



# Universidad de Guanajuato

*Campus Guanajuato*

## División de Ciencias Naturales y Exactas (DCNE)

*“Obtención de un copolímero de acrilato de butilo con metacrilato de glicidilo vía emulsión reforzado con nanopartículas de óxido de zinc para protección UV”*

Para obtener el grado de maestro en ciencia y tecnología de nanomateriales.

**Presenta:** I.Q. Adrián Joel Trejo García.

**Directores:** Dra. Rosalba Fuentes Ramírez, Dr. Roberto Yáñez Macías, Dr. David Contreras López

Guanajuato, Guanajuato México.

Agosto 2024.

## **Sinodales.**

---

Dra. Adriana Medina Ramírez.

---

Dr. Ramon Zarraga Núñez.

---

Dra. María del Rosario Galindo González

---

Dr. Antonio Guerra Contreras.

# Índice.

<b>Acrónimos</b> .....	1
<b>Dedicatoria</b> .....	2
<b>Agradecimientos</b> .....	3
<b>1. Resumen</b> .....	4
<b>2. Introducción</b> .....	6
<b>3. Marco teórico</b> .....	8
3.0 <i>Polímeros y su importancia</i> .....	8
3.1 <i>Polimerización por radicales libres</i> .....	14
3.3 <i>Acrilato de butilo, BuA</i> .....	23
3.4 <i>Metacrilato de glicidilo, GMA</i> .....	24
3.5 <i>Óxido de zinc</i> .....	25
3.6 <i>Materiales compuestos</i> .....	28
3.7 <i>Estado del arte</i> .....	32
<b>4. Justificación</b> .....	35
<b>5. Hipótesis</b> .....	36
<b>6. Objetivos</b> .....	36
<b>7. Metodología</b> .....	37
7.0 <i>Síntesis de nanopartículas de óxido de zinc</i> .....	37
7.1 <i>Polimerización vía emulsión</i> .....	37
7.2 <i>Obtención del nanocomposito polimérico</i> .....	38
7.3 <i>Diseño experimental para el proceso de emulsión</i> .....	38
7.4 <i>Medición de concentración micelar crítica</i> .....	39
7.5 <i>Determinación de viscosidad</i> .....	39
7.6 <i>Determinación de porcentaje de sólidos</i> .....	40
7.7 <i>Determinación de porcentaje de grumos</i> .....	40
7.8 <i>Espesores de película polimérica</i> .....	40
7.9 <i>Pruebas de protección UV y decoloración</i> .....	41
7.10 <i>Pruebas de hidrofobicidad</i> .....	41
7.11 <i>Pruebas de dureza y tensión</i> .....	41

7.12 Aplicación de emulsiones como adhesivo. ....	42
7.13 Análisis estadístico de micrografías SEM. ....	42
<b>8. Resultados y discusión. ....</b>	<b>43</b>
8.0 Síntesis de nanopartículas de óxido de zinc. ....	43
8.1 Espectroscopia FT-IR óxido de zinc. ....	43
8.2 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa. ....	45
8.3 Caracterización de ZnO por DRX. ....	46
8.4 Resultados de microscopia electrónica de barrido SEM. ....	48
8.5 Resultados de síntesis de polímero y material compuesto. ....	51
8.6 Espectroscopia FT-IR polímeros. ....	53
8.7 Resonancia magnética nuclear RMN. ....	62
8.8 Determinación de concentración micelar crítica (CMC) de dodecilsulfato sódico (SDS). ....	65
8.9 Dispersión de luz dinámica. ....	67
8.10 Determinación de viscosidad rotacional de las emulsiones. ....	72
8.11 Análisis termo gravimétrico TGA. ....	78
8.12 Determinación de porcentaje de sólidos. ....	83
8.13 Determinación de porcentaje de grumos. ....	85
8.14 Espesores de películas. ....	86
8.15 Pruebas de protección UV y decoloración de muestras. ....	87
8.16 Pruebas de hidrofobicidad. ....	94
8.17 Pruebas de tensión de probetas. ....	95
8.18 Pruebas de dureza. ....	101
8.19 Pruebas de adherencia ASTM D 3359-02. ....	102
8.20 Pruebas de tensión como aplicación de adhesivo. ....	106
<b>9. Conclusiones. ....</b>	<b>109</b>
<b>10. Perspectivas. ....</b>	<b>112</b>
<b>11. Referencias. ....</b>	<b>113</b>
<b>12. Anexos. ....</b>	<b>119</b>
<i>Anexo 1</i> Disociaciones de enlace. ....	119
<i>Anexo 2</i> Microscopia electrónica de barrido. ....	119
<i>Anexo 3</i> Espectroscopia FT-IR. ....	120
<i>Anexo 4</i> Resonancia magnética nuclear. ....	120

<i>Anexo 5 Espectroscopia ultravioleta-visible.</i> .....	121
<i>Anexo 6 Concentración micelar crítica.</i> .....	123
<i>Anexo 9 Viscosidad rotacional.</i> .....	125
<i>Anexo 10 Análisis termogravimétrico.</i> .....	127
<i>Anexo 11 Porcentaje de sólidos.</i> .....	127
<i>Anexo 12 Porcentaje de grumos.</i> .....	128
<i>Anexo 13 Pruebas de decoloración UV.</i> .....	129
<i>Anexo 14 Pruebas de hidrofobicidad.</i> .....	130
<i>Anexo 15 Pruebas de tensión y módulo de Young.</i> .....	131
<i>Anexo 15 Dureza.</i> .....	132
<i>Anexo 16 Pruebas de adhesividad ASTM.</i> .....	132

## **Acrónimos.**

ASTM – American Society for Testing and Materials (Sociedad americana para pruebas y materiales).

BuA – Acrilato de Butilo.

CIELAB – Espacio de color en las coordenadas L a b.

cm – centímetros.

CMC – Concentración Micelar Crítica.

CMP – Material compuesto de matriz polimérica.

DRX – Difracción de rayos X.

eV - Electronvoltio

FT-IR – Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier.

GMA – Metacrilato de Glicidilo.

HA – Escala de dureza Shore A.

mm – Milímetros.

nm – Nanómetros.

$r_i$  – Índice de reactividad.

RMN – Resonancia Magnética Nuclear.

SDS – Dodecilsulfato sódico.

SEM – Microscopia Electrónica de barrido.

TGA – Análisis Termo Gravimétrico.

UV – Ultra Violeta.

UV-Vis – Espectroscopia de Ultravioleta-Visible.

ZnO – Óxido de zinc.

$\Delta E$  – Magnitud de cambio de color de acuerdo a CIELAB.

## **Dedicatoria.**

*Este trabajo de investigación se lo dedicó a mi familia, a mis padres Adrián Trejo y Gabriela García por su incondicional apoyo en todos los sentidos especialmente emocional, sus consejos me hacen superar problemas y seguir adelante. También se lo dedico a mis queridas hermanas Rubí y Jade, gracias por siempre ayudarme y escucharme, por los momentos de risas y alegrías que pasamos juntos. A toda mi familia, les agradezco mucho su cariño, siempre tendrán mi apoyo incondicional.*

## **Agradecimientos.**

Primeramente, agradezco a Dios por escucharme y ayudarme en los momentos que solicité su ayuda, le agradezco cada momento de vida y la salud que me brinda para seguir adelante.

Agradezco a mi querida institución educativa, la universidad de Guanajuato por permitirme nuevamente ser un miembro estudiantil de esta mi querida universidad que tanto conocimiento me ha dado.

Agradezco a Conahcyt por la beca otorgada. el apoyo económico fue de mucha ayuda para sustentar la vida lejos de casa y una gran motivación para continuar estudiando. Gracias a Conahcyt pude concluir satisfactoriamente mi maestría.

Agradezco a mis apreciados directores de tesis, al Dr. David Contreras López por tanto empeño que pone en su trabajo, por la atención que me ofreció para avanzar lo mejor posible en este proyecto, por su calidad de clases que fueron las que me motivaron en emprender esta investigación en polímeros y por todos los conocimientos y experiencias que aprendí de él que formaran parte de mí. Agradezco a la Dra. Rosalba Fuentes Ramírez por su atención y todo el apoyo recibido durante mi maestría, agradezco sus sugerencias e ideas para complementar este proyecto. Agradezco al Dr. Roberto Yáñez Macías por su amabilidad y gran apoyo en este trabajo, por su disposición para resolver dudas y el tiempo que me dedico.

Agradezco a todos los docentes que tuve durante mi maestría, agradezco mucho sus enseñanzas, su paciencia y su dedicación, los conocimientos que nos transmitieron son invaluable y formaran parte de mi vida profesional por siempre.

Agradezco a mis queridos compañeros de clases que ahora considero grandes amigos, Claudia, Alicia, Jorge y Oscar, compartimos mucho conocimiento, alegría, frustraciones y experiencias inolvidables, siempre tendrán un apoyo conmigo.

Agradezco a mis queridos padres Adrián Trejo y Gabriela García por tanto apoyo, comprensión y cariño que me ofrecen, no hay palabras para expresar lo mucho que los quiero, son las personas más importantes en mi vida.

Agradezco a la Dra. Adriana Medina Ramírez por ser quien me inspiro en ser investigador del mundo nanométrico, también agradezco su invitación a este programa de maestría y finalmente a mi compañera de laboratorio y gran persona Erika Montero por explicarme detalles del trabajo y siempre apoyarnos a todos los miembros del equipo de polímeros.



## 1. Resumen.

En el presente trabajo de investigación se llevó a cabo la obtención de un nanocomposito polimérico constituido por el copolímero de acrilato de butilo (BuA) y metacrilato de glicidilo (GMA) reforzado con nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) para aplicarlo como un recubrimiento. El objetivo del proyecto, es evaluar el efecto que produce la incorporación de las nanopartículas de ZnO en el copolímero polar BuA/GMA para estudiar los efectos ante la radiación UV.

La obtención de la matriz polimérica fue a través del proceso de emulsión vía radicales libres y la incorporación de las nanopartículas de ZnO fue vía *in situ* siendo favorable en la protección ante la radiación UV-A. Las nanopartículas de ZnO se sintetizó mediante la técnica del sol-gel y fueron caracterizadas mediante las técnicas de (DRX) para comprobar la existencia de la fase cristalina Wurzita responsable de la protección UV. Mediante espectroscopia (UV-VIS), se determinó la capacidad de las nanopartículas para absorber energía en el intervalo de 100 a los 400 nm que corresponde a la región UV. Con la técnica microscopia electrónica de barrido (SEM) se pudo observar la morfología y distribución de tamaño del óxido de zinc teniendo una media común de 50 nanómetros y una morfología esférica.

Por su parte los polímeros se caracterizaron por (FT-IR), con lo cual se comprueba la presencia de los grupos funcionales de cada monómero y la señal característica de las nanopartículas de ZnO dentro de la matriz polimérica. La resonancia magnética de protón  $H^+$  (RMN) se aplicó para corroborar la estructura química en los copolímeros de las unidades monoméricas. Se aplicaron pruebas al látex de las emulsiones sintetizadas como porcentaje de sólidos, el cual resulto correctamente conforme a la composición previamente planificada, así como el porcentaje de grumos con resultados muy bajos que son indicativos de una buena calidad de las emulsiones obtenidas. Se aplicó dispersión de luz dinámica a las emulsiones para determinar el tamaño de partícula de estos con promedios de 50 nm obteniendo así una dispersión coloidal de polímeros en agua. Las pruebas de protección UV en las probetas expuestas a 15 días de radiación UV no presentaron cambios de color, lo que indica una buena conformación del material compuesto aplicado como recubrimiento.

## 1. Abstract.

In the present research work, a polymeric nanocomposite consisting of the copolymer of butyl acrylate (BuA) and glycidyl methacrylate (GMA) reinforced with zinc oxide nanoparticles (ZnO) was obtained to apply it as a coating. The objective of the project is to evaluate the effect produced by the incorporation of ZnO nanoparticles in the polar BuA/GMA copolymer to study the effects of UV radiation.

The polymer matrix was obtained through the emulsion process via free radicals and the incorporation of the ZnO nanoparticles was via in situ, being favorable in protection against UV-A radiation. ZnO nanoparticles are synthesized using the sol-gel technique and were characterized using (XRD) techniques to verify the existence of the Wurzite crystalline phase responsible for UV protection. Using spectroscopy (UV-VIS), the capacity of the nanoparticles to absorb energy in the range of 100 to 400 nm, which corresponds to the UV region, was determined. With the scanning electron microscopy (SEM) technique, the morphology and size distribution of zinc oxide could be observed, having a common average of 50 nanometers and a spherical morphology.

For their part, the polymers were characterized by (FT-IR), which checks the presence of the functional groups of each monomer and the characteristic signal of the ZnO nanoparticles within the polymer matrix. Proton H<sup>+</sup> magnetic resonance (NMR) was applied to corroborate the chemical structure in the copolymers of the monomeric units. Tests were applied to the latex of the synthesized emulsions as a percentage of solids, which resulted correctly in accordance with the previously planned composition, as well as the percentage of lumps with very low results that are indicative of good quality of the emulsions obtained. Dynamic light scattering was applied to the emulsions to determine their particle size with averages of 50 nm, thus obtaining a colloidal dispersion of polymers in water. The UV protection tests on the specimens exposed to 15 days of UV radiation did not show color changes, which indicates good conformation of the composite material applied as a coating.

## 2. Introducción.

El espectro electromagnético está conformado por diferentes regiones energéticas con distintas longitudes de onda, sin embargo, dos de las zonas que más presencia tienen en la superficie terrestre son la región visible y la región ultravioleta las cuales son emitidas directamente por el sol. Se le denomina radiación ultravioleta a la región del espectro electromagnético que comprende entre los 100 a los 400 nm de longitud de onda, esta región tiene un valor de energía considerable, de 1350 KJ/m<sup>2</sup> hasta los 1900 KJ/m<sup>2</sup> por día sobre una superficie expuesta al Sol (Smijová et al., 2024) y por lo cual se le considera una energía ionizante. Esta parte del espectro electromagnético puede alterar la estructura química de los materiales cuando pasan tiempos prolongados de exposición en la intemperie, principalmente los materiales orgánicos. Debido a las emisiones de fotones de alta energía se pueden iniciar varias reacciones fotoquímicas (tales como el rompimiento de enlaces entre los átomos constituyentes de la materia) y, por lo tanto, dañar el objeto especialmente los vulnerables ante la exposición a la radiación UV, generando un desgaste en la composición de un sinfín de materiales, entre estos se puede citar el papel, plásticos, madera, pigmentos, recubrimientos poliméricos, pinturas y acabados de recubrimiento (Lu et al., 2021).

En el caso particular de los plásticos, se tienen una gran cantidad de enlaces dobles y sencillos carbono-carbono que tienden a ser uno de los materiales que más fácilmente pueden ser dañados por la radiación UV (**Ver anexo 1**). Lo anterior debido a que cuando un polímero convencional se expone a tiempos prolongados bajo la radiación UV se generan radicales libres, derivando en el rompimiento homolítico de los dobles enlaces o enlaces sencillos carbono-carbono del polímero, estos a su vez siguen rompiendo los enlaces consiguientes lo que genera una descomposición del polímero y disminución de sus propiedades químicas y mecánicas. También aparecen problemas de decoloración, amarillamiento, agrietamiento, pérdida de resistencia o desintegración. Por lo tanto, los tintes y pigmentos que se utilizan como aditivos también se ven afectados de igual forma, presentando decoloraciones por la exposición de la radiación UV.

Se han desarrollado diversos filtros solares para proteger a los materiales contra la radiación UV, reduciendo su intensidad. Entre los más comunes se encuentran los óxidos inorgánicos como el ZnO y TiO<sub>2</sub>. En el avance de la protección UV, las nanopartículas inorgánicas y las moléculas orgánicas pequeñas juegan un papel crucial al filtrar los rayos UV. (Mao et al., 2021). La deposición de filtros UV transparentes basados en materiales de banda prohibida ancha de TiO<sub>2</sub>, ZnO y WO<sub>3</sub>; se considera un enfoque prometedor debido a su abundancia y bajo costo (Zhumanova et al., 2022).

Se han utilizado una amplia gama de materiales para recubrir superficies y proteger diferentes objetos. Algunos de estos materiales tienen tonos oscuros que absorben la luz y la radiación UV, mientras que otros requieren recubrimientos transparentes para mantener visible el material original. Los polímeros son especialmente populares como recubrimientos debido a su capacidad para formar resinas protectoras fáciles de aplicar. Estos recubrimientos suelen estar formulados como suspensiones líquidas que, al secarse, forman una película delgada sobre el sustrato, que puede ser de metal, cerámica o poliméricas. Además, los polímeros ofrecen una amplia variedad de colores y texturas.

Los recubrimientos poliméricos son diseñados principalmente con el propósito de cumplir una o varias funciones, como la protección contra daños externos del sustrato, la mejora del aspecto del producto, el aumento de la resistencia al desgaste, la defensa contra ataques químicos, la protección UV y la reducción de la fricción en la superficie. Además, tienen la capacidad de mejorar la conductividad eléctrica, aumentar la resistencia eléctrica, preparar la superficie para un procesamiento posterior y reparar las superficies gastadas o erosionadas durante el servicio.

A parte de los polímeros convencionales, también se pueden generar recubrimientos con materiales compuestos, estos recubrimientos incorporan un material de refuerzo que añade nuevas características a la matriz polimérica. Esto ha resultado en una amplia gama de productos, desde barnices que contienen partículas micrométricas para obtener acabados brillantes, hasta materiales compuestos que incluyen nanomateriales para proporcionar propiedades antibacterianas o protección contra la radiación UV

El óxido de zinc en escala nanométrica ha demostrado grandes propiedades como fotocatalizador y como filtro ante la radiación UV. Este óxido presenta un alto índice de refracción, además estas nanopartículas no solo son más eficientes para bloquear los rayos UV, ya que tienen una mayor relación área superficial/volumen, sino que también pueden ser translúcidos si se encuentran diluidos, lo que hace que su utilidad sea mayor que la de las partículas a granel (Rawat et al., 2018).

Por lo tanto, el presente trabajo de investigación se enfocó en la propuesta y elaboración de un recubrimiento polimérico mediante la copolimerización de acrilato de butilo (BuA) y metacrilato de glicidilo (GMA) vía un proceso de emulsión, el cual tuvo como objetivo formar un material compuesto llevando un refuerzo en el interior de su matriz, que fueron nanopartículas de óxido de zinc, las cuales ayudaron a disminuir los daños ante la radiación UV. En dependencia del estado final del copolímero y de su estado físico, se realizaron diversas pruebas mecánicas para evaluar sus propiedades como composito. También se llevaron a cabo las caracterizaciones pertinentes como SEM, RMN, IR-FT, TGA y DRX a los materiales precursores y al composito obtenido para analizar la composición química y la naturaleza resultante.

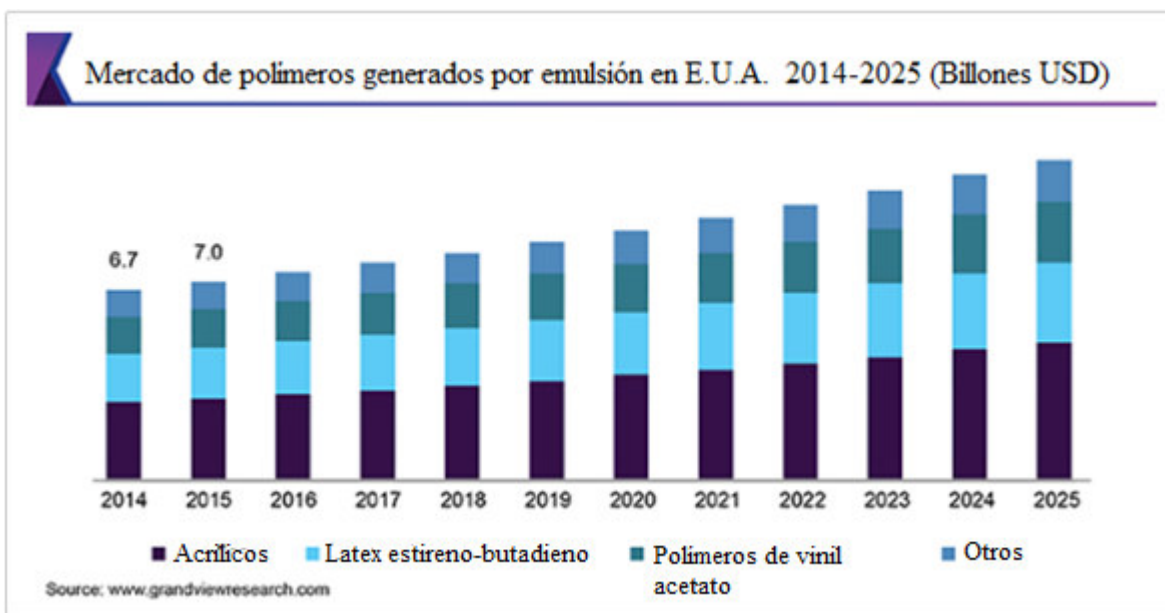
### 3. Marco teórico.

#### 3.0 Polímeros y su importancia.

A modo de establecer algunos conceptos que se utilizan a lo largo de la presente tesis se entiende que la palabra "polímero" describe una molécula que se forma mediante la repetición de una unidad más simple, conocida como monómero. Los monómeros son pequeñas moléculas de las cuales se originan los polímeros [Del griego: *poli* = muchos; *meros* = parte, *mono* = uno]. Entre las propiedades particulares de los polímeros se encuentra su gran tamaño, lo que les permite exhibir diversas interacciones a lo largo de su cadena, generando amplias áreas de contacto en superficies. Los polímeros se pueden clasificar como naturales y sintéticos. Dentro de los polímeros sintéticos, se distinguen los orgánicos e inorgánicos, mientras que los polímeros naturales son comúnmente conocidos como biopolímeros. (Carraher, 2013).

Los polímeros son moléculas de gran tamaño formadas por unidades monoméricas que se repiten a lo largo de la cadena. Los monómeros, son compuestos principalmente por átomos de carbono y por grupos colgantes o sustituyentes con uno o más átomos. Por tanto, estas sustancias orgánicas, son responsables de la composición y propiedades de los materiales poliméricos (E. Hermidia, 2011).

Como dato de interés, en 2018 el mercado global de polímeros por emulsión fue valuado en 39 430 millones de dólares estadounidenses y se proyecta que experimente un crecimiento anual compuesto (CAGR) del 6,3 % entre 2019 y 2025. Se anticipa que el aumento en la utilización del producto en pinturas, recubrimientos y adhesivos impulsará este crecimiento, (Ver figura 3.0).



*Figura 3.0 Mercado de polímeros por emulsión en E.U.A. (Grand view research, 2019).*

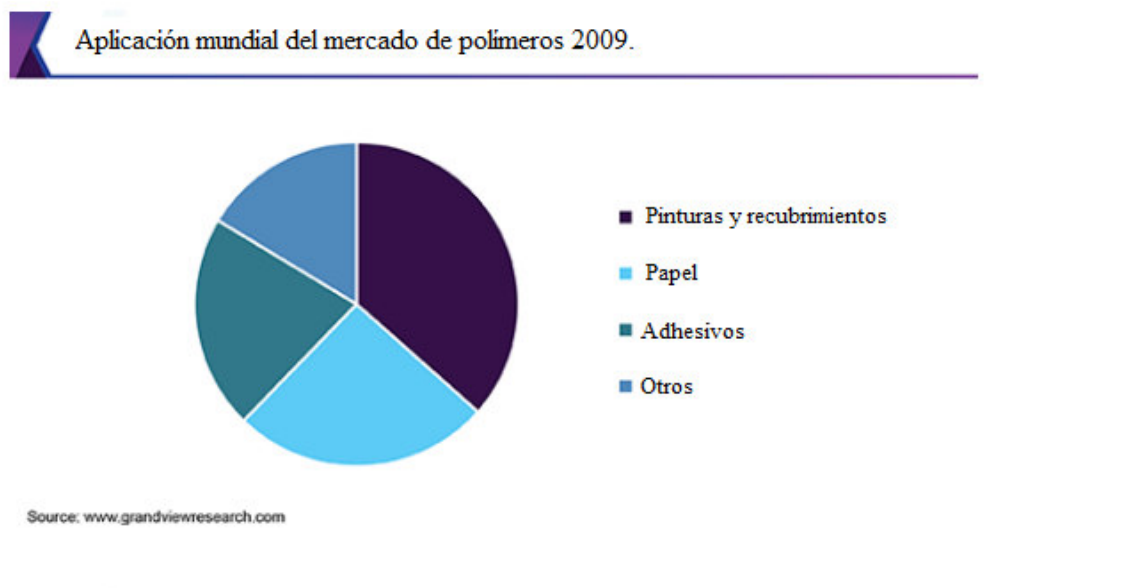
El incremento en los proyectos de construcción, especialmente en economías emergentes de Asia Pacífico y Medio Oriente, ha generado una mayor demanda de pinturas y recubrimientos de alta calidad, lo que a su vez se espera que incremente los volúmenes de la industria. Además, se anticipa que el mejoramiento en el uso de adhesivos en la industria de recubrimientos para automóviles tendrá un impacto significativo en el crecimiento del mercado en los próximos años.

Esto ha provocado que las preocupaciones ambientales vayan en aumento y están llevando a los organismos reguladores, como la Agencia de Protección Ambiental (EPA) por sus siglas en inglés y el Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de Productos Químicos (REACH) por sus siglas en inglés, o en su caso en México la Secretaria de medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) se han propuesto establecer normativas estrictas para fomentar el uso de productos de origen biológico y reducir al mínimo los impactos adversos en el medio ambiente. Estos organismos han establecido estándares según la Ley de Aire Limpio para regular las emisiones químicas nocivas, que incluyen el cloruro de metilo, el estireno, el acrilonitrilo y el tolueno. Tales iniciativas están promoviendo la adopción de polímeros de emulsión a base de agua en lugar de productos sintéticos.

Razón por lo que el mercado de polímeros en emulsión se ha dividido en segmentos que incluyen acrílicos, látex de estireno-butadieno, polímeros de acetato de vinilo y otros como se ve en la **(Figura 3.0)**. Se anticipa que los acrílicos experimentarán el crecimiento más acelerado en los próximos años, impulsado por la creciente demanda de productos de los segmentos de polímeros superabsorbentes y adhesivos y selladores.

Se prevé que el aumento de las actividades de construcción y edificación en los países en desarrollo contribuirá aún más a la demanda. También se espera que el aumento en la aplicación de polímeros acrílicos en el tratamiento del agua contribuya al crecimiento del mercado. Asimismo, se prevé que el acetato de vinilo experimente un desarrollo significativo entre 2019 y 2025 debido a la ampliación de su base de aplicaciones en la fabricación de adhesivos, papel, telas y madera.

De acuerdo con su aplicación, el mercado ha sido dividido en segmentos que incluyen pinturas y recubrimientos, revestimientos de papel y cartón, adhesivos y otros. En 2018, las pinturas y recubrimientos representaron la mayor parte del mercado y se espera que sigan siendo dominantes durante el período previsto. Los consumidores están enfocándose en la calidad y la estética, lo que se espera que impulse la demanda de pinturas de calidad mejorada y recubrimientos tecnológicamente avanzados durante el período de pronóstico (Grand view research, 2019) (Ver figura 3.1).

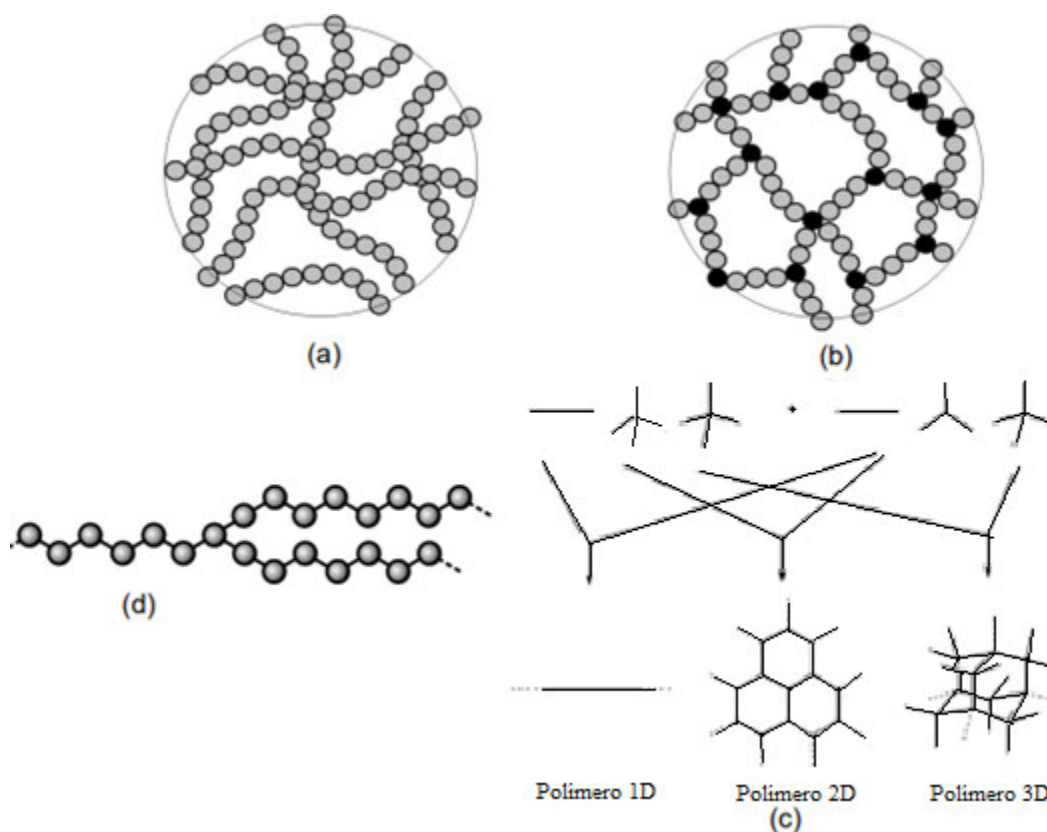


**Figura 3.1** Mercado de polímeros por emulsión en E.U.A. (Grand view research, 2019).

Los polímeros desempeñan un papel fundamental en la vida cotidiana, ya que se emplean en una amplia gama de herramientas y equipos debido a sus propiedades físicas y químicas. Estos materiales son versátiles y se pueden adaptar para fabricar una variedad de productos según las necesidades específicas. Entre los materiales poliméricos más comunes se encuentran los plásticos. Por ejemplo, el policloruro de vinilo (PVC) se utiliza en la fabricación de tuberías y conductos para el transporte de líquidos, mientras que el polietileno (PE) y el polipropileno (PP) se emplean en la producción de diversos tipos de contenedores, envases y materiales para conductos.

Las fibras hechas a base de polímeros tienen una amplia gama de aplicaciones, especialmente en la industria textil, y pueden ser fabricadas a partir de polímeros como el nylon o los poliésteres. Los elastómeros, también conocidos como hules, se utilizan en una variedad de productos como llantas, mangueras, cojinetes y empaques. Aquellos basados en poliuretano son empleados para la fabricación de suelas en la industria del calzado y en la automotriz para fascias y salpicaderas, además de ser utilizados en la formulación de adhesivos. Las pinturas actuales a base de agua, conocidas como pinturas látex, están compuestas por una variedad de polímeros como vinílicos, acrílicos, estirénicos, poliéster y epóxicos, destacando por su resistencia al agua. (Sperling L H., 2015).

Como se puede observar, existe una amplia gama de aplicaciones con los materiales poliméricos y esto se debe a que se pueden sintetizar químicamente a modo o definir la arquitectura final de este, por lo tanto, la estructura molecular de los polímeros puede categorizarse como lineal, ramificada o entrecruzada, y las discrepancias entre cada tipo se basan en variaciones en la disposición de los monómeros. Esta clasificación ofrece un criterio adicional para diferenciar los polímeros, ya que cada estructura principal exhibe propiedades y características únicas (**Ver figura 3.2**). Como resultado, cada estructura se beneficia de aplicaciones específicas, influenciadas por la disposición de los monómeros que constituyen la estructura.





*Figura 3.2 Ejemplos de polímeros (a) lineales, (b) entrecruzados, (c) ramificados y (d) reticulados* (F. López Serrano, 2015).

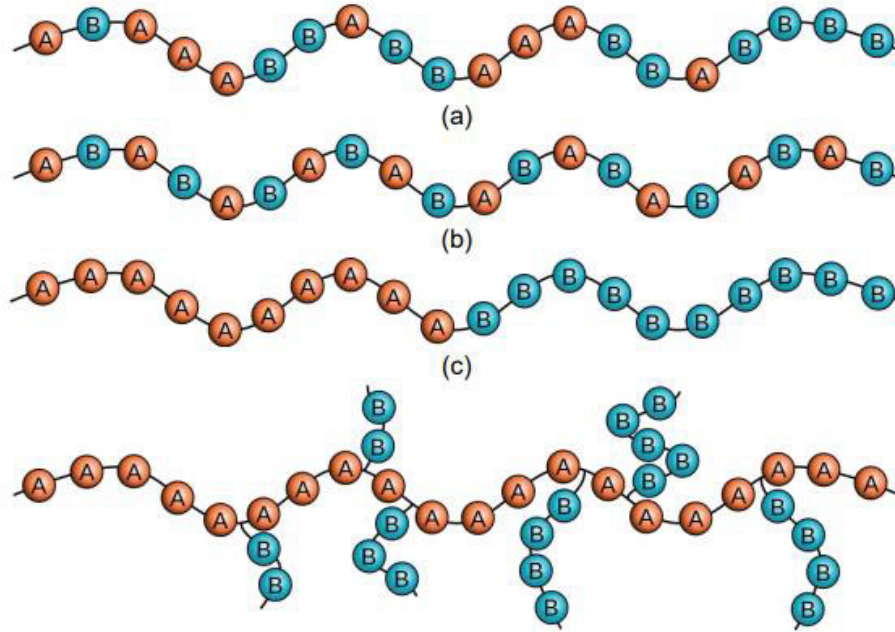
La estructura más básica es la lineal, la cual es característica de los polímeros de alta densidad, aunque se les denomina "cadenas rectas", en realidad las moléculas no se disponen de manera totalmente extendida, sino que forman enredos. Incluso el polímero más simple, el polietileno de alta densidad, no es completamente lineal, ya que los enlaces presentan un ángulo de  $109.5^\circ$  y permiten rotación libre, lo que resulta en diferentes conformaciones de la cadena, que puede estar enrollada, superpuesta o entrelazada con otras moléculas.

Los polímeros lineales exhiben una alta flexibilidad debido principalmente a las fuerzas de Van der Waals y, en menor medida, a las fuerzas eléctricas asociadas con los grupos polares. Estos polímeros tienen la capacidad de fluir cuando se calientan debido al aumento del movimiento molecular.

Por otro lado, los polímeros ramificados presentan grupos voluminosos o cadenas cortas unidas a la cadena principal, lo que reduce la movilidad de la cadena y los hace menos flexibles que los lineales, generalmente con una temperatura de fusión más elevada. Los polímeros que pueden fundirse y procesarse de manera reversible se conocen como termoplásticos, es decir, que pueden fluir con el calor. (Yalcin & Demirbag, 2022).

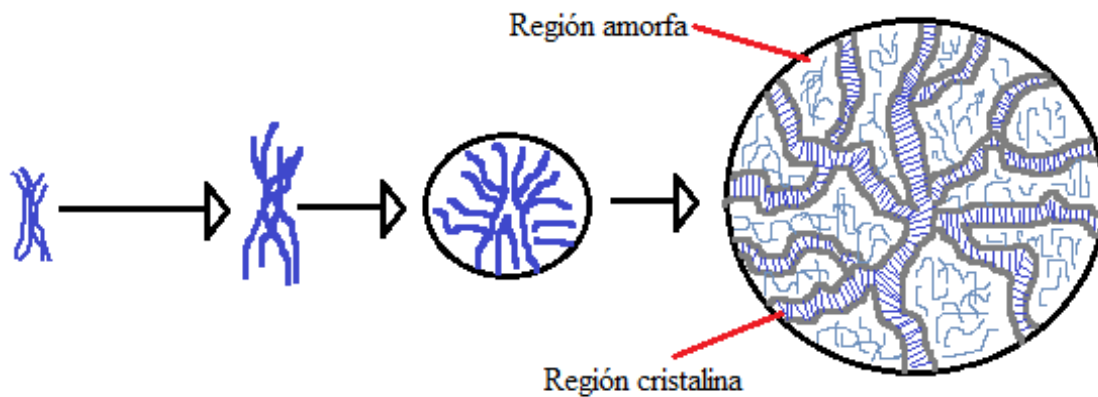
También se tiene otra configuración de polímeros, los llamados polímeros entrecruzados los cuales tienen una unión tridimensional debido a las uniones de cadenas poliméricas en diferentes direcciones y en las tres orientaciones dimensionales (**Ver figura 3.2**). La estructura compleja de este tipo de polímeros les confiere propiedades distintas a los demás polímeros. Generalmente los polímeros entrecruzados tienen una mayor resistencia mecánica y mayor rigidez debido a las uniones laterales presentes en la estructura, también presentan una estabilidad térmica mejorada con respecto a los polímeros no entrecruzados.

En dependencia a su composición, los polímeros pueden clasificarse en homopolímeros o copolímeros. Los homopolímeros consisten en una sola unidad repetitiva o el mismo monómero (AAA), mientras que los copolímeros están compuestos por dos o más unidades monoméricas diferentes que reaccionaron para formar la cadena polimérica (por ejemplo, AAABBABBBB). Existen diversos tipos de sistemas de copolímeros. Los copolímeros aleatorios presentan los monómeros distribuidos de forma aleatoria a lo largo de la cadena, como en el caso de AABABBBABBBAAABA. Los copolímeros alternantes muestran un orden definido, como en ABABABAB. En los copolímeros en bloques, la cadena está formada por bloques de diferentes monómeros a lo largo de ella, por ejemplo, AAAAABBBBBBAAAAAAAAA. También están los copolímeros colgantes (grafted), donde las cadenas de otro polímero cuelgan a lo largo de una cadena medular (**Ver Figura 3.3**).



**Figura 3.3** Esquema de copolímeros (a) aleatorios, (b) alternados, (c) en bloques y (d) colgantes o grafted (F. López Serrano, 2015).

Desde un punto de vista morfológico, los polímeros en estado sólido pueden presentar una estructura tanto amorfa como cristalina. En los polímeros amorfos, no hay un orden estructural evidente a lo largo de las cadenas. Estos polímeros suelen estar compuestos por moléculas con una forma irregular que no pueden organizarse de manera ordenada. Por otro lado, cuando la geometría de las macromoléculas permite un arreglo ordenado, puede formarse una estructura cristalina. Las regiones cristalinas pueden manifestarse como grandes dominios o como pequeños agregados esféricos de regiones cristalinas (llamadas esferulitas) (Ver figura 3.4) lo que puede influir en la translucidez u opacidad de algunos polímeros.



**Figura 3.4** Esquema de crecimiento y formación de esferulita polimérica.

### *3.1 Polimerización por radicales libres.*

La polimerización por radicales libres se destaca como una vía fundamental para la síntesis de polímeros de vinilo, por lo que lo convierte en uno de los métodos de polimerización más adaptables y que es muy tolerable a impurezas. Aproximadamente el 40% de todos los polímeros fabricados en América del Norte se producen mediante este mecanismo. Entre estos se encuentran el poliestireno (PS), el polimetilmetacrilato (PMMA), el poli acetato de vinilo (PVA) y el polietileno (PE), junto con muchos otros polímeros de gran volumen

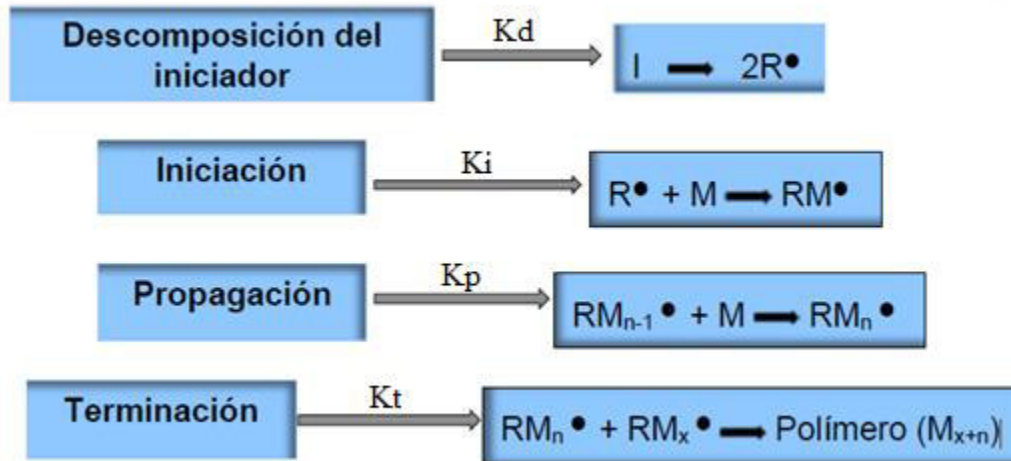
Una característica destacada de este proceso de polimerización es que el centro activo de la cadena de crecimiento queda retenido por una sola molécula de polímero a medida que esta crece. Esto significa que la mezcla parcialmente polimerizada está compuesta principalmente por polímeros de alto peso molecular y monómeros prácticamente sin modificar, con escasez de cadenas de peso molecular intermedio. De hecho, los polímeros generados durante las etapas iniciales de la polimerización, incluso en las primeras fracciones de conversión porcentual, poseen un peso molecular comparable a aquellos formados en las etapas posteriores del proceso (Zhang et al., 2021).

La polimerización por radicales libres sigue tres etapas: iniciación, propagación y terminación (**Ver figura 3.5**).

**Iniciación:** Consiste en dos reacciones secuenciales. La primera es la generación de radicales libres, los cuales pueden ser formados mediante diferentes tipos de reacciones. Como ejemplo se puede presentar la generación de radicales mediante una disociación homolítica de un compuesto (iniciador), que da como resultado dos fragmentos en el que cada uno tiene un electrón no apareado y posteriormente interactuar con una unidad monomérica para dar paso a los primeros radicales.

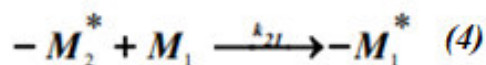
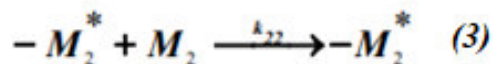
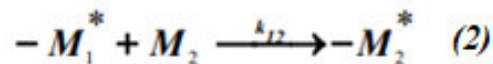
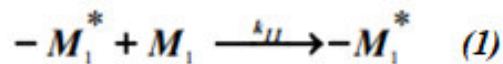
**Propagación:** La segunda fase es la propagación, que implica la incorporación continua de monómero. Cada adición convierte al radical en otro radical, pero de mayor tamaño por una unidad (radical polimérico), lo que significa que los monómeros se agregan uno tras otro de manera sucesiva hasta formar una cadena de alto peso molecular.

**Terminación:** La última fase en la reacción por radicales libres es la finalización del crecimiento de las cadenas. Múltiples métodos pueden provocar esta finalización (transferencia a monómero, a iniciador, entre otros), aunque la forma más frecuente de finalización ocurre cuando dos radicales poliméricos se encuentran.



**Figura 3.5** Mecanismo de polimerización por radicales libres donde *I* representa el iniciador, *R*<sup>•</sup> al radical libre formado en la descomposición del primero, *M* el monómero. (E. Montero Guzmán, 2020).

La velocidad de la polimerización tiene un impacto directo en el crecimiento molecular y varía dependiendo de si se trata de homopolímeros o copolímeros, conforme al modelo de primer orden de Markov o modelo terminal de copolimerización. Considerando la etapa de propagación de dos monómeros distintos, *M*<sub>1</sub> y *M*<sub>2</sub>, y suponiendo que la reactividad de las especies propagantes, depende únicamente de la unidad monomérica al final de la cadena y no de la composición de la cadena previa a esta unidad, se pueden establecer cuatro posibles reacciones de propagación. *M*<sub>1</sub><sup>\*</sup> y *M*<sub>2</sub><sup>\*</sup> son las especies propagantes (**Ver figura 3.6**).



**Figura 3.6** Mecanismo de polimerización de distintas rutas entre la formación de un copolímero (J.J. Mendoza, 2014).

Donde *k*<sub>11</sub>, *k*<sub>12</sub>, *k*<sub>22</sub> y *k*<sub>21</sub> se refieren a las constantes de velocidad de propagación. Es importante señalar que cuando un centro reactivo se propaga mediante la adición de un monómero idéntico, se denomina homopropagación, como es el caso de las reacciones 1 y 3

de la **(Figura 3.6)** y propagación cruzada, como es el caso de la reacción 2 y 4 generando el copolímero.

La ecuación de copolimerización viene dada por la reacción de las concentraciones iniciales y los índices de reactividad de cada polímero  $r_1$  y  $r_2$ , de acuerdo con la expresión de Mayo-Lewis:

$$\frac{dM_1}{dM_2} = \frac{[M_1] (r_1[M_1] + [M_2])}{[M_2] ([M_1] + r_2[M_2])}$$

Donde  $[M_1]$  y  $[M_2]$  son las concentraciones de los monómeros presentes.

Las diversas predicciones sobre los copolímeros obtenidos dependen de los productos de los índices de reactividad involucrados. Esto implica la cinética previamente predicha, el tipo de copolímero y el estudio de las especies propagantes, donde los índices de reactividad consideran la cinética de cada monómero cuando está presente como especie propagante. Por lo tanto, se tienen los siguientes criterios:

**a) Copolímero ideal o aleatorio  $r_1 \cdot r_2 = 1$ .**

En esta situación, ambas especies propagantes muestran igual preferencia hacia cualquiera de los dos monómeros debido a que presentan la misma reactividad. Por lo tanto, se obtiene un copolímero aleatorio con una composición igual a la de los monómeros de alimentación. Si las relaciones de reactividad son diferentes a uno, es decir, si  $r_1 > 1$  y  $r_2 < 1$ , esto indica que un monómero es más reactivo que el otro hacia ambas especies en propagación. En este caso, se obtendrá un copolímero con una mayor proporción del monómero más reactivo, pero aun manteniendo una distribución aleatoria.

**b) Copolímero alternado  $r_1 \cdot r_2 = 0$ .**

En esta situación, cada una de las especies propagantes de los monómeros muestra una preferencia por añadirse al monómero opuesto. Por lo tanto,  $M_1^*$  solo se adicionará con  $M_2$  o  $M_2^*$  y viceversa, lo que resulta en la formación de un copolímero alternado. La alternancia de monómeros perfecta se logra cuando los valores de  $r_1$  y  $r_2$  son ambos iguales a 0.

Si  $r_1 \gg 1$  y  $r_2 < 1$ , ambas especies propagantes tienen preferencia por propagarse con  $M_1$ . En este caso, se observa una tendencia hacia la homopolimerización consecutiva de los dos monómeros: primero se polimeriza  $M_1$  hasta que se agota, y luego ocurre lo mismo con  $M_2$ , teniendo un copolímero en bloques con una carga principal de  $M_2$ .

**c) Copolimerización por bloques  $r_1 > 1$   $r_2 > 1$ .**

En esta situación, se forma un copolímero en bloques, donde primero se polimeriza un monómero y alternando sigue el otro, dando lugar a una alternancia de bloques. (J.J. Mendoza, 2014).

### *3.2 Polimerización por emulsión.*

Las emulsiones constituyen dispersiones de una fase líquida en forma de pequeñas gotas (fase dispersa) dentro de otra fase líquida conocida como fase continua. Existe una gran variedad de emulsiones típicas que se emplean en el uso cotidiano, productos como la leche, la mayonesa o el yogurt son ejemplos de emulsiones. También se presentan otras de uso más industrial como lo es el asfalto y algunos tipos de pinturas. Las emulsiones constan de dos fases, estas dos fases son mutuamente insolubles y, por lo general, exhiben una apariencia blanca y lechosa similar al látex. Las emulsiones presentan un equilibrio termodinámico que está en función de la concentración de estas, pues cuando la concentración de la emulsión es muy grande en su fase dispersa tienden a ser inestables y separar sus fases. Así mismo a mayor concentración se presenta una mayor viscosidad de la emulsión.

Es posible preparar emulsiones con una amplia gama de viscosidades, desde aquellas con viscosidad similar a la del agua hasta emulsiones muy espesas, como la mayonesa. A pesar de que las emulsiones pueden ser estables desde el punto de vista cinético, son intrínsecamente inestables desde el punto de vista termodinámico, por lo que es necesario tener precaución al manipularlas o almacenarlas.

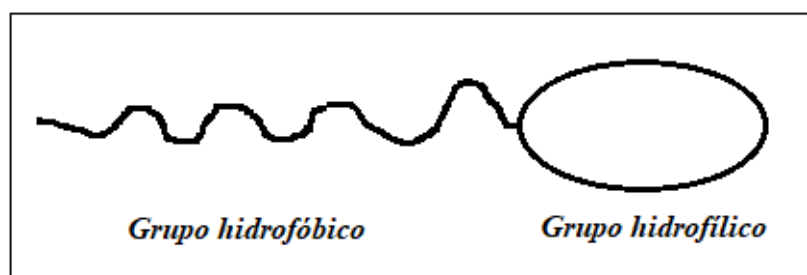
Para preparar las emulsiones es necesaria una gran cantidad de energía mecánica para dispersar uno de los líquidos en el otro en forma de gotas. Esta energía se utiliza para aumentar el área interfacial y se puede proporcionar mediante agitación mecánica, ultrasonido, flujo de aire, etc. Con el fin de facilitar la formación de las emulsiones e incrementar su estabilidad normalmente se les adiciona un surfactante, el cual tiene como función disminuir la tensión interfacial. La polimerización en emulsión es un proceso que se utiliza para producir hules sintéticos, así como polímeros vinílicos y acrílicos, entre otros como ya se mencionó.

El resultado final de la polimerización en emulsión es un látex, que se define como una dispersión estable de partículas poliméricas en agua, generalmente se encuentran como dispersiones coloidales. Este método de polimerización es ampliamente utilizado en la industria debido a su capacidad para controlar fácilmente la reacción. A diferencia de otros métodos como la polimerización en solución, masa o suspensión, la polimerización en emulsión permite la obtención simultánea de pesos moleculares grandes y altas velocidades de reacción. Un sistema básico de polimerización en una fase continua es el uso de agua, el

monómero para polimerizar insoluble en agua, un agente tensoactivo y un iniciador soluble en agua.

Los compuestos anfífilicos son moléculas que constan de dos secciones químicas de diferente naturaleza, una de la sección es altamente polar y la sección opuesta es apolar, la sección polar tiene una gran afinidad al agua y puede disolverse en ella y la sección apolar es insoluble en agua. Cuando un compuesto anfífilico se disuelve en un solvente, como comúnmente el agua o un líquido orgánico, la presencia del grupo hidrofóbico ocasiona una alteración en la estructura del solvente líquido, lo que resulta en un aumento de la energía libre del sistema. Esto implica que se necesita menos energía para mover las moléculas de surfactante hacia la interfase entre fases, reduciendo así el trabajo necesario para aumentar el área interfacial. Es por esta razón que los compuestos anfífilicos son conocidos como surfactantes o agentes tensoactivos.

Los surfactantes juegan un papel crucial en las reacciones de polimerización mediante el método de emulsión, ya que tienen la capacidad de formar micelas en las cuales el monómero puede polimerizar. Estos surfactantes presentan una característica particular en su estructura química, que consiste en componentes moleculares con baja afinidad hacia el solvente o medio continuo (agua), comúnmente conocidos como grupo hidrófobo o cola hidrocarbonada, así como unidades químicas con una fuerte afinidad hacia el medio continuo, denominadas grupo hidrófilo o cabeza (Lovell & Schork, 2020) **(Ver figura 3.7).**



*Figura 3.7 Representación de un surfactante (J.R. Herrera, 2003).*

Existen surfactantes de distinta naturaleza química, aniónicos, catiónicos y anfóteros. Entre los surfactantes aniónicos tenemos al lauril sulfato de amonio, sulfonato de olefina de sodio, cetearil sulfato de sodio entre otros. Entre los surfactantes catiónicos se encuentran el cloruro de benzalconio, cloruro de bencetonio y cloruro de cetilpiridinio. Entre los surfactantes anfóteros se encuentran los N-Aquil aminoácidos, las acil etilendiaminas y las betaínas,

La sección hidrófila puede presentar polaridad, ya sea aniónica o catiónica, o carecer de polaridad, como en el caso de cadenas de polioxietileno.

Por otro lado, el grupo hidrófobo generalmente está compuesto por una cadena de hidrocarburos, aunque puede estar parcial o completamente halogenada. Asimismo, puede

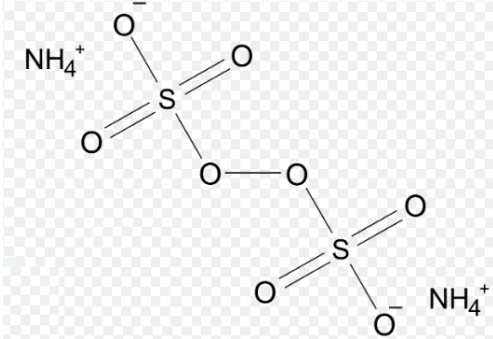
constar de una o dos cadenas lineales o ramificadas, e incluir segmentos insaturados o aromáticos.

El medio continuo en particular desempeña un papel esencial en el proceso de polimerización en emulsión, ya que cumple diversas funciones fundamentales. Actúa como vehículo para la difusión de monómeros, facilitando su paso desde las gotas de monómero hacia las partículas. Además, que sirve como lugar de descomposición del iniciador y formación de oligómeros, y como medio para el intercambio de surfactantes entre las fases.

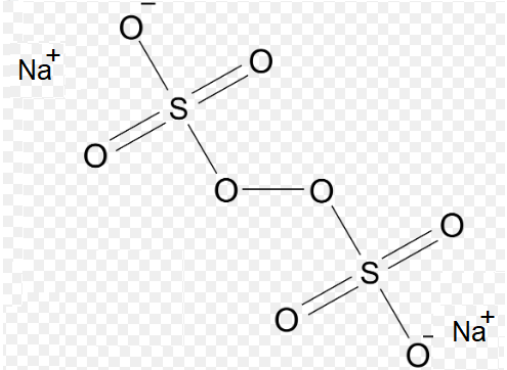
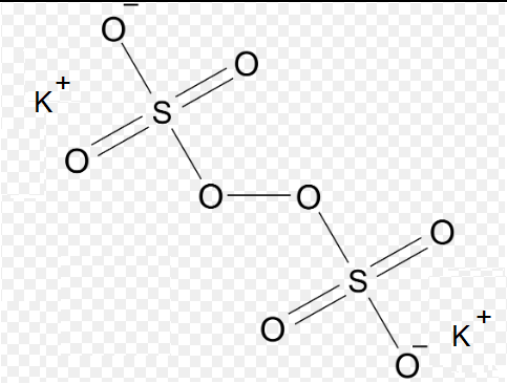
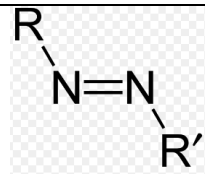
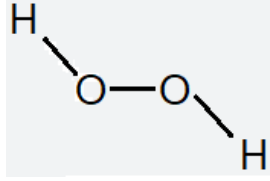
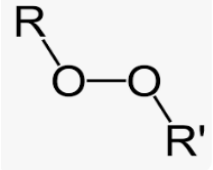
La presencia de agua ayuda a mantener bajas viscosidades y permite una buena transferencia de calor. Una función crucial del agua es la compartimentalización, que aísla los sitios de polimerización. Esta característica contribuye a la velocidad de la reacción de polimerización y al control de los pesos moleculares.

Como se ha mencionado, otro de los componentes esenciales para la polimerización en emulsión son los agentes iniciadores, los cuales son compuestos químicos que tienen la capacidad de producir radicales libres. Los más frecuentes son los de naturaleza térmica, los cuales pueden generar radicales libres por efecto de un estímulo térmico y se activan dentro de un amplio rango de temperaturas. Una vez activados, estos agentes tienen la capacidad de reaccionar con los dobles enlaces para formar un radical libre, lo que resulta en la generación de múltiples centros activos que, a su vez, se unen para alcanzar estabilidad química. Entre los principales agentes iniciadores térmicos típicamente usados en el proceso de emulsión, se encuentran los persulfatos, peróxidos y azo compuestos por ser solubles en la fase continua ver (tabla 3.0).

*Tabla 3.0* Iniciadores convencionales más utilizados para polimerización por radicales libres.

Agentes iniciadores.	
APS $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	

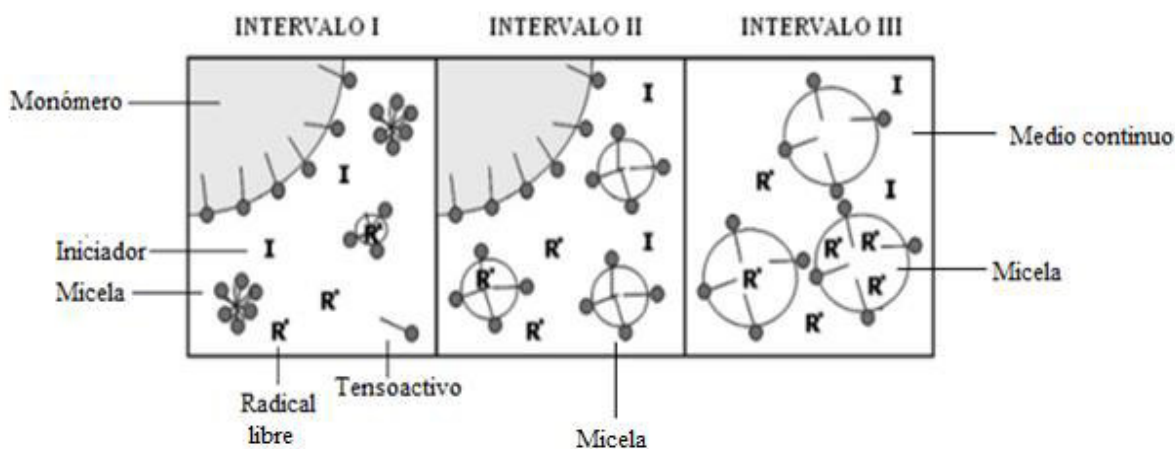


<p>NaPS <math>\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8</math></p>	
<p>KPS <math>\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8</math></p>	
<p>Azo <math>\text{R-N=N-R}</math></p>	
<p><math>\text{H}_2\text{O}_2</math></p>	
<p>Peróxido <math>\text{R-O-O-R}</math></p>	

Finalmente, los monómeros representan el elemento fundamental o materia prima en el proceso de polimerización, y se seleccionan en función de la aplicación deseada. Existe una amplia variedad de monómeros disponibles, cada uno con propiedades específicas. Además, existe la opción de combinar diferentes monómeros para generar ramificaciones o

funcionalizaciones en polímeros particulares. Como se ha descrito, las emulsiones son multi componentes, por lo que es importante describir los fenómenos que suceden en este proceso.

El proceso de polimerización por emulsión comprende varias fases que culminan en la formación del polímero final. Estas fases detallan el desarrollo del polímero hasta la obtención del látex definitivo, el cual puede ser sometido a procesos de purificación para obtener el material en forma sólida (**Ver figura 3.8**).



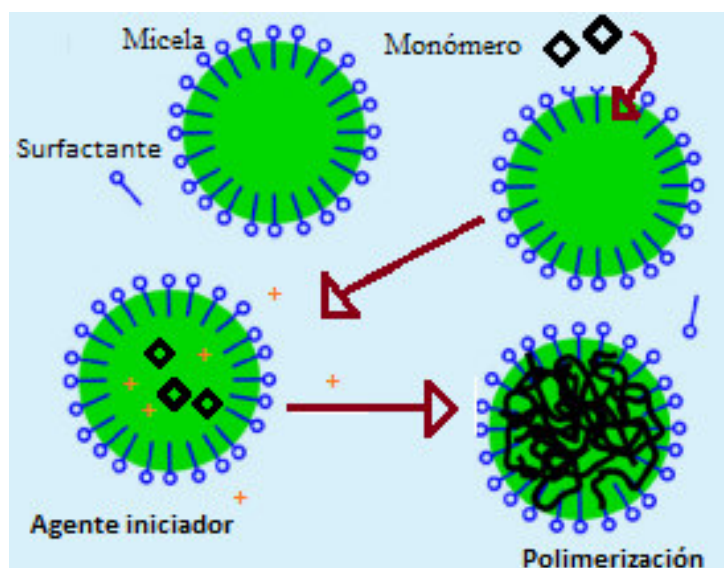
*Figura 3.8* Etapas de polimerización por emulsión (J.J. Mendoza, 2014).

**Intervalo I**, Con el transcurso del tiempo, tanto la velocidad de polimerización como población de partículas experimentan un aumento. Las micelas sirven como puntos de nucleación, mientras que el agente tensoactivo desempeña un papel crucial en la estabilización de las partículas generadas.

**Intervalo II**, La cantidad de partículas se mantiene invariable, y es el monómero el que asegura el equilibrio de velocidad para su crecimiento dentro de la micela. Este se traslada desde la fase acuosa hacia el interior de las micelas, donde se lleva a cabo el crecimiento del polímero. La velocidad de polimerización se mantiene constante durante este proceso, y llega a su fin cuando el monómero presente en la fase acuosa se agota. En este intervalo, existe una avidez, por el consumo del monómero presente en el sistema.

**Intervalo III**, Dentro de las micelas, el proceso de polimerización del monómero continúa, aunque a un ritmo más lento, ya que la concentración de monómero en la fase acuosa ha disminuido notoriamente, al igual que la presencia del iniciador, que es prácticamente nula. A pesar de esto, la cantidad de partículas permanece constante, y comienza la etapa en la que el polímero empieza a salir de las micelas. El producto final es una mezcla que incluye polímero, surfactante y agua, conocida como látex (**Ver figura 3.9**).

El látex se define como una dispersión de partículas poliméricas o gotas en un líquido. (Yong et al., 2022). Si el polímero es muy grande el principio de flotación se rompe y precipita, cuando esto sucede se genera una desestabilidad termodinámica en el sistema.



*Figura 3.9 Esquemas de polimerización por emulsión (obtención de látex).*

A manera de resumen en la (Tabla 3.1) se describen las características generales del proceso de emulsión por radicales libres, observándose que es un proceso altamente utilizado tanto en el ambiente académico como industrial.

*Tabla 3.1 Ventajas y desventajas de la polimerización por emulsión (J.J. Mendoza, 2014).*

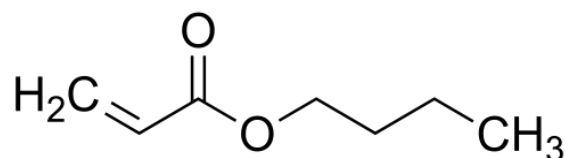
Ventajas	Desventajas
El proceso resulta más manejable en comparación con la polimerización en masa, ya que el sistema tiene una menor viscosidad. Además, es más sencillo regular la energía térmica gracias al medio dispersante, que en este caso es el agua.	Se emplea una amplia gama de componentes y aditivos, tales como tensoactivos, amortiguadores y agentes de transferencia.
Es posible controlar el peso molecular del monómero sin que esto afecte la velocidad de polimerización, en función de las características de las especies reactivas.	Puede ser requerido el proceso de separación del polímero del agua para etapas posteriores de producción, lo cual puede generar costos adicionales en la producción.
En ciertas aplicaciones, el látex resultante al final del proceso de polimerización puede ser utilizado sin requerir separaciones	La polimerización, al ser un sistema heterogéneo, se vuelve un proceso complicado que implica la interacción de un

adicionales posteriormente, esto se debe al tamaño de población que hay en las partículas presentes.	mecanismo de radicales libres con varios fenómenos coloidales, como la nucleación, el crecimiento y la estabilización de las partículas poliméricas.
La utilización de agua como medio de reacción, posibilita la reducción de gastos y la mitigación de problemas ambientales.	

Dada la importancia del presente trabajo de investigación, se describen las propiedades de los monómeros y polímeros a estudiar.

### 3.3 Acrilato de butilo, BuA.

El acrilato de butilo (BuA) es un monómero del grupo de los ésteres que se emplea extensamente en la producción de fibras sintéticas utilizadas para fabricar telas, filamentos, recubrimientos y algunos adhesivos. Se trata de un éster que se forma a partir del ácido acrílico y el alcohol butanol (**Ver figura 3.10**). La apariencia del acrilato de butilo es de un líquido transparente con olor dulce característico, presenta una densidad de 0.89 g/mL, punto de fusión de -64 °C y punto de ebullición de 145 °C. El poliacrilato de butilo se caracteriza por su resistencia a la intemperie, flexibilidad y capacidad de adherencia, lo que lo hace útil en una amplia gama de industrias. También se utiliza en la síntesis de polímeros y copolímeros derivados del ácido acrílico, tales como cloruros de vinilo, butadieno, estireno, poliésteres no saturados, aceites secantes y metil acrilatos (Sotelo et al., n.d. 2005).



*Figura 3.10 Estructura del acrilato de butilo.*

Los plásticos acrílicos se caracterizan por su extraordinaria claridad óptica, una resistencia excepcional a las condiciones climáticas adversas y una combinación favorable de rigidez, densidad y tenacidad, dependiendo del tipo de homopolímero o copolímero acrílico.

También presentan una buena resistencia química, propiedades térmicas y eléctricas, además de ser biocompatibles. Los plásticos acrílicos transparentes e incoloros son tan translúcidos como el vidrio óptico, con una transmitancia total de luz blanca del 92%, lo que los convierte

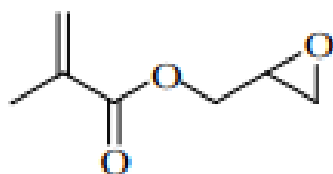
en el material con la mayor transmitancia posible. Su alta claridad óptica los hace especialmente adecuados para aplicaciones en dispositivos médicos, conectores de tubos, cubetas, espéculos y otros dispositivos que requieran una alta claridad.

Los copolímeros de acrilonitrilo son ampliamente empleados, y los copolímeros de cloruro de vinilideno y acrilonitrilo se utilizan en la fabricación de películas con baja permeabilidad a gases.

### 3.4 Metacrilato de glicidilo, GMA.

El metacrilato de glicidilo (GMA) es un monómero funcional de gran interés comercial con una amplia gama de aplicaciones industriales. Este monómero ha sido empleado en la fabricación de redes de polímeros homogéneas y heterogéneas, desempeñando un papel crucial en la química de polímeros y en diversas tecnologías, incluyendo recubrimientos, resinas y adhesivos. Se sintetiza a través de la reacción entre el ácido metacrílico y el glicidilo, un epóxido funcional y tiene ambos grupos funcionales (**Ver figura 3.11**). El metacrilato de glicidilo tiene apariencia de líquido incoloro, presenta una densidad de 1.07 g/mL y una temperatura de ebullición 139 °C.

El metacrilato de glicidilo es ampliamente utilizado como monómero en la producción de resinas acrílicas y polímeros termoestables, el metacrilato de glicidilo se destaca por su alta reactividad, lo que facilita la rápida formación de enlaces cruzados durante el proceso de polimerización. Esta propiedad lo convierte en una opción valiosa para aplicaciones como recubrimientos, adhesivos, encapsulantes y como componente de matriz en materiales compuestos. (M. Flores Guerrero., 2006). El metacrilato de glicidilo es altamente versátil gracias a su estructura, que presenta dos grupos funcionales distintos: el grupo epoxi y el grupo acrílico, esta característica le permite tener propiedades de los monómeros acrílicos y de los epóxidos con propiedades de translucidez y adhesividad.



*Figura 3.11 Estructura del metacrilato de glicidilo.*

Este monómero es ampliamente empleado gracias a su doble funcionalidad, lo que ha permitido la síntesis de una amplia gama de polímeros y copolímeros basados en él. Su

versatilidad lo convierte en un componente fundamental en diversas aplicaciones en química y ciencia, especialmente como adhesivo, en la fabricación de resinas y como recubrimiento. La combinación de los grupos epóxido y acrílico en este monómero ofrece propiedades mejoradas de flexibilidad y permite una amplia diversidad en el diseño de diferentes polímeros para una variedad de aplicaciones. En resumen, el monómero Metacrilato de Glicidilo proporciona la versatilidad necesaria para la fabricación de recubrimientos de alta demanda y resinas con aplicaciones extensivas.

Como parte de su versatilidad, el metacrilato de glicidilo permite la copolimerización con una amplia variedad de monómeros vinílicos en sistemas tanto acuosos como no acuosos. Al emplear diversos comonómeros, se logra un control fácil de las propiedades físicas y químicas del producto final, como la viscosidad. Además, posibilita reacciones de entrecruzamiento con aminas, ácidos carboxílicos, anhídridos y polímeros que contienen grupos hidroxilo. La elección adecuada del catalizador o acelerador permite utilizar un amplio rango de temperaturas para la polimerización. Los polímeros obtenidos a partir de la polimerización del metacrilato de glicidilo suelen destacarse por sus propiedades físicas y químicas. Por lo general, exhiben resistencia al deterioro causado por la exposición atmosférica, a los ácidos, al impacto y al agua, así como a algunos agentes oxidantes. Además, presentan una fuerte adhesión gracias a la presencia del grupo epóxido y resisten temperaturas moderadamente altas.

Como se puede ver, la tendencia de materiales poliméricos en emulsión sigue en incremento, además los polímeros en emulsión son amigables con el medio ambiente y tienen una muy amplia gama de aplicación. Este es uno de los motivos que se estudian los monómeros mencionados y sus respectivos polímeros sintetizados vía emulsión. Como material de refuerzo en la matriz polimérica de este proyecto se incluyó uno de los mejores materiales inorgánicos que actúan como filtro solar, se trata de óxido de zinc descrito previamente en la introducción. A continuación, se describen algunas de las particularidades del óxido de zinc.

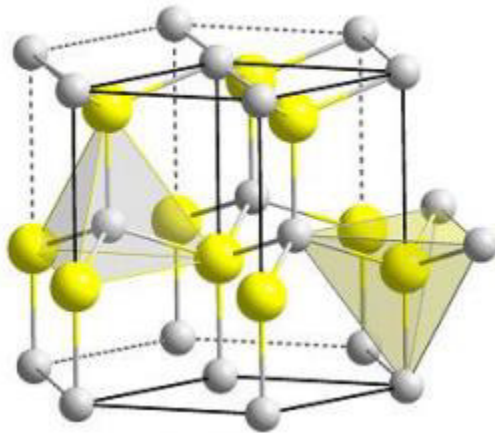
### *3.5 Óxido de zinc.*

El óxido de zinc es un compuesto químico de color blanco y no reactivo que se emplea en diversos campos como agente de relleno, así como pigmento blanco. También se utiliza en numerosos productos cosméticos, médicos y de tocador, gracias a sus propiedades antibacterianas y desodorantes. Es común encontrarlo en talco para bebés y champús anticaspa. También por su eficaz capacidad para absorber la luz ultravioleta (UV), es ampliamente utilizado en lociones de protección solar tanto para adultos como para niños.

Los materiales basados en el óxido de zinc (ZnO) son altamente prometedores en la ciencia y tecnología debido a sus diversas aplicaciones potenciales. Estas incluyen su uso como

fotocatalizador en catálisis convencional, sus propiedades ópticas, que resultan cruciales debido a su transparencia en la longitud de onda visible y su alta reflectividad en el infrarrojo. Además, destaca por sus características acústicas, alta sensibilidad electroquímica y excelentes propiedades electrónicas. Por su parte, su bajo costo, su abundancia y su naturaleza no tóxica hacen que este óxido metálico sea un candidato excepcional para aplicaciones como dispositivos optoelectrónicos con emisión en el rango de longitudes de onda cortas, transductores acústicos, varistores, sensores de gas, electrodos transparentes, ventanas ópticas en paneles solares y dispositivos emisores de campo, así como conductores transparentes.

El óxido de zinc es un semiconductor que forma parte de la familia II-VI. La gran diferencia de electronegatividades entre el zinc y el oxígeno resulta en un enlace con un alto grado de fuerza iónica, lo que lo convierte en uno de los compuestos más iónicos de esta familia. Esta característica genera una notable repulsión entre sus nubes de carga, lo que conduce a que su estructura cristalina más estable sea la hexagonal. (E. BARRÓN, 2018). El óxido de zinc se presenta en tres estructuras cristalinas bajo condiciones ambientales: la Wurtzita hexagonal, la blenda y la sal de roca, siendo la forma más estable la Wurtzita (**Ver figura 3.12**).



*Figura 3.12 Estructura óxido de zinc en fase wurtzita donde las esferas blancas son oxígeno y las amarillas zinc (V. Robles Huervo, 2021).*

La estabilización de la forma blenda ocurre mediante el crecimiento del óxido de zinc en sustratos con una estructura de red cúbica. Por otro lado, la estructura sal de roca solo se manifiesta bajo presiones cercanas a los 10 GPa. La estructura hexagonal de tipo Wurtzita se caracteriza por una disposición alternada de planos de átomos de oxígeno y zinc a lo largo del eje  $c$ , con un desplazamiento de  $0.38c$  entre ellos, donde  $c$  representa el parámetro de red en la dirección vertical ver (**tabla 3.2**).

*Tabla 3.2 propiedades estructurales de ZnO Wurzita.*

Estructura cristalina	Sistema	Grupo de simetría	Parámetros de Red Å			
			a	b	C	c/a
Wurzita	Hexagonal	C <sub>3v</sub>	3.248	----	5.205	1.5982

Desde una perspectiva cristalográfica, el óxido de zinc presenta una estructura tipo wurtzita, que se puede describir como un empaquetamiento hexagonal compacto de iones de oxígeno, donde la mitad de los espacios tetraédricos están ocupados por iones de zinc (**Ver figura 3.12**).

A nivel nanométrico, el óxido de zinc exhibe numerosas propiedades mejoradas debido a su mayor área superficial, lo que aumenta el contacto con otras sustancias. Esto resulta en mejoras en propiedades como la protección contra la radiación UV. Se ha demostrado que el óxido de zinc es capaz de absorber radiación UV debido a la estabilidad de su estructura hexagonal, que distribuye la energía de los fotones dentro de su estructura sin causar daños significativos. Esta característica se atribuye a los planos de la estructura, principalmente a los planos (1 1 0 0) y (1 0 1 0) (A. Fouda et al., 2018).

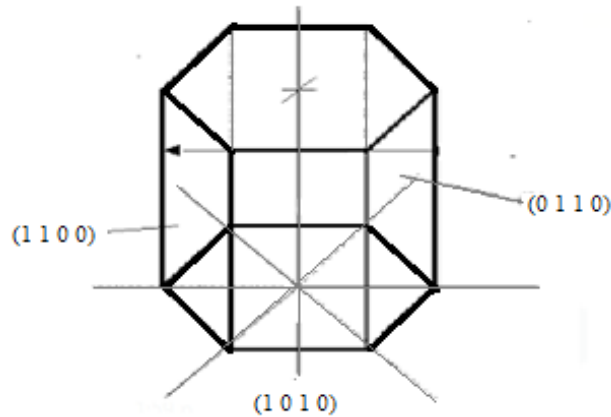
El óxido de zinc también exhibe propiedades semiconductoras de tipo "n" con una brecha de energía de 3.2 eV. Cuando es expuesto a la radiación UV, produce pares electrón-hueco, lo que lo hace altamente reactiva en estas condiciones. Su comportamiento semiconductor es similar al del dióxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), haciéndolo adecuado para su aplicación en procesos de fotocatalisis. El ZnO, es considerado no tóxico y está ampliamente disponible como materia prima, con un proceso de producción de bajo costo. (B.L. Martínez, 2016).

Cuando la concentración de electrones (e<sup>-</sup>) y huecos (h<sup>+</sup>) en las partículas de ZnO alcanza niveles muy altos, tienden a recombinarse, generando calor como resultado. Estos electrones y huecos también pueden quedar atrapados en defectos superficiales conocidos como "trampas". Aunque los huecos suelen ser eficaces para iniciar procesos de oxidación en estado libre o en trampas, los electrones pueden relajarse en trampas que se encuentran por debajo del potencial de reducción de oxígeno, conocidas como "trampas profundas". Entonces los electrones ocupan estas trampas profundas, tienden a recombinarse inevitablemente con un hueco. Por otro lado, la ocupación de una trampa superficial puede facilitar la transferencia electrónica a través de la interfaz ZnO/solución. Estas propiedades le permiten tener una brecha de energía que lo hace considerarse un semiconductor.

La relevancia de los óxidos semiconductores con capacidades fotocatalíticas radica en su capacidad para absorber radiación UV dentro de su estructura, lo que genera recombinaciones de huecos y electrones en su red cristalina. Como resultado, la mayor parte de la radiación



UV queda contenida dentro de la estructura cristalina del semiconductor, mientras que una fracción menor se dispersa fuera de ella. Por esta razón, el óxido de zinc se utiliza como un filtro solar natural en una amplia gama de productos, que van desde materiales plásticos hasta cremas dermatológicas y productos de cuidado personal.



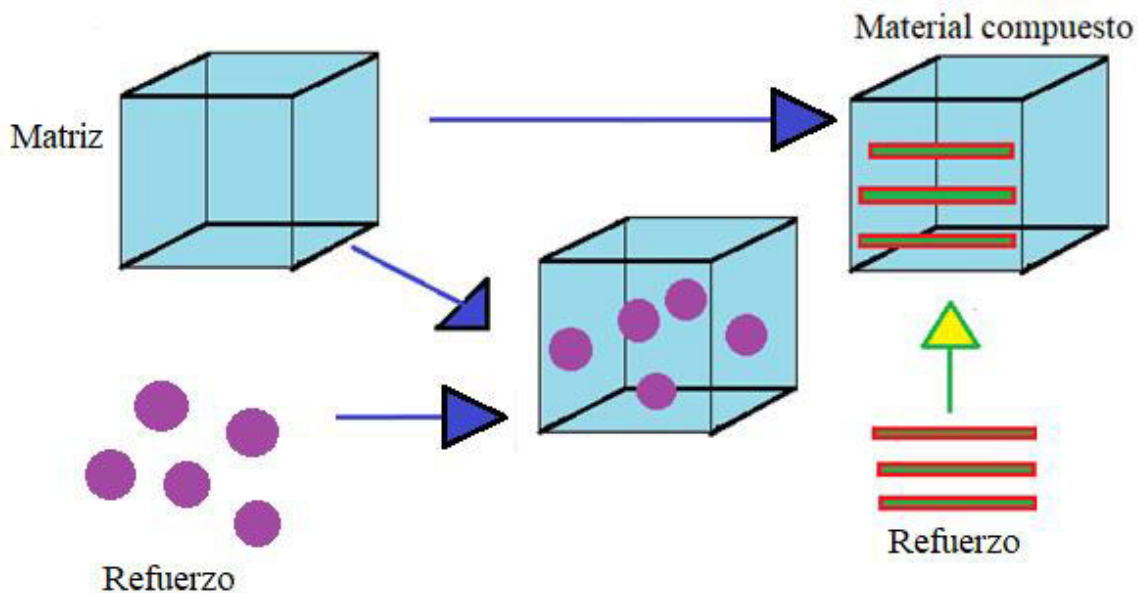
**Figura 3.13** Estructura del óxido de zinc en fase Wurzita y sección de los planos  $(1\ 1\ 0\ 0)$ ,  $(1\ 0\ 1\ 0)$  y  $(0\ 1\ 1\ 0)$  responsables de la actividad fotocatalítica y de absorción de radiación UV.

Como se aprecia en la **(Figura 3.13)** la estructura del óxido de zinc en fase Wurzita tiene una geometría hexagonal con caras laterales planas expuestas que permiten interactuar con otros materiales por su amplia área de contacto. Los nanocompuestos formados por óxidos metálicos y polímeros abren nuevas oportunidades en el campo de los materiales innovadores debido a la amplia variedad de propiedades que se pueden combinar. Ofreciendo características como rigidez, estabilidad térmica, propiedades ópticas y magnéticas. Por otra parte, los materiales orgánicos como los polímeros proporcionan flexibilidad, facilidad de procesamiento y reactividad. Esta combinación de propiedades permite desarrollar materiales con un amplio rango de aplicaciones y funcionalidades. Al estar en escala nanométrica se presenta una intensificación de su propiedad protectora de radiación UV, el ZnO en fase Wurzita tiene la capacidad de recibir la energía UV en su estructura sin colapsar, reteniendo los fotones en su estructura (Agulto et al., 2021).

### 3.6 Materiales compuestos.

En este sentido y de acuerdo con lo expuesto anteriormente, es importante resaltar que los materiales compuestos son la combinación de dos o más materiales distintos que están separados por una interfaz claramente definida y reconocible. Como resultado, estos materiales son heterogéneos, lo que significa que sus propiedades varían en todo su volumen. Aunque algunos materiales compuestos existen de forma natural, como la madera o el hueso,

la mayoría de los materiales compuestos utilizados en la actualidad son creados y fabricados por el ser humano, (Ver figura 3.14).



*Figura 3.14 Estructura de un material compuesto.*

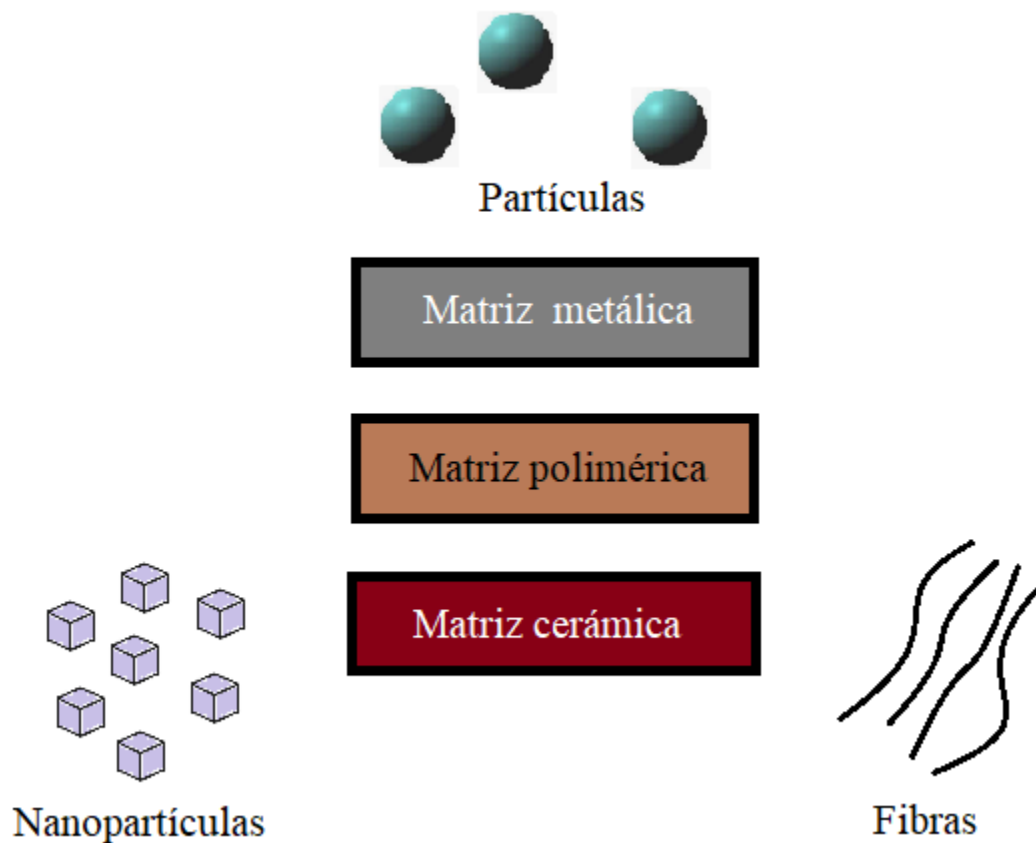
Los materiales de esta categoría surgen como respuesta a la necesidad de desarrollar materiales con una combinación de propiedades que es difícil encontrar en los cerámicos, polímeros o metales por sí solos. Por ejemplo, en la industria del transporte se requieren materiales que sean ligeros, rígidos, resistentes al impacto, a la corrosión y al desgaste, características que raramente se encuentran en un solo material. Por lo tanto, se diseña un material específico para cumplir con los requisitos de una aplicación particular. Una característica común de todos los materiales compuestos es que cada uno de ellos se constituye de dos componentes distintos: la matriz o fase continua y el refuerzo o fase discontinua (F. Stupenengo, 2011).

La matriz representa la fase continua o fase en mayor proporción en la que el refuerzo queda incrustado. Una variedad de materiales, como metales, cerámicos o resinas orgánicas, pueden desempeñar esta función. Sin embargo, a diferencia de los cerámicos, el material seleccionado para ser la matriz generalmente no es tan rígido ni tan resistente como el material de refuerzo. Las funciones principales de la matriz son: definir las propiedades físicas y químicas, transmitir las cargas al refuerzo, protegerlo y brindarle cohesión.

Además, y vale la pena mencionarlo mucho del éxito para conformar un material compuesto, está establecido por las fuerzas intermoleculares que sostenga tanto el refuerzo como la matriz, de lo contrario, estas tienden a separarse y presentar una disrupción continua en sus interacciones. La elección de la matriz influirá en la determinación de ciertas características

del material compuesto, como su conformabilidad y acabado superficial. Esto significa que las propiedades de la matriz determinarán la capacidad del material compuesto para ser moldeado en formas complejas durante procesos de fabricación que, por lo general, no requerirán etapas adicionales de acabado.

Los materiales de refuerzo son componentes presentes en menor proporción dentro del material compuesto. Su función es mejorar las propiedades del material, tales como la resistencia a la tensión, compresión, y añadir una variedad de propiedades físicas y químicas. Existen numerosas variedades de fibras que ofrecen diferentes características, algunas de las cuales tienen dimensiones muy pequeñas, como los materiales nanométricos.



**Figura 3.15** *Diferentes tipos de matrices y refuerzos en los materiales compuestos.*

Existen principalmente tres tipos de matrices diferentes para los materiales compuestos, este trabajo preparo un material compuesto de matriz polimérica. Los materiales compuestos de matriz polimérica (CMP) son aquellos que incluyen un polímero como componente principal junto con una fase de refuerzo, que puede estar compuesta por fibras, polvos u otras formas. Estos materiales constan de una fase primaria de polímero en la cual se incorpora una fase secundaria que puede consistir en fibras, partículas o nanopartículas (**Ver figura 3.15**).

Estos materiales son los más relevantes en términos comerciales entre las tres clases de compuestos. En un CMP, los componentes principales son un polímero y una fase de refuerzo, los cuales son procesados por separado antes de integrarse en el compuesto final. Los CMP utilizan los tres tipos básicos de polímeros como matrices: termoplásticos, termoestables y elastómeros.

A continuación, en la **(Tabla 3.3)** se enlistan algunos de los trabajos representativos en el estado del arte enfocado a los nanocompositos con matriz polimérica por medio del uso de nanopartículas de ZnO. Se puede apreciar que es un campo de investigación de amplio crecimiento y de gran interés por su gama de aplicaciones.

### 3.7 Estado del arte.

**Tabla 3.3** Estado del arte enfocado en nanocompositos poliméricos con el refuerzo de nanopartículas de ZnO.

<p><i>Effect of microwave power on bactericidal and UV protection properties of the ZnO nanorods grown cotton fabrics</i></p> <p>(Khan et al., 2023)</p>	<p>En este trabajo, se prepararon nano barras de ZnO orientadas verticalmente en varias radiaciones de microondas (300 W, 360 W, 450 W, 540 W) a través de un método hidrotermal de microondas rápido y de bajo costo. Se ha estudiado el efecto de la potencia de las microondas sobre las propiedades bactericidas, de protección UV y térmicas de los tejidos de algodón. La morfología de los ZnO NR se investigó en detalle mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Los ZnO NR cultivados a 450 W y 540 W mostraron una capacidad del 100 %, se dispersan sobre una matriz de polivinilo enfocado en matar y prevenir el crecimiento contra ambos tipos de bacterias Gram negativas (<i>E. coli</i>) y Gram positivas (<i>S. aureus</i>). Los tejidos de algodón recubiertos también mostraron un excelente rendimiento de protección UV contra las dañinas radiaciones UV.</p>
<p><i>Biofunctionalized zinc oxide nanoflowers coated textiles for UV protection</i></p> <p>(Joseph et al., 2022)</p>	<p>Los textiles recubiertos con nanopartículas son una forma eficaz de proteger la piel humana contra esta radiación. En este caso, se aplicaron nanopartículas de óxido de zinc bio funcionalizadas sintetizadas en presencia de caseína al material de algodón para estudiar la acción de protección solar de los textiles. La foto espectrometría UV-visible y el análisis del factor de protección ultravioleta identifican la eficacia de la protección UV proporcionada por el material preparado. Se ha descubierto que los tejidos recubiertos tienen propiedades de bloqueo de los rayos UV del 90%.</p>
<p><i>In-vitro cytotoxicity of zinc oxide, graphene oxide, and calcium carbonate nano particulates reinforced high-density polyethylene composite</i></p> <p>(Rajan et al., 2022)</p>	<p>El propósito de este estudio es mejorar y perfeccionar el compuesto polimérico a base de polietileno destinado para ser utilizado en implantes humanos, además de evaluar sus propiedades mecánicas. Estos compuestos poliméricos, caracterizados por su bajo peso, costo económico y alta resistencia a la corrosión, pueden ser moldeados en diversas formas según las necesidades específicas. En este proyecto, se incluye el óxido de zinc (ZnO).</p>

<p><i>Low-threshold amplified UV emission of optically pumped ZnO-polymer nanocomposites</i></p> <p>(Agulto et al., 2021)</p>	<p>Se produjo óxido de zinc como material de refuerzo para un compuesto polimérico de polivinilo en múltiples capas con el propósito de protección UV, utilizando nano barras de óxido de zinc. Durante el crecimiento de los nanorods, se observa un incremento lineal en la emisión de UV con la excitación. Por otro lado, los nanocompuestos de polímero ZnO muestran una notable mejora en la emisión de UV y una reducción en el ancho espectral.</p>
<p><i>Photocatalysis using zinc oxide-zinc phthalocyanine composite for effective mineralization of organic pollutants</i></p> <p>(Atta-Eyison et al., 2021)</p>	<p>En este estudio, se llevó a cabo la síntesis y caracterización de una ftalocianina de zinc no sustituida (ZnPc) siguiendo los procedimientos descritos en la literatura. Se fabricaron varios fotocatalizadores compuestos de ZnO-ZnPc utilizando la ftalocianina de zinc no sustituida (ZnPc) y el óxido de zinc (ZnO) sintetizados, variando la proporción de ftalocianina de zinc en la mezcla. Los compuestos ZnO-ZnPc fueron sometidos a una caracterización exhaustiva y análisis detallado para optimizar la sensibilización y lograr la máxima actividad fotocatalítica en el rango de luz visible.</p>
<p><i>High discharge efficiency and energy density for polymer composites filled with S-doped zinc oxide nanoparticles</i></p> <p>(Ding et al., 2020)</p>	<p>Se crearon nanocompuestos de polímeros inorgánicos que comprenden nanopartículas de óxido de zinc dopadas con azufre como material de carga y poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) como matriz polimérica utilizando el método de fundición en solución. Se analizaron las propiedades de almacenamiento de energía de estos nanocompuestos, considerando su capacidad de protección contra la radiación ultravioleta.</p>
<p><i>Ligand modified cellulose fabrics as support of zinc oxide nanoparticles for UV protection and antimicrobial activities</i></p> <p>(Noorian et al., 2020)</p>	<p>Este trabajo es un estudio preventivo crítico para proporcionar una vida saludable y mejorar la seguridad de las personas en el trabajo en el que se introducen textiles antibacterianos y de protección UV altamente eficientes y duraderos. Con este objetivo, se sintetizan in situ nanopartículas de ZnO sobre el tejido de algodón modificado para producir tejidos multifuncionales. En este caso, el tejido de algodón se oxida con peryodato y luego se trata con ligando del ácido 4-aminobenzoico (PABA). Los tejidos de algodón modificado se caracterizan mediante difracción de rayos X en polvo, reflectancia total atenuada por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, microscopio electrónico de barrido, espectroscopia fotoelectrónica de rayos X y análisis termogravimétrico.</p>

	Además, se investigan las propiedades antibacterianas, de protección UV, hidrofílicas y mecánicas de las muestras.
<p><i>Facile synthesis of UV blocking nano-sized Zinc Oxide and Polymethyl-methacrylate polymer nanocomposite coating material</i></p> <p>(Rawat et al., 2018)</p>	<p>Síntesis de una película nano compuesta polimérica de Óxido de Zinc de tamaño nanométrico y Polimetilmetacrilato y su aplicación en museos y galerías de arte para la absorción de rayos ultravioleta. radiaciones que caen sobre los objetos que son vulnerables a ella. Las nanopartículas de Óxido de Zinc fueron sintetizadas utilizando una técnica sencilla de sol-gel y nanocompuesto de polímero de óxido de zinc y polimetilmetacrilato.</p>

## 4. Justificación.

El incremento en los proyectos de construcción, especialmente en economías emergentes, ha generado una mayor demanda de pinturas, adhesivos y recubrimientos de alta calidad, lo que a su vez se espera que incremente los volúmenes de la industria. Además, se anticipa que el mejoramiento en el uso de adhesivos en la industria de recubrimientos para automóviles tendrá un impacto significativo en el crecimiento del mercado en los próximos años.

Las preocupaciones ambientales en aumento están llevando a los organismos reguladores, como la Agencia de Protección Ambiental (EPA) y el Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de Productos Químicos (REACH) o en el caso de México, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales SEMARNAT, a establecer normativas estrictas para fomentar el uso de productos de origen biológico y reducir al mínimo los impactos adversos en el medio ambiente, principalmente en compuestos orgánicos volátiles (COVs). Estos organismos han establecido estándares según la Ley de Aire Limpio para regular las emisiones químicas nocivas, que incluyen el cloruro de metilo, el estireno, el acrilonitrilo y el tolueno, entre otros. Por lo tanto, tales iniciativas están promoviendo la adopción de compuestos químicos que sean amigables con el medio ambiente, como son los polímeros en emulsión a base de agua.

En este mismo tenor, se persigue que con la presencia de materiales compuestos que provean una extensión en la vida útil de muchos materiales, es necesario que tengan una protección ante la exposición ultra violeta emitida por la luz solar y protección a condiciones climáticas de la intemperie. Con ello, se disminuye el proceso de un repintado o demorar el proceso de mantenimiento correctivo, permitiendo también un alivio al medio ambiente con la disminución de partículas volátiles. Aquí se puede apreciar la utilidad de recubrimientos poliméricos sobre un sinfín de sustratos que protegen del aire y humedad a los materiales que recubren, sin embargo, también los polímeros tienen un menor tiempo de vida útil al estar en constante exposición de radiación ultra violeta. En este sentido existen materiales inorgánicos como los óxidos metálicos que ayudan a mitigar los efectos de la radiación ultra violeta cuando como filtros solares, como ejemplo se tiene el óxido de zinc y el óxido de titanio.

Por la problemática antes descrita, se propone incorporar vía in situ en matriz polimérica polar nanopartículas de ZnO durante el proceso de polimerización en emulsión para obtener un material compuesto con propiedades de protección a la radiación ultra violeta. Por ende, el polímero obtenido tendrá propiedades mejoradas una vez que este se emplee como recubrimiento de pintura o adhesivo para proteger a algún material; propiedades como resistencia a la corrosión y menor degradación en presencia de radiación ultra violeta se verán mejoradas al incorporar óxidos metálicos en la matriz polimérica del copolímero sintetizado.



## 5. Hipótesis.

Con la inclusión de las nanopartículas de óxido de zinc *in situ* en la polimerización del acrilato de butilo-metacrilato de glicidilo se espera que el nanocomposito obtenido presente mejores propiedades mecánicas como lo son la dureza, resistencia a la tensión, fuerza de adhesión y especialmente mayor protección a la radiación ultravioleta, pudiendo ser una opción como película protectora en sustratos polares.

## 6. Objetivos.

### *Objetivo general:*

Evaluar el efecto que produce la incorporación de nanopartículas de óxido de zinc en el copolímero de acrilato de butilo con metacrilato de glicidilo obtenido por radicales libres bajo un proceso de emulsión, con el fin de estudiar su efecto protector como película ante la radiación UV y como afecta algunas de las propiedades mecánicas del polímero resultante.

### *Objetivos específicos:*

- Sintetizar el copolímero (acrilato de butilo-metacrilato de glicidilo) mediante la polimerización por radicales libres vía emulsión.
- Preparar e incorporar las nanopartículas de óxido de zinc (*in situ*) en la matriz polimérica polar para analizar las propiedades mecánicas del copolímero, además su capacidad de actuar como protector ante la radiación UV.
- Caracterizar a los homopolímeros individuales y a los copolímeros resultantes por H' RMN, FT-IR.
- Caracterizar las nanopartículas de ZnO por DRX, FT-IR, SEM y UV-VIS.
- Caracterizar el material compuesto por DRX, FT-IR.
- Caracterizar por viscosimetría rotacional el látex obtenido, así como realizar la determinación del porcentaje de sólidos y de grumos.
- Caracterizar mediante dispersión de luz dinámica los compositos obtenidos y realizar análisis TGA.
- Realizar pruebas mecánicas a los productos obtenidos y purificados, tales como dureza, tensión, espesores de película, hidrofobicidad, fuerza de adhesión y aplicación como adhesivo.
- Realizar pruebas de radiación UV y evaluar la capacidad protectora de los compositos.

## 7. Metodología.

### 7.0 Síntesis de nanopartículas de óxido de zinc

Se preparó una solución al 0.6% de acetato de zinc dihidratado en metanol y otra solución al 0.5 M de hidróxido de sodio en metanol. La solución de NaOH se fue agregando gota a gota en la solución de acetato de zinc bajo agitación magnética hasta lograr un pH de 9 de la solución final medido mediante cintas de pH. La solución se colocó en un baño María a 60 °C por 60 min en agitación. Una vez terminado el tiempo, el matraz de reacción se sometió a un baño frío para detener el crecimiento de las partículas. Cuando se termina el baño frío, se trasladó a tubos de ensayo para ser precipitados, aquí las nanopartículas fueron separadas por centrifugación durante 10 min a 6000 RPM en tubos falcón de 50 mL. Al terminar el centrifugado se retira el etanol y por decantación se colectó el óxido de zinc en un crisol. Finalmente, se secó por 12 h a 60 °C en una estufa de convección.

### 7.1 Polimerización vía emulsión.

En un procedimiento típico, la reacción de polimerización se lleva a cabo, manteniendo para la fase continua un volumen constante de 60 mL de agua destilada. Este volumen de agua se colocó en un matraz de tres bocas, agregando una solución de 5 mL con concentración de 0.04684 g/mL del tensoactivo aniónico, dodecilsulfato sódico (SDS), 0.083g de bicarbonato de sodio, 0.0341g de anti espumante y una solución de 5 mL a una concentración de 0.034 g/mL de persulfato de potasio (KPS) como iniciador. Todos estos componentes se mezclan hasta ver una fase homogénea. Con la ayuda de un soporte universal, se adaptó un motor de agitación mecánica y se le incorpora una propela tipo ancla, la cual ayudara a promover un buen mezclado en el transcurso de la polimerización dentro del matraz. En otra de las bocas del matraz se colocó un condensador conectado a una bomba de agua fría para mantener un reflujo de vapores del sistema. En la última boca del matraz se colocaron dos dosificadores; en uno de ellos estará dosificándose la mezcla de monómeros de 20.2g en total, modificándose en cada caso de acuerdo con la composición requerida de cada monómero y en el otro dosificador, contendrá la solución de 15 mL con concentración de 0.03168 g/mL de persulfato de potasio. Posteriormente, en una parrilla de calentamiento adaptado con un baño María, se colocó el matraz que contiene la mezcla ya antes mencionada y se precalienta a 55 °C a 150 rpm (todo esto es la pre-emulsión). Una vez alcanzada dicha temperatura y que la mezcla es homogénea, se incrementó a 70±5 °C para empezar a dosificar, gota a gota tanto la mezcla de monómeros como el iniciador a una velocidad de 500 rpm. La reacción de polimerización se mantuvo en estas condiciones por el espacio de tres h. De acuerdo a las

cantidades de la formulación, se logra tener una concentración de 25 % en peso en sólidos en función de la cantidad de agua del sistema. Finalizando el tiempo de reacción, se procedió a caracterizar tanto al polímero puro como al látex.

### *7.2 Obtención del nanocomposito polimérico.*

En un procedimiento típico, para la obtención del nanocomposito polimérico se procede de igual manera como se describe en la sección 7.1 con la diferencia en que previamente, las nanopartículas de ZnO se deben dispersar en la mezcla de monómeros, la cantidad de ZnO fue de 0.3% w/w y 0.5% w/w con respecto a los sólidos totales. Esto se realizó por 60 min a una frecuencia de 60 kHz dentro de un baño de agitación por ultrasonido. Una vez bien integradas las nanopartículas, se procedió a dosificar en el sistema de reacción.

### *7.3 Diseño experimental para el proceso de emulsión.*

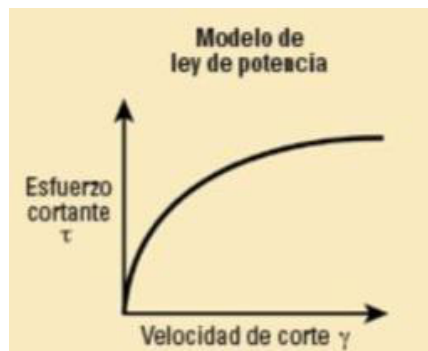
<i>Código</i>	<i>%GMA</i>	<i>%BuA</i>	<i>%ZnO</i>
R1	100	0	0
R2	100	0	0.3
R3	100	0	0.5
R4	0	100	0
R5	0	100	0.3
R6	0	100	0.5
R7	50	50	0
R8	50	50	0.3
R9	50	50	0.5
R10	30	70	0
R11	30	70	0.3
R12	30	70	0.5

#### 7.4 Medición de concentración micelar crítica.

Se preparó una solución de concentración molar conocida del tensoactivo aniónico en un matraz de una boca. A esta solución se le agregaron volúmenes constantes de agua, de aproximadamente 10 mL y se procedió a determinar la conductividad de la solución en cada adición de agua hasta completar 15 adiciones de agua, todo se realiza a temperatura ambiente. Posteriormente se realizó una tabla de concentración y conductividad de la solución del tensoactivo. Con los datos recabados se realizó un gráfico de concentración vs conductividad. En el cambio de pendiente de la gráfica se trazó una recta tangente hasta pasar por el eje X, y este punto se le considera el valor de concentración micelar crítica (CMC).

#### 7.5 Determinación de viscosidad.

Para determinar la viscosidad se utilizó un vaso de precipitados de 100 mL al cual se le midió el diámetro. Posteriormente se llenó completamente del látex a analizar. Se procedió a instalar el viscosímetro rotacional y se midieron los diámetros externos de las agujas para determinar la distancia entre la aguja y la pared del vaso. Una vez instalado el sistema se colocó una aguja en el viscosímetro y se sumergió completamente dentro del fluido del vaso. Cuando la aguja este dentro del vaso se inicia la rotación y se midió el torque y viscosidad a 7 velocidades distintas que tiene el viscosímetro, todo a temperatura ambiente. El proceso se repitió para el resto de las agujas. Una vez con los datos se realizó una gráfica de esfuerzo de corte ( $\tau$ ) vs velocidad de corte o velocidad de deformación ( $\dot{\gamma}$ ) para predecir el modelo reológico (Ver figura 7.0).



*Figura 7.0 Perfil reológico obtenido por el modelo de la potencia.*

### *7.6 Determinación de porcentaje de sólidos.*

El porcentaje de sólidos en las emulsiones se determinó para garantizar la concentración adecuada de polímero disperso en el medio continuo. Para confirmar que experimentalmente se tiene el porcentaje adecuado de sólidos, se colocó en una charola de aluminio aproximadamente 1g de alícuota del látex y se coloca sobre una parrilla eléctrica. A su vez la parrilla se colocó dentro de una campana de extracción para retirar los gases que puedan salir de la resina. La resina se calentó por 5 a 10 min para evaporar el contenido de agua y quedar solo con la resina seca. Una vez la resina seca se determinó el porcentaje de sólidos por diferencia de peso por medio de la expresión:

$$\% \text{ sólidos} = \frac{\text{Peso de resina seca (g)}}{\text{Peso de resinasinsecar(g)}} * 100$$

### *7.7 Determinación de porcentaje de grumos.*

El porcentaje de grumos es un parámetro de calidad que indica la presencia de precipitados en las emulsiones, a menor cantidad de grumos es mayor la calidad de la emulsión ya que expresa una estabilidad de los componentes en la emulsión. Se utilizó un papel filtro para esta técnica el cual se pesó antes de la prueba. Se procedió a pasar una cantidad conocida de polímero a través de la malla o filtro y se pesa el filtro ahora con el contenido de grumos. La diferencia de peso del polímero antes de ser pasado por el papel y el contenido sólido que queda en el papel es el contenido de grumos.

### *7.8 Espesores de película polimérica.*

Los espesores de película polimérica son las pequeñas capas de polímero que quedan aplicados sobre los sustratos que los polímeros recubren. Para realizar la medición se utilizó un micrómetro. Se aplicó polímero con una pequeña brocha sobre un sustrato, se dejó secar por 60 min. Mediante el micrómetro se midió el espesor de sustrato antes de ser recubierto por el polímero y se mide el sustrato una vez que esta recubierto por el polímero, la diferencia de distancia entre estos dos valores corresponde al espesor de película.

### *7.9 Pruebas de protección UV y decoloración.*

Para las pruebas de decoloración se preparan muestras del material a analizar de aproximadamente 2 cm por 2 cm. Mediante el uso del colorímetro se determinó los parámetros L, a, y b para obtener el color de las muestras. Las muestras se recubrieron con la emulsión que actúa como recubrimiento utilizando una brocha pequeña y se dejan secar por 30 min. Una vez recubierto el material se colocó bajo una lámpara UV de longitud de onda de 365 nm y se inicia la exposición a la radiación UV por 15 días. Terminando el periodo de exposición se volvió a tomar el color empleando el colorímetro y con los resultados de los parámetros L a b de antes y después de la exposición, se determinó la comparación entre 2 colores mediante la ecuación planteada por la comisión internacional de iluminación:

$$\Delta E = \sqrt{(L - L')^2 + (a - a')^2 + (b - b')^2}$$

### *7.10 Pruebas de hidrofobicidad.*

Para realizar las pruebas de hidrofobicidad se utilizaron probetas de aproximadamente 2 cm por 2 cm las cuales se recubrieron mediante una brocha con la emulsión que actuará como recubrimiento. Una vez aplicado el recubrimiento se dejaron secar por 30 min. Con un gotero se aplicó una gota de agua sobre la superficie de la muestra ya con el recubrimiento seco y se toma una foto horizontal donde se pueda apreciar el perfil lateral de la gota. Las fotos se analizaron en un software de imagen para determinar el ángulo formado entre la superficie de la muestra y la curvatura de la gota (ángulo de contacto), con el cual dependiendo del valor obtenido será considerado como un recubrimiento que ayude en la hidrofobicidad o es un recubrimiento que aumenta la mojabilidad.

### *7.11 Pruebas de dureza y tensión.*

Para realizar las pruebas de dureza y tensión primero se deben realizar probetas sólidas hechas a partir de las emulsiones, estas se realizaron mediante el uso de moldes para probetas de 7 cm de largo, 2 cm de ancho en la base y 3.5 mm de espesor como se detalla en la norma ASTM D638. Las emulsiones se vertieron en moldes y se dejaron secar por un día. Una vez las probetas listas se midió la dureza con un durómetro digital con escala Shore A, que es la escala que mide la dureza de materiales poliméricos flexibles. La aguja inferior del durómetro se presiona sobre la probeta y se registró el valor de dureza. Para las pruebas de tensión se utilizó un dinamómetro digital AI LI GU. Se midió la longitud de la probeta antes de la

prueba. Para iniciar la prueba se encendió el dinamómetro y se sujetó con las pinzas la probeta por los extremos, una vez colocada la probeta en el dinamómetro se inició la aplicación de fuerza de tensión en sentidos opuestos para medir la máxima tensión que soporta la probeta antes de la rotura. Una vez concluida la prueba se midió la longitud final de la probeta y se determina el módulo de Young.

### *7.12 Aplicación de emulsiones como adhesivo.*

Para la aplicación de las emulsiones como adhesivos se debe analizar la fuerza de adhesión que pueden generar al unir dos materiales de igual o diferente composición. Para realizar la prueba se adhirieron dos probetas de plástico utilizando cada una de las emulsiones, se unieron solo por la mitad central para que la otra mitad quede expuesta y se pueda sujetar mediante las pinzas del dinamómetro. Una vez que se unieron las piezas se les aplicó fuerza mediante el uso de pinzas de presión para que las superficies unidas tengan una mayor adhesión y se mantuvieron presionadas por un día. Después de aplicar la presión por un día se llevaron a la máquina de tensión, se ajustan con las pinzas de la maquina y se midió la fuerza máxima que resisten las probetas hasta el punto de separación.

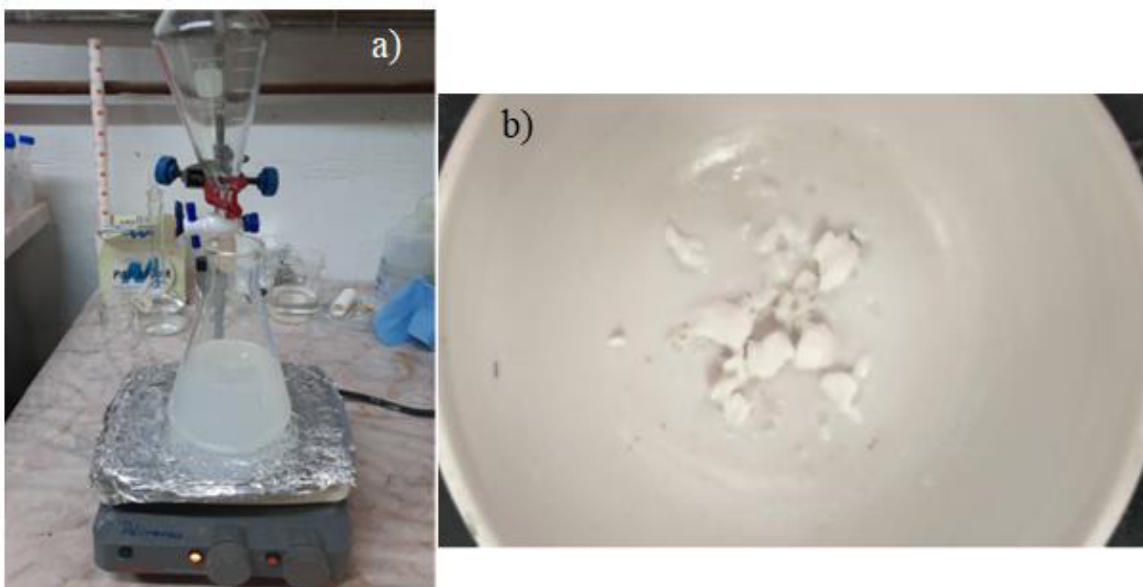
### *7.13 Análisis estadístico de micrografías SEM.*

Para realizar un análisis estadístico de tamaño de las partículas en una micrografía se necesita el uso de un software como *Image J*. En este software se midió una escala que las micrografías incluyen para hacer una base de cálculo, después se hace una ampliación adecuada a la imagen y se midieron las nanopartículas individualmente para recabar 200 mediciones. Con los valores de medición recabados se procedió a hacer un análisis estadístico para obtener datos como el promedio, desviación estándar, cuartiles etc. Los análisis se pueden realizar en un software estadístico como lo es *Minitab*.

## 8. Resultados y discusión.

### 8.0 Síntesis de nanopartículas de óxido de zinc.

Siguiendo el procedimiento descrito en la sección 7.0 *Síntesis de nanopartículas de óxido de zinc*, se obtuvo un polvo fino de color blanco con una textura fina y volátil (**Ver figura 8.0**), el cual se trató de las nanopartículas de ZnO. Posterior a la síntesis, se envió a caracterizar para determinar si predomina la fase Wurzita que es la indicada para ser utilizada como filtro solar.



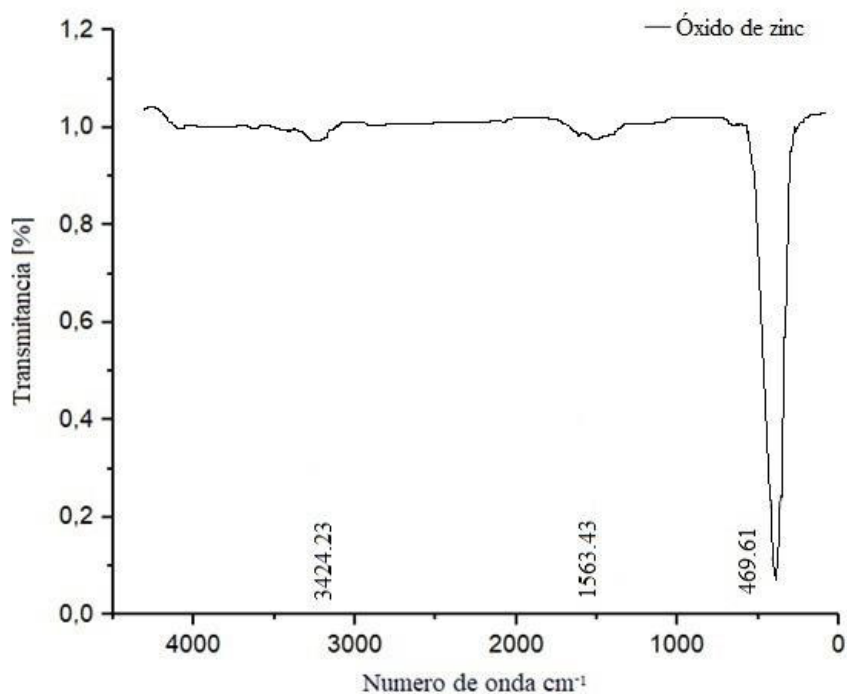
**Figura 8.0** a) Disolución de acetato de zinc en metanol y adición de NaOH para la precipitación de  $Zn(OH)_2$  y posterior conversión a ZnO. b) Nanopartículas de ZnO purificadas y obtenidas por el método sol-gel.

### 8.1 Espectroscopia FT-IR óxido de zinc.

Para obtener una mayor información de la estructura del óxido de zinc sintetizado se realizó la caracterización FT-IR. Después de la síntesis del ZnO se procedió a hacer lavados con agua destilada y etanol para retirar impurezas orgánicas remanentes de la síntesis, y después se realizó una calcinación a para eliminar el contenido orgánico en la muestra. Una vez se purifico la muestra se procedió a realizar el análisis FT-IR.

En el caso de la muestra del óxido de zinc, se presenta en la (**Figura 8.1**) el correspondiente espectro de FT-IR:





**Figura 8.1** Espectro IR del óxido de zinc.

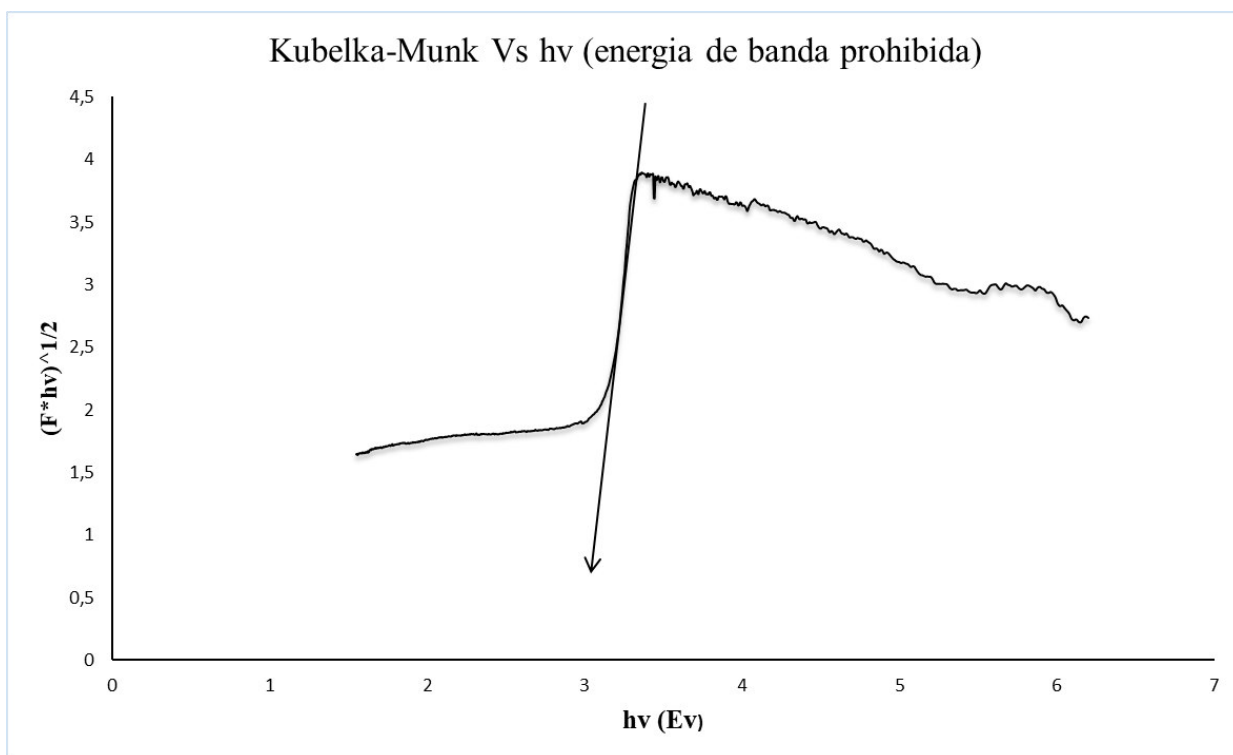
**Tabla 8.0** Resultados de las bandas del IR de ZnO.

Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> ).	Grupo funcional.	Movimiento específico.
489	Zn-O	Estiramiento asimétrico
1563	C=O	Estiramientos simétricos.
3024	O-H	Vibración y tensión.

En la (**Tabla 8.0**) se muestran las bandas características correspondientes. Se obtuvieron los enlaces Zn-O presente en 469.6 cm<sup>-1</sup> que indican efectivamente se tienen partículas de óxido de zinc. Además del componente deseado que es el óxido de zinc se presentaron bandas en 1563 cm<sup>-1</sup> que indican trazas del grupo acetato que fue un precursor en la reacción, por ello aparece el grupo carbonilo que pertenece a remanentes del acetato. Por último, también se presentó una banda en 3024 cm<sup>-1</sup> que indica contenido de agua en la muestra. Las últimas dos bandas presentaron una intensidad muy baja con respecto al enlace Zn-O que es una banda muy pronunciada.

## 8.2 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa.

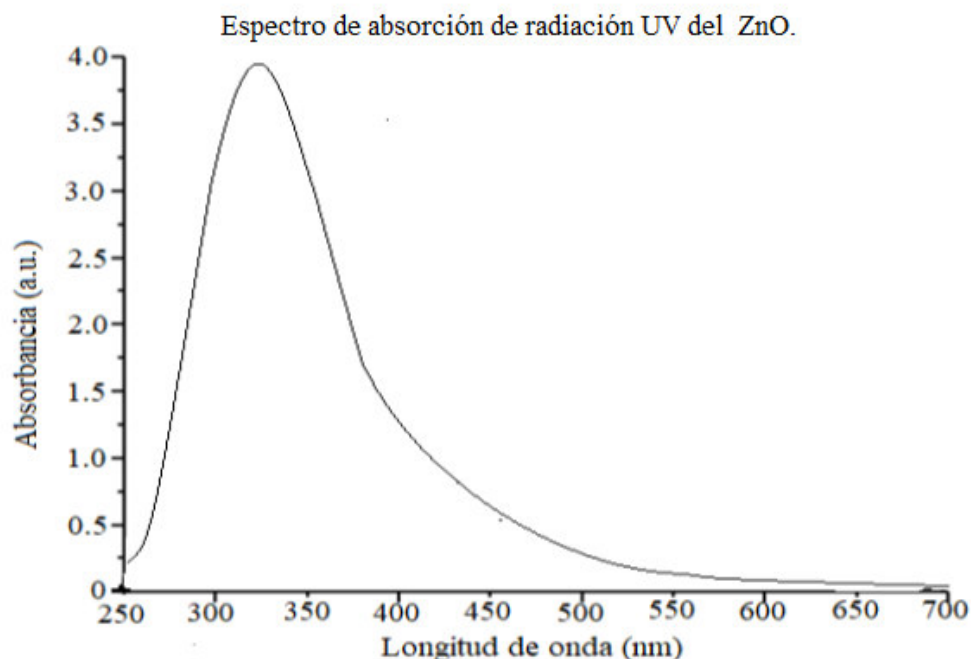
Para la caracterización del ZnO se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis marca Shimadzu modelo UV-2401 PC para determinar la región del espectro electromagnético en el cual el óxido de zinc en fase wurzita absorbe energía, siendo la región que comprende la zona del ultravioleta donde se absorbió la energía incidente sobre el ZnO.



**Figura 8.2** Determinación de energía de banda prohibida del ZnO.

En la **(Figura 8.2)** se determinó la energía de banda prohibida del ZnO conforme al modelo de Kubelka-Munk para el cual se obtuvo el siguiente valor  $E_{\text{gap}} = 3.11$  eV, siendo el valor reportado de 3.37 eV (Junaid et al., 2023), lo que nos dice que el resultado es correcto por ser muy próximo al resultado teórico. La distribución de tamaño de nanopartículas influye en el valor de banda prohibida, cuando la distribución de tamaños de nanopartículas se reduce la brecha de banda prohibida disminuye en los materiales semiconductores.

La capacidad de ser un semiconductor le confiere una estabilidad a la estructura hexagonal de la wurzita debido a que puede resistir la energía del ultravioleta y actuar como semiconductor con esta energía sin destruir su estructura.



*Figura 8.3* Espectro de absorción de radiación UV del óxido de zinc.

En la **(Figura 8.3)** se puede observar que el óxido de zinc sintetizado puede absorber radiación en la región UV-A que contempla el intervalo de 315 nm – 400 nm. Esta zona es la que más afecta a los materiales expuestos a la intemperie y es la región de radiación que más llega a la superficie terrestre. El espectro nos indica la capacidad del óxido de zinc de funcionar adecuadamente como un protector solar y a su vez esto se debe a por presentar principalmente la fase cristalina wurzita en su estructura.

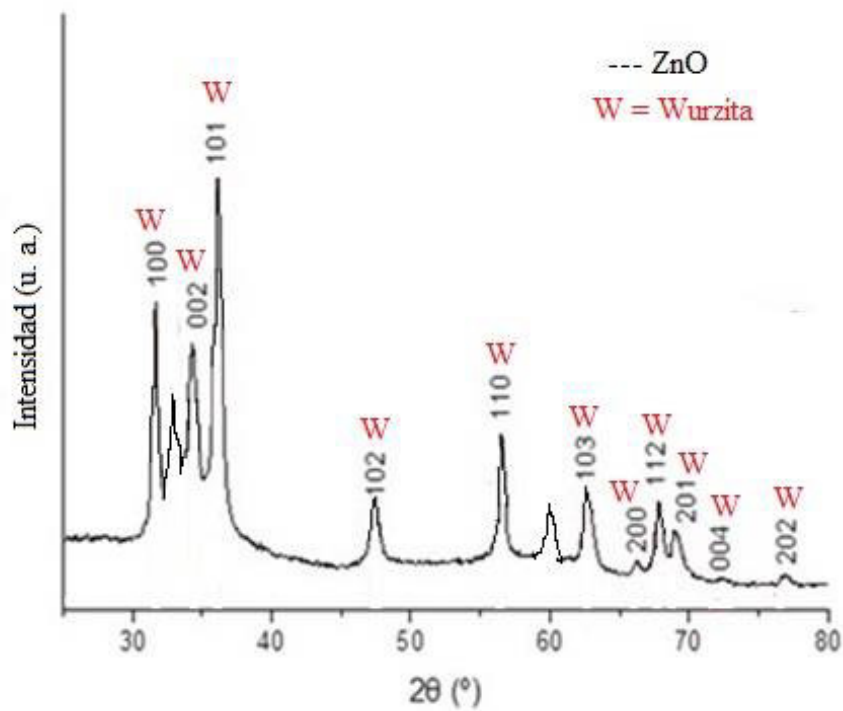
### **8.3** Caracterización de ZnO por DRX.

Se llevó a cabo la caracterización de las nanopartículas de óxido de zinc por DRX para corroborar que en las fases cristalinas presentes predomine la fase wurzita y el tamaño de cristalita presente en el material nanométrico. Se empleó un difractómetro de polvo de rayos X, marca SIEMENS modelo D-500 con tubo de cobre.

Para conocer las señales características de los difractogramas de óxido de zinc, se consultó la carta cristalográfica JS PDF#79-0208 donde se obtienen las señales características de la fase cristalina wurzita **(Ver tabla 8.1)**.

**Tabla 8.1** Ángulo y plano cristalográfico teórico de óxido de zinc obtenido en prueba de difracción.

2θ	Plano Cristalográfico.
31.83	(100)
34.38	(002)
36.22	(101)
47.62	(102)
56.62	(110)
62.86	(103)
66.42	(200)
67.98	(112)
69.2	(201)
77.4	(002)



**Figura 8.4** Difractograma de rayos X de las nanopartículas de ZnO.

El difractograma obtenido fue comparado con las señales teóricas del óxido de zinc, de tal forma que se comprueba que la fase predominante presente en la síntesis es la fase wurzita (**Ver figura 8.4**).

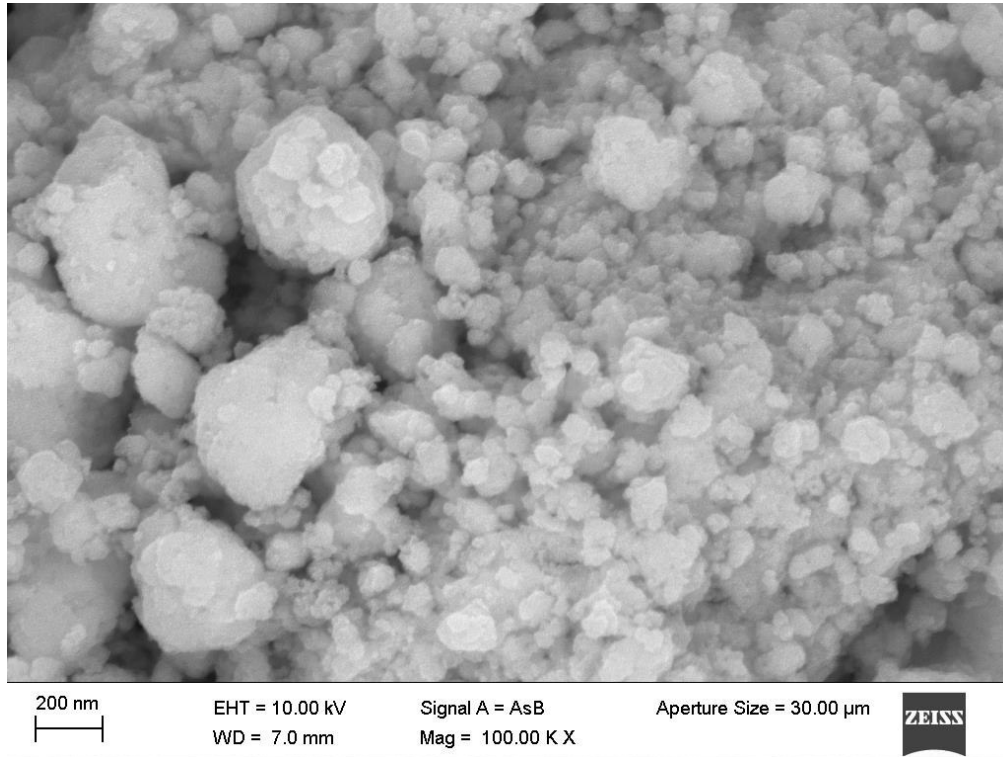
En la misma figura se encontraron un par de señales que no corresponden a la fase cristalina wurzita del ZnO. Por el método de síntesis se puede omitir que se trate de algún tipo de impureza, ya que, al ser purificado y lavado el polvo final obtenido, no adquiere productos contaminantes, pudiéndose tratar de otra fase alotrópica del óxido de zinc como lo puede ser blenda o sal de roca, siendo las señales que aparecen en los ángulos de desplazamiento  $33^\circ$  y  $60^\circ$ . Para analizar el tamaño de cristalita se parte de la señal del plano más intenso siendo este el (1 0 1),  $\lambda$  (1.541 Å) es la longitud de onda de los rayos X en nanómetros (nm),  $\beta$  es la anchura del pico de difracción a la mitad de la altura máxima en radianes y K es una constante relacionada con la forma de cristalito, que normalmente tiene el valor de 0.94. El valor de  $\beta$  (FWHM) es 0.745, el valor de  $\theta$  es  $18.24$  grados. Mediante la ecuación de Scherrer se despeja la longitud de la cristalita:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

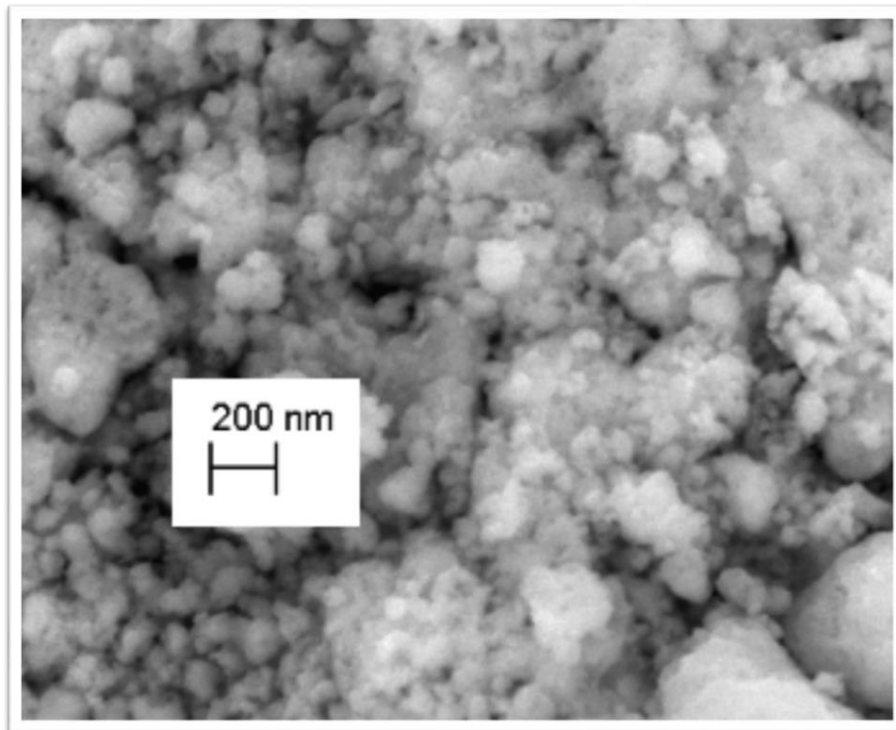
Sustituyendo los valores se obtuvo un tamaño de cristalita de 2.36 nm.

#### *8.4 Resultados de microscopia electrónica de barrido SEM.*

Para la muestra de óxido de zinc, la técnica SEM nos permitió ver la morfología y la distribución de tamaño de esta, de tal forma que se apreció la morfología esférica característica del óxido de zinc y presentó una distribución de tamaño amplia debido al método de síntesis sol-gel una de las características de dicha metodología de síntesis (**Ver figura 8.5 y 8.6**).

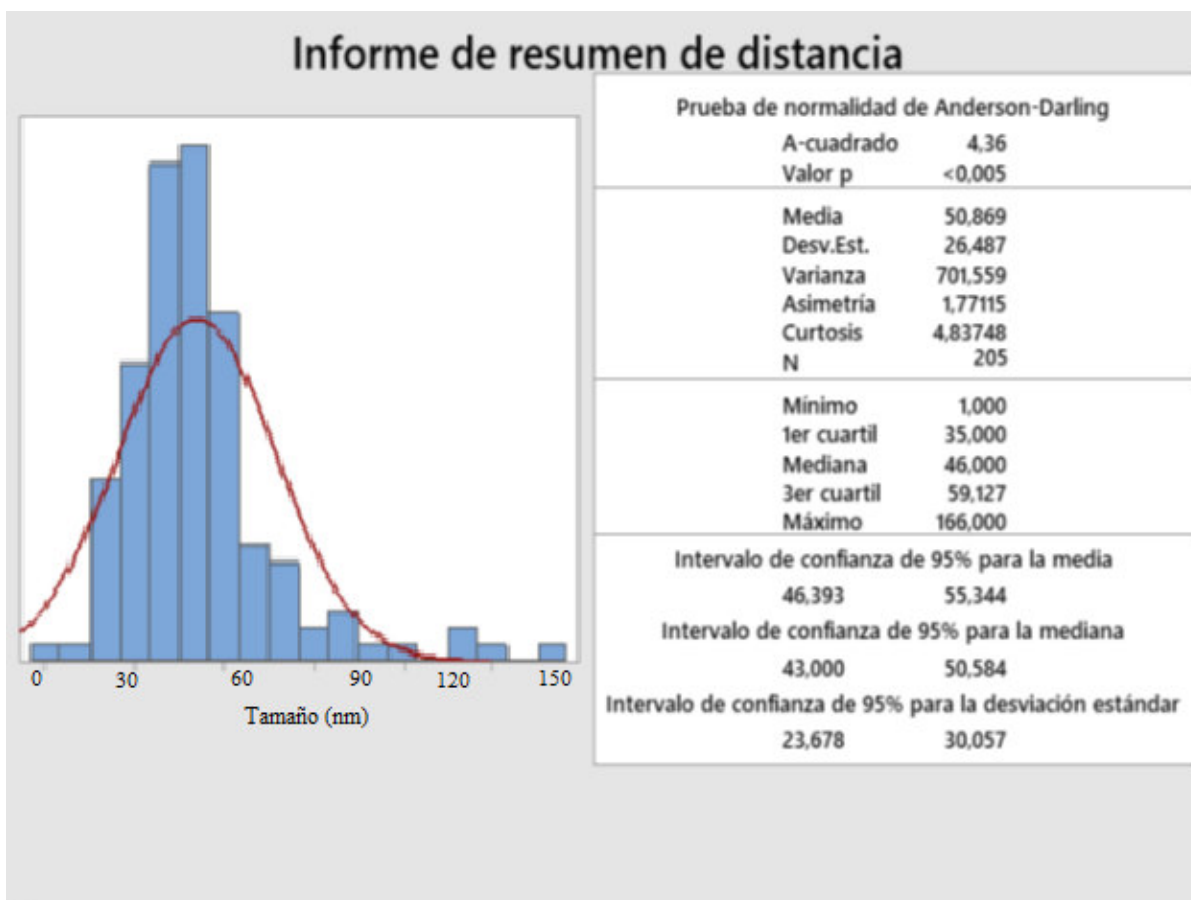


*Figura 8.5 Imagen SEM de la muestra de óxido de zinc sintetizado por sol-gel.*



*Figura 8.6 Imagen SEM de la muestra de óxido de zinc amplificada para análisis del tamaño de partícula.*

De acuerdo con las imágenes de las (Figuras 8.5 y 8.6) se aprecia la distribución de tamaños y la morfología esférica resultante. La morfología esférica es la forma en que las partículas de óxido de zinc se agrupan al ser sintetizados por vía sol-gel y por método hidrotermal, tratándose de la aglomeración de partículas más común que presenta el óxido de zinc (Junaid et al., 2023). En las (Figuras 8.5 y 8.6) se pudo notar la presencia de aglomerados los cuales son acumulaciones de nanopartículas unidas entre sí, generalmente por fuerzas intermoleculares presentes en la estructura. Estas aglomeraciones reducen algunas de las propiedades de las nanopartículas, principalmente la reactividad de las mismas debido a la reducción de áreas de contacto. Aunque existen aglomeraciones en líquidos y sólidos se tiene mayor presencia en estado sólido, debido a que en estado líquido puede existir una mayor estabilidad cuando las nanopartículas tienen una estabilidad coloidal y por ello no se forman aglomerados. En las síntesis del óxido de zinc vía sol-gel, se necesita centrifugar para separar las nanopartículas solidas del medio continuo que las contiene, y es en este paso donde se forman los agregados y aglomerados de las nanopartículas, principalmente por las fuerzas intermoleculares presentes.



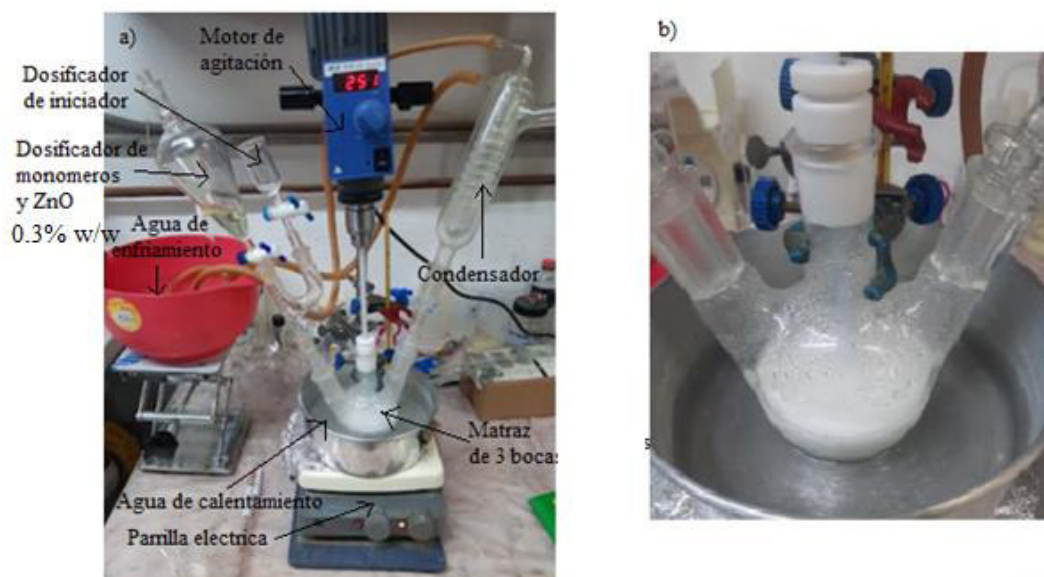
*Figura 8.7 Informe estadístico de los tamaños de partículas del óxido de zinc hecho en Minitab.*

En relación a la medición del tamaño de las partículas, se obtuvo una media de 50.869 nm con una desviación estándar de 26.487 nm (**Ver figura 8.7**), teniendo una desviación grande debido al método de síntesis, pero una gran mayoría de la población de partículas se encuentra por debajo de los 100 nm tal como se muestra en el histograma indicando que es un nanomaterial. Y gracias a ello permite una propiedad de protección a la radiación UV mejorada.

Existen algunas nanopartículas con un tamaño mayor a los 100 nm, por lo que se encuentran fuera del intervalo nanométrico, estas partículas siguen cumpliendo la función de la protección UV, aunque sin la misma eficiencia que las nanopartículas menores a 100 nm, esto se debe a que tienen una menor área de contacto y sus propiedades protectoras de radiación UV se ven disminuidas.

### *8.5 Resultados de síntesis de polímero y material compuesto.*

Siguiendo el procedimiento descrito en la sección 7.1 y 7.2 obtención de copolímeros por emulsión y obtención del nanocomposito según sea el caso se obtuvieron los productos empleados en este proyecto. A continuación, se muestran las imágenes de la síntesis del copolímero al 25% en sólidos con 50% de BuA y 50% de GMA con una cantidad de 0.3% de óxido de zinc (**Ver figura 8.8 a**). Cabe señalar que es muy importante que una buena emulsión es aquella, donde no se separa con el tiempo ni con la temperatura, mostrando un equilibrio dinámico entre las fuerzas intermoleculares y el tamaño de micela presente en el medio.



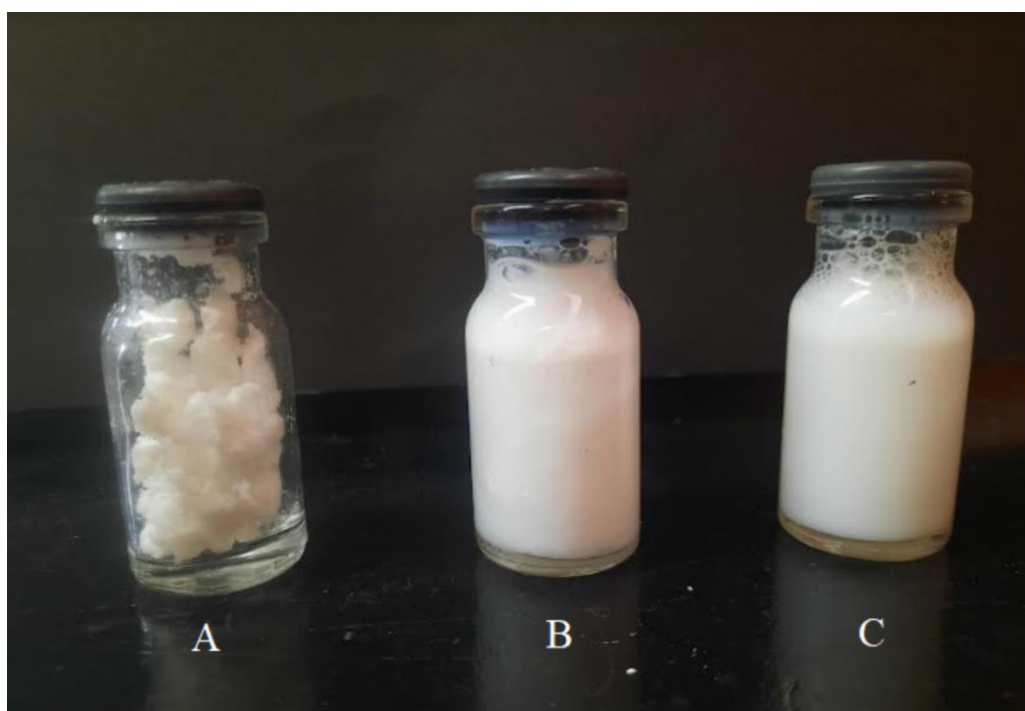


*Figura 8.8 a) sistema de reactor montado para la copolimerización de los monómeros, b) Formación del copolímero BuA-GMA 50%/50% con 0.3% de ZnO.*

Previamente en la preparación de los nanocompositos en emulsiones se realizaron pruebas a diversas concentraciones de porcentaje en sólidos, variando la cantidad de polímero presente por cantidad de agua y que formen una emulsión a una concentración específica de sólidos. Por ejemplo, se puede ver en la **(Figura 8.8 b)**, la emulsión presentó una apariencia lechosa con una viscosidad notoriamente mayor a la del agua.

Así mismo se llevaron a cabo diversos experimentos donde se modificó el porcentaje de sólidos con el fin de determinar la estabilidad adecuada para el sistema de interés, definiendo que cuando el sistema presenta concentración de 25% en peso, se obtiene una gran estabilidad. Al ser usados como los recubrimientos, estos requieren altas concentraciones de polímero, pero este tipo de emulsiones suelen ser más inestables debido al gran peso de las micelas suspendidas en el medio debido a que pueden precipitar y separar las fases. En concentraciones bajas, presentan una estabilidad mayor debido a que el tamaño de micela es menor y tiende al equilibrio dentro del sistema de la emulsión.

Se realizaron pruebas a 3 diferentes concentraciones de porcentaje en peso, las concentraciones más altas claramente presentan una mayor densidad y viscosidad de la emulsión, pero tienden a separar sus fases **(Ver figura 8.9)**.



*Figura 8.9 Diferencias de concentración de emulsión A) 50%, B) 30% y C) 25%.*

En la **(Figura 8.9 A)** se muestra una emulsión que tiene una concentración del 50 % en sólidos, al terminar su tiempo de reacción se obtuvo una consistencia de un sólido, siendo

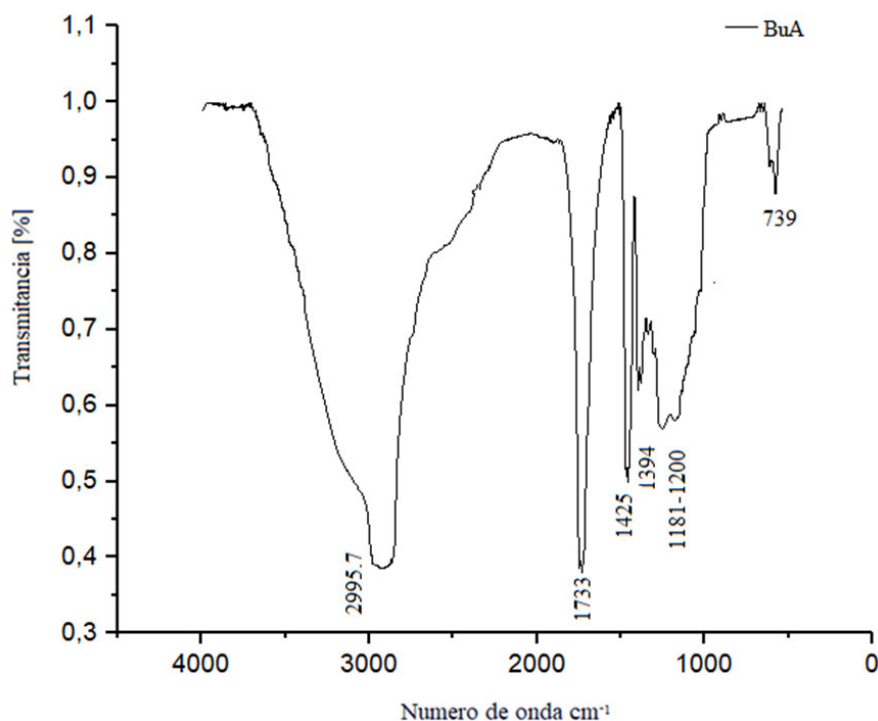
imposible aplicarlo como recubrimiento, ya que prácticamente se trata de grumos en su totalidad. La emulsión de la (Figura 8.9 B) con 30 % en sólidos, tuvo una consistencia más fluida pero aun presenta una cantidad de grumos considerable que se puede apreciar con la agitación de la emulsión. En la (Figura 8.9 C) la emulsión presenta una concentración de 25 % en sólidos y presentó una mejor estabilidad, nula cantidad de grumos, lo que indica que es una emulsión estable y de buena calidad, es por esto por lo que esta es la concentración elegida para trabajar las emulsiones y recubrimientos sintetizados.

### 8.6 Espectroscopia FT-IR polímeros.

Se realizaron pruebas FT-IR a los homopolímeros y copolímeros para verificar la conformación química presente en los polímeros sintetizados. En análisis FT-IR se realizó mediante el equipo Shimadzu IRs spirit-x serie 3.

A continuación, se muestran los espectros FT-IR de las emulsiones preparadas

Para la muestra 100 BuA %, se puede observar en la (Figura 8.10) la presencia de estas bandas características del BuA y en la (Tabla 8.2) la descripción de las bandas obtenidas.



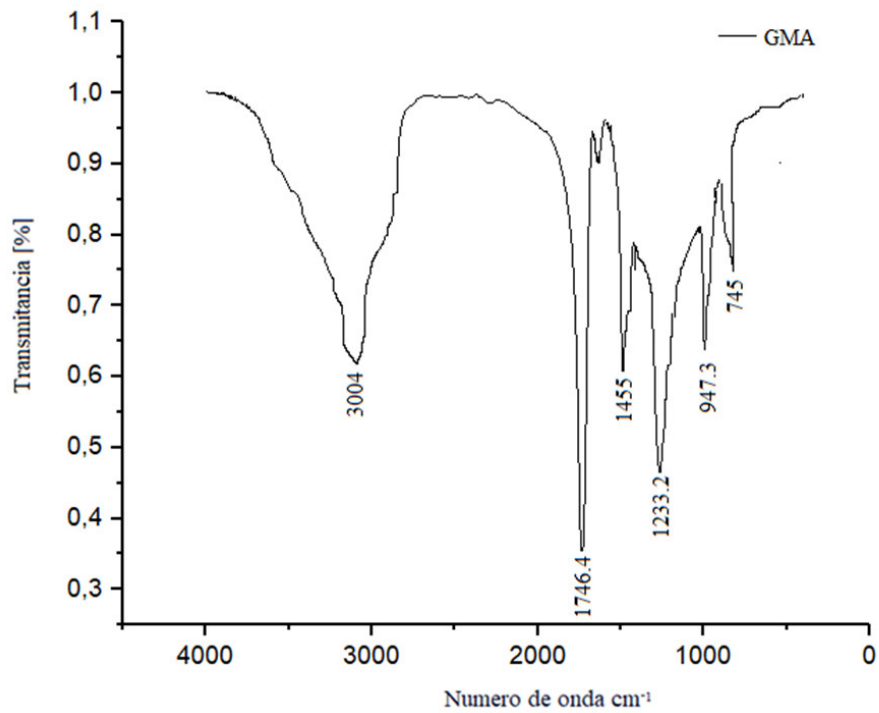
**Figura 8.10** Espectro IR de emulsión 100 % BuA.

**Tabla 8.2** Resultados de las bandas de IR de emulsión 100 % BuA

Longitud de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ).	Grupo funcional.	Movimiento especifico.
739	$(\text{CH}_2)_n$	Vibración de cadena principal
1181-1200	C-O	Estiramiento asimétrico
1394	$\text{CH}_3$	Vibración de estructura grupo metilo
1425	$\text{CH}_2$	Vibración de estructura grupo $\text{CH}_2$
1733	C=O	Estiramientos simétricos
2995	C-H	Estiramiento simétrico

En la **(Figura 8.10)** se presentan las señales características del homopolímero BuA que se obtuvieron. Los grupos principales detectados son los  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ , C-O, C=O y C-H que son característicos de la estructura química del BuA. La técnica permitió saber que se obtuvo una polimerización completa debido a que ya no aparece la señal característica del grupo C=C con esto se confirma la ausencia de monómero residual en la muestra.

Para la muestra 100% de GMA:



**Figura 8.11** Espectro IR de emulsión 100% GMA.

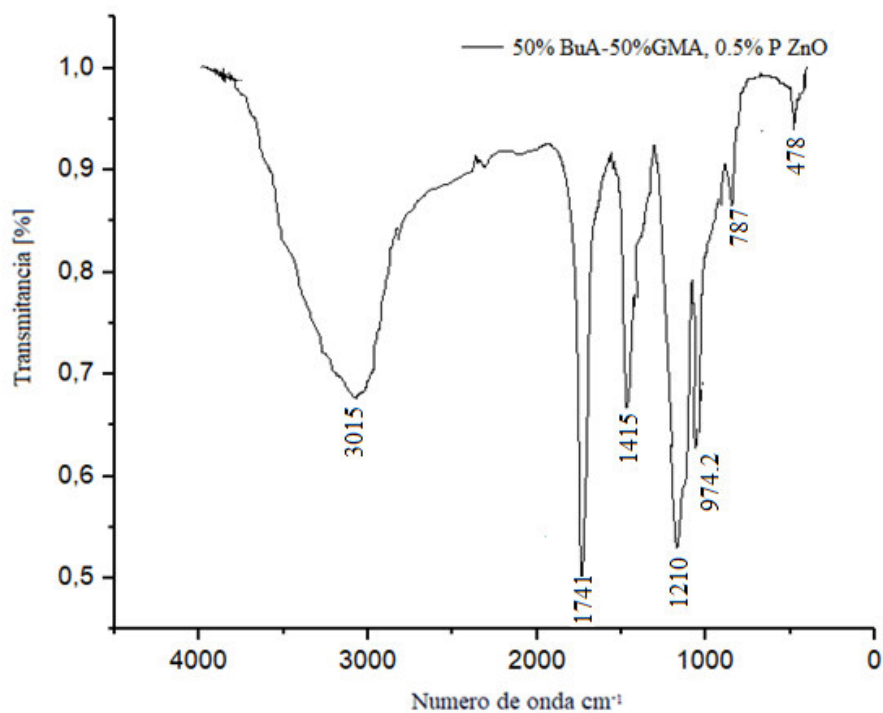
**Tabla 8.3** Resultados de las bandas de IR de emulsión 100% GMA.

Numero de onda (cm <sup>-1</sup> ).	Grupo funcional.	Movimiento específico.
743	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	Vibración de cadena principal
947,3	C-O Epóxido	Vibración de grupo funcional epóxido
1181-1200	C-O	Estiramiento asimétrico
1235	CH <sub>3</sub>	Vibración de estructura grupo metilo
1455	CH <sub>2</sub>	Vibración de estructura grupo CH <sub>2</sub>

1746	C=O	Estiramientos simétricos.
3004	C-H	Estiramiento simétrico

En la figura (**Figura 8.11**) Se presentaron las mismas señales que se presentan para el BuA, con diferencia de la existencia de la señal de  $950\text{ cm}^{-1}$  que indica una vibración del grupo epóxido presente en el GMA. También se presentaron las señales carbonilo, carbono oxígeno y una señal de los enlaces entre C-H presente en ambos homopolímeros.

La emulsión 50% BuA- 50% GMA con 0.5% de ZnO presentó las bandas características ya mencionadas las cuales se muestran en la (**Figura 8.12**) y su descripción en la (**Tabla 8.4**).



**Figura 8.12** Espectro IR de emulsión 50% BuA- 50% GMA con 0.5% de ZnO.

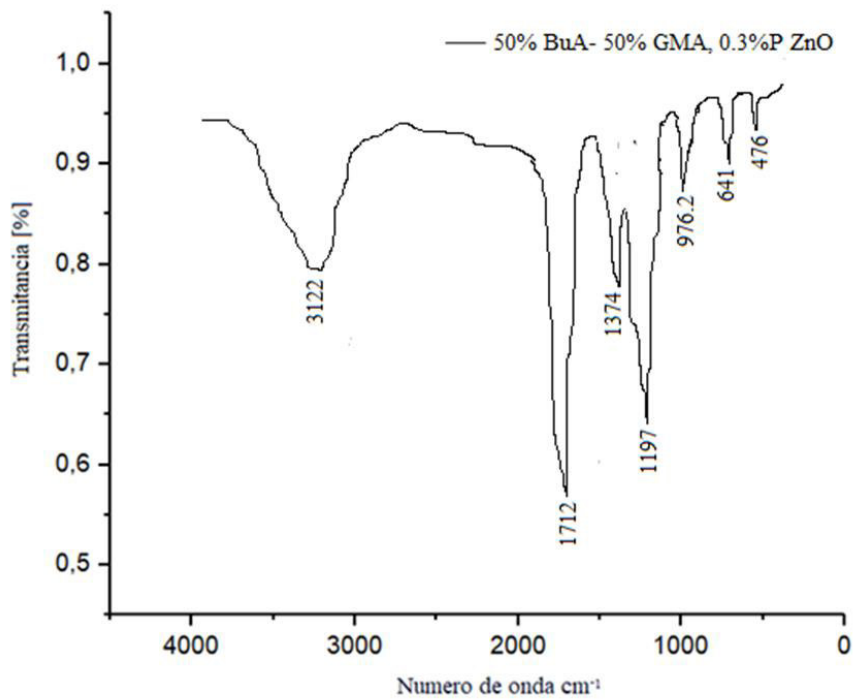
**Tabla 8.4** Resultados de las bandas de IR de emulsión 50 % BuA - 50% GMA con 0.5% de ZnO.

Longitud de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ).	Grupo funcional.	Movimiento específico.
---	------------------	------------------------

450-490	Zn-O	Estiramiento asimétrico
787	(CH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	Vibración de cadena principal
974	Epoxy C-O	Vibración
1210	C-O	Estiramiento asimétrico
1400-1470	CH <sub>2</sub>	Vibración de estructura grupo CH <sub>2</sub>
1741	C=O	Estiramientos simétricos
3015	C-H	Estiramiento simétrico

Como ya se mencionó, en el espectro se muestran las bandas características de los grupos funcionales de los dos monómeros, sin la presencia del grupo C=C, lo que indica que se polimerizó al 100 % y se consumieron los monómeros en su totalidad. Dentro del espectro, se encontró una señal en 478 cm<sup>-1</sup> que indica la presencia del óxido de zinc, esto es un indicativo de que hay una interacción de las nanopartículas dentro de la matriz polimérica.

La emulsión 50% BuA- 50% GMA con 0.3% de ZnO presentó las bandas características ya mencionadas y similares a la emulsión anterior cuales se muestran en la **(Figura 8.13)** y su descripción en la **(Tabla 8.5)**.



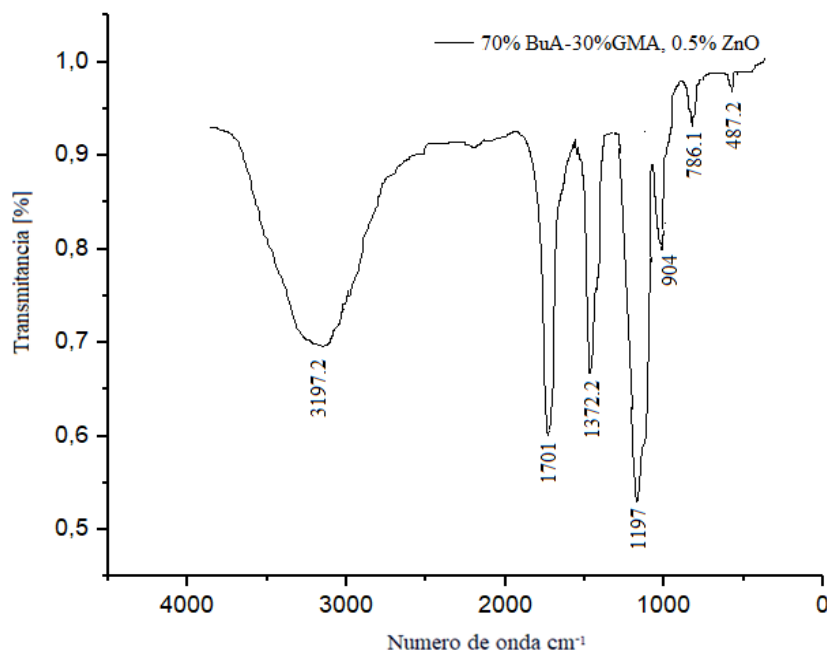
**Figura 8.13** Espectro IR de emulsión 50% BuA- 50% GMA con 0.3% de ZnO.

**Tabla 8.5** Resultados de las bandas de IR de emulsión 50 % BuA - 50% GMA con 0.3% de ZnO.

Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> ).	Grupo funcional.	Movimiento específico.
476	Zn-O	Estiramiento asimétrico
651	(CH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	Vibración de cadena principal
976	Epoxy C-O	Vibración
1197	C-O	Estiramiento asimétrico
1374	CH <sub>2</sub>	Vibración de estructura grupo CH <sub>2</sub>
1712	C=O	Estiramientos simétricos
3122	C-H	Estiramiento simétrico

Al igual que en los anteriores casos se observó la presencia de las bandas características del copolímero, pero con diferente intensidad (**Ver figura 8.14**). Esto es debido, no solo por la porque la cantidad del ZnO es menor, sino que las interacciones intermoleculares entre las nanopartículas y la matriz polimérica tienen menos puntos de conexión, por esto se observan bandas más definidas como en el caso de C-O (1197 cm<sup>-1</sup>) y C=O (1712 cm<sup>-1</sup>) que en este último se aprecian ambos carbonilos del copolímero.

Para la emulsión 70% BuA- 30% GMA con 0.5% de ZnO se obtuvo el espectro FT-IR en la (**Figura 8.14**) y la descripción de las bandas en la (**Tabla 8.6**). En este compuesto se tiene como característica el incremento del BuA por ser el acrilato responsable de buenas propiedades mecánicas y presentar propiedades como adhesivo, mientras que el GMA la característica de hacer un refuerzo a la adhesividad.



**Figura 8.14** Espectro IR de emulsión 70% BuA- 30% GMA con 0.5% de ZnO.

**Tabla 8.6** Resultados de las bandas de IR de emulsión 70 % BuA - 30% GMA con 0.5% de ZnO.

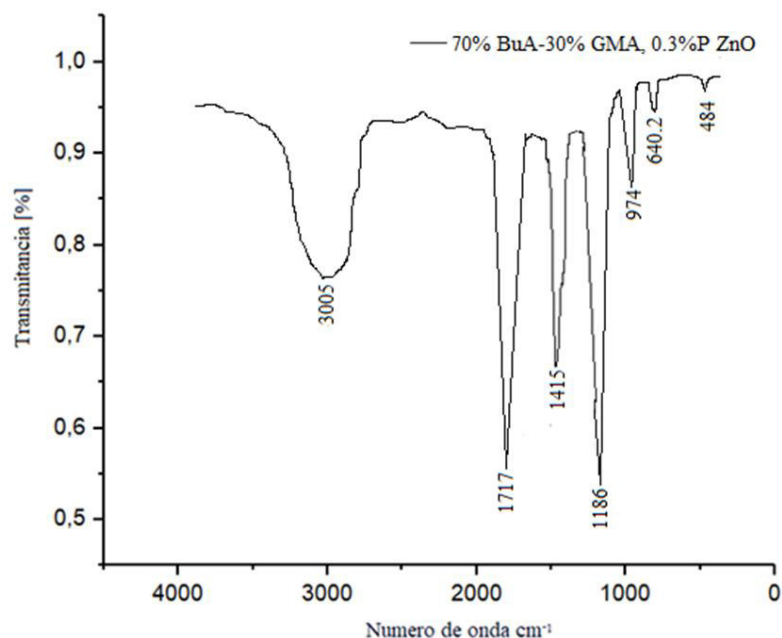
Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> ).	Grupo funcional.	Movimiento específico.
486.1	Zn-O	Estiramiento asimétrico



786	(CH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	Vibración de la cadena principal
904	Epoxy C-O	Vibración
1197	C-O	Estiramiento asimétrico
1374	CH <sub>2</sub>	Vibración de estructura grupo CH <sub>2</sub>
1712	C=O	Estiramientos simétricos
3197	C-H	Estiramiento simétrico

En este composito claramente se distinguen las señales con mayor nitidez debido al incremento del BuA, porque al ser un monómero polar, genera un complejo con las nanopartículas de ZnO permitiendo que esta zona se vea afectada en su libre movimiento y en el momento de vibrar. Así mismo se aprecia para el caso del GMA donde el complejo es más obvio en el grupo epoxi, el cual se encuentra muy restringido por la presencia del ZnO y de ahí que la intensidad se observa disminuida

Finalmente se presenta la emulsión 70% BuA- 30% GMA con 0.3% de ZnO, al igual que en el caso anterior muestra el mismo comportamiento y mostró señales características de ambas unidades monoméricas del copolímero como se aprecia en la **(Figura 8.15)** y su descripción en la **(Tabla 8.7)**.



**Figura 8.15** Espectro IR de emulsión 70% BuA- 30% GMA con 0.3% de ZnO.

**Tabla 8.7** Resultados de las bandas de IR de emulsión 70 % BuA - 30% GMA con 0.3% de ZnO.

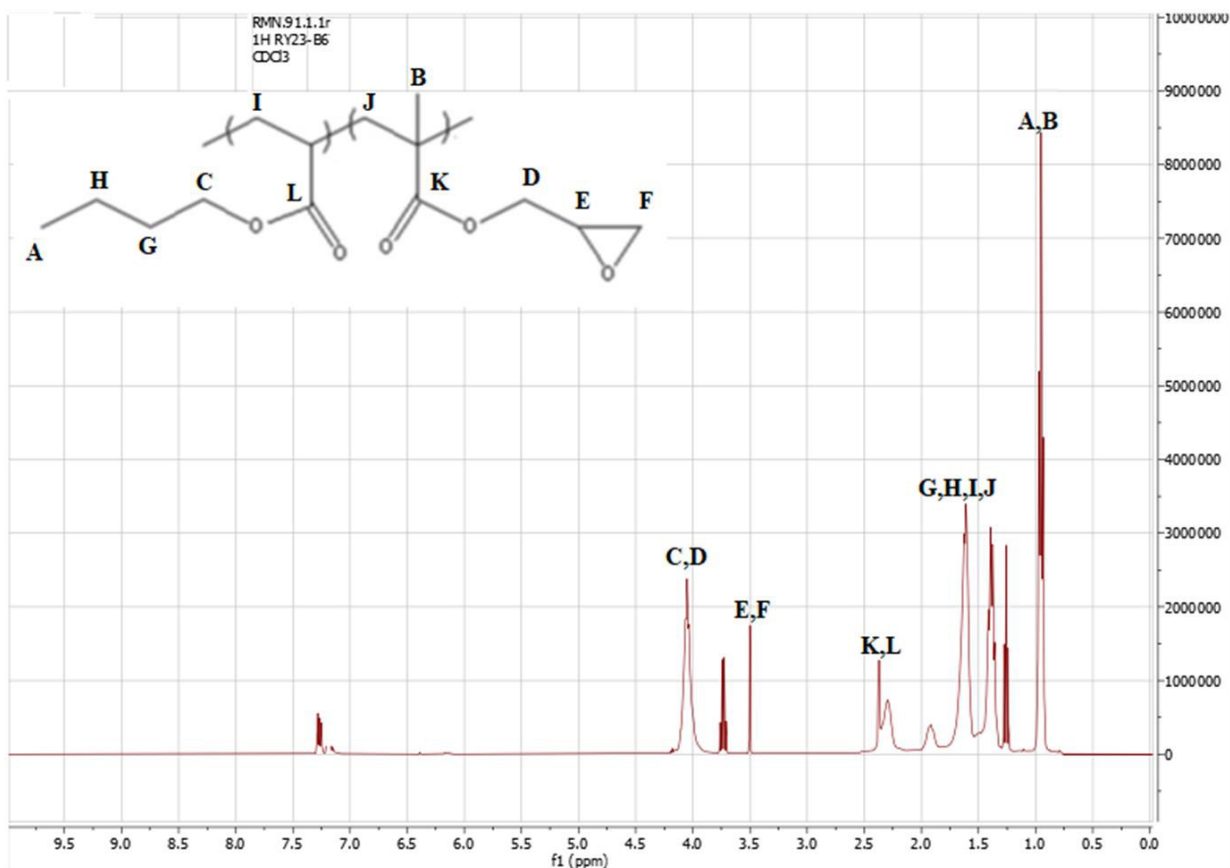
Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> ).	Grupo funcional.	Movimiento específico.
484.1	Zn-O	Estiramiento asimétrico
690	(CH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	Vibración de la cadena principal
974	Epoxy C-O	Vibración
1197	C-O	Estiramiento asimétrico
1374	CH <sub>2</sub>	Vibración de estructura grupo CH <sub>2</sub>
1717	C=O	Estiramientos simétricos
3005	C-H	Estiramiento simétrico

Se obtuvieron los mismos grupos funciones principales que en la emulsión con 0.5% de ZnO, está presente la señal del óxido de zinc, el grupo epóxido, carbonilo y C-H. También es notable la disminución de la intensidad de la señal de óxido de zinc al disminuir la cantidad del mismo. Debido a la interacción entre la matriz polimérica con el ZnO las señales son más definidas, pues existe mayor afinidad de interacción intermolecular entre el ZnO y el BuA.

#### *8.7 Resonancia magnética nuclear RMN.*

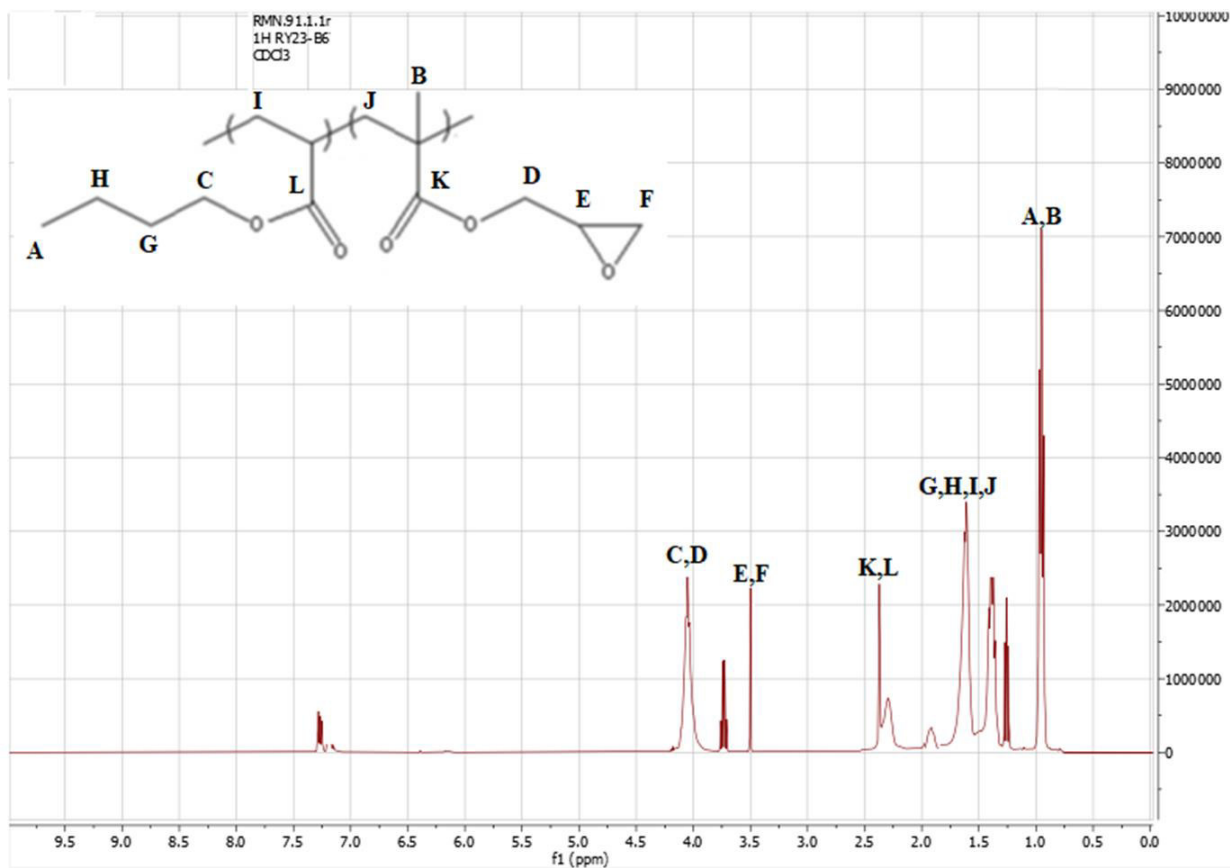
La resonancia magnética nuclear (RMN). Esto nos permite identificar los carbonos presentes en la estructura del copolímero, así como señales de otros compuestos presentes en las muestras. **(Ver anexo 4).**

La técnica se llevó a cabo mediante el uso de: Espectrómetro de resonancia magnética nuclear modelo ASCEND 400 MHz, (RMN 1H) de Bruker (Billerica, MA, USA). El análisis se llevó a cabo a temperatura ambiente utilizando cloroformo deuterado (CDCl<sub>3</sub>) como disolvente. La técnica de



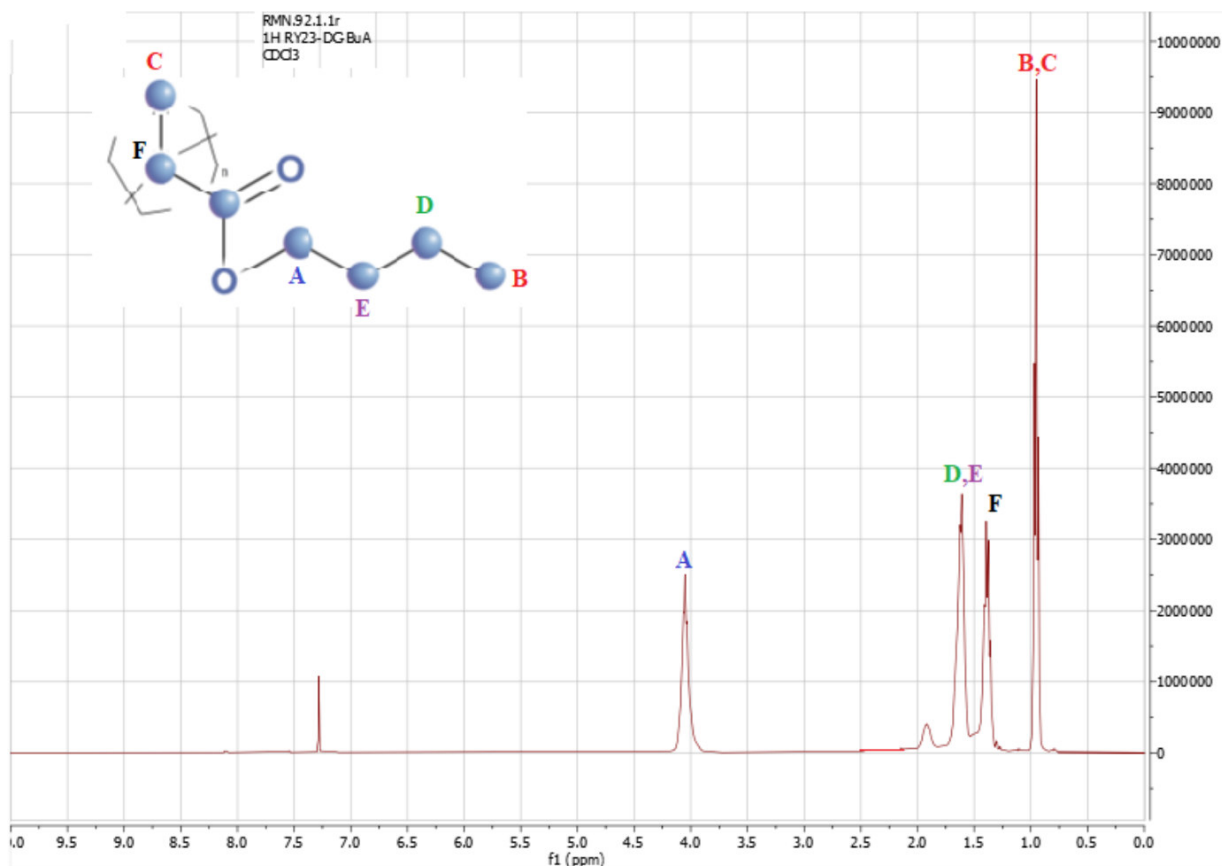
**Figura 8.16** Espectro de resonancia magnética del copolímero 70 % BuA - 30 % GMA.

En la **(Figura 8.16)** se aprecia el espectro de resonancia del Copolímero 70 % BuA - 30 % GMA, se obtuvieron todas las señales características de los monómeros individuales, la señal en 4.0 ppm indica los carbonos cercanos al oxígeno, del grupo éster (C y D), estos se encuentran más apantallados por la electronegatividad del oxígeno es por ello por lo que la señal aparece más a la izquierda. Los carbonos (E y F) corresponden al metacrilato de glicidilo y se encuentran dentro del anillo epóxico, aparecen en un desplazamiento de 3.5 ppm. Los carbonos (K y L) aparecen desplazados en 2.4 ppm. Los carbonos (G, H, I y J) correspondientes a los CH<sub>2</sub> de los dos monómeros. Por último, los carbonos (A y B) que corresponden a CH<sub>3</sub> se encuentran en 0.9 ppm. Se aprecia ver que se encontraron presentes todos los carbonos de la estructura principal de ambos monómeros al igual otras señales que corresponden a derivados de la reacción. Con base al espectro encontrado, se puede garantizar la ausencia de doble enlaces entre carbono-carbono en el polímero, ya que esta señal suele aparecer entre 5.3 ppm a 5.5 ppm, la ausencia de estas señales indicó la ausencia de monómero residual.



**Figura 8.17** Espectro de resonancia magnética del copolímero 50 % BuA - 50 % GMA.

En la **(Figura 8.17)** se aprecia el espectro de resonancia del Copolímero 50 % BuA - 50 % GMA, al igual que el copolímero anterior muestra señales características de los monómeros que lo conforman, en este copolímero se presentó una señal de los carbonos (**E** y **F**) del grupo epóxido un poco más intensas con respecto al copolímero anterior, esto se debe al aumento en la concentración del GMA de 30% al 50% en el cual se encuentra el grupo epóxido. En el espectro no existe ninguna señal en 5.5 ppm lo que indica que no existe monómero residual y todo el monómero polimerizó correctamente.



**Figura 8.18** Espectro de resonancia magnética del polímero BuA.

En la **(Figura 8.18)** se aprecia el espectro de resonancia del polímero BuA, la señal más apantallada con mayor desplazamiento en el espectro es el carbono (A) que corresponde al carbono más próximo al oxígeno del grupo éter que se encuentra en 4.1 ppm, también se muestran los carbonos (D y E) que corresponden a los CH<sub>2</sub> de la estructura polimérica y se encuentran en 3.7 ppm. El carbono (F) que es el carbono cuaternario de la estructura se encuentra en un desplazamiento de 1.4 ppm y por último se encuentran los metilos CH<sub>3</sub> que se encuentran en 1 ppm. En este polímero no se presentaron señales en 5.5 ppm lo que indica la ausencia de monómero residual.

### 8.8 Determinación de concentración micelar crítica (CMC) de dodecilsulfato sódico (SDS).

La concentración micelar crítica se determinó mediante la técnica de conductimetría, en la cual se registra la conductimetría de una solución que se diluye sistemáticamente. La medición de la conductimetría se realizó mediante el uso del sensor de conductimetría ORION **(Figura 8.19)**.

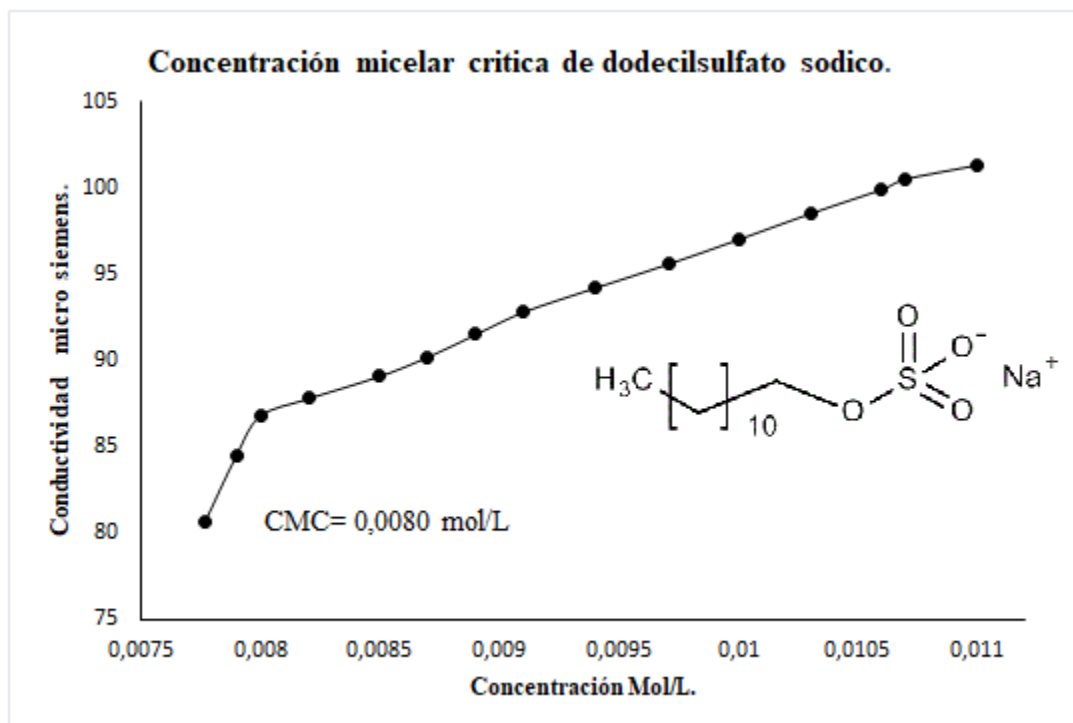
Posteriormente se muestra la información recabada en la **(Tabla 8.8)**



*Figura 8.19. Sensor de conductimetría ORION.*

*Tabla 8.8 Datos de concentración molar vs conductividad en micro siemens para obtener el valor de CMC del SDS.*

Concentración (mol/L)	Conductividad (uS)
$11 \times 10^{-3}$	101,3
$107 \times 10^{-4}$	100,5
$106 \times 10^{-4}$	99,9
$103 \times 10^{-4}$	98,5
$100 \times 10^{-4}$	97
$971 \times 10^{-5}$	95,6
$940 \times 10^{-5}$	94,2
$910 \times 10^{-5}$	92,8
$890 \times 10^{-5}$	91,5
$870 \times 10^{-5}$	90,2
$850 \times 10^{-5}$	89,1
$820 \times 10^{-5}$	87,8
$800 \times 10^{-5}$	86,8
$790 \times 10^{-5}$	84,5
$777 \times 10^{-5}$	80,7



**Figura 8.20** Cambio de conductividad eléctrica al disminuir concentración de solución, determinación de CMC.

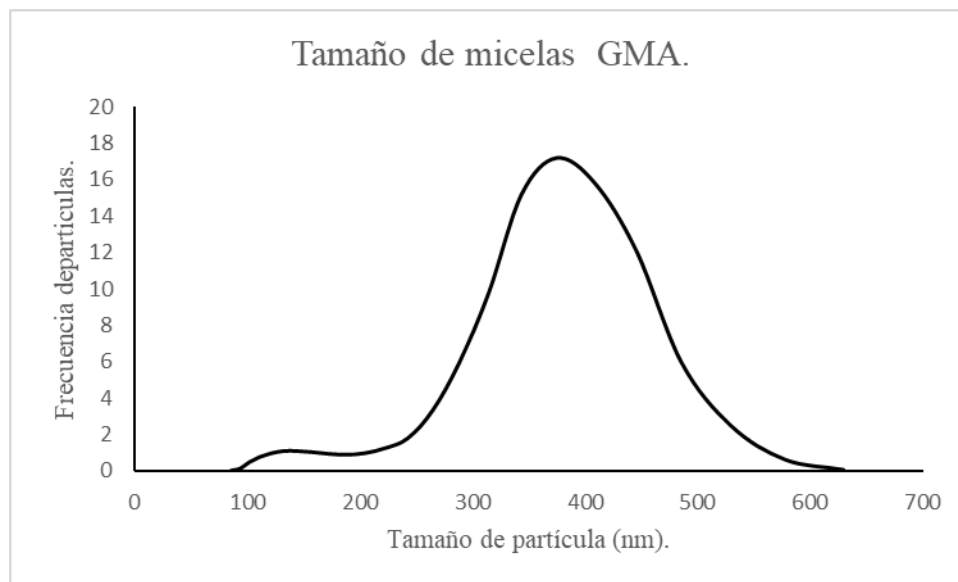
Como se pudo observar en la (**Figura 8.20**), el valor de la concentración micelar crítica del SDS es 0.0080 mol/L porque a partir de este punto, existe un cambio de pendiente en el valor de concentración mol/L. El valor teórico reportado es 0.0082 mol/L (García P., 2020), lo cual asegura que a esta concentración ya se encuentran presentes micelas en una solución. Se toma en cuenta que el SDS es un tensoactivo del tipo aniónico de gran volumen estructural, lo que permite tomar este valor.

### 8.9 Dispersión de luz dinámica.

En el proceso de polimerización en emulsión se forman micelas de polímero en un medio continuo, estas pueden incrementar su tamaño dependiendo de varios factores. Por lo tanto, un control de los tamaños micelares definidos es importante ya que influyen en la estabilidad de la emulsión. Se procedió a medir los tamaños micelares utilizando la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS). Para las emulsiones preparadas se midió el tamaño micelar o diámetro promedio por DLS en un equipo Microtrac Nanotracs modelo Wave II Q. Las muestras se prepararon mediante la dilución 2 gotas de látex en 4 mL de agua desionizada. Cada muestra se analizó a 25 °C y se reporta el promedio de 5 corridas de 40 s, (**Ver anexo 7**).

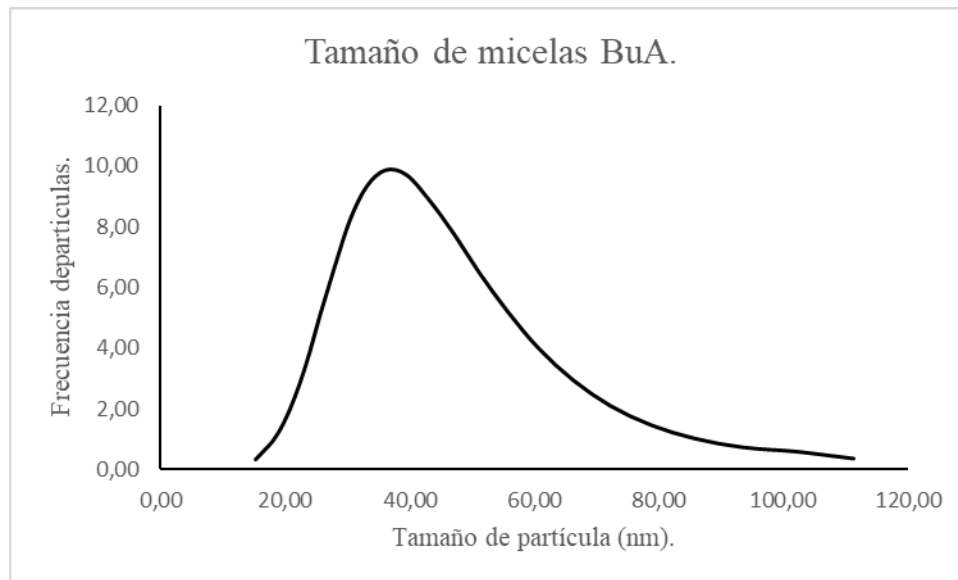


A continuación, se muestran las campanas Gaussianas de la distribución de tamaño de micelas en las emulsiones preparadas.



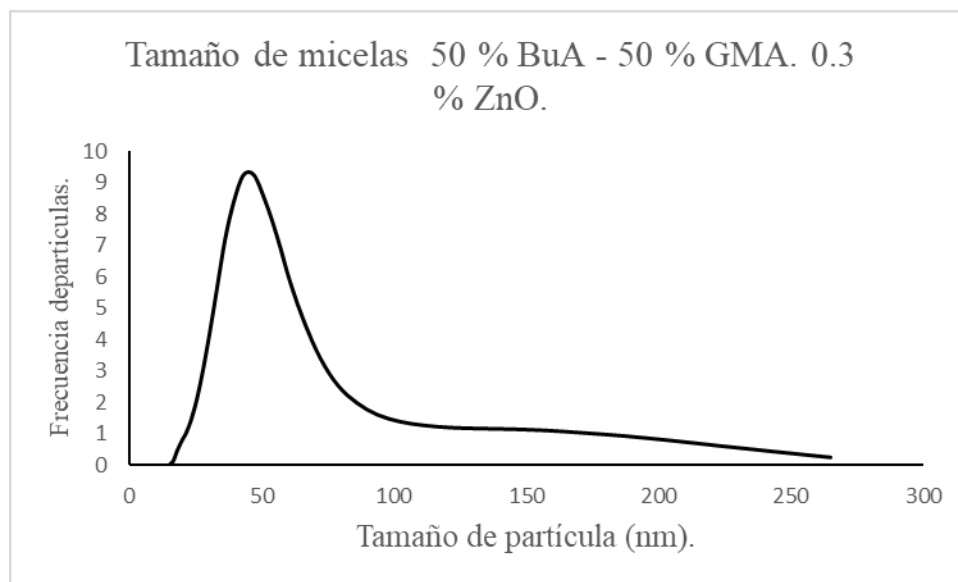
**Figura 8.21** Distribución de tamaños de partículas GMA.

En la **(Figura 8.21)** se puede apreciar que el tamaño de las partículas micelares del GMA tuvieron una distribución muy amplia con tamaños desde los 100 nm hasta los 600 nm, teniendo una media de 387 nm. El tamaño de micela del GMA puede ser considerado grande con respecto a las emulsiones poliméricas, esto se puede deber al tiempo de reacción de 3 h, debido a que el índice de reactividad del GMA es de 2.16, su velocidad de propagación es muy rápida, con esto se obtuvieron tamaños de cadena polimérica grandes y por ello se obtuvo un crecimiento micelar mayor.



**Figura 8.22** Distribución de tamaños de partículas GMA.

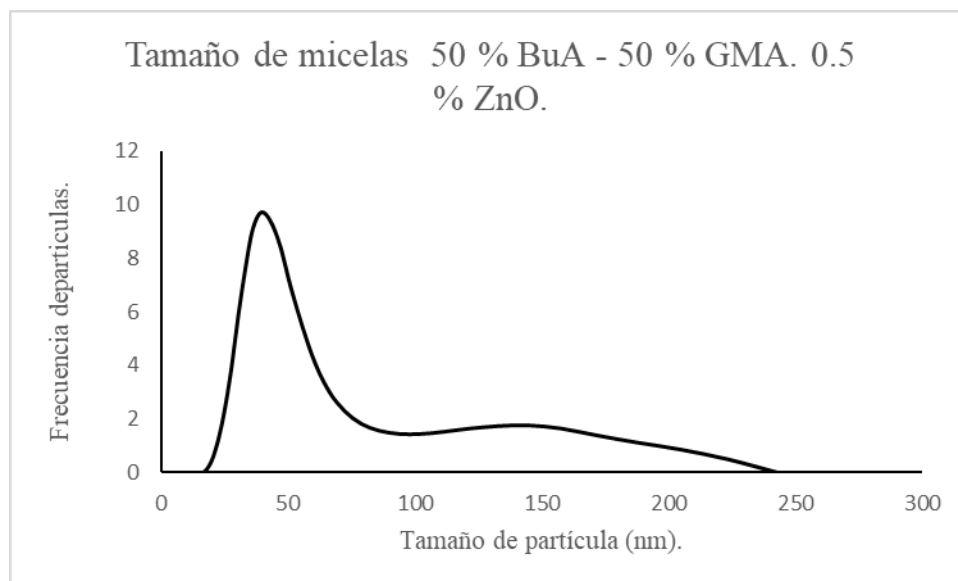
En la (Figura 8.22) se aprecia la distribución de tamaño micelar del BuA, este presentó una distribución más pequeña en comparación con el GMA. Los tamaños van desde los 20 nm hasta los 110 nm, por lo cual la emulsión presenta una gran estabilidad y homogeneidad de fases. Este resultado de tamaño micelar se encuentra dentro de las características de calidad que exige la polimerización por emulsión porque es una dispersión coloidal.



**Figura 8.23** Distribución de tamaños de partículas 50 % BuA - 50 % GMA 0.3 % ZnO.

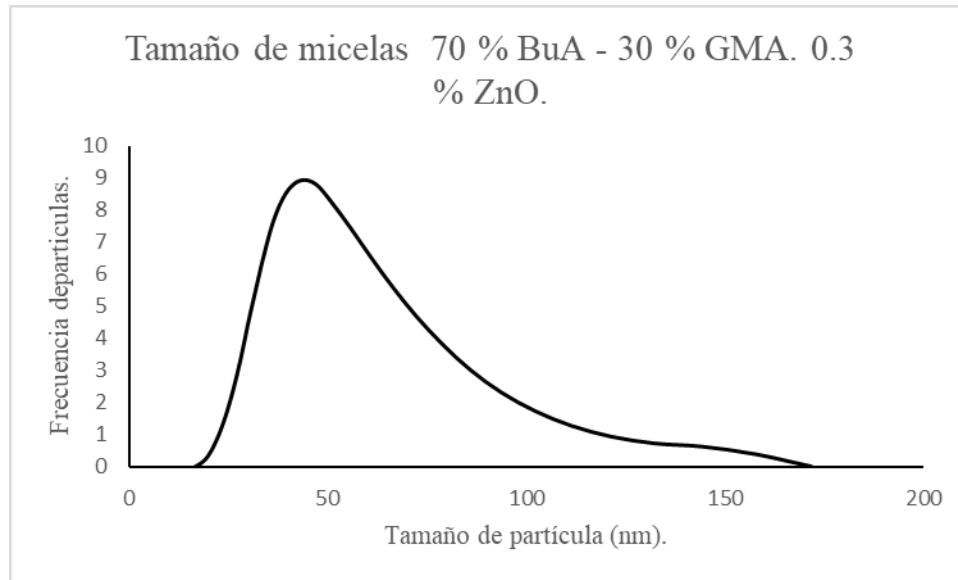
Al hacer una mezcla de monómeros del 50% BuA- 50% GMA con 0.3% de ZnO se obtuvo un copolímero con un tamaño micelar promedio de 40 nm como se muestra en la (Figura 8.23), al igual que el polímero de 100% BuA, pero con una distribución más amplia

presentando micelas de hasta 250 nm de diámetro, esto se debe al contenido del GMA el cual presenta tamaño micelar medio de 392 nm. El copolímero presenta tamaño micelar de ambos monómeros que lo conforman, pero presentando un promedio muy bueno con 50 nm y algunas partículas de mayor tamaño debido a la presencia del GMA.



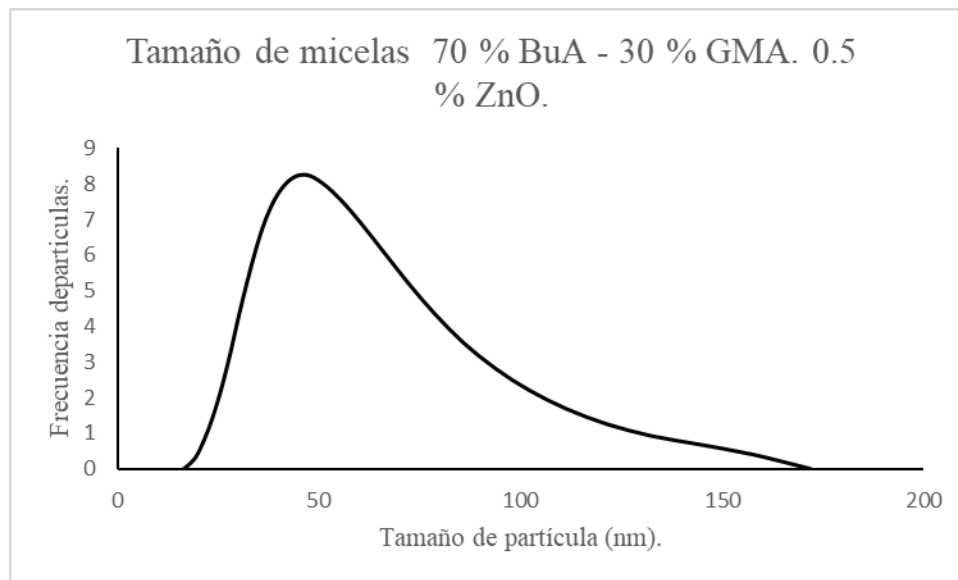
*Figura 8.24* Distribución de tamaños de partículas 70 % BuA -50 % GMA 0. 5 % ZnO.

En la **(Figura 8.24)** se puede apreciar la distribución de tamaño micelar de 50% BuA - 50% GMA con 0.5%, este composito siguió el mismo comportamiento de la figura anterior, el aumento de la cantidad de ZnO afecta levemente en la distribución comportamiento micelar, pues, aunque la distribución media de tamaño permanece igual, se presentó una cantidad de micelas por encima de los 50 nm.



**Figura 8.25** Distribución de tamaños de partículas 70 % BuA - 30 % GMA 0.3 % ZnO.

En la (Figura 8.25) se presenta la distribución de tamaño micelar del copolímero 70% BuA - 30% GMA con 0.3%, el tamaño micelar promedio del copolímero fue de 48 nm, manteniendo la misma tendencia de los copolímeros anteriores. Al reducir la cantidad del GMA en el copolímero de 50% al 30% la amplitud del tamaño micelar disminuyó con micelas de tamaño máximo de 240 nm a micelas de tamaño máximo de 170 nm.



**Figura 8.26** Distribución de tamaños de partículas 70 % BuA - 30 % GMA 0.5 % ZnO.

En la (Figura 8.26) se presenta la distribución de tamaño micelar del copolímero 70% BuA - 30% GMA con 0.5% sigue el mismo comportamiento de la figura anterior con un promedio de 48 nm. El aumento en la cantidad de ZnO afectó la distribución micelar, en la campana se

pudo apreciar una elevación en la curvatura después de los 100 nm, esto indicó mayor cantidad de micelas con mayor tamaño micelar con respecto a la figura anterior.

En general, a mayor presencia del GMA la dispersión de tamaño de micelas aumentó de tamaño debido a que el crecimiento de las cadenas poliméricas es mayor cuando existe más cantidad de GMA. La presencia del ZnO también fue un factor importante, ya que, al presentar mayor contenido de este, aumentó el número de micelas de mayor tamaño. La interacción intermolecular entre el ZnO y las cadenas poliméricas logran generar un aumento de tamaño micelar.

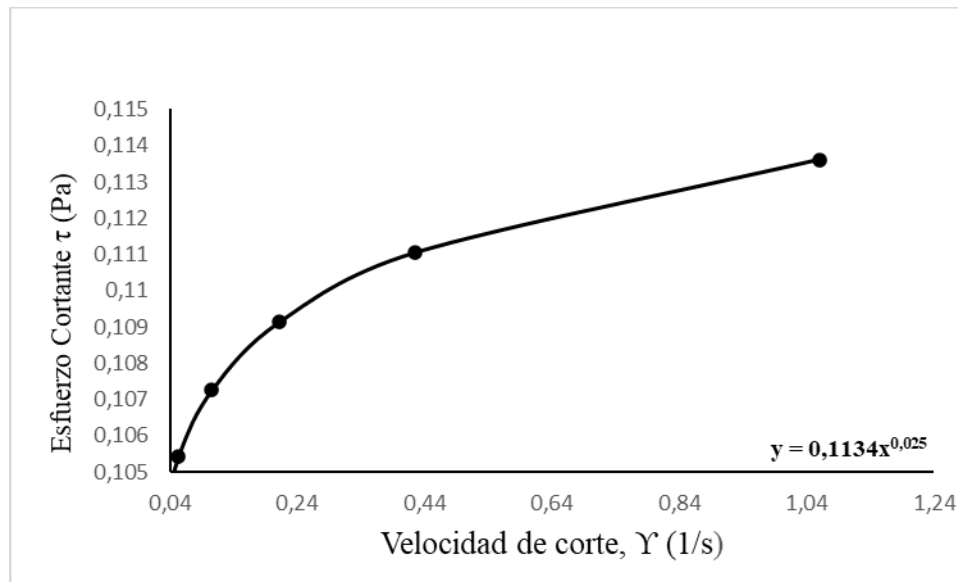
La uniformidad de las micelas y una distribución de tamaño por debajo de los 100 nm son factores importantes en la calidad de las emulsiones, si estos valores incrementan se puede presentar una precipitación de polímero por la inestabilidad termodinámica en el medio continuo. Con los valores que se obtuvieron se garantiza la estabilidad de las emulsiones con promedios por debajo de los 100 nm a excepción de la emulsión del GMA.

#### *8.10 Determinación de viscosidad rotacional de las emulsiones.*

Debido a que los sistemas de emulsiones son coloides que contienen partículas pequeñas, esto dificulta su fluidez y transporte, lo que resulta en una viscosidad elevada. Para determinar la viscosidad de una emulsión, se empleó el modelo exponencial de Ostwald de Waele y se utilizó un viscosímetro rotacional modelo Cscientific VE-85, ver **(Figura 8.27)** que es un instrumento de precisión que se usa para medir la viscosidad de un líquido. A continuación, se muestran los perfiles reológicos de cada una de las emulsiones. Para ver el procedimiento de la realización de los perfiles reológicos **(Ver anexo 3)**.

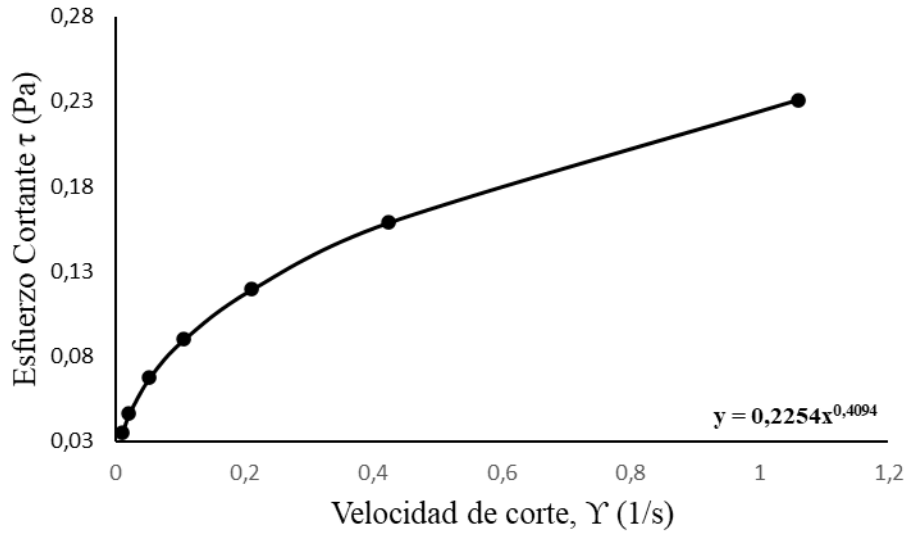


*Figura 8.27 Determinación de viscosidad de emulsión 1 mediante aguja rotativa con el modelo de Ostwald Waale.*



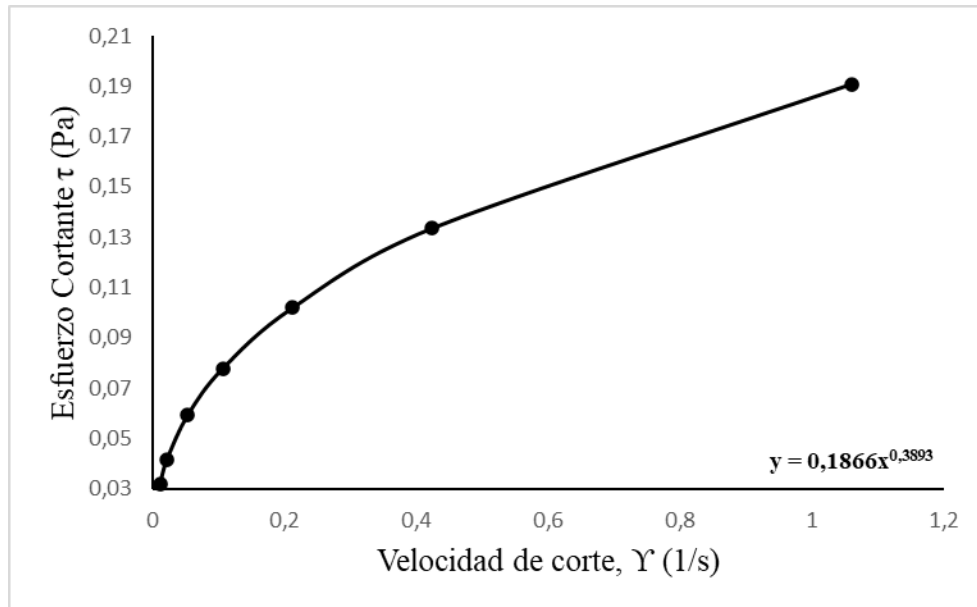
**Figura 8.28** Modelo reológico de la potencia de Ostwald para emulsión del homopolímero BuA 25 % en sólidos.

Como se aprecia en la (Figura 8.28) a partir de la ecuación del modelo de la potencia se define que la viscosidad de la emulsión del homopolímero BuA al 25 % en sólidos y con una  $n = 0.25$  es  $0.1134 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  que equivalen a  $113.4 \text{ Cp}$ , que corresponde al valor de la pendiente en la ecuación del modelo de la potencia. Al analizar la forma de la curva se puede definir que se trató de un fluido no Newtoniano del tipo pseudo plástico. La presencia de un polímero polar afecta en las interacciones del sistema que se vuelven más intensas y con ello aumenta la viscosidad



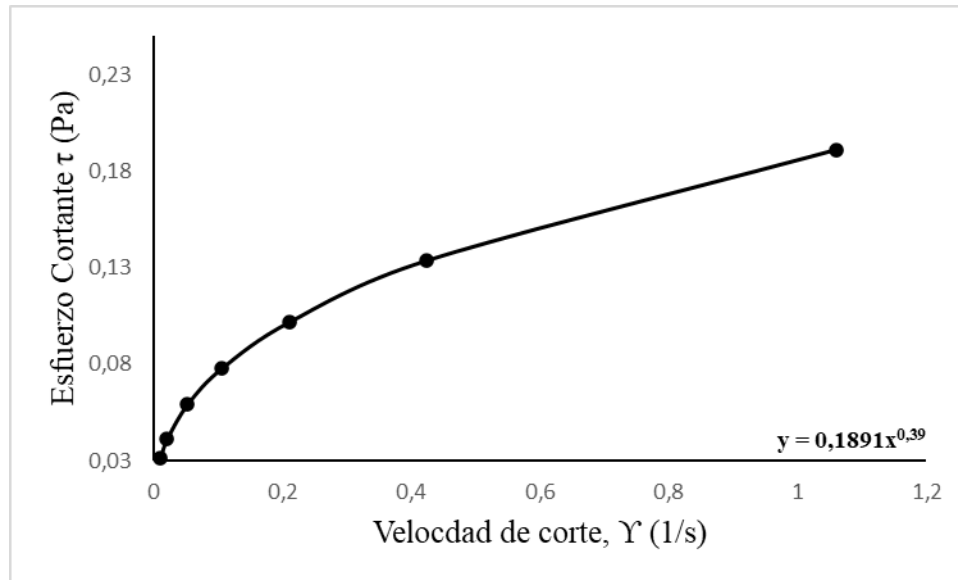
**Figura 8.29** Modelo reológico de la potencia de Ostwald para emulsión del homopolímero GMA 25 % en sólidos.

Se puede apreciar en la **(Figura 8.29)** que a partir de la ecuación del modelo de la potencia se define que la viscosidad del homopolímero GMA es 0.2254 Pa\*s o 225.4 Cp, una viscosidad que fue mayor y notoriamente más elevada respecto al BuA, de igual forma se trata de un fluido no Newtoniano del tipo pseudo plástico.



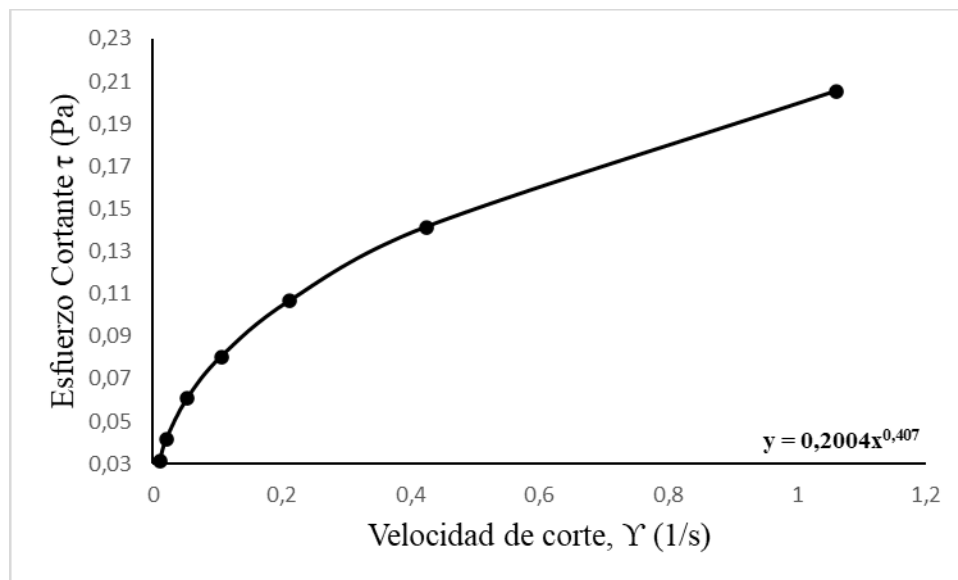
**Figura 8.30** Modelo reológico de la potencia de Ostwald para emulsión del copolímero 50% BuA - 50%GMA.

Para la emulsión 50% BuA-50% GMA que se muestra en la **(Figura 8.30)** se obtuvo la ecuación del modelo de la potencia y con ello se define que la viscosidad de la emulsión es 0.1866 Pa\*s o 186 Cp, sigue manteniendo el comportamiento pseudo plástico.



*Figura 7.31 Modelo reológico de la potencia de Ostwald para emulsión del copolímero 50%BuA - 50%GMA con 0.3% ZnO.*

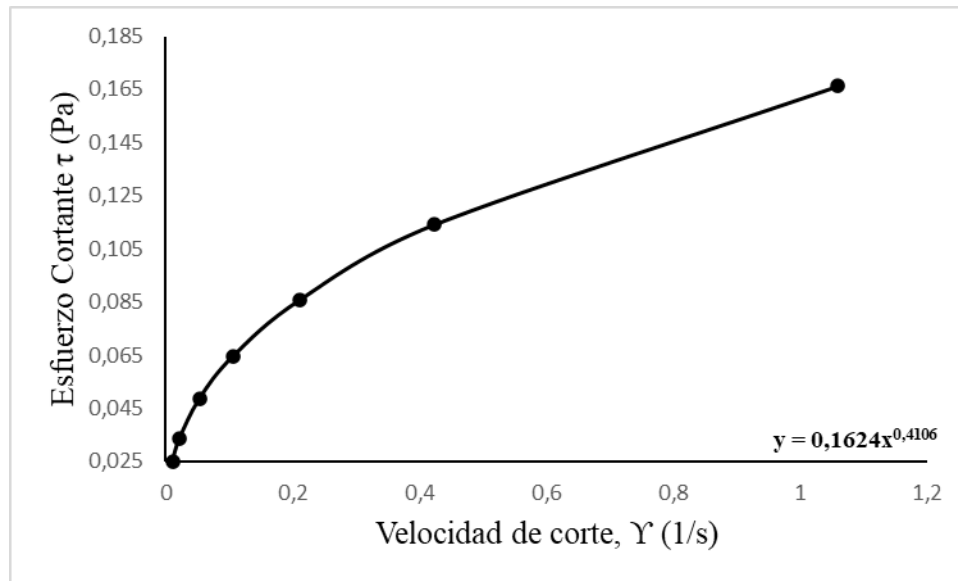
Con respecto a la **(Figura 8.31)** se puede decir que al agregar una cantidad de óxido de zinc la viscosidad aumento y tiene un valor de 0.1891 Pa\*s o 189.1 Cp. La viscosidad al agregar una cantidad de óxido de zinc aumentó ligeramente debido a que existe interacción de este con las cadenas poliméricas lineales.





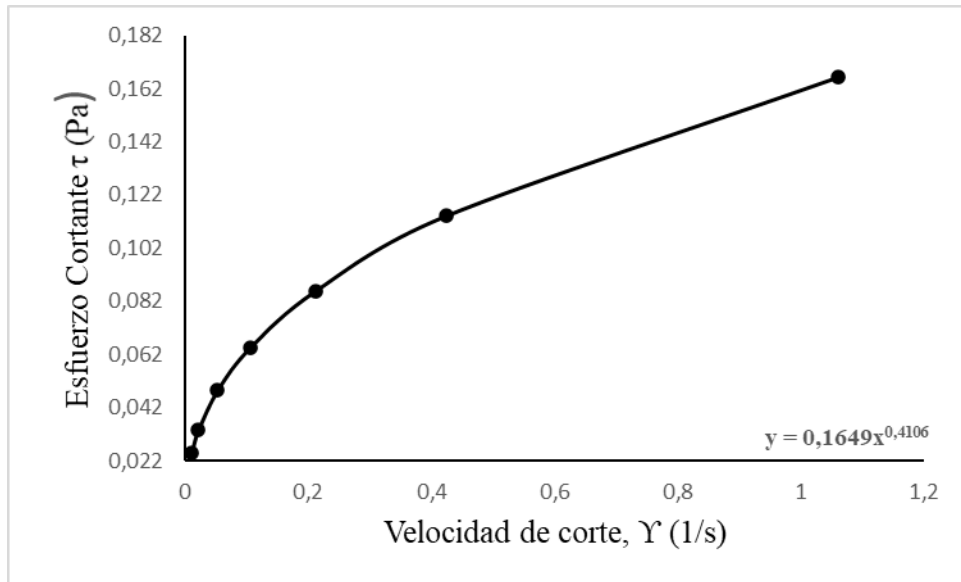
**Figura 8.32** Modelo reológico de la potencia de Ostwald para emulsión del copolímero 50%BuA - 50%GMA con 0.5% ZnO.

En la **(Figura 8.32)** se puede notar el aumento en el valor de viscosidad al agregar el óxido de zinc en mayor cantidad, al agregar 0.5% de ZnO se obtiene con un valor de 0.2004 Pa\*s o 200 Cp. En esta emulsión se sigue la misma tendencia de la figura anterior puesto que al agregar óxido de zinc aumentó la viscosidad y además el comportamiento pseudo plástico se mantuvo.



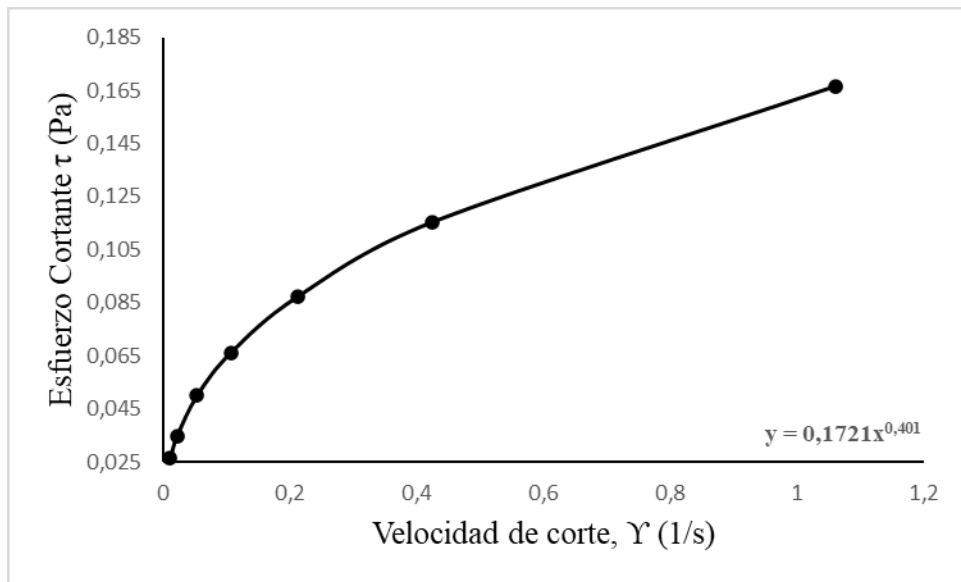
**Figura 8.33** Modelo reológico de la potencia de Ostwald para emulsión del copolímero 70%BuA - 30%GMA.

En la **(Figura 8.33)** se muestra el copolímero 70% BuA - 30% GMA y presentó una viscosidad de 0.1624 Pa\*s o 162.4 Cp. En comparación con la **(Figura 8.30)** se puede apreciar una disminución del valor de la viscosidad porque el copolímero presentó una menor cantidad GMA y mayor contenido BuA. Se puede afirmar que el GMA es el monómero responsable del aumento de la viscosidad en las emulsiones.



**Figura 8.34** Modelo reológico de la potencia de Ostwald para emulsión 70% BuA-30% GMA con 0.3% de ZnO.

En la **(Figura 8.34)** se aprecia el perfil reológico del 70% BuA - 30% GMA con 0.3% de ZnO, presentó una viscosidad de 0.1649 Pa\*s o 164.9 Cp. Se obtuvo el mismo comportamiento cuando se agrega cantidad de ZnO puesto que al agregarlo la viscosidad aumenta ligeramente, también presenta un comportamiento pseudo plástico.



**Figura 8.35** Modelo reológico de la potencia de Ostwald para emulsión 70% BuA-30% GMA con 0.5% de ZnO.

En la (Figura 8.35) se aprecia el modelo reológico para la emulsión 70% BuA - 30% GMA con 0.5% de ZnO con un valor de viscosidad de 0.1721 Pa\*s o 172.1 Cp. Al aumentar el contenido del ZnO aumentó la viscosidad siguiendo la misma tendencia.

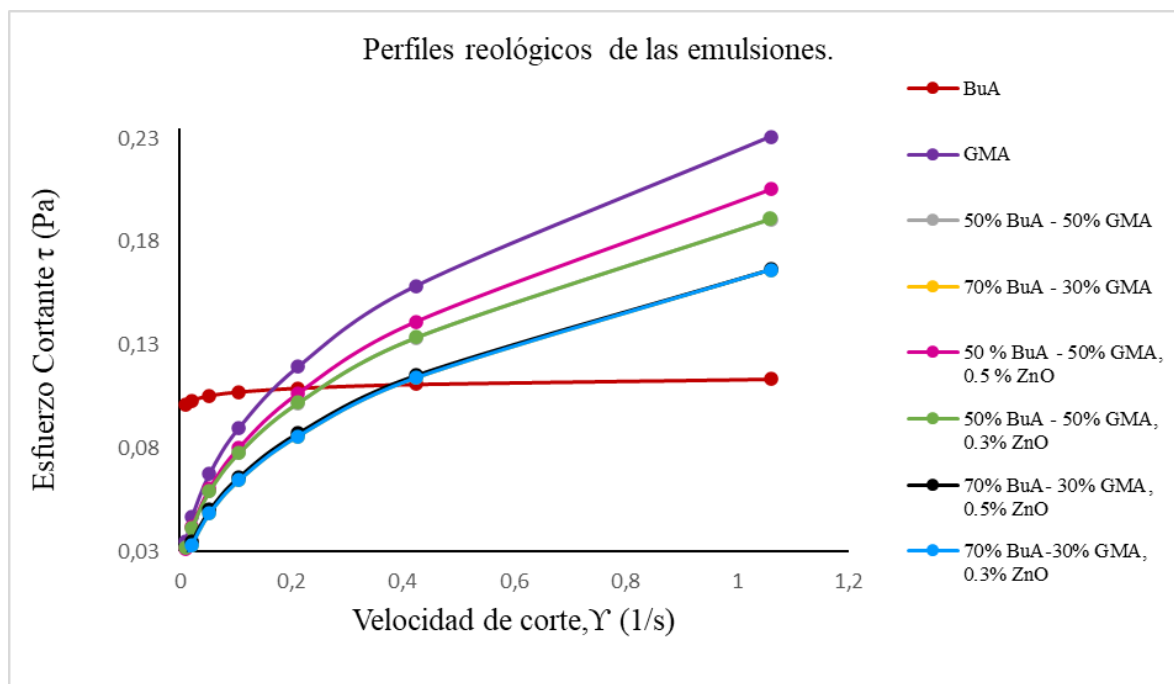


Figura 8.36 Modelo reológico de la potencia de Ostwald para todas las emulsiones.

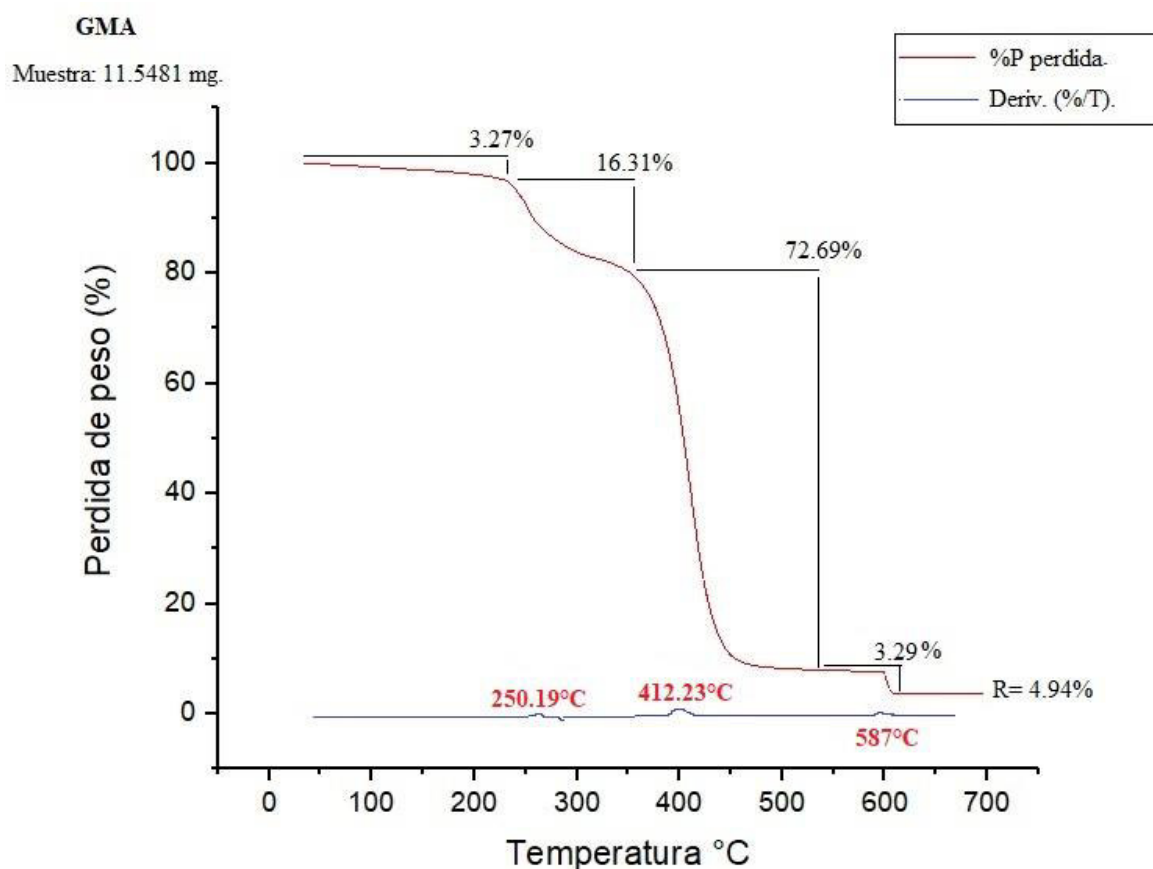
En la (Figura 8.36) se aprecian todos los perfiles reológicos de las emulsiones en conjunto y se notó la diferencia de las pendientes entre las diferentes emulsiones, además de presentar diferente altura en el gráfico lo que indica mayor esfuerzo cortante. Los valores con esfuerzo cortante más alto demostraron un mayor valor de viscosidad que como fue descrito anteriormente, el GMA es quien presenta mayor valor de viscosidad. Cabe decir que todas las determinaciones se realizaron exactamente a las mismas condiciones a temperatura de 27 °C.

A manera general, a mayor presencia de GMA se obtuvo una viscosidad más elevada. La presencia del GMA aumentó el tamaño micelar y a mayor tamaño existe una menor fluidez de las micelas, por lo que la viscosidad aumenta. El ZnO también influye en el aumento en el valor de viscosidad debido a la interacción que se presenta entre este y las cadenas poliméricas. El ZnO y las cadenas poliméricas polares presentaron interacción del tipo fuerza intermolecular, lo cual restringe el movimiento de las micelas y por ello aumenta el valor de la viscosidad.

### 8.11 Análisis termo gravimétrico TGA.

El resultado de un análisis termogravimétrico comúnmente se muestra en un gráfico denominado curva termogravimétrica. Este gráfico representa el peso en el eje (y), expresado en valor absoluto o en porcentaje, y la temperatura en el eje (x). En este caso específico, las unidades seleccionadas son porcentaje (%) y temperatura (T) en grados Celsius (°C). Para cada etapa de pérdida de peso, se indica el porcentaje de pérdida junto con la identificación del producto correspondiente, si se conoce.

Para los polímeros sintetizados se realizaron probetas en los mismos moldes en los que se llevó a cabo las pruebas mecánicas, se prepararon 4 probetas, BuA, GMA, 50 % BuA-50 % GMA y 70 % BuA-30 % GMA. A continuación, se muestran los termogramas. Se realizó la técnica mediante el equipo TG Analyzer modelo Q500 (TA Instruments). Los especímenes (5-10 mg) fueron sometidos a calentamiento desde 25 °C a 600 °C con una rampa de calentamiento de 10°C/min bajo un flujo de nitrógeno de 50 mL/min. Por encima de los 600°C, se introdujo un flujo de oxígeno a 50 mL/min y se continuó el calentamiento hasta 800 °C a la misma velocidad de calentamiento.



*Figura 8.37 TGA del GMA.*

En el termograma de la (Figura 8.37) se puede apreciar la pérdida de masa de la probeta de GMA con respecto a la temperatura, la línea azul de la (Figura 8.37) representa la derivada de la pérdida de peso con respecto a la temperatura, lo cual proporciono las temperaturas donde existe un cambio de pendiente en la línea de pérdida de peso, en estos puntos se indica la temperatura en donde se obtuvo una pérdida de masa considerable.

De 0 °C a 150 °C se tuvo una pérdida de masa del 3.27 %, que corresponde al contenido de agua presente en la muestra, debido a que los polímeros fueron sintetizados vía emulsión tiene un contenido de agua siendo el medio continuo en la emulsión. De 150 °C a 250 °C se perdió el contenido de los aditivos como el tensoactivo utilizado para la formación de micelas en la polimerización vía emulsión. De 250 °C a 350 °C se oxidan las moléculas orgánicas, de 350 °C a 500 °C se carbonizan los compuestos hidrocarbonados y a más de 500 °C hay pirolisis completa y gasificación total de las moléculas orgánicas restando solamente el contenido inorgánico.

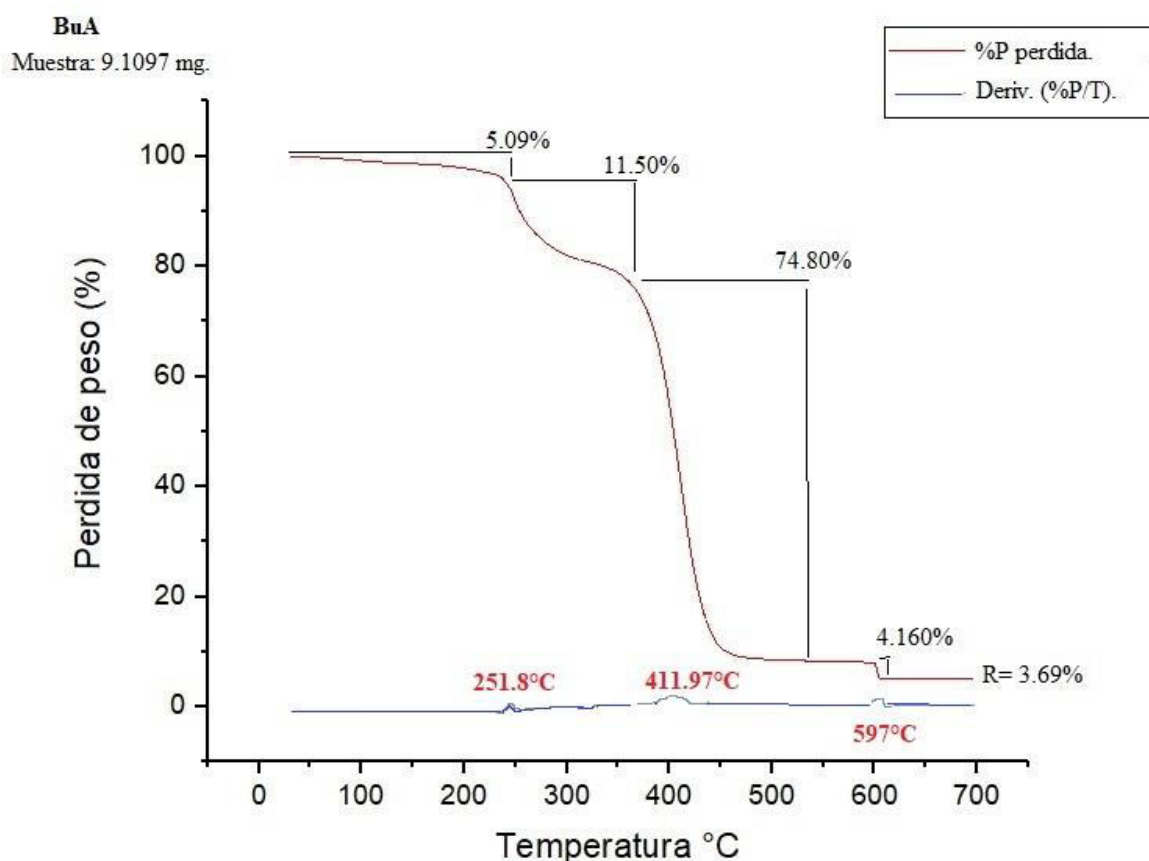
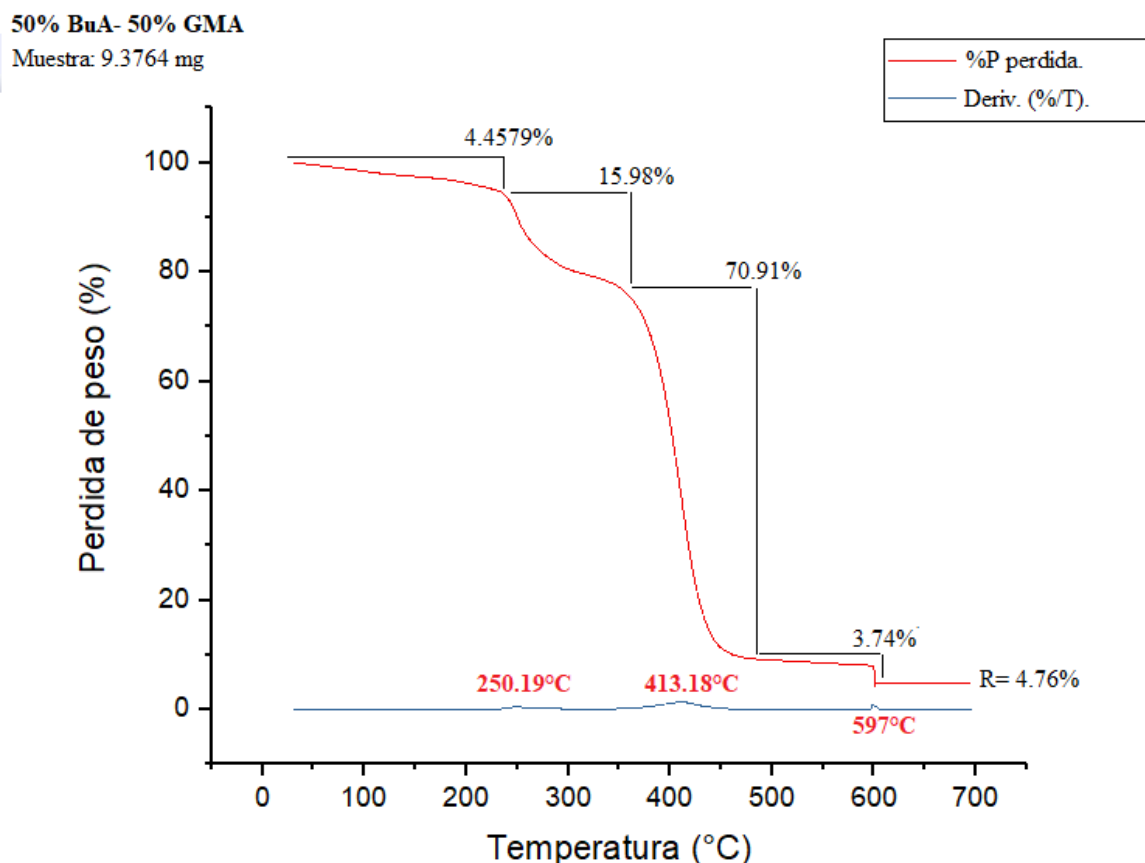


Figura 8.38 TGA del BuA.

El termograma de la (Figura 8.38) corresponde al BuA, siguió exactamente el mismo comportamiento que tiene el termograma del GMA debido a que comparten una estructura

química muy similar. Para la muestra analizada de BuA se obtuvo una pérdida del contenido de agua un poco mayor con respecto a la muestra de GMA y a la temperatura de 411.9 °C se presentó la mayor pérdida de masa.



*Figura 8.39* TGA del polímero 50 % BuA 50 % GMA.

En la (Figura 8.39) se muestra el termograma del copolímero 50 % BuA con 50 % GMA, este siguió el mismo comportamiento que sus homopolímeros individuales, nuevamente se presentó una pérdida de material orgánico a la temperatura de 413.18 °C, los homopolímeros y copolímeros demostraron una gran estabilidad térmica debido a que puede resistir temperaturas de hasta 100 °C sin descomponer su estructura, solamente pérdida de agua.

70% BuA - 30% GMA

Muestra: 10.1146 mg

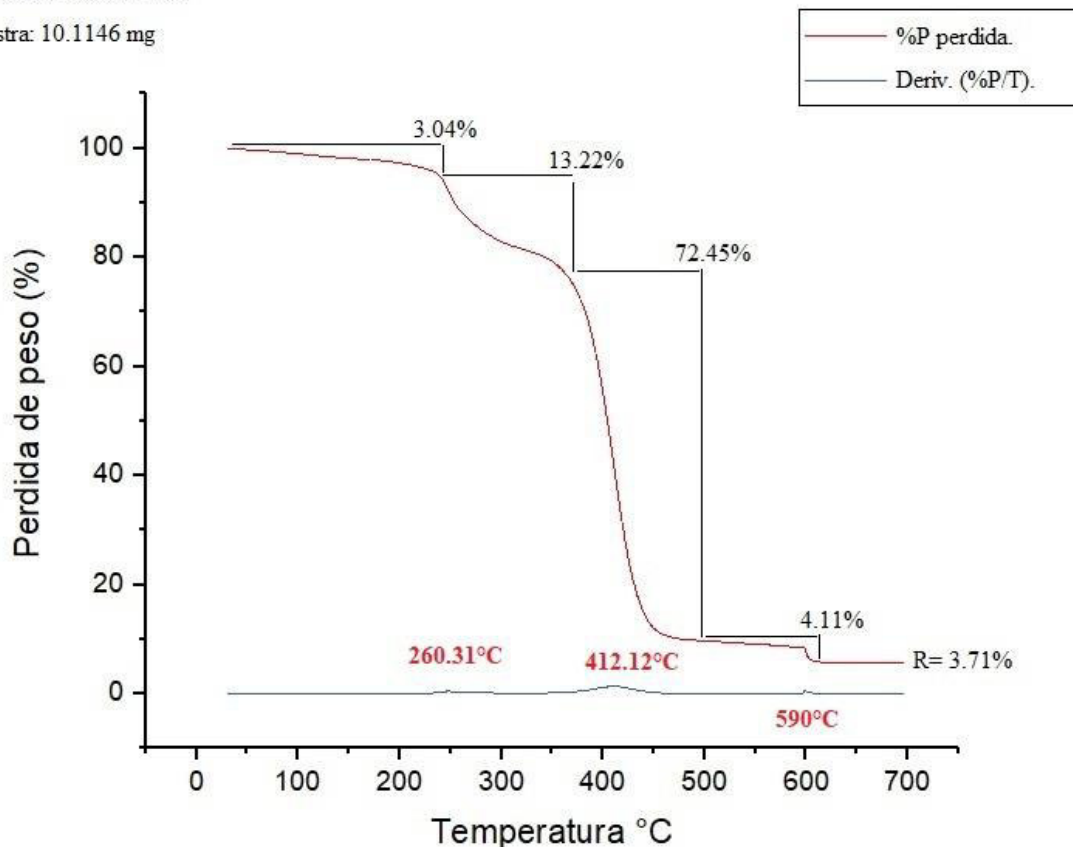


Figura 8.40 TGA del polímero 70 % BuA con 30 % GMA.

En la (Figura 8.40) al igual que el copolímero anterior se obtuvo el mismo comportamiento con las mismas temperaturas donde existe una pérdida de masa. Los 4 polímeros demostraron estabilidad incluso a temperaturas de 200 °C sin descomposición orgánica, pero si con pérdida de contenido de agua. Si el contenido de agua se pierde en una primera fase indica que existe una desorción de agua en la probeta, esto pudiera modificar las propiedades mecánicas de la probeta, pero no su función cuando el recubrimiento se aplica como un protector solar, Al no perder su composición química, los polímeros pueden ser utilizados como recubrimientos que soportan la radiación solar ya que toleran las temperaturas a las cuales se calienta la superficie terrestre al ser irradiada por el sol.

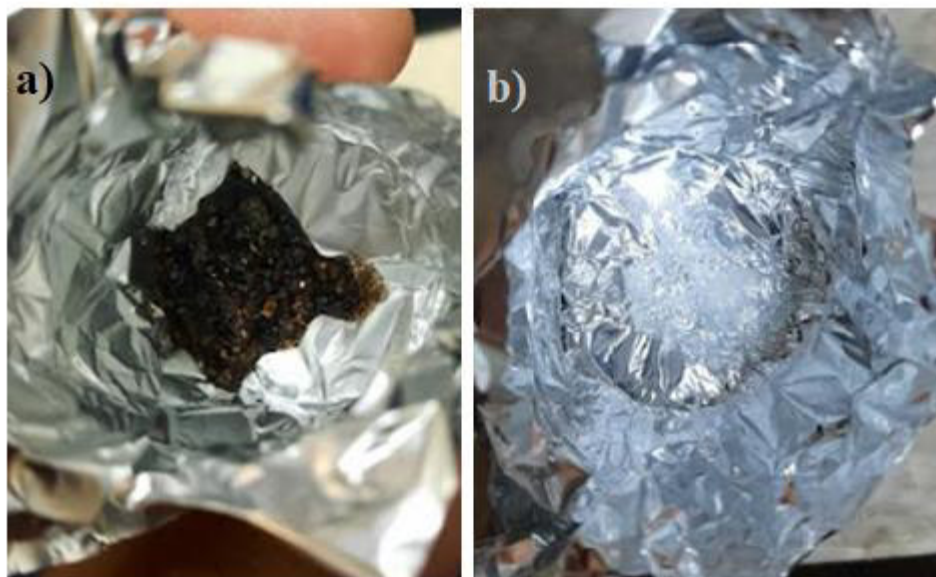
En la (Tabla 8.9) se muestra un resumen de la descomposición de los componentes en las emulsiones sintetizadas.

*Tabla 8.9 Resumen de descomposición de los polímeros en análisis TGA.*

Intervalo de temperatura (°C)	Descomposición
0-150	Pérdida de contenido de agua.
150-250	Aditivos como buffers, antiespumantes o espesantes. (moléculas de bajo peso molecular).
250-350	Oxidación de moléculas orgánicas.
350-500	Carbonización de hidrocarburos.
>500	Pirolisis completa de los compuestos orgánicos.

### *8.12 Determinación de porcentaje de sólidos.*

El porcentaje de sólidos se realizó calentando en una parrilla electrónica las emulsiones dentro de una campana hasta que pierdan el contenido de humedad. Ver procedimiento en el **anexo 4**. En la **(Figura 8.41 a)** se aprecia la emulsión con exceso de calentamiento, con la cual se perdió el contenido de humedad y también pérdida de contenido orgánico por lo que fue una determinación incorrecta. En la **(Figura 8.41 b)** se aprecia una emulsión completamente seca adecuadamente donde perdió todo el contenido de humedad y solo quedó el contenido de sólidos en la emulsión.





**Figura 8.41** a) Determinación de porcentaje de sólidos de emulsión con exceso de tiempo de calentamiento con muestra carbonizada. b) Determinación de porcentaje de sólidos de emulsión con tiempo de calentamiento adecuado el cual permitió la pérdida del contenido de humedad.

Para emulsión 100 % BuA: Peso del polímero= 0.5001g, peso del polímero seco= 0.1156g

$$\% \text{ sólidos} = \frac{0.1156g}{0.5001g} * 100 = 23.11\%$$

Para la emulsión 100 % GMA: Peso del polímero= 0.5680g, peso del polímero seco= 0.1552g

$$\% \text{ sólidos} = \frac{0.1552g}{0.5680g} * 100 = 27.32\%$$

Para la emulsión 50 % BuA - 50% GMA 0.5% ZnO: Peso del polímero= 0.5601g, peso del polímero seco= 0.1364g

$$\% \text{ sólidos} = \frac{0.1364g}{0.5601g} * 100 = 24.35\%$$

Para la emulsión 70% BuA - 30% GMA 0.5% ZnO: Peso del polímero= 0.5621g, peso del polímero seco= 0.1354g

$$\% \text{ sólidos} = \frac{0.1364g}{0.5601g} * 100 = 24.35\%$$

Para la emulsión 50 % BuA - 50% GMA 0.3% ZnO: Peso del polímero= 0.5700g, peso del polímero seco= 0.1364g

$$\% \text{ sólidos} = \frac{0.1364g}{0.5700g} * 100 = 23.92\%$$

Para la emulsión 70% BuA - 30% GMA 0.3% ZnO: Peso del polímero= 0.5422g, peso del polímero seco= 0.1397g

$$\% \text{ sólidos} = \frac{0.1397g}{0.5422g} * 100 = 25.76\%$$

Las emulsiones preparadas y analizadas se prepararon a una concentración de 25% en sólidos, por lo que los resultados obtenidos fueron resultados correctos ya que todos los porcentajes de sólidos se encontraban muy cerca del valor teórico al cual fueron preparados.

### **8.13** *Determinación de porcentaje de grumos.*

Se determinó el porcentaje de grumos de acuerdo con procedimiento del **anexo 7**. El contenido de grumos son los pequeños sólidos que están dispersos en el medio continuo de la emulsión y su contenido bajo de estos indica una buena calidad de la misma. A través de un filtro se hizo pasar una emulsión para detener los grumos y se puedan cuantificar como se parecía en la (**Figura 8.42**).



**Figura 8.42** *Retención de una pequeña cantidad de grumo en malla filtro de emulsión 100 BuA.*

El porcentaje de grumos se estima mediante:

$$\% \text{ grumos} = (\text{masa de malla y grumo seco (g)} - \text{masa inicial de malla (g)}) * 100$$

Para emulsión 100 % BuA:

$$\% \text{ grumos} = (3.5554\text{g} - 3.5541\text{g}) * 100 = 0.13\%$$

Para emulsión 100 % GMA:

$$\% \text{ grumos} = (3.5397\text{g} - 3.5377\text{g}) * 100 = 0.20\%$$

Para emulsión 50 % BuA – 50% GMA 0.5% ZnO:

$$\% \text{ grumos} = (3.5629\text{g} - 3.5610\text{g}) * 100 = 0.19\%$$

Para emulsión 70 % BuA – 30% GMA 0.5% ZnO:

$$\% \text{ grumos} = (3.5431\text{g} - 3.5400\text{g}) * 100 = 0.31\%$$

Para emulsión 50 % BuA – 50% GMA 0.3 % ZnO:

$$\% \text{ grumos} = (3.5412\text{g} - 3.5400\text{g}) * 100 = 0.12\%$$

Para emulsión 70 % BuA – 30% GMA 0.3 % ZnO:

$$\% \text{ grumos} = (3.5653\text{g} - 3.5641\text{g}) * 100 = 0.12\%$$

Los resultados del porcentaje de grumos obtenidos fueron muy bajos, estos valores bajos de porcentaje de grumos indicaron una buena estabilidad y calidad de las emulsiones preparadas. El crecimiento excesivo del tamaño micelar a la hora de llevar a cabo la polimerización por emulsión puede generar un precipitado de partículas de polímero en el fondo de esta, sin embargo, al tener la mayoría de mayoría de las emulsiones una dispersión coloidal no se obtuvieron grandes cantidades de grumos precipitados.

#### *8.14 Espesores de películas.*

Los polímeros empleados para realizar recubrimientos son materiales con capacidad de tener una adherencia sobre una superficie. Así mismo, es de considera la cantidad de material de recubrimiento que se aplica sobre una superficie. De manera general a mayor contenido de un recubrimiento las propiedades se ven aumentadas por ser mayor su espesor y una mejor cobertura. Sin embargo, al aumentar el contenido de recubrimiento no siempre suele ser más eficiente, por lo cual es necesario cuantificar la cantidad de material de recubrimiento efectivo que es necesario aplicar sobre una superficie para que el recubrimiento tenga el efecto deseado. La cantidad de recubrimiento que se aplica sobre una superficie se mide unidades de espesor de recubrimiento generalmente en milímetros. Se aplico una película delgada de los compositos sintetizados sobre una superficie de plástico y se midieron los espesores de películas con un micrómetro ver (**Figura 8.43**).

**Tabla 8.10** Espesores de películas de las emulsiones.

Emulsión	Espesor en milímetros.
100% GMA	1.41
100% BuA	1.25
50% BuA 50% GMA 0.5% ZnO	1.40
70% BuA 30% GMA 0.5% ZnO	1.32
50% BuA 50% GMA 0.3% ZnO	1.34

70% BuA 30% GMA 0.3% ZnO
--------------------------

1.37
------



*Figura 8.43 Medición de los espesores de película mediante micrómetro.*

Los espesores de películas medidos rondaron de 1.2 mm a 1.5 mm, esto cuando se aplican por brocha, se consideran espesores delgados pues con brocha normalmente se pueden aplicar hasta 3 mm de recubrimiento. Mediante este intervalo de espesor medido se realizaron las pruebas de protección UV.

#### *8.15 Pruebas de protección UV y decoloración de muestras.*

A continuación (**Figura 8.44**) se aprecian las muestras de plástico recubiertas con las diferentes emulsiones.



*Figura 8.44 Muestras de plástico recubiertas por las emulsiones sintetizadas.*



*Figura 8.45 Lámpara de radiación UV de longitud de onda de 365 nm.*

Las muestras plásticas fueron sometidas a radiación UV durante 15 días continuos bajo una lámpara de radiación UV-A ver (**Figura 8.45**), cada día se monitoreo el cambio de color mediante un colorímetro para determinar el  $\Delta E$  y se analizó la capacidad de protección de las emulsiones preparadas. Se empleó un colorímetro para medir con precisión el color de las probetas al ser sometidas a la radiación UV.

Un colorímetro es un aparato empleado para medir de manera objetiva y precisa el color de un objeto o sustancia. Su funcionamiento se basa en analizar la luz reflejada por el objeto a través de diversas longitudes de onda del espectro visible. Este instrumento es ampliamente empleado en distintas industrias como la pintura, la textil, la alimentaria, la farmacéutica y la cosmética, entre otras.

Los colorímetros se utilizan para asegurar la uniformidad cromática en la producción, evaluar la calidad del color de un producto, comparar colores entre distintas muestras y formular tonalidades en el ámbito del diseño y la manufactura (Ver figura 8.46).

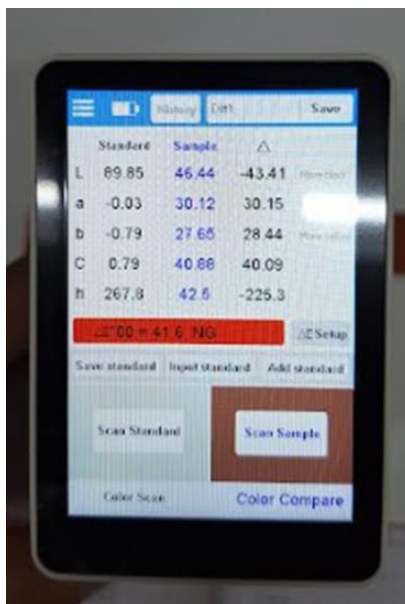




















Figura 8.46 Colorímetro digital (L a b) TCR 200.

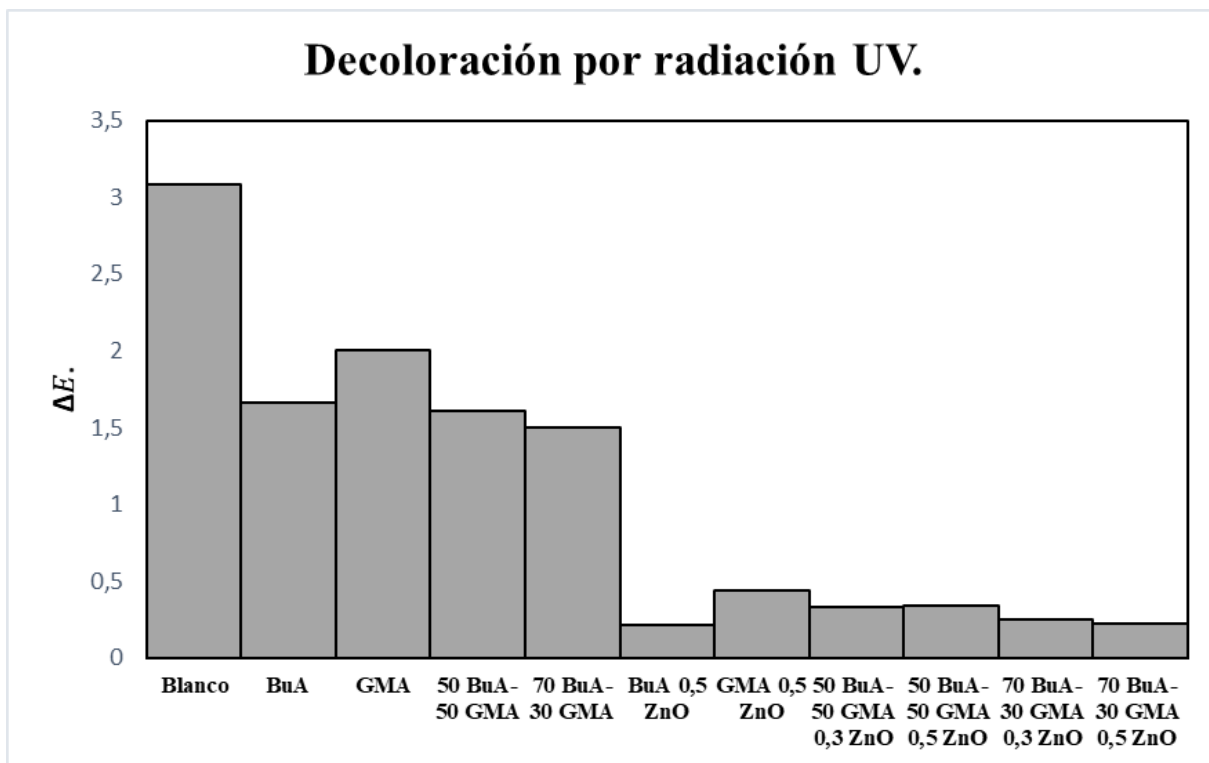
Tabla 8.11 Pruebas de protección UV.

Muestra	Parámetros L a b	Muestra 15 días después	Parámetros L a b	$\Delta E$
Blanco	L= 50,19 a= 26,58 b= 22, 68		L= 51,4 a= 25,32 b= 25,22	<b>3.08</b>
100% GMA	L= 51,10 a= 26,50 b= 22,44		L= 51,71 a= 25,31 b= 23,94	<b>2.00</b>

100% BuA		L= 50,03 a= 26,50 b= 22,44		L= 51,02 a= 26,10 b= 23,71	<b>1.66</b>
50% BuA- 50% GMA		L= 50,14 a= 26,48 b= 22, 48		L= 51,4 a= 25,31 b= 25,54	<b>1.66</b>
70% BuA- 30% GMA		L= 50,55 a= 26,50 b= 22,44		L= 51,12 a= 26,10 b= 23,71	<b>1.50</b>
BuA 0.5% ZnO		L= 49.8 a= 23.25 b= 23.62		L= 50 a= 23.24 b= 23.6	<b>0.21</b>
GMA 0.5% ZnO		L= 50.1 a= 23.17 b= 23.55		L= 50.5 a= 23.27 b= 23.7	<b>0.44</b>
50% BuA - 50% GMA 0,5% ZnO		L= 49,72 a= 29,19 b= 23,62		L= 49,79 a= 29,27 b= 23,29	<b>0.34</b>
50% BuA - 50% GMA 0,3% ZnO		L= 49,72 a= 28,42 b= 23,61		L= 49,91 a= 28,15 b= 23,66	<b>0.33</b>
70% BuA - 30% GMA 0,5% ZnO		L= 49,73 a= 29,21 b= 23,60		L= 49,77 a= 28,99 b= 23,61	<b>0.22</b>

70% BuA - 30% GMA 0,3% ZnO		L= 49,95 a= 28,10 b= 22,32		L= 50,12 a= 27,97 b= 22,34	<b>0.25</b>
----------------------------------	---	----------------------------------	---	----------------------------------	-------------

En las pruebas de protección UV se puede ver el resultado de la decoloración en la (Tabla 8.2) y con ello se puede definir las emulsiones que tienen capacidad de protección UV. A mayor presencia de BuA se obtuvo una mejor protección. Otro factor que incremento la protección UV fue la cantidad que se agregó de óxido de zinc, pues a mayor cantidad se obtuvo mayor protección. Las emulsiones sin contenido de nanopartículas pudieron generar una protección ante la radiación UV, pero esta protección fue muy baja. Cuando las emulsiones tienen óxido de zinc como material de refuerzo la protección se vio altamente mejorada debido a que el óxido de zinc es el material que actúa como filtro solar. Los resultados fueron aprobatorios pues tras un tiempo de exposición de 15 días bajo la lámpara UV no se presentó decoloración perceptible a la vista.



**Figura 8.47** Histograma de decoloración de plástico bajo lámpara UV, valores de  $\Delta E$ .

En el histograma (Figura 8.47) se puede apreciar el valor de  $\Delta E$  que corresponde al cambio de color después de los 15 días de exposición a la radiación UV, a menor valor de  $\Delta E$

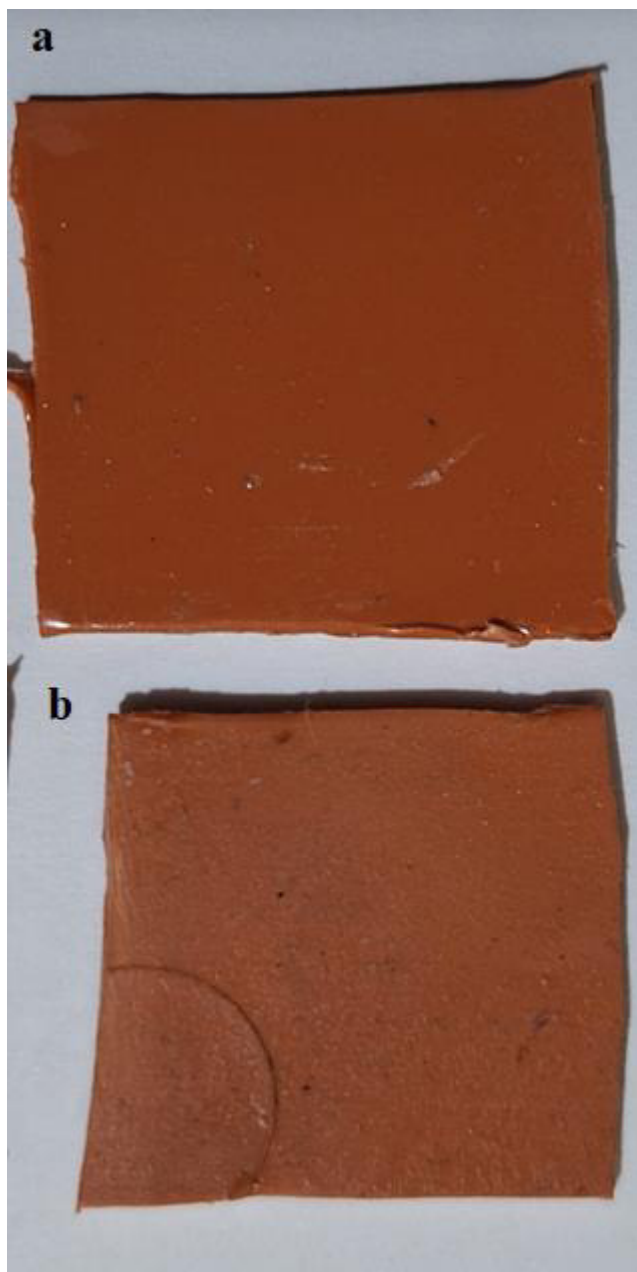


corresponde a las probetas que obtuvieron una menor decoloración, lo que nos indica que el recubrimiento de esa probeta resulta más efectivo en la protección UV.

Se puede apreciar que el menor valor de cambio de color fue a la probeta recubierta con BuA y 0.5 % de ZnO, el valor de  $\Delta E$  que se obtuvo fue de 0.21 lo que prácticamente es indetectable para el ojo humano. El recubrimiento con una menor protección a la radiación UV fue el GMA sin incorporación de nanopartículas de ZnO, también al probarlo con nanopartículas fue el menos eficiente.

Los recubrimientos que incluyeron nanopartículas de óxido de zinc con menor eficiencia a la protección fueron los que incluyen un mayor porcentaje en su composición de GMA.

La exposición UV-A es una parte de la región ultra violeta que comprende de 315 nm a los 400 nm en el espectro electromagnético, esta radiación tiene mucha incidencia sobre la superficie terrestre. Cuando se usa una lámpara de radiación UV-A certificada se estima que 20 min de radiación UV-A equivalen a 2 h de radiación solar (Tang et al., 2024). Tomando en cuenta este dato 15 días de exposición en la lámpara UV equivalen a 90 días de exposición solar.



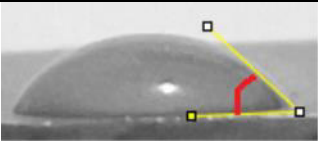
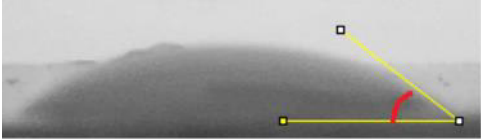
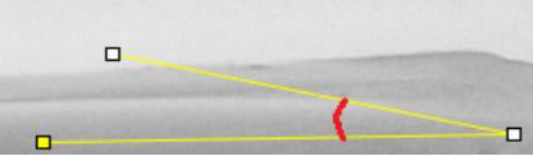
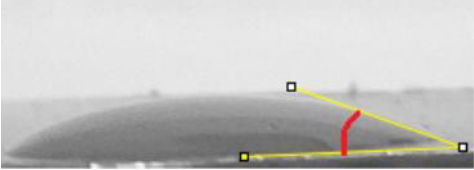
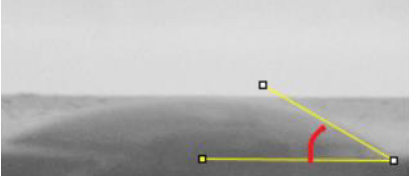
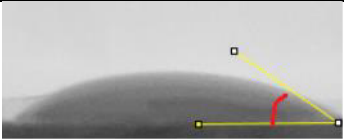
**Figura 8.48** Imagen muestras de plástico después de 15 días bajo la lámpara UV, a) muestra recubierta con copolímero 70% BuA - 30% GMA 0,5% ZnO b) Muestra sin recubrimiento.


En la **(Figura 8.48)** se puede apreciar el cambio en la superficie de una muestra protegido con el copolímero 70% BuA - 30% GMA 0,5% ZnO (a) y otra misma muestra sin protección de ningún polímero después de los 15 días de exposición a la radiación UV (b). se distingue en la muestra (b) la decoloración de color y la textura rugosa de la superficie de la muestra, en la figura (a) no se presentó prácticamente decoloración y la textura permaneció igual.

### 8.16 Pruebas de hidrofobicidad.

La hidrofobicidad es la propiedad de los materiales de repeler el agua en su superficie y es un parámetro requerido en los materiales que actúan como recubrimiento, puesto ayudan a que el material tenga una menor interacción con el agua y su mejoramiento al limpiar una superficie. a continuación, se muestra en la **(Tabla 8.12)** los valores de ángulo formados entre las películas de los recubrimientos y una gota de agua.

*Tabla 8.12 Valores de ángulo de contacto.*

Composito	Imagen superficial	Ángulo promedio
Blanco		45,5°
100% GMA		36,79°
100% BuA		10,51°
50% BuA - 50% GMA 0,5% ZnO		24,36°
50% BuA - 50% GMA 0,3% ZnO		27,36°
70% BuA - 30% GMA 0,5% ZnO		30,26°

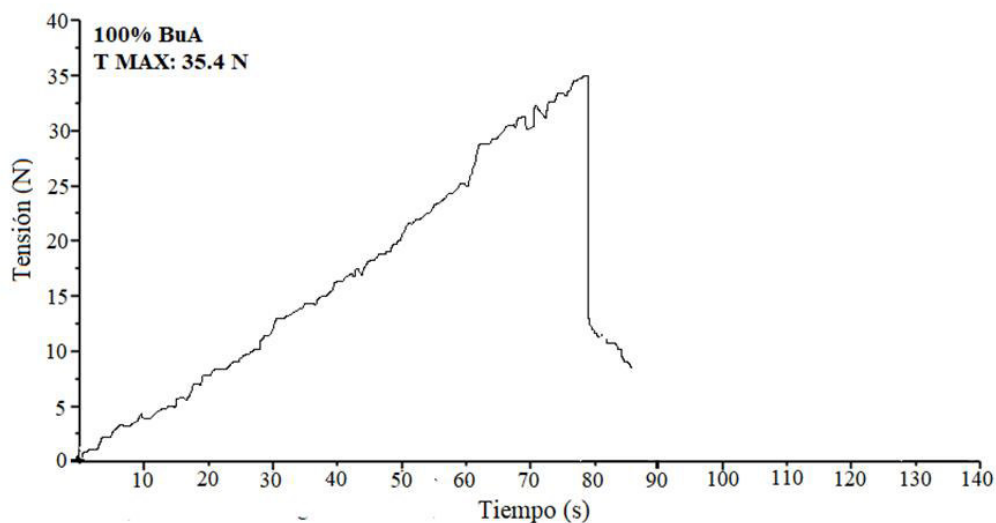
<p>70% BuA - 30% GMA 0,3% ZnO</p>		<p>34,21°</p>
---------------------------------------	--	---------------

Como se puede apreciar en la **(Tabla 8.12)** los composites redujeron el ángulo de contacto entre la superficie y la gota de agua formada. Los composites que redujeron más el ángulo de contacto son los recubrimientos que tenían más cantidad de GMA y al aumentar la cantidad del óxido de zinc también disminuyó el ángulo de contacto.

### 8.17 Pruebas de tensión de probetas.

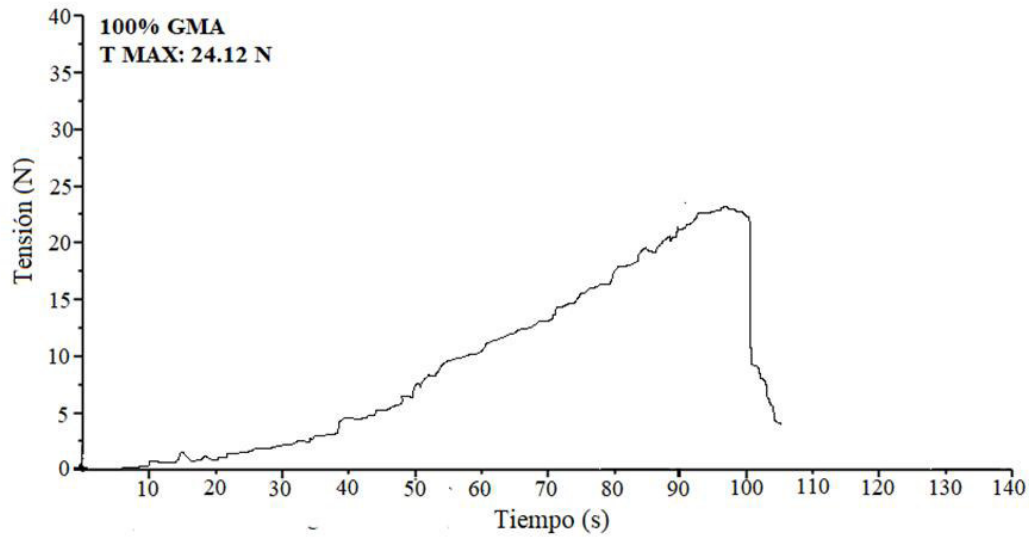
Se realizaron pruebas de tensión en el dinamómetro digital ALI GU para analizar la máxima tensión soportada por las probetas hechas de las emulsiones, así como determinar su módulo de Young.

Al realizar las probetas se eligió el tamaño de 7 cm de longitud, los moldes se rellenan de la emulsión y se dejan secar para posteriormente realizar la prueba mediante una máquina de tensión **(Ver figura 8.49)**.



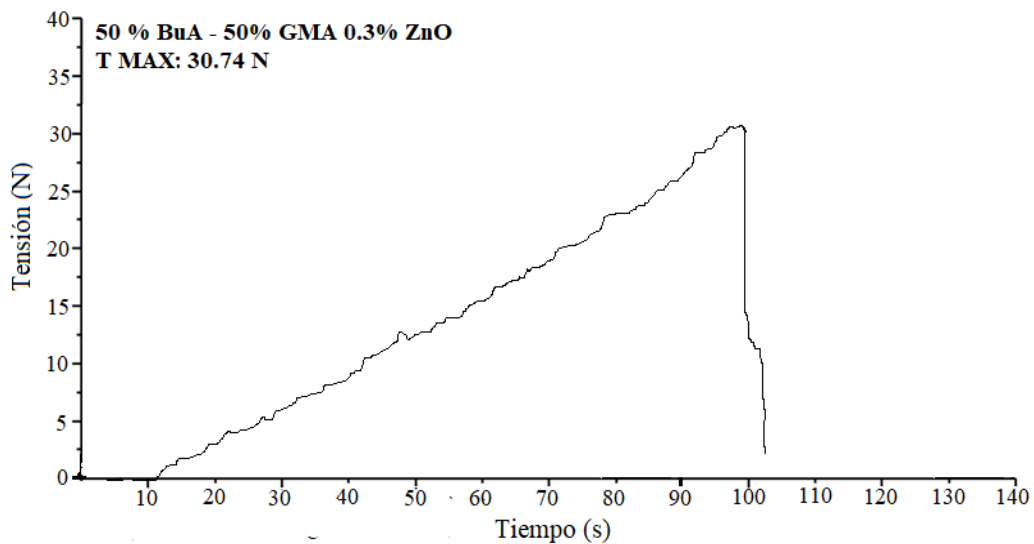
**Figura 8.49** Medición de tensión máxima que resiste la probeta de 100% BuA.

La probeta de BuA resistió una tensión máxima de 35.4 Newtons.



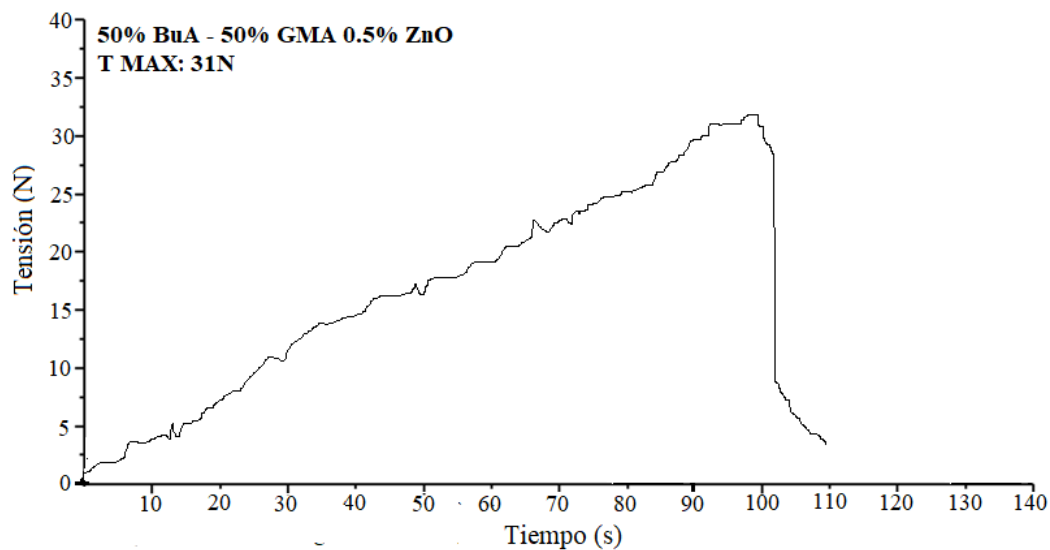
*Figura 8.50* Medición de tensión máxima que resiste la probeta de 100% BuA.

En la (Figura 8.50) se muestra que la probeta de GMA resistió menos tensión que la probeta de BuA, con un valor de 24.12 Newtons, esto indicó que las probetas sintetizadas con mayor cantidad de GMA tendrán menos resistencia a la tensión.



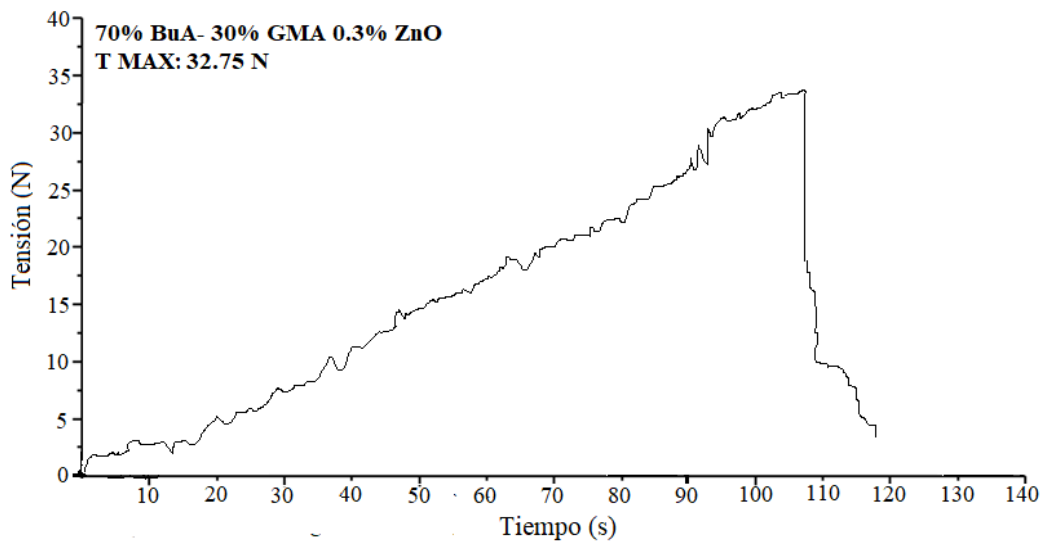
*Figura 8.51* Medición de tensión máxima que resiste la probeta de 50% BuA- 50% GMA con 0.3% de ZnO.

Con la probeta de 50% BuA- 50% GMA con 0.3% de ZnO se obtuvo una resistencia a la tensión de 30.74 newtons (Figura 8.51), un valor intermedio entre la resistencia exhibida por el BuA y el GMA.



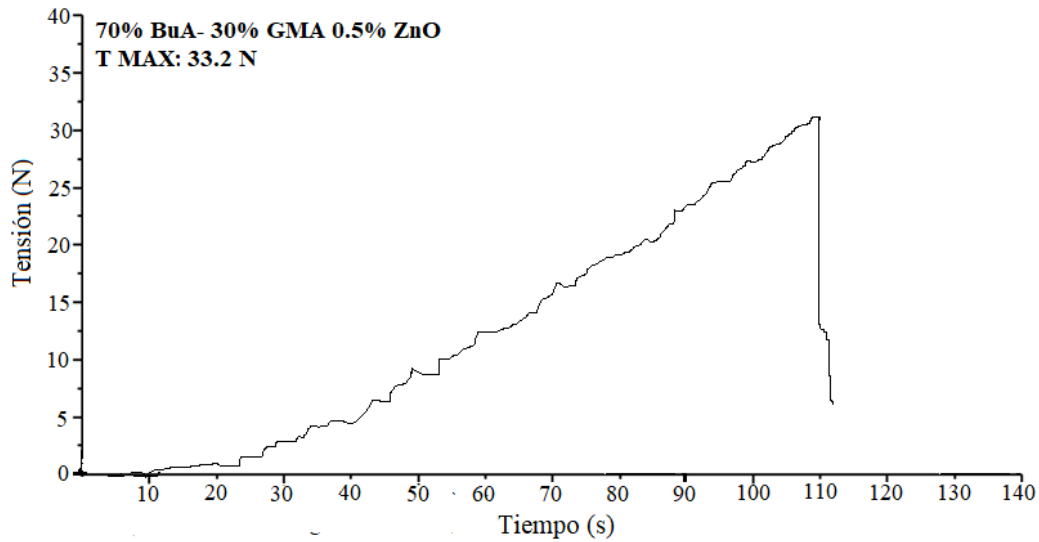
**Figura 8.52** Medición de tensión máxima que resiste la probeta de 50% BuA- 50% GMA con 0.5% de ZnO.

Con la probeta de 50% BuA- 50% GMA con 0.5% de ZnO se obtuvo una resistencia a la tensión de 31 newtons (**Figura 8.52**), esto representa un leve incremento de resistencia respecto a un contenido de 0.3% de óxido de zinc.



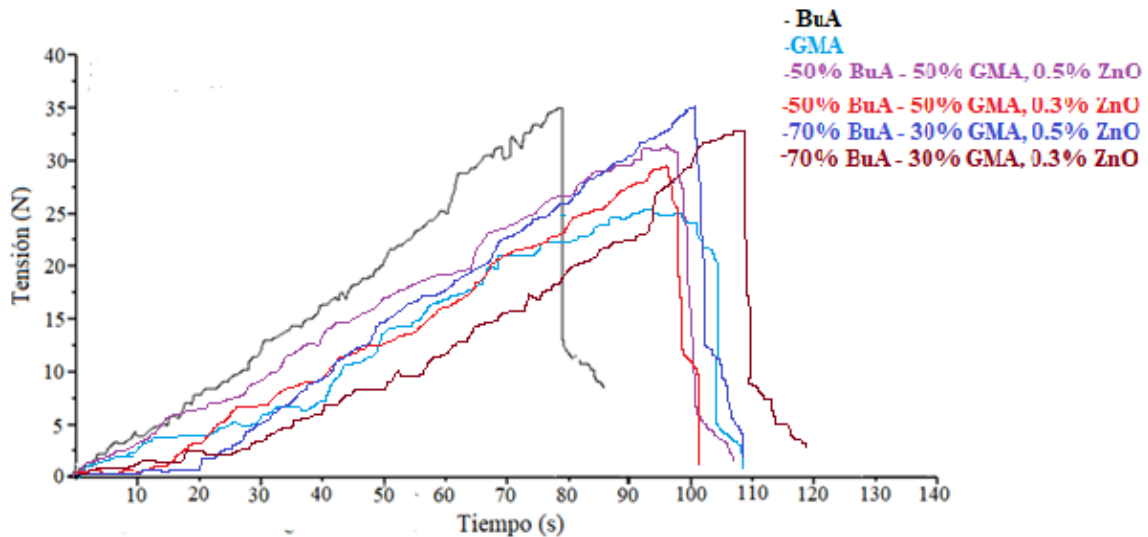
**Figura 8.53** Medición de tensión máxima que resiste la probeta de 70% BuA- 30% GMA con 0.5% de ZnO.

Como se observó en las probetas analizadas, a mayor contenido de BuA se mejoró la resistencia a la tensión puesto que al elevar el contenido del BuA al 70% se obtuvo una resistencia de 32.75 N (**Figura 8.53**).



*Figura 8.51* Medición de tensión máxima que resiste la probeta de 70% BuA- 30% GMA con 0.5% de ZnO.

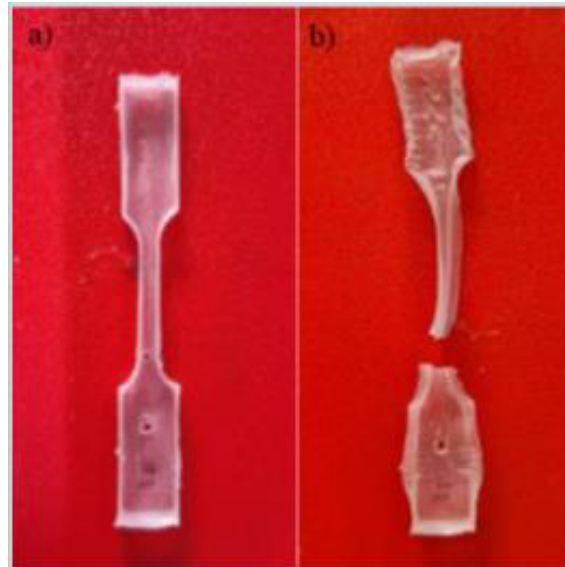
En la **(Figura 8.54)** la probeta tuvo un aumento de la cantidad de óxido de zinc y por ello presentó un aumento de resistencia a la tensión. El óxido de zinc actuó como un material de refuerzo que mejoró las propiedades mecánicas de las probetas.



*Figura 8.54* Comparación de tensión que resisten las probetas.

En la **(Figura 8.54)** se aprecian todas las trayectorias de las probetas al someterse a tensión hasta la ruptura. En general los resultados siguieron la tendencia de las pruebas de adherencia, con mejor resistencia a la tensión cuando existe más contenido del BuA y también al incrementar el contenido de ZnO. Las probetas preparadas al ser sometidas a la

tensión se dilataron hasta su punto de ruptura y en este punto se rompieron de uno de los extremos unidos a la máquina de tensión ver (**Figura 8.55**). Como se describió anteriormente, los materiales compuestos elaborados presentaron valores muy bajos de resistencia a la tensión por su naturaleza de ser materiales más elásticos y con poca rigidez.



*Figura 8.55 Probetas realizadas a) antes de la prueba de tensión b) Después de la prueba de tensión.*

Para complementar el análisis de los materiales compuestos preparados de determino el Módulo de Young que es una propiedad muy importante para los materiales sólidos, esta propiedad mide la rigidez de los materiales y su límite elástico. Los materiales que se someten a esta prueba se les aplica una fuerza vertical en ambos sentidos hasta lograr una tensión en toda la muestra y se lleva a cabo una deformación del material hasta llegar a su límite elástico, en este punto se rompe el material. Para la prueba se tensión utilizo dinamómetro digital ALI GU (**Ver figura 8.56**).





*Figura 8.56* Dinamómetro digital AI LI GU.

El módulo de Young tiene muchas aplicaciones y sirve en el diseño de materiales para usos específicos. Generalmente los polímeros presentan valores más bajos de módulo de Young con respecto a los metales, sin embargo, es necesario analizar esta propiedad en polímeros, pues al tener valores más bajos de módulo de Young pueden tener muchas aplicaciones distintas debido a su mayor elasticidad.

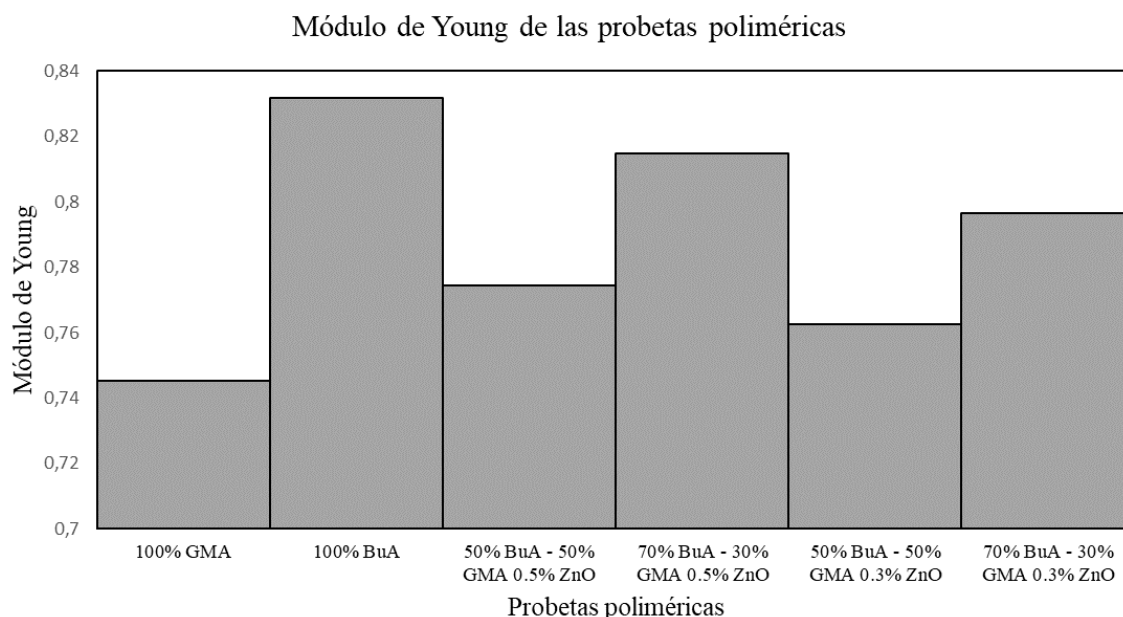
A continuación, se muestran los valores de módulo de Young en los materiales compuestos preparados:

*Tabla 8.13* Módulo de Young de las probetas poliméricas.

Probeta	Módulo de Young (MPa)
100% GMA	0.7451
100% BuA	0.8317
50% BuA 50% GMA 0.5% ZnO	0.7745
70% BuA 30% GMA 0.5% ZnO	0.8147
50% BuA 50% GMA 0.3% ZnO	0.7624
70% BuA 30% GMA 0.3% ZnO	0.7966

Como se puede ver en la (Tabla 7.7) los valores del módulo de Young obtenidos fueron muy bajos correspondiendo a los valores de muchos polímeros altamente flexibles como lo son el polietileno amorfo con un valor de 1 MPa. Con respecto a las probetas preparadas, la que presento mayor módulo de Young fue el BuA y el valor más bajo fue para el GMA. El ZnO

también marcó diferencia en el valor, ya que a mayor contenido de ZnO el valor aumentó ligeramente. Los valores de módulo de Young obtenidos son bastante bajos lo que nos indica alta flexibilidad en las probetas. En la **(Figura 8.57)** se aprecia la comparación grafica de los valores obtenidos.



**Figura 8.57** Valores del módulo de Young de las probetas.

### 8.18 Pruebas de dureza.

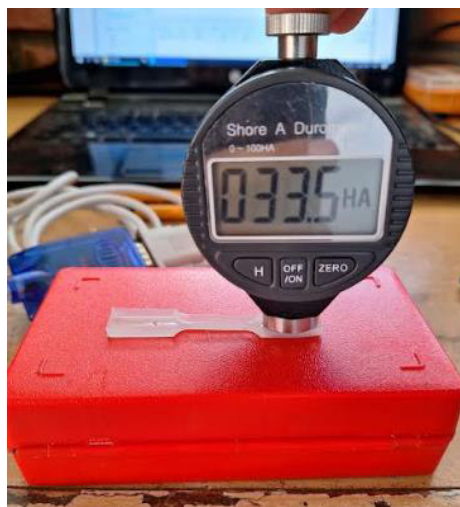
Para los materiales plásticos y poliméricos, se utiliza la escala HA, que se mide mediante un durómetro especializado en polímeros **(Ver figura 8.58)**. La dureza Shore HA es ampliamente utilizada en la industria de plásticos y elastómeros para evaluar la dureza de productos como sellos, juntas, cubiertas y otros componentes que requieren cierto grado de rigidez y flexibilidad.

Los resultados se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 8.14** Valores de dureza de las probetas.

Probeta	Dureza HA
100% GMA	31.2
100% BuA	35

50% BuA 50% GMA 0.5% ZnO	33.5
70% BuA 30% GMA 0.5% ZnO	34.7
50% BuA 50% GMA 0.3% ZnO	33.1
70% BuA 30% GMA 0.3% ZnO	34.2



*Figura 8.58* Medición de dureza a probeta 50% BuA 50% GMA 0.5% ZnO


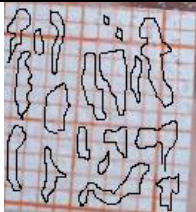
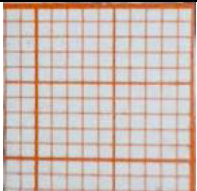
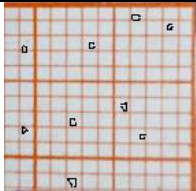
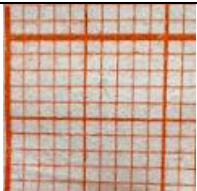
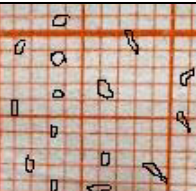
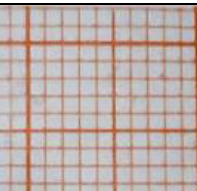
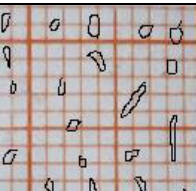
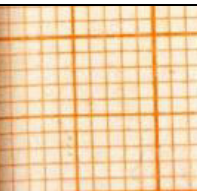
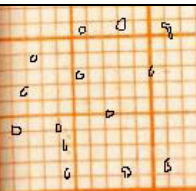

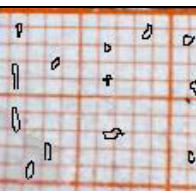
Los valores de dureza resultantes de los composites sintetizados fueron valores muy bajos debido a que son de materiales poliméricos que tienen poca rigidez. Los valores de dureza obtenidos van de un rango de 30 HA a 35 HA, en esta escala de dureza se encuentran las gomas elásticas de caucho que se utilizan para presionar materiales. En base a los resultados, sucedió lo mismo que en las pruebas de tensión, a mayor cantidad de BuA y al aumentar la cantidad de óxido de zinc la dureza aumentó, puesto que el BuA es el monómero responsable de mejoramiento de las propiedades mecánicas y el ZnO el material de refuerzo que da mayor rigidez a la matriz polimérica. Las pruebas mecánicas como la dureza sirven para estimar las propiedades del recubrimiento una vez se aplica sobre una superficie y seca.

#### **8.19** Pruebas de adherencia ASTM D 3359-02.

Las pruebas ASTM D 3359-02 son pruebas estandarizadas internacionalmente para cuantificar la calidad de adhesión de un recubrimiento sobre un sustrato (**Ver anexo 14**). Para realizar las pruebas se recubren los sustratos con las emulsiones preparadas, después con cinta 3M doble cara se retira el mismo recubrimiento y se analiza los huecos dejados sobre

el sustrato, en base a esto se define una clasificación. Los resultados se presentan en la (Tabla 8.15).

*Tabla 8.15 Pruebas de adhesión sobre plástico de los recubrimientos.*

Recubrimiento	Prueba de adhesión	Prueba de adhesión resaltada	Clasificación
100% GMA			1B
100% BuA			3B
50% BuA - 50% GMA 0,5% ZnO			2B
50% BuA - 50% GMA 0,3% ZnO			2B
70% BuA - 30% GMA 0,5% ZnO			3B
70% BuA - 30% GMA 0,3% ZnO			2B



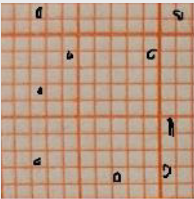
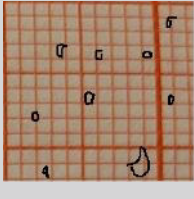
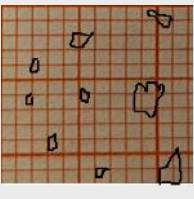
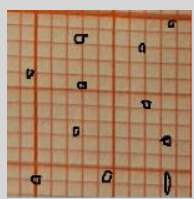
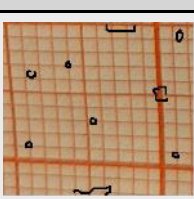
**Figura 8.59** Muestra de plástico recubierto de emulsión de GMA después de la prueba de adhesividad.

Los resultados de adherencia (**Tabla 8.15**) mostraron que los recubrimientos que tenían mayor presencia de contenido de BuA fueron mejores adhiriéndose sobre la superficie plástica. Comparando los recubrimientos de 70% BuA - 30% GMA 0,5% ZnO y 70% BuA - 30% GMA 0,3% ZnO se observó que el recubrimiento que tiene más contenido de óxido de zinc obtuvo una mejor adherencia. Los mejores compositos presentaron una adhesión 3B que se considera de intermedia a buena.

Para comprobar la fuerza de adhesión de las emulsiones preparadas se realizaron pruebas de adhesividad sobre otro sustrato el cual fue el vidrio (**Ver tabla 8.16**), debido a sus propiedades de material polar se pretende que tenga una adhesión mejor al plástico usado en la prueba anterior el cual fue polipropileno.

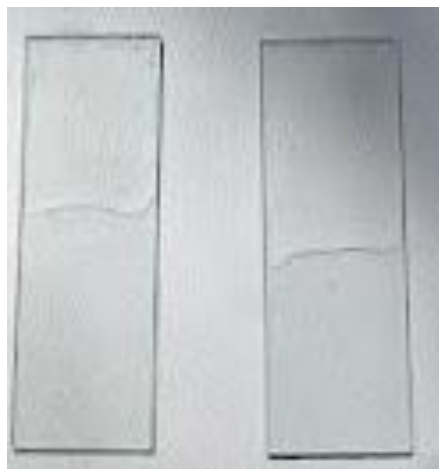
**Tabla 8.16** Pruebas de adhesión sobre vidrio de los recubrimientos.

Recubrimiento	Adhesión en cinta	Clasificación
100% GMA		2B

100% BuA		3B
50% BuA - 50% GMA 0,5% ZnO		3B
50% BuA - 50% GMA 0,3% ZnO		2B
70% BuA - 30% GMA 0,5% ZnO		3B
70% BuA - 30% GMA 0,3% ZnO		3B

En la **(Tabla 8.16)** Se presenta una sección cuadrículada con las zonas marcadas donde se despegó parte del recubrimiento polimérico. En comparación con la prueba de adhesión sobre plástico la prueba de adhesión sobre el vidrio **(Ver figura 8.60)** resultó ser más favorable debido a la mejor interacción entre los polímeros con la superficie de vidrio la cual tiene una mayor polaridad. Existe mayor interacción química por ello, la adhesión resulta más favorable.





*Figura 8.60* Cubre objetos de vidrio recubiertos con las emulsiones para la prueba de adhesión.

### **8.20** Pruebas de tensión como aplicación de adhesivo.

En esta prueba se estudia la posibilidad de aplicar los polímeros sintetizados como adhesivos, los materiales compuestos sintetizados tienen posibilidad de funcionar como adhesivos ya que se ha reportado el uso de acrilato de butilo (BuA) y metacrilato de glicidilo (GMA) como polímeros usados en la elaboración de pegamentos y adhesivos. Para la prueba se utilizan pequeños recuadros de plástico los cuales se unieron por medio de los diferentes polímeros sintetizados. Para garantizar una buena adhesión se utilizaron pinzas de presión que presionaron ambas piezas durante 24 h para garantizar una buena unión entre las dos secciones de plástico (**Figura 8.61**). Una vez pasado el tiempo se llevan a la máquina de tensión para aplicar fuerza en sentidos opuestos y separar el adhesivo.



**Figura 8.61** Pruebas de tensión sobre probetas unidas mediante las emulsiones.



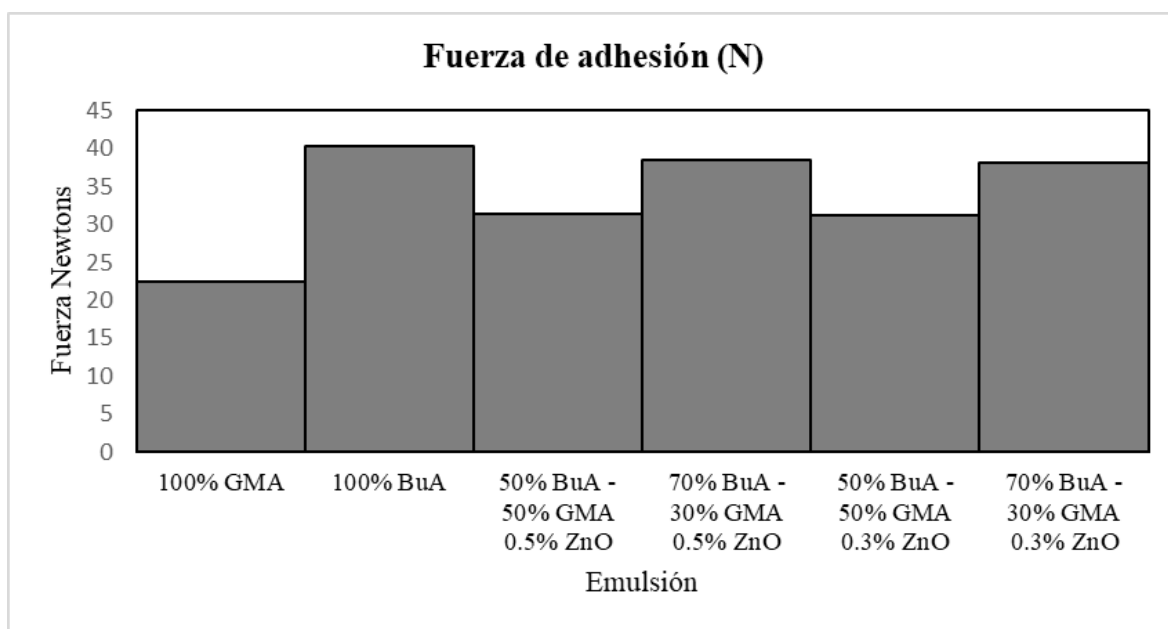
**Figura 8.62** Probetas unidas mediante las emulsiones preparadas.

**Tabla 8.17** Pruebas tensión en aplicación de polímeros como adhesivos.

Emulsión	Fuerza de adhesión (N)
100% GMA	22.4
100% BuA	40.3
50% BuA 50% GMA 0.5% ZnO	31.3
70% BuA 30% GMA 0.5% ZnO	38.5
50% BuA 50% GMA 0.3% ZnO	31.2
70% BuA 30% GMA 0.3% ZnO	38.1



En la (Tabla 8.17) se presentan los resultados de la adhesión al actuar como un adhesivo, al igual que en las pruebas de adhesión sobre superficies el mejor polímero que se puede emplear como adhesivo fue el BuA, y de los copolímeros sintetizados fue el de composición 70% BuA 30% GMA 0.5% ZnO. Nuevamente a mayor contenido de óxido de zinc es mayor la fuerza de adhesión. En la (Figura 8.63) se muestra el histograma de la fuerza de adhesión sobre plástico y se puede apreciar que el BuA es el mejor monómero para este tipo de aplicaciones.



**Figura 8.63** Resultados de fuerza de adhesión de las emulsiones sobre plástico.

## 9. Conclusiones.

1. Con el método de síntesis sol-gel se logró obtener las nanopartículas de óxido de zinc de tamaño nanométrico para su empleo como material de refuerzo en los composites elaborados de matriz polimérica.
2. La difracción de rayos X para el óxido de zinc nos permite conocer que el compuesto sintetizado es óxido de zinc cristalino con una fase predominante wurzita.
3. La técnica de espectroscopia UV nos permitió conocer el valor de banda prohibida en el ZnO sintetizado con valor 3.11 eV, el cual en comparación con el reportado de 3.2 eV, indica que el material sinterizado es semiconductor que podrá ser utilizado como un protector de radiación ultra violeta. La absorción UV que presento el ZnO indica que absorbe radiación de 300 nm a 400 nm lo que corresponde a la región UV-A, con esto se garantiza que el ZnO funciona como filtro solar.
4. El cálculo de concentración micelar critica (CMC) por cambio de conductividad, nos permitió conocer el valor de CMC del dodecilsulfato sódico con un valor practico 0.008 mol/L y siendo el valor teórico 0.0082 mol/L, lo que nos dice que el cálculo fue correcto y que, superando esta concentración de tensoactivo, se garantiza la formación de micelas en el medio para polimerizar adecuadamente los monómeros.
5. Mediante la polimerización vía radicales libres se obtuvieron las emulsiones de los homopolímeros BuA y GMA, así como los copolímeros de los mismos monómeros. También se obtuvieron los composites que incluyen óxido de zinc como material de refuerzo. Estas emulsiones demostraron estabilidad al no presentar separación de fases ni tampoco presentar material sólido precipitado.
6. Se determinó la viscosidad de los homopolímeros y los copolímeros del BuA y GMA, obteniendo en todos los casos que al aumentar la concentración de GMA y de ZnO se presente un aumento en la viscosidad de la emulsión.
7. Se determinó el porcentaje de sólidos de las emulsiones preparadas, obteniendo valores muy próximos a 25% en sólidos. Esto indica una cantidad adecuada de sólidos dispersos en el medio continuo de las emulsiones y con ello una estabilidad termodinámica de las mismas.
8. Se determino el porcentaje de grumos en las emulsiones preparadas obteniendo valores muy bajos por debajo del 1%, esto indica que las emulsiones fueron preparadas adecuadamente. La usencia de grumos en un indicativo de calidad ya que no existe un contenido alto de material precipitado en la emulsión.
9. La espectroscopia IR permitió conocer los grupos funcionales de los polímeros presentes en las emulsiones y el material de refuerzo que es el ZnO. Los espectros IR demuestran la

exitosa incorporación de ZnO en la matriz polimérica, indicando la formación de los nanocompositos

10. Los espesores de película presentaron un tamaño de 1.3 mm a 1.5 mm, espesores delgados de tamaño apropiado para los estándares de recubrimientos que al aplicarse con brocha pueden llegar hasta los 3 mm de espesor.

11. Las pruebas de tensión demostraron que las probetas con mayor contenido de BuA tienen una mejor resistencia a la tensión, al igual al incrementar la cantidad de óxido de zinc, la resistencia a la tensión se incrementa.

12. En las pruebas realizadas para evaluar el recubrimiento y la fuerza de adhesión, se observó que los polímeros con un mayor contenido BuA mostraron una mejor adhesión. Asimismo, al aumentar la cantidad de ZnO, se mejoró la adhesión a la superficie de plástico y vidrio. Se logró una adhesión de buena calidad, clasificada como 3B, en los mejores recubrimientos.

13. Las pruebas de dureza presentaron resultados similares a las pruebas de tensión, pues a mayor cantidad de BuA la dureza aumento, también al aumentar la cantidad del ZnO provocó un incremento en la dureza de las probetas.

14. Los compositos no presentaron propiedades de hidrofobicidad, si no que presentaron una mayor mojabilidad al aplicarse como recubrimientos.

15. La dispersión de luz dinámica nos indica que se obtuvieron dispersiones coloidales en las emulsiones preparadas, con tamaños medios de 50 nm, con la excepción de la emulsión de GMA la cual obtiene un promedio de 400 nm. Las emulsiones presentaron una buena estabilidad de fases y una buena dispersión de tamaño micelar.

16. El análisis termogravimétrico sobre las probetas indica que los polímeros tienen una resistencia considerable a la temperatura, puesto que hasta 150 °C solo se pierde contenido de agua dentro de composición de la emulsión, a su vez esto es un indicativo que los polímeros al ser utilizados como recubrimientos pueden tolerar la temperatura al pasar tiempo ante exposición solar.

17. Los compositos presentaron capacidad de protección a la radiación UV, los mejores compositos demostraron protección después de 15 días de radiación UV-A, lo que equivale a 90 días de exposición solar constante sin mostrar un cambio de color perceptible a la vista. Al aumentar la cantidad de BuA y especialmente de ZnO la protección a la radiación UV mejoró significativamente lo cual fue comprobado también por medio de los valores bajos de  $\Delta E$  obtenidos en las pruebas de colorimetría.

18. La resonancia magnética nuclear (RMN) sobre los polímeros sintetizados indico la presencia de los carbonos que conforman la estructura química de los homopolímeros y de

los copolímeros. Los resultados RMN también indicaron la ausencia de monómero residual lo que garantiza que la polimerización se llevó a cabo completamente.

## 10. Perspectivas.

Conforme a la investigación realizada, se afirma que la radiación UV emitida por el sol sobre la superficie terrestre se considera una energía ionizante, puesto que tiene la suficiente energía para lograr la disociación de algunos enlaces químicos como lo es el enlace carbono-carbono, esto a su vez provoca el deterioro de los materiales expuestos al sol y que por ende son afectados por la radiación UV. Con la conclusión del proyecto de investigación se obtuvieron resultados específicos de los compositos preparados, obteniendo información que garantiza que los compositos pueden ser utilizados como recubrimientos para la protección UV. Gracias a las propiedades de los compositos obtenidos, como lo es la protección UV y la buena adherencia a superficies, la gama de aplicaciones de los compositos es muy amplia.

Debido a la naturaleza polar del composito, la adhesión sobre superficies polares como lo es el vidrio resulto ser muy buena obteniendo una clasificación 3B. Como posible aplicación, se pueden emplear los compositos como protectores sobre los cristales y vidrio de vehículos, pues, los compositos presentan translucides y protección ante la radiación UV por lo que no disminuiría la visibilidad al exterior y garantizaría protección. Esto es una ventaja sobre los acabados polarizados los cuales protegen ante la radiación UV, pero disminuyen la visibilidad por ser materiales más oscuros.

Otra de las posibles aplicaciones del composito, es el uso del mismo como recubrimiento antibacterial. Las nanopartículas de óxido de zinc han sido estudiadas y se ha comprobado que inhiben el crecimiento de algunas bacterias gram positivas (Agulto et al., 2021). El composito preparado incluye las nanopartículas de óxido de zinc como material de refuerzo y por ello puede conservar la propiedad de ser un recubrimiento antibacterial. Un recubrimiento antibacterial puede ser utilizado sobre superficies susceptibles al crecimiento bacteriano, como superficies con presencia de material orgánico y con presencia de humedad, factores clave para el desarrollo de microorganismos.

Otra posible modificación del composito sintetizado es la incorporación de un tercer monómero a la matriz polimérica para aumentar la hidrofobicidad del composito. Los polímeros que conforman la matriz polimérica exhibieron mojabilidad al hacer contacto con agua, especialmente al agregar óxido de zinc, el ángulo formado entre la superficie del composito y la gota de agua disminuyó. Aumentar la hidrofobicidad es importante para facilitar la limpieza de las superficies a proteger.

## 11. Referencias.

- Fouda A. et al. (2018). In-Vitro cytotoxicity, antibacterial, and UV protection properties of the biosynthesized Zinc oxide nanoparticles for medical textile applications. *El Sevier*, 1(1544), 2–11.
- Agulto, V. C., Empizo, M. J. F., Shinohara, K., Micah L. Inguito, J., Magallanes, B. J., Nalayog, M. B., Umeno, D., Salazar, K. A., Judicpa, M. A. N., Yamanoi, K., Shimizu, T., Yago, A. C. C., Sarmago, R. V., & Sarukura, N. (2021). Low-threshold amplified UV emission of optically pumped ZnO-polymer nanocomposites. *Journal of Crystal Growth*, 573, 126328. <https://doi.org/10.1016/J.JCRYSGRO.2021.126328>
- Arreche, R. A., Blanco, M. N., Martínez, J. M. M., & Vázquez, P. G. (2012). Structural Synthesis of Hydrophilic and Hydrophobic Silica for its use in Food Packaging Films. *Procedia Materials Science*, 1, 572–579. <https://doi.org/10.1016/J.MSPRO.2012.06.077>
- Atta-Eyison, A. A., Anukwah, G. D., & Zugle, R. (2021). Photocatalysis using zinc oxide-zinc phthalocyanine composite for effective mineralization of organic pollutants. *Catalysis Communications*, 160, 106357. <https://doi.org/10.1016/J.CATCOM.2021.106357>
- Martínez B.L. (2016). SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES COMPUESTOS ZnO/MnO PARA LA FOTODEGRADACIÓN DE ANTRACENO. *CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA, S.C.*, 2(1245), 22–29.
- Brands, R., Tebart, N., Thommes, M., & Bartsch, J. (2023). UV/-Vis spectroscopy as an in-line monitoring tool for tablet content uniformity. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 236, 115721. <https://doi.org/10.1016/J.JPBA.2023.115721>
- Carraher, C. E. (2013). *Carraher's Polymer Chemistr* (A CRC Title. Taylor & Francis., Ed.; 9th ed., Vol. 1).
- Chen, J., Perez-Page, M., Parlett, C. M. A., Guo, Z., Yang, X., Zhou, Z., Zhai, H., Bartlett, S., Miller, T. S., & Holmes, S. M. (2024). Operando synchrotron-based X-ray study and intervention approaches of graphene-related-materials for investigating the performance and durability of HT-PEMFC. *Chemical Engineering Journal*, 150670. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2024.150670>
- Ding, S., Yang, Z., & Li, Y. (2020). High discharge efficiency and energy density for polymer composites filled with S-doped zinc oxide nanoparticles. *Materials Letters*, 278, 128449. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2020.128449>

- BARRÓN. E. (2018). *SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOESTRUCTURAS DE ÓXIDO DE ZINC*. 1(6545), 13–24.
- Montero Guzmán. E. (2020). Incorporación de nanopartículas de ZnO en la polimerización de acrilato de butilo como protector de UV. *Universidad de Guanajuato, 1*, 13–32.
- Hermidia. E. (2011, March 24). Polímeros y sus aplicaciones. *Ministerio de Educación. Instituto Nacional de Educación Tecnológica*, 15–65.
- Lopez Serrano. F. (2015). *Introducción a la ciencia de los polímeros* (pp. 45–147). Universidad de Guadalajara, Editor: Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías.
- Stupenengo. F. (2011). Materiales y materiales compuestos. *Ministerio de Educación. Instituto Nacional de Educación Tecnológica. Saavedra 789. C1229ACE. Ciudad Autónoma de Buenos Aires. República Argentina.*, 5–23.
- García P. (2020). Tensioactivos. CMC a temperaturas bajas o moderadas. Influencia sobre la CMC de la presencia de compuestos neutros o polares. L-valina. *Universidad de La Laguna, 1*(1212), 4–37.
- Gilchrist A., & Nobbs, J. (2017). Colorimetry, Theory. *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 328–333. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00124-2>
- Grand view research. (2019). *Global Emulsion Polymers Market | Industry Analysis Report, 2019-2025*. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/emulsion-polymer-market>
- Mendoza. J.J. (2014). DESARROLLO DE UN RECUBRIMIENTO ANTICORROSIVO BASE AGUA AUTO-RETICULABLE A TEMPERATURA AMBIENTE. *CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA, 1*(15469), 15–55.
- Nampoori, V. P. N., & Kailasnath, M. (2022). Biofunctionalized zinc oxide nanoflowers coated textiles for UV protection. *Materials Today: Proceedings*, 68, 363–366. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2022.06.069>
- Herrera. J.R. (2003). POLIMERIZACIÓN DEL ACETATO DE VINILO EN MICROEMULSIONES ANIÓNICAS PSEUDOTERNARIAS ESTABILIZADAS CON UN ALCOHOL DE BAJO PESO MOLECULAR COMO SURFACTANTE. *CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN QUÍMICA APLICADA, 1*, 26–34.
- Junaid M., Ghulam Hussain, S., Abbas, N., & Khan, W. Q. (2023). Band gap analysis of zinc oxide for potential bio glucose sensor. *Results in Chemistry*, 5, 100961. <https://doi.org/10.1016/J.RECHEM.2023.100961>

- Khan, M. Z., Taghavian, H., Fijalkowski, M., Militky, J., Tomkova, B., Venkataraman, M., & Adach, K. (2023). Effect of microwave power on bactericidal and UV protection properties of the ZnO nanorods grown cotton fabrics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 664, 131135. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFA.2023.131135>
- Lee Kwan Yee, A., Razali, M., Ismail, M. A. M., Yusoff, I. N., Nagendran, S. K., Zainal, Z., Tobe, H., Date, K., & Yokota, Y. (2023). Preliminary analysis of rock mass weathering grade using image analysis of CIELAB color space with the validation of Schmidt hammer: A case study. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 129, 103291. <https://doi.org/10.1016/J.PCE.2022.103291>
- Lendini, M., Rigolone, M., Tribaudino, M., Zabetta, F. C., Mazza, D., & Berutti, E. (2011). Caratterizzazione in microscopia SEM-EDS del cemento endodontico MTA: un confronto tra diversi prodotti. *Giornale Italiano Di Endodonzia*, 25(1), 33–40. <https://doi.org/10.1016/J.GIEN.2010.10.001>
- Lovell, P. A., & Schork, F. J. (2020). Fundamentals of Emulsion Polymerization. *Biomacromolecules*, 21(11), 4396–4441. <https://doi.org/10.1021/ACS.BIOMAC.0C00769>
- Flores Guerrero, M. (2006). Síntesis de copolímeros GMA-r-1'--(2-metacriloxietil)-6-nitro3',3'-dimetilespiro-[2H-1]- benzopirano-2,2'-indolenina. *Centro de Investigacion de Quimica Aplicada.*, 1(1013), 30–35.
- Mao, T., He, X., Liu, G., Wei, Y., Gou, Y., Zhou, X., & Tao, L. (2021). Fluorescent polymers via post-polymerization modification of Biginelli-type polymers for cellular protection against UV damage. *Polymer Chemistry*, 12(6), 852–857. <https://doi.org/10.1039/D0PY00503G>
- Marraco-Borderas, C., Nistal, A., García, E., Sainz, M. A., Martín De La Escalera, F., Essa, Y., & Miranzo, P. (2016). Análisis de la adhesión de recubrimientos del sistema Y2O3-Al2O3-SiO2 sobre sustratos de interés para la industria aeroespacial. *Boletín de La Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 55(4), 127–135. <https://doi.org/10.1016/J.BSECV.2016.01.005>
- Mondragón-Cortez P., A.-G. E. (2016). Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)-Reflexión Total Atenuada (ATR): Principios y Aplicaciones en la Biotecnología. *Ciencia de Materiales Editorial Amate, Guadalajara, Jalisco.*, 1(15147), 111–127.
- Monti, G. A., Acosta, R. H., Chattah, A. K., & Linck, Y. G. (2023). Solid state nuclear magnetic resonance of polymers. *Journal of Magnetic Resonance Open*, 16–17, 100119. <https://doi.org/10.1016/J.JMRO.2023.100119>



- Noorian, S. A., Hemmatinejad, N., & Navarro, J. A. R. (2020). Ligand modified cellulose fabrics as support of zinc oxide nanoparticles for UV protection and antimicrobial activities. *International Journal of Biological Macromolecules*, 154, 1215–1226. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2019.10.276>
- Ohanian O., M. J. T. (2009). *Física para Ingeniería y Ciencias* (Ed. McGraw-Hill, Ed.; 2nd ed., Vol. 2).
- Rajan, S., Marimuthu, K., Balaji Ayyanar, C., Khan, A., Siengchin, S., & Mavinkere Rangappa, S. (2022). In-vitro cytotoxicity of zinc oxide, graphene oxide, and calcium carbonate nano particulates reinforced high-density polyethylene composite. *Journal of Materials Research and Technology*, 18, 921–930. <https://doi.org/10.1016/J.JMRT.2022.03.012>
- Rawat, A., Soni, U., Malik, R. S., & Pandey, S. C. (2018). Facile synthesis of UV blocking nano-sized Zinc Oxide and Polymethyl-methacrylate polymer nanocomposite coating material. *Nano-Structures and Nano-Objects*, 16, 371–380. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2018.09.002>
- Sainju, D., Lucas, R., & Le Gresley, A. (2023). Evaluation of nuclear magnetic resonance spectroscopy for characterisation and quantitation of water-soluble polymers in river water. *Water Research*, 245, 120650. <https://doi.org/10.1016/J.WATRES.2023.120650>
- Sandoval-Ibarra, F. D., López-Cervantes, J. L., & Gracia-Fadrique, J. (2015). Ecuación de Langmuir en líquidos simples y tensoactivos. *Educación Química*, 26(4), 307–313. <https://doi.org/10.1016/J.EQ.2015.03.002>
- Sandoval-Ibarra, F. D., López-Cervantes, J. L., & Gracia-Fadrique, J. (2015). Ecuación de Langmuir en líquidos simples y tensoactivos. *Educación Química*, 26(4), 307–313. <https://doi.org/10.1016/J.EQ.2015.03.002>
- Skoog. (2007). *principles of instrumental analysis* (6th ed., Vol. 1).
- Smijová, J., Mamulová Kutláková, K., Peikertová, P., Gabor, R., Pavlovský, J., & Tokarský, J. (2024). Nano-ZnS photocatalytically active both under UV and solar radiation: A comparison of conventional and microwave-assisted hydrothermal syntheses with various reaction conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, 976, 173302. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2023.173302>
- Sotelo, C., Verónica, L., Pérez, R., Helena, J., Moreno Flavio, V., Gómez, A., & Ramon, J. (n.d.). (2020) *Polimerización del acrilato de butilo en solución y la caracterización de sus propiedades fisicoquímicas*.

- Sperling L H. (2015). *Introduction to Physical Polymer Science* (Wiley, Ed.; 1st ed., Vol. 1). Wiley online library.
- Tang, X., Yang, T., Yu, D., Xiong, H., & Zhang, S. (2024). Current insights and future perspectives of ultraviolet radiation (UV) exposure: Friends and foes to the skin and beyond the skin. *Environment International*, 185, 108535. <https://doi.org/10.1016/J.ENVINT.2024.108535>
- The 2019 Gary Hilliard FQC Scholarship Recipient's Research on Clemson Orange and Brand Color Consistency - Flexographic Technical Association.* (n.d.). Retrieved November 20, 2023, from <https://www.flexography.org/industry-news/2019-gary-hilliard-fqc-scholarship-recipients-research-clemson-orange-brand-color-consistency/>
- Theodore E. Brown, H. E. L. B. E. B. C. M. P. W. M. E. S. (2017). *Chemistry: The Central Science* (Fourteenth, Vol. 3). Pearson.
- V. Robles Huervo, M. L., A. A., M. A. G., T. Y., M. K., M. A., G. P. (2021). Propiedades físicas de películas delgadas de ZnO obtenidas por Depósito por Baño Químico. *I instituto Politécnico Nacional-ESFM, Departamento de Física, U.P.A.L.M, CDMX, 07738, México., 1(1), 1–3.*
- Wu, W., Panduro Vela, D. H., Bück, A., & Fröba, A. P. (2023). Characterization of nanofluids in evaporating droplets by dynamic light scattering. *Measurement*, 220, 113321. <https://doi.org/10.1016/J.MEASUREMENT.2023.113321>
- Yalcin, E., & Demirbag, A. (2022). Effects of modified binders obtained from different polymers on conventional and rheological properties. *Construction and Building Materials*, 357, 129366. <https://doi.org/10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.129366>
- Yong, Q., Xu, J., Wang, L., Tirri, T., Gao, H., Liao, Y., Toivakka, M., & Xu, C. (2022). Synthesis of galactoglucomannan-based latex via emulsion polymerization. *Carbohydrate Polymers*, 291, 119565. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2022.119565>
- Zaitsau, D. H., & Abdelaziz, A. (2020). The study of decomposition of 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide by using Termogravimetry: Dissecting vaporization and decomposition of ILs. *Journal of Molecular Liquids*, 313, 113507. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2020.113507>
- Zhang, Z., Liu, Y., Shui, X., Yu, Y., Zheng, C., & Wang, Y. (2021). Free radical polymerization of acrylates bearing acetylene for preparation of clickable polymers. *Polymer*, 228, 123906. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2021.123906>

Zhumanova, K., Serik, L., Molkenova, A., & Atabaev, T. S. (2022). UV light blocking and conversion by porous europium-doped titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>-Eu) thin films for potential protection of photovoltaic devices. *Materials Today Chemistry*, 26, 101171. <https://doi.org/10.1016/J.MTCHEM.2022.101171>

## 12. Anexos.

### *Anexo 1 Disociaciones de enlace.*

En la (Tabla 11.0) se muestran algunos de los valores de disociación de enlaces más comunes presentes en los polímeros. (Theodore E. Brown, 2017).

*Tabla 11.0 Energía de disociación de enlaces*

<i>Enlace</i>	<i>Energía (KJ/mol)</i>
C-H	413
C-C	348
C-O	358
C-N	293
O-H	463
C=C	614

### *Anexo 2 Microscopia electrónica de barrido.*

El Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés, Scanning Electron Microscope) es una de las técnicas usadas para examinar muestras de tamaño microscópico o nanométrico, se utiliza un haz de electrones como fuente de energía que atraviesa la muestra para su análisis. La profundidad de campo amplia de este tipo de microscopio permite enfocar simultáneamente una gran parte de la muestra; además, produce imágenes de alta resolución que permiten visualizar la estructura morfológica de los materiales. (Lendini et al., 2011).

La preparación de las muestras para el SEM es bastante simple, ya que la mayoría de los análisis SEMs requieren que las muestras sean conductoras para que el haz electrónico pueda interactuar con ellas y revelar su morfología. Si es necesario, las muestras se recubren con una capa delgada de carbón o de un metal como el oro para mejorar su conductividad. Durante el proceso, la muestra es barrida con electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados, lo que determina la intensidad de la zona de muestra y permite generar imágenes tridimensionales proyectadas en formato digital. La resolución del SEM varía entre 4 y 20 nanómetros, dependiendo del modelo del

microscopio. Esta técnica es útil para obtener imágenes detalladas de materiales pétreos, metálicos y orgánicos.

En comparación con los microscopios ópticos, el SEM sustituye la luz por un haz de electrones y utiliza electroimanes en lugar de lentes. Además, las muestras se vuelven conductoras mediante la metalización de su superficie para permitir la interacción adecuada con los electrones.

### *Anexo 3 Espectroscopia FT-IR.*

La espectroscopia infrarroja se centra en el estudio de la interacción entre la radiación infrarroja y la materia. Básicamente, esta técnica examina cómo la energía de la radiación infrarroja es absorbida por una molécula o parte de ella, que está vibrando en su estado basal a la misma longitud de onda que la radiación infrarroja incidente, lo que resulta en un cambio en la intensidad de la vibración. Debido a estas vibraciones normales de las moléculas al recibir energía infrarroja, cada molécula tiene una energía de vibración característica con señales particulares, la cual solo puede ser alterada al absorber fotones del espectro infrarrojo. Cuando una molécula absorbe energía, se dice que pasa a un estado de vibración superior, en el cual los modos de vibración no cambian ni sus frecuencias, pero sí la amplitud de la vibración.

Para que una molécula vibre al ser expuesta a un haz de energía infrarroja, es necesario que posea momentos dipolares. Si el momento dipolar es nulo, no habrá absorción de energía infrarroja; en cambio, si existe un momento dipolar, se producirá la absorción de energía infrarroja. (Mondragón-Cortez P., 2016).

En una molécula, los átomos no permanecen estáticos entre sí, sino que experimentan vibraciones alrededor de sus posiciones de equilibrio. La energía requerida para inducir estas vibraciones está determinada por la fuerza de los enlaces y la masa de los átomos involucrados. Estas vibraciones pueden ocurrir con ciertos niveles de energía, y su existencia implica que cuando se exponen a fotones de energía adecuada, específicamente en el rango infrarrojo, estos fotones son absorbidos únicamente por las uniones atómicas que poseen un momento dipolar.

### *Anexo 4 Resonancia magnética nuclear.*

La resonancia magnética nuclear (RMN) de sólidos es una técnica no invasiva y altamente efectiva para realizar análisis cualitativos y cuantitativos de materiales sólidos, gracias a la amplia gama de información que proporciona. Sin embargo, en comparación con otras técnicas espectroscópicas, se destaca por su sensibilidad relativamente baja, lo que implica que se necesiten volúmenes de muestra significativos para llevar a cabo los análisis.

En la resonancia magnética nuclear (RMN) es un conjunto de espines nucleares expuesto a un campo magnético estático puede absorber energía de radiofrecuencia cuando se le expone a una fuente de. Debido a la limitada movilidad de los átomos y moléculas en el sólido, los espectros resultantes muestran señales amplias debido a las diversas orientaciones de los espines en el espacio. Además, cada núcleo se ve influenciado por factores como la distribución electrónica de la molécula, el campo magnético externo y los campos generados por núcleos cercanos, dependiendo de la orientación relativa de las moléculas. Las principales interacciones que contribuyen al ensanchamiento de las señales incluyen la anisotropía del desplazamiento químico, los acoplamientos dipolares (tanto homonucleares como heteronucleares) y el acoplamiento cuadrupolar (Sainju et al., 2023).

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) puede caracterizar la estructura nativa, los componentes y la dinámica de muestras a nivel atómico. Si bien los instrumentos de alto campo pueden ofrecer información sobre la composición química y estructural de los polímeros, son costosos y requieren un mantenimiento significativo, lo que limita su aplicabilidad en contextos industriales.

En la industria de los polímeros, la resonancia magnética nuclear es una técnica esencial en diversas áreas de investigación y caracterización. Esto incluye desde la síntesis y modificación de polímeros para desarrollar materiales con propiedades específicas adecuadas para diversas aplicaciones, como agricultura, energía, construcción, alimentación, medicina, entre otras, hasta el análisis del transporte molecular e iónico en membranas y polielectrolitos. También para analizar estructuras de polímeros sintetizados y dilucidar sus estructuras químicas, Además, la aplicación de la imagen de resonancia magnética permite la caracterización no destructiva de estos materiales (Monti et al., 2023).

### *Anexo 5 Espectroscopia ultravioleta-visible.*

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) es una técnica de absorción en la que una muestra es irradiada con rayos electromagnéticos de distintas longitudes de onda dentro del rango ultravioleta (UV) y visible (VIS). Dependiendo de la naturaleza de la sustancia, la muestra absorbe selectivamente parte de la luz ultravioleta o visible. La porción restante de la luz, conocida como luz transmitida, es registrada como una función de la longitud de onda por medio de un detector específico. Este detector luego genera el espectro UV-VIS característico de la muestra (Brands et al., 2023). El espectro UV-VIS resulta de la interacción de la radiación electromagnética en el UV visible región con moléculas, iones o complejos. Constituye la base del análisis de diferentes sustancias como, inorgánicas, orgánicas y biomoléculas.

Estas determinaciones encuentran aplicaciones en la investigación, la industria, los laboratorios clínicos y en el análisis químico de muestras ambientales. La absorción de radiación por la materia siempre implica la pérdida de energía por la radiación y una correspondiente ganancia de energía por parte de los átomos o moléculas del medio. La energía absorbida de la radiación aparece como un aumento de la energía interna o en un aumento de energía irracional y rotacional de los átomos y moléculas del medio absorbente. Como regla general, la energía de traslación no aumenta directamente por la absorción de radiación, aunque puede verse incrementada indirectamente por la degradación de la energía electrónica o por conversión de energía de rotación o vibración a la de traslación por colisiones intermoleculares.

Las transiciones energéticas presentes en una muestra tras recibir una absorción de radiación UV pueden generar saltos energéticos que a su vez pueden ser absorbidos dentro de su estructura química, los saltos energéticos se muestran en la (Figura 11.1).

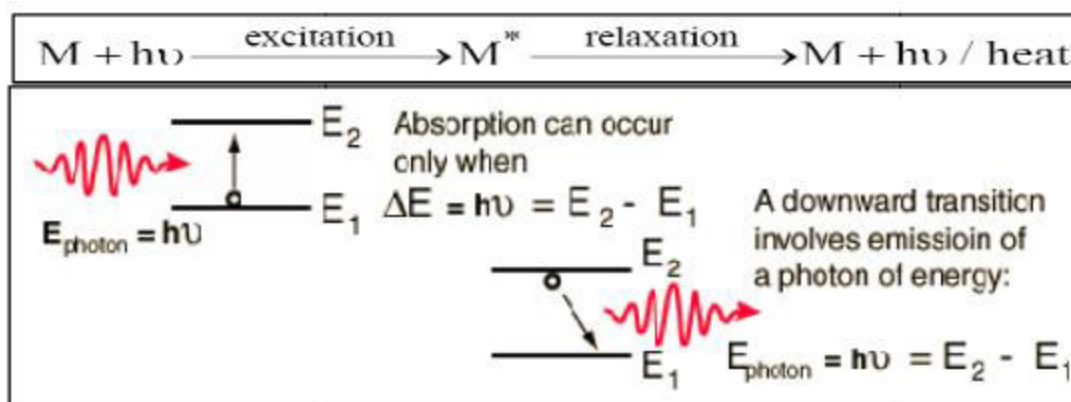


Figura 11.0 Esquema de emisión y absorción de radiación UV, transición de niveles energéticos (Skoog, 2007).

El cálculo de banda prohibida se realizó mediante la ecuación de Kubelka-Munk

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{K}{S}$$

Donde R es la reflectancia,  $K = (1-R)^2$ ,  $S=2R$  y  $F= K/S$ .

Se obtiene el valor de  $h\nu = (1240/\text{longitud de onda})$ , esto es igual a la energía en electronvoltios.

Donde la longitud de onda se obtiene mediante el equipo UV-VIS empleado.

Finalmente se realiza la gráfica de  $(F \cdot h\nu)^{1/2}$  en el eje vertical y  $h\nu$  en el eje horizontal para obtener el gráfico de banda prohibida. El valor de cambio de pendiente y la intersección en

el eje horizontal es el valor de energía de banda prohibida el cual se obtiene en electronvoltios.

### *Anexo 6 Concentración micelar crítica.*

La determinación de la concentración micelar crítica es esencial para investigar la formación de micelas, en este sentido se procedió a llevar a cabo que nos proporciona el valor mínimo de tensoactivo necesario para la generación de micelas estables dentro de una emulsión. Desde un punto de vista termodinámico, la tensión superficial es un fenómeno que se manifiesta en la superficie de un líquido y representa su tendencia a reducir su área superficial hasta que la energía de superficie potencial alcanza un mínimo, lo cual es crucial para mantener un equilibrio estable.

Hay que recordar que una esfera ofrece el área superficial mínima para un volumen determinado, siendo así la acción de la tensión superficial provoca que una porción de líquido forme una esfera o que se genere una superficie curva o menisco al entrar en contacto con un recipiente. Los tensoactivos, debido a la naturaleza polar-apolar de sus moléculas, exhiben este fenómeno y reducen la tensión superficial del agua a concentraciones por debajo del punto en el que este ha cubierto toda la superficie.

Tomando en cuenta que, por encima de esta concentración crítica, las moléculas de tensoactivo se dirigen hacia el interior del líquido formando agregados de moléculas tensoactivas simples, dando lugar a una estructura con una orientación específica de alto peso molecular. Esto conduce a cambios abruptos en propiedades fisicoquímicas como conductividad, presión osmótica, turbidez y tensión superficial. Por lo tanto, la concentración en la que se produce este cambio se denomina concentración micelar crítica (Sandoval-Ibarra et al., 2015).

### *Anexo 7 Dispersión de luz dinámica.*

La dispersión de luz dinámica se refiere a un fenómeno óptico en el cual la luz se esparce en múltiples direcciones debido a las fluctuaciones en las propiedades del medio que atraviesa. Este efecto puede manifestarse en diferentes contextos, como en coloides, aerosoles, emulsiones y sistemas poliméricos, donde las partículas o estructuras presentes en el medio generan cambios en el índice de refracción a lo largo del espacio.

Es un procedimiento de espectroscopía aplicado en los ámbitos de la química, bioquímica y física para evaluar la distribución de tamaños de partículas (como polímeros, proteínas, coloides, entre otros) en soluciones o suspensiones. Generalmente se emplea un láser que



emite luz monocromática, la cual incide sobre una solución que contiene pequeñas partículas en movimiento browniano. A través del fenómeno de dispersión de Rayleigh, las partículas cuyos tamaños son considerablemente menores en comparación con la longitud de onda de la luz incidente dispersarán dicha luz en diversas direcciones, generando diferentes longitudes de onda e intensidades a lo largo del tiempo.

Debido a que el patrón de dispersión luminosa está estrechamente relacionado con la distribución de tamaños de las partículas examinadas, es posible obtener información sobre el tamaño de la muestra mediante el procesamiento matemático de las características espectrales de la luz dispersada.

La dispersión dinámica de luz (DLS) es una técnica valiosa para determinar el tamaño de partículas y examinar las interacciones entre polímeros a medida que aumenta el tamaño de los polímeros formados y se basa en el fenómeno de dispersión de luz dinámica (Wu et al., 2023).

Al crecer las cadenas poliméricas el tamaño de la micela aumenta en diámetro, teniendo una estabilidad dentro del fluido que las contiene, generalmente se trata de agua, si el tamaño micelar es muy grande existe una desestabilización del movimiento Browniano lo que provoca que las partículas micelares más grandes precipiten, esto su vez provoca una separación de fases en la emulsión. La separación de fases en una emulsión ocurre cuando los componentes de la emulsión, como el agua y el aceite, se separan gradualmente y forman capas distintas. Este fenómeno se debe a la inestabilidad de la emulsión, causada por factores como la tensión superficial, la interacción entre las moléculas de los componentes y partículas dispersas de gran tamaño.

### *Anexo 8 Difracción de rayos x.*

Para asegurar si un material sólido es cristalino y mantiene una fase cristalina uniforme se utiliza la técnica de difracción de rayos X. El fundamento principal de la técnica se basa en la emisión de un haz energético de rayos X emitido por una fuente que va a interactuar con un material sólido y el cual hace un escáner del arreglo molecular y repetición periódica del arreglo cristalino del material analizado, de esta manera se generan señales a diferentes ángulos que indican los planos cristalográficos del material sólido cristalino analizado. La difracción de rayos X (DRX) se basa en fenómenos de interferencia óptica que ocurren cuando una radiación monocromática atraviesa una abertura de tamaño comparable a su longitud de onda. Los rayos X poseen longitudes de onda del orden de los angstroms, similares a las distancias entre átomos en redes cristalinas. Al incidir sobre una muestra, los rayos X se desvían a ángulos que varían según las distancias entre los átomos. El método

analítico conocido como Polvo al Azar o Debye-Scherrer consiste en irradiar una muestra que contiene cristales dispuestos en todas las direcciones posibles. Esto se realiza aplicando la Ley de Bragg:  $n\lambda=2d\sin\theta$ , donde "d" representa la distancia entre los planos cristalinos que causan la difracción (Chen et al., 2024).

La difracción de rayos X representa un método altamente avanzado y no destructivo para analizar una amplia variedad de materiales, incluyendo fluidos, metales, minerales, polímeros, catalizadores, productos farmacéuticos, cerámicas y semiconductores. Su aplicación principal reside en la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina.

Entre sus diversas aplicaciones se encuentran el análisis cuantitativo de compuestos cristalinos, la determinación de tamaños de cristales, la evaluación del coeficiente de dilatación térmica, así como la realización de cálculos sobre la simetría cristalina, incluida la asignación de distancias a familias específicas de planos y la obtención de parámetros de red.

### *Anexo 9 Viscosidad rotacional.*

Siguiendo las caracterizaciones propias de las emulsiones se debe tomar en cuenta que los fluidos son conjuntos de partículas que se mantienen unidas por sus propias fuerzas, fuerzas intermoleculares o por las fuerzas de adhesión que ejercen las paredes de un recipiente. En el movimiento de los fluidos, la viscosidad desempeña un papel fundamental, ya que su transporte genera fuerzas tangenciales tan significativas que a veces el movimiento se lleva a cabo con gran dificultad.

Las mediciones de viscosidad son ampliamente utilizadas en la industria para determinar la transferencia de masa y cálculos de flujo de líquidos, determinar coeficientes de transferencia de calor y controlar procesos químicos. El valor de la viscosidad sirve como un punto de referencia preciso en la formulación de muchos materiales, lo que optimiza la consistencia en la reproducción de un lote a otro. La viscosidad, como indicador cuantitativo de calidad, se emplea en diversas industrias, como la de aceites, petroquímica, alimentos, farmacéutica, textil, pinturas, entre otras.(Ohanian O., 2009).

El viscosímetro rotacional determina la viscosidad aplicando una resistencia mecánica en sentido contrario al movimiento de rotación. El modelo de Ostwald nos indica que se debe medir la distancia entre la aguja rotacional y la pared por donde se moverá el fluido, se medirá la viscosidad en Pa\*s, la velocidad en RPM y el torque de la aguja a una temperatura determinada, con estos datos se definirá el modelo reológico de cada emulsión.

$$\mu = m\gamma^{n-1} \text{ y aplicando logaritmo } \rightarrow \ln(\mu) = \ln(m) + (n - 1)(\ln(V))$$

Donde  $\mu$  es la viscosidad,  $m$  es la constante de Ostwald Waale y  $\dot{\gamma}^{n-1}$  es el esfuerzo de corte y gradiente de velocidad.

Con estos parámetros determinados se puede obtener un gráfico de esfuerzo cortante contra el gradiente de velocidad y obtener así la viscosidad además también permite decir si es un fluido Newtoniano o no Newtoniano mediante el modelo de la potencia:

$$\tau = (m)(\dot{\gamma}^n)$$

Una vez teniendo la gráfica del modelo la ecuación de ajuste potencial podemos obtener el valor de la viscosidad, el cual será el coeficiente que multiplica la variable elevada a una potencia.

Para el perfil reológico del BuA se hizo lo siguiente:

$$\text{Medida del vaso} = 0.0466 \text{ m}$$

$$\text{Medida de aguja del viscosímetro} = 0.01878 \text{ m}$$

$$\text{Medida del ancho del volumen} = 0.0466\text{m} - 0.01878 = 0.02782\text{m}$$

$$\text{Torque} = 14.4 \text{ N}$$

$$\text{Viscosidad} = 20.41 \text{ Pa} \cdot \text{s}$$

$$\text{Velocidad rotacional} = 0.3 \text{ RPM}$$

$$\text{Velocidad lineal} = \frac{(3.1416)(0.3 \text{ RPM})}{60} = 0.00029 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{0.00029 \frac{\text{m}}{\text{s}}}{0.02782 \text{ m}} = 0.01060 \frac{1}{\text{s}}$$

En este punto se realiza grafica de  $\ln(\dot{\gamma})$  vs  $\ln(\mu)$  con el resto de valores de RPM que ofrece el viscosímetro, el valor de la pendiente de esta ecuación se le suma una unidad (1) y este valor es llamado (n), para este caso:

$$n = 0.025$$

$$\Sigma \dot{\gamma} = m = 0.11347$$

$$\tau = (0.11347)(0.01060)^{0.025} = 0.1012 \text{ Pa}$$

Ahora se grafica  $\tau$  vs  $\dot{\gamma}$  y el valor de la pendiente en la ecuación define la viscosidad de tosa la emulsión en  $\text{Pa} \cdot \text{s}$ , además la forma de la gráfica definirá el comportamiento reológico de la emulsión.

### *Anexo 10 Análisis termogravimétrico.*

El análisis térmico se describe como la técnica mediante la cual se registra el cambio de peso de una muestra en función del tiempo o la temperatura, mientras se expone a un programa controlado de temperatura en una atmósfera específica. Este programa de temperatura puede consistir en mantener una temperatura constante, calentar a una velocidad constante, enfriar, o una combinación de estos. Es común observar una pérdida de peso durante este proceso, aunque también puede haber ganancia de peso.

La atmósfera puede ser estática o dinámica, con un flujo de gas controlado (a veces se utilizan condiciones de presión reducida), y los gases más comunes incluyen N<sub>2</sub>, aire, Ar, y CO<sub>2</sub>. Además, se emplean gases como H<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> o SO<sub>2</sub>. Un aspecto fundamental de la técnica de análisis térmico es que solo permite detectar cambios de peso, como descomposiciones, sublimaciones, reducciones, desorciones, absorciones, entre otros, mientras que no es adecuada para estudiar procesos como fusiones o transiciones de fase (Zaitsau & Abdelaziz, 2020). El análisis termogravimétrico (TGA) se emplea para evaluar las propiedades físicas y químicas de los materiales en relación con la temperatura dentro de un entorno atmosférico controlado con precisión.

Esta técnica proporciona información valiosa para el control de calidad, la investigación y el desarrollo. Sus áreas de aplicación abarcan desde termoplásticos, elastómeros, termoestables, metales y cerámica, hasta diversos análisis en industrias como la química, alimentaria, farmacéutica y de la construcción.

Las funciones del análisis termogravimétrico se pueden ser muy versátiles, tales como determinación de la pureza y composición de los materiales, evaluación de la estabilidad térmica y la temperatura de descomposición, estudio de reacciones químicas y cambios físicos, análisis cinético para determinar la velocidad de descomposición de un material, control de calidad y desarrollo de nuevos materiales e investigación fundamental en química y ciencia de materiales (Wu et al., 2023).

### *Anexo 11 Porcentaje de sólidos.*

El agua actúa como el medio dispersante en el proceso de emulsión, lo que conduce a que una parte de la emulsión final sea volátil y proporcione a la resina su capacidad de secado característica. La parte no volátil se conoce como sólidos, y comparando la muestra seca con la muestra original sin cambios, es posible determinar el porcentaje de sólidos presente.

El porcentaje de sólidos en una resina es crucial para su aplicación, ya que está directamente relacionado con el rendimiento del producto. Por ejemplo, en el caso de las pinturas, el contenido de sólidos indica la proporción volumétrica de materia sólida o no volátil que permanecerá en la superficie pintada una vez que la pintura se haya secado y endurecido por completo, formando una película sólida. Cuanto menor sea el contenido de sólidos en una pintura, mayor cantidad de pintura será necesaria y, por lo tanto, el costo económico será mayor. Esta prueba tiene como propósito evaporar el agua presente en una muestra representativa de la resina. Para llevar a cabo este procedimiento, se realiza lo siguiente:

- Consiste en colocar en tres charolas de aluminio, aproximadamente 0.5 g de muestra de la resina en cada charola. Esta muestra debe pesar lo mismo para cada charola. Posteriormente se introduce en una parrilla de calentamiento que está dentro de la campana de extracción para su secado por el espacio de cinco min aproximadamente, cuidando que no se quemé el polímero restante.
- Cuando se cumpla dicho tiempo, se sacan las tres charolas y se pesan. Ahora se tienen que comparar los pesos de la resina sin secar y seca para ver que tanto era materia volátil y no volátil. Para esto se emplea el siguiente factor de conversión:

$$\% \text{ sólidos} = \frac{\text{Peso de resina seca (g)}}{\text{Peso de resina sin secar (g)}} * 100$$

### *Anexo 12 Porcentaje de grumos.*

Durante el proceso de polimerización, se observa la formación de pequeños grumos en las aspas, en el borde del matraz y dentro de la misma resina, lo cual puede atribuirse a diversas causas. En algunas ocasiones, estos grumos pueden originarse debido a la presencia de impurezas o a la solidificación de pequeñas cantidades de pre-emulsión que no han reaccionado completamente.

Para evaluar y cuantificar el porcentaje de grumos presentes en la resina, se realiza una prueba comparativa antes y después de filtrarla con una organza. Se busca obtener un producto completamente líquido al desmontar el reactor con el producto terminado. Para esto, se filtra la resina a través de una organza, obteniendo una muestra filtrada, y se separa una muestra sin filtrar antes de completar el proceso de filtración. Es importante que ambas muestras (filtrada y sin filtrar) tengan el mismo peso inicial para asegurar una base de referencia consistente.

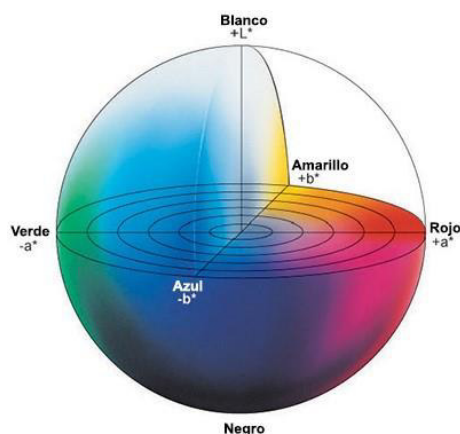
Posteriormente, se cuela cada muestra por separado a través de mallas previamente pesadas. En caso de que las muestras sean espesas, se diluyen con un chorro de agua para facilitar el proceso. Luego, ambas mallas se colocan en un horno durante un tiempo para permitir que cualquier presencia de agua se evapore.

### *Anexo 13 Pruebas de decoloración UV.*

En la década de 1940, Richard Hunter desarrolló el modelo de triple estímulo de laboratorio, que puede proporcionar un espaciado escalado casi uniforme de las diferencias de color percibidas. En 1971, la Comisión Internacional de Iluminación lanzó una versión mejorada de Hunter Lab, conocida como CIELAB, que es una transformación no lineal de RGB. La distancia euclidiana entre dos colores es equivalente a sus distancias perceptivas (para distancias inferiores a 10 unidades). Los algoritmos que procesan imágenes en color a menudo generan resultados que tienen una alta precisión en términos de CIELAB (*The 2019 Gary Hilliard FQC Scholarship Recipient's Research on Clemson Orange and Brand Color Consistency - Flexographic Technical Association, n.d.*). Se puede determinar el color específico de un material empleando el espacio de colores L, a, b y su significado de aprecia en la **(Tabla 11.1)**. Un esquema visual para apreciar el sistema esférico CIELAB se aprecia en la **(Figura 11.1)**.

*Tabla 11.1 parámetros L a b.*

Parámetros
Luminosidad (L)
Tono verde-rojo (a)
Tono azul-amarillo (b)



*Figura 11.1 Diagrama de espacio CIELAB.*

La comparación entre 2 colores se realiza mediante la ecuación planteada por la comisión internacional de iluminación:

$$\Delta E = \sqrt{(L - L')^2 + (a - a')^2 + (b - b')^2}$$

Cuando el cambio de color  $\Delta E$  es mayor a 1 se tiene un cambio de color notable a l vista si se observa de cerca. (Lee Kwan Yee et al., 2023).

La colorimetría es la ciencia de la medición del color, reemplazando las respuestas subjetivas de los colores con un sistema numérico objetivo. Desempeña un papel importante en todas las áreas donde están involucradas la generación, reproducción y percepción del color. La percepción del color de un objeto se rige por tres factores: la naturaleza de la iluminación, las propiedades ópticas del propio objeto y la respuesta del ojo humano. La colorimetría cuantifica estos aspectos e introduce los conceptos de iluminación estándar y observadores (Gilchrist & Nobbs, 2017). Para un análisis del cambio de color cuantitativo se utilizan colorímetros para determinar el cambio del

La decoloración de un material debido a la radiación ultravioleta (UV) es un fenómeno común y puede ocurrir en una variedad de sustancias, desde textiles y plásticos hasta pinturas y tintas. Este proceso se conoce como degradación fotoquímica y ocurre cuando los componentes del material son afectados por la radiación UV, que es parte de la luz solar. La radiación UV tiene la energía suficiente para romper enlaces químicos y causar cambios en la estructura molecular de los materiales. En el caso de la decoloración, esto a menudo implica la ruptura de enlaces químicos específicos que son responsables de la coloración del material. Los efectos de la radiación UV sobre los materiales puede generar la ruptura de enlaces debido a su alta anergia que incide sobre el material, desde la ruptura química de los cromóforos y pigmentos orgánicos. También puede generar la formación de radicales libres responsables de las pérdidas de propiedades mecánica y químicas de los materiales debido a que alteran su composición original.

#### *Anexo 14 Pruebas de hidrofobicidad.*

La hidrofobicidad es la propiedad que tiene un material de repeler el agua o de ser resistente al agua. Los materiales hidrofóbicos son aquellos que tienen la tendencia a repeler o no interactuar con el agua. Esta característica puede ser inherente al material o puede lograrse mediante tratamientos superficiales (Arreche et al., 2012).

Uno de los usos principales de la hidrofobicidad es en la aplicación de recubrimientos repelentes al agua. Algunos materiales, como ciertos polímeros fluorados, se emplean como

recubrimientos para hacer que las superficies sean repelentes al agua. Estos recubrimientos pueden aplicarse en tejidos, vidrio, metal y otros sustratos para conferirles propiedades hidrofóbicas. En algunos casos, las superficies con nanoestructuras específicas pueden adquirir propiedades hidrofóbicas. Las estructuras a escala nanométrica pueden modificar la forma en que el agua interactúa con la superficie, haciendo que sea más probable que forme gotas y ruede fuera de la superficie en lugar de mojarla.

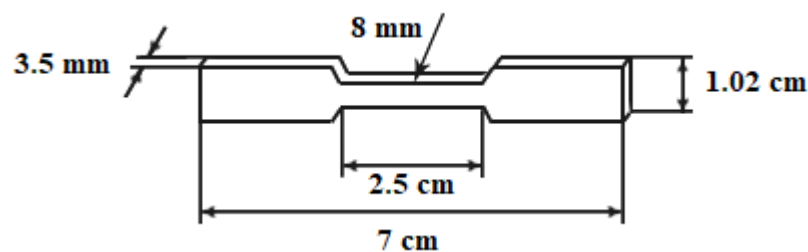
Algunos polímeros y elastómeros tienen propiedades inherentes de repeler el agua. Por ejemplo, ciertos tipos de siliconas y teflón son conocidos por su hidrofobicidad. Los tejidos tratados con agentes hidrofóbicos repelen el agua, lo que puede ser beneficioso en prendas de vestir, equipo deportivo y ropa de lluvia. Además, los recubrimientos hidrofóbicos pueden proteger componentes electrónicos contra la humedad y aplicarse en superficies exteriores de edificios, como ventanas y revestimientos. Los materiales considerados hidrofóbicos son los que generan un ángulo de  $90^\circ$  entre la superficie de un material y una gota de agua (Sandoval-Ibarra et al., 2015).

#### *Anexo 15 Pruebas de tensión y módulo de Young.*

La medición de tensión en probetas es una práctica habitual en diversas áreas, especialmente en el ámbito de la ingeniería de materiales y los ensayos de materiales. La tensión se refiere a la fuerza aplicada en dirección longitudinal y constituye una medida fundamental para comprender el comportamiento de un material sometido a carga. Las pruebas de tensión proporcionan información sobre la resistencia de un material cuando se encuentra bajo un esfuerzo de tracción.

En la mayoría de los casos, se busca que los materiales exhiban una mayor resistencia a la tracción, aunque esto puede variar según el contexto específico.

A continuación, se explica la metodología de determinación de módulo de Young siguiendo las dimensiones de la probeta básica (**Figura 11.2**):



*Figura 11.2 Esquema de probeta para prueba de tensión.*



$$\text{Modulo de Young} = Y = \frac{\frac{F}{A}}{\frac{\Delta L}{L}}$$

$$\Delta L = \text{Longitud final} - \text{longitud inicial} = 0.063 \text{ m} - 0.025 \text{ m} = 0.038 \text{ m}$$

$$\text{Deformación unitaria} = \frac{\Delta L}{L} = \frac{0.038 \text{ m}}{0.025 \text{ m}} = 1.52$$

$$\text{Area} = \text{Ancho} \times \text{largo} = (0.008 \text{ m})(0.0035 \text{ m}) = 0.000028 \text{ m}^2$$

$$\text{Esfuerzo} = \frac{F}{A} = \frac{35.4 \text{ N}}{0.000028 \text{ m}^2} = 1264285.714 \text{ Pa}$$

$$\text{Modulo de Young} = Y = \frac{\frac{F}{A}}{\frac{\Delta L}{L}} = \frac{1264285.714 \text{ Pa}}{1.68} = 0.8317 \text{ MPa}$$

#### ***Anexo 15 Dureza.***

La dureza de un material hace referencia a su capacidad para resistir la deformación plástica, el rayado, el corte y otras formas de abrasión. Es una propiedad mecánica fundamental que puede afectar la durabilidad y el rendimiento del material en una variedad de aplicaciones. Existen diversos métodos y pruebas para medir la dureza de los materiales, y la elección del método depende del tipo de material, su aplicación y las condiciones ambientales específicas. Cada método tiene sus propias escalas y unidades de medida.

Es importante tener en cuenta que la dureza no siempre está directamente relacionada con otras propiedades mecánicas, como la resistencia a la tracción o la tenacidad. Por lo tanto, al evaluar la idoneidad de un material para una aplicación particular, es necesario considerar todas estas propiedades en conjunto.

#### ***Anexo 16 Pruebas de adhesividad ASTM.***

La capacidad de un recubrimiento para adherirse eficaz y duraderamente a la superficie de un sustrato se conoce como adhesividad. Esta propiedad es fundamental en muchos tipos de recubrimientos, ya que tiene un impacto directo en su calidad, durabilidad y capacidad para cumplir con su función específica.

Aquí se destacan algunos factores clave relacionados con la adhesividad de los recubrimientos Preparación de la superficie: La adhesión efectiva comienza con la adecuada preparación de la superficie del sustrato. La presencia de contaminantes, grasas, óxidos u otros residuos puede afectar negativamente la adhesión, por lo que es crucial limpiar y preparar la superficie correctamente antes de aplicar el recubrimiento.

La adhesividad también está influenciada por la compatibilidad de los materiales entre el sustrato y el recubrimiento. Algunos recubrimientos pueden adherirse mejor a ciertos tipos de sustratos, mientras que otros pueden presentar problemas de adhesión si la combinación de materiales no es adecuada. L otro factor importante para una buena adhesión es la interacción química entre el recubrimiento y el sustrato. Algunos recubrimientos están diseñados para interactuar químicamente con la superficie del sustrato, lo que mejora la adhesión, especialmente en aplicaciones que requieren una adhesión a largo plazo. Los recubrimientos preparados en este trabajo presentan una naturaleza polar, por lo que tendrán una mejor interacción con superficies polares.

La forma en que se aplica el recubrimiento también puede influir en su adhesividad. Es crucial aplicarlo de manera adecuada, ya sea mediante pulverización, inmersión, cepillado u otros métodos, para lograr una distribución uniforme y una adhesión óptima.

La evaluación de la adhesividad del recubrimiento generalmente implica pruebas específicas, como pruebas de adherencia, que pueden medir la fuerza con la que el recubrimiento se adhiere al sustrato. Estas pruebas pueden ayudar a garantizar que el recubrimiento cumpla con los requisitos de adhesividad necesarios para su aplicación específica. (Marraco-Borderas et al., 2016).

La técnica de adhesión se llevó a cabo de acuerdo a la técnica *ASTM D 3359-02*. Implica la aplicación de cinta adhesiva a la superficie del recubrimiento y luego retirarla abruptamente para evaluar la cantidad de recubrimiento que se desprende. La norma establece diferentes métodos según el tipo de cinta adhesiva utilizada y la apariencia del sustrato después de la prueba. Se tomarán a cuenta 6 líneas verticales y 6 horizontales para realizar la clasificación de la adhesividad ver **(Figura 11.3)**.

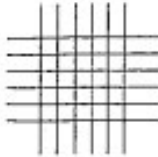
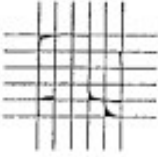

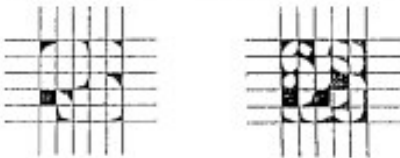
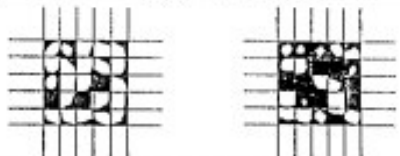
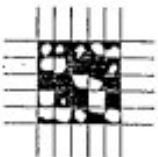
CLASSIFICATION OF ADHESION TEST RESULTS		
CLASSIFICATION	PERCENT AREA REMOVED	SURFACE OF CROSS-CUT AREA FROM WHICH FLAKING HAS OCCURRED FOR SIX PARALLEL CUTS AND ADHESION RANGE BY PERCENT
5B	0% None	
4B	Less than 5%	
3B	5 - 15%	
2B	15 - 35%	
1B	35 - 65%	
0B	Greater than 65%	

Figura 11.3 Clasificación de resultados de prueba de adherencia (ASTM.3559-02)