EXPERIMENTACIÓN

#### 2.1 Materiales

Los reactivos químicos utilizados en el desarrollo del trabajo incluyen:

La solución híbrida (HIB1) fue preparada usando isopropóxido de titanio, (TIPOT  $C_3H_7O_4Ti$ , 98%, Aldrich) y Butóxido de titanio (IV) (ALDRICH, USA), como fuente de hidróxido de titanio ( $TiO_2$ ) y poli(metil metacrilato) (PMMA), P.M.=350,000 como material híbrido principal.

Polímeros usados para los materiales fotocromicos diversos con sol-gel  $TiO_2$ , Acetato de polivinilo (HIB1-PVAc) P.M. 500,000 (ALDRICH, USA), Alcohol Polivinílico (HIB1-PVA), P. M. 500,000 (ALDRICH, USA), Hidroxipropil celulosa (HIB1-HPC) P. M. 1, 000,000 (ALDRICH, USA), Policaprolactona (HIB1-PCLA) P. M. 80,000 (ALDRICH, USA), Polietilenglicol (HIB1-PEG20000) P. M. 8,000 (J. T. Baker, USA).

Para refuerzo de propiedades superficiales y de protección, aumento de antiabrasión: (HIB1- $\gamma-Al_2O_3$ ), partículas de  $\gamma-Al_2O_3$  de 0.03  $\mu m$  (Buehler, USA); Zirconia estabilizada con Yttria (HIB1-YSZ), YSZ [94].

Aumento de mojabilidad: Trisecbutóxido (HIB1-TESECAL) de Aluminio (ALDRICH, USA), Sílice coloidal (HIB1-ZETA) con coraza de alumina LUDOX CL (P.M. 60.08,  $SiO_2 + Al_2O_3$ , 30% Peso concentración en  $H_2O$  (suspensión), ALDRICH, USA, N-propóxido (HIB1-GAMMA, HIB1-IPAL2)deAluminio (ALDRICH, USA).

Solventes usados para el estudio de corrosión, adherencia e intemperismo: Acetona (ALDRICH, USA), Tetrahidrofurano (ALDRICH, USA), Cloroformo (Karal, México), Tolueno (Alfa-Aesar, USA), Metil (HIB1-MF) formiato (Alfa-Aesar, USA), Etil (HIB1-EB) butirato (Alfa-Aesar, USA), Oxalato de dietilo (ALDRICH, Germany).

Para el estudio de corrosión, adherencia e intemperismo variando copolimeros y pesos moleculares: Polimetil metacrilato-co-etil metacrilato (HIB1-co-EMA) P. M. 39,500 (ALDRICH, USA), Polimetil metacrilato-co-butil metacrilato (HIB1-co-BMA) P. M. 75,000 (ALDRICH, USA),

## Capítulo 2: Experimentación

Polimetil metacrilato-co-ácido metacrílico (HIB1-co-AMA) P. M. 34,000 (ALDRICH, USA), Polimetil metacrilato P. M. 1,000,000 (ALDRICH, USA), Polimetil metacrilato P. M. 350,000 (ALDRICH, USA), poli(metil metacrilato) P.M. 15,000 (ALDRICH, USA), solvente para la fuente de hidróxido de titanio 2-Propanol (J.T.Baker, México), Agua Destilada.

Los sustratos utilizados fueron placas de acero inoxidable 304 (composición 19 % Cr, 10 %Ni, 0.08 % C, 2 % Mn), Aluminio, Acrílico porcelana decorativa y Vidrio.

Los materiales utilizados para el pretratamiento de decapado HNO<sub>3</sub> 60% (Aldrich), para elSB, Arena de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 40 μm (marca).

Para la estabilización de la carga de partículas electroforéticas: Cloruro de Polidialildimetildiamonio (PDDA), (ALDRICH, Germany), Polietilen imina (PEI) (ALDRICH, Germany), aumento de adherencia del depósito electroforético, Polietilenglicol 400 (PEG400) (ALDRICH, Germany).

### 2.2 Condiciones experimentales generales

#### Materiales Crómicos

Se probó la concentración de SGT de 10% con poca respuesta al UV. Se disminuyó su concentración al 2-5% y se encontró mayor durabilidad en el efecto y transparencia. Se probó la concentración de TiOOH al 2-10% y de PMMA de 2-10%, se encontró baja protección a la corrosión de acuerdo a la formulación dada en la solicitud patentepresentada en 2007 [96] para probarla como barrera contra corrosión usando DO con la concentración molar de PMMA (PMMA/DO) y TiOOH con (TiOOH/IPA/Agua) 2:10:30.

A fin de estudiar las propiedades de las soluciones como recubrimientos, se caracterizaron las soluciones PMMA-TiOOH, así como de PMMA. Una vez caracterizados y determinados los principales parámetros de trabajo, se buscó hacer la optimización en algunos casos. La solución híbrida (PMMA-TiOOH) para la formación de recubrimientos fue preparada mezclando PMMA y TiOOH, prepolimerizados previamente (ambos en solución) y variando la proporción en volumen de cada uno de ellos, para probar un rango de concentraciones apropiado.

La temperatura y el tiempo de secado óptimos para los recubrimientos, también fueron determinados experimentalmente [41] estableciendo una temperatura de 110°C y un tiempo de 30 minutos, como las condiciones bajo las cuales se da la mayor evaporación de solventes y densificación del material.



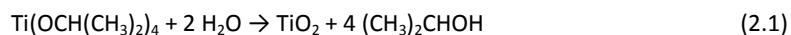
## Capítulo 2: Experimentación

Los recubrimientos híbridos elaborados mediante el HIB en solución, fueron aplicados mediante espátula y cuchilla niveladora tal y como se lleva a cabo por la técnica de screen printing. Posteriormente, fueron sometidos a un proceso de secado. Como alternativas de depósito se encuentran los métodos de inmersión (dip coating) y rotación (spin coating), aunque en la mayoría de los casos, no fueron utilizados en el desarrollo de la investigación.

### 2.2. Preparación de soluciones precursoras

#### 2.2.1. Preparación de sol-gel

La solución precursora de isopropóxido de titanio (TIPO) 98%, se mezcló con isopropanol, debido a que la reacción de hidrólisis del precursor de titanio es exotérmica. Se mezcló con agua desionizada en una proporción 1:2:40 de acuerdo a la reacción siguiente[123]:



Las dispersiones obtenidas se metieron en ultrasonido 5 minutos para dispersar las partículas. Las proporciones de agua y alcohol fueron variadas de 1:10, 1:6 a 1:4 para corrosión y 1:4, 1:1 para cámara UV y adherencia.

### 2.3. Preparación del PMMA

El PMMA fue disuelto en dietil Oxalato, en las siguientes razón en volumen 1:2, 1:4 y 1:8 (5\_5, 5\_20 y 5\_40 respectivamente). La mezcla del polímero –solvente se mantuvo en baño de agua durante aproximadamente 180 minutos a una temperatura controlada de 65°C y agitación constante. Como resultado se obtiene un polímero transparente y una viscosidad de aproximadamente 64,000 cp para la razón 20/80, 159,000 cp para la razón 1:2 la razón 10/80. Es importante mencionar que el Dietil Oxalato fue elegido entre una variedad de solventes para PMMA de acuerdo a características tales como punto de evaporación, viscosidad y compatibilidad con la fase orgánica [41]. Se probaron también otros solventes para comparar su durabilidad, adherencia y protección, respecto al preparado con Dietil Oxalato, como son Tolueno (1. Razón 5/20,  $T_b=80^\circ\text{C}$ ,  $\mu=600$  cp. 2. Razón 5/40,  $T_b=80^\circ\text{C}$ ,  $\mu=600$  cp), Cloroformo (1. Razón 5/20,  $T_b=80^\circ\text{C}$ ,  $\mu=600$  cp. 2. Razón 5/40,  $T_b=80^\circ\text{C}$ ,  $\mu=600$  cp), Tetrahidrofurano (Razón 5/20,  $T_b=80^\circ\text{C}$ ,  $\mu=600$  cp. 2.

## Capítulo 2: Experimentación

Razón 5/40,  $T_b=80^\circ\text{C}$ ,  $\mu=600$  cp), Formiato de metilo (Razón 5/20,  $T_b=80^\circ\text{C}$ ,  $\mu=600$  cp. 2. Razón 5/40,  $T_b=80^\circ\text{C}$ ,  $\mu=600$  cp), Malonato de etilo (Razón 5/20,  $T_b=80^\circ\text{C}$ ,  $\mu=600$  cp. 2. Razón 5/40,  $T_b=80^\circ\text{C}$ ,  $\mu=600$  cp), Succinato de etilo (Razón 5/20,  $T_b=80^\circ\text{C}$ ,  $\mu=600$  cp. 2. Razón 5/40,  $T_b=80^\circ\text{C}$ ,  $\mu=600$  cp), Cloromalonato de etilo (Razón 5/20,  $T_b=80^\circ\text{C}$ ,  $\mu=600$  cp. 2. Razón 5/40,  $T_b=80^\circ\text{C}$ ,  $\mu=600$  cp).

### 2.4.1. Preparación de las soluciones híbridas: HIB1 (PMMA-TiOOH).

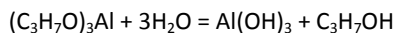
Las soluciones obtenidas de sol-gel (2.2.1) se añaden directamente a la solución de PMMA (5.3) y se mezclan vigorosamente. Las viscosidades para los híbridos HIB1 a 5% al 10/80 fue de 38,000 cp, al 20/80.

### 2.4.2. Preparación de HIB1 para mojado

Para la mojabilidad se probaron las concentraciones de 1-10% TiOOH con PMMA:DO:IPA, se encontró que al aumentar la cantidad de sol, aumentaba la hidrofiliidad del recubrimiento, pero disminuía su resistencia a la corrosión.

Se usaron materiales que contuvieran  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y AlOOH como se describe a continuación.

I) Isopropóxido de Aluminio (Al i-Pr) y el Alcohol Isopropílico (i-PrOH) se mezclan y agitan a temperatura ambiente. Se añade 1 ml de agua a la solución como agente hidrolizante y la solución se agita por 1 hr. La razón molar de Al i-Pr: i-PrOH:  $\text{H}_2\text{O}$  de 0.6 g ipal: 2.5 ml TIPOT: 7.5 ml IPA:1 ml agua (HIB1-SIPAL2). 0.5 ml de la solución ipal2 obtenida se mezcló directamente com 3 ml de una solución de PMMA diluída com oxalato de dietilo (20/80).



II) Sílice coloidal LUDOX CL se mezcló con una solución acida 0.75 ml gel LUDOX:0.5 ml  $\text{HNO}_3$  0.1%: 3 ml IPA: 0.75 ml TIPOT (HIB1-SGAMMA). Una cantidad de 0.5 ml gamma se añaden directamente a 2ml de una solución de PMMA diluido en dietil oxalato (20/80) y se mezclan vigorosamente. III)

Para la preparación de la tercera solución (HIB8), Trisecbutóxido de Aluminio (Al i-Pr) y Alcohol Isopropílico (i-PrOH) se mezclan y agitan a temperatura ambiente. Se añade 1 ml de agua a la solución como agente hidrolizante y la solución se agita por 1 hr. La razón molar de Al Ts-Bu: i-PrOH:  $\text{H}_2\text{O}$  de 2.5 ml ASB: 2.5 ml TIPOT: 7.5 ml IPA: 1 ml agua (HIB1-SASB). 0.5 ml de la solución

ASB obtenida se mezcló directamente con 3 ml de una solución de PMMA diluída con Oxalato de Dietilo (20/80).

## **2.5. Preparación de las soluciones de partículas del HIB para el estudio y los depósitos electroforéticos**

### **A. Preparación de partículas HIB1 para electroforesis**

La solución HIB1 se mezcla se vierte en sustratos de teflón por casting. Se seca a temperatura ambiente y posteriormente se le dio un tratamiento térmico a 90°C durante 1h. Se extrajeron las películas adheridas y se molieron en un Molino tipo SPEX por 15 minutos. Con ello se obtuvieron polvos de partículas de flóculos de TiOOH con PMMA. Las suspensiones electroforéticas se prepararon por dispersión de los polvos obtenidos (concentración de la fase sólida 500g/L) en una mezcla etanol: agua (30/70 vol%).

Con estos depósitos electroforéticos realizados con partículas de HIB1, se obtuvieron recubrimientos poco homogéneos y de baja densidad, por lo que se procedió a utilizar agentes de control de carga (ACC): polietilenimina (PEI) y Cloruro de polidialil amonio (PDDAc) y el aditivo PEG400 para ver su efecto en el depósito. Se realizó el estudio electroforético del efecto de los mismos, como se describe a continuación:

### **B.Preparación de las soluciones de partículas HIB1 con ACC y aditivos**

Las suspensiones electroforéticas se prepararon por dispersión de los polvos obtenidos (concentración de la fase sólida 500g/L) en una mezcla etanol: agua (30/70 vol.%) del modo anterior, los agentes de control de carga fueron añadidos en una concentración de 150 µL ACC/100 mL EtOH-H<sub>2</sub>O. Los polvos se suspendieron en esta solución por tratamiento de ultrasonido de 5 min. Esta concentración se escogió en base a estudios anteriores [82] y numerosos ensayos previos. En experimentos posteriores se varió la concentración para determinar las proporciones óptimas. El pH se ajustó usando cloruro de amonio para el rango alcalino y ácido nítrico para el rango ácido, para ver su efecto en la movilidad electroforética.

## **2.6.Preparación de soluciones híbridas reforzadas para mejorar la resistencia a la abrasión**

## Capítulo 2: Experimentación

La abrasión se encontró en el límite inferior, para el HIB al 10% de sol-gel, se mezcló el HIB10 con 2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 10% YSZ para su optimización, como se describe a continuación:

A la solución HIB1 se le añade 0.2 g de partículas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Solución 1) y 0.4 g de partículas de  $\text{ZrO}_2$  (Solución 2). Se vertieron sobre sustratos de acero inoxidable 304 y se secaron a temperatura ambiente. Se colocan en un horno a 100°C por 1 h.

### 2.7. Para los FC con otros polímeros

Para las Soluciones de Policaprolactona (HIB-PCLA) en Tolueno en relación p/v de 1:4 y 1:8 se disolvió en Baño María de 50°C. Para la disolución de los polímeros PMMA-co-EMA (HIB-co-EMA), PMMA-co-AMA (HIB-co-AMA), PMMA-co-BMA (HIB-co-BMA) en Dietil Oxalato se utilizó una razón p/v 1:2 en Baño María a 80 °C por 20 minutos. Se disuelve PEG20000 en cloroformo (HIB1-PEG20000). Se disuelve la hidroxipropil celulosa en tetrahidrofurano (HIB1-HPC), cloroformo o tolueno en un baño de agua caliente por 20 minutos, en caso de requerirse. Se disuelve policaprolactona en oxalato de etilo, tetrahidrofurano, cloroformo o tolueno en un baño de agua caliente sellado. Alcohol polivinílico (HIB1-PVA- $\text{TiO}_2$ ) se disuelve en agua en un baño de agua caliente por 20 minutos. Acetato de polivinilo (HIB1-PVAc) se disuelve en dietil oxalato en un baño de agua caliente por 20 minutos.

#### 2.7.1. Preparación de los híbridos HIB1-P2

Para la preparación de los recubrimientos con hidróxido de titanio se realiza la siguiente preparación. Isopropóxido de Titanio (Ti i-Pr) y el Alcohol Isopropílico (i-PrOH) se mezclan y agitan a temperatura ambiente. Se añade 1 ml de agua a la solución como agente hidrolizante y la solución se agita por 1 h (SGTI). Se disuelve Polimetilmetacrilato en Oxalato de Etilo o Butirato de Etilo en relación p/v (1:4, 1:8) en Baño María a 80 °C por 20 minutos (Solución de PMMA). Una cantidad de 0.5 ml de la solución SGTI obtenida, se mezcló directamente con 3 mL de la solución de PMMA (HIB1). Para las Soluciones con Tetrahidrofurano se utilizó un Baño María de 50°C. Para las soluciones con Cloroformo y Formiato de Metilo se obtuvo sin Baño María a Temperatura Ambiente.

### 2.8. Preparación de Sustratos Metálicos

## *Capítulo 2: Experimentación*

Se realizó un pretratamiento para obtener rugosidad en las placas de acero 304, con arena tipo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  malla 14, con una presión de 80-100 lb/in<sup>2</sup>. Las placas de acero 304 después pasan a la etapa de decapado ácido, las placas de acero 304 con y sin sand-blasting se sumergen en un baño de  $\text{HNO}_3$  del 10-30% durante 10 minutos de acuerdo a Norma ASM. Se enjuagan vigorosamente con agua destilada y se reposan en acetona para posteriormente secarse con aire caliente. Las placas de acrílico reciben sand-blasting para control de la adherencia, posteriormente se les retira con enjuague los residuos de sand-blasting y se secan.

Los substratos de vidrio esmerilado solamente se lavaron y desengrasaron con acetona. Los substratos de acrílico solamente recibieron granallado y enjuagado.

### **2.9. Depósitos electroforéticos**

Las suspensiones se depositaron a 1-5 V por 3-10 min con una fuente de poder en una celda con una geometría cilíndrica con un cátodo de grafito de 7 mm de diámetro y un substrato de acero 304 de 2 cm<sup>2</sup> como ánodo. Las muestras se extrajeron de la celda después del depósito, y se dejaron secar a temperatura ambiente para su posterior análisis.

El seguimiento del efecto fotocromico se llevó a cabo con una lámpara de Hg de longitud de onda de 368 nm con una intensidad de 15 W a una distancia de 3 cm.

### **2.5 Técnicas de caracterización para la evaluación de los materiales Híbridos**

A continuación se describen las condiciones experimentales para cada una de las técnicas utilizadas:

- Materiales Híbridos crómicos sol-gel en función de “Polímero-TiOOH” y solventes.

Las muestras fueron caracterizadas por espectroscopia de UV-vis con un espectrofotómetro Cary 100 Scan Varian (Fig.2.1a). Por espectroscopia Paramagnética Electrónica con un espectrofotómetro Bruker Modelo Elexsys E500 (Fig.2.1b). Por espectroscopia de Infrarrojo con un espectrofotómetro de IR-Affinity-1 FTIR SHIMADZU (Fig.2.1c). Por Espectroscopia de Fotoelectrones por Rayos-X (XPS) con un Equipo VG-Scientific modelo Escalab 250(Fig.2.1d). Por colorimetría con un Colorímetro Ocean Optics USB 2000 con esfera integradora y fibra óptica QTY-1 P200-2-UV/VIS(Fig.2.1e). La superficie de los recubrimientos se observó con un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-5400 LV. La superficie fue observada con un Microscopio Óptico EIPHOT 200 de platina invertida(Fig.2.1f), Microscopía Electrónica de Transmisión de alta

## *Capítulo 2: Experimentación*

resolución con un HR-TEM marca G2T20, G2F30, JEM-2200FS, TITAN, JEOL 100B y JEOL CX(Fig.2.1g).

La medición del espesor se realizó mediante pruebas de acuerdo a la norma ASTM B499-96 (Figura 2.1 h)

. Se recalca que en el caso de recubrimientos con SB y aluminio, estos solo se utilizaron para tener un valor aproximado, la técnica no aplica para superficies con tales rugosidades.

A fin de estudiar poder aplicar los materiales fotocromicos como recubrimiento, se obtuvieron los valores de adherencia, corrosión, abrasión, transparencia, durabilidad al UV y mediante pruebas de intemperismo acelerado en base a Norma (niebla salina, UV, humedad, secado, pruebas cíclicas, etc.).

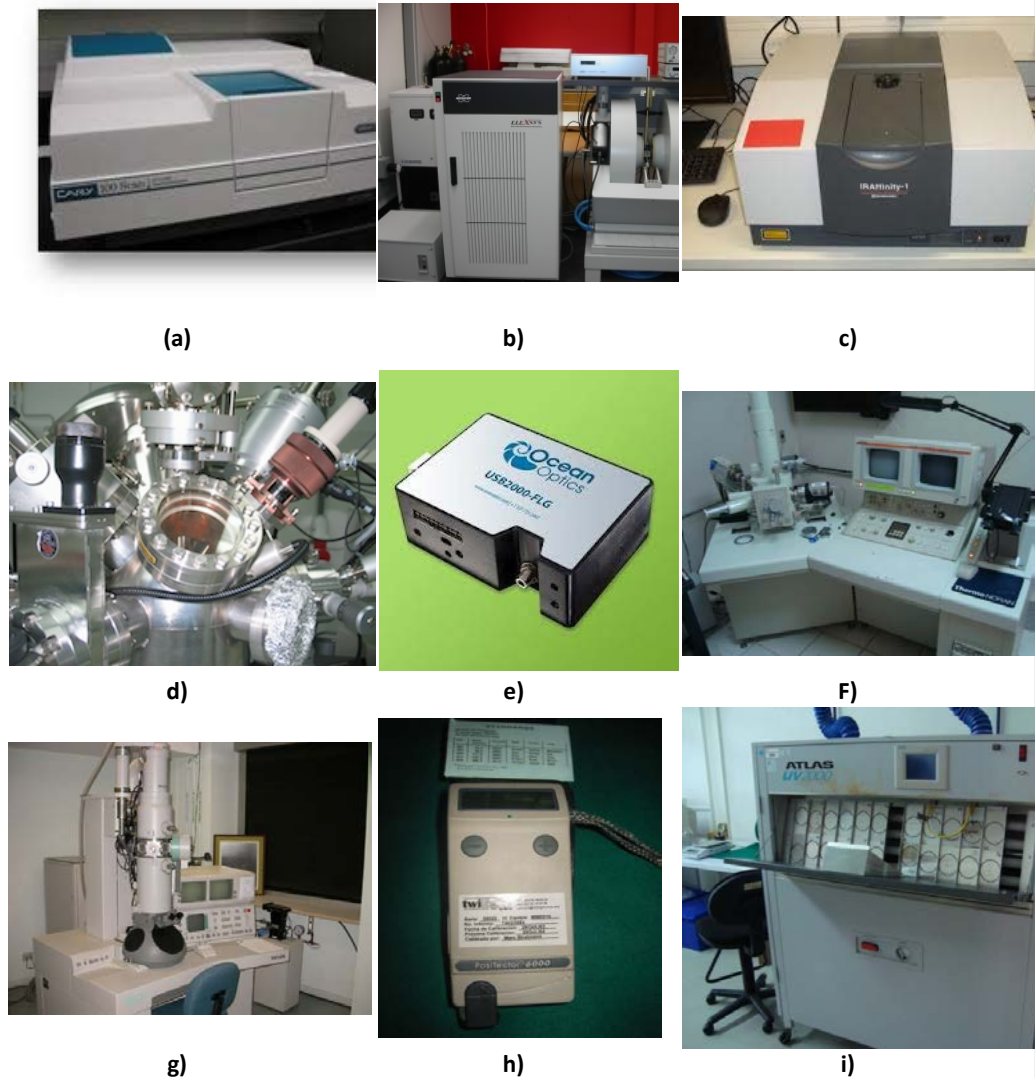
Pruebas de intemperismo acelerado usadas: Niebla salina, UV, humedad, secado, pruebas cíclicas, etc.

Las evaluaciones de resistencia al UV y solar fueron realizadas para establecer el grado de sensibilidad de los recubrimientos al UV y conocer si se degrada en estas condiciones de acuerdo a la Norma ASTM D 4329 de Exposición de Plásticos a Rayos UV, con un arreglo especial para llevarla a cabo (Fig. 2.1 i). Esto sobre todo debido al carácter semiconductor y el posible mecanismo de formación de pares electrón-hueco que alteran el estado de oxidación del titanio y, posiblemente, al medio de polímero orgánico-solvente. Por tal razón, el sistema híbrido podría resultar mucho más sensible a la degradación por efecto de la adsorción de UV.

Las pruebas de cámara de niebla salina se realizaron de acuerdo a la norma ASTM ME-PP-010/ASTM B 117-03 (Figura 2.3 b).

■La viscosidad de las soluciones híbridas y poliméricas se midieron en un viscosímetro Marca Brookfield a temperatura ambiente.

## Capítulo 2: Experimentación



**Figura 2.1.** a) Espectrofotómetro UV-VIS, b) Espectrofotómetro de resonancia paramagnética electrónica, c) Espectrofotómetro de Infrarrojo, d) Espectrómetro de Fotoelectrones por Rayos-X (XPS), e) Colorímetro, f) Microscopio Electrónico de Barrido, g) Microscopio Electrónico de Transmisión, h) Medidor de espesor, i) Cámara de Intemperismo acelerado.

### Caracterización de resistencia a la abrasión

Las mediciones de resistencia a la abrasión fueron realizadas para establecer que los recubrimientos presentaran un nivel adecuado de resistencia a esfuerzos tangenciales con

## Capítulo 2: Experimentación

otras superficies que les pudiesen provoquen esfuerzos plásticos estas se llevaron a cabo de acuerdo a la norma ASTM D4060-01 en una máquina TABER modelo 5150 (Fig.2.2 a), con abrasivo calibrasa CS-10 con 500 o 1000 gramos de carga, CS-10F con 125 a 500 g de carga. En este caso, se comenzó con 0 kgs y sin peso encontrando 2 kgs y 50 vueltas con el abrasivo 6 para C310- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y YSZ, 0 Kg. y 10 vueltas para C310. La profundidad de la huella que deja el abrasivo, se midió con un perfilómetro marca Veeco Modelo Dektak 6M (Fig.2.2 b).



(a)



(b)

Figura 2.2. a) Máquina para pruebas de abrasión TABER, b) Perfilómetro.

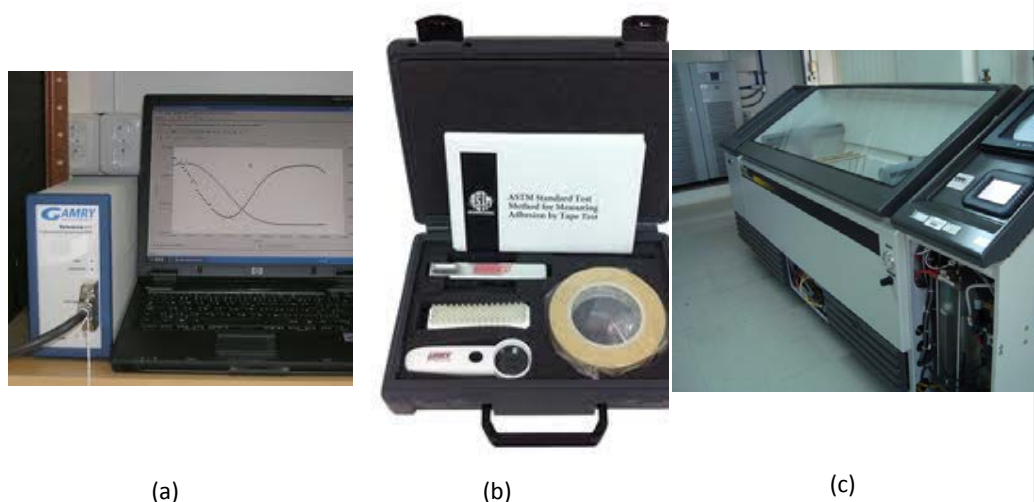
### 6. Corrosión y Adherencia

La evaluación de la resistencia a la corrosión de los recubrimientos se realizó por Impedancia Electroquímica en un equipo potenciostato-galvanostato GAMRY Reference 600 (Figura 2.3 a), con una paquetería de software: RM-140, PHE200-EIS 300, EFM140). El montaje experimental se realizó en una celda electroquímica de tres electrodos: como electrodo de trabajo los recubrimientos sobre acero, un electrodo de Ag/AgI en KCl saturado como electrodo de referencia y como contraelectrodo un electrodo de malla de platino. El electrolito soporte fue NaCl 5%. Todas las mediciones fueron hechas al potencial de circuito abierto (potencial de corrosión), aplicando una perturbación sinusoidal de 10 mV, en un intervalo de frecuencias 100 kHz a 10 mHz, con 5 puntos por década.



## Capítulo 2: Experimentación

Las pruebas de adherencia se realizaron de acuerdo a la Norma ASTM ME-PP-015/ ASTM D3359 (Standard test methods for measuring adhesion by tape test). Este se realiza con un equipo especial (Figura 2.3b). Este método de prueba describe el procedimiento para determinar la adhesión de recubrimientos sobre sustratos metálicos, mediante la aplicación de una cinta especial sobre cortes especiales hechos en alguna película o recubrimiento. Los cual consisten en trazar una cuadrícula patrón de 6 a 8 líneas en cada dirección sobre el recubrimiento. Posteriormente, se adhiere una cinta especial sobre la cuadrícula, después de 60 a 90 segundos es removida a un ángulo de 180°. La adhesión es evaluada por comparación de acuerdo a la clasificación de adhesión.



**Figura 2.3.** a) Potenciostato/galvanostato para EIS, b) Equipo para realizar prueba de adherencia con cinta, c) Cámara de Niebla Salina.

### 7. Deposito por Electroforesis y agentes de carga

Las propiedades electroforéticas de las nanopartículas de TiOOH-PMMA se determinaron usando una celda electroforética con ánodo de MbO marca Zetameter 3+ (Figura 2.4). Las partículas y los recubrimientos se observaron con un Microscopio HR-SEM JEOL Modelo JSM-5600LV.

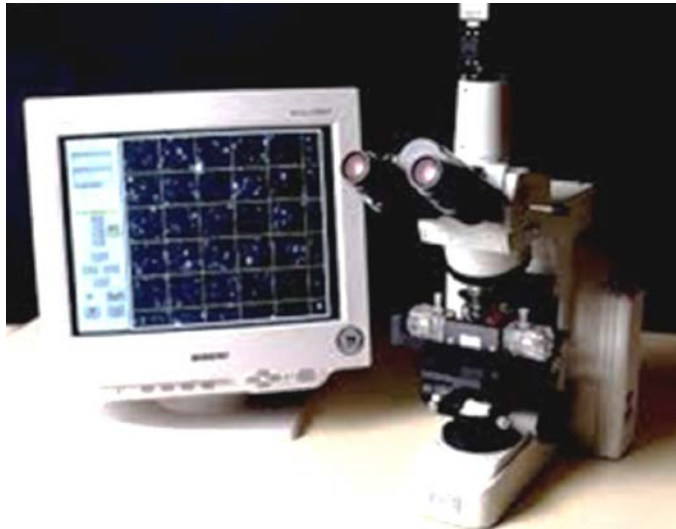


Figura 2.4.Zetámetro.

Capítulo III  
Efecto Fotocrómico en Materiales híbridos  
TiO<sub>2</sub>/Polímero

---

## Capítulo III

### Efecto Fotocrómico en Materiales híbridos TiO<sub>2</sub>/Polímero

Actualmente, los materiales compósitos y los materiales híbridos han tenido un gran desarrollo y comprenden una vasta gama de posibles combinaciones. El uso de la gran diversidad de polímeros en conjunto con las alternativas de materiales cerámicos y, en general, materiales inorgánicos abre las posibilidades a innumerables combinaciones para nuevos materiales de acuerdo a las propiedades de sus componentes y a la aplicación a la que se desea destinar.

En el trabajo de tesis, nos abocamos a los materiales con propiedades de cambio de color y que a la vez resulten de compuestos de la combinación de precursores de titanio con polímeros orgánicos, con la participación de solventes orgánicos que contribuyen en hacer posible estas mezclas.

En la revisión bibliográfica que se ha estado realizando en los años de desarrollo de este trabajo de tesis, escasamente se ha encontrado referencia a algo similar a lo que se plantea. Hay extensos trabajos de investigación en ambas áreas, tanto los compósitos o híbridos orgánico – inorgánico, como en materiales con propiedades de cambio de color (cromicas). Sin embargo, no resulta trivial que la combinación que implica los tres factores (precursor de titanio – solvente – polímero) posea características crómicas, tales como: Fotocrómicas, termocrómicas, solvatocrómicas, aterocrómicas, etc.

Con la finalidad de desglosar el trabajo realizado, y para mayor sencillez en la presentación de resultados, se comenzará presentando lo relacionado a materiales con propiedades fotocromicas. Este caso, resultó sumamente fructífero tanto en la variedad de polímeros que desplegaron el efecto, como en los diversos análisis realizados con la finalidad de comprender en qué consiste el fenómeno y las razones por las que se lleva a efecto. Además, sobre todo en la presentación en forma de recubrimientos, se busco tener propiedades multifuncionales dado que estas podrían marcar la diferencia en muchas posibles aplicaciones respecto a las alternativas de materiales fotocromicos ya existentes, pero de naturaleza diferente.

#### **3.1. Efecto Fotocrómico**

A manera introductoria, se considera sumamente importante mostrar la característica distintiva de los materiales investigados. Al exponer los materiales a radiación solar (específicamente UV), el color de los recubrimientos cambia, como se observa en la Figura 3.1, para las tres composiciones

que presentan diferentes coloraciones, mismas cuya identificación y análisis se verán más adelante. Al respecto, solo como referencia, se menciona que la imagen corresponde a HIB1-PVA (muñeca azul), HIB1-PVAc (cruz) y HIB1-PMMA-Ac (ángel). Los tres materiales presentan diferentes coloraciones al exponerse a radiación solar directa. En la Fig. 3.1 b) puede observarse el retorno a la coloración al retirarse de la fuente de radiación, esto se cree es debido a los estado de oxidación intermedio que estadísticamente presenta el  $TiO_2$  al combinarse con la matriz polimérica correspondiente [97] aunque en algunos casos se puede asociar a su cristalinidad y a el pH del medio en el que fue preparado [98].



**Figura 3.1.** Imágenes de los recubrimientos fotocromicos a) al exponerse a luz solar, b) al retirarse.

El efecto que se presenta en la Fig. 3.1, corresponde a las formulaciones más trabajadas y ajustadas, logradas en el trabajo de investigación. En ellas, se logra tener perceptible a simple vista el efecto de cambio de color, bajo la exposición únicamente a iluminación solar por unos cuantos minutos. También, los espesores de los recubrimientos son únicamente de micras o decenas de micras. La aplicación fue realizada con pincel y podría hacerse por una vasta gama de procedimientos como: Rotación (spinning), inmersión (dipping), vaciado (bach), impresión (screen printing), etc. Más aún, las concentraciones de precursores de titanio son bajas (menores al 5 %), de tal forma que los recubrimientos resultan normalmente transparentes, lo cual permite ver tanto el sustrato como aquello que se desee incorporar dentro del recubrimiento. La baja concentración de estos precursores permitiría, en aplicaciones, disminuir costos hasta niveles cercanos al de los recubrimientos con los polímeros empleados. A esto se añade, las diversas características multifuncionales que se han estudiado y otras que pudiesen incorporarse, ajustándose a una, varias y gran diversidad de aplicaciones. Con ello, se puede cubrir superficies para las que originalmente podría no ser atractivo únicamente un cambio de color, pero que en

### *Capítulo 3: Efecto Fotocrómico en Materiales Híbridos TiO<sub>2</sub>/Polímero*

conjunto con otras propiedades funcionales y de bajo costo, sería definitivamente una combinación altamente deseable.

En cada una de las potenciales aplicaciones que los materiales que se estuvieron investigando pudiesen tener, existen tanto parámetros que deben definirse como áreas de oportunidad que han de seguirse desarrollando. La multifuncionalidad conlleva ventajas y a la vez dificultades particulares. No obstante, factores como adherencia, separación de fases, agregación, y otros, se vuelven retos que abren nuevos caminos y materializan en objetos palpables, al gran potencial que estos materiales multifuncionales tienen.

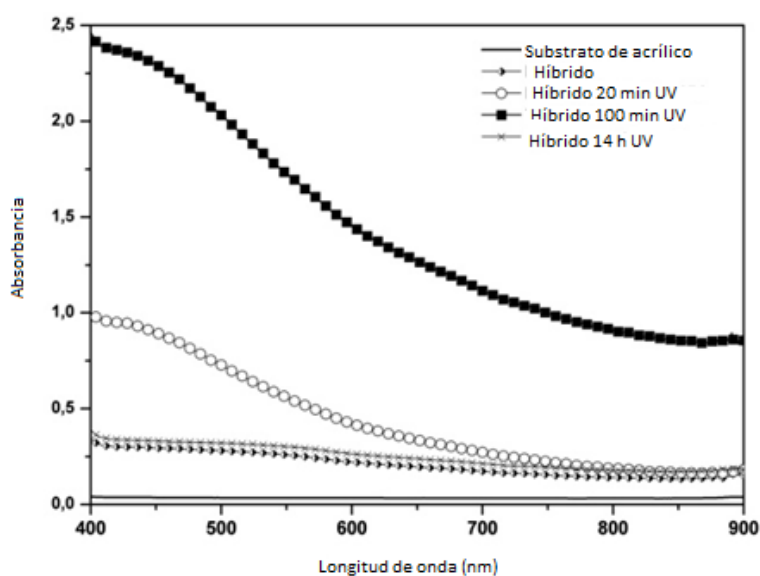
Aún cuando, como ya se ha mencionado, la investigación se dedicó primordialmente a la presentación en forma de recubrimientos, los materiales fotocrómicos desarrollados igualmente presentan estas propiedades en forma de: Líquidos, polvos y fibras.

En las primeras observaciones del fenómeno, el cambio fotocrómico se dio únicamente bajo la exposición a lámparas UV, con una intensidad relativamente alta. Como en aplicaciones con titanio (TiO<sub>2</sub>), el paso a efectos observables solo con exposición solar puede llevar décadas de investigación. Tales investigaciones exploran alternativas como el uso de dopantes de tierras raras como el Europio, la co-preparación en conjunto con otros óxidos semiconductores, etc. En el caso bajo estudio, durante el desarrollo del trabajo de tesis se logró esta capacidad para los materiales sintetizados.

Se considera apropiado dar la perspectiva general de los polímeros y solventes que llevan a la observación del fenómeno fotocrómico, en conjunto con los precursores de titanio, antes de abordar secciones especializadas en combinaciones específicas. Sin embargo, no se presentará de esta forma, ya que se considera como parte de los resultados derivados en el desarrollo de la investigación, tanto a aquellas combinaciones que presentan el fenómeno fotocrómico, como aquellas en las que no llegó a observarse. Por ello, se tratará en primer lugar los materiales híbridos sol-gel de titanio en conformación TiOOH en conjunto con el poli(metil metacrilato), PMMA. Esta combinación de material híbrido orgánico-inorgánico, no solo fue la primera en la que se observó la propiedad fotocrómica, sino que también en aquella en la que se refinó la capacidad de cambio, la multifuncionalidad, la observación de otros efectos crómicos, la variación en precursores de titanio, ácidos usados en la síntesis, entre otros.

### 3.1.1. Caracterizaciones destinadas a dar explicación a Fenómenos fotocrómicos en materiales Híbridos sol-gel PMMA-TiOOH

En primer lugar, se desea mostrar la existencia de un cambio fotocrómico en términos de una variación perceptible en el rango del espectro electromagnético, correspondiente a la luz visible que se asocia al color de un objeto. En la Figura 3.2 se muestra un espectro de UV-Vis de un recubrimiento híbrido fotocrómico de PMMA-TiOOH. En él se observa como el espectro de absorción del híbrido cambia después de la radiación, y una amplia absorción aparece en longitudes de onda mayores a 400 nm. El híbrido no está coloreado antes de la radiación antes de iluminarse. De acuerdo a Batal [132], una banda de transición en 440 nm se observa en algunos vidrios indicando la transición entre los iones  $\text{Ti}^{3+}$  y  $\text{Ti}^{4+}$ . Según Russo y col [J. Mater. Chem., 2010, 20, 1348–1356] las especies mononucleares son de color café. En este trabajo se trata de absorción de  $\text{TiO}_2$  combinada con estas dos bandas que asocian a  $\text{Ti}^{3+}$ .



**Figura 3.2.** Espectro de UV-Vis del recubrimiento  $\text{TiO}_m(\text{OH})_n/\text{PMMA}$  a diferentes tiempos posteriores a la aplicación de UV durante, a) 0 min, b) 20 min, c) 100 min, 14 h con retorno a espectro característico original.

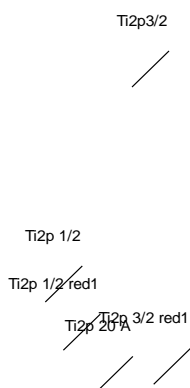
### 3.1.1.2 Análisis de XPS (Composición de materiales híbridos fotocromáticos)

En el análisis de XPS, se muestra claramente la transición de Ti(IV) a Ti(III) del híbrido fotocromático de PMMA-SGTiO<sub>2</sub>. Los dobletes para Ti (IV) están en: 464.6 eV (2p<sub>1/2</sub>) y 458.8 eV (2p<sub>3/2</sub>); para Ti(III) están en: 457 eV y 463.1 eV; para Ti (II) están en: 455.3 eV y 461.7 eV. Como se ve en la Tabla 3.1, se puede observar la transición de (IV) a (III). En la Figura 3.3 se muestran los dobletes de la Tabla 3.1 antes y después de la radiación UV.



(a)





(b)

**Figura 3.3.** Espectros de XPS Ti2p de material híbrido fotocromico a) antes de la radiación UV, b) después de la radiación UV.

**Tabla 3.1.** Tabla de picos de XPS del híbrido fotocromico HIB1 antes y después de exposición a UV. Los dobletes para Ti (IV) están en: 464.6 eV (2p<sub>1/2</sub>) y 458.8 eV (2p<sub>3/2</sub>). Para Ti(III)están en: 457 eV y 463.1 eV. Para Ti (II)están en: 455.3 eV y 461.7 eV.

Especie Ti	Antes UV					Después UV				
	Ti2p3 /2	Ti2p 1/2	Ti2p 3/2red	Ti2p 1/2red	Ti2p SAT	Ti2p3 /2	Ti2p 1/2	Ti2p 20 B	Ti2p 3/2red	Ti2p 1/2red
<b>Híbrido</b>										
<b>C310 TOL</b>	457.34	463.59				459	464.74		458.05	462.95
<b>C310 DEGUSS</b>	461.47	466.92				459.46	465.21	461.24		
<b>C310CHCI 3</b>	458.37	464.2	456.96	462.98	460.8	458.65	464.31			

### 3.1.3 Explicación del fenómeno fotocromico

En el material híbrido precursor de titanio – solvente – polímero, se propone que el polímero tiene una configuración tipo látex, la cual consta de un exterior con OH (Figura 3.4). Por ello, en el material fotocromico secose tendrían dominios de titanía amorfa con una envolvente

poliméricatipo látex (Figura 3.5 b y c). Cuando esta es expuesta aUV, la estructura de titania con una característica banda prohibida de 3.2 eV (como se detalla en la siguiente sección) crea un par electrón-hueco por cada fotón absorbido (Figura 3.5 a). El hueco queda en forma de un Ti<sup>3+</sup>, mientras que el electrón permite a uno de los oxígenos del entorno del titanio crear un enlace con un hidrógeno proveniente de la superficie más cercana del polímero. Esto da como resultado el cambio fotocrómico observado, dejando a su vez una superficie de polímero con radicales O<sup>-</sup> (estos no están libres, es un radical fijo) puede recibir un electrón.

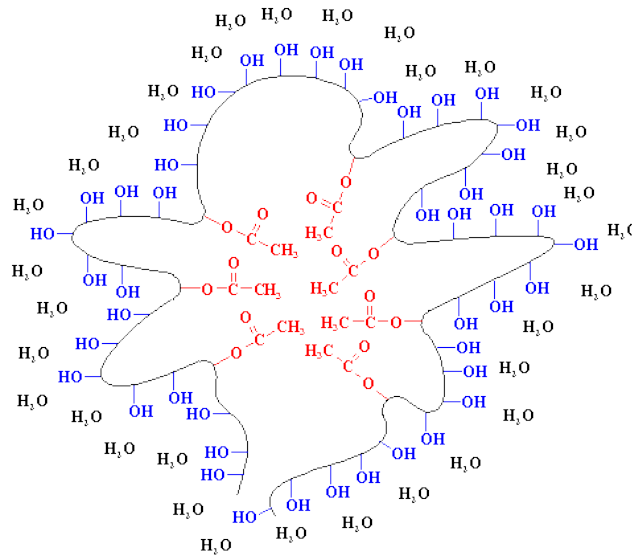
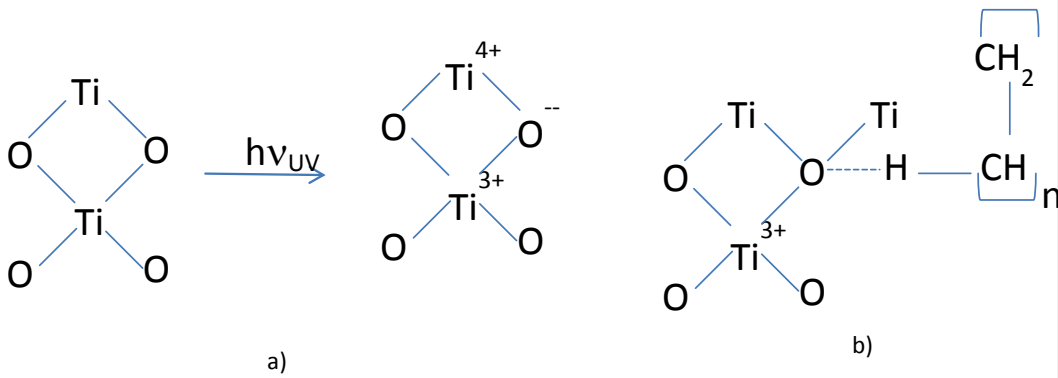
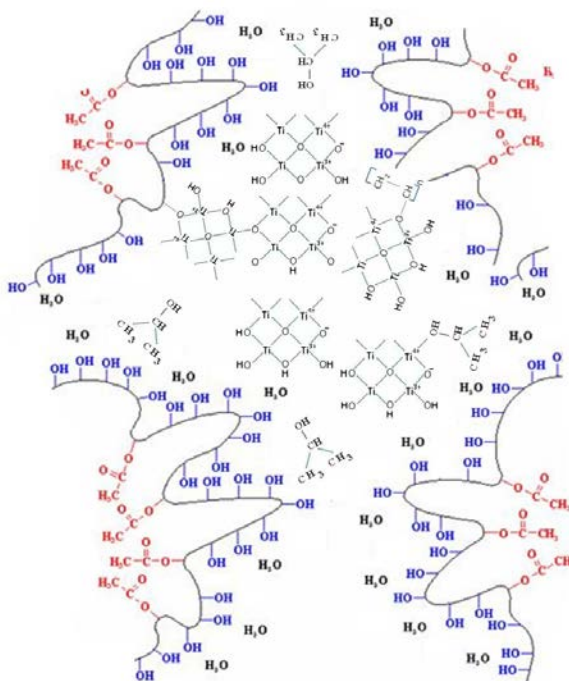


Figura 3.4. Configuración tipo látex de una molécula de PVAc después de estar en contacto con H<sub>2</sub>O y iPROH.





c)

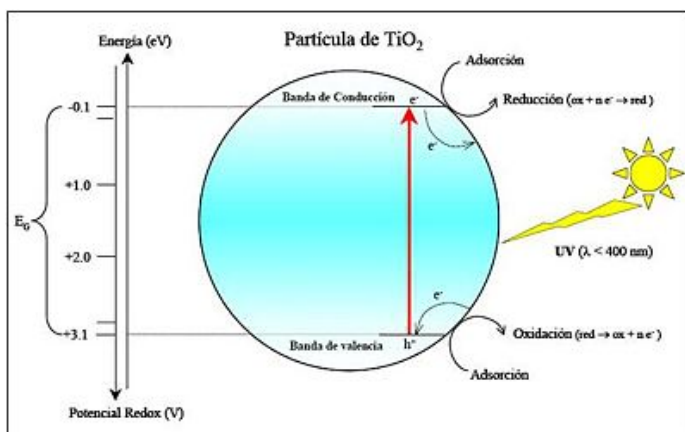
**Figura 3.5.** Reacciones fotocromáticas propuestas: a) configuración de titania amorfa y el efecto causado por la generación de un par electrón-hueco después de iluminación con UV. b) su interacción con un entorno de polímero tipo látex (causado por un entorno con alcoholes/agua), c) dominios de TiO<sub>2</sub> y el polímero en el híbrido fotocromático.

### 3.1.3.1 Procesos fotocromáticos en presencia y en ausencia de oxígeno (causas de reversibilidad)

#### Híbridos fotocromáticos base TiO<sub>2</sub>-polímero-solventes

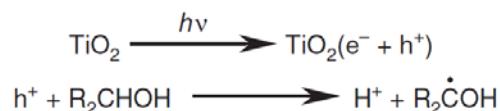
##### 3.1.3.1.1 PVA-H<sub>2</sub>O-TiO<sub>2</sub>

Como se mencionó anteriormente, el dióxido de titanio tiene propiedades fotocatalíticas, puede cambiar de valencia al irradiarse con luz UV. Esto por el par electrón-hueco que genera (Figura 3.6)

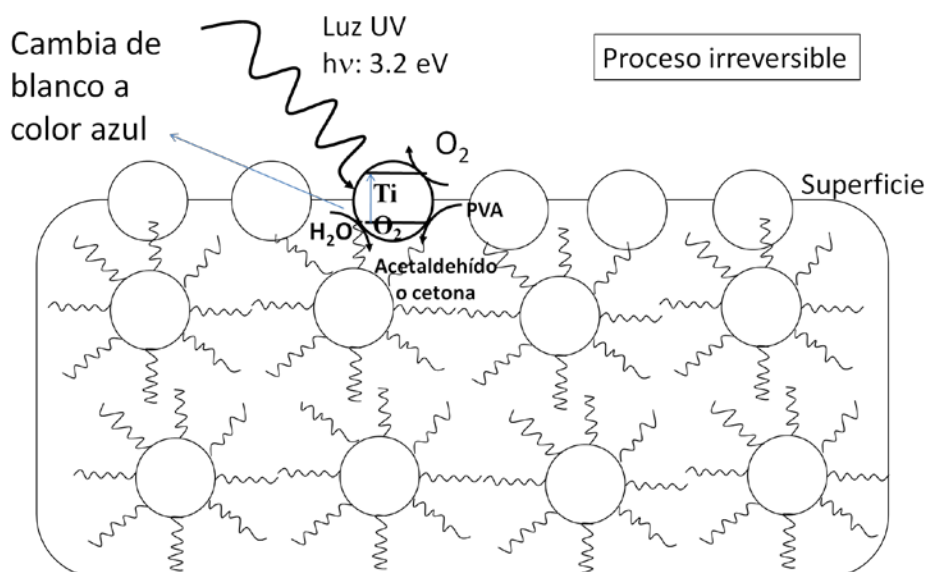


**Figura 3.6.** Mecanismo simplificado del semiconductor en la Fotocatálisis Heterogénea. Mecanismo Indirecto de la Fotocatálisis Heterogénea.

En el caso del híbrido PVA-TiO<sub>2</sub>, el TiO<sub>2</sub> queda en superficie (Figura 3.8), expuesto al O<sub>2</sub>, por lo que se propone que su oxidación es irreversible tornándose de color azul. Ya que se sabe que el proceso fotocatalítico se lleva a cabo en presencia de agua y alcohol. Se propone que el alcohol le cedió la carga, convirtiéndose en acetona insaturada, en este caso, el hidrógeno presente en el alcohol polivinílico fue cedido, reordenándose la molécula de alcohol polivinílico, a cetona o aldehído (Figura 3.7). Un aldehído se reestructura en alcohol polivinílico al agregar agua. También se propone que el PVA que se degrada es el que está en superficie y en las capas inferiores.



**Figura 3.7.** Descripción de procesos relacionados al fotocromismo de TiO<sub>2</sub>: Propuesta de Formación de pares electrón (e<sup>-</sup>)-hueco (h<sup>+</sup>) inducidos por radiación y la posible reacción de segmentos de alcohol polivinílico con los huecos.

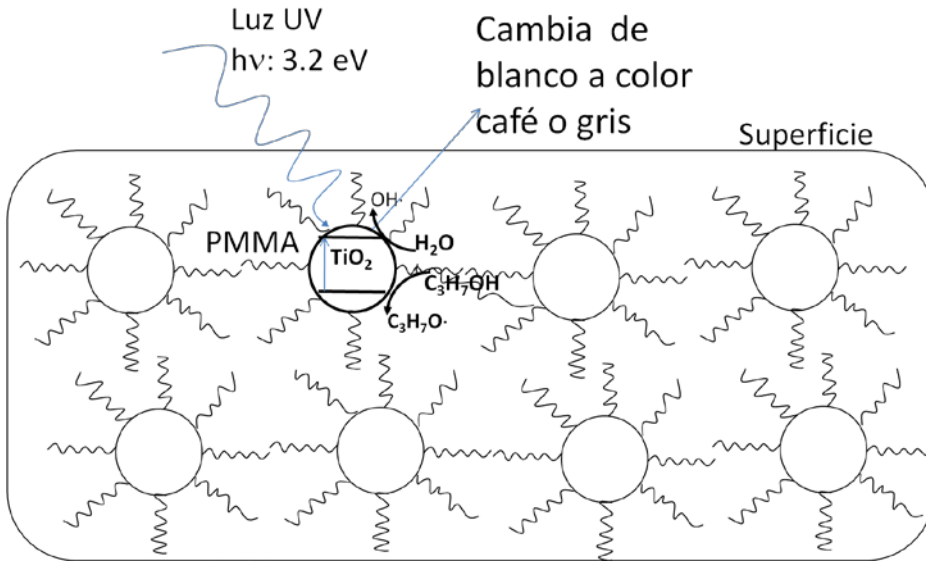


**Figura 3.8.** Mecanismo de oxidación/reducción de TiO<sub>2</sub>-PMMA con luz UV. En la imagen se observa como el proceso no es superficial, es en el volumen, por lo que el oxígeno no participa, siendo de este modo que el polímero no se degrada a CO<sub>2</sub>, con posibles escapes de H<sub>2</sub>, que provienen de los procesos redox.

### 3.1.3.1.2 PMMA-iPrOH-H<sub>2</sub>O-SGTiO<sub>2</sub>

En el caso del híbrido PMMA-iPrOH-H<sub>2</sub>O-SGTiO<sub>2</sub>, el TiO<sub>2</sub> queda en el volumen, no en la superficie. Por ello, el proceso fotocatalítico del TiO<sub>2</sub> carece de oxígeno (O<sub>2</sub>) presente en la reacción, siendo esta una reacción reversible que no degrada la materia orgánica, es decir, el PMMA y el alcohol (Figura 3.9). En este caso, sólo son alcohol, agua, PMMA y sgTiO<sub>2</sub>.

Se ha investigado sobre la presencia de defectos dependiendo de la ruta de elaboración del TiO<sub>2</sub>, y cuando hay más defectos, es más fácil que este pueda disociar el agua (U. Diebold/ Surface Science Reports 48 (2003) 53-229). El efecto es apenas perceptible cuando la anatasa se deja reposando previamente en agua y alcohol. Para que el efecto esté presente, se debe de hacer la ruta sol-gel sin calentar, dejándolo desordenado y con defectos presentes para que se disocie el agua.



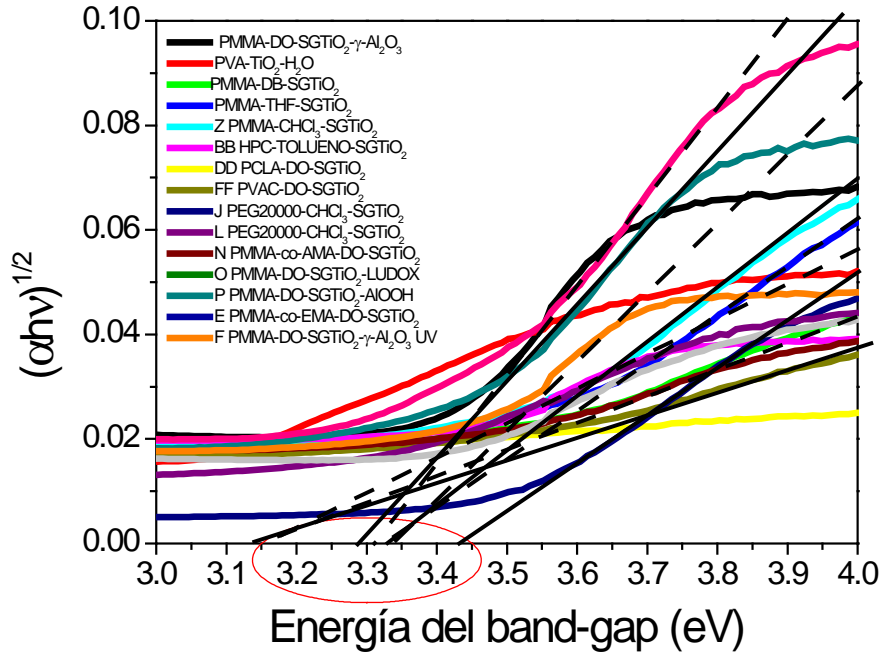
**Figura 3.9.** Mecanismo de oxidación-reducción de TiO<sub>2</sub>-PMMA con luz UV. En la imagen se observa como el proceso no es superficial, es en el volumen, por lo que el oxígeno no participa, siendo de este modo que el polímero no se degrada a CO<sub>2</sub>, con posibles escapes de H<sub>2</sub>, que provienen de los procesos redox.

#### 3.1.1.4 Cálculo de la banda prohibida

En esta sección se presenta la determinación de la banda prohibida para los híbridos fotocrómicos que aquí se obtuvieron. Primeramente, la banda prohibida se obtiene de la siguiente forma. Se sabe que la relación entre los coeficientes de absorción y la banda prohibida (la banda prohibida) óptica,  $E_g$ , para partículas finas obedece la expresión clásica de Tauc [99]:

$$\alpha_0 h\nu = A (h\nu - E_g) \quad (3.1)$$

Donde  $\alpha_0 h\nu$  son el parámetro de borde, el coeficiente de absorción lineal y la energía fotónica incidente respectivamente, la energía de la banda prohibida se obtiene de la extrapolación de las gráficas de Tauc de  $(\alpha_0 h\nu)$  vs  $(h\nu)$ . La Figura 3 muestra que la extrapolación de las partes lineales de las curvas a los ejes de energía, muestra la diferencia entre el valor de la banda prohibida para los híbridos aquí presentados en los que el efecto está presente.



**Figura.3.10** Gráfica de  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  vs  $E_g$  para los híbridos fotocromáticos con su interpolación. Se puede observar como para los híbridos obtenidos en este trabajo, el valor de la banda prohibida está entre 3.1 y 3.4 lo que es cercano al valor de  $E_g$  al TiO<sub>2</sub> comercial.

La Tabla 3.1, muestra los resultados de la extrapolación de las partes lineales de la curva al eje de energía estimando la energía de la banda prohibida de los híbridos obtenidos con diferentes composiciones. Se puede observar que para los híbridos con diferentes composiciones, el valor de la banda prohibida está cercano a 3.2 eV que es el valor al que corresponde el TiO<sub>2</sub>. Con este se muestra que aunque se trata de titania amorfa (Figura 3 y 3), el fenómeno es observado como efecto de la creación del par electrón-hueco con energía de fotón superior a esa banda prohibida. Como se ha mostrado en la Tabla 3 y Figura 3.10, alrededor de 3.2 eV para las varias condiciones y parámetros abordados en este trabajo (polímeros, solventes, etc.)

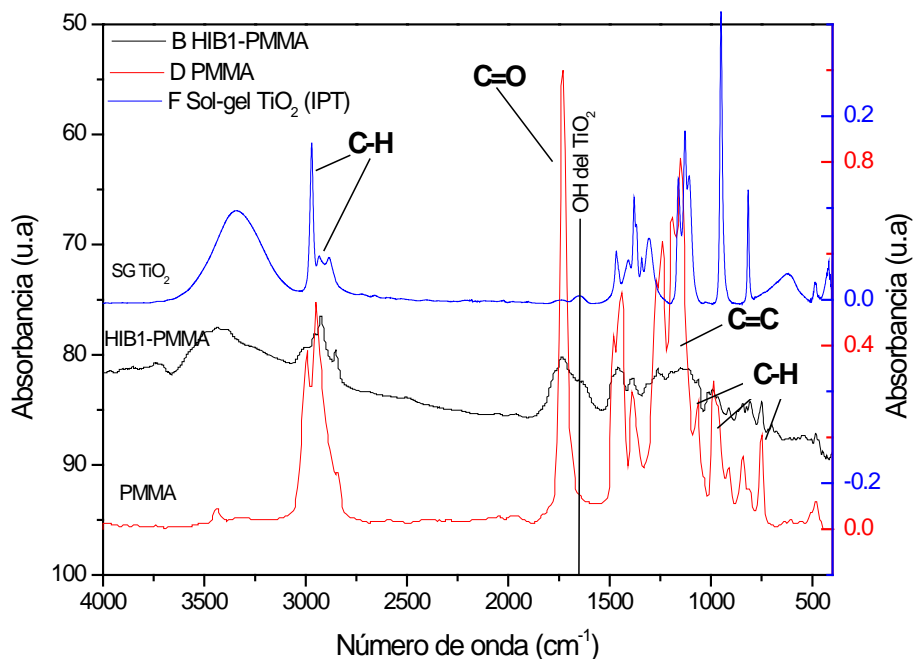
**Tabla 3.2** Valores de banda prohibida para recubrimientos fotocromicos híbridos.

Híbrido Fotocrómico	E <sub>g</sub> (eV)
<i>Solventes utilizados</i>	
PMMA-CHCl <sub>3</sub> -Ti(OH) <sub>4</sub>	3.36
PMMA-DB-Ti(OH) <sub>4</sub>	3.22
PMMA-MF-Ti(OH) <sub>4</sub>	3.32
PMMA-THF-Ti(OH) <sub>4</sub>	3.36
<i>Matrices poliméricas utilizadas</i>	
PVA-H <sub>2</sub> O-TiO <sub>2</sub>	
PEG20000-CHCl <sub>3</sub> -Ti(OH) <sub>4</sub>	3.45
PVAc-DO-Ti(OH) <sub>4</sub>	2.97
PMMA-co-EMA-DO-Ti(OH) <sub>4</sub>	3.3
PMMA-co-AMA-DO-Ti(OH) <sub>4</sub>	3.21
<i>AlOOH de diferentes precursores</i>	
PMMA-DO-Ti(OH) <sub>4</sub> -AlOOH (TSBAL)	3.3
PMMA-DO-Ti(OH) <sub>4</sub> -γAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	----
PMMA-DO-Ti(OH) <sub>4</sub> -AlOOH (IPAL)	3.33
PMMA-DO-Ti(OH) <sub>4</sub> -SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.34

### 3.1.1.5 Espectroscopía Infrarroja

En esta sección, se observan los resultados obtenidos de espectroscopia Infrarrojo. En la Figura 3.11, se observa el espectro infrarrojo del híbrido PMMA-SGTiO<sub>2</sub>, es posible apreciar las bandas IR bien definidas características del PMMA (polimetil metacrilato) a 1200, 1260, 1450 y 1635 cm<sup>-1</sup> debido al estiramiento C=C correspondiente al grupo vinil (CH<sub>2</sub>-OCO-CH=CH<sub>2</sub>); 1735 cm<sup>-1</sup> debido al grupo carbonilo (C=O). Otras a 750, 1390 y a 1065 cm<sup>-1</sup> debidas al estiramiento entre C-H correspondientes al grupo CH<sub>2</sub> y a 2954cm<sup>-1</sup>, además a 2995 cm<sup>-1</sup> debidas al grupo CH<sub>3</sub>. Se observan bandas en 428 cm<sup>-1</sup>, 438 cm<sup>-1</sup>, 448 cm<sup>-1</sup>, 468 cm<sup>-1</sup>, 483 cm<sup>-1</sup> que se presume pertenecen al alcohol isopropílico y en 940-1029 cm<sup>-1</sup> que podrían ser doblamientos O-OH. Entre 3600 cm<sup>-1</sup> y 3100 cm<sup>-1</sup> puede observarse una amplia banda que se debe a grupos OH. No se encontraron grupos de TiO<sub>2</sub>, lo cual puede deberse a la concentración que tenía en el híbrido, que la técnica no lo pudo detectar.





**Figura 3.11.** Espectros de Infrarrojo de PMMA, Sol-gel de TiO<sub>2</sub> y híbrido PMMA-SGTiO<sub>2</sub> (HIB1-PMMA).

En la Figura 3.12 y 3.13 se observan los espectros de IR obtenidos por reflectancia especular (Fig. 3.12) y por el modo normal (Figura 3.13), antes, durante y retirados de la iluminación UV, como se puede apreciar, no se observan cambios en las bandas principales de PMMA (1200, 1260, 1450 y 1635 cm<sup>-1</sup> estiramiento C=C correspondiente al grupo vinil (CH<sub>2</sub>-OCO-CH=CH<sub>2</sub>); del grupo carbonilo C=O (1735 cm<sup>-1</sup>). Tampoco en 750, 1390 y a 1065 cm<sup>-1</sup> debidas al estiramiento entre C-H correspondientes al grupo CH<sub>2</sub> y a 2954, además a 2995 cm<sup>-1</sup> del grupo CH<sub>3</sub>), así como no se observa la aparición de nuevas bandas que pudieran presumir la formación de un nuevo compuesto tras la iluminación UV o modificación de la banda de los -OH (3600 cm<sup>-1</sup> y 3100 cm<sup>-1</sup>). Se puede concluir de los espectros de Infrarrojo, que no puede observarse algún nuevo compuesto porque tal vez este no se esté formando o que la cantidad en la que se forma cada vez que se ilumina con UV es tan pequeña que la técnica no lo pudo detectar. Se puede concluir también para el resto de los híbridos fotocromicos obtenidos

(PCLA-SGTiO<sub>2</sub>, PEG20000-SGTiO<sub>2</sub>, HPC-SGTiO<sub>2</sub>, PVAC-SGTiO<sub>2</sub>), por lo que su análisis no se incluye en el trabajo.

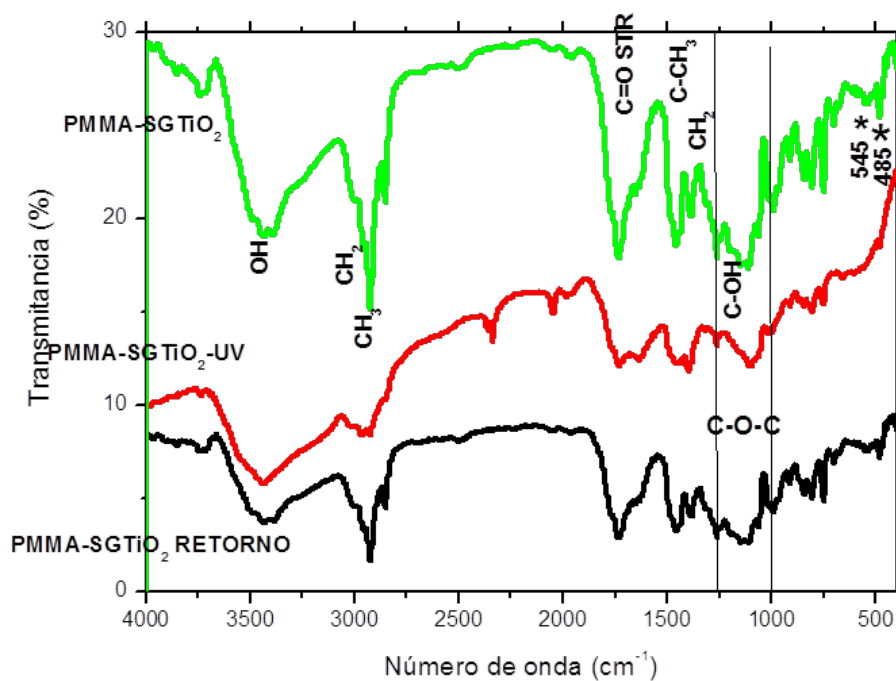
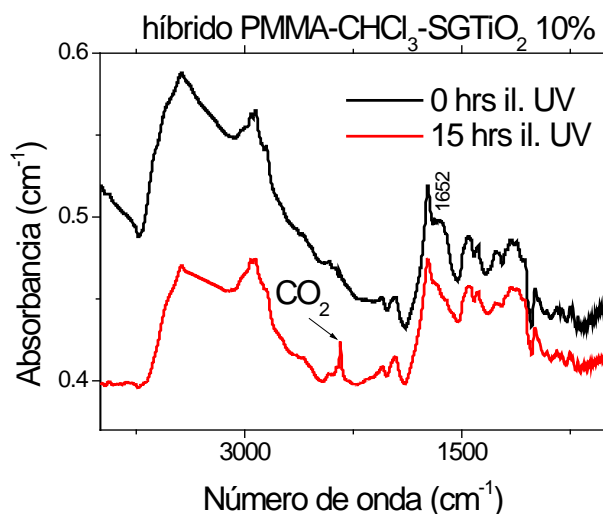


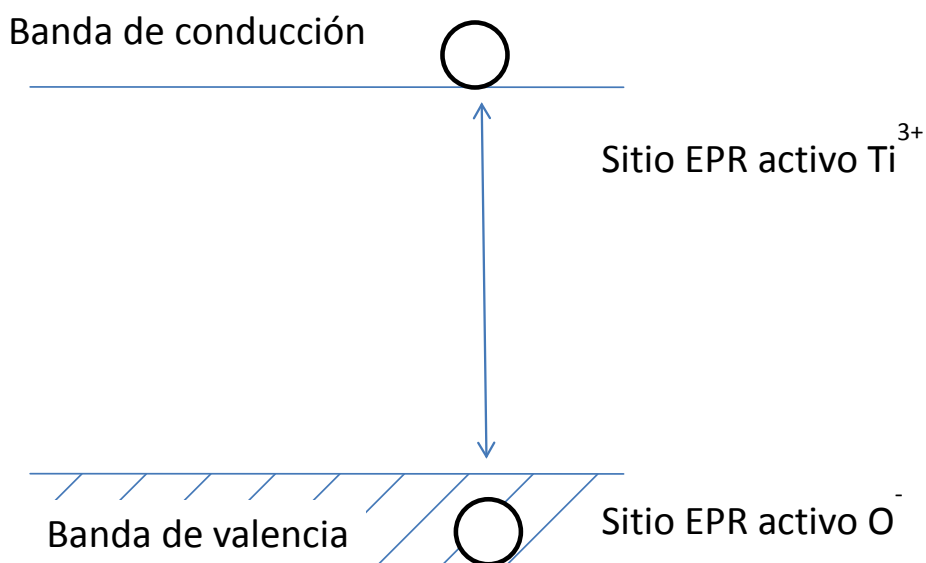
Figura 3.12. Espectros de Infrarrojo de híbrido PMMA-SGTiO<sub>2</sub> antes de exponerse a UV, expuesto a UV y retirado del UV (retorno).



**Figura 3.13.** Espectros de Infrarrojo de híbrido PMMA-SGTiO<sub>2</sub> antes de exponerse a UV, expuesto a UV.

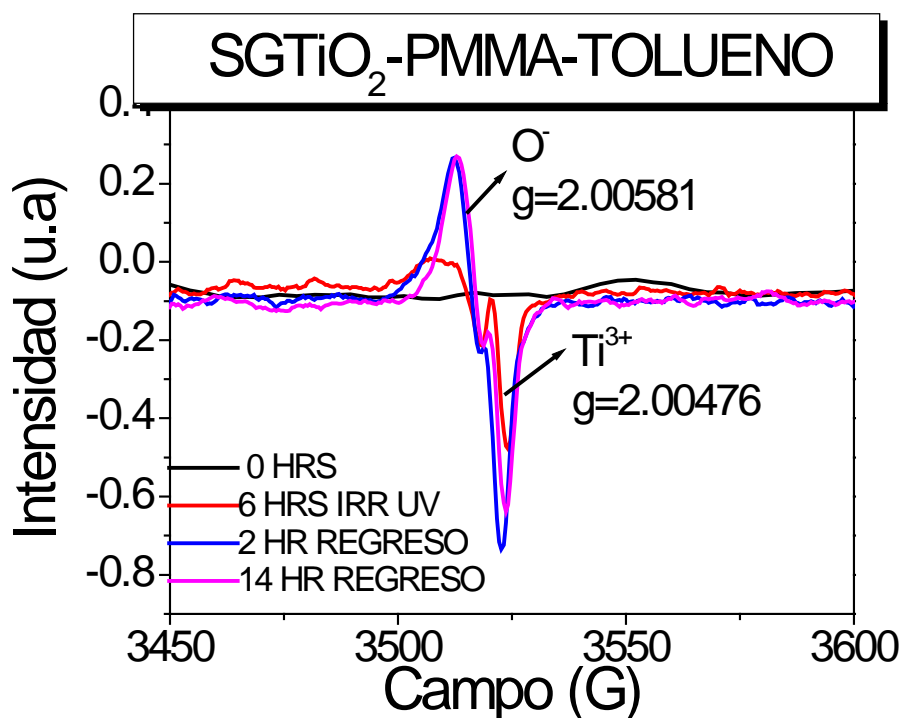
### 3.1.1.6 Resonancia paramagnética electrónica (EPR) de materiales híbridos fotocromicos

Los radicales que se producen tras iluminar con luz UV, pueden ser detectados por la técnica de Resonancia paramagnética electrónica (EPR), ya que es una técnica sensible a electrones desapareados. En la Figura 3.14, Se observan un esquema de los radicales que se forman tras iluminación UV en la banda de conducción  $\text{O}^-$  y en la banda de valencia  $\text{Ti}^{3+}$  tras iluminar el híbrido fotocromico y que son detectables por la técnica de EPR.



**Figura 3.14** Esquema de la separación de carga inducida por UV en el  $\text{TiO}_2$  [33].

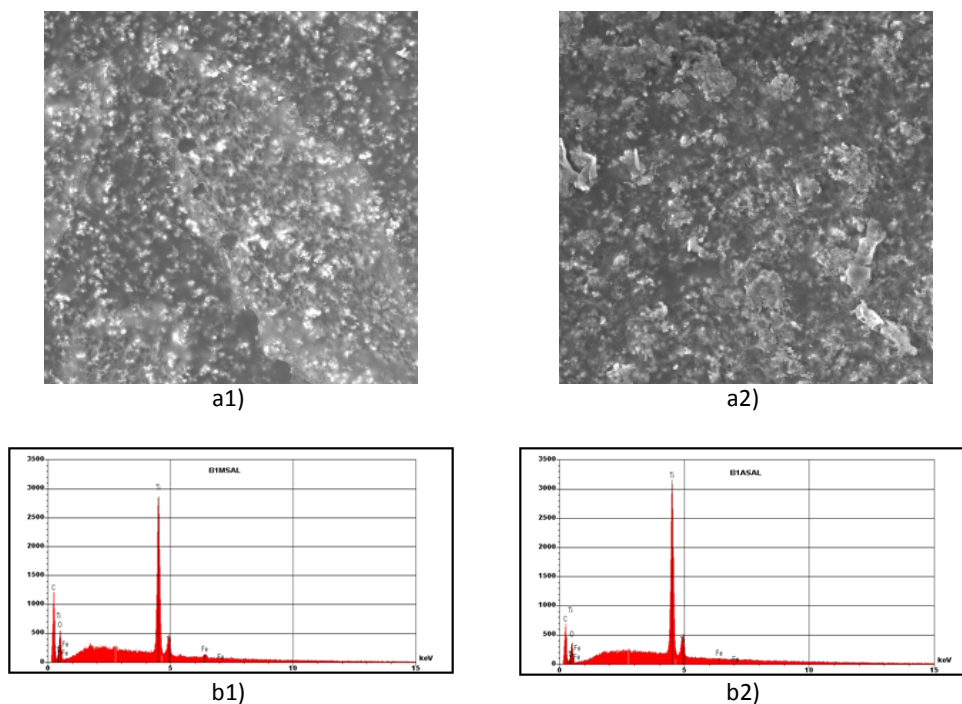
En el espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica (Fig.3.15), se observa la respuesta del cromógeno a 6 h de exposición a luz UV, en este se observa la aparición de dos bandas que se presuponen de  $\text{O}^-$  y  $\text{Ti}^{3+}$ , Se puede observar que no hay señales debidas a EPR antes de exponer la muestra al UV. También se observa las bandas de  $\text{O}^-$  y  $\text{Ti}^{3+}$  al retirar la muestra del UV, vandesapareciendo. Russo y col [[J. Mater. Chem., 2010, 20, 1348–1356]mencionan que se tienen especies polí-nucleares, y cuando la banda de la derecha aumenta de tamaño, empieza a aumentar el contenido de mono-nucleares.



**Figura 3.15** Espectro de Resonancia Paramagnética Electrónica del recubrimiento TiO<sub>m</sub>(OH)<sub>n</sub>/PMMA a diferentes tiempos posteriores a la aplicación de UV durante, a) 0 min, b) 20 min, c) 40 min, d) 60 min, e ) 80 min, f) 14 h con retorno a espectro característico original.

### 3.1.1.7 Microscopía Electrónica de de materiales híbridos fotocromáticos (HR-TEM) y SEM

En la Figura 3.16. a) se observa la imagen de MEB del recubrimiento híbrido HIB1-DO (PMMA-TiOOH), se observa que la superficie no es lisa lo que puede deberse a agregados de TiOOH y PMMA que sobresalen a la superficie. Se observa en el espectro de EDX del híbrido HIB1-DO (PMMA-TiOOH) que muestra la presencia de Ti, C, O (Fig.3.16 b)) que compone el HIB y en menor cantidad, hierro (Fe) que proviene del sustrato de acero.



**Figura 3.16.** a) Imágenes de SEM del recubrimiento híbrido HIB1 sobre acero inoxidable a) B1ASAL,500X, a2) B1MSAL,500X; b) Espectros de EDX, b1) B1ASAL,500X, b2) B1MSAL,500X.

En la Figura 3.17, se observan las partículas del HIB1 a 5% obtenidas por molienda caracterizadas por HR-TEM para el estudio de la conformación del híbrido. En la imagen de HR-TEM (Fig. 3.17) se observa la naturaleza policristalina del TiO<sub>2</sub>. Los cristalitas tienen una amplia distribución de tamaños, algunos parecen conformar planos cristalinos de anatasa y en el resto se encuentra que es titania amorfa.

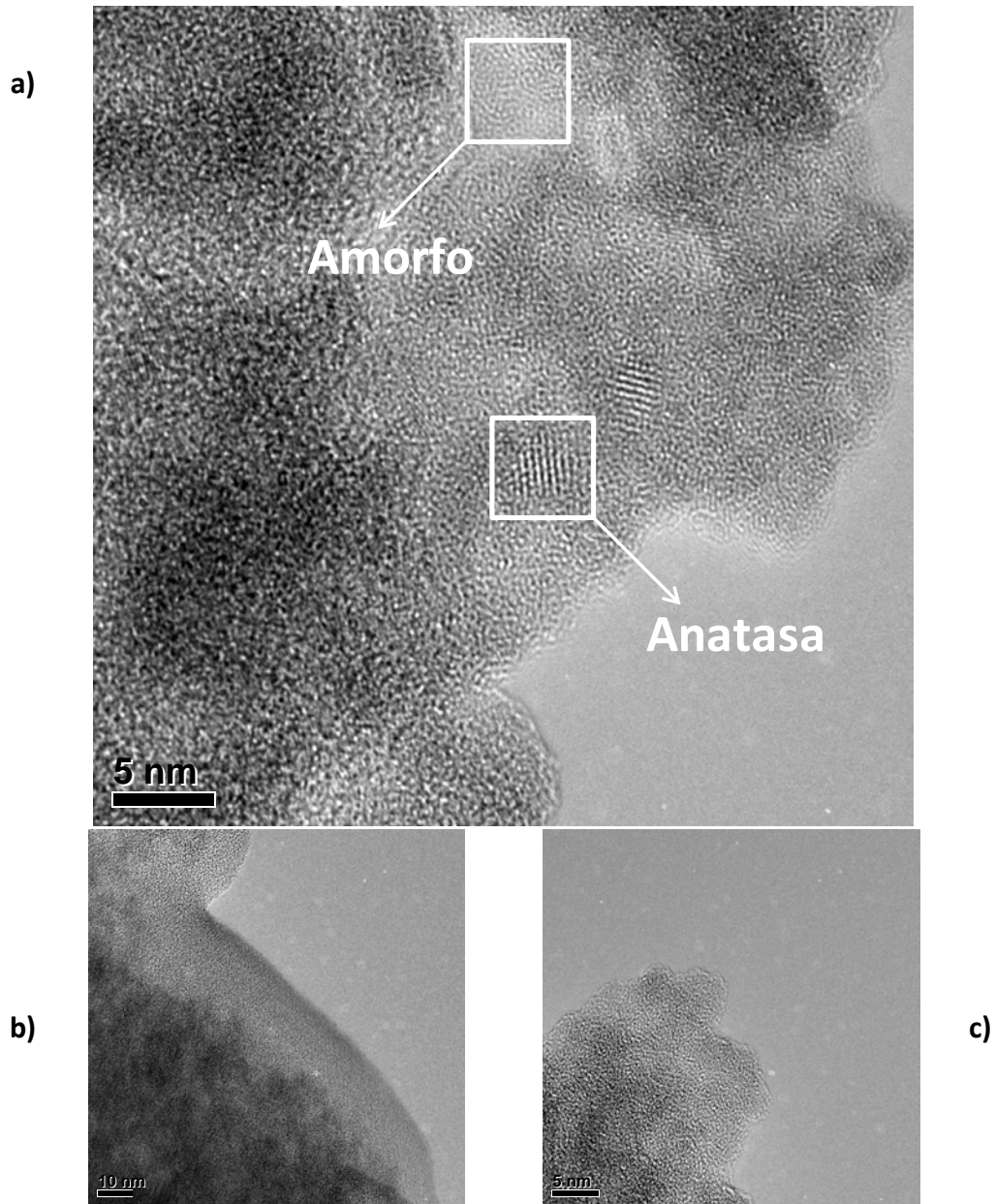


Figura 3.17. Imágenes de HR-TEM del HIB1-PMMA: a) C35, b) C310 200000x, c) SGTIPOT-500,000x.

### Conclusión del capítulo

En este capítulo se discutieron y mostraron los resultados del efecto fotocromático del híbrido aquí obtenido. La participación de un medio orgánico para la reducción de especies de Ti(IV) bajo la influencia de luz está en acuerdo con observaciones hechas con polivinil pirrolidona [], esto puede ser considerado para hidratos de óxido de titanio poliméricos. Esta evidencia experimental soporta la propuesta de que el entorno de polímero/alcohol/OH permiten que hidratos de óxido de titanio bajo UV, con la creación de  $h^+$  /  $e^-$ , se reduzca al T+4 a Ti+3 con una oxidación del entorno. En caso de que fuera el orgánico el que se oxida, habría subproductos. En el presente caso de estudio proponemos que en la configuración tipo látex del polímero se crea una localización positiva como el que da lugar a carga estática, sin descomposición del polímero.

La formación de especies de titanio hidratadas que dan lugar a fotocromismo puede ser, no sólo con especies como tetracloruro de titanio (TiCl<sub>4</sub>) o isopropóxido de titanio (IPT), sino cualquier precursor y especie de óxido de Ti que pueda ser hidrolizado y colocado en medio orgánico

En el trabajo de Singelin encuentran que el efecto fotocromático es de utilidad semi-cuantitativa del grado de la reacción para obtener óxido de titanio Siempre y cuando, se trate de decir, óxido de titanio amorfo completamente reaccionado y metaestable (a temp. ambiente), en el caso del cristalino sería por DRX.

Cuando el TiO<sub>2</sub> se vuelve en mayor medida cristalino, formando, anatasa por ejemplo, sólo puede interactuar con el entorno en su superficie, por lo que tiene menos especies de titanio hidratado, y menos cambio de color como TiO<sub>2</sub> Degussa, que presenta un tenue cambio después del UV al interaccionar con especies de carbón como el glicol.

En el trabajo de Russo mencionan que la especie mono-nuclear es de color café y poli-nuclear de color azul rey. En el presente trabajo se trata de absorción de TiO<sub>2</sub> combinada con dos bandas que asocian a Ti<sup>3+</sup>.

La energía de banda prohibida obtenidos en este trabajo fueron para titania amorfa (lo que pudo observarse por DRX y HRTEM), el fenómeno es observado como efecto de la creación del par electrón-hueco con energía de fotón superior a esa banda prohibida. Así mismo, verificando qué



### *Capítulo 3: Efecto Fotocrómico en Materiales Híbridos TiO<sub>2</sub>/Polímero*

valores tiene esta en las varias condiciones y parámetros abordados en el trabajo de tesis (polímeros, solventes, etc.)

La reacción fotocromica para las diferentes especies poliméricas utilizadas es nuestro caso de estudio, en el caso del acetato de polivinilo (PVAC) al estar en contacto con cualquier alcohol se saponifica, rompe en enlace ester y se convierte en alcohol polivinílico (PVA), en el caso de especies como el polietilenglicol e hidroxipropil celulosa solo es la transferencia de carga entre el TiO<sub>2</sub> y el polímero en el medio de solventes

*Capítulo 4: Características multifuncionales en Materiales Fotocrómico Híbridos TiO<sub>2</sub>/Polímero*

## Capítulo IV: Características multifuncionales en Materiales Fotocrómico Híbridos TiO<sub>2</sub>/Polímero

#### **Capítulo 4: Características multifuncionales en Materiales Fotocrómico Híbridos TiO<sub>2</sub>/Polímero**

En este capítulo se presentan los resultados de las propiedades que, presenta el híbrido fotocrómico aquí desarrollado. En primer lugar se habla de los fenómenos cromogénicos adicionales (termocromismo y solvatocromismo), propiedades de protección a la corrosión, propiedades de protección ante materiales abrasivos, propiedades de hidrofiliidad y un estudio de su uso como partículas obtenidas por molienda y su depósito por electroforesis con diferentes agentes de control de carga.

#### **4.1 Fenómenos cromogénicos adicionales: Termocromismo y solvatocromismo**

##### **4.1.1. Termocrómico**

Se encontró que al calentar el material por encima de 130°C, empezaba a cambiar de color, pasando de color blanco a café. Siendo esta una condición no conocida ampliamente como termocromismo, se caracterizó el fenómeno. Se presentan dos casos, el cambio de color al aumentar la temperatura del híbrido y el cambio de color con iluminación UV y aplicación de temperatura. En la Figura 4.1, se muestra un espectro de UV-Vis del primer caso (sólo aumento de temperatura) del material antes y después de calentarse. Los resultados de UV-Vis muestran bandas anchas después de los 200 nm, se caracterizaron dos híbridos poliméricos de PMMA Y PVAc después de haberse expuesto a temperaturas por encima de 100°C. El híbrido no está

coloreado a 25°C (curva b).

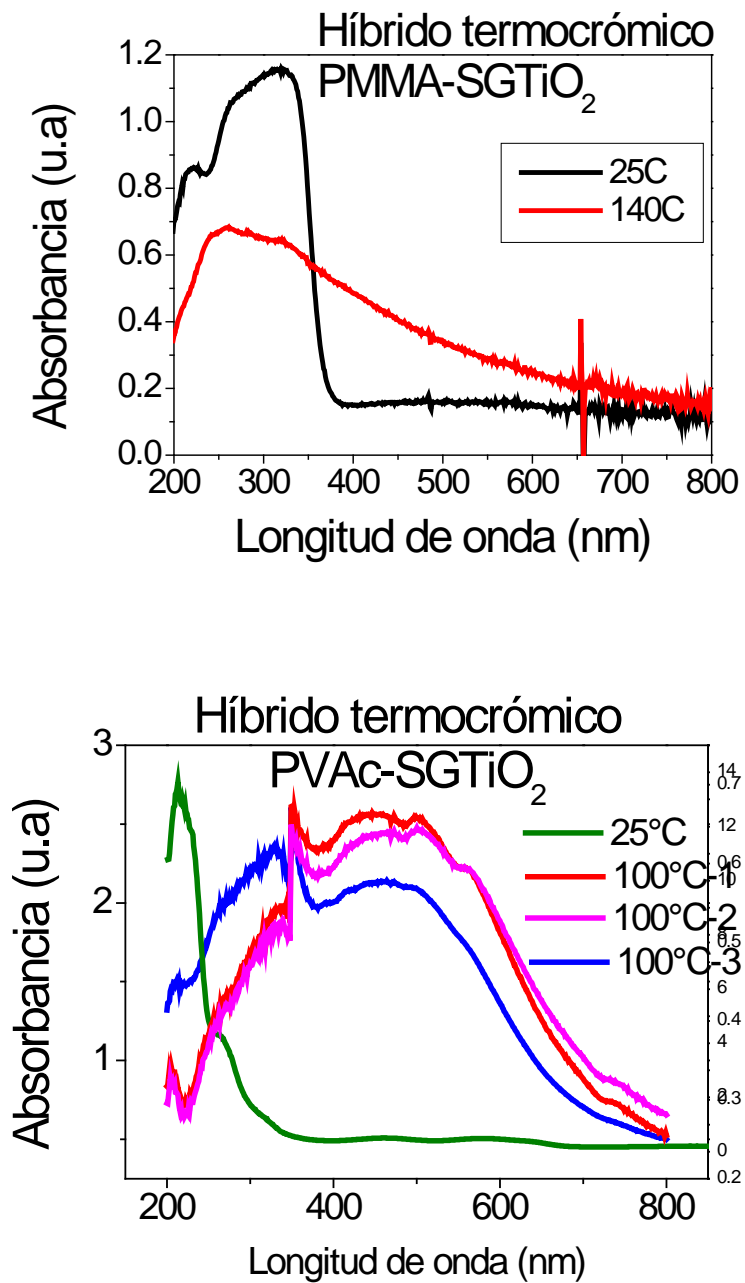


Figura 4.1. Espectro de ultravioleta-visible del recubrimiento  $TiO_m(OH)_n$ /PVAc a 25°C y 130°C.

#### 4.1.2. Termocromismo combinado con fotocromismo

##### Ciclos combinados de efecto termocrómico-fotocrómico

Se encontró que el efecto fotocromático también tiene relación con la temperatura, al iluminar con luz UV y calentar. En la Figura 4.2, se observa este efecto combinado. Se observa que la pieza de cerámica que se recubrió con el híbrido PVAc-SGTiO<sub>2</sub> con ciclo de UV y temperatura. Se observa la pieza sin iluminar (Fig. 4.2a) después como cambia de color al exponerse a luz UV solamente (Fig. 4.2b), después al aplicar luz UV y calentar (Fig. 4.2c), conforme se aumentó la temperatura se aumenta el color (Fig. 4.2d), se observó que al enfriarse retorna a blanco o claro.

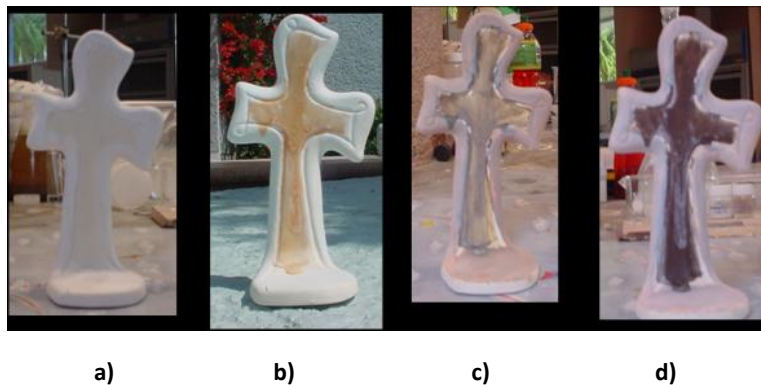


Figura. 4.2. Imágenes de HIB1 termocrómico combinado con efecto fotocromático del PVAc.

##### Explicación del fenómeno termocrómico

El material fotocromático al ser expuesto a una energía proporcionada por una alta temperatura experimenta una separación que hay entre un oxígeno y un titanio creando un centro de color. Esta transición ocurre por arriba de la T<sub>g</sub> del polímero en la que la estructura tipo látex, deja de tener cada vez más la estructura tipo látex al pasar de terminaciones tipo OH a las del polímero bajo una condición de tratamiento térmico la estructura es más estable y el fenómeno es irreversible.

#### 4.1.3. Efecto solvatocrómico

Como se observa en el análisis de UV-Vis (Fig.4.3), hay un aumento en la absorción después de realizar la presión mecánica en presencia de solvente.

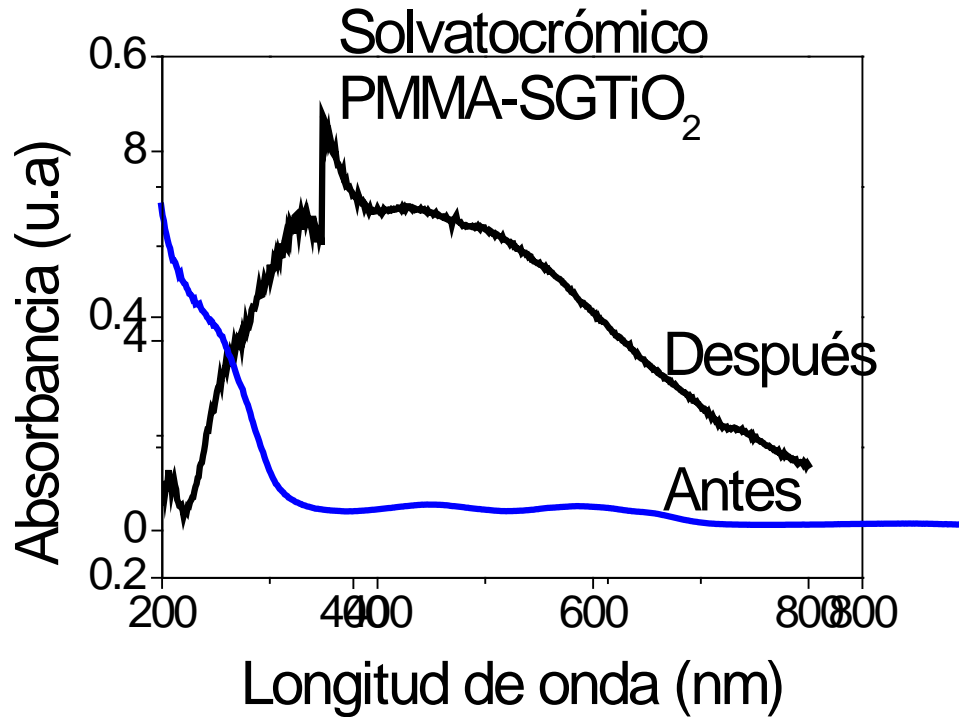


Figura 4.3. Espectro de ultravioleta-visible del híbrido mecosolvatocrómico HIB1-PMMA al 10%, a) antes del efecto, b) después del efecto.

#### Explicación del fenómeno Solvatocrómico

En el fenómeno de atermocromismo la presión sobre el material hace una distensión de la estructura amorfa de la titania, con ello también (respecto a los otros) hay una separación Ti y O creando un  $Ti^{3+}$ . La estructura y el entorno de Ti en el entorno del material bajo esta condición es diferente a la observada por temperatura e iluminación dado el desplazamiento que hubo en el dominio de titania amorfa y bajo un entorno de presencia de solvente lo cual causa una tonalidad azul. De esta forma se percibe una tonalidad para  $Ti^{3+}$  similar en coloración por otras obtenidas por

otros procesos. La tonalidad azul tiende a perderse cuando la estructura de titania amorfa se reagrupe y la interacción con los solventes cese.

### **Conclusión del capítulo**

Como se observa en los resultados de colorimetría, el efecto termocrómico-fotocrómico, parece ser debido es un efecto de transición electrónica, que al disminuir la temperatura o enfriarse, permite su reversibilidad. El efecto termocrómico por simple calentamiento no puede clasificarse como cromogenicidad, ya que no es reversible. El efecto termocrómico por el calentamiento que se produce por el proceso de molienda es reversible.

### **4.2. Análisis térmico**

El análisis Térmico Gravimétrico (TGA) y de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se realizaron con las formulaciones híbridas de PMMA-SGTiO<sub>2</sub> en solución y en polvo, para analizar los procesos y variaciones durante todo el proceso de curado, además de determinar si la Tg para el PMMA había sido afectada.

En la Figura4., se presenta el termograma obtenido por DSC para una muestra de PMMA-SGTiO<sub>2</sub>-DO con proporciones. Para esta medida, se utilizaron 18.36 mg de solución a una razón de calentamiento de 10°C/min. El propósito de este ciclo en el análisis por DSC es mostrar que los fenómenos que causan las variaciones en el primer recorrido son irreversibles, es decir causados únicamente por el cambio de fase de líquido a gaseoso de los solventes. Esto se evidencia en el tercer intervalo del barrido en el que no se vuelve a presentar la fluctuación.

Los resultados del análisis muestran tres principales etapas de pérdida de peso y en las cuales ocurren los cambios más significativos.

#### **Efecto del sol-gel de TiO<sub>2</sub> en las propiedades térmicas del PMMA**

El análisis Térmico Gravimétrico (TGA) y de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se realizaron con las formulaciones híbridas de PMMA-SGTiO<sub>2</sub> en solución y en polvo, para analizar los procesos y variaciones durante todo el proceso de curado, además de determinar si la Tg para el PMMA había sido afectada.

En la Figura4., se presenta el termograma obtenido por DSC para una muestra de PMMA-SGTiO<sub>2</sub>-DO con proporciones. Para esta medida, se utiklizaron 18.36 mg de solución a una razón de calentamiento de 10°C/min. El propósito de este ciclo en el análisis por DSC es mostrar que los fenómenos que causan las variaciones en el primer recorrido son irreversibles, es decir causados únicamente por el cambio de fase de líquido a gaseoso de los solventes. Esto se evidencia en el tercer intervalo del barrido en el que no se vuelve a presentar la fluctuación.

Capítulo 4: Características multifuncionales en Materiales Fotocrómico Híbridos TiO<sub>2</sub>/Polímero

Los resultados del análisis muestran tres principales etapas de pérdida de peso y en las cuales ocurren los cambios más significativos.

Los resultados de análisis térmico (Fig.3.65-3.66) indican en el rango de temperatura hay un cambio lo que se cree pueda deberse a a evaporación de solventes ya que está cerca de su F<sub>p</sub>, y alrededor, se cree que se debe al híbrido ya que estas temperaturas no están asociadas a los componentes que experimente individualmente el híbrido. En el caso de la muestra fotocromica en solución se observa una amplia --- que puede deberse a la evaporación de los solventes.

Comentario [MVH1]: Explica más detalladamente

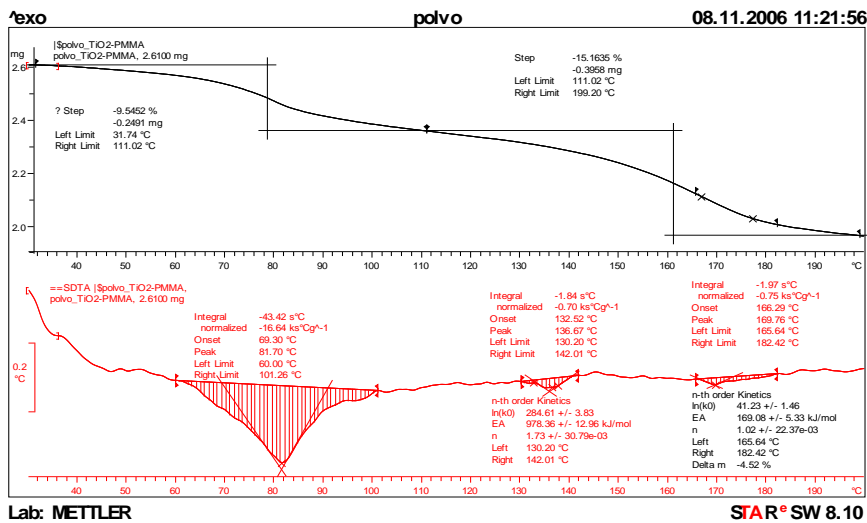


Figura 4.4. Termograma del termocromito PMMA/DO/TiOOH-1 polvo seco.



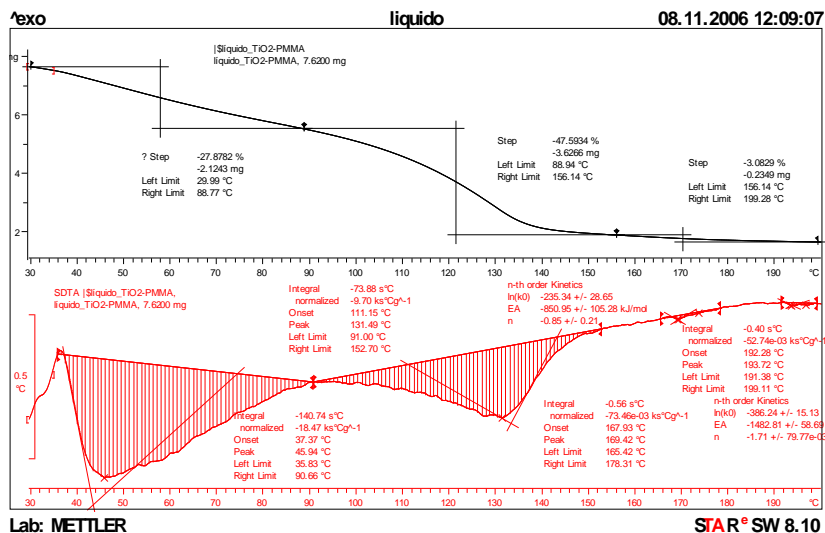


Figura 4.5. DTA del HIB1-PMMA en solución líquida.

En las Figuras 3.71-3.72, se muestra el análisis térmico-gravimétrico (TGA) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizó con las formulaciones híbridas de PMMA-TiOOH.

En el análisis del material híbrido presentado en polvo (Figura.3.71) se tiene que la descomposición térmica cerca de 80°C. La descomposición térmica cerca de 160°C puede asignarse a la descomposición de las partes oligoméricas [83].

El análisis de TGA (figura) realizado para PMMA-SGTiO<sub>2</sub> muestra algunos cambios de masa a diferentes temperaturas además de la T<sub>g</sub> para el PMMA. El cambio dentro de los primeros 100° pueden ser atribuidos a la pérdida de solvente, el cambio de pendiente (entre las regiones de 88 y 188°C) corresponde a la temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) para el PMMA. La T<sub>g</sub> determinada experimentalmente para el PMMA contenido en nuestro material es de 122°C, la cual corresponde a la reportada en la literatura (120°C).

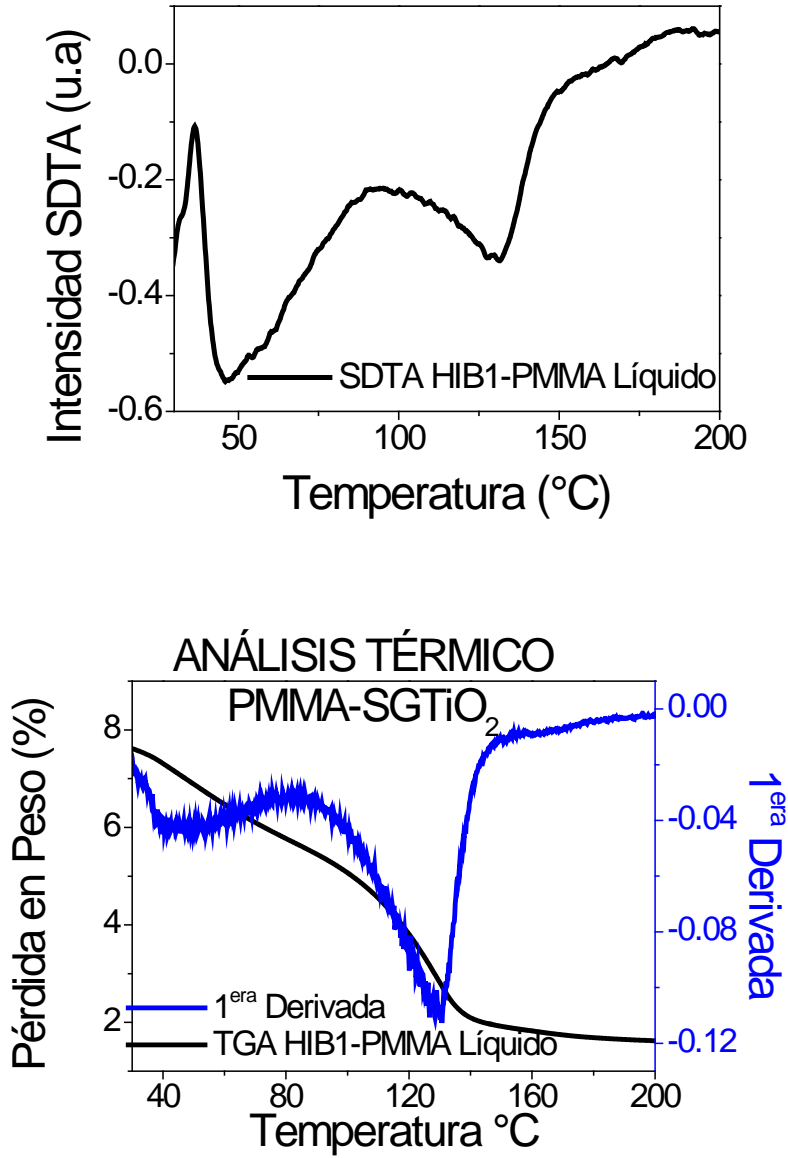


Figura 4.6. Análisis de TGA para una muestra de HIB1-PMMA en polvo.

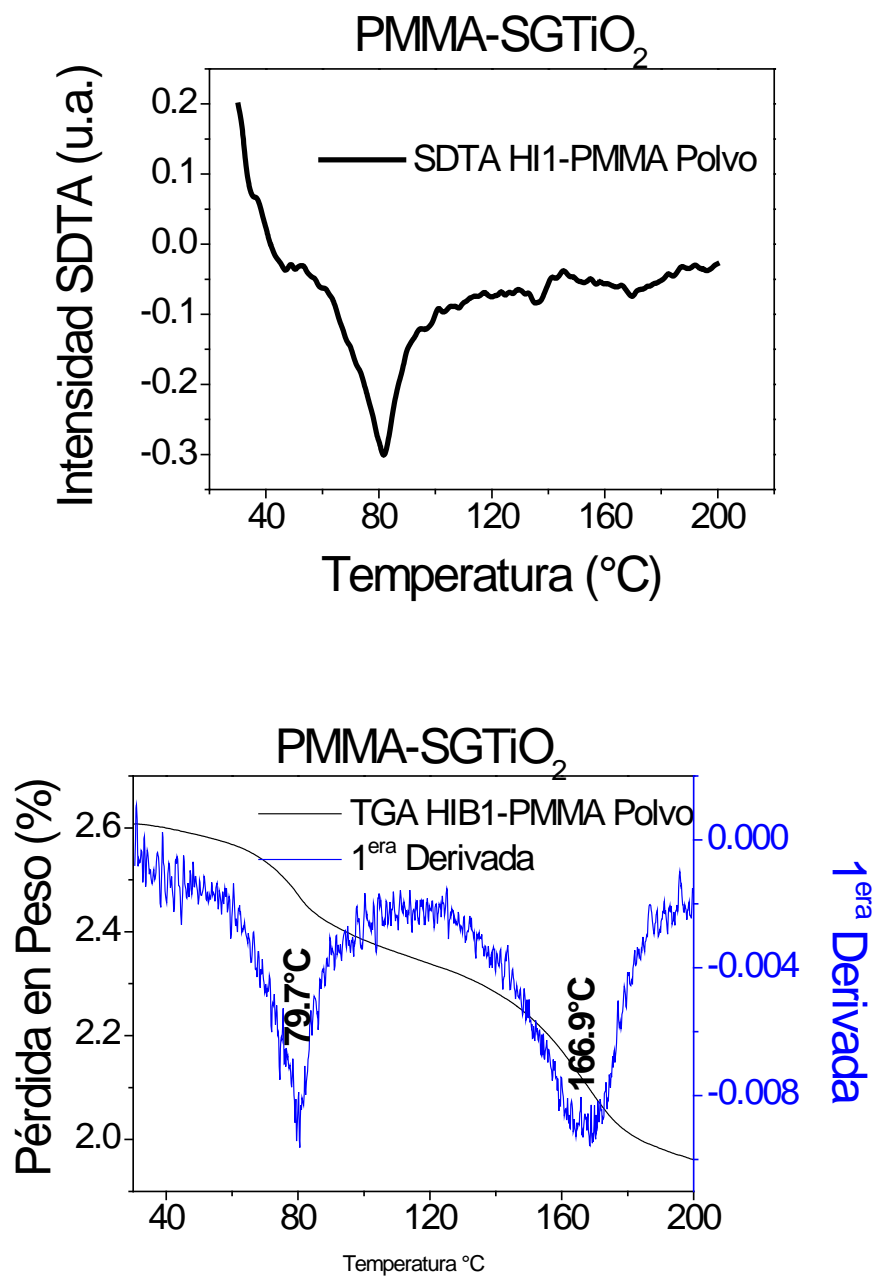


Figura 4.7. Análisis de TGA para una muestra de HIB1-PMMA en solución líquida.

### **4.3. Propiedades de protección a la corrosión de recubrimientos de materiales Híbridos crómicos sol-gel PMMA-TiOOH sobre sustratos metálicos.**

#### **4.3.1. Pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) de Recubrimientos Híbridos crómicos**

Se eligió trabajar con acero inoxidable 304 y aluminio, dado que el acero 1018, presentaba corrosión al recubrirse con el material HIB1, el aluminio se escogió por la gran diversidad de aplicaciones que tiene este material en aplicaciones en interiores y ornamentales. El acero inoxidable se escogió debido a su susceptibilidad al ambiente de NaCl 5%, con lo que se espera disminuir este problema con el recubrimiento. Este se trabajó sin acabado superficial, con acabado P3 y sand-blasting, por cuestiones de adherencia y su correlación con la corrosión.

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica es ampliamente utilizada en la evaluación de las propiedades de metales y aleaciones recubiertas con polímeros y sus cambios durante la exposición a ambientes corrosivos. Estas mediciones obtenidas en un amplio rango de frecuencias nos permiten examinar los diferentes procesos que determinan el comportamiento de estos recubrimientos, desde los procesos rápidos, generalmente de transferencia de carga, hasta algunos de los más lentos, generalmente de transporte de masa. En esta sección se presentan los resultados de la evaluación los recubrimientos PMMA-TiOOH obtenidos mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Se evaluó la resistencia a la transferencia de carga de cada uno de los recubrimientos sobre sustratos de acero Inoxidable 304 y Aluminio en un medio de cloruros, con la finalidad de determinar que tan efectivos pueden ser como recubrimientos de protección contra la corrosión.

Se presentan a continuación los resultados evaluados por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y Cámara de Niebla Salina.

#### **Experimental**

Se eligió trabajar con tres diferentes materiales a fin de obtener mayor información sobre el comportamiento electroquímico de los materiales híbridos bajo investigación sobre sustratos

*Capítulo 4: Características multifuncionales en Materiales Fotocrómico Híbridos TiO<sub>2</sub>/Polímero*

que pueden estar ligados a la utilización del material, como cromógeno y protector a la corrosión o simplemente para encontrar la relación entre su adherencia y propiedad anticorrosiva.

Se realizaron mediciones de Impedancia de los materiales híbridos en forma de recubrimientos aplicados sobre acero. PMMA, TiOOH e HIB1 fueron evaluados para determinar su comportamiento resistivo con cada uno de los precursores por separado y tales propiedades mejoran al mezclar ambos materiales. Se aplicaron las formulaciones sobre acero inoxidable 304 y Aluminio. Se elevó la composición de sol-gel de 1 a 90% y se evaluó sobre los materiales con distintos acabados superficiales, el esquema seguido para esta evaluación se muestra en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1.** Esquema de Evaluación de Recubrimientos.

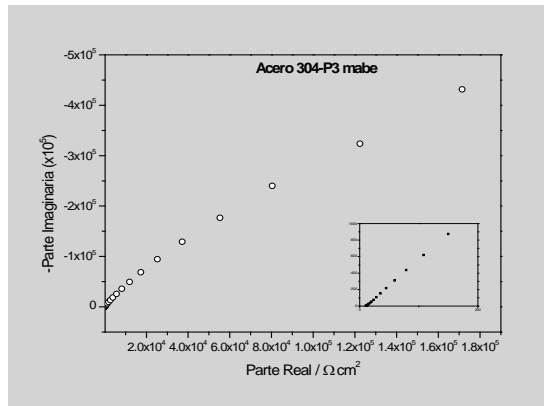
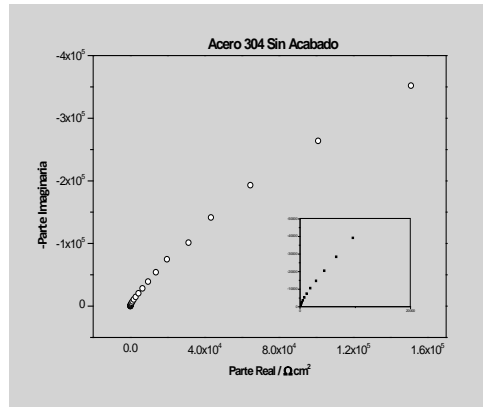
Recubrimiento	Acero 304	Acero 1018	Aluminio
PMMA	√	√	√
HIB1 CONC sol-gel	√	√	√
HIB1 SOLVENTES	√	√	√
HIB1	√	√	√

En las siguientes secciones se presentan los espectros de Nyquist más representativos obtenidos en las evaluaciones descritas.

**4.3.1.1. Evaluación de Recubrimientos sobre Acero Inoxidable 304.**

**4.3.1.1.1. Caracterización electroquímica de Acero Inoxidable 304.**

Capítulo 4: Características multifuncionales en Materiales Fotocrómico Híbridos TiO<sub>2</sub>/Polímero



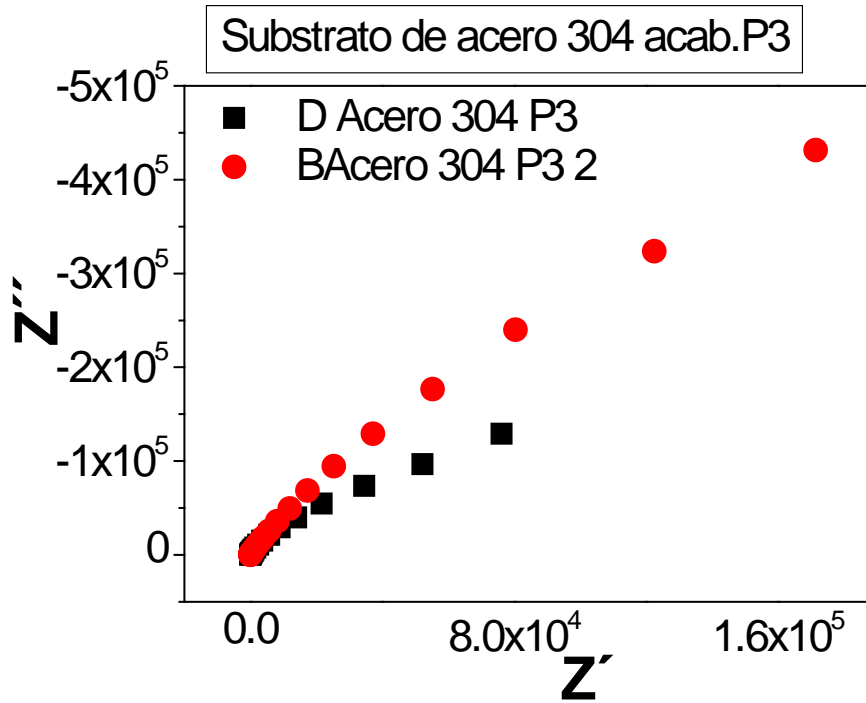


Figura 4.8. Diagramas de Nyquist para acero 304 con distinto acabado superficial a) P3, b) sin acabado, c) Comparación.

Tabla 4.2. Parámetros obtenidos para acero 304 con distinto acabado superficial.

Acero 304	R <sub>s</sub>	Cc(F)	R <sub>t</sub> (ohms)
Roll on	9.99019	9.1395x10 <sup>-5</sup>	3.655x10 <sup>-5</sup>
P3	11.471	1.2814x10 <sup>-4</sup>	6.123x10 <sup>-5</sup>

La Figura 4.8 muestra los espectros de Nyquist de la caracterización de dos muestras de acero inoxidable 304, ambas con diferente acabado superficial roll on. La primera con acabado P3 y la segunda con acabado superficial. Ambos lavados, desengrasados y decapados. Ambos acabados muestran un comportamiento capacitivo similar cuyos valores de resistencia a la transferencia de carga se encuentra dentro del mismo orden de magnitud (Tabla 4.2). Esto indica que las diferencias en el tipo de pretratamiento de sustrato no producen una diferencia significativa en cuanto a sus propiedades protectoras contra la corrosión. Su valor de resistencia de transferencia

de carga es relativamente alto, lo cual es común entre los aceros inoxidable. Aunque se sabe que el pretratamiento de sand-blasting puede afectar los resultados de Impedancia porque no existe un contacto total con la superficie.

#### **4.3.1.1.2. Caracterización de recubrimientos sobre Acero 304.**

Se caracterizaron de manera individual los recubrimientos de TiO<sub>2</sub> y PMMA, ambos sobre acero 304, para conocer la protección a la corrosión que estos presentan posteriormente, se evaluaron las diferentes formulaciones de híbridos. En el caso del TiO<sub>2</sub>, se desprende fácilmente y no se pudo determinar su comportamiento.

Para el caso del PMMA se observan al menos dos bucles, comportamiento que puede ser explicado de acuerdo a su estructura y características, este presenta propiedades de resistencia alta a la transferencia de carga, pero cierta permeabilidad al agua y especies iónicas.

El diagrama de Nyquist correspondiente al HIB (PMMA-TiOOH), presenta a altas frecuencias un comportamiento de un recubrimiento poroso, lo cual es típico de la estructura microporosa de los recubrimientos de TiOOH. A frecuencias más bajas, se observa la formación de un bucle el cual se asocia a resistencia a la transferencia de carga del recubrimiento. Esto podría sugerir que para este recubrimiento su comportamiento resistivo se ve influenciado en gran parte por la componente inorgánica (TiOOH).

#### **4.3.1.1.3. Efecto del contenido de sol-gel de TiO<sub>2</sub> en la resistencia a la corrosión del recubrimiento HIB1.**

Dados los resultados anteriores, se realizaron correlaciones de contenido de sol-gel en la matriz híbrida para concentraciones en ambos casos, por arriba de 20% y por debajo de este contenido. Esto debido a que se sabe que a concentraciones tales como 50%, la matriz de PMMA está muy abierta, por lo que se desconoce el punto de disminución de la resistencia a la corrosión.



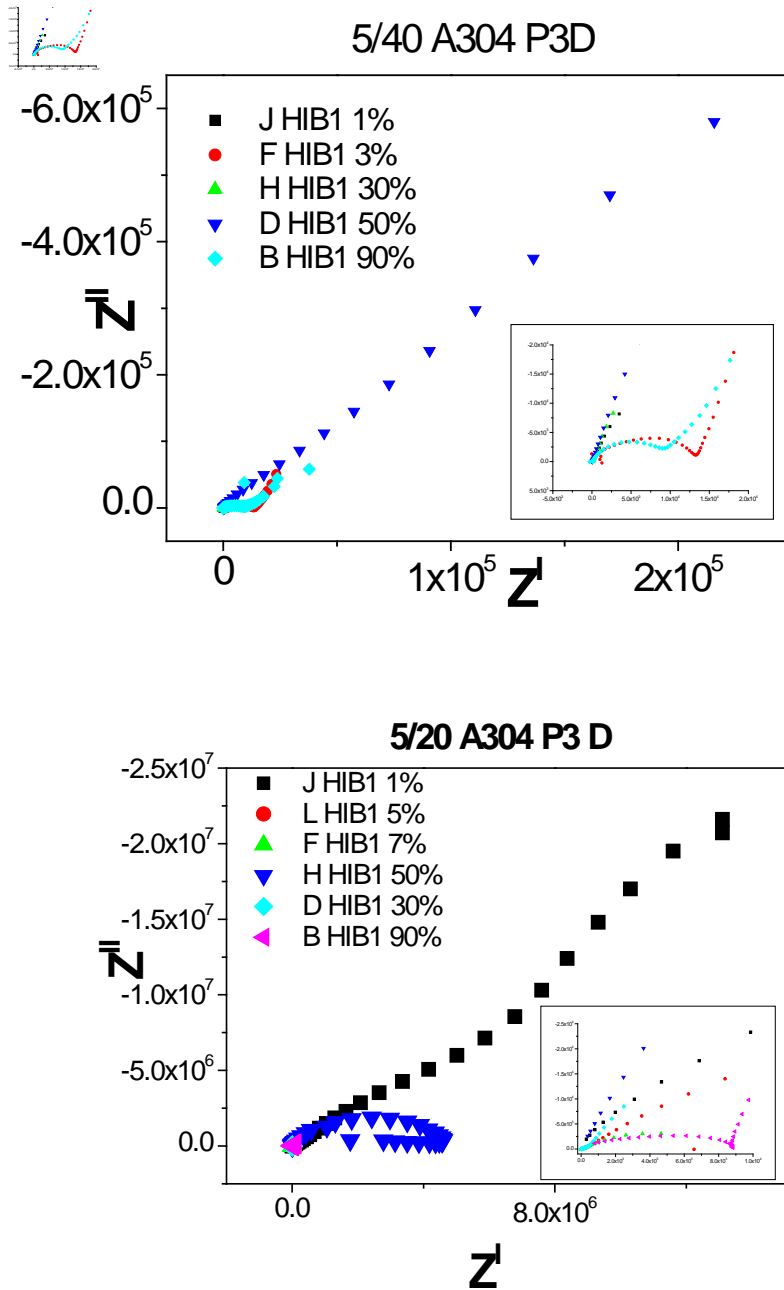


Figura 4.9. Diagrama de Nyquist de recubrimientos híbridos de PMMA-TiOOH sobre acero inoxidable 304: HIB1 a 1-90% sol-gel  $TiO_2$ , a) Razón PMMA/DO 5/40, b) 5/20.

**Tabla 4.3.** Parámetros obtenidos para el efecto de la concentración de sol-gel con la concentración de PMMA/DO 5/40 sobre acero inoxidable 304 acabado P3 decapado.

Acero 304 5_40	Espesor (μm)		R <sub>t</sub> (ohms)
Acabado P3 Decapado			35912
HIB1-1%	5,6,4	5	14084
HIB1-3%	1	1	14397
HIB1-5%	3,2,1	2	14397
HIB1-7%	1	1	1x10 <sup>6</sup> (duda)
HIB1-10%	2,4,6	4	
HIB1-30%	5,4,3	4	1.1866X10 <sup>5</sup>
HIB1-50%	2,4,4	4	5.94X10 <sup>6</sup>
HIB1-70%	27,21,16,41	23	1.5x10 <sup>6</sup>
HIB1-90%	3,4,3	4	~9.0x10 <sup>4</sup>

**Tabla 4.4.** Parámetros obtenidos para el efecto de la concentración de sol-gel con la concentración de PMMA/DO 5/20 sobre acero inoxidable 304 acabado P3 decapado.

Acero 304 5_20	Espesor (μm)		R <sub>t</sub> (ohms)
Acabado P3 Decapado			35912
PMMA	33,22,19	25	1.06X10 <sup>8</sup>
HIB1-1%	4,4,4	4	1.0637 X10 <sup>8</sup>
HIB1-3%	9,3,4	7	1.55X10 <sup>5</sup>
HIB1-5%	8,10,7	9	1.5531X10 <sup>5</sup>
HIB1-7%	8,4,4	6	86177
HIB1-10%	7,14,10	10	4.84X10 <sup>6</sup>
HIB1-30%	4,6,4	5	4.8401X10 <sup>6</sup>
HIB1-50%	19,20,18	19	2.0126X10 <sup>5</sup>
HIB1-70%	33,22,19	25	3.08X10 <sup>5</sup>

HIB1-90%	11,12,19	15	3.0858X10 <sup>5</sup>
----------	----------	----	------------------------

#### 3.4.1.2.4. Variación de la composición (% volumen) en recubrimientos 1-90%.

Las Figuras 4.9 a) y b), muestran la evolución de los diagramas de Nyquist obtenidos para HIB1-PMMA del 1 al 90% en una solución 5\_40 y 5\_20 de PMMA/DO sobre substratos de acero 304 inmersos en NaCl al 5%.

#### 4.3.1.1.4. Correlación del espesor y resistencia a la corrosión para diferentes composiciones polímero-solvente

En la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), el control del espesor es un factor muy importante y el espesor por el método de depósito implementado, no es controlable, dadas las viscosidades y puntos de evaporación obtenidos con las soluciones híbridas. En la Figura 4.10 se observa una gráfica de espesor vs Resistencia a la corrosión ( $\Omega$ ), para los tamaños evaluados de placas, se observa la correlación de Resistencia a la corrosión respecto al espesor del recubrimiento para una gran cantidad de pruebas repetidas de soluciones híbridas con contenido de soles de TiO<sub>2</sub> menores a 20%. Para los experimentos realizados, no se encontró correlación entre los substratos con SB y sin acabado.

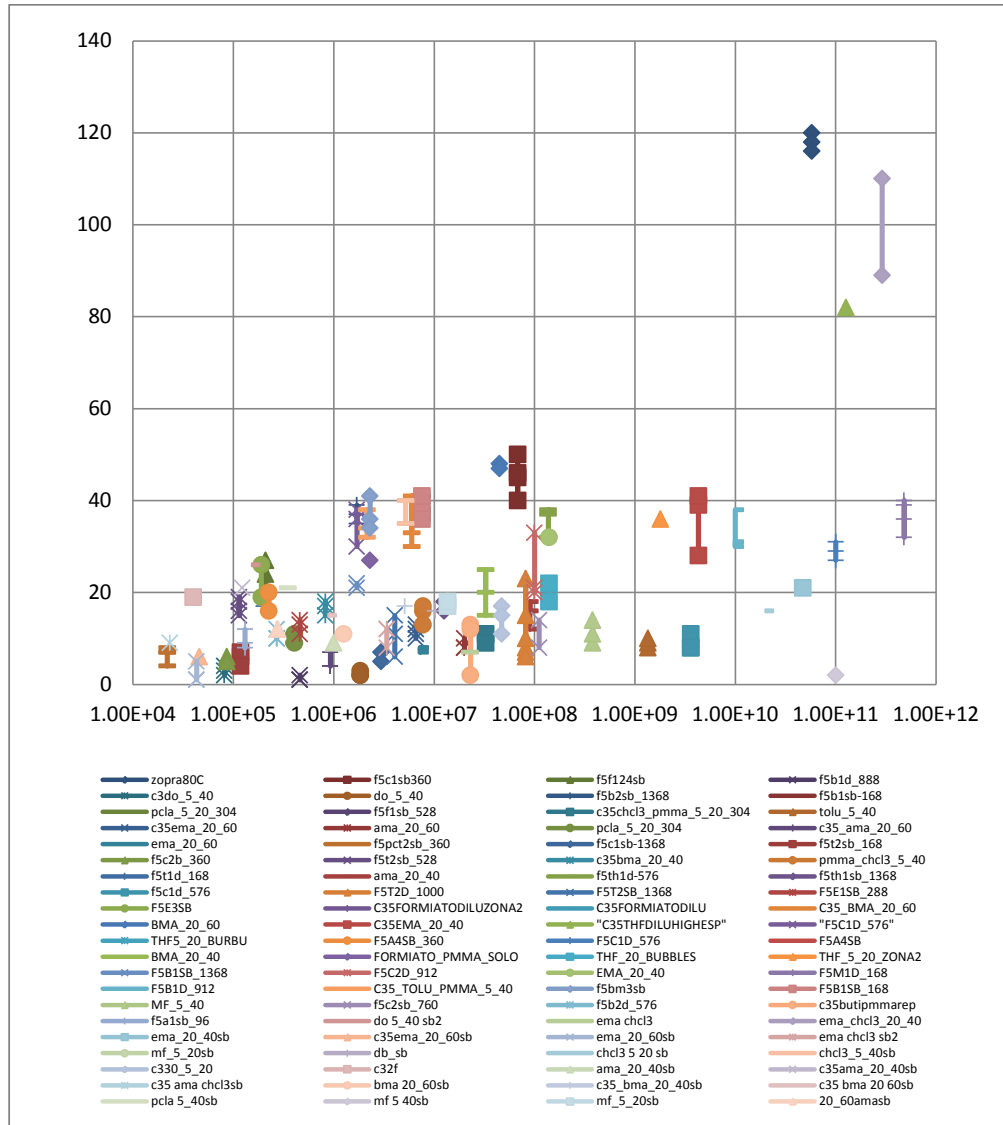


Figura 4.10. Gráfica de resistencia a la corrosión (Rc) vs Espesor del recubrimiento (micras) para los híbridos fotocrómicos, a diferente composición y espesor.

#### 4.3.1.1.5. Evaluación de Recubrimientos sobre Aluminio.

#### **A Caracterización electroquímica de recubrimientos HIB1 sobre Aluminio.**

El aluminio tiene buena resistencia a la corrosión en la atmósfera, incluso a temperaturas relativamente altas y en muchos medios acuosos. Es muy activo, como se deduce de su posición en la serie electroquímica de potenciales normales, pero se pasiva simplemente con la exposición al agua o al aire. La capa pasiva originada por exposición al aire, tiene un espesor en 20 y 100 Å. En muchos medios oxidantes si se daña la capa pasiva vuelve a regenerarse rápidamente. El aluminio tiende a atacarse localmente en medios que contienen cloruros (Cl<sup>-</sup>), en particular en resquicios (crevice corrosión) y en áreas de estancamiento en las que desaparece la pasividad por la formación de pilas de aereación diferencial.

El aluminio sin anodizado tiene una resistencia a la corrosión de 145.3 Kohm, Camargo y col. [110]encontraron que las películas anódicas obtenidas sobre este sustrato obtenidas con densidades de corriente de 15 mA/cm<sup>2</sup> y 20 mA/cm<sup>2</sup>, presenta un aumento significativo con valores de 243.3 Kohm y 975,7 Kohm respectivamente [110]. En la Figura 4.11, se observa el diagrama de Nyquist para el sustrato de aluminio utilizado en este trabajo con sand-blasting y decapado ácido con HNO<sub>3</sub> que posee una resistencia la corrosión en NaCl al 5% de 1.386x10<sup>6</sup> ohms.

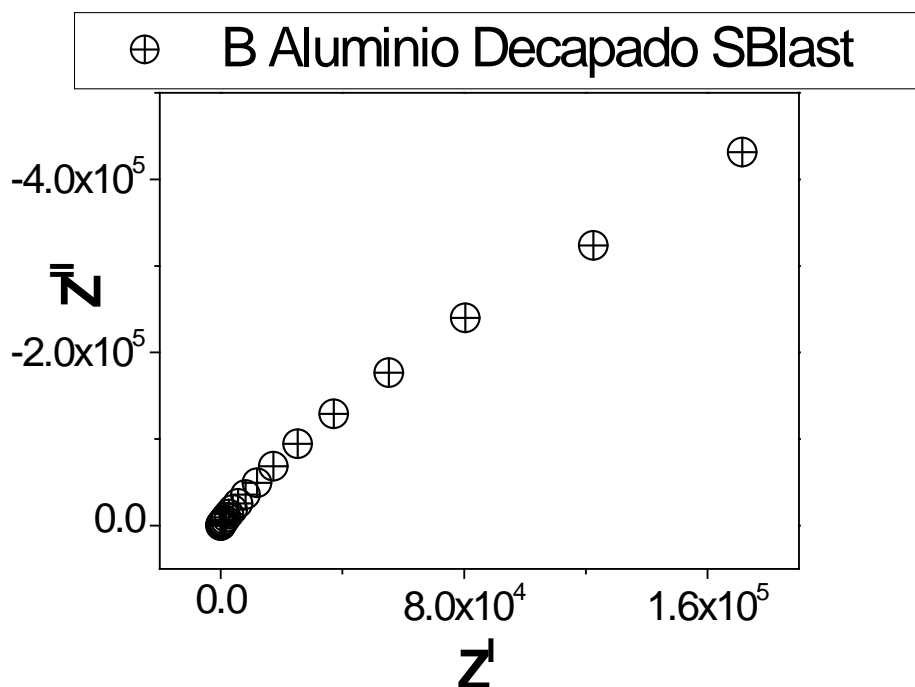


Figura 4.11. Diagrama de Nyquist de Aluminio.

En la Tabla 4.5, se observa que todos los recubrimientos híbridos HIB1 sobre aluminio tienen un valor de resistencia a la corrosión mayor a  $10^5$ , aun los recubrimientos con polímeros de bajo peso molecular.

Tabla 4.5. Parámetros obtenidos para el efecto de los HIB1 sobre Aluminio con Sand Blasting y acidificado.

Recubrimiento	Espesor ( $\mu\text{m}$ )			Rt ( $\Omega$ )
HIB1 -co-BMA	8	11	14	$1.18 \times 10^5$
HIB1 5%-P.M.10 <sup>6</sup> 5/40	16	17	14	$2.5 \times 10^5$
HIB1 5%-PCLA	42	41	45	$1.09 \times 10^{10}$
HIB1 5%-co-EMA 20/60	110	88	88	$2.2 \times 10^5$

Capítulo 4: Características multifuncionales en Materiales Fotocrómico Híbridos TiO<sub>2</sub>/Polímero

<b>HIB1 5%-co-BMA 20/60</b>	33	28	30	9.9X10 <sup>8</sup>
<b>HIB1 5%-P.M. 3.5x10<sup>5</sup> 5/20</b>				1.4X10 <sup>5</sup>
<b>HIB1 C35 CHCl<sub>3</sub> 2</b>	21	13		1.13X10 <sup>6</sup>
PVAC DO C35	27	27	25	1.359x10 <sup>5</sup>
<b>HIB1 C35 TOLUENO2</b>	13	15	11	5.85x10 <sup>7</sup>
<b>HIB1 C310 BUTI</b>	138	138	140	7.36x10 <sup>7</sup>
<b>HIB1 DO AMA</b>	9	11	8	1.86x10 <sup>6</sup>
<b>HIB1 C310 15000</b>	6	13	12	1.77x10 <sup>5</sup>
<b>HIB1 C35 TOLUENO 2</b>	13	15	11	1.5x10 <sup>5</sup>
<b>HIB1 C35 350 5_40</b>	17	14	14	2.6x10 <sup>5</sup>

En esta sección se presentaron y discutieron los resultados de la evaluación por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) de las propiedades anticorrosivas que el material crómico aquí desarrollado presenta al aplicarse como recubrimiento. Se concluye que a concentraciones de 30% el material híbrido difiere del comportamiento del PMMA de manera importante y protege más que el PMMA. El recubrimiento HIB1 presentó buena adherencia en sustratos de acero inoxidable 304 con acabado SB y regular o no aceptable en sustratos de acero inoxidable con decapado ácido y acabado P3. Como se observa en los resultados de evaluación de EIS de los recubrimientos híbridos sobre acero inoxidable evaluados por cámara salina, el valor de resistencia a la corrosión es bastante bueno para los distintos solventes probados, sin embargo, varios de ellos por su espesor o conformación son bastante duros por lo que mecánicamente no serían recomendados en donde se requiriera esta propiedad. Disminuimos la cantidad de agua y alcohol en el sol-gel en la síntesis del híbrido, y ver su efecto en la protección a la corrosión por las técnicas utilizadas.

Según los resultados de EIS, al parecer el enlace entre el TiOOH y el PMMA si es más resistente a la corrosión que el polímero PMMA solo, según Messadeq y col. [90] encontraron que al aumentar la concentración de PMMA, en el híbrido PMMA-ZrO<sub>2</sub> en presencia de acetona, disminuye la Rc. En general, en este trabajo al disminuir la concentración de sol-gel, aumenta la resistencia a la corrosión. A excepción del recubrimiento de bajo contenido de agua, sol-gel y dietil oxalato probado, aunque posee una superficie muy irregular, presenta una alta resistencia de corrosión comparada con la formulación regular. En los otros casos la superficie no fue regular por el

*Capítulo 4: Características multifuncionales en Materiales Fotocrómico Híbridos TiO<sub>2</sub>/Polímero*

exceso de partículas, por lo que podría contribuir a la hidrofiliidad. La absorción de agua en los recubrimientos absorbedores de agua, fue debida a al porcentaje de AlOOH presente en la matriz. En general se puede decir que el pretratamiento de sand-blasting no afectó los resultados de Impedancia aunque no existe un contacto total con la superficie. La resistencia a la corrosión aumentó para el formiato de metilo y tetrahidrofurano como solventes de alto punto de ebullición, al parecer provocan un arrastre del agua dejando una mayor fracción del hidróxido de titanio enlazado al polimetil metacrilato, por lo que poseen una resistencia a la corrosión evaluada por EIS, pero se desprenden muy fácilmente y una fragilidad al quiebre muy alta.

Los copolímeros de PMMA y la policaprolactona que son de peso molecular entre 30,000-80,000 resultaron ineficientes a la corrosión evaluados por EIS por su bajo peso molecular, se cree que es porque la red queda muy abierta.

Según los resultados de EIS, al parecer el enlace entre el TiOOH y el PMMA si es más resistente a la corrosión que el polímero solo a ciertas concentraciones probadas, lo que se falta corroborar a otras concentraciones de PMMA y espesores, sin embargo, no tuvo mal desempeño. La resistencia a la corrosión aumentó para los solventes de alto punto de ebullición, al parecer el arrastre del agua con el solvente lo evapora y deja una mayor fracción del hidróxido de titanio enlazado al polimetil metacrilato. Formato (p.e. 32°C) y tetrahidrofurano (66°C) tienen una resistencia a la corrosión muy alta tanto por EIS. Pero presentan alta dureza, por lo que son mecánicamente frágiles.



#### 4.4. Adherencia

Dada la estabilidad hidrolítica del PMMA [74] en ciertos medios, se hicieron pruebas de adherencia, para conocer, si la concentración de sol-gel en el híbrido disminuye o aumenta su vulnerabilidad al rayado o adhesión.

##### 4.4.1. Relación de la adherencia del HIB1 con la síntesis de sol-gel

Como se observa en la Figura 4.12, al disminuir la concentración de Isopropanol durante la hidrólisis del sol-gel para la obtención del HIB1, la adherencia disminuye considerablemente. No se sabe exactamente a que se deba este efecto, se cree que es debido a que durante la hidrólisis se obtienen subproductos que fragilizan o disminuyen el anclaje químico del recubrimiento.

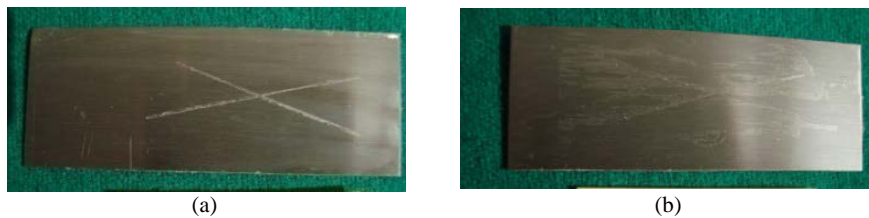


Figura 4.12. Imágenes de los recubrimientos HIB1 sobre acero decapado con acabado P3, a) razón 7.5:1 IpOH:  $H_2O$ , b) 2.5:1 IpOH:  $H_2O$ .

##### 4.4.2. Efecto de solventes de distinto punto de ebullición en la adherencia del HIB1 sobre substratos de Acero 304

Los recubrimientos poliméricos como pinturas, barnices y tintas tienden a encogerse conforme se secan. Esto es cierto debido a que el recubrimiento se seca debido al cambio químico o a un cambio puramente físico, por ejemplo, la evaporación del solvente. Después de que el recubrimiento solidifica y no puede fluir más, hay cambios químicos subsecuentes y pérdida de solvente que produce esfuerzos internos en el plano del recubrimiento, conforme avanza hasta su estado seco final. Desafortunadamente, este esfuerzo interno o estrés raramente desaparece

completamente después de la relajación viscoelástica normal en el polímero, pero permaneciendo en las propiedades cohesivas y adhesivas del sistema. Debido a una reducción en los esfuerzos residuales se debe extender la vida en servicio de un recubrimiento y trae consigo una considerable disminución del costo del material por lo que, se requiere un buen entendimiento del fenómeno.

En la Figura 4.13 se observan dos recubrimientos elaborados con solventes de bajo punto de ebullición después de exponerse a spray salino (CNS). En ambos casos, la fragilidad del polímero, permitió la entrada de solución de NaCl con lo que se inició la reacción de corrosión. En general, es un problema de borde, que no se soluciona con solventes de bajo punto de ebullición. En la Tabla 4.6 se muestran los puntos de evaporación de los solventes utilizados para la disolución del PMMA en la preparación del híbrido.

**Tabla 4.6.** Temperaturas de evaporación [124] de los solventes utilizados en la disolución del poli metil metacrilato (PMMA) en la preparación del híbrido (HIB1).

Solvente	Punto de ebullición (°C)	Punto de evaporación (°C)
Tetrahidrofurano	66	-17 °C
Butirato de etilo	121	26 °C
Oxalato de etilo	164	75 °C
Cloroformo	62	N.F.P
Tolueno	111	4 °C
Formiato de metilo	32	-19 °C
Malonato de etilo		90 °C



HIB1DB


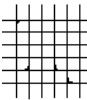

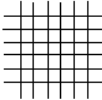


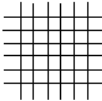

HIB1T

**Figura 4.13.** Imágenes de los recubrimientos después de la exposición a spray salino y prueba de adherencia.

Capítulo 4: Características multifuncionales en Materiales Fotocrómico Híbridos TiO<sub>2</sub>/Polímero

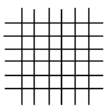

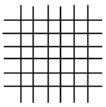

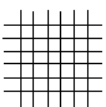

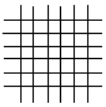

Se realizaron sobre acero granallado (Tablas 4.7-8) para ver si aumentaba la adherencia de los HIB1 con bajo punto de ebullición, lo que no se observó a mayores espesores de los recubrimientos. Los resultados de la prueba de los recubrimientos híbridos de SGTiO<sub>2</sub>-PMMA con solventes de alto punto de evaporación (Dietil Oxalato y Cloroformo) sobre acero inox. 304 con sand-blasting muestran resultados a la prueba de adherencia. Los recubrimientos híbridos reforzados con sol-gel de alúmina mostraron muy buena adherencia (Tabla 4.9).

**Tabla 4.7.** Resultados de la medición de adherencia para recubrimientos híbridos sobre Acero y con decapado ácido y granallado de los recubrimientos de HIB1 con solventes de bajo punto de evaporación.

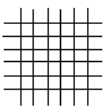

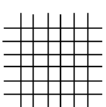

Muestra	Clasificación	%Area Removida	Resultado	Imagen
HIB1-Formiato de Metilo			Recubrimiento muy duro.	
HIB1-Tolueno 5% 5/20	<b>4B</b> 	Menor a 5%	Solo pequeñas partes del recubrimiento se han desprendido a lo largo de las orillas.	
HIB1-Tolueno (5/40) –TiOOH (5%)	<b>5B</b> 	0%	Las orillas de los cortes están completamente bien definidas, ninguno de los cuadros se ha desprendido.	
				
HIB1-Dietil Butirato 5% 5/40	<b>5B</b> 	Mayor a 65%	Las orillas de los cortes están completamente bien definidas, ninguno de los cuadros se ha desprendido.	

**Tabla 4.8.** Resultados de la medición de adherencia para recubrimientos híbridos sobre Acero y con decapado ácido y granallado de los recubrimientos de HIB1 con solventes de alto punto de evaporación.

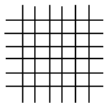
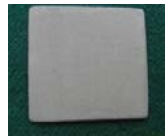
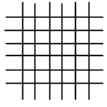

Capítulo 4: Características multifuncionales en Materiales Fotocrómico Híbridos TiO<sub>2</sub>/Polímero

Muestra	Clasificación	%Área Removida	Resultado	Imagen
HIB1-CHCl <sub>3</sub> PMMA: Cloroformo (5:40) -TiOOH (5%)	5B 	0%	Las orillas de los cortes están completamente bien definidas, ninguno de los cuadros se ha desprendido.	
HIB1-CHCl <sub>3</sub> PMMA- Cloroformo (5/20) -TiOOH (5%)	5B 	0%	Las orillas de los cortes están completamente bien definidas, ninguno de los cuadros se ha desprendido.	
PMMA- DietilOxalato (5/20) -TiOOH (5%)	5B 	0%	Las orillas de los cortes están completamente bien definidas, ninguno de los cuadros se ha desprendido.	
PMMA-Dietil Oxalato (5/20) - TiOOH (5%)	5B 	0%	Las orillas de los cortes están completamente bien definidas, ninguno de los cuadros se ha desprendido.	
PMMA-Dietil	5B	0%	Las orillas de los cortes	

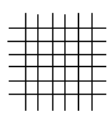
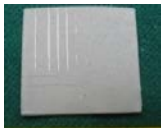
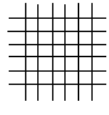

Capítulo 4: Características multifuncionales en Materiales Fotocrómico Híbridos TiO<sub>2</sub>/Polímero

Oxalato (5/20) – TiOOH (5%)			están completamente bien definidas, ninguno de los cuadros se ha desprendido.	
PMMA-Dietil Oxalato (5/20) – TiOOH (5%)	<b>5B</b> 	0%	Las orillas de los cortes están completamente bien definidas, ninguno de los cuadros se ha desprendido.	

**Tabla 4.9.** Resultados de la medición de adherencia para recubrimientos híbridos sobre Aluminio y con decapado ácido y granallado de los recubrimientos de HIB1 con solventes de alto punto de evaporación.

Muestra	Clasificación	%Area Removida	Resultado	Imagen
HIB1-LUDOX	<b>5B</b> 	0%	Las orillas de los cortes están completamente bien definidas, ninguno de los cuadros se ha desprendido.	
HIB1-ASB	<b>5B</b> 	0%	Las orillas de los cortes están completamente bien definidas, ninguno de los cuadros se ha desprendido.	
HIB1-IPAL	<b>5B</b>	0%	Las orillas de los cortes están	

Capítulo 4: Características multifuncionales en Materiales Fotocrómico Híbridos TiO<sub>2</sub>/Polímero

			completamente bien definidas, ninguno de los cuadros se ha desprendido.	
HIB1- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>5B</b> 	0%	Las orillas de los cortes están completamente bien definidas, ninguno de los cuadros se ha desprendido.	

### 3.3.5.3. Relación de la adherencia con la concentración de sol-gel

El PMMA posee un efecto de borde que causa su fácil desprendimiento originado en las orillas al entrar en contacto con agua. En las gráficas se observan los espesores vs composiciones obtenidos, se conoce que el espesor es muy importante en la adherencia. En la composición (Tabla 4.10 y 4.11) y el pretratamiento del substrato, no se observa una tendencia específica. En general, no hay una relación directa entre la adherencia y la concentración de sol-gel (HIB1) al 25% de TIPOT en IPrOH. Pero si hay una diferencia significativa para los recubrimientos obtenidos sobre acero SB debido sobretodo a un anclaje físico (Tabla 4.7-4.9).

**Tabla 4.10.** Relación en peso requerida para la obtención de la solución híbrida a diferentes concentraciones de Isopropóxido de titanio para protección a la corrosión de Acero inox. 304.

Relación	Solución Inorgánica 1			Solución Inorgánica 2		
	TIPOT	IPrOH	H <sub>2</sub> O	TIPOT	IPrOH	H <sub>2</sub> O
<b>Moles</b>	8.4	98.1	55.6	8.4	32.7	55.6
<b>Molar (moles)</b>	1	11.7	6.62	1.0	3.89	6.62
<b>Peso (g)</b>	2.39	5.9	1.0	2.39	1.97	1.0
<b>Volumen (mL)</b>	2.5	7.5	1.0	2.5	2.5	1.0

**Tabla 4.11.** Relación molar, en peso y volumen requerida en la solución inorgánica para la obtención de la solución de sol-gel de losopropóxido de titanio.

Razón PMMA Razón SGTiO <sub>2</sub>	5_20		5_40	
	TiO <sub>2</sub> OH (μg)	PMMA (μg)	TiO <sub>2</sub> OH (μg)	PMMA (μg)
1	8.69	1000	17.4	1000
3	26.1	1000	52.1	1000
5	43.5	1000	86.9	1000
7	60.8	1000	122	1000
10	86.9	1000	174	1000
20	174	1000	348	1000
30	261	1000	521	1000
40	348	1000	695	1000
50	435	1000	869	1000
60	521	1000	1043	1000
70	608	1000	1217	1000
80	695	1000	1391	1000
90	782	1000	1564	1000

Los resultados obtenidos en esta sección, muestran buena adherencia con Dietil Oxalato como solvente de PMMA aplicado en sustratos pretratados. El material muestra translucidez a concentraciones menores a 7%. Exhibe durabilidad del efecto fotocromico aún a los 4 días de exposición a ciclos combinados de luz UV y humedad (esto depende del Substrato utilizado y de la composición y concentración del híbrido HIB1 ya que el acrílico absorbe el solvente del polímero). El espesor por el método de cuchilla fue relativamente controlable, lo que se observó en la adherencia de algunos recubrimientos en CNS en los que se observan escurrimientos. Para solventes de alto punto de evaporación como el dietil oxalato, a excepción de altas concentraciones de sol-gel en el híbrido HIB1 5\_40.

#### **4.5. Pruebas de exposición a Cámara de Niebla Salina de Recubrimientos Híbridos crómicos**

##### **4.5.1. Evaluación de híbridos HIB1-PMMA**

En esta sección se desarrollaron la prueba de intemperismo acelerado conocida como Cámara de Niebla Salina mediante la cual podemos evaluar la resistencia a la corrosión que poseen los recubrimientos ante la presencia de una Niebla Salina que está presente durante la prueba con lo que está en contacto con las muestras. Las muestra evaluadas durante esta sección fueron muestras de acero inoxidable 304 y aluminio con distintos acabados superficiales recubiertas con el material híbrido aquí desarrollado a diferentes composiciones.

El inoxidable austenítico Tipo 304, que contiene básicamente 18% de cromo y 8% de níquel, con un tenor de carbono limitado a un máximo de 0,08%. Tiene un sin número de aplicaciones. En determinados medios, especialmente en aquellos que contienen iones cloruro, el inoxidable 304 muestra propensión a una forma de corrosión llamada corrosión por picado. Es un tipo de corrosión extraordinariamente localizada, en la cual en determinados puntos de la superficie del material, el medio agresivo consigue quebrar la película pasiva para después progresar en profundidad. El crecimiento de los picados se da en un proceso autocatalítico y aunque la pérdida de masa pueda ser a veces insignificante, esta forma de corrosión es muy insidiosa, ya que muchas veces un picado es suficiente para dejar un equipo fuera de servicio.

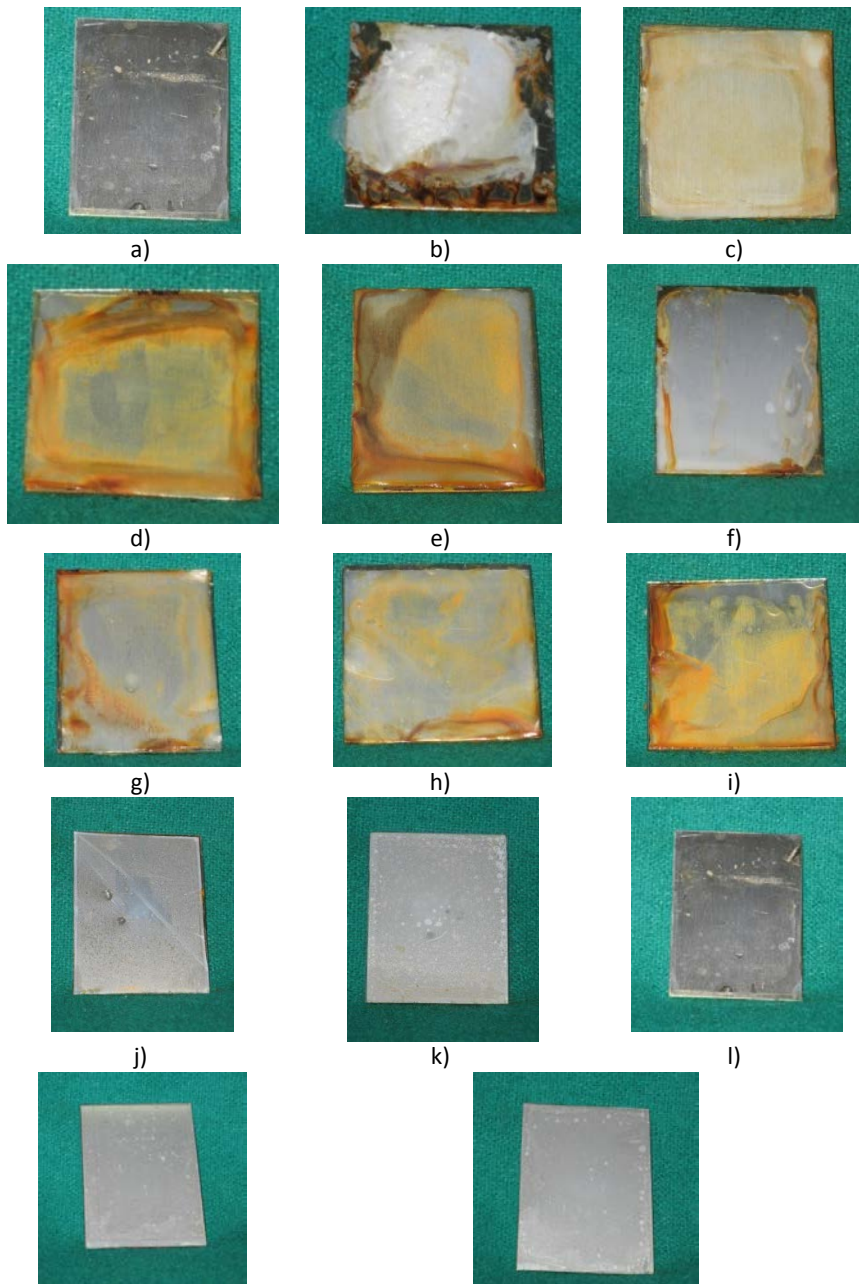
##### **4.5.2. Evaluación de recubrimiento híbrido fotocrómico sobre acero inoxidable 304 con acabado roll-on.**

Uno de los acabados probados fue el acabado roll-on del acero 304. Hay que mencionar que debido al método de depósito usado, se hicieron varias pruebas en sustratos de acero con distintos acabados y tratamientos superficiales. Se observó que los recubrimientos sobre acero 304 con acabado roll on de baja rugosidad, se desprenden fácilmente (Figura 4.14); a excepción de la muestra HIB1-PMMA-DO C320 5\_40 que no presentó corrosión ni desprendimiento. Debido a esto, ya conocido que el problema de desprendimiento es característico del PMMA, se cubrieron las orillas y la parte trasera de las placas con laca especial anticorrosiva<sup>TM</sup>, para poder evaluar la



*Capítulo 4: Características multifuncionales en Materiales Fotocrómico Híbridos TiO<sub>2</sub>/Polímero*

funcionalidad de los recubrimientos como “barrera” anticorrosiva, e identificar con que composición, la estructura del híbrido sirve en mayor o menor medida como barrera anticorrosiva.



m)

n)

**Figura 4.14.** Imágenes de los recubrimientos híbridos fotocromáticos sobre acero inoxidable 304 acabado roll-on: a) Acero 304 c/TT a las 264 h de prueba con falla a las 264 h, con corrosión roja tanto en esquinas como en zonas planas. **A Zopra 3** (más bajo contenido de solventes) 10% (5/5) con tratamiento térmico a  $100^\circ\text{C}$  a las 264 h de prueba con falla a las 264 h, este sustrato de acero 304 presenta corrosión roja en zonas alrededor del recubrimiento a los 15 días de prueba, **b) Zopra 3** (más bajo contenido de solventes) 10% (5/5) con tratamiento térmico a  $160^\circ\text{C}$  a las 264 h de prueba con falla a las 264 h, este sustrato de acero 304 presenta corrosión roja en zonas alrededor del recubrimiento así como ciertas áreas con posible ampollamiento, **c)** C310 ( $\epsilon=52,52,54,52,50 \mu\text{m}$ ) a las 264 h de prueba, a las 264 h, este recubrimiento muestra desprendimiento y el sustrato corrosión roja, **d)** C34F ( $\epsilon=38,38,37,35,37 \mu\text{m}$ ) a las 264 h de prueba con falla a las 264 h, este recubrimiento muestra desprendimiento y el sustrato de acero 304 corrosión roja, el recubrimiento ya estaba separado del metal antes de iniciar la prueba, **e)** C34F-2 ( $\epsilon=60, 62, 60, 68, 60 \mu\text{m}$ ) a las 264 h de prueba con falla a las 264 h, este recubrimiento muestra desprendimiento y el sustrato corrosión roja. Cabe destacar que ya estaba separado el recubrimiento del metal, **f)** C34F TOLU 350 ( $\epsilon=58,36, 56, 45, 35 \mu\text{m}$ ) a las 264 h de prueba con falla a las 264 h, este recubrimiento muestra desprendimiento y el sustrato corrosión roja. Cabe destacar que ya estaba separado el recubrimiento del metal. Cabe destacar que ya estaba separado el recubrimiento del metal, **g)** C35F ( $\epsilon=45, 45, 47, 47, 43 \mu\text{m}$ ) a las 360 h de prueba con falla a las 360 h, este recubrimiento muestra desprendimiento y el sustrato corrosión roja, **h)** C35 a las 360 h de prueba con falla a las 360 h, este recubrimiento muestra desprendimiento y el sustrato de acero 304 corrosión roja, **i)** C32F ( $\epsilon=37,39,38,37,36 \mu\text{m}$ ) a las 264 h de prueba con falla a las 264 h, este recubrimiento muestra desprendimiento y el sustrato de acero 304 corrosión roja, **j)** C320 DO 20160 a las 360 h de prueba con falla a las 360 h, 360 h con corrosión roja, la pieza presentó corrosión roja a los 15 días de prueba, **k)** C320 20160 a las 360 h de prueba con falla a las 360 h, el sustrato de acero 304 presenta corrosión roja así como ciertas áreas con posible ampollamiento, **l)** C35 DO 20160 a las 360 h de prueba con falla a las 360 h, el sustrato de acero 304 presenta corrosión roja en bajo contenido a los 15 días de prueba y de buen estado, **m)** C35 Dmal 20/160 ( $\epsilon=41, 43, 45, 41,41 \mu\text{m}$ ) a las 360 h de prueba con falla a las 360 h, el sustrato de acero 304 presenta corrosión roja, así como ciertas áreas con posible ampollamiento, **n)** C310 Dmal 20/160 ( $\epsilon=46,45,46,41,41 \mu\text{m}$ ) a las 360 h de prueba con falla a las 360 h, el sustrato de acero 304 presenta corrosión roja, así como, ciertas áreas con posible ampollamiento.

Como se puede observar en esta prueba sobre acero 304 con acabado roll-on, la adherencia jugó un papel muy importante en la protección a la corrosión ya que el desprendimiento del recubrimiento no permite la evaluación del recubrimiento híbrido fotocromático como barrera a la

corrosión. En general se observa que los recubrimientos poseen mejor adherencia a bajo contenido de PMMA (20/160).

En la siguiente sección, se presentan los resultados del desempeño a la prueba de CNS de los recubrimientos híbridos que, combinados con una pintura altamente impermeable que se colocó en todas las partes restantes del sustrato de acero en donde no se evalúa el desempeño del HIB1 fotocrómico para descartar el efecto de borde. Además, se cambió el sustrato de acero inoxidable roll-on, por un acabado tipo cepillado P3 y uno con alta rugosidad superficial (sand-blasting) esto con el fin de mejorar la adherencia físicamente. Los resultados se presentan a continuación para el aluminio y el acero inoxidable 304, en los que se evalúa el efecto del tipo de sol-gel de TiO<sub>2</sub>, peso molecular, etc..

#### **4.5.3. Evaluación del efecto de la composición del recubrimiento híbrido fotocrómico sobre acero inoxidable 304 con acabado P3 y sand-blasting y aluminio.**

Como se observa en las imágenes de la Figura. 4.16, los recubrimientos tienen una alta durabilidad a la CNS y con una alta eficiencia como barrera especialmente el HIB1-PMMA-DO que es de especial interés por el uso del solvente de alto punto de evaporación Oxalato de etilo; este no presenta problemas de desprendimiento de borde ni resquebrajamiento sobre acero con acabado SB. En general, como se discutió anteriormente, los recubrimientos elaborados con solventes de bajo punto de evaporación se endurecen superficialmente con lo que al aumentar su dureza se hace mecánicamente más frágil. En todos los casos siguientes el problema de borde no se discute debido al excelente desempeño en las orillas que tuvo la laca anticorrosiva combinada con el híbrido fotocrómico.

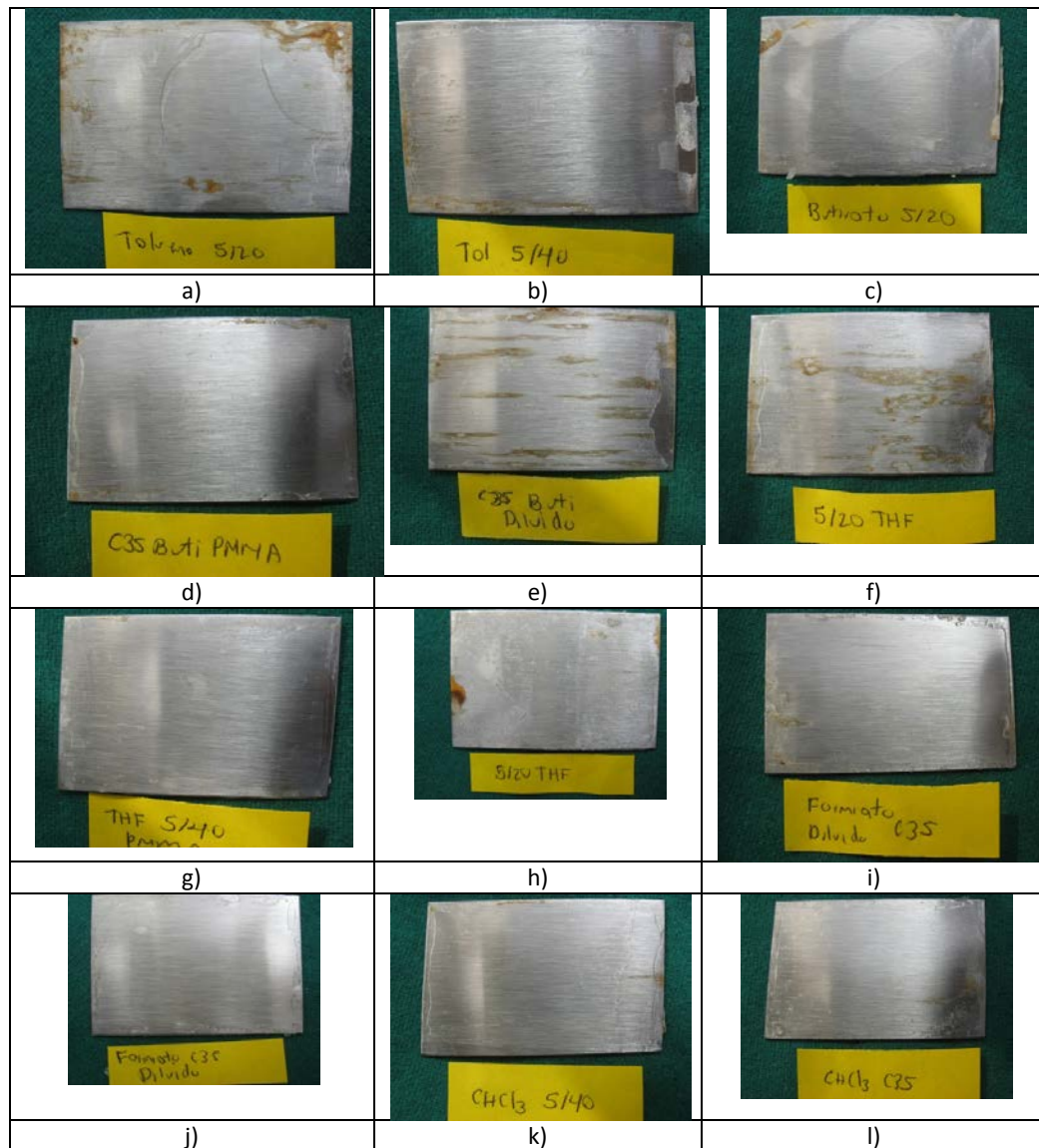
- En general todos los recubrimientos elaborados con las matrices de copolímeros de PMMA utilizados presentaron ampollamiento con corrosión roja sobre acero 304, sobre aluminio los recubrimientos no presentan desprendimiento ni ampollamiento a excepción del HIB1-BT que presentó ampollamiento.

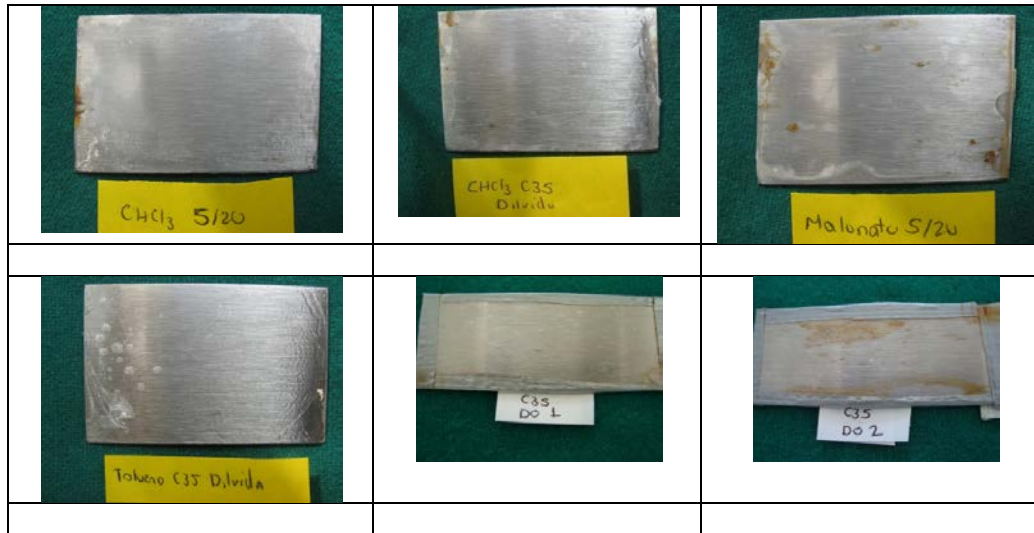
- 

#### **A. Evaluación de recubrimientos híbridos sobre sustratos de acero inoxidable 304 con acabado P3**

*Capítulo 4: Características multifuncionales en Materiales Fotocrómico Híbridos TiO<sub>2</sub>/Polímero*

- Como se observa en la Figura 4.15, algunos de los recubrimientos presentaron desquebrajamiento al salir de la prueba de CNS. Pero en general, la combinación de métodos anticorrosivos permitió evaluar las muestra de manera favorable, ya que no hubo desprendimiento, donde el área expuesta que no correspondió a los bordes se considera libre de corrosión por niebla salina, en la Figura 4.17 se observa como los recubrimientos híbridos a base de tolueno, butirato de etilo, cloroformo, tetrahidrofurano y oxalato de etilo, con buen desempeño como barrera a la niebla salina ya con la combinación de recubrimientos.





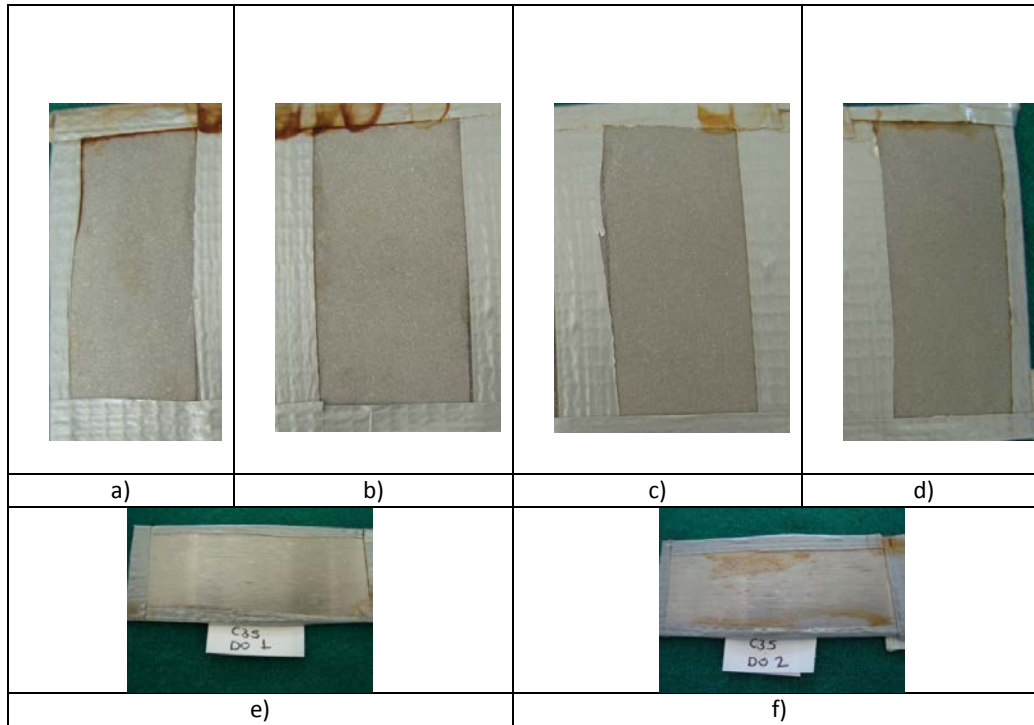
**Figura 4.15.** a) C35 TOLU 5/20 ( $\epsilon=13, 17 \mu\text{m}$ ), b) C35 TOLU 5/40 ( $\epsilon=7,8,23,6 \mu\text{m}$ ), c) C35 DB 5/20 ( $\epsilon=31,30,38 \mu\text{m}$ ), d) C35 DB 5/20 REP ( $\epsilon=2,1,1 \mu\text{m}$ ), e) C35 DB 5/40 ( $\epsilon= 10,12,10,7 \mu\text{m}$ ), f) C35 THF 5/20 ( $\epsilon= 144,78,62,148 \mu\text{m}$ ), g) C35 THF 5/40 ( $\epsilon= 9,11,12,20\mu\text{m}$ ), h) C35 MF 5/40 ( $\epsilon= 37,38,17,11\mu\text{m}$ ), i) C35 MF 5/40 REP ( $\epsilon= 19,20,23,16\mu\text{m}$ ), j) C35 CHCL3 5/40 ( $\epsilon= 19,17,21,4\mu\text{m}$ ), k) C35 CHCL3 5/20 ( $\epsilon= 7,5,4,11\mu\text{m}$ ), l) C35 CHCL3 5/20 REP ( $\epsilon= 8,11,25,5\mu\text{m}$ ), m) C35 CHCL3 5/40 REP ( $\epsilon= 30,66,44,54\mu\text{m}$ ), n) C35 DM 5/20 ( $\epsilon= 40,32,36,39\mu\text{m}$ ), o) C35 DO 5/20 1 ( $\epsilon= , \mu\text{m}$ ), p) C35 DO 5/20 2 ( $\epsilon= , \mu\text{m}$ ).

#### 4.5.4. Evaluación de recubrimientos híbridos sobre sustratos de acero inoxidable 304 y aluminio con acabado sand-blasting

A continuación se presentan evaluaciones de recubrimientos híbridos sobre aluminio y acero inoxidable 304 ambos con acabado SB.

##### A. Evaluación de híbridos con diferentes concentraciones

Para el híbrido HIB1-DO se usaron diferentes concentraciones de alcohol en el sol-gel de  $TiO_2$ . Se encontró que no tuvo efecto en la protección al acero 304 con acabado de sand-blasting decapado A 5040 h (7 meses de exp. A CNS) y menor protección sobre acero inoxidable acabado P3 y decapado (Fig.4.16).



**Figura 4.16.** Imágenes de los recubrimientos HIB1-PMMA-DO sobre aluminio con SB y decapado a cuatro diferentes concentraciones a) 2.5\_2.5, b) 2.5\_7.5, c)  $1 \times 10^6$  a) 2.5\_2.5 (5\_20) ( $\epsilon = \mu\text{m}$ ) Falla en CNS=Sin falla a 5040 h, b) 2.5\_2.5 (5\_40) ( $\epsilon = \mu\text{m}$ ) CNS=Sin falla a 5040 h, c) 2.5\_7.5 (5\_20) ( $\mu\text{m}$ ) CNS=Sin falla a 5040 h, d) 2.5\_7.5 (5\_40) ( $\epsilon = \mu\text{m}$ ) CNS=Sin falla a 5040

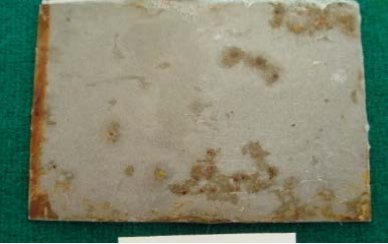
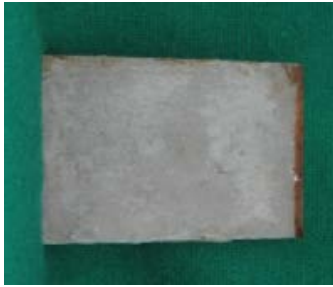






- **B. Evaluación de híbridos con diferentes solventes**

- 

- Como se observa en la Figura 4.17, el HIB1-MF presenta corrosión a las 528 h de exp. a CNS. Su aspecto es diferente al resto de los recubrimientos hechos a base de otros solventes, lo que se concluye por el punto de evaporación ya que se preparó a temperatura ambiente. En los recubrimientos a base de THF, CHCl<sub>3</sub>, Tolueno y DB se observa un buen desempeño como protección de barrera a la niebla salina del acero inoxidable 304 con pretratamiento de sand-blasting y decapado así como sobre aluminio con el mismo pretratado.

-

Capítulo 4: Características multifuncionales en Materiales Fotocrómico Híbridos TiO<sub>2</sub>/Polímero

	
a)	b)
	
c)	d)
	
e)	f)
	
g)	h)



**Figura 4.17.** Imágenes de los recubrimientos HIB1-PMMA con diferentes solventes sobre aluminio con SB y decapado y acero inoxidable 304: a) HIB1-MF 5\_40 ( $\epsilon=21, 27, 24 \mu\text{m}$ ) con falla en CNS=24 h con 0.5-1.0% de corrosión roja, b) HIB1 MF 5% C35 Formiato PMMA1 ( $\epsilon=7, 14, 28, \mu\text{m}$ ) con falla en CNS=528 h con 0.5-1.0% de corrosión roja, c) HIB1-TOL (76,4  $\mu\text{m}$ ) 0% con falla en CNS=1680 h, no presentó daño alguno después de la prueba, d) HIB1-TOL C35 Tolueno PMMA 5 40 ( $\epsilon=15, 18, 2 \mu\text{m}$ ) 0% con falla en CNS=1368 h, no presentó defecto después de la prueba, e) HIB1-THF 5\_20 ( $\epsilon=10,18, 16 \mu\text{m}$ ) 0% de falla en CNS=1368 h, no presentó defecto alguno después de la prueba, f) HIB1-THF 5\_40 ( $\epsilon=36, 32, 38 \mu\text{m}$ ) con falla en CNS=576 h con 2.5-5.0% de corrosión roja, g) C35 Butirato PMMA ( $\epsilon=38, 36, 41 \mu\text{m}$ ) con falla en CNS=168 h con 1-0.25% de corrosión roja, no presentó algún otro defecto, h) C35 Butirato PMMA 5 40 ( $\epsilon=39,37, 36 \mu\text{m}$ ) con falla en CNS=360 h con 1 - 2.5% de corrosión roja, i) HIB1-CL 5\_20 (7,5  $\mu\text{m}$ ) 0% de falla en CNS=1368 h, no presentó defecto después de la prueba, j)  $\text{CHCl}_3$  C35 PMMA 540 ( $\epsilon=14,8 \mu\text{m}$ ) con falla en CNS=360 h con 1-2.5% de corrosión roja.

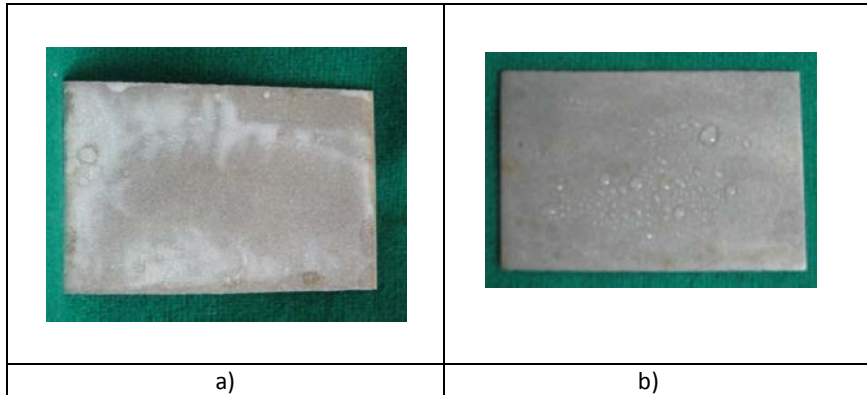
Los resultados con diferentes solventes muestran que el HIB1-DO muestra un buen desempeño comparado con otros solventes de alto y bajo punto de evaporación. En general, el problema de corrosión del acero inox. 304 con rolado, se debe a que el híbrido expuesto a Niebla Salina se desprende de los bordes a ciertas concentraciones, lo que se logró disminuir modificando la composición.

### C.Evaluación de híbridos con distintas fuentes de sol-gel de Alúmina

Los recubrimientos híbridos reforzados con sol-gel de alúmina HIB1-AIOOH (4.18) presentan manchas blancas en distintas zonas del recubrimiento, pero sin desprendimiento del



recubrimiento y corrosión roja en bajo porcentaje. Se cree que es una reacción continua de hidrólisis de alguno de los compuestos que contiene aluminio, debido al bajo ángulo de contacto que presentó el agua al ponerse en contacto con el recubrimiento (Anexo A) o a que en ciertas conformaciones los híbridos base sol-gel-polímero pueden absorber agua[125] o a algún proceso de mojado del  $AlOOH$ [126].

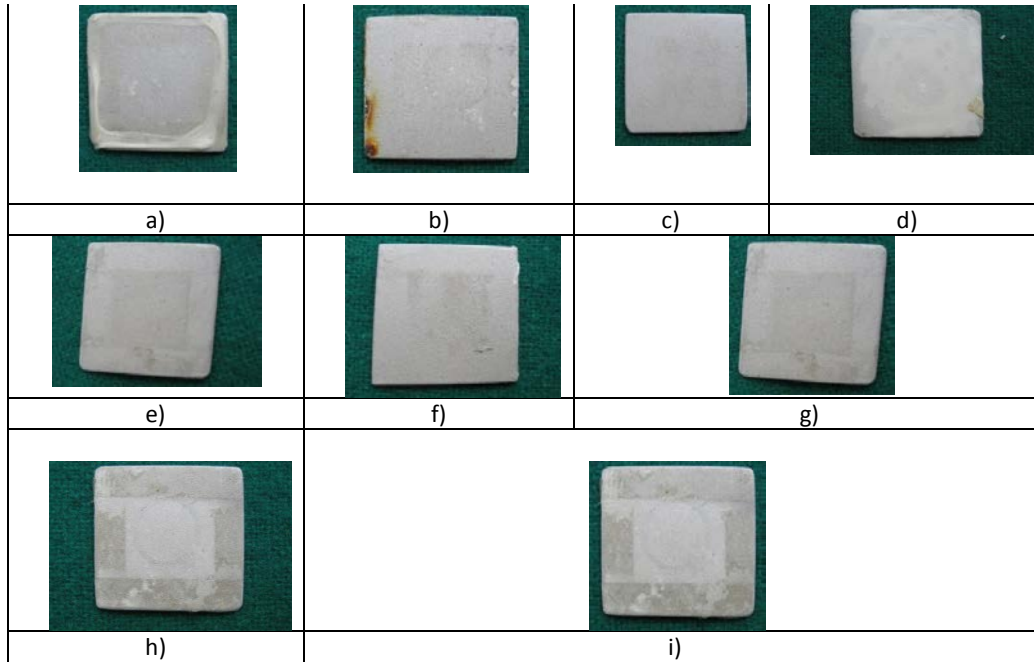


**Figura 4.18.** Imágenes de los recubrimientos HIB1-PMMA sobre aluminio con SB y decapado y acero inoxidable 304 con tres diferentes fuentes de alúmina: a) Sol-gel de Alúmina (base Isopropóxido de aluminio) TSC-AL ( $\epsilon=6, 10, 15 \mu m$ ) con falla en CNS=360 h con 10-25% de manchas blancas después de la prueba, no presentó algún otro defecto, b) Sol-gel de Alúmina (base isopropóxido de aluminio) IP-AL ( $\epsilon=6, 13, 11 \mu m$ ) con falla en CNS=360 h con 1-2.5% de manchas blancas a las 360 h de prueba, el porcentaje de area dañada fue entre 1-2.5%. No presentó algún otro defecto.

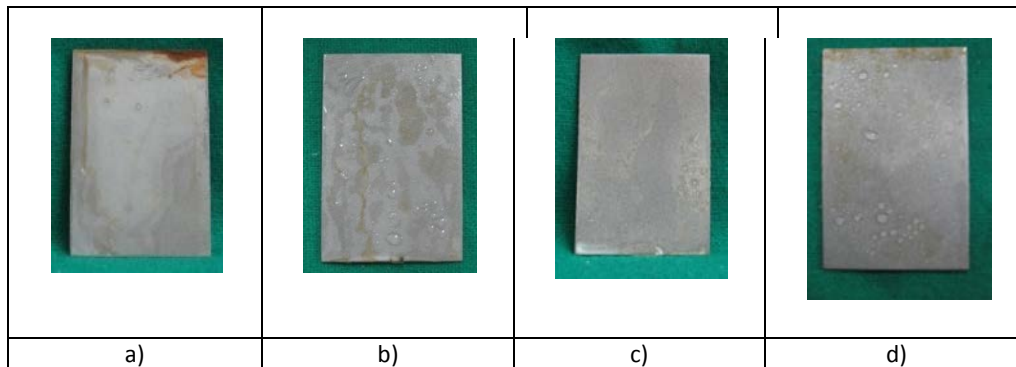
#### D. Evaluación de híbridos con distintas matrices poliméricas

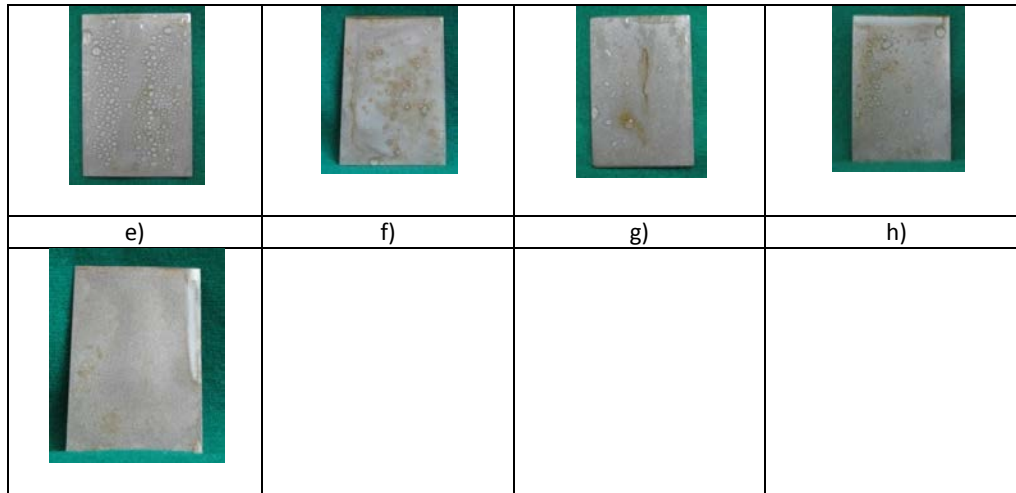
Los recubrimientos híbridos HIB1-PCLA presentaron buen desempeño como barrera a la niebla salina para proteger de la corrosión a substratos de acero inox 304 con pretratado de sand-blasting y decapado. Los híbridos con matrices de copolímeros de PMMA sobre acero inox. 304 presentaron un desempeño muy bajo en CNS como se observa en la Figura 4.20, estas presentaron ampollamiento en toda la zona de exposición, aun aumentando el porcentaje de polímero en la matriz híbrida. Sobre aluminio se observa que el HIB1-PMMA-co-EMApresenta un buen desempeño (Fig.4.19) ya que no presenta ni delaminación ni ampollamiento después de exponerse a la Niebla Salina.

Capítulo 4: Características multifuncionales en Materiales Fotocrómico Híbridos TiO<sub>2</sub>/Polímero



**Figura 4.19.** Imágenes de los recubrimientos con diferentes matrices poliméricas PCLA, PVAc, HIB1-PMMA-co-EMA, AMA, BMA sobre aluminio con SB y decapado y acero inoxidable 304, a) 5% PCLA ( $\epsilon=42, 41, 45 \mu\text{m}$ ), b) 5% PVAC ( $\epsilon=27,27,25 \mu\text{m}$ ), c) DO PMMA-co-EMA ( $\epsilon=16,10,12 \mu\text{m}$ ), d) 20/60 EMA ( $\epsilon=111,88,88 \mu\text{m}$ ), f) DO BMA ( $\mu\text{m}$ ), g) DO BMA ( $\epsilon=8,11,14 \mu\text{m}$ ), h) DO PMMA-co-BMA ( $\epsilon=33,28,13 \mu\text{m}$ ), i) DO AMA ( $\epsilon=9,11,8 \mu\text{m}$ ), j) DO PMMA-co-AMA.





**Figura 4.20.** Imágenes de los recubrimientos HIB1 con diferentes matrices poliméricas sobre aluminio con SB y decapado y acero inoxidable 304 : a) PCL ( $\epsilon=4, 6, 11, 22 \mu\text{m}$ ) con 0% de falla en CNS=1368 h, no presentó defecto alguno después de la prueba, b) PCL 5-40 (4, 7, 8, 7  $\mu\text{m}$ ) con falla en CNS=360 h con 0.5-1.0% de corrosión roja, no presentó algún otro defecto, c) 20/60-DO PMMA-co-AMA ( $\epsilon=6, 14, 11,5 \mu\text{m}$ ) con falla en CNS=360 h con 1-2.5% de corrosión roja, no presentó algún otro defecto, d) 20/60-DO PMMA-co-BMA ( $\epsilon=4, 10, 15, 27 \mu\text{m}$ ) con falla en CNS=360 h con un porcentaje de area dañada por corrosión roja de 2.5-5.0%, e) DO PMMA-co-AMA 130406 ( $\epsilon=\mu\text{m}$ ) con falla en CNS=864 h, f) DO PMMA-co-BMA 2040 ( $\epsilon=36, 41, 37 \mu\text{m}$ ) con falla en CNS=288 h con 0.5-1.0% de corrosión roja, no presentó algún otro defecto, g) DO PMMA-co-EMA 2040 (9, 19, 26  $\mu\text{m}$ ) con falla en CNS=288 h con 1.0-2.5% de corrosión roja, no presentó algún otro defecto, h) DO PMMA-co-EMA ( $\epsilon=11, 13, 14 \mu\text{m}$ ) con falla en CNS=456 h con 0.5-1.0% de corrosión roja, no presentó algún otro defecto, i) DO PMMA-co-BMA ( $\epsilon=17, 13,24 \mu\text{m}$ ) con falla en CNS=456 h con 1.0-2.5% de corrosión roja, no presentó algún otro defecto.

En esta sección se presentaron los resultados de CNS para los recubrimientos obtenidos en este trabajo. Se observa que los recubrimientos depositados sobre acero inoxidable 304 acabado rolado en la parte frontal del substrato y sin recubrimiento por los bordes, presentaron en su mayoría desprendimiento por los bordes al someterse a la prueba de CNS, a excepción de algunas muestras (Figura 4.14) que no se desprendieron por los bordes, pero si presentaron formaciones de aire en todo el centro de la muestra. Se observa un buen desempeño en CNS de los recubrimientos híbridos que, al combinarse con una laca anticorrosiva<sup>TM</sup> por la parte trasera de las muestras, con el fin de minimizar el efecto que tendría la corrosión provocada por el desprendimiento de la muestra por los bordes, así como el escurrimiento de la solución salina por

los mismos, que no permitiera evaluar la muestra como barrera anticorrosiva por la parte frontal eliminando de esta manera el efecto de borde.

Se encuentra que el acabado superficial del sustrato tuvo influencia en la durabilidad de los recubrimientos híbridos, los depositados sobre sustratos de acero inoxidable 304 con acabado sand-blasting y acabado P3, presentaron una buena durabilidad, sin embargo, debido a su elevado espesor los recubrimientos depositados sobre acabado P3, se resquebrajaron al salir de la prueba (Figura 4.15), lo cual no ocurre a los recubrimientos depositados sobre SB por la disminución del espesor con respecto a los recubrimientos hechos sobre acabado P3. Sin embargo, la evaluación de la prueba de CNS de las muestras sobre acabado P3 muestra que la combinación de métodos anticorrosivos si protegen a el acero inoxidable de la corrosión por niebla salina.

Los recubrimientos híbridos preparados en este trabajo presentaron buen desempeño en la CNS, en general, a excepción de los preparados con copolímeros de PMMA como lo fueron PMMA-co-EMA, PMMA-co-BMA Y PMMA-co-AMA. El ampollamiento que presentaron estos recubrimientos híbridos preparados con copolímeros del PMMA, mostraron daño extenso al recubrimiento tras la prueba de CNS. Los recubrimientos híbridos preparados con sol-gel de alúmina como lo fueron TSCAL como precursor también presentaron corrosión roja tras la prueba de CNS.

En los resultados de CNS para los recubrimientos HIB1 a diferente concentración para un sustrato de acero inoxidable sin pretratamiento químico y mecánico. Se puede observar que en la mayoría, la corrosión se debe a la delaminación o desprendimiento del borde, con lo que se atacó la mayor parte de la pieza a una concentración de 20% de polímero. A una concentración de 10% de polímero no se observó desprendimiento en las orillas, pero si un posible ampollamiento. A una muy baja concentración de solventes en la matriz HIB1, se observa que no hubo desprendimiento en los bordes, pero si corrosión en todo el borde.

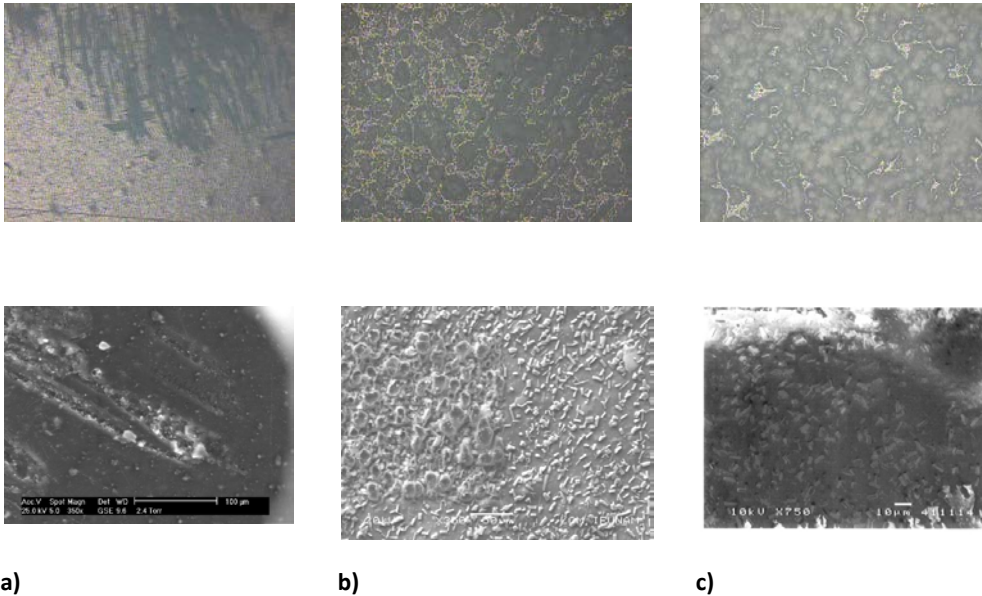
#### **4.6. Abrasión**

El recubrimiento HIB1-PMMA (C310), evaluado mediante la Norma ASTM D4060-01, que indica que para evaluar recubrimientos se debe aplicar calibrasa CS-10 (calibrasa utilizada para pinturas, recubrimientos cerámicos, etc..) con 500 o 1000 g de carga, CS-10F con 125 a 500 g de carga. En este caso, se comenzó con 2 kgs y 50 vueltas con el abrasivo 6 para C310- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y YSZ, 0 Kg y 10 vueltas para C310. El PMMA no posee una buena resistencia a la abrasión ( $8 \times 10^{-1}$  vs  $1 \times 10^{-7}$  razón de corte en  $\text{mm}^3/(\text{N} \cdot \text{m})$  vs  $1/\text{s}(\text{m}^2/\text{N})$ ), esta variación de la razón de abrasión con el recíproco del

producto de resistencia al rompimiento x elongación para romper varios polímeros durante transversales simples sobre acero rugoso (1.2 μm R<sub>a</sub>).

#### 4.6.1. Resultados de Optimización

Al agregar partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se observó por SEM y MO que no hubo deformación plástica en la superficie ni en el resto del material (Fig.4.21). Esto no se pudo cuantificar, ya que el peso excedía el valor después de la prueba, lo que puede indicar que algo del material abrasivo de prueba se incrustó en la superficie, al igual que en el HIB-YSZ. La prueba se hizo con abrasivo calibrasa 10, con una carga de 10 kg y un ciclo de 50 vueltas.



**Figura 4.21.** Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido y Microscopía Óptica de los recubrimientos evaluados con la prueba TABER, a) C310, B) C310-γ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) C310-YSZ.

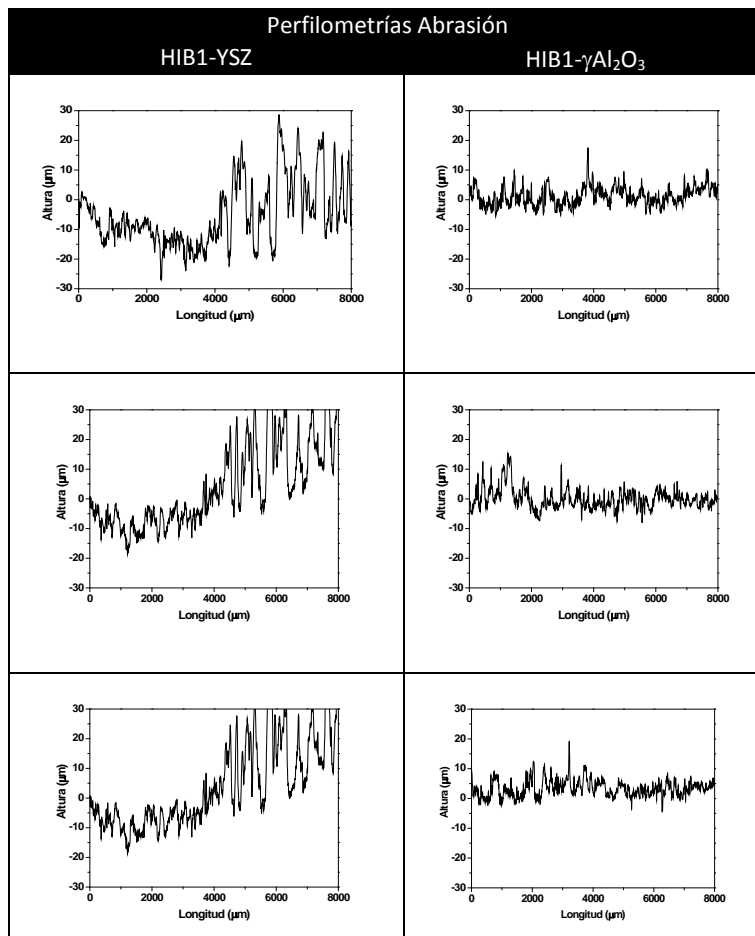
Los resultados de perfilometría, indican que en ambas muestras HIB1-YSZ y HIB1-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los valores de Pc y Sm (Tabla 4.12) están del mismo orden lo que indica que no hay variaciones muy discrepantes en la superficie.

Capítulo 4: Características multifuncionales en Materiales Fotocrómico Híbridos  $TiO_2$ /Polímero

En la perfilometría del HIB1-YSZ si se observan desprendimientos de partículas, lo que indica que la envoltura del tamaño de partícula, se está rompiendo en los picos más grandes y se está desprendiendo en agregados grandes ( $R_a=95,000$ ).

En el HIB- $Al_2O_3$  se observa que a bajos porcentajes de  $Al_2O_3$  se tiene una buena protección a la abrasión por la combinación de la envoltura, se es desprendiendo los agregados, la proporción de las rugosidades promedio  $R_a$  1:3 indica que la pérdida de partículas es de un tercio.

Tabla 4.12. Gráficas de Altura ( $\mu m$ ) vs Recorrido ( $\mu m$ ) obtenidas por perfilometría, a) C310- $\gamma$   $Al_2O_3$ , b) C310-YSZ.



**Tabla 4.13.** Datos de Rugosidad para las muestras de HIB1 optimizados sobre acero 304 después de la prueba de abrasión.

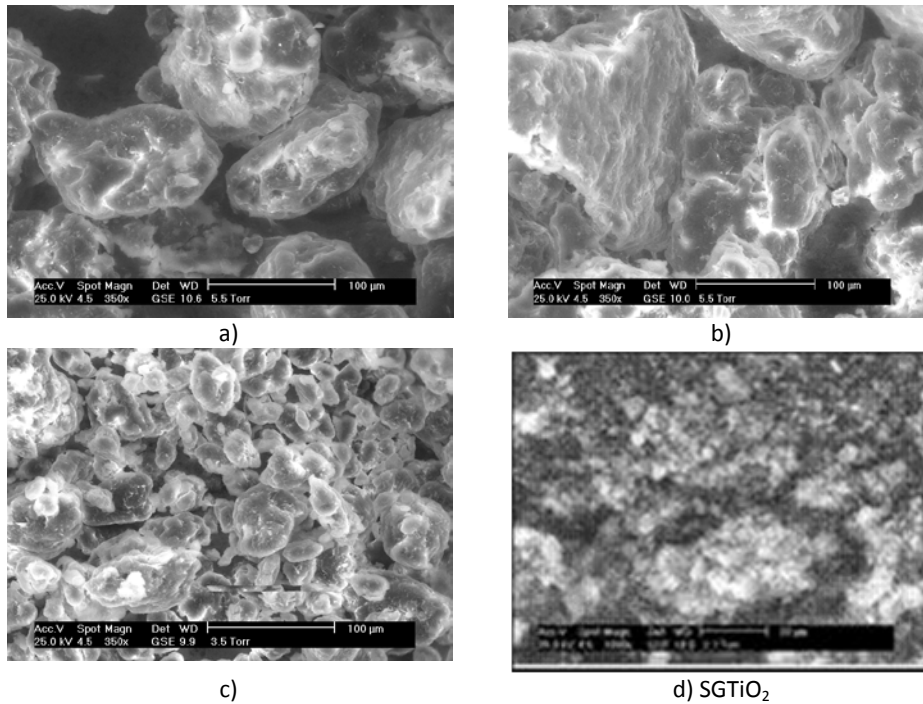
	HIB1- $\gamma$ - $Al_2O_3$ 0	HIB1-YSZ C 4000	HIB1-YSZ 1 0	HIB1-YSZ 1 4000	HIB1- $\gamma$ - $Al_2O_3$ C222 0	HIB1- $\gamma$ $Al_2O_3$ C222 4000	HIB1-YSZ 2 0	HIB1-YSZ 2 4000	HIB1-YSZ 3 0	HIB1-YSZ 4000	HIB1- $\gamma$ $Al_2O_3$ aC333 0	HIB1- $\gamma$ $Al_2O_3$ C333 4000
<b>Ra*</b>	25308	21096	29588	95400	32029	17818	33825	95920	28295	95200	24860	16478
<b>Rq*</b>	31520	26414	38270	112859	41969	22406	42126	115466	34621	116920	31253	20165
<b>Pc</b>	106.66	112.50	85.00	40.00	75.00	127.49	75.61	43.59	90.24	35.90	105.00	100.00
<b>Sm</b>	101	123	136	247	172	107	156	261	131	274	133	115

#### 4.7. Estudio electroforético del depósito de partículas obtenidas por molienda del material fotocromico HIB1-PMMA

En esta sección se realizó un estudio del comportamiento electroforético de las partículas obtenidas por molienda de alta energía de recubrimientos HIB1 en solución. El objetivo es analizar que sistemas son favorables para su depósito como recubrimiento.

##### 4.7.1. Partículas obtenidas por molienda del HIB1FC

En el análisis por SEM a los polvos del HIB1 se observaron tamaños de partícula del orden de micrómetros. Por ejemplo en la imagen (Fig.4.22 a) y b) es posible observar tamaños de partícula de HIB1 a 5% del orden de hasta 10 micrómetros hasta 100 micrómetros. Al lado se puede observar la imagen del HIB1-DM al 5%, que es bastante más polidisperso que el HIB1-DO por lo que se seleccionaron de esta manera. En la Figura 4.22 c) es posible observar que los tamaños de partícula obtenidos por molienda del material HIB1 al 20% tienen un tamaño mucho mayor que para el mismo tiempo y carga de bolas/peso del material que en el HIB1-5%.



**Figura 4.22.** Imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Barrido de las partículas obtenidas por molienda de 5 y 20%, a) HIB1-PMMA (DO) 5%, b) HIB1-PMMA (DM) 5%, c) HIB1-PMMA (DO) 15%, d) Sol-gel de  $TiO_2$ .

#### 4.7.2. Depósito por Electroforesis y selección de agentes de control de carga y aditivos

Se realizó el depósito electroforético de las partículas C35 en EtOH 30/70 a 3 V por 5min, tomando como base trabajos anteriores [82] sobre acero acabado espejo (Fig 4.27 a)). Se encontró una baja adherencia, razón por la cual se usaron ACC y PEG400 [82]y se realizó sobre acero con SB. Se observó una baja adherencia, pero se puede obtener un recubrimiento con mayor espesor. Se compara contra la solución coloidal de partículas HIB obtenidas por polimerización [96]y se inició el estudio electroforético de HIB1.

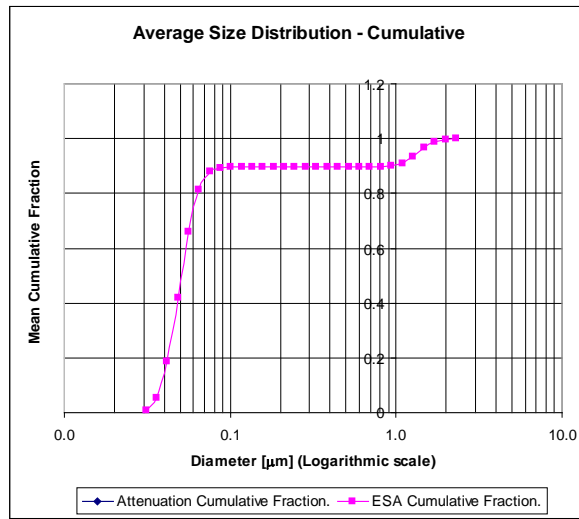
Las concentraciones de los agentes de control de carga, se usaron de acuerdo a trabajos anteriores [82]. Los porcentajes elevados de ACC (>300µL/100 ml) inducen a la gelación de las soluciones de partículas electroforéticas. Las concentraciones de ACC en el rango trabajado, ya que el PEI y PDDA dan el mismo comportamiento electroforético a pH 5-9 y con respecto al HIB en solución



EtOH/H<sub>2</sub>O, podrían favorecer la obtención de recubrimientos empaquetados y uniformes, con poca tendencia al aglomeramiento excesivo de material. Sin embargo el empaquetamiento deja todavía alrededor del 30 % del volumen vacío (huecos o poros), por lo tanto se requirió de la adición de PEG400, para alcanzar una adecuada densificación. Otra opción es una distribución de tamaños de partícula, lo que permitiría un empaquetamiento más eficiente sin volumen de poros intersticiales. En este trabajo solo se realizó el depósito de las partículas de HIB1 al 5%, dando como resultado un recubrimiento bastante homogéneo, de baja adherencia.

#### **4.7.3. Mediciones electroforéticas con diferentes agentes de control de carga y aditivos**

En el estudio del efecto del pH en el potencial zeta realizado con las partículas sin ACC, no se observó que para el HIB1 al 20% (C320) hubiera una disminución en el potencial zeta al aumentar el pH y tampoco se observa para las partículas de HIB1 al 5% (C35). Un criterio importante en la selección de ACC es la conductividad, En la Figura 4.24 se observa que las partículas con el aditivo PEI muestra una conductividad mucho más baja que el PDDA para el rango completo de pH. Se ha encontrado que la conductividad por debajo de 10  $\mu$ S/cm no es aceptable. La movilidad de las partículas con el PEI se puede considerar elevada. Cuando  $2 > \text{pH} < 12$ , se tiene mucha inestabilidad en el potencial zeta, debido a que el PMMA no resiste altas concentraciones de ácidos o álcalis, y el dióxido de titanio es insoluble en agua, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico diluido, medios acuosos alcalinos y solventes orgánicos y se disuelve solamente de manera lenta en HF y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado [133]. En el rango alcalino se sabe que el MbO, compuesto del que está formado el electrodo, reacciona con soluciones de hidróxidos de alcalíes a temperatura ambiente, en el rango ácido solo con HF y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado [134], por la formación de un óxido azul en la superficie del electrodo después de la medición.



**Figura 4.23.** Potencial zeta de sol-gel de isopropóxido de titanio (SG-TIPOT).

de  $TiO_2$  ya sin polímero. La movilidad de las partículas al disminuir, disminuye la tasa de depósito. El PDADMAC es uno de los agentes de control de carga más eficientes debido a que su conductividad es menor para concentraciones en las que se causa carga efectiva. El PEI funciona como una base de Lewis débil en medio acuoso y su viscosidad es directamente proporcional a su peso molecular y concentración. Tiene un alto grado de ramificación debido a las reacciones de transferencia de cadena de los grupos amino con los iones cuaternarios de amonio. Se observa en la Figura. 4.25 que a la concentración C320, el ACC PEI varía mucho a  $\text{pH} < 7$ , lo que podría indicar una reacción en superficie. Se observa que el PDDAC mantiene relativamente estable la movilidad electroforética con el  $\text{pH}$ . La conductividad es más elevada para el PDDA, lo cual parece contradictorio con el hecho de que a conductividades elevadas, la razón de depósito disminuye. Los resultados parecen indicar que tanto el PDDAC como el PEI a  $\text{pH} \sim 7$ , resultan adecuados, ya que rebasan el valor límite para una conductividad aceptable.

El PEG se añade para mejorar la densidad y resistencia de los depósitos afectando favorablemente el proceso de depósito electroforético. Frecuentemente se usa como adhesivo en una concentración de  $150 \mu\text{l}/100 \text{ ml}$ . No hay efecto del PEG en el potencial zeta en el rango positivo (Fig. 4.26), con lo que se puede deducir que el PEG400 no interfiere con la adsorción de ACC en las partículas.

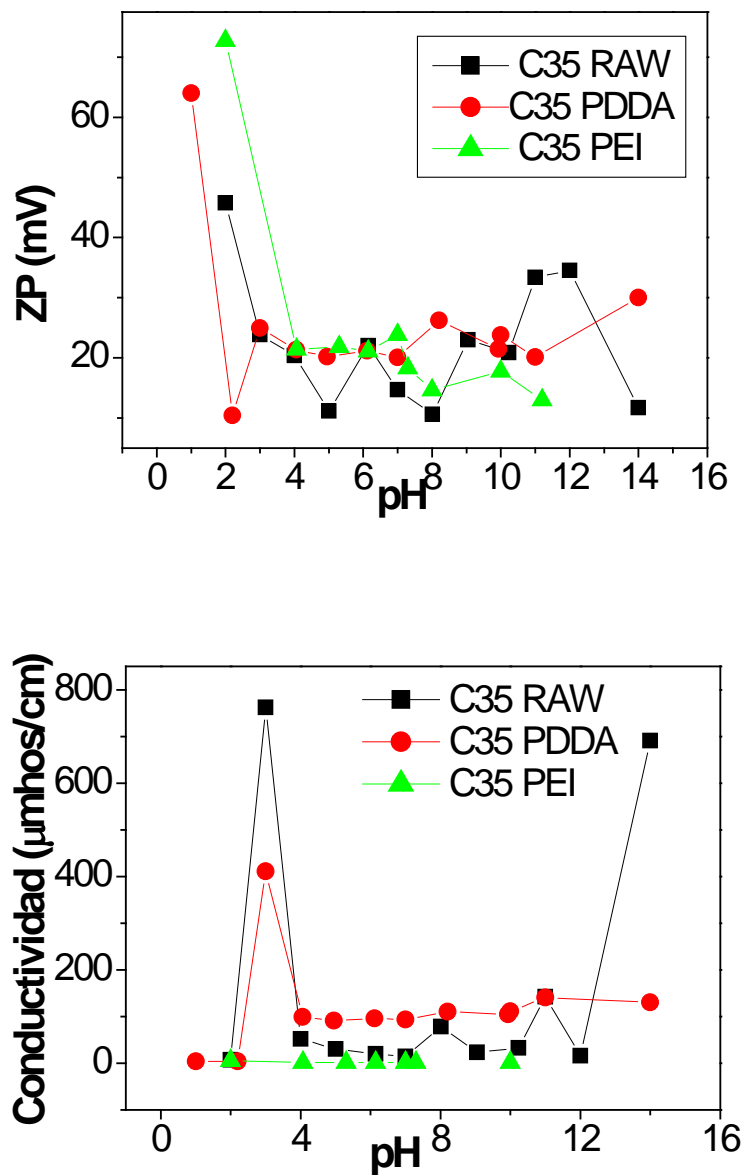
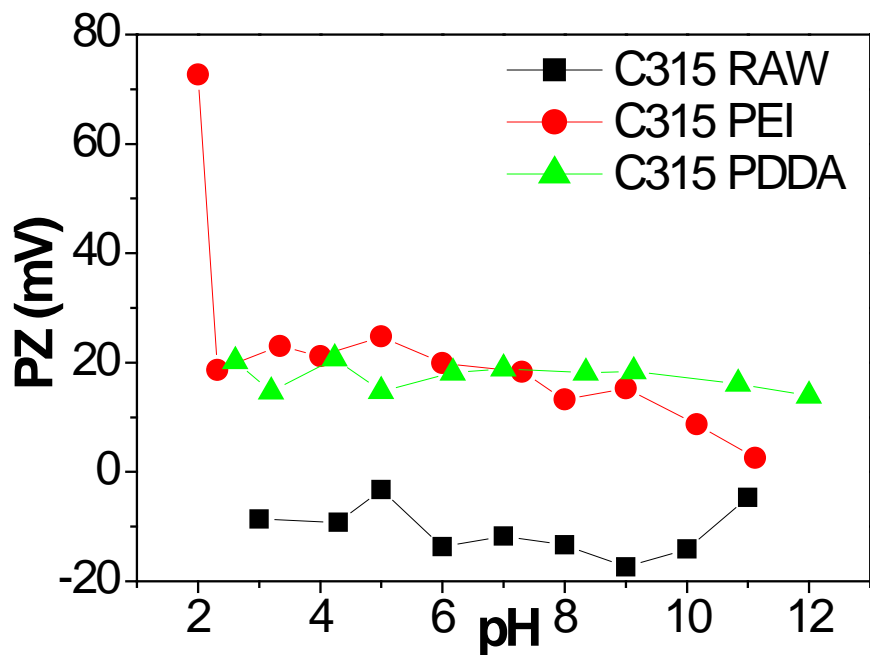
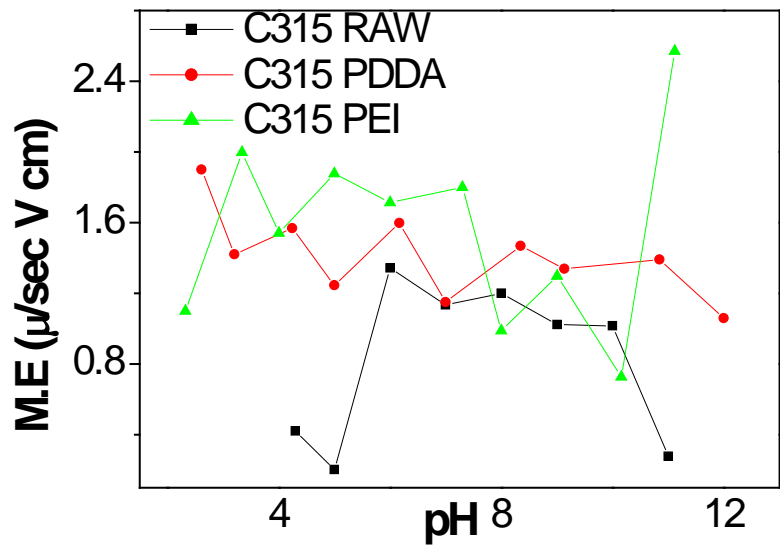


Figura 4.24. Comparación del efecto de los aditivos catiónicos a 150  $\mu$ l/100 ml en el potencial zeta del polvo de PMMA-TiOOH (C35), 2g/l en etanol-agua 30-70 %v. a) Potencial zeta vs pH, b) Movilidad electroforética, c) Conductividad.



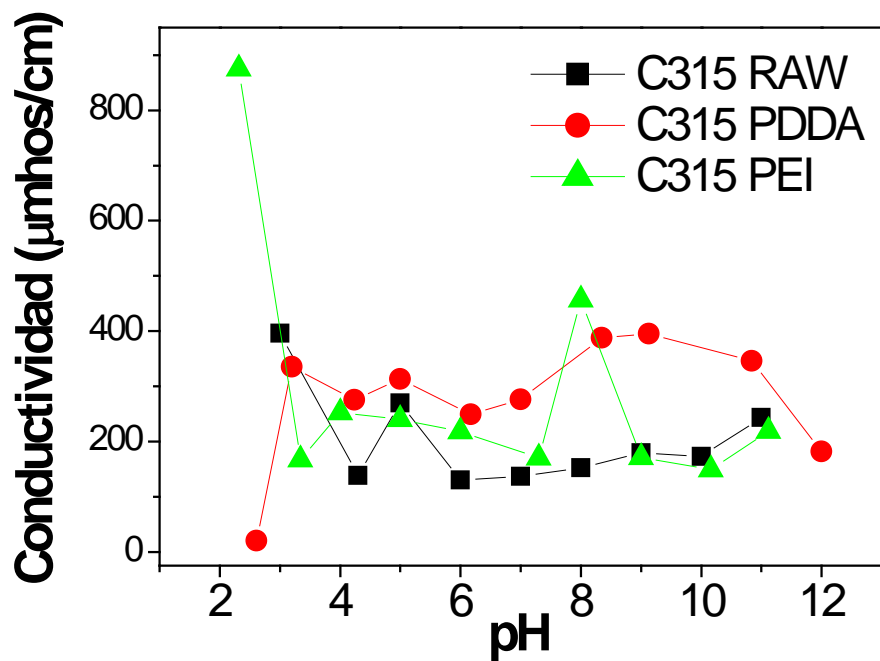


Figura 4.25. Comparación del efecto de los aditivos catiónicos a 150 µl/100 ml en el potencial zeta del polvo de PMMA-TiOOH (C320), 2g/l en etanol-agua 30-70 %v. a) Potencial zeta vs pH, b) Movilidad electroforética, c) Conductividad.

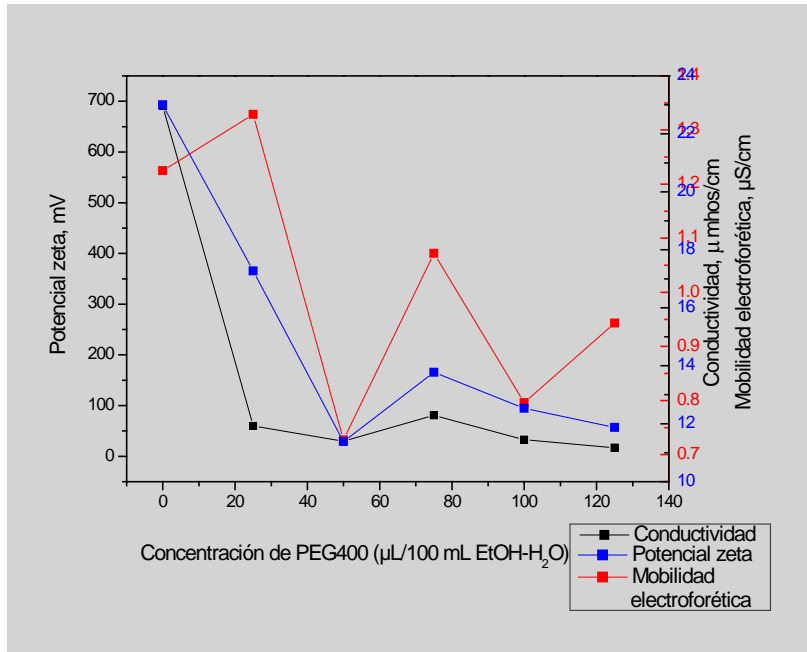
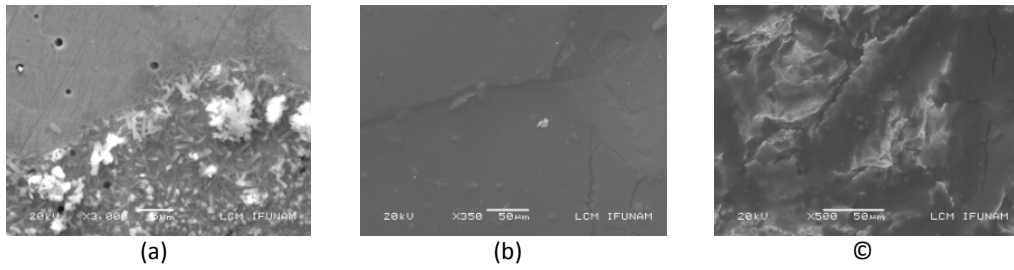


Figura 4.26. Gráficas de potencial Zeta vs Concentración a) Potencial zeta de las partículas HIB1 C35 vs Concentración de PEG400 en solución, b) Conductividad, c) Movilidad electroforética.

#### 4.7.4. Depósito por Electroforesis.

El depósito electroforético de las partículas HIB1 en suspensión EtOH/H<sub>2</sub>O sobre acero acabado espejo tuvo polidispersidad y baja adherencia (Fig. 4.27 a)). Se probó agregando ACC [82] con las concentraciones propuestas en el apartado anterior sobre acero con SB y se observó densidad y depósito de material homogéneos del recubrimiento, así como gran control del espesor con el voltaje aplicado y el tiempo de depósito (Fig. 4.27 b)), pero una menor adherencia y fragilidad a las partículas obtenidas por emulsión del HIB [96].

Capítulo 4: Características multifuncionales en Materiales Fotocrómico Híbridos TiO<sub>2</sub>/Polímero



**Figura 4.27.** Imágenes de los recubrimientos de a) PMMA-TiOOH al 15% (C315) con PDDAc y PEG400 150 µl/100 ml sobre acero 304 con sand-blasting a 5V por 10 min, b) PMMA-TiOOH por emulsión sobre acero 304 con sand-blasting a 5V por 10 min.

Las condiciones para realizar los depósitos electroforéticos se pudieron obtener en este trabajo, gracias a la adición de agentes de control de carga para aumentar estas propiedades. El PDDAc y PEI tuvieron comportamientos electroquímicos distintos a diferentes pH. Adicionalmente, se probó el PEG400 como adhesivo [82], con el que se obtuvo un recubrimiento homogéneo pero no con la adherencia deseada.

#### 4.8. Ángulo de contacto de materiales híbridos fotocromicos

En el análisis de ángulo de contacto (Tabla 4.14) se observa como el recubrimiento cromógeno absorbe en mayor o menor cantidad agua, dependiendo de la fuente de alúmina y la concentración de sol-gel de TiO<sub>2</sub>.

**Tabla 4.14.** Medición de ángulo de contacto en recubrimientos HIB1-PMMA.

	TiO <sub>2</sub>	PMMA	C1	C2	C3	HIB1-IPAL	GAMMA	HIB1-γ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Izquierdo		57.87	77.48375	81.775	62.82375		59.3333	58.3488
Derecho		57.565	76.8625	81.2125	62.39375	77.61694	59.06	58.00375
Altura		1.6185	0.4885	0.50925	0.44537	1.61413	1.57816	0.39113

*Capítulo 4: Características multifuncionales en Materiales Fotocrómico Híbridos TiO<sub>2</sub>/Polímero*

Longitud		0.4345	1.11965	1.17461	1.25452	0.648621	0.61633	1.1935
Ancho			1.2485	1.212	1.47663			1.40688
Volumen		0.55833	0.365	0.38875	0.43125	0.889655	0.755	0.345

Los polímeros adicionales usados para el efecto fotocromico presentaron reversibilidad al retirarse de la luz, a excepción del PVA con TiO<sub>2</sub> que es reversible en agua. Los solventes aumentan o hacen que se conforme de manera diferente la estructura del híbrido, dependiente del punto de evaporación del solvente. En el caso de otras matrices poliméricas, se observó el efecto en varios polímeros que podrían ser de utilidad en sistemas de detección. Por la diversidad de poliésteres que presentan el efecto fotocromico, se pudieron ampliar las potenciales aplicaciones. Se tiene que el efecto es debido a la cantidad suficiente de agua y alcohol en la matriz polimérica para que se formen los compuestos hidratados e hidrolizados de titanio a los que corresponden la coloración, por lo que los solventes de bajo punto de ebullición, tienen poco tiempo de utilidad.

En este trabajo se prepararon materiales fotocromicos híbridos orgánico/inorgánico de Ti<sub>m</sub>O<sub>n</sub>(OH)<sub>p</sub>/PMMA, PVAc, HPC, PVA, PEG mediante el proceso de sol-gel tetrabutil orto titanato e isopropilortotitanato. Los procesos de hidrólisis y condensación dieron como resultado películas homogéneas de opacas a semitransparentes. Cuando se irradió con luz ultravioleta (313.2 nm), los colores de los recubrimientos cambiaron de blanco a azul, violeta, café, café rojizo y gris. Dependiendo del polímero utilizado, mostrando fotocromismo reversible. Los espectros de IR, Raman, UV-Vis y ESR, de los recubrimientos irradiados indican un mecanismo fotocromico concebible, i.e. Ti<sup>IV</sup> se reduce bajo radiación ultravioleta. Mientras que los grupos ester de los polímeros utilizados, enlazados a TiO<sub>m</sub>(OH)<sub>n</sub>, se abren como radical libre y cierran cuando se retiran de la fuente de radiación. Por resonancia paramagnética electrónica se observan las bandas que por ancho y valor del coeficiente g, que corresponde a los electrones de radicales de Titanio en un medio orgánico, sea en este caso el PMMA [109]. Por el modo de síntesis del compuesto de titanio utilizado, se sabe que es un hidroxio-Ti [107].



*Capítulo 4: Características multifuncionales en Materiales Fotocrómico Híbridos TiO<sub>2</sub>/Polímero*

Dentro de los análisis de Espectroscopía Infrarroja y Raman, no se encontró la presencia de grupos pertenecientes al TiO<sub>2</sub> que en otras por lo que se requiere realizar un estudio de concentraciones adecuado para mostrar en el espectro claridad.

## **CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS**

En este capítulo se presentan las conclusiones de los resultados obtenidos en este trabajo de tesis, así como las perspectivas futuras de trabajo e investigación que se derivan del mismo.

### **4.1 Conclusiones**

#### **4.1.1. Propiedades cromogénicas**

El híbrido de  $\text{TiO}_2$  aquí preparado a partir de sol-gel deja o abre la posibilidad de cambiar el estado de oxidación a enlaces del Ti con radicales OH a través de puentes de hidrógeno favorecido por una matriz polimérica que envuelve tal sistema de Ti. La utilización de varias especies poliméricas, amplía el rango de espectro de aplicaciones basadas en propiedades mecánicas, químicas y de compatibilidad en la posible aplicación:

- ✓ Recubrimientos fotocromáticos de PMMA-  $\text{TiO}_2$
- ✓ Recubrimientos fotocromáticos de PCLA-  $\text{TiO}_2$
- ✓ Recubrimientos fotocromáticos de PEG20000-  $\text{TiO}_2$
- ✓ Recubrimientos fotocromáticos de HPC-  $\text{TiO}_2$
- ✓ Recubrimientos fotocromáticos de PVAc-  $\text{TiO}_2$
- ✓ Recubrimientos fotocromáticos de PVA-  $\text{TiO}_2$

Aunque no se pudieron caracterizar las propiedades termocrómicas y solvatocrómicas que el material fotocromático aquí elaborado presentaba, se sabe que no son propiedades que los materiales  $\text{TiO}_2$  y polímero presentan por separado, presentándolas solamente el híbrido.

#### **4.1.2. Propiedades del material como recubrimiento adherente**

### *Conclusiones y perspectivas*

El material aquí desarrollado presenta propiedades de adherencia deseables para las pruebas de cinta scotch aquí probadas, a excepción de materiales obtenidos con solventes de bajo punto de evaporación como el metil formiato.

#### **4.1.3. Propiedades del material como recubrimiento anticorrosivo**

Los recubrimientos anticorrosivos aquí preparados presentan buena protección como barrera física a la niebla salina pero no se resuelve el problema de desprendimiento por los bordes típico del polimetil metacrilato. También al evaluar por EIS, observan buena protección como barrera física en medios de NaCl al 5% para proteger al acero inoxidable 304.

#### **4.1.4. Caracter antiabrasivo ´**

Los recubrimientos fotocromicos muestran baja resistencia a la abrasión, estos solo mejoran al agregar partículas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  al 2% o de YSZ al 10%.

#### **4.1.5. Estudio electroforético**

El estudio electroforético aquí realizado muestra que las partículas fotocromicas obtenidas por molienda, al ponerse en soluciones de etanol-agua y depositarse sobre substratos metálicos poseen pobre adherencia. La adición de PEG400 a esta solución mostró mejoras en las propiedades de homogeneidad del mismo. Estudios iniciados aquí, con agentes de control de carga, se espera, se puedan caracterizar posteriormente y ver su efecto en estas propiedades deseables.

### **PERSPECTIVAS**

Se espera poder evaluar porque el sol-gel de Butóxido de titanio presenta esa respuesta diferente al SGIPT.

Se espera poder evaluar los recubrimientos fotocromicos expuestos a C-UV para ver como afectó los grupos OH del híbrido tras radiación y la condición simulada de lluvia.

### *Conclusiones y perspectivas*

En general no era el interés de la realización de la prueba de CNS aumentar la adherencia o ver su efecto, sino probarlo como barrera física y ver su permeabilidad a la niebla salina por falla en el recubrimiento.

#### ◆Propiedades cromogénicas del híbrido HIB1

Hacer una correlación entre la composición del recubrimiento y el tratamiento térmico para conocer en que composición y temperatura se logra conglomerar la estructura del híbrido sin que se presente el efecto termocrómico.

Implementar un sistema mecánicamente útil para determinar la presión a la que el efecto solvatocrómico se presenta en el material híbrido.

#### ◆Propiedades anticorrosivas del HIB1

Los resultados de impedancia mostraron que el híbrido tiene más resistencia a la corrosión que el polímero en el solvente. Hay buena correlación entre los resultados, lo que se espera si se encuentra otro sistema de depósito de los recubrimientos.

En el caso de los copolímeros de PMMA, se espera poder evaluar con otros pesos moleculares y solventes para mejorar su resistencia a la corrosión, del mismo rango de resistencias que el PMMA, para ver si de este modo se evitan los puntos de fractura de la matriz polimérica y se obtengan las propiedades ópticas de los copolímeros en los híbridos.

Se espera probar otras concentraciones de sol-gel y soluciones de alúmina en el híbrido para poder probar su desempeño anticorrosivo.

Se espera poder controlar la velocidad de evaporación del solvente con un sistema de enfriamiento para poder depositarlo mediante spin coating o dip coating para poder correlacionarlo a la viscosidad y la velocidad de depósito.

#### ◆Propiedades de adherencia del híbrido HIB1

El método implementado para depositar las soluciones híbridas se debe de mejorar para tener un mejor control del espesor de los recubrimientos. En general los recubrimientos son gruesos, se espera poder disminuir el espesor para poder ampliar sus posibles aplicaciones.

Se espera poder controlar la velocidad de evaporación del solvente con un sistema de enfriamiento para correlacionar la viscosidad y la velocidad de depósito.

### *Conclusiones y perspectivas*

Probar la adherencia de recubrimientos del híbrido fotocromático HIB1 con los polímeros PCLA o PVAc.

#### ◆ Propiedades mecánicas del híbrido HIB1

Caracterizar la dureza de los recubrimientos híbridos HIB1 para las formulaciones de PMMA y de matrices de PCLA, PVAc, PEG20000, PVA y HPC.

#### ◆ Propiedades térmicas del híbrido HIB1

Caracterizar térmicamente los materiales híbridos HIB1 para las formulaciones de PMMA y de matrices de PCLA, PVAc, PEG20000, PVA y HPC para conocer los rangos de temperatura en que presenta transiciones.

#### ◆ Estudio electroforético con partículas de HIB1 con agentes de control de carga

Buscar la mejora la adherencia en el depósito electroforético.

Se espera obtener una distribución más uniforme de tamaños de partícula producto de la molienda de alta energía, para la realización de los depósitos electroforéticos con las partículas.

## *Referencias*

### **REFERENCIAS**

- [1] Scherer W George, Brinker C. J; Sol-gel science: The Physics and Chemistry of Sol-gel processing; Academic Press, Inc; (1990).
- [2] Mao-Ping Zheng, Ming-Yuan Gu, Yan-Ping Jin, Guo-Liang Jin; Photochromism of titanium oxide sol and gel; Journal of Materials Science Letters 20, (2001), pp. 485– 486.
- [3] Taki Matsumoto, Yasushi Murakami, Yoshio Takasu; Photochromism of Titanium Oxide Gels Prepared by the Salt-Catalytic Sol-Gel Process; Chemistry Letters; Vol. 29 (2000), No. 4 p.348.
- [4] M. Shojaie-Bahaabada, E. Taheri-Nassaj; Economical synthesis of nano alumina powder using an aqueous sol–gel method; Materials Letters; Vol. 62, 19, 15 (2008), pp. 3364-3366.
- [5] Progress in Solid State Chemistry; Vol. 18,4, (1988), Pp. 259-341.
- [6] J. Livage, M. Henry, c: Sanchez; Sol-gel chemistry of transition metal oxides; in Progress in solid state chemistry, 18 (1988) 259-342.
- [7] M.A. Aegerter; Optical and Electronic Phenomena in Sol-Gel Glasses and Modern Application; Structure & Bonding; Sol-gel chromogenic materials and devices; pp 149-194; Vol. 85 (1996); Springer Berlin / Heidelberg.
- [8] Bloomquist, D. R.; Willett, R. D. Coord. Chem. Rev. 1982, 47, 125. Sone, K.; Fukuda, Y. Inorganic Thermochemistry. (Inorganic Chemistry Concepts, Vol. 10). Springer: Berlin. 1987.
- [9] M. Gaudon, A. E. Thiry, A. Largeteau, P. Deniard, S. Jobic, J. Majimel, A. Demourgues, Characterization of the Piezochromic Behavior of Some Members of the  $\text{CuMo}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_4$  Series; Inorg. Chem., (2008), 47 (7), pp. 2404–2410.
- [10] Agam R. Sheth, Joseph W. Lubach, Eric J. Munson, Francis X. Muller, David J. W. Grant; Mechanochromism of Piroxicam Accompanied by Intermolecular Proton Transfer Probed by Spectroscopic Methods and Solid-Phase Changes; J. Am. Chem. Soc., (2005), 127 (18), pp. 6641–6651.

### *Referencias*

- [11] Yutaka Fukuda; Inorganic chromotropism: basic concepts and applications of colored materials; Springer; Japón (2007).
- [12] Leyla Tatar, H. Yilmaz Kaptan; Computer-Simulation Analysis of the ESR Spectra of Mechanoradicals in PMMA; Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 35, pp. 2195–2200 (1997).
- [13] Patente US 5.208.132.
- [14] J.H.Day; Thermochromism; Chem.Rev; Vol.63, pp.65-80 (1963).
- [15] K. Nassau; The Physics and Chemistry of Color; John Wiley & Sons. (1983) ISBN 047-186776-4.
- [16] J. H. DAY, op. cit.
- [17] Avellaneda C.O.; Bulhøes L.O.S; Photochromic properties of  $WO_3$  and  $WO_3: X$  ( $X=Ti, Nb, Ta$  and  $Zr$ ) thin; Solid State ionics 165 (2003) 117-121.
- [18] Andreev, V.; Nikitin, S.; Klimov; Photochromic effect in molybdenum-oxide cluster systems; Physics of the Solid State, 41, 7 (1999) 1210-1215.
- [19] W Clark, P Broadhead; Optical absorption and photochromism in iron-doped rutile; J. Phys. C: Solid State Phys. 3 1047(1970).
- [20] U von Barth and L Hedin; A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. J. Phys. C: Solid State Phys., Vol. 5, 1972.
- [21] Patente JP 08-074411.
- [22] Nussbaumer, René J.; Caseri, Walter R.; Smith, Paul Reversible Photochromic Properties of  $TiO_2$ -Polymer Nanocomposites; Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 6, 2: pp. 459-463(2006).
- [23] Guo-Cheng Yang, Jian Gong<sup>1</sup>, Yan Pan, Xiu-Jun Cui, Chang-Lu Shao, Yi-Hang Guo, Shang-Bin Wen, Lun-Yu Qu; Preparation and photochromic properties of ultra-fine  $H_3PW_{11}MoO_{40}$ /PVA fibre mats; J. Phys. D: Appl. Phys. 37 (2004) pp.1987–1992.
- [24] Patente JP 19980312308.

### *Referencias*

- [25] Patente JP 05-140527.
- [26] Patente JP19910291856.
- [27] Malasyan Journal of Chemistry (2003), Vol. 5, 1, pp. 86-91.
- [28] Sarmimala Hore, Emilio Palomares; Acid versus base peptization of mesoporous nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films: functional studies in dye sensitized solar cells; J. Mater. Chem., (2005), 15, pp. 412-418.
- [29] Fei Cao, Gerko Oskam, Peter C. Searson; Electrical and optical properties of porous nanocrystalline TiO<sub>2</sub> films; J. Phys Chem. (1995), 99, pp. 11974-11980.
- [30] Ehrlich, Robert; Ehrlich, Melvin; U. S. Patent 4134853. Aplicación No.:05/755740 Fecha de publicación:01/16/1979 Fecha de registro: 12/30/1976; Photochromic composition; Denominaciones internacionales:A63H9/00; C09K9/00; G03C1/705; A63H9/00; G03C1/00.
- [31] Patente US 5.258.300.
- [32] Colloid Polym. Sci. (2005) 284:pp. 243-250.
- [33] B. J. Parka; J. H. Sunga; Preparation and Characterization of Poly(Methyl Methacrylate) Coated TiO<sub>2</sub> Nanoparticles; Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 45: pp. 53-60 (2006.)
- [34] FX Perrin, VN Nguyen, JL Vernet; Preparation and properties of acrylic polymers/titania hybrid materials prepared by the in situ sol-gel process; Polym Int 51:1013-1022 (2002).
- [35] Mingna Xiong, Shuxue; Effect of preparation of titania sol on the structure and properties of acrylic resin/titania hybrid materials; Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 42, pp. 3682-3694 (2004).
- [36] Akhmad Yuwono, Binghai Liu; Transparent nanohybrids of nanocrystalline TiO<sub>2</sub> in PMMA with unique nonlinear optical behavior. J. Mater. Chem., (2003), 13, pp. 1475-1479
- [37] Zhong Shaofeng, Meng Yuedong, Ou Qiongrong, Xu Xu; Plasma Induced Grafting of PMMA onto Titanium Dioxide Powder; Plasma Science and Technology, 7, 4 (2005) pp. 2955-2958.



### *Referencias*

- [38] Wang, Z.; Zu, X.; Xiang, X.; Yu, H; Photoluminescence from TiO<sub>2</sub>/PMMA Nanocomposite Prepared by  $\gamma$  Radiation; Journal of Nanoparticle research (2006) 8:pp. 137-139.
- [39] Takahashi, Y.; Tatsuma, T; Oxidative energy storage ability of a TiO<sub>2</sub>-Ni(OH)<sub>2</sub> bilayer photocatalyst. Langmuir (2005), 21, pp. 12357-12361.
- [40] Carl M. Lampert; Conference Proceedings of WINDOW INNOVATIONS '95, 5 & 6, (1995), Toronto, Canada; Chromogenic Switchable Glazing: Towards the Development of the Smart Window.
- [41] Morales A. D; Tesis de Maestría; Síntesis y Caracterización de Materiales Híbridos Versátiles PMMA-SiO<sub>2</sub> para el desarrollo de recubrimientos"; CIDETEQ. S.C, México.
- [42] Jun Zhang, Sheng Cheng Luo, Linlin Gui; Poly(methyl methacrylate)-titania hybrid materials by sol-gel processing; Journal Of Materials Science 32 (1997) pp. 1469-1472.
- [43] Huai-Min Guan, Yue-Jin Tong, Xian-Su Cheng; Preparation and Photochromic Properties of Keggin Type Tungstophosphate Acids/Dextran Hybride Film; Polymer Bulletin; pp. 1436-2449; Vol. 59, No. 5 / (2007).
- [44] Ikake Hiroki, Kurita Kimio, Yano Shoichiro; Microstructures of Poly(ethylene glycol)/Tungsten Oxide Hybrid Films Exhibiting Photochromic Properties.
- [45] A. Samoladasa, D. Bikiaris, T. Zorbac, K.M. Paraskevopoulou, A. Jannakoudakisa, Samoladasa; Photochromic behavior of spiropyran in polystyrene and polycaprolactone thin films – Effect of UV absorber and antioxidant compound, Dyes and Pigments, Vol. 76, 2, (2008), Pp. 386-393.
- [46] Messori M., Toselli M., Pilati F., Fabbri E., Fabbri P., Busoli S.; Poly(caprolactone)/silica organic-inorganic hybrids as protective coatings for poly(methyl methacrylate) substrates. Surface coatings international. Part B, Coatings transactions (2003), vol. 86, No. 3, pp. 181-186.
- [47] Rui Lia, Kangming Nieb, Xiaofeng Shenb, Song Wangb; Biodegradable polyester hybrid nanocomposites containing titanium dioxide network and poly( $\epsilon$ -caprolactone): Synthesis and characterization; Materials Letters; Vol. 61, 6, (2007), pp. 1368-1371.

### *Referencias*

- [48] Fischer, Scott Welch, Cletus N. Assignee PPG Industries; US Patent 5185390 - Water strippable photochromic resin composition; Inc. No. de Aplicación. 802927, Fecha de registro 12/06/1991.
- [49] Choudhury, H, Collins, S. F Davidson, R.S. (1992), The color reversion of papers made from high-yield pulp - A Photochromic Process. *Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry*, 69 (1). pp. 109-119.
- [50] Tomasz Halamus, Piotr Wojciechowski; Synthesis of the (hydroxypropyl) cellulose–titania hybrid nanocomposite as seen by Raman spectroscopy; *Polymers for Advanced Technologies; Polym. Adv. Technol.* (2007); 18: pp. 411–417.
- [51] Tao He, Jiannian; Yao; Photochromism in composite and hybrid materials based on transition-metal oxides and polyoxometalates; *Progress in Materials Science*, Vol. 51, 6, Agosto (2006), pp. 810-879.
- [52] Jie Chena, Li Mei Aia; Preparation and photochromism of nanocomposite thin film based on polyoxometalate and polyethyleneglycol; *Materials Letters*; Vol. 61, 30, Diciembre (2007), pp. 5247-5249.
- [53] Li-Mei Aia, b, Wei Fenga; Evaluation of microstructure and photochromic behavior of polyvinyl alcohol nanocomposite films containing polyoxometalates; *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 109, 1, 15 (2008), pp. 131-136.
- [54] Dong-Guk Yu, Jeong Ho An, Jin Young Bae,; Preparation of titanium dioxide/poly(methyl methacrylate-co-n-butyl acrylate-co-methacrylic acid) hybrid composite particles via emulsion polymerization; *J Appl Polym Sci* 97: pp. 72-79, (2005).
- [55] F. L. S. Geurts, A. M Van Herk, A. L. German; Encapsulation of aluminium hydroxide fillers with polymethyl-methacrylate; *Journal of Microencapsulation*; (2001), Vol. 18, No. 4, pp. 533-543.
- [56] More a; Ritesh Kumar b, B. C. Yadav b, P. K. Khanna a.; Synthesis and Optical Properties of Anatase-TiO<sub>2</sub> Nanoparticles in Commercial Poly(methylmethacrylate): A Green Approach for Wider Acceptability; *International Journal of Green Nanotechnology: Materials Science & Engineering*, Vol. 1 ( 2009) , pp. M3 - M10.
- [57] S. M. Khaled, Ruohong Sui, Paul A.; Synthesis of TiO<sub>2</sub>-PMMA Nanocomposite: Using Methacrylic Acid as a Coupling Agent; *Langmuir*, (2007), 23 (7), pp 3988–3995.

### *Referencias*

- [58] Tian Hea, Yuanchao Wang; Super-hydrophobic surface treatment as corrosion protection for aluminum in seawater; *Corrosion Science*; Vol. 51, 8, (2009), pp. 1757-1761.
- [59] Yung-Hoe Hana, Alan Taylorb, Kevin M. Knowlesa; Characterisation of organic–inorganic hybrid coatings deposited on aluminium substrates; (*Surface and Coatings Technology*; Vol. 202, 9, 1 (2008), pp. 1859-1868.
- [60] <http://www.specialchem4adhesives.com/resources>.
- [61] S. G. Croll; The effect of titania pigment on the residual strain, glass transition and mechanical properties of a PMMA coating; *POLYMER*; Vol. 20, No. 11, (1979); pp. 1423 - 1430.
- [62] B. J. Briscoe, A. Chateauminois, T. C. Lindley; Fretting wear behaviour of polymethylmethacrylate under linear motions and torsional contact conditions; *Parsonage Tribology International* Vol. 31, No. 11, pp. 701–711, (1998).
- [63] Li Chang, Zhong Zhang, Lin Ye, Klaus Friedrich; Chapter 3. Synergistic effects of nanoparticles and traditional tribo-fillers on sliding wear of polymeric hybrid composites; *Tribology and Interface Engineering Series*; Vol. 55, (2008), pp. 35-61.
- [64] Qihua Wang, Xianqiang Pei; Cap. 4. The influence of nanoparticle fillers on the friction and wear behavior of polymer matrices; *Tribology and Interface Engineering Series*; Vol. 55, (2008), pp. 62-81.
- [65] M. Cirino, K. Friedrich, R.B. Pipes; Evaluation of polymer composites for sliding and abrasive wear applications; *Composites*; Vol. 19, 5, (1988), pp. 383-392.
- [66] S.V. Pravat, P.D. Calvart; Abrasive wear of particle filled polymers; *Journal of Material Science* 15 (1980), pp. 1746-1754.
- [67] Dariush Hosseinpoura, b, James T. Guthrie, John C. Berga; The effect of  $\alpha$ -alumina filler/acrylic–melamine polymer interfacial interactions on the abrasion resistance of an automotive topcoat layer; *Progress in Organic Coatings*; Vol. 62, 2 (2008), pp. 214-218.
- [68] S. Lewisa, V. Haynesa, R. Wheeler-Jonesb, J. Slyc, R.M. Perksb, L. Piccirilloa; Surface characterization of poly(methylmethacrylate) based nanocomposite thin films containing  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  nanoparticles.

### *Referencias*

- [69] Ahmad Zahirani Ahmad Azhara, M.M. Ratnamb, Zainal Arifin Ahmada; Effect of  $Al_2O_3/YSZ$  microstructures on wear and mechanical properties of cutting inserts; *Journal of Alloys and Compounds*; Vol. 478, s 1-2, 10 (2009), pp. 608-614.
- [70] Thomas Hüberta, Stefan Svobodab, Bernd Oertelb; Wear resistant alumina coatings produced by a sol-gel process; *Surface and Coatings Technology*; Vol. 201, 1-2, 12 (2006), pp. 487-491.
- [71] G. Ruhia, O.P. Modia, Effect of sintering temperatures on corrosion and wear properties of sol-gel alumina coatings on surface pre-treated mild steel; *Corrosion Science*; Vol. 50, 3, (2008), pp. 639-649.
- [72] Young, M.E., M. Murray, P. Cordiner "Stone consolidants and chemical treatments in Scotland"; Robert Gordon University, Building Research Establishment and Historic Scotland. Young, (1999).
- [73] Amit Chatterjee; *Journal of Applied Polymer Science*; Vol. 118, pp. 2890-2897, 5 (2010).
- [74] *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 15, Scattering to structural foams; John Wiley and Sons.
- [75] S.Ray, S.K.Nath, A.Kumar; Thermal and Mechanical Characterization of PMMA  $TiO_2$  Nanocomposites; *Advanced Materials Research* (Vol. 67); *Nanomaterials and Devices: Processing and Applications*; pp. 209-214; (2009).
- [76] E. D unuzovi, M. Marinovi; Thermal properties of PMMA/ nanocomposites prepared by in-situ bulk polymerization; *Polymer Composites*, Vol. 30, 6, pp. 737 - 742.
- [77] M. Panapoy, P. Wannasut, Bussarin Ksapabutr; Improvement of UV Protection Properties in Poly(Methyl Methacrylate) Sheet Coated by Titanium Dioxide/ Poly(Methyl Methacrylate) Hybrid Film; *Advanced Materials Research* (Vol. 55 - 57); *Smart Materials*; 501-504; ( 2008).
- [78] Zan Lin, Liu Zhongshi, Fa Weng, Peng Tyanyou; A novel polimethylmethacrylate (PMMA)- $TiO_2$  nanocomposite and its termal and photic stability; *Wuhan University Journal of Natural Sciences*; Vol.11, No.2 (2006), pp. 415-418.
- [79] Kim Jin-Woong; Shim Jong-Won; Titanium dioxide/poly(methyl methacrylate) composite microspheres prepared by in situ suspension polymerization and their ability to protect against UV rays; *Colloid and polymer Science*; (2002), Vol. 280, No 6, pp. 584-588.

### *Referencias*

- [80] Jiang Kui-Yang, Zhang Jun, Gui Lin-Lin; Synthesis and Characterization of PMMA-ZrO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Organic-Inorganic Hybrid Materials.
- [81] Laxmidhar Besra a, Meilin Liu b; A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD); *Progress in Materials Science* 52 (2007), pp. 1–61.
- [81A]** [<http://www.plasticstoday.com/articles/solar-photovoltaic-boom-could-double-demand-pmma-film-03302>].
- [82] M. Zarbov, I. Schuster, L. Gal-Or; Methodology for selection of charging agents for electrophoretic deposition of ceramic particles; *Journal of Materials Science*; 39 (2004), pp. 813–817.
- [83] B.J. Park, J.Y. Lee, J.H. Sung, H.J. Choi; Microcapsules containing electrophoretic suspension of TiO<sub>2</sub> modified with poly(methyl methacrylate); *Current Applied Physics* 6 (2006), pp. 632–635.
- [84] Bong Jun Park · Jun Hee Sung · Hyoung Jin Choi; Electrophoretic TiO<sub>2</sub> nanoparticle modified with poly (methyl methacrylate); *J Electroceram* (2006) 17: pp. 1031–1033.
- [85] Takahashi Kenji; Tadanaga Kiyoharu; Tatsumisago Masahiro; Matsuda Atsunori; Characterization and electrophoretic deposition of poly (phenylsilsesquioxane)- titania hybrid particles prepared by the sol- gel method; *Journal of the American Ceramics*; (2006), Vol. 89, No. 10, pp. 3107-3111.
- [86] Abdel Salam Hamdya, D.P. Butt, A.A. Ismail.; Electrochemical impedance studies of sol–gel based ceramic coatings systems in 3.5% NaCl solution; *Electrochimica Acta*; Vol. 52, 9, 15 (2007), pp. 3310-3316.
- [87] V. Nguyen, F. X. Perrin, J. L. Vernet; Protective organic-inorganic hybrid coatings on mild steel derived from Ti(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>-modified precursors; *Materials and Corrosion*; Vol. 55, 9, pp. 659 – 664; 2 (2004).
- [88] Jui-Ming Yeh, Chang-Jian Weng, Wen-Jia Liao, Yi-Wen Mau; Anticorrosively enhanced PMMA–SiO<sub>2</sub> hybrid coatings prepared from the sol–gel approach with MSMA as the coupling agent ; *Surface and Coatings Technology*; Vol. 201, s 3-4, 5 (2006), pp. 1788-1795.
- [89] I. Evchuck; R. I. Musii; R. G. Makitra; R. E. Pristanskii; Solubility of polymethyl methacrylate in organic solvents; *Journal of applied chemistry*; Vol. 78, No. 10, (2005), pp. 1576-1589.

### *Referencias*

- [90] S.H. Messaddeq a, S.H. Pulcinelli b; Microstructure and corrosion resistance of inorganic-organic ( $ZrO_2$ -PMMA) hybrid coating on stainless steel 1; *Journal of Non-Crystalline Solids* 247 (1999); pp. 164-170.
- [91] Ying-Sing Li, Abdul Baa; An environmentally friendly coating for corrosion protection of aluminum and copper in sodium chloride solutions; *Electrochimica Acta*; Vol. 53, 27, 15 (2008), pp. 7859-7862.
- [92] R. Zandi-zanda, A. Ershad-langroudia, A. Rahimia; Organic-inorganic hybrid coatings for corrosion protection of 1050 aluminum alloy; *Journal of Non-Crystalline Solids*; Vol. 351, s 14-15, 15 (2005), pp. 1307-1311.
- [93] G.X. Shena, Y.C. Chena, L. Lina, C.J. Lina D, Scantleburyb; Study on a hydrophobic nano- $TiO_2$  coating and its properties for corrosion protection of metals; *Electrochimica Acta*; Vol. 50, 25-26, 5 (2005), pp. 5083-5089.
- [94] Vargas Ortiz Ramón Álvaro; Tesis de Maestría; CINVESTAV-Qro.
- [95] IUPAC Compendio de terminología química; 2ª Edición (1997)
- [96] Lluvia Marisol Flores Tandy, José de Jesús Pérez Bueno, Yunny Meas Vong ; "Composito Fotocrómico de Resina Acrílica/Sol de Titania con Propiedades Adicionales Termocromicas y Anticorrosivas",. Solicitud en Trámite (03 de Mayo de 2007). Expediente MX/a/2007/005300, Folio: MX/E/2007/027446.
- [97] Olga Duluba, Cristiana Di Valentinb, Annabella Sellonic, Ulrike Diebold; Structure, defects, and impurities at the rutile  $TiO_2$  (0 1 1)-(2 × 1) surface: A scanning tunneling microscopy study; *Surface Science*; Vol. 600, 19, 1 (2006), pp. 4407-4417.
- [98] Mane RS, Joo OS, Lee WJ, Han SH; Unprecedented coloration of rutile titanium dioxide nanocrystalline thin films; *Micron*,38(1):85-90 (2006).
- [99] Ha Yong Lee, Yong Hwan Park, Kyung Hyun Ko; Correlation between Surface Morphology and Hydrophilic/Hydrophobic Conversion of MOCVD- $TiO_2$  Films; *Langmuir* 2000, 16, 7289-7293.
- [100] Ricardo H. Gonc-alves, Wido Herwig Schreiner, Edson R. Leite; Synthesis of  $TiO_2$  Nanocrystals with a High Affinity for Amine Organic Compounds; *Langmuir* 2010, 26(14), 11657-11662.

### *Referencias*

- [101] Reinaldo J. Gonzalez; Raman, Infrared, X-ray, and EELS Studies of Nanophase Titania; Dissertation; Virginia Polytechnic Institute and State; University; July 26, 1996; Blacksburg, Virginia.
- [102] T. Ohsaka, F. Izumi, and Y. Fujiki, *J. Raman Spectrosc.* 7, 321 (1978).
- [103] S. P. S. Porto, P. A. Fleury and T. C. Damen, *Phys. Rev.* 154, 522 (1966).
- [104] Akhmad Herman Yuwono, Binghai Liu, Junmin Xue; Controlling the crystallinity and nonlinear optical properties of transparent TiO<sub>2</sub>-PMMA nanohybrids; *J. Mater. Chem.*, 2004, 14, 2978 – 2987.
- [105] A. I. Kryukov, S. Ya. Kuchmii, A. V. Korzhak; Mechanism of photolysis of peroxy complexes of titanium(IV); *Theoretical and Experimental Chemistry*, Volume 24, 6, 649-655.
- [106] S. Ya. Kuchmii, A. I. Kryukov; Photochemical conversion of coordination compounds of titanium(IV) in alcohol matrices; *Theoretical and Experimental Chemistry*, Volume 20, 4, 393-398.
- [107] A. I. Kryukov, S. Ya. Kuchmii; Combination of low-temperature photolysis and ESR spectroscopy as a method for investigating nonparamagnetic complexes; *Theoretical and Experimental Chemistry*, Volume 25, 2, 179-184.
- [108] S. Ya. Kuchmii, A. V. Korzhak, A. I. Kryukov; Photochemical properties of peroxo complexes of titanium, intermediate products in the photocatalytic liquid-phase oxidation of alcohols; *Theoretical and Experimental Chemistry*, Volume 24, 1, 62-68.
- [109] Siddikig Li, Vincentj. Nowlan, P Arvizm. Rahim, Chackot Hankachaann, D Thomats. Tidwell; Photochemistry of oxalate esters as a route to free radicals. Decay routes of crowded free radicals; *CAN. J. CHEM.* Vol. 55. Pp 3349-3350; 1977.
- [110] A. Camargo, W. Aperador; Caracterización Mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica de Películas Anódicas Crecidas Sobre Al 2024-T3; *Rev. Col. Fís.*, vol. 41, No. 2, (2009).
- [111] [http://en.wikipedia.org/wiki/Titanium\\_isopropoxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Titanium_isopropoxide).
- [112] Teófilo Rojo Aparicio; Resonancia Paramagnética Electrónica y sus aplicaciones en la Caracterización de Sólidos Inorgánicos; Universidad Internacional Menéndez Pelayo (UIMP); Dpto. Química Inorgánica Universidad del País Vasco; 4 Junio, (2003).

### *Referencias*

- [113] <http://en.wikipedia.org/wiki/Polycaprolactone>.
- [114] Sinha et al., *Int. J. Pharm.*, 278, (2004).
- [115] [http://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinyl\\_alcohol](http://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinyl_alcohol).
- [116] [http://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinyl\\_acetate](http://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinyl_acetate).
- [117] [http://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinyl\\_acetate](http://en.wikipedia.org/wiki/Polyvinyl_acetate).
- [118] <http://www.hbbia.org/product/Polyethylene-Glycol-PEG20000--p-80660.html>.
- [119] <http://www.specialchem4cosmetics.com/tds/peg-20000/clariant/2047/index.aspx>.
- [120] [http://en.wikipedia.org/wiki/Hydroxypropyl\\_cellulose](http://en.wikipedia.org/wiki/Hydroxypropyl_cellulose).
- [121] E. Kanezaki, T. Sakamoto, A. Ookubo, K. Ooi.; Thermally induced colour change due to formation and decomposition of peroxide associated with formation of superoxide radical anion in synthetic hydrous titanium oxide from titanium(III) trichloride; *Journal of Materials Science Letters*; Vol. 12, No. 9 / (1993).
- [122] John Burgess, Sarah Maguire; Solvent effects on piezochromism of transition metal complexes; *Transition Metal Chemistry*; Vol. 23, No. 5 / (1998) pp. 615-618.
- [123] [http://en.wikipedia.org/wiki/Titanium\\_isopropoxide](http://en.wikipedia.org/wiki/Titanium_isopropoxide).
- [124] <http://www.aldrich.com>.
- [125] F. X. Perrin, V. N. Nguyen, J. L. Vernet; Water absorption characteristics of hybrid materials incorporating tetrabutyl titanate with acrylic polymer via sol-gel process; *Journal of Applied Polymer Science*; Vol. 97, 1, 20 (2005), pp. 92 – 102.
- [126] Yu. D. Pankrat'ev, Yu. Yu. Tanashev; The heat of wetting of aluminum hydroxyoxide obtained by the thermal activation of hydrargillite; *Russian Journal of Physical Chemistry A, Focus on Chemistry*.
- [127] Takashige Yoneda, Hisao Inokuma, Youhei Kawai, Katumasa Nakahara, Akemi Katou; Inorganic coating composition and hydrophilic coating film; USPTO Aplicación No.: 20070098906.
- [128] M. Tarasevich, "Ultrasonic Hydrolysis of a Metal Alkoxide without Alcohol Solvent", *Am. Ceram.Soc.Bull.*, vol. 63(3), pp. 500, (1984).



### *Referencias*

- [129] J. Zarzycki, "Sonogels", Chemical Processing of Advanced Materials, L. Hench, J. K. West (Eds), John Wiley: New York, pp. 84 (1992).
- [130] J. Zarzycki, "Sonogels", Heterogen. Chem. Rev., vol. 1, pp. 243-253, (1994).
- [131] <http://www.coloryapariencia.com.ar/cromatic.htm>.
- [132] Fatma H El-Batal; UV-Visible, infrared, Raman and ESR spectra of gamma-irradiated TiO<sub>2</sub>-doped soda lime phosphate glasses; Indian Journal of Pure & Applied Physics; Vol. 47, Sep 2009, pp. 631-642.
- [133] Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 4th ed, Vol. 24. John Wiley and Sons, New York, pp. 233-250 (1997).
- [134] (Mary Eagleson; Concise encyclopedia chemistry; Walter de Gruyter, 1994).

## Anexo A

Material anexo de las técnicas de  
caracterización empleadas y diseños  
implementados

## **Anexo A**

### **I. Colorimetría**

Nuestros ojos son el órgano más sensible y poderoso con el que obtenemos detalles de nuestro ambiente. Ellos nos ayudan a determinar la forma de objetos, tamaño, posición, disposición, orientación y movimiento. Estos objetos también se mapean en tres diferentes longitudes de onda. Comparando señales relativas en estas bandas, el cerebro puede obtener pistas acerca del material del que está conformado un objeto. Los datos que extraen nuestros ojos del espectro de distribución involucran una importante parte funcional y estética de nuestras vidas llamada color. Esto enfatiza que aunque el estímulo físico para color es favorable para una definición y medida precisa, la sensación resultante es enteramente subjetiva. La colorimetría proporciona métodos cuyas predicciones se pueden utilizar para encajar el estímulo que produce la misma sensación de color. Esta capacidad tiene utilidad significativa en la sociedad industrializada; por ejemplo, las diferentes partes de manufactura de una tela en diferentes países.

La colorimetría es utilizada en la evaluación de color, a través del uso del diagrama CIE (Figura 6), mediante las coordenadas correspondientes a este diagrama puede especificarse un color concreto. Representar el color con tres variables es, por lo menos, incómodo, por lo que la CIE implementó un sistema donde representa la cromaticidad del color en un plano y su luminosidad en un eje perpendicular al mismo. Para ello obtuvo las coordenadas cromáticas que se calculan de la siguiente manera:

$$x = X / (X + Y + Z) \quad 1.13$$

$$y = Y / (X + Y + Z) \quad 1.14$$

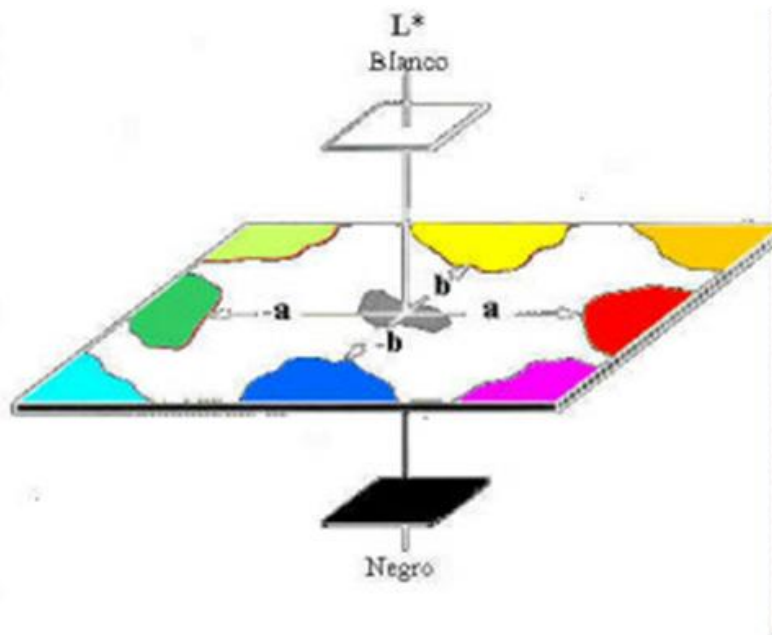
Los dos ejes ortogonales del plano de cromaticidad del color,  $a^*$  y  $b^*$  representan, en base al criterio de los colores oponentes, la variación rojo-verde ( $a^*$ ) y amarillo-azul ( $b^*$ )

$$L^* = 116 * (Y/Y_0)^{1/3} - 16 \quad 1.15$$

$$a^* = 500 * [ (X - X_0)^{1/3} - (Y - Y_0)^{1/3} ] \quad 1.16$$

$$b^* = 200 * [ (Y - Y_0)^{1/3} - (Z - Z_0)^{1/3} ] \quad 1.17$$

*Anexo A: Material anexo de las técnicas de caracterización empleadas*



**Figura A1.** Diagrama de Coordenadas para determinación de color [131].

## **Anexo D**

### **I. Resonancia Paramagnética Electrónica (EPR)**

EPR es una técnica espectroscópica de detecta especies químicas que tienen electrones desapareados. Un gran número de materiales contienen tales entidades paramagnéticas, lo cual puede ocurrir tanto como en bandas de conducción vacías, electrones atrapados en sitios dañados por radiación o como radicales libres, varios iones de transición, biradicales, estados triplete, impurezas en semiconductores, entre otros tipos.

La Resonancia paramagnética electrónica (RPE) o resonancia de espín electrónico (REE) es una técnica espectroscópica sensible a electrones desapareados. Esto es, generalmente, un radical libre, para moléculas orgánicas o un ion de un metal de transición, si es un compuesto inorgánico. Como la mayoría de las moléculas estables tienen una configuración de capa cerrada, con todos los espines emparejados, esta técnica tiene menos aplicación que la resonancia magnética nuclear (RMN).

La resonancia paramagnética electrónica (RPE) es una técnica muy similar a la resonancia magnética nuclear (RMN) ambas técnicas están basadas en la radiación electromagnética con momentos magnéticos de la materia solo que RPE excita espines electrónicos a diferencia de RMN que da lugar en los nucleares. La RPE es una técnica sensible a los electrones desapareados (radicales libres para moléculas orgánicas o iones de metales de transición para compuestos inorgánicos), además permite conocer los niveles energéticos que guardan cada uno de los orbitales moleculares al ser influenciados por el campo ligante del compuesto. La mayoría de las moléculas estables poseen una configuración de capa cerrada con los espines emparejados.

Unas de las aplicaciones de la RPE en diversos campos de investigación, Química, Física, Biología, Geología y Medicina. Ya que por su carácter no destructivo y su alta versatilidad es uno de los métodos de análisis que permite obtener valiosa información estructural y dinámica. Entre sus múltiples áreas de aplicación se pueden destacar las siguientes:

- Procesos redox - Cinéticas de reacción - Reacciones poliméricas - Reacciones enzimáticas - Fotosíntesis
- Radicales en tejidos vivos - Fenómenos de relajación - Transiciones de Fase - Semiconductores - Materiales Magnéticos

*Anexo A: Material anexo de las técnicas de caracterización empleadas*

- Geocronología

En principio, la posesión de un momento neto de espín electrónico es la única condición necesaria (y suficiente) que debe cumplir un material para poder ser estudiado por RPE. Son numerosos los sistemas que satisfacen esta condición:

-Radicales libres, en estado sólido, líquido o gaseoso.

-La mayoría de los iones de transición y tierras raras.

-Defectos en los cristales iónicos.

-Electrones de conducción en los semiconductores.

-Biradicales, sistemas en estado triplete.

Las especies paramagnéticas se engloban en dos categorías los radicales libres y los elementos de transición, sin olvidar algunas otras especies, atómicas o moleculares, paramagnéticas. Este es el caso, por ejemplo, de átomos de hidrógeno o moléculas de oxígeno diluidas en una matriz diamagnética. Por otra parte, técnicas como la detección óptica de la Resonancia Paramagnética permiten acceder al estudio de estados excitados cuando estos resultan ser paramagnéticos aunque el estado fundamental no lo sea.

Radicales libres. Un radical libre es una molécula que posee un electrón desapareado, el cual es el origen de su paramagnetismo. Esta definición, demasiado general, incluye tanto a radicales orgánicos como a diferentes tipos de radicales inorgánicos, algunos de estos presentes como defectos en distintos materiales (centros de color, impurezas localmente cargadas, trampas dadoras o aceptoras en semiconductores.).

Iones y átomos paramagnéticos. Desde el origen de la Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica, el estudio de los iones paramagnéticos mediante esta técnica ha dado lugar a un gran número de trabajos. Cada configuración electrónica presenta un comportamiento característico. En consecuencia, es posible determinar, en general, el estado de carga de la especie paramagnética a través de su espectro. La estructura hiperfina, debida a la interacción de los electrones desapareados con el espín nuclear, identifica unívocamente iones que posean núcleo con espín nuclear no nulo. Por otra parte, la dependencia del espectro con la orientación del



**Figura A2.** Construcción básica de un espectrómetro de RPE de banda con un campo de modulación de 100kHz y una detección de fase sensitiva (PSD). Entre el klystron, resonador (R) y detector, una frecuencia de microondas de alrededor de 10GHz se transfiere a través de guías de onda cuadradas (sección transversal de  $7 \times 25,4$  mm).

En los laboratorios de RPE aun se utilizan los espectrómetros de onda continuos (oc) mas que los espectrómetros de pulso. El trabajo anterior con la frecuencia de entrada continuamente constante de un klystron y el campo magnético externo variable con el tiempo de un electromagneto. En el estudio de radicales libres ( $g \approx 2$ ) a 9,5 GHz en la banda X, se necesita una inducción magnética de alrededor de 0.34 T. para la observación de un rango más grande de factor  $g$ , son necesarios magnetos con un nucleo de hierro para una intensidad de campo correspondientemente mayor.

El espectrómetro está compuesto de un remitente klystron con una frecuencia y potencia estabilizados, seguidopor un supuesto aislador para desacoplar el remitente. El atenuador que sigue no se muestra en la Figura. El circulador conduce la potencia remitente a la muestra, la potencia se refleja al detector, y la potencia se refleja del detector al cuarto brazo, el cual sirve como absorbedor. El resonador se localiza en la parte homogénea del campo magnético, el cual contiene la muestra y y gira a veces las muestras del cristal. El detector es un diodo de microonda, que rectifica solamente la frecuencia microondas mientras que deja la señal de la modulación (100 kilociclos) intacta.



## Anexo D

### III. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

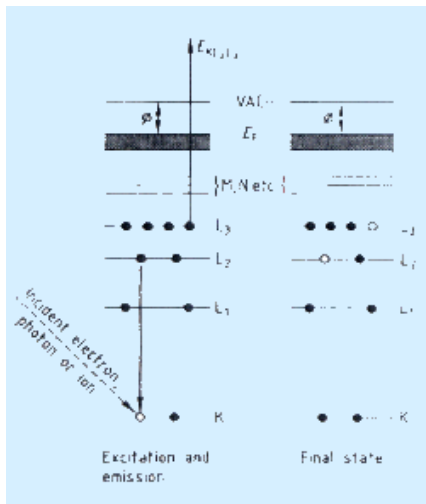
La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X es actualmente la técnica analítica de superficie más ampliamente usada. Cuando la estudiaron Siegbahn y col., se le denominó ESCA (espectroscopía electrónica para análisis químico), pero actualmente el nombre ESCA se considera demasiado general ya que hay muchas espectroscopías electrónicas de superficie. Sin embargo, el acrónimo ESCA se usa todavía, particularmente en los laboratorios de la industria, y en publicaciones. Las razones de la gran popularidad del XPS proceden de la combinación excepcional de información composicional y química, su fácil manejo, y la disponibilidad de equipos comerciales.

#### Principios

La superficie a analizar se irradia con fotones de rayos X blandos. Cuando un fotón de energía  $h\nu$  interacciona con un electrón en un nivel con una energía de ligadura  $E_B$ , la energía del fotón se transfiere completamente al electrón, con el resultado de la emisión de un fotoelectrón con una energía cinética:

$$E_{\text{Kin}} = h\nu - E_B - e\phi \quad (\text{C1})$$

donde  $e$  es la función de trabajo del aparato, que es pequeña y casi constante.



**Figura A3.** Principio electrónico de XPS.

Obviamente  $h\nu$  debe ser mayor que EB. El electrón emitido puede proceder de un nivel interno, o de una parte ocupada de la banda de valencia, pero en XPS la mayor atención se centra en los electrones de los niveles internos. Como no existen dos elementos que compartan el mismo conjunto de energías de ligadura electrónica, la medida de las energías cinéticas suministra un análisis elemental. En adición, la ecuación (1) indica que cualquier cambio en las EBs se reflejará en las  $E_{Kin}$ , lo que significa que cambios en el ambiente químico de un átomo pueden seguirse estudiando los cambios de las energías fotoelectrónicas, proveyendo información química. El XPS puede analizar todos los elementos de la tabla periódica con excepción del hidrógeno y del helio.

Aunque el XPS se relaciona principalmente con fotoelectrones y sus energías cinéticas, la salida de electrones por otros procesos también sucede. Un fotoelectrón emitido deja detrás de sí un hueco interno en el átomo. La secuencia de hechos que siguen a la creación del hueco interno se muestra esquemáticamente en la figura. En el ejemplo, el hueco se ha creado en la capa K, dando lugar a un fotoelectrón cuya energía cinética debe ser  $(h\nu - E_K)$ , y este hueco se ocupa mediante una transición electrónica desde la capa  $L_2$ . La energía  $E_K - E_{L_2}$  asociada con la transición puede disiparse bien en forma de un fotón de rayos X característico o perdiendo un electrón de una tercera capa, que en el ejemplo es  $L_3$ .

La segunda de las posibilidades se denomina proceso **Auger** en honor de su descubridor. El electrón emitido resultante se le denomina electrón Auger y su energía viene dada por

$$E_{KL_2L_3} = E_K - E_{L_2} - E_{L_3} \quad (C2)$$



**Figura A4.** Imagen de un aparato de XPS.

$E^*L_3$  está con un asterisco porque es la energía de ligadura del electrón en la capa L3 en presencia de un hueco en la capa L2, que no es lo mismo que  $EL_3$ .

La emisión de fotones de rayos X (la fluorescencia de rayos X) y la emisión de un electrón Auger son procesos que compiten entre sí, pero debido a la superficialidad de los niveles internos involucrados en los procesos XPS y Auger se favorece el proceso Auger.

Así en todos los espectros fotoelectrónicos de rayos X aparecen a la vez fotoemisiones y emisiones Auger. En XPS, las señales Auger pueden ser útiles pero no son básicas para la técnica, mientras que en AES, la ecuación (2) es la base de la técnica.

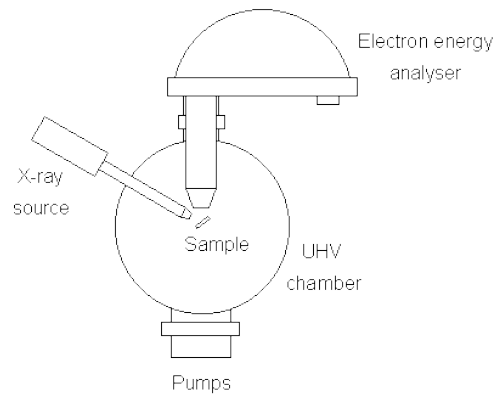
**Detección experimental de XPS**

Los requerimientos básicos de un experimento de fotoemisión (XPS O UPS) son:

1. una fuente fija de energía radiante (una fuente de rayos X para XPS o, típicamente, una lámpara de descarga de He para UPS).
2. un analizador de energía de electrones (que pueda dispersar los electrones emitidos de acuerdo a su energía cinética, y por lo tanto medir el flujo de electrones emitidos de una energía particular).
3. un ambiente de alto vacío (que permita que los fotoelectrones emitidos sean analizados sin interferencia de colisiones en fase gaseosa).

Este sistema se ilustra esquemáticamente en la Figura C.

*Anexo A: Material anexo de las técnicas de caracterización empleadas*



**Figura A5.** Arreglo experimental de un aparato de XPS.

Hay muchos diseños diferentes de analizadores de energía de electrones pero la opción preferida para los experimentos de fotoemisión es un analizador hemisférico concéntrico (CHA) que usa un campo eléctrico entre las dos superficies hemisféricas para dispersar los electrones de acuerdo a su energía cinética.

### **Aplicaciones**

Las áreas de conocimiento donde de la técnica XPS encuentra aplicación son muy variadas entre ellas:

- Análisis químico de superficies.
- Mapas químicos de composición de materiales.
- Análisis de aceros y otras aleaciones.
- Caracterización de láminas delgadas por ARXPS.
- Realización de perfiles de profundidad por XPS-AES.
- Caracterización de circuitos electrónicos.
- Estudio de soldaduras.
- Caracterización de polímeros.

AnexoD

IV. Método de depósito de recubrimientos para su evaluación por CNS

El sistema consiste de una cuchilla nivelada por dos soportes laterales que puede correr unidireccionalmente. El movimiento se realiza de manera manual, dada la necesidad de las distintas velocidades de evaporación de los solventes utilizados. En la Figura se observa el montaje

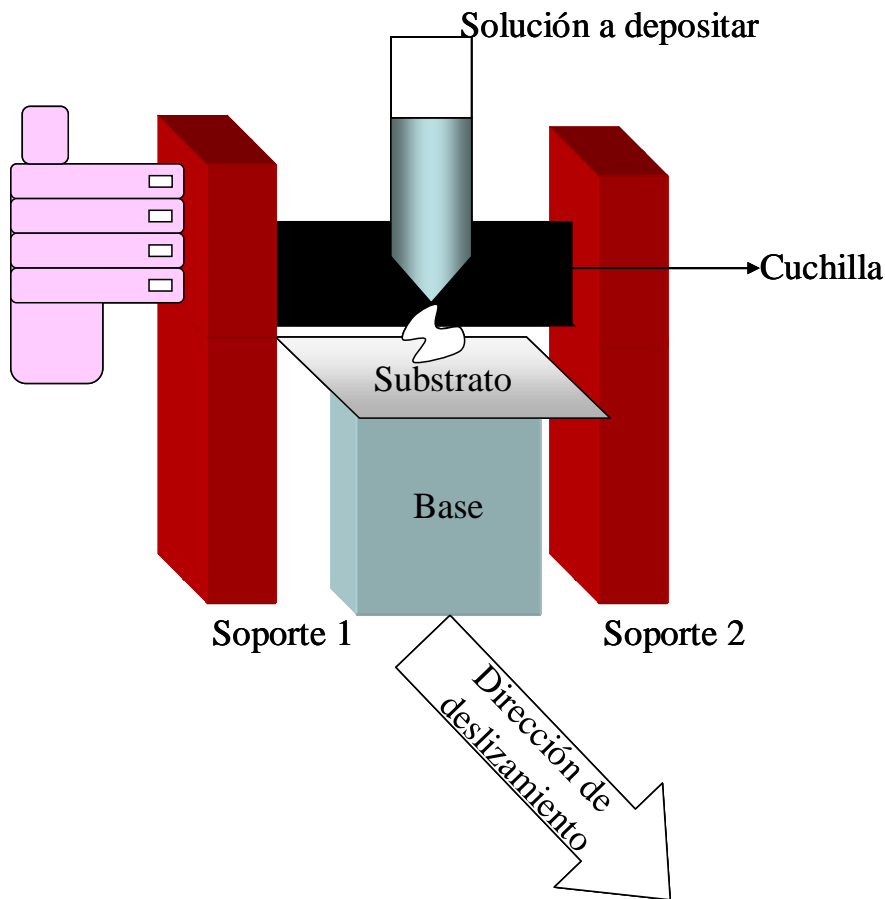


Figura A6 Sistema de depósito de recubrimientos utilizado.

## ANEXO E

### PRESENTACIONES EN CONGRESOS

8ª. Convención Nacional y Primer Concurso Centro y Sur Americano de Investigación Aplicada y Desarrollo Tecnológico en la Ciudad de Puebla con el trabajo Composito de Resina Acrílica/Titania con Propiedades Crómicas y sus Potenciales Aplicaciones.

Puebla, Puebla.

24-26 Nov 2008

Participación

Fifth international topical meeting on nanostructured materials and nanotechnology Nanotech 2008

UNAM, México, D. F

“Novel Photochromic Effect Amplified by the Nanosize of Titania Particles of a composite with Organic Polymers” - Poster.