

Aldo Córdoba Guerrero

Síntesis y evaluación de nanocompuestos PDMS/NPTiO₂ y PDMS/NPSiO₂
para la mejora de propiedades mecánicas en recubrimientos aislantes
eléctricos.

2022



Universidad Autónoma de Querétaro

Facultad de Ingeniería

**Síntesis y evaluación de nanocompuestos PDMS/NPTiO₂ y
PDMS/NPSiO₂ para la mejora de propiedades mecánicas en
recubrimientos aislantes eléctricos.**

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Título de

Maestro en Ciencias (Nanotecnología)

Presenta

Aldo Córdoba Guerrero

Dirigida por:

Dra. Karen Esquivel Escalante

Querétaro, Qro. 2022



Universidad Autónoma de Querétaro
Facultad de Ingeniería
Maestría en ciencias (Nanotecnología)

Síntesis y evaluación de nanocompuestos PDMS/NPTiO₂ y PDMS/NPSiO₂ para la mejora de propiedades mecánicas en recubrimientos aislantes eléctricos.

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Aldo Córdoba Guerrero

Dirigido por:

Dra. Karen Esquivel Escalante

Esquivel Escalante Karen
Presidente

Velázquez Castillo Rodrigo Rafael
Secretario

Nava Mendoza Rufino
Vocal

Rivera Muñoz Eric Mauricio
Suplente

Pérez Ramos Martha Elva
Suplente

Centro Universitario, Querétaro, Qro.
Fecha de aprobación por el Consejo Universitario (mes y año)
México

AGRADECIMIENTOS

Agradezco principalmente a mis padres, por apoyarme siempre en la escuela, por su amor, sus consejos, cuidados y mucha paciencia; y por exigirme desde pequeño que estudiara y me esforzara al máximo en todo lo que haga, gracias a su educación he llegado hasta aquí.

A mi pareja Jessica, por siempre darme su confianza y cariño, por ser un apoyo y acompañarme en los buenos y malos momentos, motivándome días a día para hacer realidad mis propósitos tanto personales como profesionales, demostrándome que uno puede lograr todo lo que se proponga.

A mis hermanos, por formar parte muy importante de mi vida y representar una continua motivación para lograr a ser un buen ejemplo para ellos.

A la Dra. Karen Esquivel, que además de ser mi docente de todos mis compañeros fue directora en este proyecto, siempre dándome su apoyo y al pendiente de lo que se necesitara, guiándome con su experiencia y conocimiento, pero más aun, motivándome con el ejemplo y demostrándome que con trabajo duro y constante uno puede cumplir lo que se proponga.

A CONCACYT, que gracias esta institución a ellos me fue posible iniciar y finalizar mis estudios de posgrado, brindándome el sostén económico suficiente para poder realizar mis actividades académicas sin ningún contratiempo económico.

A la Universidad Autónoma de Querétaro, por brindarme la oportunidad de formar parte de ella desde mi educación en bachillerato, influir mucho de los que soy ahora y permitirme conocer a grandes amigos y compañeros de carrera a lo largo de los 11 años que he formado parte.

ÍNDICE

I. INTRODUCCIÓN	10
II. ANTECEDENTES	11
III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	12
IV. JUSTIFICACIÓN	14
V. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	15
V.1 Polímeros y sus aplicaciones	15
V.2 Clasificación de los polímeros	16
V.2.1. Polímeros Termoplásticos	17
V.2.2. Polímeros Termoestables	18
V.2.3 Elastómeros	18
V.3 Síntesis de polímeros	19
V.4 Proceso de Reticulación (Entrecruzamiento)	20
V.5. Polímeros inorgánicos de Silicio (elastómeros RTV)	22
V.7. Componentes en recubrimientos elastoméricos	24
V.8. Nanocompósitos Poliméricos	25
V.9 Propiedades mecánicas de nanocompósitos poliméricos	27
V.9.1. Matriz polimérica	27
V.9.2 Disolventes	29
V.9.3 Reforzantes Nanoestructurados	29
VI. HIPÓTESIS	31
VII. OBJETIVOS	32
Objetivo General	32
Objetivos Específicos	32
VIII. MATERIALES Y METODOLOGÍA	33
VIII.1 Síntesis de nanopartículas de TiO_2 por el método de sol-gel	33
VIII.2 Síntesis de nanopartículas de SiO_2 por el método de sol-gel	34
VIII.3 Síntesis de nanocompósitos PDMS/NPTiO ₂ y PDMS/NPSiO ₂	34
VIII.4 Placas y probetas poliméricas del nanocompósito	38
VIII.5 Ensayos de rendimiento de reticulación	40
VIII.6 Evaluación de Hidrofobicidad por Ángulo de contacto	41
VIII.7 Ensayo de Adhesión del recubrimiento	42
VIII.8 Dureza a la Indentación del recubrimiento (Dureza Vickers)	44
VIII.9 Ensayos de Tensión Mecánica del nanocompósito	45
IX. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	46
IX.1 Síntesis de nanopartículas de TiO_2 por el método de sol-gel	46
IX.2 Síntesis de nanopartículas de SiO_2 por el método de sol-gel	49
IX.3 Difracción de Rayos X de nanopartículas TiO_2 y SiO_2	51
IX.4 Espectroscopía Raman de nanopartículas TiO_2 y SiO_2	56
IX.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) de nanopartículas TiO_2 y SiO_2	60
IX.5 Espectroscopía Infrarroja de nanocompósito PDMS	62

<i>IX.7 Síntesis de nanocompósitos PDMS/NPTiO₂ y PDMS/NPSiO₂.....</i>	66
<i>IX.8 Probetas poliméricas del nanocompósito.</i>	68
<i>IX.9 Ensayos de rendimiento de reticulación.....</i>	70
<i>IX.10 Evaluación de Hidrofobicidad por ángulo de contacto.....</i>	73
<i>IX.11 Ensayo de Adhesión del recubrimiento.....</i>	77
<i>IX.12 Ensayos de Dureza del recubrimiento.</i>	81
<i>IX.13 Ensayos de Tensión Mecánica del nanocompósito.</i>	83
X. CONCLUSIONES.....	91
XI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92
XII. ANEXOS	99
<i>XII.1 Propiedades Polisiloxano (Mark, 1999).....</i>	99
<i>XII.2 ASTM D3359.....</i>	110
<i>XII.3 ASTM E-384.....</i>	117
<i>XII.4 ISO 527-1.....</i>	125

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Composición en peso del compósito base PDMS entrecruzado.	36
Tabla 2. Clasificación de la adhesión del recubrimiento para la prueba de reyado (ASTM D3359-17, 2017)	43
Tabla 3. Medidas estándar del molde halterio tipo IV.....	45
Tabla 4. Procesos de síntesis mediante método sol-gel para la obtención de nanopartículas de TiO ₂	48
Tabla 5. Procesos de síntesis mediante método Stöber por sol-gel para la obtención de nanopartículas de SiO ₂	51
Tabla 6. Registro de parámetros del difractograma de TiO ₂ fase anatasa para el estudio de tamaño de cristalito mediante método Williamson-Hall.....	53
Tabla 7. Modos vibracionales de TiO ₂ fase anatasa y correspondiente número de onda (ν) obtenidos a través de espectroscopía Raman.....	56
Tabla 8. Modos vibracionales de nanopartículas de SiO ₂ amorfo y su correspondiente número de onda (ν) obtenidos a través de espectroscopía Raman.	58
Tabla 9. Modos vibracionales del polímero PDMS visibles en espectroscopía infrarroja (Lin-Vien, 1991) (Mark, 1999).....	63
Tabla 10. Registro de peso inicial, húmedo y seco de los recubrimientos para los análisis de rendimiento de reticulación de los compósitos poliméricos PDMS-%NPs...	71
Tabla 11. Resultados obtenidos del porcentaje de absorción, pérdida de peso y rendimiento de reticulación de las películas compósitas a partir de la metodología gravimétrica propuesta.	71

Tabla 12. Resultados obtenidos de la medición de ángulo de contacto en aire de los distintos compósitos de estudio PDMS-%NPs.....	74
Tabla 13. Resultados de ensayo de adherencia a superficies con base en la norma ASTM D3359 para los nanocompósitos poliméricos.....	79
Tabla 14. Resumen de resultados de dureza Vickers obtenidas a partir de ensayos de dureza a la indentación para los distintos nanocompósitos.	82
Tabla 15. Dimensiones de probetas tipo halterio para pruebas mecánicas de tensión-deformación en recubrimientos nanocompósitos.....	84
Tabla 16. Resumen de resultados de propiedades mecánicas obtenidas a partir de ensayos mecánicos de tensión para los distintos nanocompósitos.....	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representación gráfica de la estructura básica de composición de los materiales poliméricos.....	15
Figura 2. Clasificación de polímeros (a) lineales y (b) ramificados.	16
Figura 3. Representación esquemática de la distribución espacial que presentan los polímeros (a) termoplásticos, (b) termoestables y (c) elastómeros (San Andrés, 2008).....	17
Figura 4. Camino de reacción en sistema de polímeros de silicio PDMS con cadenas terminales reactivas.	22
Figura 5. Esquema representativo de la estructura base del polímero inorgánico poldimetilsiloxano (PDMS).....	23
Figura 6. Parámetro de difusividad para distintos disolventes en PDMS a 308 K (Cocchi, 2015).....	36
Figura 7. Probeta forma halterio tipo 5A seleccionada para pruebas de tensión mecánica en función a la norma ISO 527-1.....	45
Figura 8. Proceso de síntesis mediante método sol-gel para las nanopartículas de TiO ₂ , mostrándose (a) agitación en medio inerte, (b) inicio de hidrólisis, (c) final de hidrólisis, (d) filtración y el producto calcinado.....	47
Figura 9. Diagrama de fases de TiO ₂ presentando las estructuras y límites entre las fases cristalinas Anatasa, Rutilo y TiO ₂ -II (Nie, 2009).....	48
Figura 10. Proceso de síntesis mediante método sol-gel para las nanopartículas de SiO ₂ , mostrándose (a) agitación de la solución, (b) inicio de hidrólisis por adición de NH ₃ OH, (c) final de hidrólisis, (d) filtración y (e) producto pulverizado.	49
Figura 11. Reacción de hidrólisis y condensación de TEOS para la obtención de nanopartículas de SiO ₂ a través del método sol-gel en medio básico.....	50
Figura 12. Diagrama de fases de SiO ₂ presentando las estructuras y límites entre las distintas fases cristalinas (Lui & Bassett, 1986).....	51

Figura 13. Espectroscopía de Difracción de Rayos X de las nanopartículas de TiO ₂ obtenidas a través del método sol-gel comparado con su fase cristalina anatasa.	52
Figura 14. Gráfica para la obtención del tamaño de cristalito de las nanopartículas de TiO ₂ a través del método Williamson-Hall.....	54
Figura 15. Espectroscopía de Difracción de Rayos X de las nanopartículas de SiO ₂ obtenidas a través del método sol-gel.	55
Figura 16. Espectroscopía Raman de nanopartículas de TiO ₂ obtenidas con método sol-gel con grupo espacial D _{4h} correspondiente a su fase anatasa.	57
Figura 17. Esquema de vibraciones atómicas activas en espectroscopía Raman para TiO ₂ fase anatasa. Las flechas representan la dirección, simetría y amplitudes de las vibraciones (Otakar, 2012).	58
Figura 18. Espectroscopía Raman de nanopartículas de SiO ₂ obtenidas con método sol-gel y sus respectivos modos vibracionales.	59
Figura 19. Análisis de tamaño de partícula de NPs TiO ₂ . (a) Imagen obtenida de la microscopía electrónica de transmisión y (b) Análisis estadístico de dispersión y tendencia de tamaño de partícula.....	60
Figura 20. Análisis de tamaño de partícula de NPs SiO ₂ . (a) Imagen obtenida de la microscopía electrónica de transmisión y (b) Análisis estadístico de dispersión y tendencia de tamaño de partícula.....	61
Figura 21. Espectroscopía Infrarroja de distintos compósitos en comparación con el material PDMS sin reforzantes, mostrando los modos vibracionales característicos del polisiloxano.	64
Figura 22. Espectro Infrarrojo para nanopartículas de (a) SiO ₂ (Saravanan, 2020) y (b) TiO ₂ (Praveen, 2013).....	65
Figura 23. Proceso de síntesis de nanocompósitos PDMS-%NP mostrando (a) integración de PDMS, disolvente y TEOS, (b) baño ultrasónico, (c) agitación mecánica, (d) determinación de densidad del compósito, y depósito del material en (e) placas y (f) probetas halterio.	66
Figura 24. (a) Molde acrílico utilizado en la obtención de probetas para pruebas mecánicas de tensión, (b) imagen de archivo stl utilizado para el diseño de probetas y (c) Probetas obtenidas de compósitos PDMS-%NPs.	69
Figura 25. (a) Sustrato de plástico recubierto del material nanocompósito y (b) recubrimientos de PDMS en reposo por disolvente etanol.	70
Figura 26. Resultado de pruebas de hidrofobicidad a través de ensayos de ángulo de contacto para los distintos recubrimientos.	72
Figura 27. Resultados de ensayos de hidrofobicidad de los nanocompósitos PDMS-%NPs a través del ángulo de contacto.	74
Figura 28. Gráfica de resultados obtenidos de la medición de ángulo de contacto para nanocompósitos desarrollados PDMS-TiO ₂ y PDMS-SiO ₂	75

Figura 29. Divisiones realizadas en el sustrato cerámico para los ensayos de adhesión con recubrimientos PDMS-TiO ₂ y PDMS-SiO ₂ depositados.....	78
Figura 30. Metodología utilizada para los ensayos de adhesión a los recubrimientos compósitos.....	79
Figura 31. Resultados de ensayos de dureza a la indentación para los distintos compósitos PDMS-%NPs.....	82
Figura 32. Curva de comportamiento mecánico tensión-deformación de recubrimientos nanocompósitos.....	85
Figura 33. Resultados de ensayos de tensión a nanocompósitos poliméricos PDMS-TiO ₂ y PDMS-SiO ₂ ; se muestra el comportamiento del (a) Módulo Elástico, (b) Elongación máxima y (c) Tensión de fractura.....	86

RESUMEN

Durante desarrollo de esta investigación se llevó a cabo la síntesis de distintos nanocompósitos a partir de la reacción de reticulación del elastómero de polidimetilsiloxano hidroxiterminado (PDMS), en el cual fueron agregadas como estructuras de refuerzo concentraciones en peso de 0%, 2%, 4%, 8% y 10% de nanopartículas de TiO₂ y SiO₂ sintetizadas por método sol-gel; se determinaron las propiedades cristalinas y morfológicas de las nanopartículas a través de difracción de rayos X y espectroscopía Raman; y las propiedades morfológicas de los recubrimientos por medio de espectroscopía infrarroja. Se evaluó la eficiencia de reticulación, la hidrofobicidad, y el grado de adhesión de los grupos de estudio a través de pruebas gravimétricas de extracción, de ángulo de contacto y ensayos de adhesión conforme a la norma ASTM D3359, respectivamente. Se determinó que los nanocompósitos obtenidos mantienen las propiedades de rendimiento de reticulación y adhesión a superficies; mientras que, se muestra un ligero aumento en el ángulo de contacto para los nanocompósitos de concentración 8% en peso en comparación con el PDMS sin reforzantes. Asimismo, se realizaron las pruebas mecánicas de dureza a la indentación y resistencia a la tracción conforme a las normas ASTM E-384 e ISO 527 respectivamente; se observó un aumento en la dureza, módulo elástico y resistencia a tensión de conforme aumenta la concentración de nanopartículas, esto para ambos tipos de compósitos. Por el contrario, la elongación máxima se mantuvo entre el 60-75% para todos los grupos de estudio.

ABSTRACT

In this research, the synthesis of different nanocomposites was carried out from the crosslinking reaction of the hydroxy-terminated polydimethylsiloxane elastomer (PDMS), in which concentrations by weight of 0%, 2%, 4%, 8%, and 10% were added as reinforcing structures of TiO₂ and SiO₂ nanoparticles synthesized by sol-gel method. The crystalline and morphological properties of the nanoparticles were determined through X-ray diffraction and Raman spectroscopy; and the coatings' morphological properties through infrared spectroscopy. Crosslinking efficiency, hydrophobicity, and adhesion degree of the study groups were evaluated through gravimetric crosslinking tests, contact angle and adhesion test according to ASTM D3359, respectively. It was found that the different nanocomposites obtained kept the properties of crosslinking yield and adhesion to surfaces; and a slight increase in contact angle is shown for nanocomposites with 8% weight, compared to PDMS without reinforcers. Finally, the mechanical tests of indentation hardness and tensile strength were carried out in accordance with the ASTM E-384 and ISO 527 standards respectively. An increase in hardness, elastic modulus and tensile strength is experienced according to the concentration of nanoparticles, this for both types of composites, while the maximum elongation remained between 60-75% for all study groups.

I. INTRODUCCIÓN

Dentro del área de la nanotecnología, la preparación de nanopartículas (NPs), cuyo tamaño oscila entre 1 y 100 nm, cobró gran interés debido a las particularidades de sus propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas, catalíticas, etc. Muchas de estas propiedades y posibles aplicaciones son fuertemente influenciadas por el tamaño y la forma de estas (Roldán, 2005). A partir de la dispersión de estas partículas en una matriz de un material soporte surge una nueva clase de materiales llamados “nanocompuestos”.

El desarrollo de estos materiales compósitos ha alcanzado un notable interés tanto científico como tecnológico, debido principalmente a la considerable mejora en las propiedades físico-mecánicas de estas estructuras comparadas con los materiales por separado, inclusive con los compósitos que utilizan refuerzos convencionales de tamaño micrométrico (Cury, 2009).

Entre los distintos tipos de nanocompuestos, destacan particularmente en el sector industrial y de investigación aquellos que parten de una matriz polimérica, a la cual se le adicionan nanopartículas inorgánicas ya sean metales, distintos óxidos metálicos e inclusive otras estructuras poliméricas. El caso de los nanocompuestos con partículas metálicas ha sido estudiado principalmente con el objetivo de mejorar las características de conductividad térmica y eléctrica, siendo éste un factor importante en el diseño de polímeros semiconductores para aplicaciones optoelectrónicas (Zhan, 2017). Se ha demostrado experimentalmente que las propiedades de los nanocompuestos resultantes dependerán principalmente del tamaño y la forma de las partículas, pero también de la naturaleza de polímero, su grado de entrecruzamiento, grado de dispersión de las nanopartículas sobre la matriz y la interacción entre los reforzantes utilizados y las cadenas del polímero (Uehara, 2017) (Crosby, 2007).

Distintas aplicaciones como el control de corrosión con recubrimientos a base de nanocompuestos poliméricos, han ganado popularidad debido a su potencial para resolver de manera efectiva esta problemática al mejorar la hidrofobicidad de los materiales actualmente utilizados. Así como en los reforzantes, los aditivos, catalizadores y pigmentos están siendo reemplazados por nanopartículas,

principalmente por óxidos metálicos, que han demostrado ser capaces de, no solo cumplir la función de los componentes antes mencionados dentro del polímero (dar color, volumen y reducir tiempos de reacción), sino que también modificar la resistencia mecánica, conductividad y capacidad anticorrosiva de la matriz (Cui X. , 2018).

Otro ejemplo del campo de investigación en nanocompuestos se obtuvo con la incorporación de nanopartículas de nitruro de boro, grafeno y TiO_2 (rutilo-anatasa) a una resina acrílica de polimetilmetacrilato (PMMA) propuesta por Ysiwata (2018); con esta formulación se ha logrado modificar superficialmente el recubrimiento polimérico y mejorar significativamente sus propiedades anticorrosivas debido a la formación de un efecto aislante del medio ambiente debido a sus interacciones con los iones Na^+ y Cl^- del ambiente corrosivo (Ysiwata, 2018).

De manera similar, Mandidi (2018), demostraron que las propiedades dieléctricas de nanocompuestos con base en polímeros RTV (*Room Temperature Vulcanized*) y nanopartículas de óxidos metálicos TiO_2 y SiO_2 se ven mejoradas en función a la concentración y tamaño de las nanoestructuras, disminuyendo la permitividad eléctrica del recubrimiento a medida que reduce el tamaño de grano, provocando la reducción de acumulación de cargas y por consiguiente de la permitividad eléctrica (Madidi, 2018).

II. ANTECEDENTES

En los últimos años, numerosos trabajos de investigación se han desarrollado alrededor del diseño y evaluación de compósitos con base en polímeros de silicio y nanoestructuras de diferentes morfologías y naturaleza química (Cury, 2009) (Khan, 2018). A pesar de que el desarrollo y aplicación de los compósitos poliméricos en la industria comprende una amplia gama de sectores, y por consiguiente un gran número de propiedades a mejorar, la investigación en general se ha enfocado en el estudio de polímeros conductores, viéndolos como una opción más económica y versátil a los recubrimientos metálicos (Riccardis, 2019).

Prueba de lo anterior, se puede encontrar en trabajos de investigación donde se buscan mejorar las propiedades conductoras eléctricas de estos materiales poliméricos mediante la adición de nanoestructuras reforzantes como nanotubos de carbono (Lee S. J., 2019), nanofibras (Li, 2017), óxidos metálicos (Ates, 2019) y partículas magnéticas (Song, 2013) enfocándose en aplicaciones electrónicas y ópticas.

Otros enfoques buscan ampliar la versatilidad de estas matrices poliméricas a través de la adquisición de propiedades anticorrosivas (Ysiwata, 2018) o capacidades antimicrobianas (Chladek, 2016). Del mismo modo, las propiedades mecánicas de diferentes sistemas poliméricos, tales como la resistencia a la tensión, el módulo elástico y resistencia al impacto, al igual que algunas propiedades físicas tales como las propiedades de permeabilidad de gases, también se ven ampliamente modificadas por el uso de estas nanopartículas (Berean, 2015).

En el área de investigación de polímeros aislantes se han desarrollado trabajos que buscan aumentar estas capacidades aislamiento eléctrico que presentan los materiales RTV a través de la adición de nanoestructuras como algunos óxidos de silicio (Du B. , 2014) y titanio (Madidi, 2018) o mejora de transferencia de calor (Chen & Wang, 2016), sin que haya un notorio enfoque en la mejora de propiedades mecánicas de estos recubrimientos inorgánicos. Caso contrario que se presenta para los polímeros orgánicos, donde diversas investigaciones buscan la mejora de estos materiales, como el caso del polimetilmetacrilato (Wang G. , 2017) y PP (Huang, 2017).

III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los materiales poliméricos utilizados como recubrimientos en distintos sectores industriales como en el automovilístico, aeronáutico y eléctrico presentan un buen desempeño ante factores medioambientales como a la humedad y una alta resistencia a la radiación UV, manteniendo al sustrato protegido de procesos como la degradación por radiación y corrosión. Por otro lado, pueden presentar propiedades eléctricas muy interesantes, comportándose como aislantes o

conductores eléctricos y térmicos en función de su naturaleza química y composición. Por estas propiedades y su versatilidad, los materiales poliméricos han demostrado ser perfectos como recubrimientos aislantes del medio ambiente (Cui X. , 2018).

En la industria eléctrica los polímeros son utilizados principalmente como recubrimientos aislantes para la operación segura de equipo de alto voltaje, aisladores, estructuras y cables de alta tensión, por lo que su eficiencia y durabilidad son vitales para la protección contra descargas, formación de arcos eléctricos y daño al equipo y personal en centrales eléctricas (Zhong, 2018).

El principal problema de estos recubrimientos radica que exhiben un limitado desempeño a esfuerzos mecánicos, impactos o ralladuras, provocando en estos grietas u orificios al ser sometidos a un estrés mecánico; lo anterior, termina exponiendo el material que recubren al medio ambiente, reduciendo su eficiencia y tiempo de vida. Aunque actualmente el uso de reforzantes microcompósitos logra aumentar el desempeño de estos recubrimientos, la resistencia de tracción y dureza de los recubrimientos poliméricos puede aumentar para lograr un mejor rendimiento y mayor duración, siendo actualmente la nanotecnología la vertiente que ha demostrado ser capaz de resolver estas cuestiones (Momen & Farzaneh, 2011).

En las últimas décadas, los investigadores de todo el mundo han buscado formas de aumentar la resistencia de tracción de los materiales poliméricos para aumentar su vida útil en intemperie. Uno de los enfoques más famosos consiste en adicionar cargas inorgánicas a estas matrices poliméricas. Hashemi (2013), investigó el efecto de los rellenos de trihidrato de alúmina sobre las propiedades de resistencia a la tracción y dureza de compósitos de polipropileno y polietileno a diferentes relaciones en peso, donde obtuvo una mejor respuesta mecánica a la tracción y una mayor dureza a medida que se incrementaba la concentración del relleno en el compósito (Hashemi, 2013).

El uso de nanoestructuras ha mostrado ofrecer un mejor desempeño que los micro y macro refuerzos utilizados con la misma especie química, esto debido a

que el uso de nanopartículas permite beneficiar al sistema de una sinergia entre estas nanoestructuras y las cadenas de polímeros al generar una gran cantidad de área de contacto polímero-nanomaterial, resultando en un área interfacial en relación con el volumen del material mucho mayor que en los reforzantes convencionales (Harito, 2019). Estos mecanismos han demostrado influir en la formación de nuevas microestructuras debido a la presencia de estos reforzantes nanométricos, la mejora en la transferencia de tensiones entre las cadenas del polímero o un aumento en la densidad de deformación mecánica (Crosby, 2007).

IV. JUSTIFICACIÓN

Actualmente distintos sectores industriales como el automovilístico, aeronáutico y de recubrimientos, se encuentran en un periodo de cambio, que va de la mano con el desarrollo de nuevas tecnologías como la nanotecnología. La nanotecnología representa uno de los principales motores para el desarrollo de nuevos materiales con mejores propiedades tanto físicas (resistencia mecánica, elasticidad, dureza, tenacidad) como químicas (reactividad, punto de fusión, corrosión, aislamiento eléctrico).

Los materiales poliméricos son ampliamente utilizados en la industria debido a su fácil producción, baja densidad y naturaleza dúctil que le permite moldearse fácilmente, siendo actualmente empleados en su mayoría como recubrimientos para materiales metálicos, cerámicos e incluso otros polímeros, ya sea como aislantes de humedad, térmicos, eléctricos, o para dotar de resistencia al medio ambiente (Kebiche, 2020). En contraposición, estos materiales presentan desventajas como su baja resistencia mecánica y dureza en comparación con los materiales metálicos y cerámicos respectivamente, que limitan ampliamente su desempeño (Cury, 2009).

A través de la nanotecnología se han demostrado avances sustanciales en el desempeño de estos materiales con la adición de distintas nanoestructuras que permiten mejorar propiedades como la capacidad dieléctrica para la distribución de carga y la estabilidad térmica (Du B. , 2014), esto a través de la formación de nanocompuestos con distintos óxidos metálicos como TiO_2 (Madidi, 2018) y SiO_2

(Du B. , 2014). Con base en lo anterior, la adición de nanopartículas a las matrices poliméricas representa un camino que se ha demostrado puede llegar a subsanar la principal desventaja que presentan estos materiales ante distintos esfuerzos mecánicos.

V. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

V.1 Polímeros y sus aplicaciones

Los materiales poliméricos son utilizados en amplia variedad de aplicaciones en la industria de plásticos, hules, resinas y pinturas. Estos materiales se encuentran constituidos por macromoléculas, que, a pesar de tener grandes dimensiones, con pesos moleculares que llegan al millón de una (unidad de masa atómica), tienen una composición y estructura química muy simple. Presentan estructuras macromoleculares, lineales o ramificadas, que consisten en pequeñas unidades repetitivas llamadas monómeros, los cuales se enlazan covalentemente entre sí formando largas cadenas, como se ejemplifica en la Figura 1. Exhiben naturaleza orgánica o sintética y son principalmente constituidos de C, H, O, N y Si (MacGregor, 2001).



Figura 1. Representación gráfica de la estructura básica de composición de los materiales poliméricos.

Los polímeros son materia prima de la vida; componen las células, el protoplasma y el núcleo de los tejidos animales y vegetales. Por su parte, en la industria han sustituido en muchos usos a otros materiales empleados desde hace mucho tiempo, como los metales, madera, vidrio, la lana y el algodón, ya

que representan ventajas sobre estos; siendo en ocasiones más ligeros, más resistentes a los impactos y a la intemperie, moldeables y, en general, presentando un menor costo de producción. La versatilidad de las propiedades de los polímeros ha permitido su aplicación en campos tan distintos como la medicina, ingeniería, comunicaciones, la industria textil y automotriz, entre otros (Coreño-Alonso, 2010).

A nivel industrial es posible producir polímeros casi a la medida, ya sea que tengan que resistir muy altas o muy bajas temperaturas, que sean tan transparentes como el vidrio, que conduzcan corriente eléctrica, que puedan adherirse a piezas de metal para la construcción de grandes estructuras, o fibras textiles que difícilmente se puedan distinguir de los materiales naturales (Rosales R. , 1999).

V.2 Clasificación de los polímeros

Debido a la gran versatilidad de configuraciones espaciales y químicas que presentan los materiales poliméricos; estos pueden ser clasificados de distintas formas: con base en el método de síntesis, la estructura molecular, el peso molecular o de acuerdo con la familia química a la que pertenecen. Inicialmente, una manera de clasificar estos materiales es establecer si esta macromolécula presenta una estructura lineal o ramificada.

Un polímero lineal se encuentra formado de cadenas moleculares en forma de fibras o largos hilos, mientras que en un polímero ramificado existen cadenas primarias y cadenas secundarias más pequeñas, que nacen de las cadenas principales (Callister, 2014). Un diagrama simplificado de esta clasificación se aprecia en la Figura 2.



Figura 2. Clasificación de polímeros (a) lineales y (b) ramificados.

Otra de las formas de clasificar a los polímeros, la cual resulta análoga con el trabajo realizado, es diferenciarlos en función de su comportamiento térmico y mecánico. A partir de esta consideración, se obtienen tres categorías principales: los polímeros termoplásticos, termoestables y elastómeros, como se muestran en la Figura 3 (Callister, 2014).

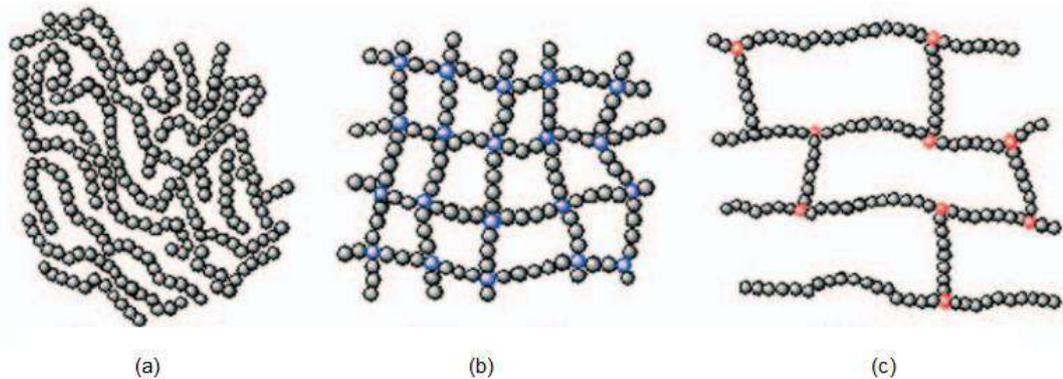


Figura 3. Representación esquemática de la distribución espacial que presentan los polímeros (a) termoplásticos, (b) termoestables y (c) elastómeros (San Andrés, 2008).

V.2.1. Polímeros Termoplásticos

Los polímeros termoplásticos son macromoléculas que presentan un comportamiento plástico y dúctil ante el incremento de temperatura; al enfriarse, producen un sólido elástico. El proceso puede repetirse muchas veces, puesto que durante este no se rompen ni se forman enlaces químicos primarios. Estos materiales pueden tener o no cadenas ramificadas, las cuales se encuentran entrelazadas, logrando formar sistemas cristalinos o amorfos.

Entre los átomos que componen sus cadenas primarias se presentan enlaces de Van de Waals; éstas son relativamente débiles en comparación con los enlaces covalentes principales. Debido a esta característica, en los polímeros termoplásticos las cadenas principales se pueden deslizar entre ellas mediante la aplicación de esfuerzos de tensión, y provocar que el material se ablande y funda al calentarse (Askeland, 2012) (Shackelford, 2013).

V.2.2. Polímeros Termoestables

Los polímeros termoestables están constituidos por largas cadenas (lineales o ramificadas) de macromoléculas que están fuertemente unidas por enlaces entrelazados para formar estructuras de redes tridimensionales. Estos materiales se asemejan a un manojo de hilos que están tejidos entre sí en varios sitios y no solo enredados; son por lo general más resistentes, aunque más frágiles que los termoplásticos. Este tipo de polímeros no se funden al calentarse, sino que empiezan a degradarse; su estructura química es modificada por el calor y se producen materiales entrelazados que no pueden volver a reblandecerse, esto les dificulta ser reprocesados una vez realizadas las reacciones de entrecruzamiento (Shackelford, 2013) (Askeland, 2012).

V.2.3 Elastómeros

Finalmente se encuentran los elastómeros, conocidos comercialmente como hule o caucho. Estos materiales permiten una deformación elástica de hasta 200% de sus dimensiones originales, presentando en sus cadenas poliméricas una forma en espiral que se puede estirar de manera reversible al aplicarse una fuerza mecánica (Askeland, 2012).

Lo que permite que estos materiales presenten este comportamiento tan particular es resultado de tres características principales (González, 2017):

- Sus cadenas moleculares poseen una configuración de ovillo estadístico que proporciona una estructura amorfa del elastómero, donde se obtienen altos pesos moleculares.
- Los enlaces en la molécula del elastómero están relativamente libres para poder rotar o extenderse, lo que les permite presentar un comportamiento elástico ante una fuerza aplicada.
- Su temperatura de transición vítrea es inferior a la temperatura ambiente, de modo que presenta un comportamiento viscoelástico.

Esta clase de polímeros desempeñan un papel fundamental en la actualidad, estando presente en el desarrollo de las nuevas tecnologías. Las propiedades

elásticas únicas de este material facilitan una multitud de tecnologías para producir artículos tan diversos como neumáticos, cintas transportadoras, sistemas antisísmicos, juntas, amortiguadores, cojinetes, mangueras, apoyos de puentes, perfiles, recubrimientos de cables eléctricos, recubrimientos aislantes y productos biosanitarios (catéteres, guantes, lentillas, tapones) (González, 2017).

La propiedad de asilamiento de algunos elastómeros les ha permitido aplicarse en una gran variedad de industrias de distribución de energía y servicios de electricidad por más de cinco décadas. En particular, han sido utilizados en la industria eléctrica como recubrimientos dieléctricos debido a su rápida respuesta aislante, alta eficiencia y poca pérdida de viscosidad, lo cual les permite ser operados a altas corrientes eléctricas y frecuencias (Bahrt & Yu, 2015). Además, ha captado la atención de gran cantidad de investigadores por las ventajas que presentan, como su baja densidad, bajo costo de instalación, fácil manejo y más importante, su alto desempeño bajo ambientes corrosivos debido a sus características hidrofóbicas (Kumosa, 2011).

V.3 Síntesis de polímeros

Para entender cómo son obtenidos los diferentes tipos de polímeros descritos anteriormente, es necesario conocer los procesos a través de los cuales se sintetizan estas macromoléculas y así mismo comprender la razón de las composiciones y estructuras moleculares que presentan.

La producción de cualquier polímero, con una calidad controlada, es un proceso muy complejo, encontrando normalmente a la industria petroquímica encargada de la producción de estos materiales plásticos. Esta industria suministra material susceptible de posterior moldeo por fusión o enfriamiento, en el caso de los termoplásticos, o líquidos y polvos reactivos en el caso de termoestables y elastómeros; estos últimos a falta de una reacción final de entrecruzamiento. Es a partir de estos materiales de partida que se distinguen dos métodos de polimerización: por adición y por condensación (Shackelford, 2013) (Chang, 2017).

Una polimerización es por adición, si la molécula de monómero pasa a formar parte del polímero sin pérdida de átomos. En este proceso el polímero es

sintetizado por la adición de monómeros insaturados a una cadena de crecimiento, siendo este monómero de partida una molécula con doble enlace o anillos químicamente estables. Es una reacción en cadena, por lo tanto, cualquier número de monómeros puede unirse a un polímero. Este proceso de síntesis puede dividirse en una serie de reacciones consecutivas, siendo la iniciación, crecimiento (cadena principal y ramificaciones) y terminación (Shackelford, 2013).

Para que inicie el proceso de polimerización por adición, es necesario agregar un iniciador al monómero. El iniciador actúa como un interruptor de arranque, formando radicales libres con un sitio activo que atrae a los átomos centrales de los monómeros. Al ocurrir esta reacción, el sitio activo se transfiere a un átomo del monómero y empieza a formarse la cadena. A este nuevo sitio se puede fijar una segunda unidad de repetición alargándose así la cadena. Estas cadenas pueden terminarse mediante dos mecanismos, consiguiendo que las extremidades de dos cadenas se unan (combinación) o que el extremo activo de una de las cadenas retire un átomo de hidrógeno de una segunda cadena (desproporción) (Askeland, 2012).

Por el contrario, la polimerización es por *condensación* si la molécula de monómero pierde átomos cuando pasa a formar parte del polímero. Por lo general se pierde una molécula pequeña, como agua o ácido clorhídrico (HCl) gaseoso, liberándose como subproducto durante el proceso de polimerización. El monómero debe tener grupos funcionales en los extremos, que puedan reaccionar juntos para continuar la polimerización. Por ejemplo, si los extremos de unión de dos moléculas tienen un grupo hidroxilo (-OH) y un grupo carboxílico (-COOH), una molécula de agua será liberado y forma un enlace éster (Clayden, 2012).

V.4 Proceso de Reticulación (Entrecruzamiento).

Adicionado a los métodos de síntesis, la *reticulación* es un proceso químico en polímeros posterior e independiente a las técnicas antes mencionadas. Con este proceso el material adquiere una forma sólida irreversible; siendo la reacción

química que comúnmente se lleva a cabo antes de la utilización de los elastómeros.

Un claro ejemplo son las distintas resinas empleadas en materiales compuestos de bajo costo como pinturas, adhesivos o aditivos, estos se suministran como un líquido viscoso, siendo en realidad una mezcla de los monómeros iniciales y largas cadenas poliméricas principales insaturadas. Al añadir a una resina un iniciador vía radical (comúnmente peróxido), y en ocasiones un catalizador (el cual provoca la descomposición del iniciador en radicales) se inicia la polimerización por apertura de enlaces, similar a la polimerización por adición, donde ocasionalmente se cruzan con los enlaces insaturados de las cadenas principales, resultando finalmente en una malla tridimensional termoestable. Al aumentar el porcentaje de iniciador y el catalizador, aumenta también la velocidad del proceso de reticulación (Shackelford, 2013).

Las reacciones de reticulación dan como resultado enlaces covalentes entre las macromoléculas individuales que, por definición, no son reacciones análogas a los polímeros. Sin embargo, la reticulación química de los polímeros también es muy importante industrialmente y tiene un gran efecto en las propiedades de estos materiales.

Debido al proceso de reticulación, la temperatura de transición vítrea aumenta, producto de la disminución de la movilidad de las cadenas poliméricas y al aumento de la masa molar que se aproxima a un valor infinito durante este periodo. Del mismo modo, la resistencia del material aumenta debido al aumento de la masa molar; se disminuye la solubilidad de las macromoléculas cuando se completa la reticulación, lo que permite obtener un material completamente insoluble (Koltzenburg, 2017).

Durante la reticulación, la viscosidad de la mezcla de reacción cambia drásticamente, porque las moléculas crecen y se ramifican. La viscosidad y el módulo elástico están estrechamente relacionados con el proceso de reticulación, por lo que es posible seguir el desarrollo del módulo elástico en función de distintos parámetros durante la síntesis, como el tiempo de reacción, grado de reticulación y arquitectura de la red (Lewicki, 2011). Esta reacción en

elastómeros se realiza comúnmente a través de la vulcanización radical, donde los enlaces cruzados se introducen aleatoriamente a lo largo de la cadena del polímero lineal. Un esquema de reacción de reticulación para el polímero sintético de silicona polidimetilsiloxano (PDMS) se muestra en la Figura 4 (Ladegaard, 2008).

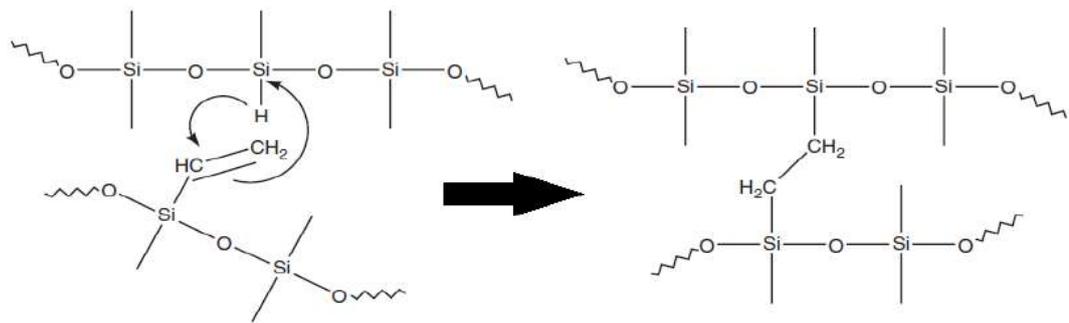


Figura 4. Camino de reacción en sistema de polímeros de silicio PDMS con cadenas terminales reactivas.

Los sistemas de reticulación para elastómeros consisten generalmente en un agente reticulante con tres o más grupos reactivos por cadena que permite la formación de interconexiones entre las cadenas poliméricas principales, un polímero con un grupo reactivo posicionado en ambos extremos (Figura 4), y la posibilidad de utilizar un catalizador, siendo normalmente sales metálicas como compuestos organometálicos (ácido cloroplatínico), compuestos de estaño (dibutil dilaurato) y aminas. Así mismo, las propiedades del elastómero resultante se pueden modificar añadiendo solventes volátiles o no volátiles, extensores de cadena, resinas u otros polímeros que interactúen química o físicamente con la red (Ladegaard, 2008) (Wang D. , 2017).

V.5. Polímeros inorgánicos de Silicio (elastómeros RTV)

Como se explicó en los párrafos anteriores, los polímeros son materiales altamente modificables, que en función a los monómeros que lo componen, agentes de reticulación, y su proceso de síntesis y/o de reticulación es posible obtener una gran variedad de características físicas y químicas.

Entre la gran diversidad de materiales poliméricos existentes, la buena estabilidad térmica que presentan algunos minerales y vidrios, que también son materiales poliméricos, ha llamado la atención de investigadores e industrias de

polímeros sintéticos inorgánicos, siendo por mucho los *silicones*, los polímeros inorgánicos más importantes y utilizados industrialmente. Estos polímeros conforman su estructura de átomos de silicio, el elemento más abundante en el planeta; se encuentra en distintas formas: fluidos, aceites, cauchos y resinas. Consisten en cadenas repetitivas con unidades estructurales de -Si-O- con predominancia de grupos orgánicos en sus cadenas laterales; y son nombrados propiamente como *poliorganosiloxanos* o *siloxanos* (Figura 5) (Manas, 2009).

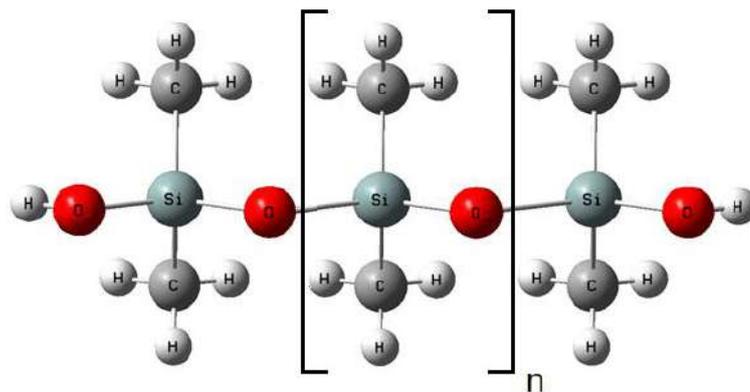


Figura 5. Esquema representativo de la estructura base del polímero inorgánico polidimetilsiloxano (PDMS).

Un ejemplo de estos materiales altamente utilizados en la industria son los elastómeros de silicona, polímeros inorgánicos que presentan un alto grado de flexibilidad a bajas temperaturas (hasta -90°C) y son estables hasta temperaturas de 250°C ; son resistentes a la degradación ambiental y a aceites lubricantes. Una de las propiedades más importantes que presentan es su capacidad de reticulación a temperatura ambiente (industrialmente denominado vulcanización), por esta razón, adquieren la denominación de polímeros *RTV* (*Room Temperature Vulcanized*) (Callister, 2014).

El uso de polímeros *RTV* como recubrimientos a nivel industrial ha sido ampliamente aprovechado para la protección de aislantes de porcelana y vidrio, con el objetivo de reducir la probabilidad de cortocircuitos de alto voltaje (*flashover*). Estos polímeros presentan una mayor eficiencia aislante al compararlos con otros materiales como óxidos metálicos debido a su ya mencionadas propiedades dieléctricas y térmicas. Además de esto, presentan un excelente desempeño como recubrimiento debido a sus características de

adhesión, inmunidad a procesos de despolimerización, rápida aplicación y la posibilidad de ser aplicado bajo condiciones energizadas (Jamaludin, 2016).

V.7. Componentes en recubrimientos elastoméricos

Una vez conocida la estructura de los polímeros, el cómo estos se encuentran conformados química y estructuralmente, y la importancia de estos materiales a nivel industrial en una amplia variedad de sectores, es también importante destacar que para su uso como recubrimientos es necesario la integración de las matrices poliméricas junto con distintos componentes como lo son disolventes, cargas reforzantes, agentes de reticulación, catalizadores entre otros; los cuales participan y modifican las condiciones de síntesis y reticulación de los elastómeros, y por consiguiente sus propiedades físicas y químicas finales (González, 2017).

Debido a lo antes mencionado, es importante identificar qué componentes entran en contacto cómo con la red polimérica, cómo pudieran interaccionar estos materiales y cómo se ven modificadas las propiedades de estos recubrimientos aislantes.

Para que los elastómeros obtengan sus propiedades finales a través de la reacción de vulcanización, además de la matriz polimérica, es necesario un agente o sistema de entrecruzamiento y la aplicación de temperatura, presión o un catalizador. En función del tipo de agente de entrecruzamiento utilizado en este proceso, los elastómeros pueden estar entrecruzados a través de uniones químicas irreversibles (elastómeros termoestables) o uniones físicas (elastómeros termoplásticos), lo cual, como se analizó en la clasificación de los polímeros, repercute en las propiedades físicas y químicas de los materiales, como su comportamiento mecánico y térmico (González, 2017).

Aunque ya sea posible formar la red elastomérica con estos dos componentes, por sí solo, el polímero entrecruzado generalmente posee pobres propiedades mecánicas, por lo que se requiere la incorporación de otros ingredientes que refuercen el material, como son las cargas reforzantes. Estas cargas son

partículas sólidas que habitualmente se añaden en grandes cantidades a las matrices, con el objetivo de disminuir los costos del producto, modificar las propiedades físicas al reforzar el material y mejorar el procesado durante su producción. Los reforzantes más utilizados industrialmente son el negro de carbono, cargas blancas inorgánicas como la sílice, silicatos o caolines, y cargas orgánicas como algunos tipos de resinas (Heinrich, 2002).

Al incorporar negro de carbono a un elastómero se mejoran propiedades como la carga de rotura y el esfuerzo a deformación constante, la resistencia al desgarre y abrasión, y aumenta la conductividad térmica y eléctrica del material. Las cargas inorgánicas se utilizan para sustituir al negro de carbono en aplicaciones de línea blanca, con las desventajas de que se consigue un menor reforzamiento, se tiene una mayor densidad y se forman agregados. Su incorporación y dispersión en la mezcla es más complicada que con el negro de carbono (Klüber, 1997), por lo que generalmente se añaden agentes de acoplamiento para aumentar la afinidad con los polisiloxanos (Luginsland, 2002).

Habitualmente, los recubrimientos de caucho también suelen incorporar otro tipo de ingredientes como antidegradantes (antioxidantes o antionizantes), ingredientes que afectan el procesado (plastificantes como aceites, ceras o resinas), peptizantes, facticios, colorantes y pigmentos, esponjantes, retardadores de llama, entre otros (Datta, 2007).

Como se demostró, en la producción de estos recubrimientos elastoméricos se pueden introducir una gran cantidad de ingredientes en su formulación, esto dependiendo de la aplicación para la que se diseña el material, donde va a ser colocada la pieza, las condiciones a las que será expuesto, y hasta el color deseado pieza.

V.8. Nanocompósitos Poliméricos

En tiempos más recientes, de igual forma que los aditivos, solventes y refuerzos, se ha propuesto el uso de estructuras como nanofibras y diferentes nanopartículas (carbonosas, inorgánicas, metálicas, etc.) para reforzar los materiales poliméricos (Maiti, 2008). A través de estos materiales se busca el reforzamiento de los polímeros con la obtención de una alta superficie específica

en las cargas para obtener una elevada superficie de contacto con las cadenas elastoméricas, y poder estudiar las interacciones polímero-carga (Fröhlich, 2005).

El desarrollo de estos nuevos compósitos poliméricos formados en conjunto con nanopartículas inorgánicas y una matriz polimérica han alcanzado un gran interés tanto en el campo científico como tecnológico, debido principalmente a la considerable mejora en sus propiedades físico-mecánicas comparados con los materiales compuestos utilizando rellenos convencionales de tamaño micrométrico. Aplicaciones demostradas de estos nanocompósitos se encuentran en el campo de la óptica, mecánica, biomateriales, tecnología de computación, medicina y salud, materiales aeroespaciales, etc. (Luan, 2012).

Entre los distintos nanocompósitos investigados actualmente se encuentran aquellos compuestos de una matriz polimérica a la cual se adicionan nanopartículas inorgánicas ya sea de tipo sílices, óxidos o metales. En el caso particular de los nanocompósitos con partículas metálicas, se han estudiado principalmente por sus características mejoradas de conductividad térmica y eléctrica siendo éste un factor importante en el diseño de materiales semiconductores (Zhan, 2017).

En general, se ha encontrado que pequeñas cantidades de nanopartículas mejoran considerablemente las propiedades mecánicas, estabilidad dimensional y térmica debido a que la interacción a nivel nanométrico entre las partículas y la matriz polimérica permite un mayor contacto dentro del compósito; además, debido a su tamaño, las partículas actúan como un laberinto para la difusión de gases a través de la estructura del polímero y a su vez como retardantes de flama debido a la facilidad de estas pequeñas partículas para aislar al sistema polimérico del fuego y retardar su combustión (Pozsgay, 2002).

Se sabe que los mejores resultados en las propiedades finales de un nanocompósito polimérico se alcanzan cuando las nanopartículas se encuentran homogéneamente dispersas en la matriz polimérica. La capacidad de dispersión de las nanopartículas se encuentra generalmente en función de la

efectividad del mezclado, del contenido de los grupos polares y del tipo de la nanopartícula utilizada (Dorigato, 2013).

Las propiedades de los nanocompuestos poliméricos dependen en gran medida de la matriz polimérica, las características de la nanopartícula como: tipo, tamaño, forma, concentración, estado de aglomeración y el grado de adhesión matriz-partícula, así como, de la forma en que estos materiales han sido preparados. Debido a que las propiedades superficiales, tamaño y dispersabilidad de las nanopartículas son muy diversas es muy difícil predecir las propiedades de los nuevos nanocompuestos (Luan, 2012).

V.9 Propiedades mecánicas de nanocompuestos poliméricos

Una vez conocida la estructura de los polímeros, cómo estos se encuentran conformados química y estructuralmente, y evidenciado que la adición de nanoestructuras ha permitido la modificación de un gran número de propiedades de estos materiales, es necesario conocer cómo estas estructuras de diversa naturaleza química y física son capaces de modificar las interacciones dentro de la red polimérica y a partir de ello conocer los factores que determinan el cambio de propiedades mecánicas de los nanocompuestos.

Las nanoestructuras adicionadas en los nanocompuestos presentan dimensiones entre los 5 y 100 nm. A estas escalas, estas partículas usadas como reforzantes se aproximan al tamaño de las cadenas unitarias de los polímeros y desarrollan interacciones únicas que permiten la modificación de entre muchas cosas, las propiedades mecánicas del material. Los distintos mecanismos que se llevan a cabo a estas escalas pueden incluir la formación de nuevas microestructuras debido a la existencia de estos reforzantes nanométricos, la mejora en la transferencia de tensiones entre materiales o un aumento en la densidad de deformación mecánica. El dominio de estos u otros mecanismos está dictado por el impacto combinado de los componentes de los nanocompuestos (Crosby, 2007).

V.9.1. Matriz polimérica

Los polímeros representan los bloques de construcción fundamentales para el desarrollo de las propiedades mecánicas del nanocompuesto. Estas cadenas

pueden ser semicristalinas o amorfas, siendo modificada su cristalinidad y morfología por la presencia de las nanoestructuras. Las nanopartículas dentro de la red polimérica pueden interactuar de distinta manera en función a su escala y a su factor de forma. Para cadenas lineales amorfas, la interacción nanopartícula-polímero es de naturaleza entrópica y entálpica. Siendo esta interacción similar a la unión entre dos componentes poliméricos.

En estos sistemas, la interacción entálpica entre los dos polímeros y la entropía de los segmentos del polímero definen la energía libre de la unión. Además de esto, es necesario considerar términos adicionales a la interacción entre el polímero y los reforzantes, como la interacción entre las cadenas del polímero y las nanoestructuras. En este caso las cadenas cercanas a las nanopartículas son estiradas, disminuyendo la entropía conformacional de las cadenas, por lo que, para maximizar la entropía, las nanoestructuras son repelidas por las cadenas, siendo posible obtener regiones de baja densidad de segmentos de cadena alrededor de las partículas rígidas (Tjong, 2006).

En procesos de polimerización in situ, la presencia de nanopartículas puede alterar las propiedades resultantes de la matriz polimérica sintetizada. Por ejemplo, en una polimerización de radicales libres, la presencia de una interfase puede modificar la tasa de transferencia de cadena y de terminación. Este cambio de la polimerización local puede llegar a presentar diferencias en las propiedades de las moléculas del polímero cerca de las interfases con las nanopartículas en comparación con el resto del material. De este modo, a pesar de que la polimerización in situ puede lograr una mejor dispersión de las nanopartículas, se puede obtener un material el cual no es comparable con el polímero base. Por el contrario, al realizar la adición de los componentes del nanocompósito polimérico cuando las moléculas de polímero se sintetizan antes de la interacción con las nanopartículas, la dispersión de estas puede llegar a dificultarse, llegando estas nanoestructuras a agruparse, agregarse o fusionarse entre sí. Estos procesos afectan el tamaño efectivo del reforzante, alterando así las ventajas específicas de la nanopartícula (Crosby, 2007).

La presencia de nanoestructuras en una red polimérica reticulada puede influir en la red de manera similar a las matrices poliméricas lineales. Las nanopartículas pueden influir en el desarrollo de la estructura de la red local durante las reacciones de polimerización y reticulación, y el volumen excluido de las nanopartículas puede afectar la dinámica local de las cadenas entre reticulaciones (Tjong, 2006).

En algunas redes de polímeros reticulados por debajo de la temperatura de transición vítrea (T_g), las nanopartículas pueden comportarse como antiplastificantes y suprimir los movimientos cooperativos de la red a corta escala, eventualmente disminuyendo la relajación bajo esta temperatura. Para redes por encima de T_g , la adición de nanoestructuras puede conducir a una red secundaria debido a la adhesión de los segmentos de polímeros a la superficie de relleno, controlando las propiedades mecánicas a alta deformación (Bansal, 2005).

V.9.2 Disolventes

Al realizar mezclas de soluciones diluidas, un tercer componente se introduce en el procesamiento, el disolvente. Este componente adicional dicta que la estructura de los materiales resultantes dependerá no sólo de las interacciones polímero/nanopartícula, sino también de las interacciones polímero/solvente y nanopartículas/solvente. Además, deben considerarse las interacciones de cualquiera de estos componentes con un sustrato delimitador y la velocidad y direccionalidad de la evaporación del disolvente. El solvente residual también puede servir como plastificante en la matriz polimérica y tener un gran impacto en las propiedades termomecánicas del nanocompuesto (Ishida, 2000).

V.9.3 Reforzantes Nanoestructurados

Se ha explorado una amplia gama de reforzantes a nanoescala en las últimas dos décadas en conjunción con nanocompuestos de polímeros, en este caso es importante centrarse en los tres atributos principales de los reforzantes a nanoescala que impactan el desarrollo de propiedades mecánicas: química, tamaño y forma (Crosby, 2007).

La química de los reforzantes a nanoescala influye en dos propiedades primarias relacionadas con la interacción polímero/nanopartículas. Primero, la química de las nanoestructuras contribuye a la interacción entálpica con la cadena polimérica. Las interacciones entálpicas juegan un papel importante en la eficiencia de la transferencia de esfuerzo a través de la interfaz nanoestructura/polímero. Esta relación puede definirse por las interacciones de Van der Waals entre las cadenas y las nanopartículas, o pueden relacionarse con interacciones específicas, como los enlaces covalentes. La fuerza de estas interacciones influye fuertemente en la morfología de un nanocompósito polimérico (He, 2006).

Las interacciones entre partículas son importantes en fracciones de alta concentración en el compuesto y en la resistencia de los agregados de los reforzantes. Ya que las nanoestructuras pueden separarse por fases y formar dominios que son ricos en estas partículas y pobres en el polímero, estos dominios, si las interacciones entre partículas son muy atractivas, se comportarán como una gran estructura en lugar de independientes a nanoescala. Por el contrario, si las atracciones entre partículas son débiles, los procesos de deformación relacionados con el agregado pueden desempeñar un papel importante en el almacenamiento y la pérdida de energía mecánica aplicada (Tjong, 2006).

Varios grupos de investigación han explorado el impacto de los reforzantes a nanoescala sobre las propiedades mecánicas del nanocompósito, experimental y teóricamente (Fatemifar, 2014). En general, es posible considerar que el tamaño y la forma de la nanoestructura dictan dos contribuciones importantes a las propiedades globales del nanocompósito: la relación superficie/volumen de las nanopartículas y las interacciones de volumen.

La relación superficie/volumen de las nanoestructuras es la razón principal para el desarrollo de nanocompuestos de polímeros. La región interfacial es entonces la que controla nuevos arreglos estructurales a escala molecular y es responsable de la transferencia eficiente de la tensión a través de los componentes. Por lo tanto, maximizar la cantidad de región interfacial maximiza

el potencial de definir nuevas propiedades del material de modo que, la magnitud del cambio o control de propiedad por la región interfacial está dictada por la cantidad total del área interfacial dentro de un nanocompósito. En un compuesto con una fracción de volumen de reforzante ϕ , la relación entre el área y el volumen interfacial total se escala directamente con ϕ , como se presenta en la ecuación 1, de modo que:

$$\frac{A_{total}}{V_{total}} = \frac{3\phi}{r} \quad (1)$$

Si ϕ se mantiene constante, la disminución del radio del refuerzo (r) aumenta el área de superficie disponible para las interacciones interfaciales. Por lo tanto, aumentar el área interfacial disponible aumenta la cantidad de interacciones cadena/nanopartículas. Este efecto aumenta la eficiencia de la transferencia de tensión entre el relleno y la matriz polimérica (Crosby, 2007).

Balazs (2006) han demostrado con simulaciones moleculares, y Gupta (2006) experimentalmente, que el volumen excluido y la entropía configuracional de las cadenas de polímeros pueden conducir a los reforzantes a nanoescala a defectos en los recubrimientos superficiales como grietas (Balazs, 2006) (Gupta S. , 2006). Similar a estos efectos, Crosby et al. ha demostrado que estos mecanismos a nanoescala juegan un papel importante en la alteración de los mecanismos de deformación y falla de los polímeros lineales. Específicamente, han demostrado que la entropía configuracional de las cadenas de polímero puede "empujar" a las nanoestructuras, que están a escalas de longitud similares a ellas. Esta movilidad conduce a morfologías alteradas de las grietas en los polímeros y, en última instancia, a un aumento de la tensión hasta el fallo de estos materiales (Lee J.-Y. , 2006).

VI. HIPÓTESIS

La adición de nanopartículas de TiO_2 y SiO_2 a matrices poliméricas con base en el elastómero RTV polidimetilsiloxano (PDMS) permitirá la mejora de las propiedades mecánicas de dureza y resistencia a la tensión del nanocompósito reticulado (PDMS/NPTiO₂ y PDMS/NPSiO₂) a través del uso de estas

nanoestructuras como reforzantes en la matriz polimérica para modificar la distribución de energía mecánica a lo largo de la red molecular, aprovechando la naturaleza química de las nanopartículas para mantener las propiedades de rendimiento de reticulación, hidrofobicidad y adherencia a superficies, características de la matriz polimérica.

VII. OBJETIVOS

Objetivo General

Obtener nanocompuestos con la matriz polimérica PDMS y nanopartículas de TiO_2 y SiO_2 , (PDMS/NPTiO₂ y PDMS/NPSiO₂) para mejorar la respuesta mecánica de dureza y resistencia a la tensión del recubrimiento, manteniendo el rendimiento de reticulación, las propiedades hidrofóbicas y de adherencia.

Objetivos Específicos

- Obtener mediante el método de síntesis de sol-gel nanopartículas de TiO_2 y SiO_2 para su uso como reforzantes en la matriz polimérica PDMS.
- Determinar las características fisicoquímicas de las NPs de TiO_2 y SiO_2 a través de difracción de rayos X (*XRD*) para cristalinidad, espectroscopía Raman para las vibraciones características de la red y microscopía electrónica de transmisión (*TEM*) para el tamaño de partícula.
- Obtener mediante la reacción entrecruzamiento los nanocompuestos PDMS-NPTiO₂ y PDMS-NPSiO₂ a través de dispersión por baño ultrasónico en concentraciones de 0%, 2%, 4%, 8% y 10% en peso de nanopartículas.
- Determinar las propiedades de rendimiento de reticulación, hidrofobicidad y adhesión que presentan los recubrimientos mediante ensayos gravimétricos de extracción, ángulo de contacto (ImageJ) y rayado superficial (ASTM D3359), respectivamente.
- Evaluar las propiedades mecánicas de los recubrimientos obtenidos a través de ensayos de dureza a indentación y resistencia a la tensión con base en las normas ASTM E-384 y ISO 527-1, respectivamente.

VIII. MATERIALES Y METODOLOGÍA

VIII.1 Síntesis de nanopartículas de TiO_2 por el método de sol-gel

La síntesis de las nanopartículas de dióxido de titanio (TiO_2) fue llevada a cabo a través del método de síntesis por sol-gel a temperatura ambiente con base a la metodología implementada actualmente en el equipo de trabajo (Rosales A. , 2018), para un volumen en solución de 300 ml y un peso aproximado de 3.5 g de nanopartículas.

Antes de realizar la síntesis fue necesario enjuagar el material de vidrio que se fuera a utilizar durante la experimentación con alcohol isopropílico (99% Sigma Aldrich) y secarlo con papel absorbente, esto para reducir posibles reactivos contaminantes presentes durante el proceso de síntesis.

Se coloraron 143 ml de isopropanol (C_3H_7OH) (J.T.Baker[®] ACS), el cual fue utilizado como disolvente de la reacción, en un vaso de precipitado manteniendo la solución en agitación y burbujeo continuo de N_2 para eliminar el oxígeno molecular disuelto por arrastre durante 10 min. Posteriormente se adicionaron 14.7 ml de isopropóxido de titanio ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) (97% Sigma Aldrich[®]) por goteo con apoyo de una bureta a velocidad constante manteniendo la agitación y el burbujeo de N_2 durante 20 min.

Una vez transcurrido el tiempo de agitación de la solución, se agregaron lentamente 142.3 ml de agua desionizada para iniciar el proceso de hidrólisis del isopropóxido de titanio. Se cubrió el vaso de precipitados de la luz para evitar contaminaciones y modificaciones en el proceso de hidrólisis y se dejó reaccionar en oscuridad durante una hora manteniendo la agitación.

Finalmente, el gel obtenido se filtró para eliminar los residuos líquidos de la solución sin hidrolizar y del disolvente restante, dejándolo secar a temperatura ambiente por 24 hrs y posteriormente calcinándolo a $450^\circ C$ por 3 horas en un horno de convección para asegurar la obtención de las nanopartículas de TiO_2 únicamente en su fase cristalina anatasa y obtener una solución cristalinamente homogénea (Otakar, 2012) (Hernández, 2020).

VIII.2 Síntesis de nanopartículas de SiO₂ por el método de sol-gel.

Del mismo modo que las nanopartículas de TiO₂, la síntesis de las nanopartículas de SiO₂ se realizó por el método de síntesis de sol-gel con base en el método Stöber (Topuz, 2015) a partir de la metodología utilizada en el equipo de trabajo para un volumen en solución de 30 ml y un peso aproximado de 1.5 g de nanopartículas.

Se utilizó la misma metodología de limpieza de vidriería que para la síntesis de TiO₂. Para la solución inicial se mezclaron 3.6 ml de agua destilada y 12 ml de alcohol etílico absoluto (C₂H₅OH) (Meyer®) en un vaso de precipitados, manteniéndose en agitación durante 15 min con burbujeo continuo de N₂ para eliminar el oxígeno molecular disuelto por arrastre. Transcurrido el tiempo de homogeneización, se adicionaron 11.3 ml de tetraetilortosilicato (SiC₈H₂₀O₄) (98% Sigma Aldrich®) mediante goteo con apoyo de una pipeta manteniéndose la solución en agitación durante 20 minutos más.

Posteriormente, manteniendo la agitación magnética, se adicionó a la solución hidróxido de amonio al 28% (NH₄OH) (J.T.Baker®) por goteo hasta alcanzar un pH de 10, observándose la presencia del gel en solución de color blanco. Una vez llegado al pH indicado, se mantuvo la solución en agitación durante 20 min. Finalmente, el gel obtenido se filtró para eliminar los residuos líquidos de la solución sin hidrolizar y del disolvente restante, dejándolo secar a temperatura ambiente por 24 hrs.

Las nanopartículas de TiO₂ y SiO₂ sintetizadas a partir de estos métodos fueron analizadas mediante espectroscopía Raman, Difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión para la identificación de las estructuras obtenidas, la evaluación de sus fases cristalinas, el tamaño de cristalito y partícula, los modos vibracionales propios y la dispersión de estas.

VIII.3 Síntesis de nanocompuestos PDMS/NPTiO₂ y PDMS/NPSiO₂.

Los nanocompuestos desarrollados fueron obtenidos a través de la combinación de dos diferentes técnicas de agitación, mediante agitación magnética y por baño ultrasónico, con base en distintas metodologías (Salazar C. , 2019), (Cui X. , 2018), (Cocchi, 2015) y (Wang Z. , 2014) para la obtención del recubrimiento

polimérico a través del proceso de entrecruzamiento de polidimetilsiloxano hidroxiterminado (PDMS-OH), el agente entrecruzante tetraetilortosilicato (TEOS) y el catalizador dibutil dilaurato de estaño (DBTL) a temperatura ambiente.

Para este trabajo de investigación se utilizaron concentraciones de 0%, 2%, 4%, 8% y 10% en peso de nanopartículas como reforzante en el nanocompósito, esto debido a que se ha demostrado experimentalmente que a mayores concentraciones de reforzantes nanoparticulados se presenta un incremento en la aglomeración de estas estructuras a lo largo de la matriz polimérica, perdiendo homogeneidad y superficie de contacto con las cadenas entrecruzadas, resultando en una reducción de hidrofobicidad del nanocompósito polimérico (Cui X. , 2018).

La correcta dispersión de las nanopartículas en la solución y posteriormente en la matriz sólida es el parámetro más significativo que determina la homogeneidad de las propiedades del nanocompósito, siendo pieza clave para el buen comportamiento mecánico (Dorigato, 2013).

Debido a lo anterior, se optó por el uso del disolvente dimetilcetona ($\text{CH}_3(\text{CO})\text{CH}_3$) para facilitar la dispersión de las nanopartículas reforzantes de TiO_2 y SiO_2 junto con los demás componentes de la solución polimérica, siendo la dimetilcetona uno de los mejores disolventes para el PDMS debido a su alta solubilidad y difusividad en comparación con otros disolventes como agua, etanol, acetato de etilo, etanol e hidrocarburos alifáticos como se muestra en la Figura 6 (Cocchi, 2015). Del mismo modo, el relativamente bajo punto de ebullición de la acetona (56°C) le permite ser el disolvente idóneo para este proceso de síntesis, ya que una vez integrados las nanopartículas en la matriz, puede ser eliminado durante la agitación y el secado a temperatura ambiente.

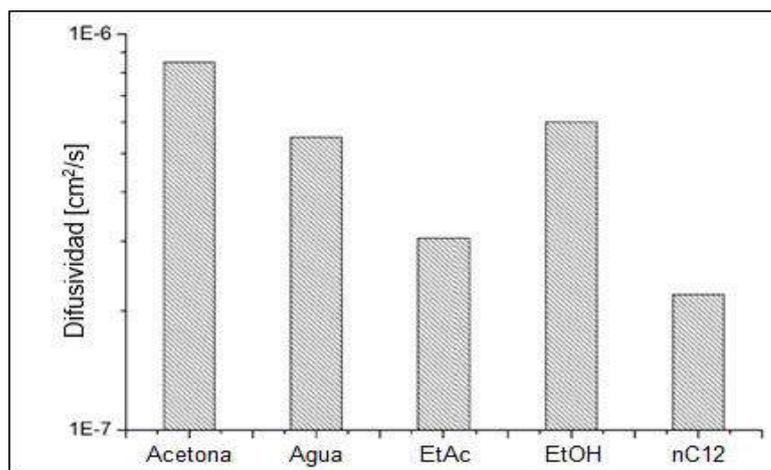


Figura 6. Parámetro de difusividad para distintos disolventes en PDMS a 308 K (Cocchi, 2015).

Para la síntesis del nanocompuesto polimérico se utilizaron como parámetros fijos las concentraciones en peso para los distintos componentes del elastómero a formar, siendo la matriz polimérica PDMS, el disolvente dimetilcetona, el agente entrecruzante TEOS y el catalizador DBTL con una relación 10:6:1:0.21 en peso respectivamente. Como parámetros variables se utilizaron el reforzante nanoparticulado (TiO₂ o SiO₂) y la concentración en peso de los mismos (0%, 2%, 4%, 8% y 10%).

En la Tabla 1 se muestran las relaciones en peso utilizadas para los diferentes reactivos que componen el compuesto desarrollado en porcentaje total de la solución.

Tabla 1 Composición en peso del compuesto base PDMS entrecruzado.

COMPONENTE	FUNCIÓN	PORCENTAJE EN PESO (%)
PDMS-OH	Matriz Polimérica	58.10%
CH ₃ (CO)CH ₃	Disolvente	34.87%
TEOS	Agente entrecruzante	5.81 %
DBTL	Catalizador	1.22 %

Es importante remarcar que las diferentes concentraciones en peso de las nanopartículas reforzantes se adicionaron en función de los componentes que conforman el elastómero sólido final, por lo que se consideró únicamente la cantidad de PDMS y TEOS utilizada durante la síntesis.

A lo largo de los diferentes ensayos y pruebas realizadas se sintetizaron distintas cantidades del nanocompósito en función en donde fuese aplicado (superficie plana o probeta), el área a recubrir y el espesor deseado. A continuación, se muestra la metodología utilizada para la obtención de 2 g de PDMS en solución líquida, con un rendimiento en sólido aproximado del 88% con base en las síntesis realizadas durante la investigación.

Inicialmente se colocaron 1.2 g de disolvente dimetilcetona al 99.5% (Meyer®) en un vaso de precipitados de 10 ml. A este se le adicionó el reforzante nanoparticulado (TiO_2 o SiO_2) en función a la concentración en peso deseada (0%, 2%, 4%, 8% y 10%). Se colocó esa solución en agitación magnética a 500 RPM durante 20 min cubriendo con papel Parafilm para reducir la posible volatilización del disolvente.

Durante la agitación de las nanopartículas en el disolvente, se coloraron en un vaso de precipitado 2 g de PDMS-OH (Sigma-Aldrich®) con una relación en peso de 1:4 de dos polímeros de distintas viscosidades, 25 y 3000 cPs (0.4 y 1.6 g) respectivamente, apoyándose de un agitador para integrar poco a poco la solución, permitiendo de este modo reducir la viscosidad resultante de ambos reactivos, lo que posteriormente permitiría favorecer la integración de los distintos componentes del nanocompósito, facilitar la homogeneización de la solución durante la agitación y el manejo de la compósito durante la síntesis y la aplicación.

Una vez finalizado el tiempo de agitación del disolvente, se adicionaron los 2 g de la mezcla de PDMS-OH a la solución, se cubrió el vaso con papel Parafilm con pequeños orificios que permitan la volatilización del disolvente y se colocó en agitación por baño ultrasónico durante 25 minutos. Durante esta agitación se buscó la integración de las nanopartículas dentro la matriz polimérica líquida, al mismo tiempo que, gracias al aumento de temperatura por la agitación ultrasónica, se favoreció la volatilización de parte del disolvente utilizado. Posteriormente, se coloca la solución obtenida en agitación magnética a 900 RPM durante 60 minutos.

Finalizado este periodo, se adicionaron a la solución 0.2 g del agente entrecruzante tetraetilortosilicato TEOS (98% Sigma Aldrich®), repitiendo el proceso de agitación de 25 minutos en baño ultrasónico y 60 minutos en agitación magnética a 900 RPM.

Finalmente, con apoyo de una micropipeta se agregaron 42 µl del catalizador dibutil dilaurato de estaño DBTL (95% Sigma Aldrich®) a la solución mientras se mantenía en agitación mecánica reduciendo la velocidad de agitación para evitar salpicaduras. Se mantuvo la solución en agitación durante 120 minutos a 900 RPM observándose un aumento progresivo en la viscosidad de la solución a medida que transcurre el tiempo, debido al proceso de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas de PDMS-OH favorecido por la presencia del catalizador como se mencionó anteriormente (Salazar C. , 2017).

Es importante resaltar que los procesos de síntesis anteriormente descritos fueron llevados a cabo bajo la metodología de seguridad correspondiente para garantizar la seguridad del investigador y personas involucradas durante los procesos de manipulación de materiales nanoestructurados, así como para su correcto almacenamiento, manipulación, etiquetado y desecho.

VIII.4 Placas y probetas poliméricas del nanocompósito

Una vez obtenido el nanocompósito a través de la metodología anterior, se procedió a la aplicación de las distintas muestras obtenidas, ya fuera en sustratos lisos metálicos (pruebas de aislamiento eléctrico y dureza), cerámicos (ensayos de adherencia) o plásticos (ángulo de contacto) en forma de recubrimiento, o en forma de probetas tipo halterio (ensayos mecánicos de tensión).

Para el caso de los sustratos lisos, primeramente, las diferentes superficies fueron lijadas, lavadas con agua y etanol, y secadas por un paño limpio, con el objetivo de eliminar posibles contaminantes como grasas o películas antiadherentes, así como para aumentar la rugosidad superficial y el área de contacto para beneficiar la adherencia del nanocompósito al sustrato (Salazar C. , 2017).

Una vez finalizado el proceso de agitación del nanocompósito líquido, para el caso de la aplicación en sustrato, se delimitó el espacio que se deseaba recubrir con apoyo de un marco de cartón, el cual permitió determinar el área total a cubrir por el recubrimiento y tener un mayor control sobre el espesor del recubrimiento a depositar, esto en función a la densidad del recubrimiento entrecruzado, que fue determinado inicialmente (0.995 g/cm^3), y al peso de la solución que se agregaba.

Definida el área y peso del recubrimiento a depositar, se colocó la solución sobre el sustrato elegido colocado sobre una base completamente horizontal. Se cubrió la superficie para evitar la caída de polvo sobre el recubrimiento, dejándose secar a temperatura ambiente por 24 hr para que finalice el proceso de entrecruzamiento de la matriz polimérica y la evaporación del disolvente restante. Al ser el proceso de reticulación lento y colocarse el sustrato en posición horizontal durante la solidificación del recubrimiento, se facilitó la dispersión del nanocompósito a lo largo del área a recubrir, asegurando que el espesor de la película obtenida fuese homogéneo.

Para determinar espesor del recubrimiento depositado se utilizó el método gravimétrico, por la diferencia de peso entre la placa antes y después de la aplicación, siendo posible determinar el espesor de la película de recubrimiento depositado en función de la densidad y peso del recubrimiento sólido.

El espesor final de la película de recubrimiento es dependiente de la densidad del polímero sólido y del área a recubrir, así como del disolvente remanente que se volatiliza durante el proceso de solidificación. Durante la síntesis de las diferentes películas de los recubrimientos se elaboraron con un espesor siempre mayor a $20 \mu\text{m}$. Por debajo de este valor se ha demostrado que las propiedades mecánicas como de tensión y módulo elástico, y superficiales como el ángulo de contacto del PDMS, varían en función del espesor de la película (Lui Y. , 2015), (Jadav, 2012). Obtener espesores por encima de este valor permitió conservar estas propiedades físicas a estudiar, independientes del espesor del recubrimiento.

VIII.5 Ensayos de rendimiento de reticulación

Como se mencionó anteriormente, el proceso de reticulación en un polímero es dependiente directamente de la relación entre la cantidad de cadenas lineales que forman la matriz polimérica (PDMS) y la cantidad de agente entrecruzador (TEOS), de modo que, a medida que cambia esta relación entre ambos componentes, se obtiene un mayor o menor grado de reticulación y su consecuente cambio en las propiedades del polímero (Wang Z. , 2014).

Por esta razón las relaciones en peso de los distintos componentes que conforman la base de la matriz polimérica (disolvente, polímero, agente entrecruzante y catalizador) se mantuvieron fijos para los distintos grupos de estudio, asegurando el mismo grado de reticulación en cada caso.

Así como los componentes base de la matriz pueden llegar a modificar el grado de reticulación, fue importante también evaluar si la adición de las distintas nanopartículas reforzantes a diferentes concentraciones podría modificar este parámetro, pudiendo verse indirectamente beneficiadas o afectadas las propiedades mecánicas del recubrimiento final.

Para evaluar este parámetro se realizaron pruebas de rendimiento de entrecruzamiento con un método gravimétrico, el cual se fundamenta en la densidad del material compuesto, propiedad que es directamente relacionada con el entrecruzamiento de la matriz, y la solubilidad del material sin entrecruzar en distintos disolventes (Salazar C. , 2019).

Para llevar a cabo estos ensayos se realizaron depósitos del nanocompósito de las diferentes muestras sobre la superficie de cajas Petri de plástico, con el objetivo de obtener una superficie homogénea que fuera fácilmente desprendible del sustrato, siendo posible retirar la película del recubrimiento con ayuda de una espátula.

Para estos análisis se utilizó como disolvente etanol, ya que, a pesar de tener la dimetilcetona un mayor grado de difusividad y solubilidad en la matriz polimérica, la volatilidad de este reactivo complicaba la operación de los ensayos por los tiempos de este, siendo preferible utilizar un disolvente como el etanol, que sigue

presentando mayor solubilidad que el agua, sin ser tan volátil como la dimetilcetona (Cocchi, 2015).

Se pesó la película del recubrimiento antes de sumergirse en el disolvente (P_i). Posteriormente, con base a la solubilidad encontrada del PDMS con distintos medios, se decidió utilizar etanol (C_2H_5OH) como disolvente, en el cual fue sumergida la película del recubrimiento hasta cubrirla por completo, dejándolo así por 24 hrs. Durante este tiempo las cadenas poliméricas que no participaron en la reacción de entrecruzamiento y quedaron en estado líquido son disueltas en el disolvente.

Una vez transcurrido el tiempo en el disolvente, se retiraron las películas, se eliminó el exceso de líquido superficial con papel absorbente y se registró el peso de las películas de recubrimiento (P_h). Finalmente, se colocaron las películas en un horno a $60^\circ C$ por 2 hrs para eliminar el disolvente restante y se registró el peso final de los recubrimientos (P_s) (Vera, 1995).

A partir de estos datos registrados fue posible determinar el porcentaje de absorción del disolvente (A), la pérdida de peso del recubrimiento (L_w) y el rendimiento de entrecruzamiento (X_y) a través de las ecuaciones (2), (3) y (4).

$$A = \frac{P_h - P_i}{P_s} \quad (2)$$

$$L_w = \frac{P_i - P_s}{P_i} \quad (3)$$

$$X_y = \frac{P_s}{P_i} \quad (4)$$

VIII.6 Evaluación de Hidrofobicidad por Ángulo de contacto.

Para la determinación de la propiedad de hidrofobicidad se utilizó la técnica de ángulo de contacto de la gota en aire, en el cual, se tomaron fotos en contraste a contraluz con una cámara orientada horizontalmente sobre la superficie del recubrimiento, utilizando el software ImageJ para la determinación del ángulo de contacto formado (González, 2017).

Como se realizó con anterioridad, los sustratos se enjuagaron con alcohol y luego con agua desionizada con el motivo de eliminar suciedad de la superficie. Se eliminó el exceso de agua con papel absorbente, dejando secar al aire y finalmente pasando una corriente de aire por encima de la superficie de los sustratos.

Se colocaron sobre las películas de los nanocompuestos depositadas las gotas de agua desionizada de aproximadamente 0.5 ml con ayuda de una jeringa, tomándose fotos individuales de cada gota de manera horizontal a nivel del recubrimiento.

Finalmente, para la determinación del ángulo de contacto θ se realizaron medidas tanto en el lado derecho como en el izquierdo de las gotas formadas sobre la superficie utilizando el software de ImageJ, tomando el valor promedio de ambos lados con diez repeticiones y obteniendo la magnitud del ángulo promedio y la desviación estándar para cada grupo de estudio.

VIII.7 Ensayo de Adhesión del recubrimiento

La determinación de adhesión de los recubrimientos obtenidos se llevó a cabo en función a la norma “ASTM D3359-09: Método de Prueba Estándar para Medición de la adhesión de la prueba con Cinta Adhesiva” por el método prueba de cinta adhesiva en corte X (ASTM D3359-17, 2017), a través del siguiente procedimiento.

Como se describió anteriormente, se prepararon los sustratos donde se aplicó el recubrimiento para mejorar la adhesión del compuesto sobre la superficie elegida, dejando transcurrir las 24 hrs de vulcanización a temperatura ambiente. Una vez sólido el recubrimiento, la superficie se lavó y limpió con agua y etanol con motivo de no dañar la integridad del recubrimiento, seleccionando un área libre de imperfecciones o burbujas, y colocándose sobre una base firme.

Esta metodología es utilizada en películas de recubrimiento con espesores mayores a 125 μm , por lo que se adaptó bien a las características del recubrimiento utilizado, teniéndose un área de aplicación aproximada de 5 x 3

cm (15 cm²) por ensayo y realizándose esta prueba en cada grupo de estudio por triplicado.

Una vez preparada la superficie, con apoyo de una navaja y una regla metálica, se realizaron dos cortes sobre la película, de aproximadamente 40 mm de largo cada uno con un ángulo en la intersección de 30-45°. Los cortes se realizaron con un movimiento firme con la presión suficiente para llegar al sustrato de la película.

Después de hacerse los cortes requeridos, se inspeccionaron las incisiones por reflexión de luz del sustrato para asegurar que la película del compuesto fuera penetrada, en caso contrario se realizaba nuevamente la incisión en un área diferente del recubrimiento siguiendo la metodología antes mencionada.

A un rollo de cinta adhesiva semitransparente de 25 mm de ancho se le retiraron dos vueltas completas de cinta, los cuales se desecharon. Se retiró una longitud adicional de una sola sección y se cortó una pieza de aproximadamente 75 mm de largo. Se colocó el centro de la cinta sobre la zona de intersección de los cortes en dirección a los ángulos pequeños, presionando la cinta con un dedo. Para garantizar un buen contacto con la película, se frotó la cinta firmemente con el borrador del extremo de un lápiz, utilizando el color debajo de la cinta como un indicador útil de cuándo se ha hecho un buen contacto.

Dentro de los 90±30s de la aplicación, se retiró la cinta agarrando el extremo libre y retirándolo rápidamente sobre sí mismo en un ángulo de 180°. Se inspeccionó el área de corte-X para eliminar el recubrimiento del sustrato usando una lupa. Se evaluó la adhesión de acuerdo con la escala de la Tabla 2:

Tabla 2. Clasificación de la adhesión del recubrimiento para la prueba de rayado (ASTM D3359-17, 2017)

A	CARACTERÍSTICAS
5A	No despegue o remoción.
4A	Huella del despegue o remoción a lo largo de las incisiones o en su intersección
3A	Remoción dentada a lo largo de las incisiones por arriba de 1.6 mm de cada lado.
2A	Remoción dentada a lo largo de la mayoría de las incisiones por arriba de 3.2 mm de cada lado.

1A	Remoción de más del área de la X debajo de la cinta.
0A	Remoción más allá del área de la X.

Se reportaron el número de pruebas, sus promedio y rango, sistemas de recubrimiento, donde ocurrieron las fallas, el sustrato empleado, el tipo de recubrimiento, el método de curado, las condiciones ambientales en el momento de la prueba, las condiciones de inmersión y el método de preparación de las muestras.

VIII.8 Dureza a la Indentación del recubrimiento (Dureza Vickers).

Para la evaluación de la dureza de indentación de los nanocompósito depositado se utilizó la metodología propuesta en la norma ASTM E 384 “Métodos de prueba estándar para la dureza de microindentación de materiales”. Estos métodos de prueba cubren la determinación de la dureza de indentación de materiales realizados a través de indentadores Knoop y Vickers bajo fuerzas de ensayo en un rango de 1 a 1000 gf (9.8×10^{-3} a $9.8 N$). Para estos ensayos se utilizó la metodología de dureza de Vickers que tiene la mayor precisión y proporciona valores de dureza en términos de número de dureza Vickers (HV) (ASTM E384, 2017).

Inicialmente se deposita el recubrimiento en un sustrato como vidrio, metal o un cerámico, el cual es preparado conforme a la metodología mostrada anteriormente. Este depósito se fija rígidamente el espécimen a la plataforma móvil para que la superficie a medir sea normal en la dirección de la indentación. Se selecciona un área superficial de la muestra de prueba que esté libre de irregularidades e imperfecciones y se coloca esta área debajo del penetrador por medio de la platina de micrómetro móvil. Se inicia el ciclo de prueba para que el penetrador entre mecánicamente en contacto con la muestra montada bajo una carga de 1000 gf (1 kgf), se aplica la carga completa, que se mantiene durante 15s y se retira.

Se mide la longitud de las diagonales de la impresión con el ocular micrométrico. A partir de las mediciones obtenidas se calcula la dureza de Vickers en función a la fuerza aplicada por el penetrador y el largo de las diagonales marcadas

sobre el material. Para obtener la máxima precisión, el espesor de recubrimiento mínimo permitido debe ser tal que la profundidad de la indentación no exceda las tres cuartas partes del espesor del recubrimiento, para minimizar el efecto del sustrato.

VIII.9 Ensayos de Tensión Mecánica del nanocompósito.

Los ensayos de tensión para las muestras de nanocompósito polimérico se llevaron a cabo en función a la norma ISO 527-1: “Plásticos – Determinación de propiedades de tracción” utilizando muestras con forma tipo halterio (dog-bone) a través de una máquina de ensayos universal para evaluar el alargamiento de una muestra de ensayo (ISO, 2019).

El tipo de molde seleccionado de la norma ISO 527-1 será el tipo 5A, el cual se marca como el recomendado a utilizarse para elastómeros entrecruzados (caucho vulcanizado). La Figura 7 muestra la forma de la probeta seleccionada y en la Tabla 3 se muestran las dimensiones estándar para cada uno de los segmentos de esta.

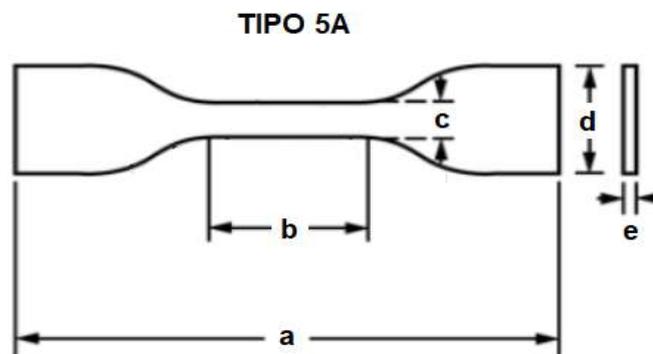


Figura 7. Probeta forma halterio tipo 5A seleccionada para pruebas de tensión mecánica en función a la norma ISO 527-1.

Tabla 3. Medidas estándar del molde halterio tipo IV

MEDIDA	L (mm)
a	75
b	25 ± 1
c	4 ± 0.1
d	12.5 ± 1
e	2.3-3

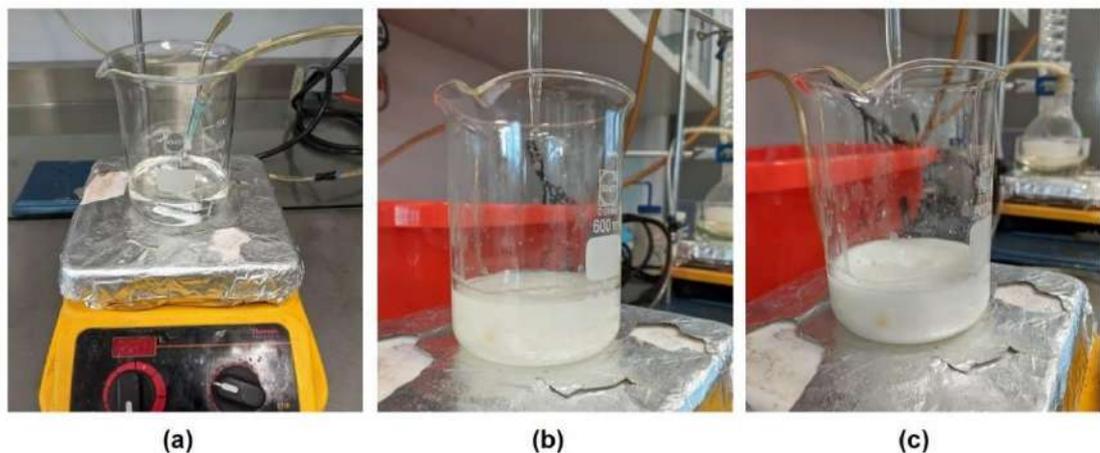
Inicialmente para determinar la tensión de tracción y resistencia a la tracción se coloca la muestra con mancuernas en los agarres de la máquina de prueba, con cuidado para ajustar la muestra para distribuir la tensión uniformemente sobre la sección transversal; esto evita complicaciones que impiden evaluar la resistencia máxima del material. Se enciende la máquina de ensayos y se observa la distancia entre los puntos de referencia, evitando paralaje.

Se registra la fuerza en los alargamientos especificados para la prueba y en el momento de la ruptura. La medición del alargamiento se realiza preferiblemente mediante el uso de un extensómetro. En la ruptura, se mide y registra el alargamiento al 10% más cercano.

IX. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IX.1 Síntesis de nanopartículas de TiO_2 por el método de sol-gel

Como parte del primer objetivo específico a cumplir se buscó la síntesis de nanopartículas de TiO_2 a través del método sol-gel, con base en la metodología mostrada en las secciones anteriores, mostrándose en la Figura 8 evidencia de la metodología utilizada durante el proceso de síntesis.



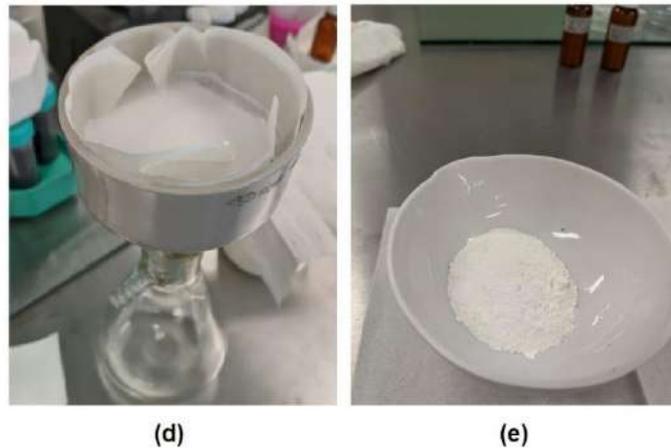


Figura 8. Proceso de síntesis mediante método sol-gel para las nanopartículas de TiO_2 , mostrándose (a) agitación en medio inerte, (b) inicio de hidrólisis, (c) final de hidrólisis, (d) filtración y el producto calcinado.

A través del seguimiento de la metodología mostrada en la Figura 8 es posible evidenciar ciertos procesos que ocurren durante la síntesis de las nanopartículas de TiO_2 , como se demostrará a continuación.

La hidrólisis, como se mencionó en las secciones anteriores, es el proceso que permite la formación estructuras sólidas a partir de precursores líquidos, en este caso el isopropóxido de titanio, el cual es incoloro como se observa en la imagen (a), es al momento de la adición del agua desionizada que inicia el proceso de hidrólisis, provocando la condensación de pequeñas partículas de color blanco, mostradas en los incisos (b) y (c) (Sugimoto, 2002). Es posible observar cómo la concentración de estas partículas hidrolizadas aumenta a medida que transcurre el tiempo, adquiriendo un tono blanquizco lechoso. Es durante el proceso de filtración (d), que se observa la separación de las fases líquidas que contienen al disolvente y algunos precursores sin reaccionar, y sólidas pertenecientes a las nanopartículas de TiO_2 sintetizadas durante este proceso sol-gel.

Finalmente, en el inciso (e) es posible observar el producto final posterior al proceso de calcinado a 450°C por 3 horas en un horno de convección. Este proceso de calcinado fue empleado primeramente con motivo de eliminar restos líquidos del proceso como el disolvente y agua, así como obtener a partir de los precipitados hidratados $\text{Ti}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ su estructura de óxido metálico TiO_2

(Sugimoto, 2002). Del mismo modo, las condiciones sobre las que se trabaja este proceso térmico permiten la transición un material amorfo a una estructura cristalina al aplicárle un tratamiento térmico sobre los 200°C, en este caso en su fase anatasa (Mosquera, 2016), como se muestra en la Figura 9, controlando la temperatura es posible evitar la presencia de otras fases cristalinas como rutilo y obtener en un producto cristalinamente homogéneo, tanto en su tamaño de partícula como en su fase cristalina.

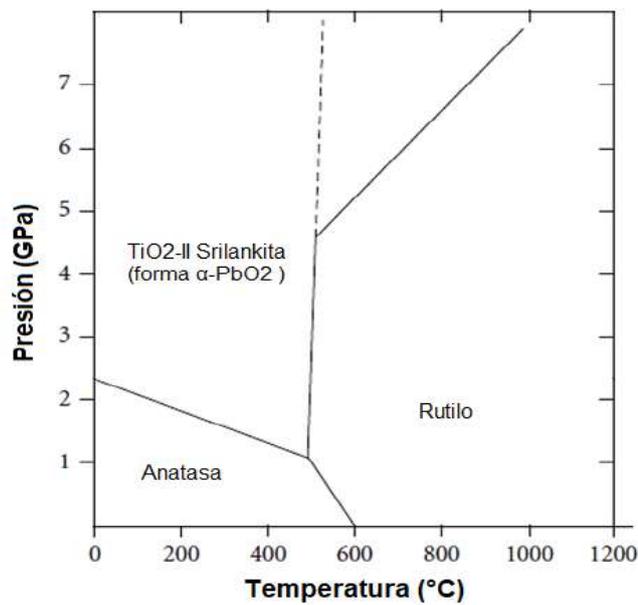


Figura 9. Diagrama de fases de TiO_2 presentando las estructuras y límites entre las fases cristalinas Anatasa, Rutilo y TiO_2 -II (Nie, 2009).

Durante la investigación, para la obtención del material necesario en los distintos análisis y grupos de estudio realizados, se llevaron a cabo tres procesos de síntesis, con un volumen individual de 298 ml de solución inicial, mostrándose el registro de los procesos realizados en la Tabla 4.

Tabla 4. Procesos de síntesis mediante método sol-gel para la obtención de nanopartículas de TiO_2 .

Síntesis	Fecha	C_3H_7OH (ml)	$C_{12}H_{28}O_4Ti$ (ml)	H_2O (ml)	TiO_2 (g)
1	21/09/2020	142	14	142	3.643
2	12/10/2020	142	14	142	3.489
3	21/06/2021	142	14	142	3.895

IX.2 Síntesis de nanopartículas de SiO₂ por el método de sol-gel.

Del mismo modo que con las nanopartículas de TiO₂, se llevó a cabo la síntesis de nanopartículas de SiO₂ mediante método sol-gel con base en el método Stöber, en el cual se controla la reacción de hidrólisis a través el pH de la solución, obteniéndose un material amorfo nanoestructurado no poroso (Topuz, 2015).

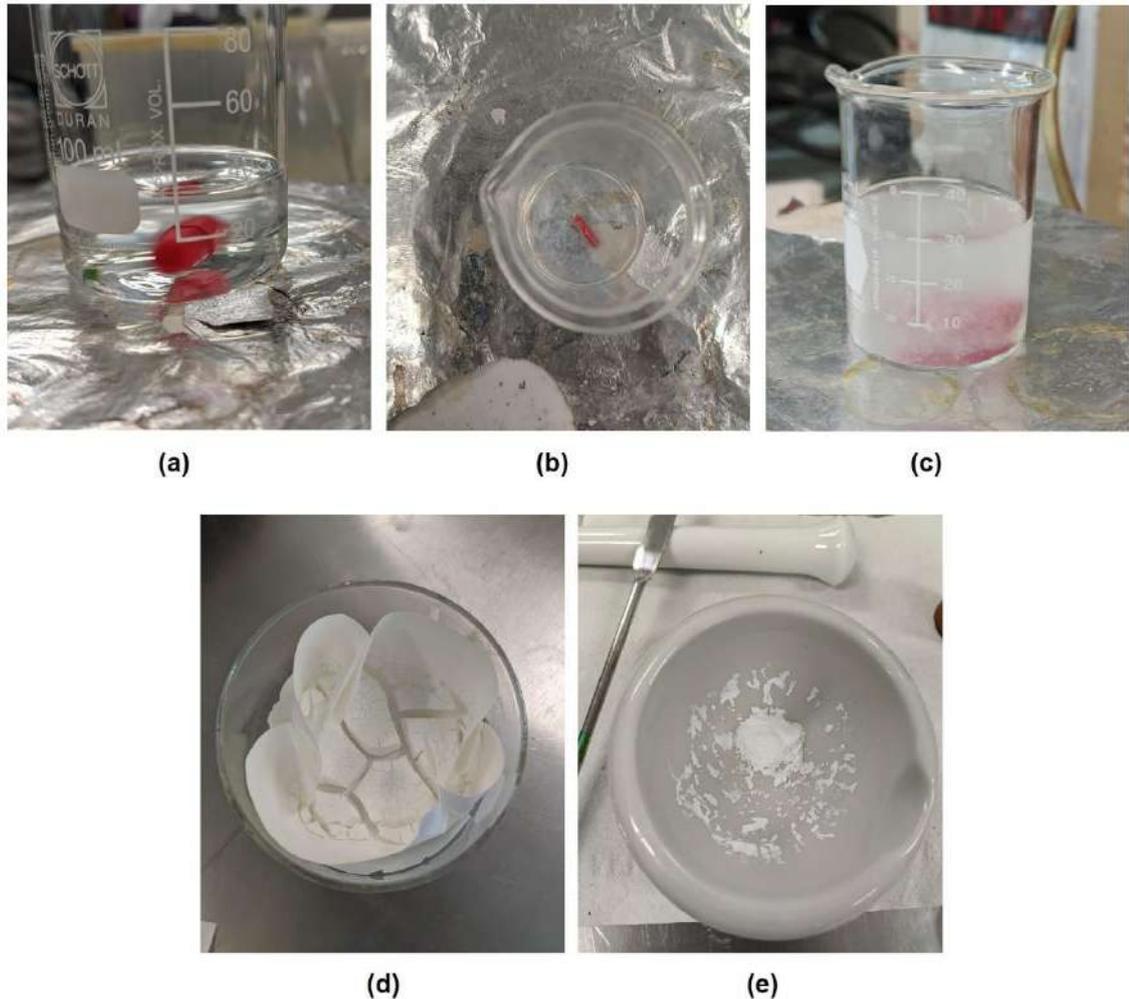


Figura 10. Proceso de síntesis mediante método sol-gel para las nanopartículas de SiO₂, mostrándose (a) agitación de la solución, (b) inicio de hidrólisis por adición de NH₃OH, (c) final de hidrólisis, (d) filtración y (e) producto pulverizado.

A través del seguimiento de la metodología mostrada en la Figura 10 es posible evidenciar los distintos procesos que ocurren durante la síntesis de las nanopartículas de SiO₂. A través de los incisos (a), (b) y (c) es posible dar seguimiento a través de la aparición de una coloración blanquecina al proceso de hidrólisis y condensación del tetraetilortosilicato que se lleva a cabo por medio

de la adición del reactivo NH_3OH , el cual aumenta la concentración de iones hidroxilo (OH^-) en la solución, promoviendo el proceso de hidrólisis del TEOS y permitiendo la formación del gel en forma de precipitado blanco en la solución como se describe en la Figura 11 (Selvarajan, 2020).

Al igual que el caso del TiO_2 , durante la filtración (d) ocurre la separación de la solución y disolvente sin reaccionar restante y las nanopartículas sólidas de SiO_2 .

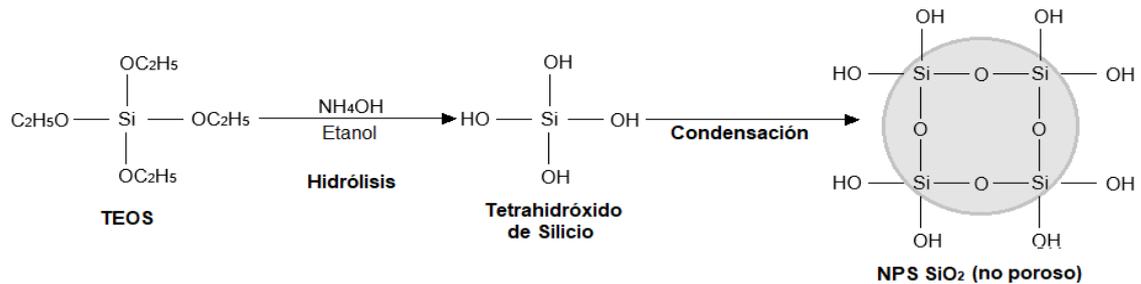


Figura 11. Reacción de hidrólisis y condensación de TEOS para la obtención de nanopartículas de SiO_2 a través del método sol-gel en medio básico.

A diferencia del proceso de síntesis del TiO_2 , en este caso no se lleva a cabo el proceso térmico en la muestra, sino solo un secado a temperatura ambiente para eliminar el disolvente volátil remanente. Para este sistema en concreto a través de un aumento de temperatura no es posible obtener un material cristalino, sino que mantiene sus propiedades amorfas con una tendencia a su fase cristalina cuarzo α como se muestra en el diagrama de fases de la Figura 12, demostrándose en la literatura que incluso sometiendo el gel a procesos térmicos desde 200°C hasta 1000°C , se mantienen las características amorfas de las nanopartículas de SiO_2 (Gorji, 2012), encontrándose también un aumento en el tamaño de partícula del sistema en función al aumento de temperatura y tiempo durante el proceso de calcinado (Azlina, 2016).

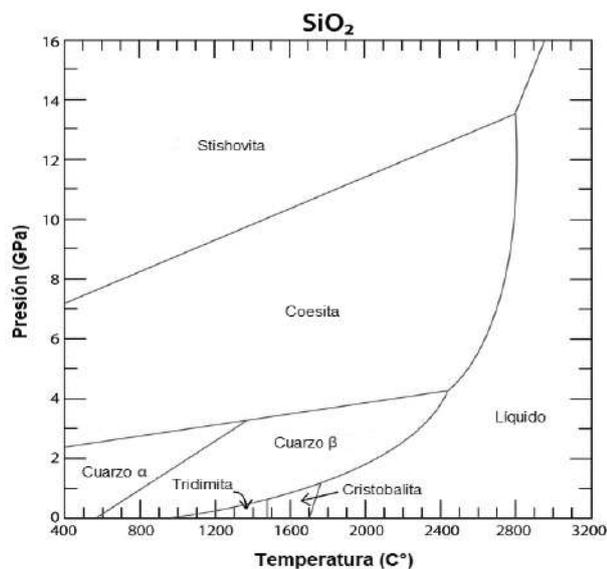


Figura 12. Diagrama de fases de SiO_2 presentando las estructuras y límites entre las distintas fases cristalinas (Lui & Bassett, 1986).

Para la obtención del material necesario en los distintos análisis y grupos de estudio realizados, se llevaron a cabo cuatro procesos de síntesis, con un volumen total de 54 ml de solución inicial, mostrándose el registro de los procesos realizados en la Tabla 5.

Tabla 5. Procesos de síntesis mediante método Stöber por sol-gel para la obtención de nanopartículas de SiO_2 .

Síntesis	Fecha	H ₂ O (ml)	C ₂ H ₅ OH (ml)	TEOS (ml)	SiO ₂ (g)
1	22/09/2020	1.2	4 ml	3.78	0.316
2	23/09/2020	2.4	8 ml	7.56	0.661
3	12/10/2020	3.6	12 ml	11.3	2.543
4	23/06/2021	7.1	24 ml	22.6	4.102

IX.3 Difracción de Rayos X de nanopartículas TiO_2 y SiO_2 .

Como parte de la caracterización de las nanopartículas obtenidas de TiO_2 y SiO_2 se realizaron análisis de Difracción de Rayos X (DRX) con motivo de determinar las características estructurales de los sistemas sintetizados, como lo es si son cristalinos o amorfos, la fase cristalina en la que se encuentra en comparación con la literatura, los planos cristalinos que se presentan en mayor abundancia, el tamaño de cristalito a través del método de Williamson-Hall, y otros aspectos como la simetría del espectro y presencia de estrés en la red.

Los análisis realizados se llevaron a cabo en un difractómetro de rayos X Bruker modelo D8 Advance, con un ánodo de emisión $\text{CuK}\alpha$ y una longitud de onda (λ) de 1.5418 Å. El equipo fue operado a 30 kV y 15 mA, con un ángulo de barrido (2θ) de 10° a 80° a una tasa de 2° por minuto. En la Figura 13 se muestra el resultado obtenido del análisis de DRX a las nanopartículas de TiO_2 sintetizadas a través del método sol-gel, siendo comparadas con la base de datos JCDPS 01-070-6826 PDF, que corresponde al dióxido de titanio en fase cristalina anatasa.

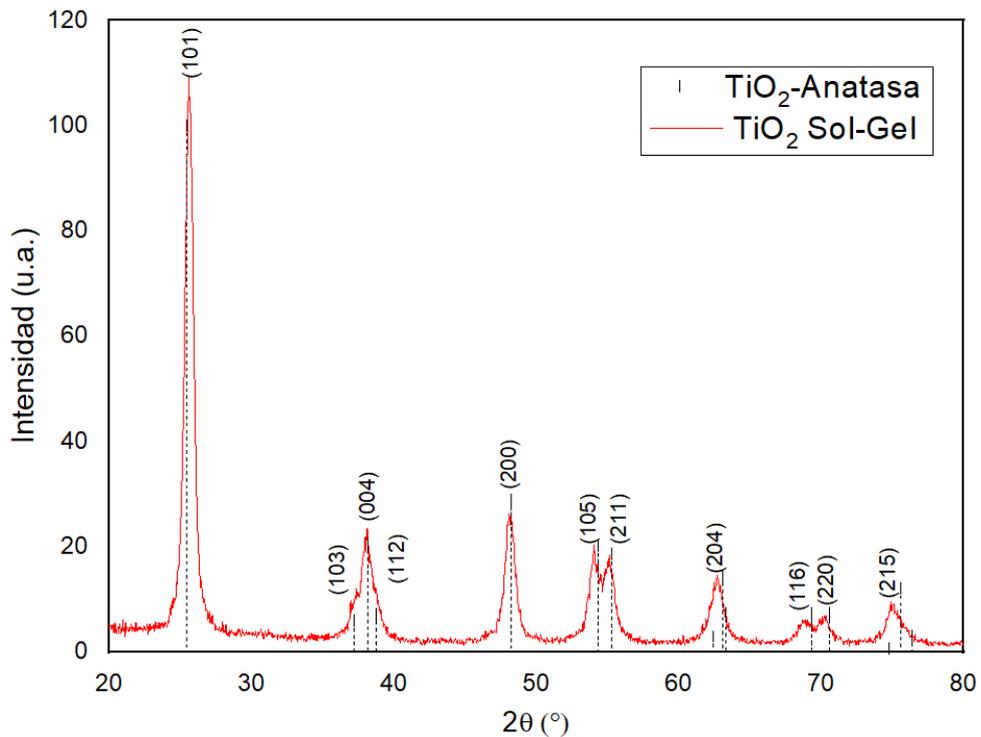


Figura 13. Espectroscopía de Difracción de Rayos X de las nanopartículas de TiO_2 obtenidas a través del método sol-gel comparado con su fase cristalina anatasa.

Por medio de la comparación realizada, es posible evidenciar que el dióxido de titanio obtenido a través de la metodología propuesta presenta todas las reflexiones de planos característicos del titanio fase anatasa, así como la relación de intensidades entre los distintos planos presentes, sin presentarse difracciones detectables de las demás fases cristalinas de rutilo y brookita.

A partir del tratamiento del espectro de DRX de las nanopartículas de TiO_2 también es posible determinar el tamaño de cristalito a través del método Williamson-Hall, el cual, utilizando un análisis de todas las señales de difracción

pertencientes a los planos en el cristal y el ángulo al que presentan este fenómeno, permite determinar el tamaño del cristalito promedio del material a través de la anchura de las señales de difracción (β), atribuyéndoselo tanto al factor de tamaño de cristalito (L) como a la presencia de tensión en la red (ϵ) a través de un análisis gráfico mediante la ecuación (5) (Williamson, 1953).

$$\beta \cos \theta = \left(\frac{K\lambda}{L} \right) + 4\epsilon \sin \theta \quad (5)$$

A través del software de Origin Pro® Graphing & Analysis fue posible calcular del difractograma los distintos parámetros que se requieren para el análisis gráfico, registrándose los valores obtenidos en la Tabla 6.

Tabla 6. Registro de parámetros del difractograma de TiO_2 fase anatasa para el estudio de tamaño de cristalito mediante método Williamson-Hall.

Reflexión	Plano	2θ (°)	β	$\beta \cos \theta$
1	101	25.1719	0.0103	0.0101
2	200	37.7095	0.0088	0.0083
3	105	38.3689	0.0099	0.0094
4	211	47.9149	0.0109	0.0099
5	204	53.8764	0.0108	0.0096
6	116	54.9223	0.0112	0.0100
7	220	62.5822	0.0117	0.0100
8	215-301	75.0763	0.0105	0.0083

Finalmente, con base en la ecuación (5) se grafican los resultados de modo que se describa la ecuación de una función lineal ($y = a + bx$), correspondiendo al eje de las abscisas y ordenadas a los parámetros $\sin \theta$ y $\beta \cos \theta$ respectivamente. En la Figura 14 se muestran los parámetros anteriormente descritos graficados para las distintas señales de difracción, a los cuales se le ajusta una función lineal la cual representa la tendencia que presentan los resultados obtenidos.

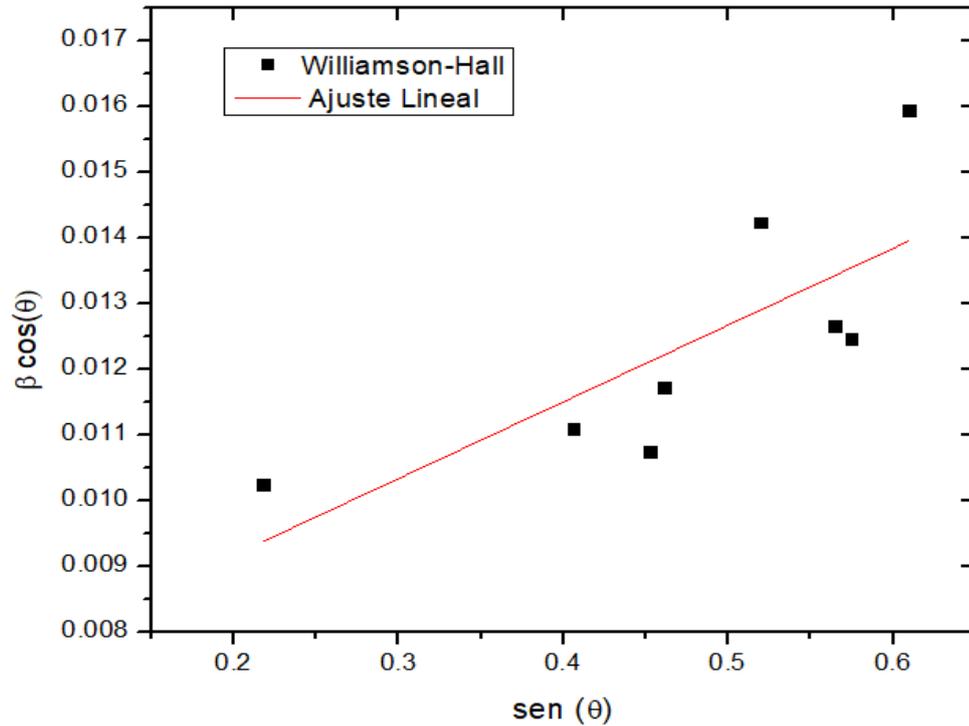


Figura 14. Gráfica para la obtención del tamaño de cristalito de las nanopartículas de TiO_2 a través del método Williamson-Hall

A partir del ajuste lineal realizado es posible determinar los valores de ordenada al origen ($K\lambda/L$) y pendiente de la recta (4ϵ) los cuales representan la contribución de la tensión en la red y tamaño de cristalito al ensanchamiento de la señal de difracción respectivamente. La ecuación obtenida a partir de este análisis es $y = 0.00683 + 0.01167x$ con un coeficiente de determinación (R^2) de 0.765, con un término de tensiones (ϵ) de 0.003 y un tamaño de cristalito (L) de 22.55 nm.

A través de la espectroscopía DRX en la Figura 13 y del análisis Williamson-Hall anteriormente realizado, también es posible inferir que la metodología de síntesis sol-gel utilizada permite la obtención de un sistema nanoestructurado con baja presencia de tensiones mecánicas en su red, evidenciándose gráficamente al obtenerse reflexiones de Bragg sin corrimientos y con una distribución normal simétrica respecto a los máximos de difracción; y cuantitativamente a través del parámetro de tensiones en la red ϵ , el cual al presentar una magnitud pequeña, representa una menor contribución al ensanchamiento de las señales de difracción y por lo tanto una menor presencia de microtensiones en la red

crystalina del material (Cruz, 2005), siendo esto comprensible debido a la naturaleza del proceso de síntesis, en el cual, durante la formación de las nanoestructuras no se utilizan parámetros que puedan generar la presencia de esfuerzos mecánicos o deformaciones en gran medida, como sería el uso de temperatura o presión.

En la Figura 15 se muestra el resultado obtenido del análisis de DRX a las nanopartículas de SiO₂ sintetizadas a través del método sol-gel, observándose claramente una estructura amorfa en el material, con una señal de difracción principal extensa que va desde las magnitudes 2θ de 15° hasta los 30°.

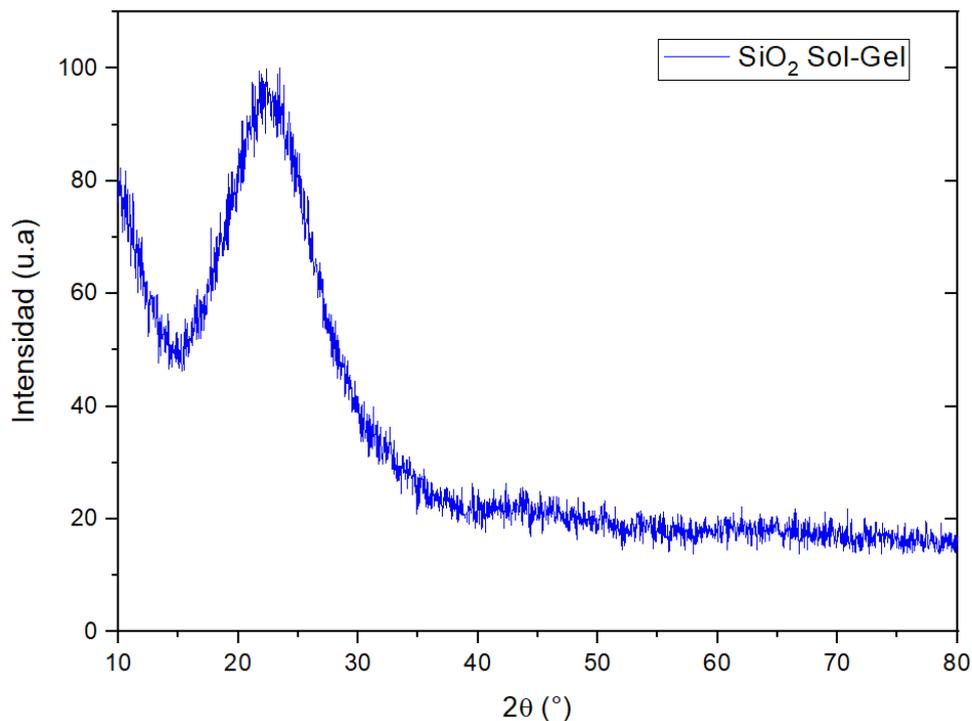


Figura 15. Espectroscopía de Difracción de Rayos X de las nanopartículas de SiO₂ obtenidas a través del método sol-gel.

En comparación con la literatura, es posible determinar que esta señal de difracción es característica de los materiales base silicio, presentando una contribución principalmente de la fase cristalina SiO₂ cuarzo-α (Gorji, 2012), el cual es congruente con la fase cristalina esperada de su diagrama de fases (Figura 12) y de las condiciones de síntesis sol-gel implementada.

Debido a la naturaleza amorfa de este sistema no es posible realizar un análisis detallado sobre las señales de difracción como en caso de las nanopartículas de

TiO₂, siendo posible solamente la identificación cualitativa de las nanopartículas de SiO₂ a través de la comparación con la literatura.

IX.4 Espectroscopía Raman de nanopartículas TiO₂ y SiO₂.

Para continuar con la caracterización de las estructuras obtenidas de TiO₂ y SiO₂ se realizaron ensayos de Espectroscopía Raman con el objetivo identificar los modos vibracionales característicos de los sistemas sintetizados y corroborar la fase cristalina y grupo puntual que estas nanoestructuras presentan, en comparación con la literatura. Los ensayos realizados se llevaron a cabo con el equipo LabRAM HR (Horiba Scientific) utilizando un láser de NdYHA con longitud de onda $\lambda=523$ nm.

En la Figura 16 se muestra el resultado obtenido de la espectroscopía Raman realizada a las nanopartículas de TiO₂ sintetizadas a través del método sol-gel, siendo posible identificar los seis modos vibracionales activos en Raman característicos de la fase cristalina tetragonal anatasa del TiO₂, $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$ con un grupo espacial D_{4h}^{19} (Otakar, 2012). En la Tabla 7 se muestran estos modos vibracionales característicos junto con el número de onda (cm^{-1}) en el cual se encuentran, concordando con los resultados obtenidos en la espectroscopía.

Tabla 7. Modos vibracionales de TiO₂ fase anatasa y correspondiente número de onda (ν) obtenidos a través de espectroscopía Raman.

Modo Vibracional	ν (cm^{-1})
E _g	144
E _g	197
B _{1g}	399
A _{1g}	513
B _{1g}	519
E _g	639

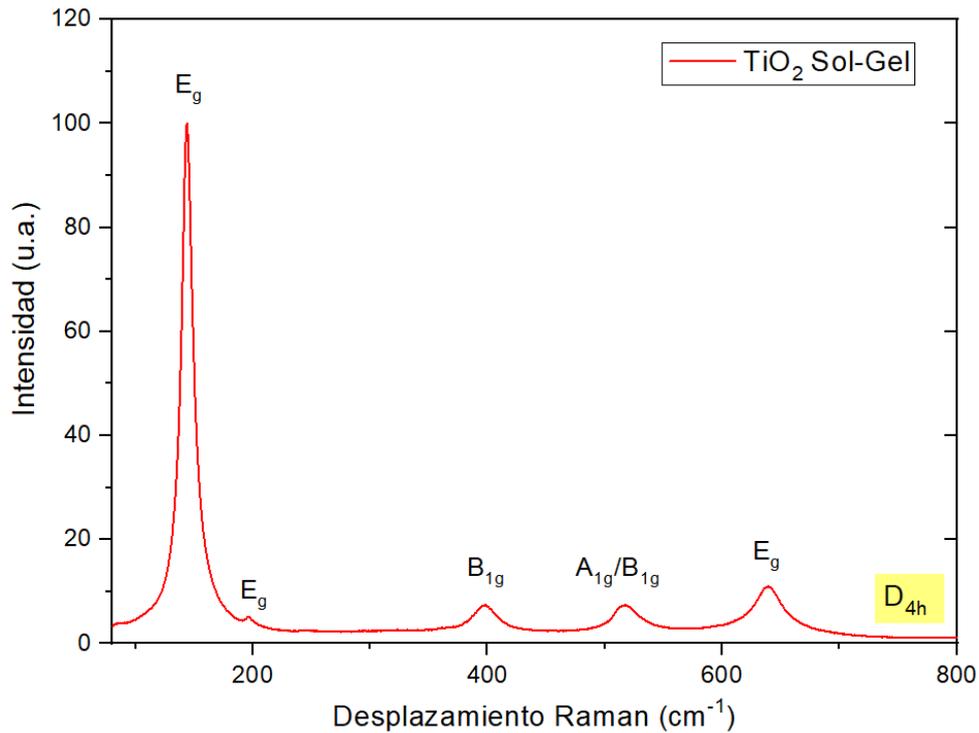


Figura 16. Espectroscopía Raman de nanopartículas de TiO_2 obtenidas con método sol-gel con grupo espacial D_{4h} correspondiente a su fase anatasa.

Es posible identificar la naturaleza de cada uno de estos modos vibracionales característicos, siendo representados en la Figura 17, donde se muestra esquemáticamente el movimiento vibracional de los átomos de Ti y O dentro de la celda unitaria anatasa. El modo A_{1g} pertenece a un movimiento vibracional de puros átomos de oxígeno, el cual se superpone energéticamente con el modo $B_{1g}(2)$. Por su parte, el modo vibracional $B_{1g}(1)$ representa vibraciones puras de átomos de Ti, mientras que las vibraciones restantes (E_g) corresponden a vibraciones de átomos de O y átomos de Ti en combinación como se puede apreciar en el diagrama (Otakar, 2012).

La presencia de estos modos vibracionales característicos también permite corroborar, junto con los análisis DRX, la ausencia de señales perceptibles de las fases cristalinas rutilo y brookita, lo cual confirma la obtención de un nanomaterial cristalino de fase homogénea con la presencia solamente de su fase anatasa.

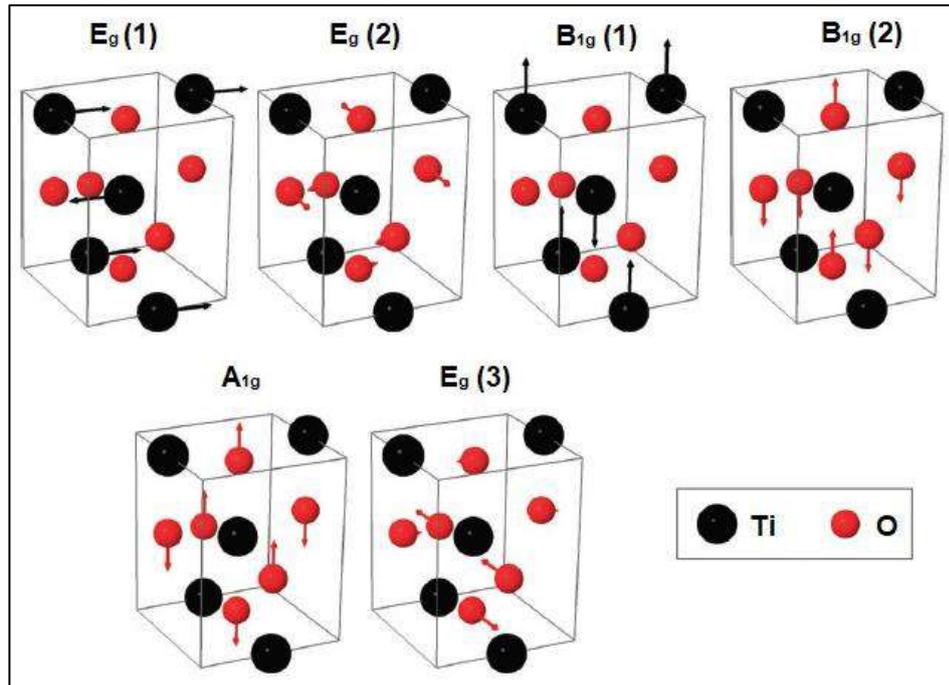


Figura 17. Esquema de vibraciones atómicas activas en espectroscopía Raman para TiO_2 fase anatasa. Las flechas representan la dirección, simetría y amplitudes de las vibraciones (Otakar, 2012).

La Figura 18 muestra el resultado de la espectroscopía Raman realizada a las nanopartículas de SiO_2 sintetizadas a través del método sol-gel, donde, a pesar de tenerse una estructura cristalina amorfa sin una celda unidad definida, es posible identificar los modos vibracionales característicos activos en Raman al comparar el espectro obtenido con la literatura sobre el estudio de la sílice nanoestructurada (Spanillo, 2014). De este modo, se identificaron los modos vibracionales activos en Raman propios de este sistema, los cuales se enlistan en la Tabla 8 con su respectivo rango de energías a través del número de onda.

Tabla 8. Modos vibracionales de nanopartículas de SiO_2 amorfo y su correspondiente número de onda (ν) obtenidos a través de espectroscopía Raman.

Modo Vibracional	ν (cm^{-1})
R	410
D ₁	490
D ₂	605
Si-O-Si	800
R-OH	980

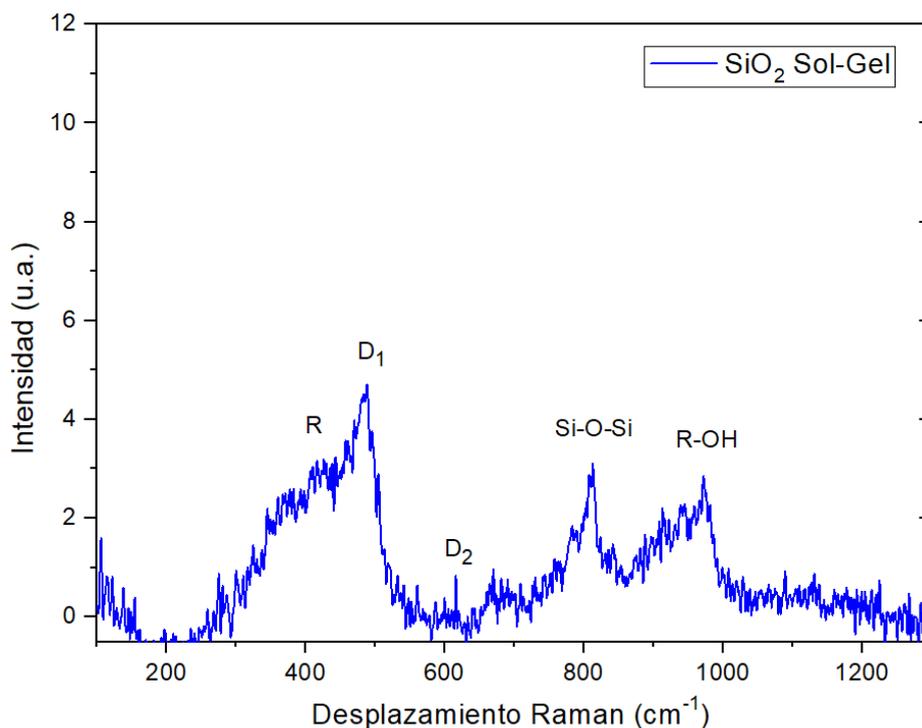


Figura 18. Espectroscopía Raman de nanopartículas de SiO_2 obtenidas con método sol-gel y sus respectivos modos vibracionales.

Fue posible identificar cinco modos vibracionales característicos del sistema, donde R representa el modo de flexión de los átomos de oxígeno en anillos de n-átomos, D_1 corresponde al modo de relajación de “respiración” de los anillos de 4-átomos, D_2 corresponde al modo de relajación de “respiración” de los anillos de 3-átomos, la señal Raman dentro de los 800 cm^{-1} representa el modo de vibración de la rama óptica del SiO_2 perteneciente al sistema O-Si-O; finalmente, la señal a 980 cm^{-1} corresponde a la vibración de la molécula OH- respecto al átomo de silicio en la red (Spanillo, 2014).

Con apoyo de la literatura también es posible, a través de la presencia del modo vibracional D_2 , confirmar la obtención de un material de sílice con estructura no porosa, lo cual confirma lo esperado por la metodología utilizada durante el proceso de síntesis (Spanillo, 2014). Es importante observar cómo, a pesar de contar con una estructura amorfa el análisis Raman permite identificar el material sintetizado mediante una aproximación diferente a los DRX, el cual necesita de un arreglo espacial ordenado, al evaluar las energías de vibración de los enlaces

del material, relacionándose más con el ambiente químico del sistema y permitiendo identificar en este caso la obtención de sílice nanoestructurada.

IX.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM) de nanopartículas TiO_2 y SiO_2

Finalmente, como última caracterización de las nanopartículas sintetizadas por el método sol-gel, se analizaron en polvo las estructuras TiO_2 y SiO_2 a través de la microscopía electrónica de transición (TEM), con el objetivo de identificar el tamaño promedio de partícula obtenido a través de las metodologías seleccionadas, así mismo determinar la dispersión de tamaños que presentan. Los ensayos de microscopía realizados se llevaron a cabo en la Facultad de Microbiología en CFATA-UNAM.

En la Figura 19(a) se observa la imagen de las nanopartículas de TiO_2 , obtenida del microscopio electrónico, junto con la escala correspondiente a la magnificación. En esta imagen es posible encontrar nanopartículas aglomeradas, las cuales pueden identificarse de mejor manera en las zonas cercanas al borde de estos cúmulos. La presencia de aglomeración en estos procesos de síntesis sol-gel es dependiente directamente de la metodología y condiciones de reacción seleccionados, siendo el sol-gel la que (Rahman, 2008) (Verrleysen, 2014).

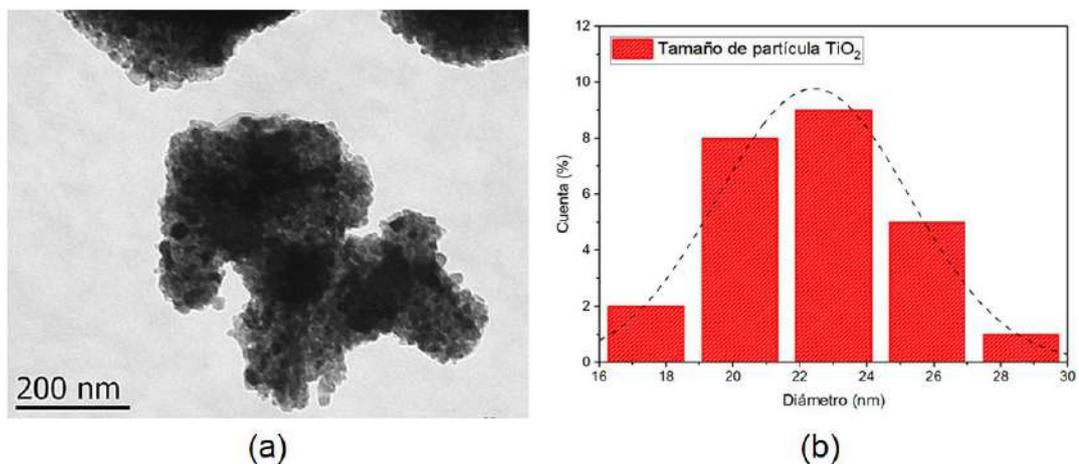


Figura 19. Análisis de tamaño de partícula de NPs TiO_2 . (a) Imagen obtenida de la microscopía electrónica de transmisión y (b) Análisis estadístico de dispersión y tendencia de tamaño de partícula.

Junto con lo anterior, en la Figura 19(b) se realizó un análisis estadístico de dispersión con ayuda del software OriginPro®. Con apoyo de las imágenes obtenidas, se determinó el tamaño de partícula promedio de las nanopartículas de TiO₂, tomando un muestreo de 25 mediciones, y realizando un histograma de dispersión. A partir de las mediciones y análisis realizados, se obtuvo un tamaño de partícula promedio de 22.4 ± 2.9 nm, mostrando un comportamiento con distribución Gaussiana (distribución normal) (Clifford, 2014).

La misma metodología se realizó para las nanopartículas de SiO₂, donde en la Figura 20(a) se observa una de las imágenes obtenidas del microscopio electrónico. En esta imagen puede observarse un mayor agregado de nanopartículas en comparación con las de TiO₂, siendo esto posiblemente debido a una mayor energía superficial de las partículas de SiO₂ al tener un tamaño de partícula menor, y por consiguiente teniendo una mayor tendencia a aglomerarse (Nanda, 2003). Lo anterior dificulta aún más el conteo de las partículas de manera individual, siendo necesario realizar los análisis solamente en los bordes del agregado, donde la densidad de partículas disminuye, haciendo que, por contraste, sea posible realizar la medición de diámetro.

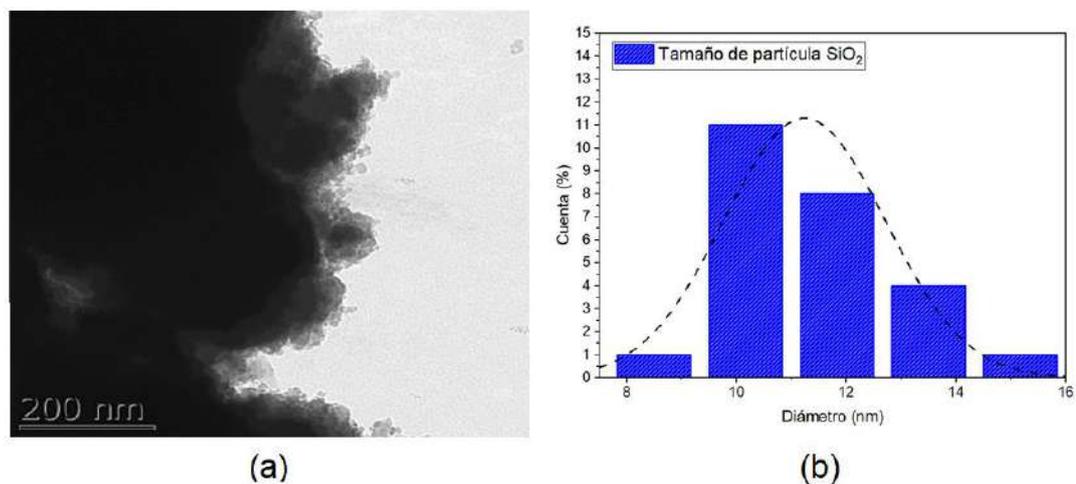


Figura 20. Análisis de tamaño de partícula de NPs SiO₂. (a) Imagen obtenida de la microscopía electrónica de transmisión y (b) Análisis estadístico de dispersión y tendencia de tamaño de partícula.

Del mismo modo, en la Figura 20(b) se muestra el histograma de dispersión de tamaño promedio de partícula para el SiO₂ realizado igual que el TiO₂, con un

muestreo de 25 mediciones. Se obtuvo un tamaño promedio de 11.2 ± 1.5 nm con un comportamiento con distribución estadística normal.

Al comparar ambas nanopartículas se observan dos aspectos que pueden ser determinantes al encontrarse en solución dentro del compósito. Primeramente, se observa una diferencia notable en las dimensiones de partícula, teniendo las de TiO_2 el doble tamaño con respecto a las de SiO_2 ; esta diferencia física en las nanopartículas puede modificar en gran medida la interacción con las cadenas poliméricas, aumentando el grado de interacción al aumentar el área interfacial entre polímero-partícula, viéndose beneficiado al disminuir el tamaño de partícula (Crosby, 2007).

Como segundo parámetro, el grado de aglomeración, también puede jugar un papel importante en la interacción reforzante-polímero. Al comparar ambas microscopías, se observa que las nanopartículas de TiO_2 presentan menor agregación que las de SiO_2 , pudiendo compensar el hecho de presentar un tamaño de partícula mayor. En este caso, al encontrarse un mayor grado de aglomeración, el área superficial “disponible” de las nanopartículas, disminuye, reduciendo la interacción que este refuerzo pueda tener con las cadenas (Crosby, 2007).

IX.5 Espectroscopía Infrarroja de nanocompósito PDMS.

Con el objetivo de identificar la matriz de PDMS obtenida a través de la reacción de reticulación de los compósitos sintetizados, se realizaron análisis de espectroscopía infrarroja a los recubrimientos con distintas concentraciones de nanopartículas (TiO_2 y SiO_2). A través de esta espectroscopía se busca identificar los modos vibracionales característicos de los sistemas sintetizados, corroborar la presencia de las nanoestructuras en la red polimérica y la posible interacción que se tiene entre estas estructuras.

En la Figura 21 se muestra el resultado obtenido de la espectroscopía infrarroja realizada a los compósitos, siendo posible identificar los modos vibracionales activos en estos análisis característicos del polímero entrecruzado PDMS comparándose con la literatura (Lin-Vien, 1991) (Mark, 1999) . Así mismo en la

Tabla 9 se muestra la vibración de los enlaces correspondientes encontrados en la literatura y asignados a las vibraciones encontradas en el sistema, también se enlista el número de onda en el que se encuentran en correspondencia con la Figura 21.

Tabla 9. Modos vibracionales del polímero PDMS visibles en espectroscopía infrarroja (Lin-Vien, 1991) (Mark, 1999).

#	Enlace en vibración	Número de Onda (cm ⁻¹)
a	-Si(CH ₃) _n	2905-2960
		1280-1255
b	-Si(CH ₃) ₂ -O-Si(CH ₃) ₂ -	2905-2960
		1390-1410
		1100-1000
c	Si-(CH ₃) ₂	1410
		850-730
		730-650
d	Si-(CH ₃) ₃	850-840
		765
		715-680
e	Si-OH	3640-3695
		810-960
f	Si-CH ₃	1410
		750-870
		730-650

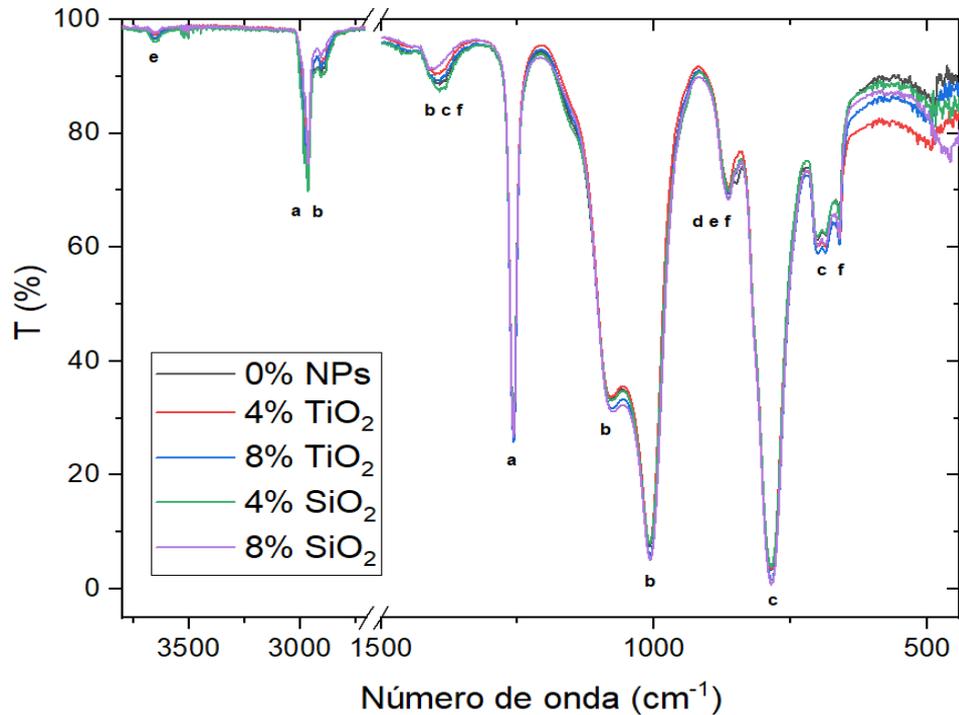


Figura 21. Espectroscopía Infrarroja de distintos compósitos en comparación con el material PDMS sin reforzantes, mostrando los modos vibracionales característicos del polisiloxano.

A través de los resultados obtenidos y la comparación con la literatura, es posible identificar todos los modos vibracionales correspondientes a este polisiloxano en cada una de las muestras de compósitos estudiados con distintas concentraciones, esto sin observar un cambio significativo en el rango energético de absorción de energía (número de onda), en el porcentaje de transmisión de energía (intensidad de señales) ni en la dispersión de estos modos vibracionales (forma de las señales).

Lo antes mencionado indica que la interacción entre las nanopartículas y la matriz polimérica no parece modificar los modos vibracionales propios de las cadenas de PDMS reticuladas, lo cual permitiría proponer que estas dos estructuras no presentan una interacción química a través de formación de enlaces covalentes, sino que podrían relacionarse a través de atracciones electrostáticas de menor energía como interacciones de Van der Waals como se formula en la literatura (He, 2006) (Gupta N. , 2021).

Un aspecto importante para destacar es la zona inferior de este análisis, en el rango de 800 a 400 cm^{-1} . En esta zona la literatura indica que es posible identificar los modos vibracionales correspondientes a las nanopartículas TiO_2 y SiO_2 como se muestra en la Figura 22 (Praveen, 2013) (Saravanan, 2020).

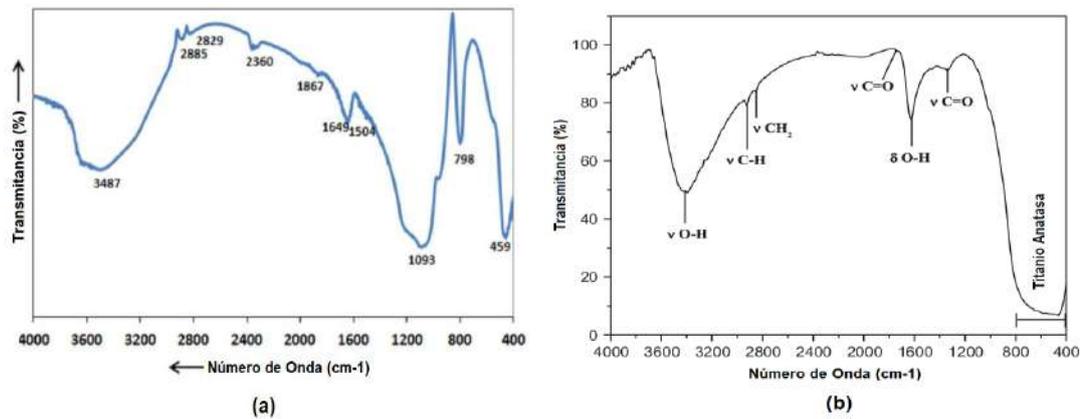


Figura 22. Espectro Infrarrojo para nanopartículas de (a) SiO_2 (Saravanan, 2020) y (b) TiO_2 (Praveen, 2013).

Con base en la información de la Figura 22(a), es posible identificar que las señales de transmitancia de las nanopartículas SiO_2 son muy similares a las encontradas en el PDMS, esto debido a la naturaleza química tan similar de ambas estructuras, predominando los enlaces Si-O Y Si-OH que también se encuentran en la matriz polimérica. Es en la zona cercana a los 500-450 cm^{-1} donde se observa un cambio en el comportamiento del compuesto PDMS-10% SiO_2 , el cual, al compararse con la literatura, coincide con modo vibracional de flexión del enlace Si-O-Si correspondiente a las nanopartículas de SiO_2 (Praveen, 2013).

Por su parte, en la Figura 22(b) en el rango de 800 a 400 cm^{-1} se presenta un modo vibracional de gran amplitud correspondiente al enlace Ti-O-Ti propio de la fase cristalina anatasa del TiO_2 . Al comparar esta información con el espectro obtenido de los nanocompuestos es posible detectar en este rango de energía un ligero aumento en las intensidades de transmitancia de los compósitos que contienen nanopartículas de TiO_2 , esto sin llegar a modificar la forma que describe el espectro del PDMS (Saravanan, 2020).

IX.7 Síntesis de nanocompuestos PDMS/NPTiO₂ y PDMS/NPSiO₂.

Una vez sintetizadas y caracterizadas las nanopartículas de TiO₂ y SiO₂ por las técnicas correspondientes, se prosiguió con la síntesis de los nanocompuestos de los 9 grupos de estudio propuestos a través de la metodología explicada con secciones anteriores. En la Figura 23 se muestran diferentes etapas durante la síntesis de estos compósitos poliméricos, desde la adición y agitación de los componentes, hasta la obtención del nanocompuesto sólido.

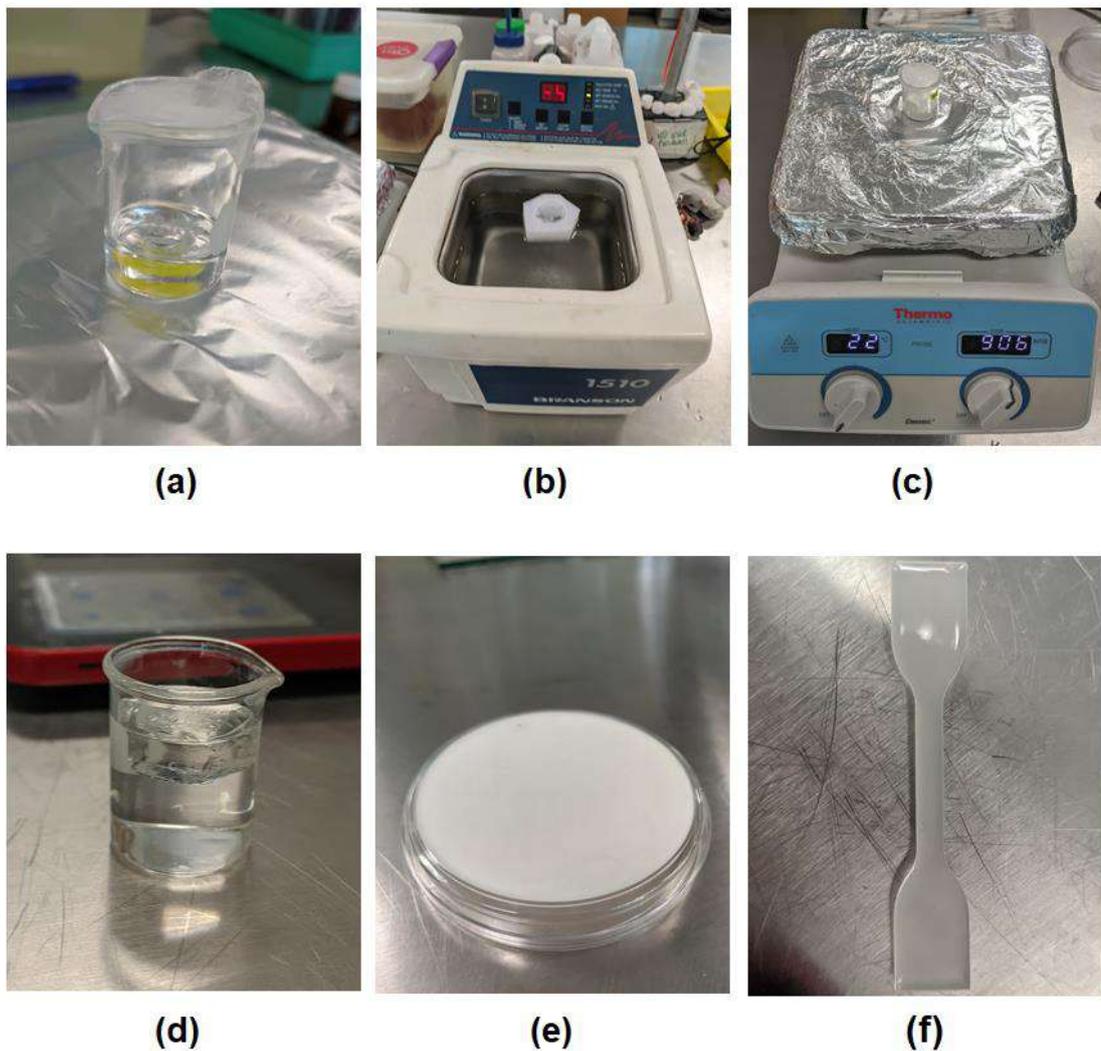


Figura 23. Proceso de síntesis de nanocompuestos PDMS-%NP mostrando (a) integración de PDMS, disolvente y TEOS, (b) baño ultrasónico, (c) agitación mecánica, (d) determinación de densidad del compuesto, y depósito del material en (e) placas y (f) probetas halterio.

Durante la síntesis de los nanocompuestos se identificaron distintos factores clave que permitieron facilitar y mejorar el polímero obtenido ya fuera depositado

en placa o en probeta. Estos factores involucraron parámetros como los tiempos y velocidad de agitación, la temperatura y la viscosidad de la solución. La viscosidad de la solución fue el parámetro de mayor importancia durante la parte experimental de la síntesis, ya que, a pesar de no realizarse análisis cuantitativos de la misma, está resultó de suma importancia para la agitación del compuesto líquido, así como facilitar la integración de sus distintos componentes (disolvente, polímero, reforzante, agente entrecruzante y catalizador).

El disolvente dimetilcetona desempeñó dos funciones principales durante la síntesis del nanocompuesto, inicialmente como un medio para disolver las nanopartículas antes de adicionarse al polímero, permitiendo que estas se dispersaran con mayor facilidad en la matriz líquida. Por otro lado, al adicionar esta solución disolvente-nanopartículas al polímero se redujo la viscosidad de este (3000 cPs inicial) lo cual, apoyado con la buena solubilidad que presenta este disolvente en el PDMS, facilitó la obtención de una solución homogénea de menor viscosidad con los tres componentes integrados y que se facilitara la agitación tanto ultrasónica como mecánica.

El uso y control de la agitación en baño ultrasónico permitió modificar las características del polímero a medida que transcurría el proceso de síntesis, apoyándose o absteniéndose de ella según fuera el caso. Debido a la volatilidad del disolvente, fue que no se utilizó la agitación ultrasónica para su integración con las nanopartículas, sino hasta la adición de los demás componentes, donde fue empleado no solo para la integración de los mismos, sino que, apoyándose con el aumento de temperatura que este medio de agitación genera y la volatilidad del disolvente, se eliminó gran parte de la dimetilcetona utilizada (~90%), la cual no formaría parte de la reacción de entrecruzamiento; y al aumentar la temperatura también se reduciría la viscosidad para facilitar la agitación mecánica del material compuesto (Monteiro & Juvenato, 2018).

Finalmente, una vez adicionado el catalizador DBTL se utilizó únicamente la agitación mecánica, ya que se observó que una vez iniciada la reacción el uso del baño ultrasónico aceleraba la velocidad del proceso de entrecruzamiento propiciado por el aumento de energía y temperatura al sistema, identificado por

el incremento progresivo de la viscosidad del compuesto (Wolff, 2012), llegando casi a solidificar en el vaso de precipitados y haciendo imposible la agitación mecánica y su posterior aplicación.

Con motivo de caracterizar el material sintetizado y facilitar la determinación del espesor del compuesto aplicado en función del área del sustrato y peso del recubrimiento, se determinó la densidad del material a través de una prueba gravimétrica, obteniéndose una pieza de compuesto polimérico con dimensiones de 11.6 x 11.6 x 8.8 mm el cual tuvo un peso de 1.178 g. A través de esta muestra del compuesto sólido fue posible determinar la densidad del material una vez se ha entrecruzado por completo a través de la ecuación (6)

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (6)$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1.178 \text{ g}}{1.16 \text{ cm} \times 1.16 \text{ cm} \times 0.88 \text{ cm}} = \frac{1.178 \text{ g}}{1.184 \text{ cm}^3}$$

$$\rho = 0.995 \text{ g/cm}^3$$

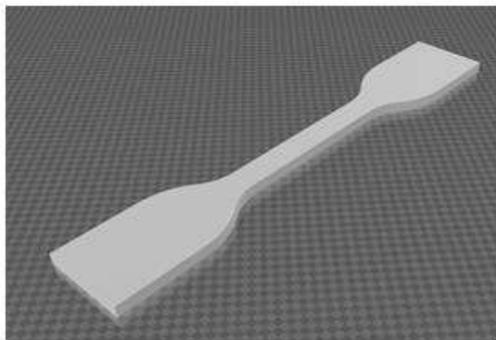
El conocimiento de estos factores antes mencionados fue esencial para favorecer la síntesis y aplicación de los distintos grupos de estudio, buscándose facilitar la parte experimental de síntesis y tener un mayor control sobre los recubrimientos aplicados en los distintos sustratos y probetas.

IX.8 Probetas poliméricas del nanocompuesto.

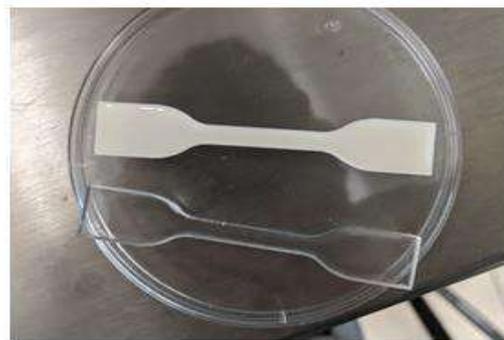
Para la realización de las pruebas mecánicas de tensión fue necesario la elaboración de probetas en forma halterio a través de la técnica de vaciado del recubrimiento líquido y su solidificación a temperatura ambiente. En la obtención de estas probetas se utilizaron moldes de acrílico como se muestran en la Figura 24(a) con la capacidad de obtener en una sola experimentación las 5 repeticiones de probetas para cada grupo de estudio, como indica la norma ISO 527-1.



(a)



(b)



(c)

Figura 24. (a) Molde acrílico utilizado en la obtención de probetas para pruebas mecánicas de tensión, (b) imagen de archivo stl utilizado para el diseño de probetas y (c) Probetas obtenidas de compósitos PDMS-%NPs.

La obtención de las probetas a partir de vaciado en moldes de acrílico por corte láser se llevó a cabo a partir del vector .stl mostrado en la Figura 24(b) en vez por cortes individuales de placas de compuesto como en algunos otros trabajos de investigación (Seghir, 2015) (Salazar C. , 2019), ya que permitió primeramente reducir el desperdicio de material sintetizado al no tenerse que cortar piezas del material. Así mismo, se aseguró la repetibilidad de las 5 probetas de cada grupo de estudio, eliminando los posibles errores al realizar los cortes de la placa ya que solo se colocaba el peso deseado del compuesto y se retiraba la probeta del molde una vez sólida; también facilitó la obtención de probetas uniformes de un espesor de hasta 3 mm, mayor al que se podría por corte de placas, aumentando en consecuencia los rangos de esfuerzo ingenieril que estas probetas soportarían en los ensayos mecánicos al aumentar el área transversal de ensayo (Askeland, 2012).

Para la obtención de las probetas tipo halterio, al igual que durante el proceso de síntesis del nanocompósito, la viscosidad fue un punto muy importante a tener en cuenta al hacer el depósito del recubrimiento líquido, ya que, si este era muy viscoso, se obtenían probetas con una gran cantidad de burbujas de aire atrapadas. Por el contrario, si la viscosidad de la solución aún no incrementaba lo suficiente, se dificultaba la aplicación y operación de la solución, provocándose derrames por fuera del molde, razón por la cual se determinó cualitativamente durante la experimentación que el tiempo de agitación mecánica de 90 min resultaba suficiente para facilitar la operación del compuesto líquido y para obtener probetas sin presencia de burbujas como se muestra en la Figura 24(c).

IX.9 Ensayos de rendimiento de reticulación.

Una vez definida la metodología de síntesis se evaluó el grado de reticulación de los distintos recubrimientos poliméricos con el objetivo de determinar si la presencia de las nanoestructuras reforzantes en la matriz polimérica genera un cambio en el grado de reticulación alcanzado por el compuesto. Para la evaluación de este parámetro se realizó el depósito de los nanocompósitos sobre cajas Petri con un área de 47.7 cm² con un peso de 1.5 g y un espesor promedio de 310 μm como se muestra en la Figura 25(a), observándose también en la Figura 25(b) las distintas muestras sumergidas sobre el disolvente etanol seleccionado.

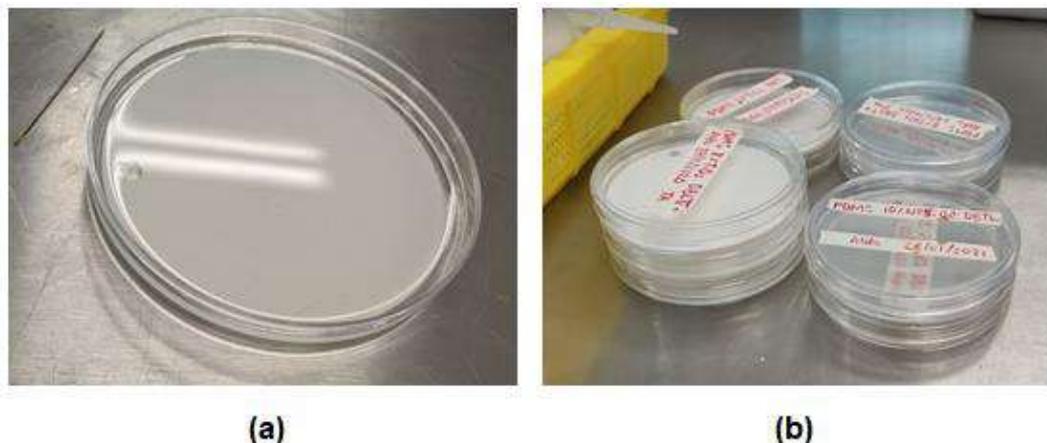


Figura 25. (a) Sustrato de plástico recubierto del material nanocompósito y (b) recubrimientos de PDMS en reposo por disolvente etanol.

En la Tabla 10 se muestran los resultados obtenidos a partir de la metodología propuesta, teniendo todas las muestras un peso alrededor de los 1.5 g ya como películas sólidas, y enlistándose el peso inicial de las películas, el peso húmedo después de haber sido sumergidas por 24 hrs, y el peso en seco después de dejarse secar en horno a 40°C por 2 hrs.

Tabla 10. Registro de peso inicial, húmedo y seco de los recubrimientos para los análisis de rendimiento de reticulación de los compósitos poliméricos PDMS-%NPs.

MUESTRA	P_i (g)	P_h (g)	P_s (g)
PDMS-0%NP	1.545	1.515	1.482
PDMS-2%TiO ₂	1.513	1.492	1.452
PDMS-4%TiO ₂	1.523	1.514	1.460
PDMS-8%TiO ₂	1.562	1.555	1.496
PDMS-10%TiO ₂	1.532	1.501	1.466
PDMS-2%SiO ₂	1.471	1.442	1.398
PDMS-4%SiO ₂	1.508	1.483	1.445
PDMS-8%SiO ₂	1.522	1.491	1.458
PDMS-10%SiO ₂	1.553	1.511	1.483

A partir de este registro de datos y las ecuaciones (2), (3) y (4) fue posible determinar el porcentaje de absorción del disolvente ($A\%$), el porcentaje de pérdida de peso del recubrimiento con el disolvente (L_W), y el rendimiento de reticulación (X_y) que presentaban las distintas muestras al retirar el disolvente junto con las cadenas sin polimerizar, mostrando los resultados en la Tabla 11, a partir de los cuales es posible observar determinados comportamientos en los diferentes grupos de estudio para cada parámetro evaluado en particular.

Tabla 11. Resultados obtenidos del porcentaje de absorción, pérdida de peso y rendimiento de reticulación de las películas compósitas a partir de la metodología gravimétrica propuesta.

MUESTRA	A (%)	L_W (%)	X_y (%)
PDMS-0%NP	2.23	4.08	95.92
PDMS-2%TiO ₂	2.75	4.03	95.97
PDMS-4%TiO ₂	3.70	4.14	95.86
PDMS-8%TiO ₂	3.94	4.23	95.77

PDMS-10%TiO ₂	2.39	4.31	95.69
PDMS-2%SiO ₂	3.15	4.96	95.04
PDMS-4%SiO ₂	2.63	4.18	95.82
PDMS-8%SiO ₂	2.26	4.20	95.80
PDMS-10%SiO ₂	1.89	4.51	95.49

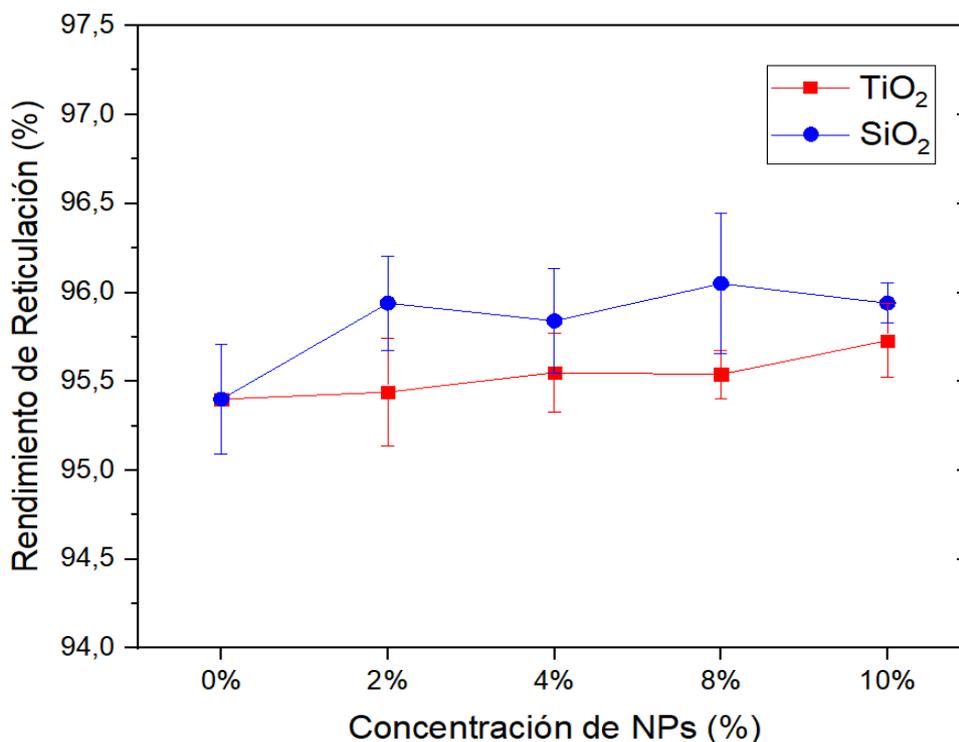


Figura 26. Resultado de pruebas de hidrofobicidad a través de ensayos de ángulo de contacto para los distintos recubrimientos.

Para la evaluación de la absorción de disolvente ($A\%$), los resultados de los grupos de estudio oscilan desde 2.23% hasta 3.70% para los compósitos reforzados con nanopartículas de TiO₂, mostrando un comportamiento directamente proporcional con el aumento de concentración de reforzante, llegando a su máximo de absorción en la muestra de 8% en peso de TiO₂. Para los compósitos reforzados con nanopartículas de SiO₂ este parámetro osciló entre 1.89% y 3.15%, presentando un comportamiento opuesto al de TiO₂, donde al aumentar la concentración de reforzante disminuyó el porcentaje de absorción de disolvente, con un mínimo hasta la concentración de 10%.

En los resultados obtenidos de la pérdida de peso (L_W), a diferencia de la absorción de disolvente, no se observa un comportamiento particular que

permita relacionar la concentración de los dos reforzantes utilizados, registrando valores en un rango entre 4.03 y 4.96%, resultando en una variación máxima de 0.93%.

Finalmente, la eficiencia de entrecruzamiento (X_y), siendo un parámetro complementario a la pérdida de peso, tampoco mostró una modificación significativa a la tasa de reticulación lograda por el polímero PDMS sin reforzantes (95.92%) en comparación con los demás compósitos con distintas concentraciones de nanopartículas TiO_2 y SiO_2 . Encontrar este comportamiento entre los distintos grupos de estudio permite asegurar que la eficiencia de reacción de reticulación propia de la matriz polimérica y el agente entrecruzante no se ve modificada por la presencia de las nanoestructuras en el medio.

Los resultados obtenidos permitieron plantear el punto de partida, en el cual, el comportamiento hidrofóbico, mecánico y eléctrico que presenten los distintos compósitos realizados no se verá influenciado por un cambio en la reacción de reticulación del polímero, tema que ha sido investigado ampliamente demostrándose su influencia directamente en las propiedades que el elastómero reticulado (Palchesko, 2012) (Wang Z. , 2014). Verificando que este parámetro se mantiene constante, es posible atribuir los cambios que presenten los distintos compósitos a la presencia e interacción de las nanoestructuras con la matriz polimérica y a partir de ello evaluar los cambios que puedan presentar estos materiales.

IX.10 Evaluación de Hidrofobicidad por ángulo de contacto.

Una vez demostrado que el grado de reticulación de los diferentes compósitos se mantiene constante, se evaluó la hidrofobicidad de los recubrimientos a través de la medición del ángulo de contacto formado entre una gota de agua de 0.5 ml y la superficie plana de los compósitos en aire, mostrándose un ejemplo de las imágenes obtenidas en la Figura 27.

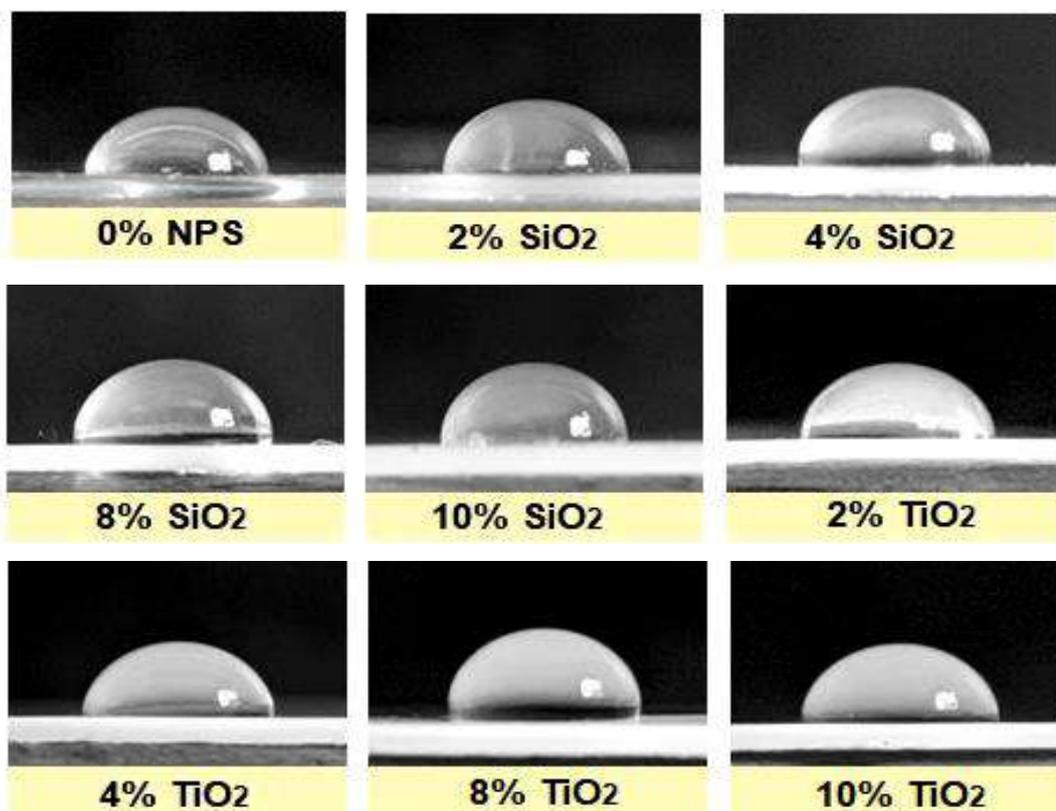


Figura 27. Resultados de ensayos de hidrofobicidad de los nanocompuestos PDMS-%NPs a través del ángulo de contacto.

A partir de los ensayos con diez repeticiones para cada compuesto, se determinó el ángulo de contacto formado entre la gota de agua y la superficie con ayuda del software ImageJ®, mostrándose en la Tabla 12 el registro de resultados de los ángulos de contacto y la desviación estándar presente en cada uno de los grupos de estudio.

Tabla 12. Resultados obtenidos de la medición de ángulo de contacto en aire de los distintos compósitos de estudio PDMS-%NPs.

MEDICIÓN	BLANCO	2%TiO ₂ (°)	4%TiO ₂ (°)	8%TiO ₂ (°)	10%TiO ₂ (°)
1	89.936	90.335	91.065	94.885	91.562
2	88.965	90.209	91.115	92.96	89.554
3	89.906	90.953	91.44	94.205	90.041
4	90.227	90.922	91.686	93.743	91.33
5	90.873	91.362	91.534	93.19	90.63
6	90.257	91.201	91.141	93.378	91.668
7	90.759	91.691	91.659	93.11	91.546
8	90.089	90.655	91.869	93.788	90.874
9	89.6	91.436	92.407	93.232	90.876
10	90.703	90.704	91.397	93.565	91.357

PROMEDIO	90.13	90.95	91.53	93.61	90.94
σ	0.58	0.48	0.41	0.58	0.70
MEDICIÓN	BLANCO	2%SiO₂	4%SiO₂	8% SiO₂	10%SiO₂
1	89.936	90.427	92.698	93.192	92.301
2	88.965	91.298	92.742	93.462	91.892
3	89.906	90.726	92.101	92.638	92.402
4	90.227	91.559	92.71	93.752	92.494
5	90.873	90.931	92.77	93.357	90.506
6	90.257	90.075	91.676	93.394	92.8
7	90.759	90.673	92.636	93.637	92.525
8	90.089	91.067	93.248	92.315	92.543
9	89.6	91.881	92.128	93.789	92.346
10	90.703	91.216	92.771	94.158	91.715
PROMEDIO	90.13	90.99	92.55	93.37	92.15
σ	0.58	0.54	0.45	0.55	0.66

De manera similar, en la Figura 28 se tiene la gráfica correspondiente a los resultados anteriormente mostrados, observándose con mayor claridad el comportamiento y la tendencia que muestran los sistemas estudiados en función del tipo de nanopartícula utilizado como reforzante (TiO₂ y SiO₂) y la concentración de estas (0%, 2%, 4%, 8% y 10%), así como la diferencia en comparación con la matriz polimérica PDMS y la significancia de los resultados.

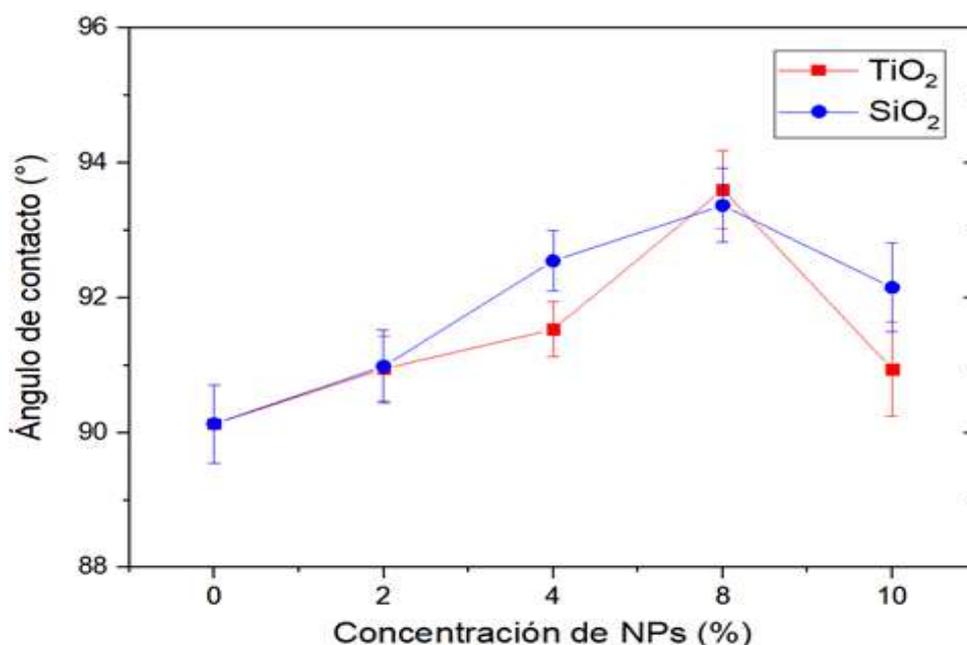


Figura 28. Gráfica de resultados obtenidos de la medición de ángulo de contacto para nanocompuestos desarrollados PDMS-TiO₂ y PDMS-SiO₂.

A través de la Tabla 12 y Figura 28 es posible identificar un aumento estadísticamente significativo del ángulo de contacto del recubrimiento en comparación con el PDMS sin reforzante. Este incremento es directamente proporcional al aumento de la concentración de reforzantes dentro de los compósitos hasta la concentración de 8% en ambas nanopartículas. A partir de este comportamiento se observa una mejora en la propiedad hidrofóbica de la matriz polimérica ante la adición de los distintos reforzantes.

Para los ensayos realizados, se presenta un valor máximo de ángulo de contacto para ambas nanopartículas en las muestras con 8% en peso de nanopartículas; con un ángulo de 93.61° y 93.37° , que corresponden a un aumento del 3.85% y 3.60% para los compósitos de TiO_2 y SiO_2 , respectivamente, en comparación con el recubrimiento PDMS sin reforzantes.

El aumento en el ángulo de contacto por la adición de las nanopartículas puede ocurrir debido a un aumento del área superficial de los mismos recubrimientos, es decir, a su rugosidad (Somorjai, 1975). A medida que aumenta la concentración de los reforzantes en la matriz polimérica, también aumenta la concentración de estos en la superficie del compósito sólido, generando un aumento en el área superficial del compósito, y, por ende, en su rugosidad (Sayfi, 2020).

Al ir adicionando nanopartículas de TiO_2 y SiO_2 a la matriz de PDMS, los compósitos con esta nano rugosidad puede almacenar una mayor cantidad de aire entre las hendiduras, el cual impide el contacto del agua con el recubrimiento y la fase de contacto líquido-sólido entre la gota y la superficie, reduciendo de esta manera las fuerzas de adhesión del sólido y aumentando la hidrofobicidad del material (Cui X. , 2018).

Una vez alcanzado este valor máximo de ángulo de contacto, se presenta una disminución de este al aumentar la concentración a 10% de reforzante para ambos grupos de estudio. La razón de este cambio de comportamiento puede deberse a un proceso de aglomeración de las nanoestructuras presentes en la matriz polimérica, provocando una disminución progresiva del área superficial de las nanoestructuras y por consiguiente una reducción de la rugosidad del

recubrimiento. Este proceso de aglomeración a concentraciones por arriba de 8% en peso ya ha sido reportado con anterioridad y concuerda con investigaciones de compósitos poliméricos con nanoreforzantes similares (Cui X. , 2018). Agregado a esto, el proceso de aglomeración reduce la dispersión, el área de contacto PDMS-NPs y la homogeneidad del compósito, minimizando la interacción entre la matriz polimérica y los reforzantes, causando un cambio en el comportamiento inverso al que se había presentado anteriormente y provocando una disminución del ángulo de contacto (Wang M. , 2017).

Para el caso de los compósitos PDMS-TiO₂ y PDMS-SiO₂ desarrollados, la concentración a la cual es posible identificar un aumento en la aglomeración a través de la prueba de ángulo de contacto es del 10% en peso de los nanoreforzantes, coincidiendo con lo mostrado en la literatura (Cui X. , 2018)

A través de los resultados obtenidos, es posible asegurar la permanencia de la propiedad hidrofóbica del recubrimiento PDMS, la cual, para todos los grupos de estudio se mantuvo con un ángulo de contacto por arriba de los 90°. Esto permiten demostrar que la adición de las nanopartículas TiO₂ y SiO₂ mantiene esta propiedad protectora del PDMS vital para las aplicaciones como recubrimientos aislantes

IX.11 Ensayo de Adhesión del recubrimiento.

Además de determinar que la propiedad hidrofóbica de los recubrimientos se mantenga dentro de los valores promedio de la matriz polimérica PDMS, se evaluó la adhesión que presentan los distintos recubrimientos obtenidos depositados en sustratos cerámicos, siguiendo la norma “ASTM D3359-09: Método de Prueba Estándar para Medición de la adhesión de la prueba con Cinta Adhesiva” por el método ensayo de cinta de corte cruzado (ASTM D3359-17, 2017).

Se seleccionó un sustrato cerámico ya que presentó una mejor adherencia de los recubrimientos en comparación con superficies de metal y plástico; además de ser uno de los materiales más comúnmente utilizados para la fabricación de los aisladores eléctricos, para los cuales son emplean materiales cerámicos

como la porcelana, y plásticos como el vidrio templado, siendo generalmente elegidos los materiales cerámicos debido a su alta resistencia a la compresión y mayor control de calidad (Orellana, 2014).

Se tomó como sustrato una baldosa cerámica, la cual fue lavada y preparada como se indicó en la metodología. En esta superficie se realizaron divisiones como se muestran en la Figura 29 y se delimitó un área de depósito de 15 cm² (5 x 3 cm) con ayuda de cinta adhesiva. En estas secciones se depositaron 0.51 g de cada variedad de compuesto líquido (PDMS-%TiO₂ y PDMS-%SiO₂) por triplicado, para la obtención de un espesor teórico de 300 μm.

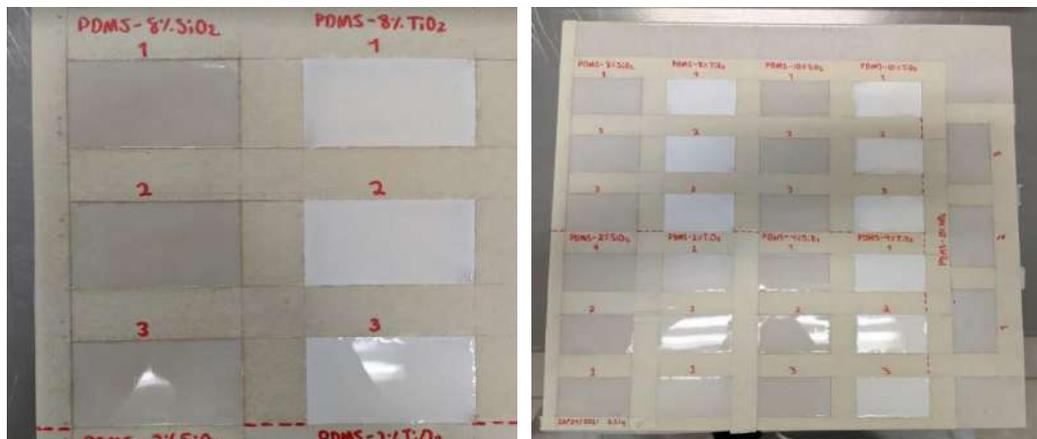


Figura 29. Divisiones realizadas en el sustrato cerámico para los ensayos de adhesión con recubrimientos PDMS-TiO₂ y PDMS-SiO₂ depositados.

En la Figura 30 se muestra cómo se colocó la cinta adhesiva transparente sobre los recubrimientos, situándose de forma paralela a los ángulos menores formados por la cruz; y se observan las marcas de corte que quedaron sobre esta cinta una vez realizados los ensayos de adhesión (PDMS-0%NPs).

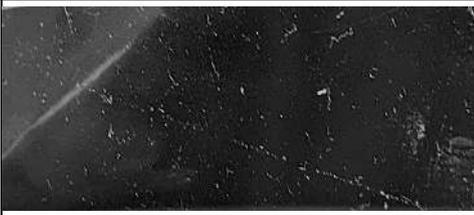
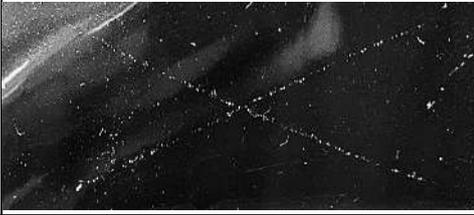
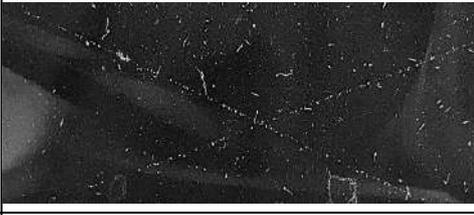


Figura 30. Metodología utilizada para los ensayos de adhesión a los recubrimientos compósitos.

Se registraron los resultados obtenidos en la Tabla 13, donde se muestra una foto representativa de cada grupo de estudio, así como observaciones y la clasificación obtenida con base a los lineamientos estipulados en la norma ASTM expuestos en la Tabla 2.

Tabla 13. Resultados de ensayo de adherencia a superficies con base en la norma ASTM D3359 para los nanocompuestos poliméricos.

0%NPs	Leve presencia de la marca de la cruz principal sin desprendimiento del recubrimiento.		A4
2%TiO ₂	Leve presencia de la marca de la cruz principal sin desprendimiento del recubrimiento.		A4
2%SiO ₂	Leve presencia de la marca de la cruz principal sin desprendimiento del recubrimiento.		A4
4%TiO ₂	Presencia de la marca de la cruz principal sin desprendimiento del recubrimiento.		A4

4%SiO ₂	En uno de los tres ensayos se observa la marca parcial de una recta de la cruz principal, en los demás son apreciables las marcas completas.		A4
8%TiO ₂	Presencia de la marca de la cruz principal sin desprendimiento del recubrimiento un poco mayor a las muestras de menor concentración de reforzante		A4
8%SiO ₂	Presencia de la marca de la cruz principal sin desprendimiento del recubrimiento un poco mayor a las muestras de menor concentración de reforzante		A4
10%TiO ₂	En solo uno de los tres ensayos se observa solo la marca de una recta de la cruz principal, en los demás son apreciables solo marcas parciales.		A4
10%SiO ₂	Leve presencia de la marca de la cruz principal sin desprendimiento del recubrimiento un poco mayor a las muestras de menor concentración de reforzante		A4

Como se aprecia en las imágenes representativas de la Tabla 13, al desprender la cinta adhesiva y colocarla a contraluz se observa desprendimiento únicamente en la zona de la donde se realizaron las incisiones en el recubrimiento, que corresponde a la clasificación A4. Se presenta este comportamiento para todos los grupos de estudio, por lo que presentan una fuerza de adhesión dentro de un rango similar de magnitudes (ASTM D3359-17, 2017).

A partir de los resultados obtenidos es posible apreciar que la adherencia de los distintos compósitos evaluados no presenta un cambio perceptible o un comportamiento que indique que la presencia de las nanopartículas en la matriz polimérica provoque un cambio en esta propiedad, esto bajo los parámetros que indica la norma ASTM.

Por esta razón es posible determinar que la adición de estas nanoestructuras a la matriz polimérica entrecruzada no beneficia ni perjudican la capacidad de adhesión a superficies del PDMS hasta concentraciones de 10% en peso de nanopartículas TiO_2 y SiO_2 , por lo que esta propiedad de suma importancia para la aplicación de estos compósitos como recubrimientos aislantes.

IX.12 Ensayos de Dureza del recubrimiento.

Los ensayos de dureza de indentación elaborados con base en la norma ASTM E-384 se realizaron en la empresa ITP Aero ubicada en el parque industrial Benito Juárez, Querétaro, Qro, con un durómetro Vickers Future-Tech modelo FM-1. Se utilizó una celda de carga de 1 kgf, un indentador piramidal cuadrado con tiempo de indentación de 15 segundos y un microscopio óptico con objetivos de aumentos de 10X y 40X.

Se efectuó la medición de la dureza de Vickers sobre las películas del recubrimiento con dimensiones de 20 x 20 x 0.4 mm soportadas en un sustrato de vidrio para los nueve grupos de estudio (0%, 2%, 4%, 8% y 10%), con 3 repeticiones para cada tipo de compósito.

La dureza de Vickers de los materiales fue determinada en función de la muesca que deja el indentador posterior al análisis; a partir de la ecuación (7).

$$HV \text{ (Dureza de Vickers)} = 1.8544 \times \frac{P}{d^2} \quad (7)$$

Donde P es la fuerza aplicada en unidades de kilogramo-fuerza, y d es el promedio de longitud de las diagonales formadas en la marca de indentación. De este modo, entre menor sean las marcas dejadas por el indentador en la superficie del material, mayor será la dureza Vickers que presente.

En la Tabla 14 se enlistan los promedios de los resultados obtenidos de la dureza Vickers de los distintos nanocompósitos, así como su desviación estándar. Del mismo modo, en la Figura 31 se muestra el comportamiento de la dureza de indentación de los recubrimientos en función de la nanopartícula de refuerzo y la concentración en peso de esta.

Tabla 14. Resumen de resultados de dureza Vickers obtenidas a partir de ensayos de dureza a la indentación para los distintos nanocompuestos.

MUESTRA	HV (kg/mm ²)	
PDMS	4.45	± 0.104
2%TiO ₂	5.70	± 0.201
4%TiO ₂	6.14	± 0.054
8%TiO ₂	6.58	± 0.338
10%TiO ₂	6.93	± 0.245
2%SiO ₂	6.63	± 0.215
4%SiO ₂	7.04	± 0.239
8%SiO ₂	8.34	± 0.172
10%SiO ₂	11.45	± 0.450

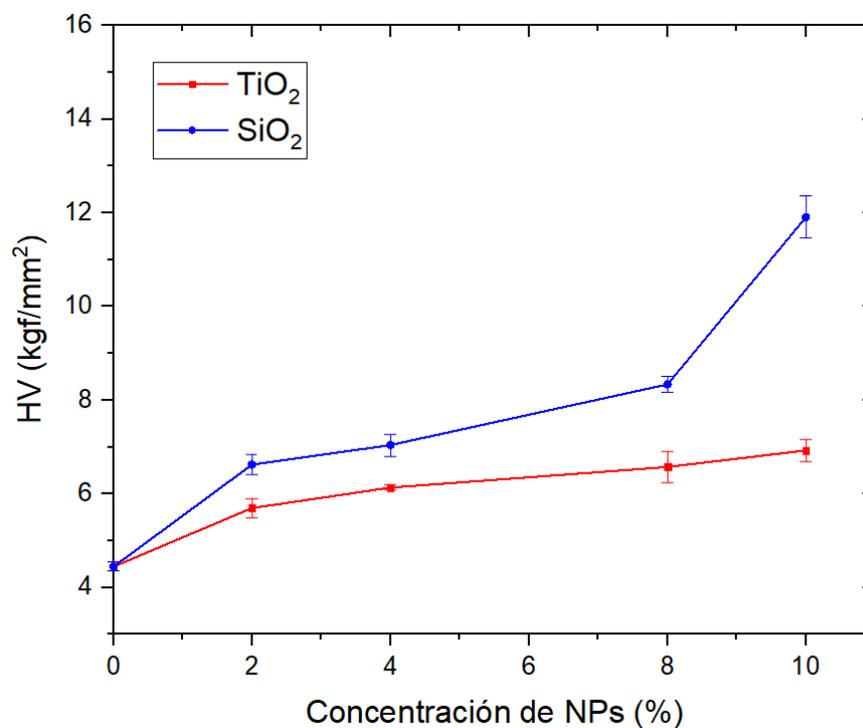


Figura 31. Resultados de ensayos de dureza a la indentación para los distintos compósitos PDMS-%NPs.

A través de estos resultados se observa un incremento gradual de la dureza de indentación de los recubrimientos a medida que aumenta la concentración de las nanopartículas en la matriz. Los mejores resultados se obtienen para el compósito con nanopartículas de SiO₂, de entre los cuales destaca la de 10% en peso, esta presenta una dureza Vickers de 11.45 ± 0.45 kgf/mm², que representa

un aumento del 157% en comparación con la dureza del PDMS sin reforzantes ($4.45 \pm 0.104 \text{ kgf/mm}^2$).

La modificación de la dureza y otras propiedades mecánicas de los recubrimientos compósitos poliméricos provocado por a la presencia de nanopartículas puede deberse a distintos factores y ha sido estudiado en la literatura tanto experimental como teóricamente (Tsige, 2003) (Crosby, 2007) (Wang J. , 2014). Estos factores se encuentran directamente relacionados con la interacción que presentan los reforzantes adicionados con la matriz, como lo es el área interfacial, la dispersión, tamaño y forma de los reforzantes.

El aumento de la dureza de indentación se propone como el resultado de la interacción de los reforzantes con la matriz polimérica. La relación ya sea química (formación de enlaces) y/o física (atracción electrostática como fuerzas de Van der Waals y puentes de hidrógeno), modifica los procesos de deslizamiento de las cadenas poliméricas, reduciendo la movilidad de estas durante un esfuerzo mecánico o proceso térmico (Gupta N. , 2021). La pérdida de movilidad de estas cadenas reduce la flexibilidad del recubrimiento y por ende se vería incrementado el módulo elástico; incrementar el módulo elástico del material provocará entonces que sea necesario imprimir un mayor esfuerzo sobre el material para provocar la deformación elástica, y por ende que se necesite mayor esfuerzo para alcanzar la región plástica del material; que es donde trabajan los ensayos de indentación (Wang J. , 2014).

A partir de los resultados obtenidos, será necesario comparar estas propuestas basadas en la literatura con los resultados de los ensayos de tensión, y evidenciar que este aumento en la dureza del recubrimiento es provocado por un aumento en el módulo elástico.

IX.13 Ensayos de Tensión Mecánica del nanocompósito.

Los ensayos de tensión mecánica elaborados con base en la norma ISO 527-1 fueron realizados en el Laboratorio Nacional de Caracterización de Materiales en CFATA-UNAM, con una máquina de ensayo universal Zwick/Roell modelo Z005, con una celda de carga de 500 N y una tasa de separación de 30 mm/min.

Se realizaron los ensayos correspondientes para los seis grupos de estudio con mayor concentración de reforzante (4%, 8% y 10%), esto junto con el recubrimiento PDMS sin nanopartículas (0%). Se ensayaron 5 repeticiones para cada grupo, a partir de las cuales se registraron el ancho, espesor y área transversal correspondiente; estos resultados se enlistan en la Tabla 15.

Tabla 15. Dimensiones de probetas tipo halterio para pruebas mecánicas de tensión-deformación en recubrimientos nanocompuestos.

M	Espesor (mm)		Ancho		Área (mm ²)	
0% NPs	2.480	± 0.014	4.440	± 0.042	11.012	± 0.172
4% TiO ₂	2.444	± 0.036	4.316	± 0.027	10.550	± 0.154
8% TiO ₂	2.452	± 0.018	4.510	± 0.022	11.062	± 0.138
10% TiO ₂	2.434	± 0.009	4.422	± 0.013	10.764	± 0.047
4% SiO ₂	2.504	± 0.032	4.400	± 0.100	11.020	± 0.348
8% SiO ₂	2.438	± 0.018	4.442	± 0.024	10.828	± 0.027
10% SiO ₂	2.438	± 0.011	4.450	± 0.000	10.846	± 0.049

Los resultados de la respuesta mecánica de los nanocompuestos ante el esfuerzo de tensión aplicado se muestran en la Tabla 16, donde se enlista el promedio y la dispersión de los valores del módulo elástico, el porcentaje de elongación máximo y la tensión de fractura de los diferentes recubrimientos. Del mismo modo, en la Figura 32 se muestra la comparación gráfica de las curvas de tensión-deformación de un ensayo representativo de los distintos compósitos; a partir de las cuales se obtuvieron los resultados de respuesta mecánica.

Tabla 16. Resumen de resultados de propiedades mecánicas obtenidas a partir de ensayos mecánicos de tensión para los distintos nanocompuestos.

M	Módulo Elástico (MPa)		Tensión de Fractura (MPa)		Elongación Máxima (%)	
0% NPs	1.430	± 0.135	0.900	± 0.087	79.240	± 6.920
4% TiO ₂	1.797	± 0.064	0.890	± 0.010	66.667	± 1.477
8% TiO ₂	1.883	± 0.067	1.083	± 0.094	73.117	± 5.531
10% TiO ₂	2.120	± 0.036	1.323	± 0.138	79.467	± 5.902
4% SiO ₂	1.850	± 0.087	0.930	± 0.165	66.230	± 9.205
8% SiO ₂	2.323	± 0.023	1.623	± 0.145	83.537	± 5.302
10% SiO ₂	2.453	± 0.104	1.383	± 0.157	67.407	± 5.860

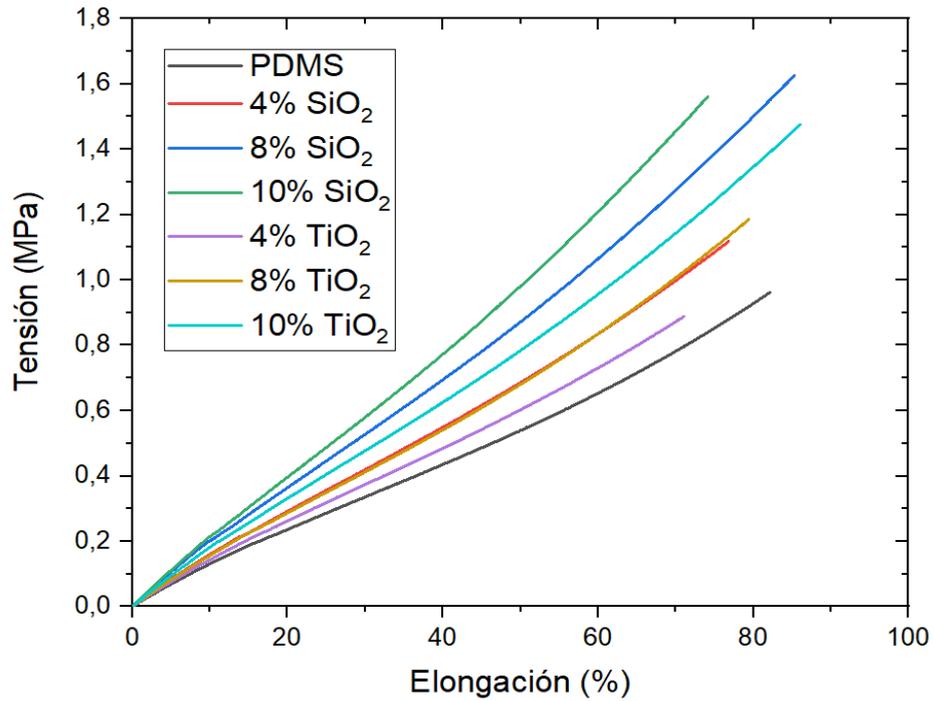
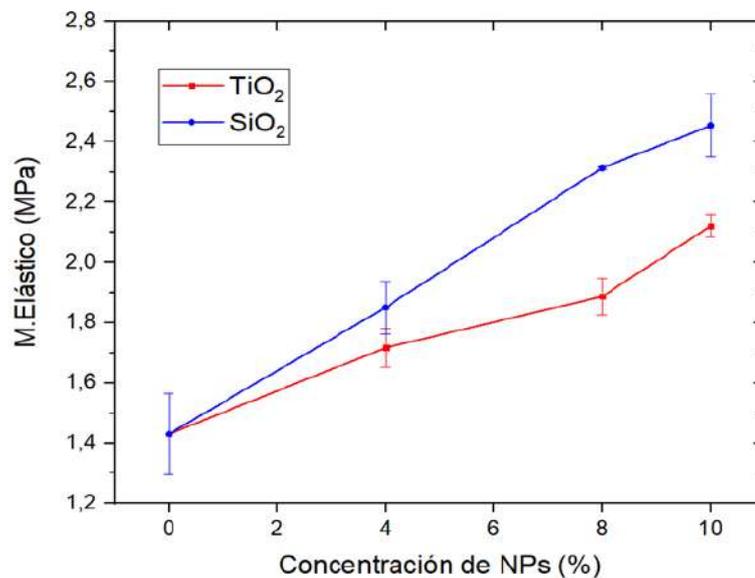
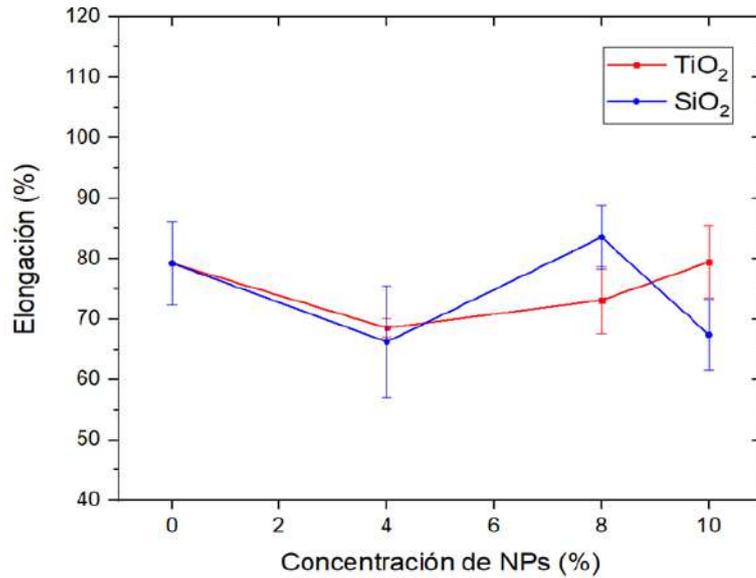


Figura 32. Curva de comportamiento mecánico tensión-deformación de recubrimientos nanocompuestos.

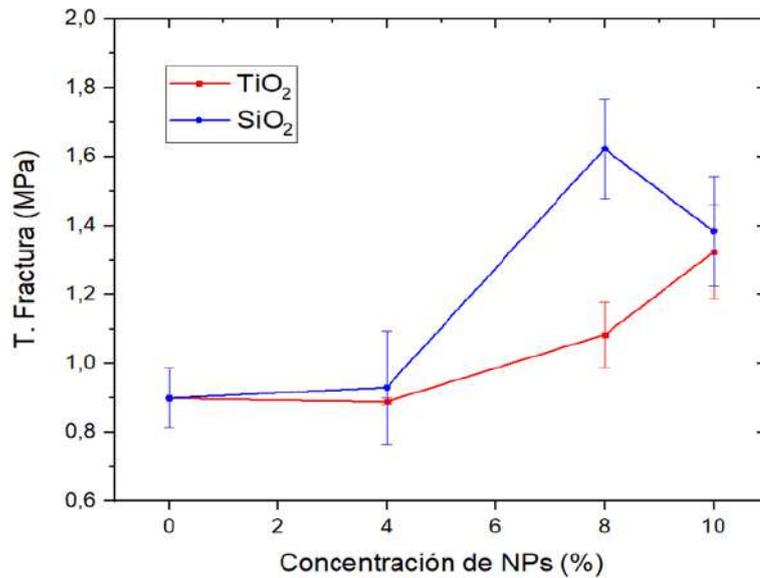
De igual manera, y con el objetivo de un análisis más profundo de cada uno de los resultados obtenidos, en la Figura 33 se grafican los valores mostrados en la Tabla 16, donde es posible observar de manera más clara el comportamiento y la dispersión que presentan los distintos compósitos en función tanto de la nanopartícula utilizada como reforzante, como a la concentración seleccionada (0%, 4%, 8% y 10%).



(a)



(b)



(c)

Figura 33. Resultados de ensayos de tensión a nanocompuestos poliméricos PDMS-TiO₂ y PDMS-SiO₂; se muestra el comportamiento del (a) Módulo Elástico, (b) Elongación máxima y (c) Tensión de fractura.

El comportamiento que presenta el módulo elástico se muestra en la Figura 33(a). El módulo elástico o módulo de Young es definido como la relación entre el esfuerzo aplicado a un material y la deformación elástica que experimenta. Gráficamente esta magnitud puede encontrarse como la pendiente de la curva de tensión-deformación en el régimen lineal elástico (Askeland, 2012). Para los compósitos desarrollados se observa que el módulo elástico aumenta

progresivamente conforme incrementa la concentración de nanopartículas, llegando a un valor máximo de 2.120 ± 0.036 MPa para los nanocompuestos con TiO_2 y 2.453 ± 0.104 MPa para los de SiO_2 con la concentración del 10% en peso; representa un aumento del 48.25% y 71.4% respectivamente del módulo elástico del PDMS sin ningún reforzante (1.43 MPa).

Estos resultados concuerdan con lo planteado durante los ensayos de dureza de Vickers, donde se propuso con base en la literatura que, el aumento en la dureza de indentación de los compósitos podía deberse en parte a un aumento en el módulo elástico de los materiales y, por ende, una reducción en la deformación y las marcas formadas durante el ensayo (Wang Z. , 2014).

Por su parte, la elongación máxima alcanzada por las probetas tiene un comportamiento muy distinto al que presentó el módulo elástico. En este caso, a pesar de presentarse variaciones entre los distintos compósitos de estudio, los valores de porcentaje de elongación no presentaron ningún comportamiento que demuestre dependencia ni a la nanopartícula utilizada ni a la concentración, sino que, a pesar de obtenerse porcentajes de elongación aparentemente distintos al polímero base, todos estos resultados se encuentran dentro de la desviación estándar de los resultados del PDMS sin reforzantes, por lo que la aparente variación que tienen estos nanocompuestos no resulta estadísticamente significativa, manteniéndose los valores de porcentaje de elongación entre 70% y 85% de elongación máxima.

Finalmente, en los resultados de tensión de fractura se observa un comportamiento similar al encontrado en el módulo elástico, con un aumento en la tensión de fractura proporcional al aumento de concentración de nanopartículas en la matriz. En este caso la diferencia se presenta en el nanocompuesto con 10% SiO_2 , donde se observa una aparente disminución de la tensión máxima alcanzada de las probetas, resultando el compuesto de 8% SiO_2 el que tiene una mayor resistencia a la tensión, logrando soportar hasta 1.623 ± 0.145 MPa, eso corresponde a un aumento del 80% con respecto al PDMS sin reforzantes.

Dentro de los materiales poliméricos se ha estudiado como la modificación de la tensión de fractura que presentan distintos materiales se encuentra directamente relacionada con la rigidez del material (módulo elástico); a medida que esta aumenta se presenta una mayor dificultad de deslizamiento de las cadenas, y por lo tanto un menor movimiento o deformación ante un determinado esfuerzo (Wang Z. , 2014) (Seghir, 2015). De manera, la razón del aumento que se aprecia en el módulo elástico y la tensión de fractura debido a la presencia de reforzantes en la matriz polimérica ha sido estudiado experimentalmente a través de pruebas mecánicas y térmicas (Bareiro, 2017) (Gupta N. , 2021).

Estas investigaciones proponen que el área superficial que presentan los reforzantes utilizados contribuye en gran medida al aumento en la dureza y resistencia a la tensión que presentan los polímeros; a medida que disminuya el tamaño de partícula, se ve mejorada la resistencia a la tensión de los compósitos (Gupta N. , 2021). Este efecto es consecuencia de que, a medida que el área superficial de los refuerzos aumenta, se incrementa la posibilidad y las interacciones que se puedan tener con las cadenas poliméricas, generando una mayor probabilidad de inmovilizar o dificultar el movimiento o el deslizamiento de las estructuras adyacentes a la superficie de las partículas. Esta pérdida de movilidad en las en las cadenas del polímero y el consecuente decrecimiento en la flexibilidad de la matriz conduce justamente a un aumento en el módulo elástico y consecuentemente en la dureza, módulo elástico y de la tensión de fractura (Wang J. , 2014).

Lo antes mencionado parece aplicar para casi todos los grupos de estudio, donde a medida que aumenta la cantidad de nanopartículas en el sistema (concentración) también aumenta la cantidad de posibles interacciones con las cadenas poliméricas y, por consiguiente, incrementar la resistencia a la tensión. Como puede observarse en la Figura 33(a), este comportamiento pareciera no coincidir para el compósito PDMS-10%SiO₂, donde a pesar de la dispersión de los resultados, es apreciable sino una disminución estadísticamente significativa, un estancamiento en la tensión de fractura; donde a pesar de seguir aumentando el módulo elástico y la concentración de nanopartículas, el punto de fractura parece mantenerse en los mismos valores que la concentración anterior.

Este proceso de “estancamiento” también ha sido analizado en distintos refuerzos micro y nanométricos, encontrando que a medida que se aumenta la concentración de reforzante en una matriz polimérica, la resistencia mecánica puede mantenerse e incluso empezar a disminuir con respecto a menores concentraciones. Esto puede deberse principalmente a que, al aumentar la cantidad de nanopartículas en la matriz polimérica incrementa la probabilidad de que estas se encuentren unas con otras y debido a su alta energía superficial, se aglomeran; consecuencia de esto, se genera un aumento en el tamaño de partícula de los reforzantes, provocando una reducción en el área superficial disponible para la interacción con las cadenas y por ende una reducción en el efecto de reforzamiento de las estructuras (Bareiro, 2017) (Crosby, 2007).

La conservación de la elongación máxima similar en los distintos compósitos puede entenderse con base en lo publicado en la literatura, donde se propone que este fenómeno es debido al mismo efecto de inmovilización de las cadenas poliméricas. A pesar de que al adicionar las nanopartículas al PDMS se aumente la tensión de fractura, la distancia máxima de pueden deslizarse las cadenas dentro de la matriz no se ve modificada en gran medida; debido a que la interacción con los reforzantes no es de alta energía, sino que, en función a los demás resultados, parecen ser interacciones electrostáticas. A pesar de dificultar el movimiento durante la deformación elástica y plástica, estas interacciones parecen no modificar la fuerza la energía de enlace (Espectroscopía Infrarroja) y el deslizamiento máximo que estas cadenas alcanzan (Bareiro, 2017).

También es importante denotar la principal diferencia entre los dos grupos de compósitos utilizados, la nanoestructura que actúa como reforzante, por un lado, el TiO_2 y por otro SiO_2 . Como se observa en los resultados de las pruebas mecánicas en las Figura 32-32, el grupo del compósito que es reforzado con nanopartículas de SiO_2 presenta los valores máximos de módulo elástico, dureza de indentación y tensión de fractura.

La diferencia encontrada entre los dos grupos principales de compósitos puede presentarse debido a factores tanto físicos como químicos. Como se comentó anteriormente y en la fundamentación teórica, físicamente la forma y tamaño de

la partícula son un factor que puede modificar el área superficial de estas y por lo tanto las posibles zonas de interacción con las cadenas, así mismo la forma de las estructuras puede facilitar la dispersión o aglomeración dentro de la matriz (Crosby, 2007). En este caso, un factor diferencial que encontramos con la microscopía electrónica (*TEM*) es el tamaño de partícula, donde el tamaño promedio del SiO_2 es mucho menor que la del TiO_2 , siendo una razón probable de la diferencia observada en las propiedades mecánicas entre refuerzos, ya que, como se mencionó anteriormente, el área de interacción aumentará a medida que las nanopartículas sean más pequeñas (Crosby, 2007).

Por otro lado, las propiedades químicas superficiales de las nanopartículas son determinantes para definir la interacción de reforzante-matriz, por lo que los métodos de síntesis y procesos posteriores como el calcinado pueden modificar químicamente la superficie de las nanopartículas y, por lo tanto, mejorar o empeorar la interacción con las cadenas poliméricas.

A pesar de utilizarse como punto de partida el método sol-gel para la síntesis de ambas nanopartículas, el proceso que superficialmente puede llegar a ser un factor diferencial para la interacción con la matriz es el proceso térmico que se realiza a las nanopartículas de TiO_2 . Este proceso fue realizado con el objetivo de homogeneizar las fases cristalinas para obtener únicamente, en este caso, la fase anatasa como se muestra en los análisis DRX y Raman. Además de lo anterior, este proceso genera un cambio químico en la superficie de las nanopartículas; los enlaces hidroxilo (-OH) resultantes del proceso de formación del gel son eliminados durante la calcinación, hecho que ha sido demostrado en distintos trabajos de investigación (Feng, 2019); a diferencia del SiO_2 , que al no experimentar este proceso térmico mantiene estos grupos funcionales (silanol) en la superficie (Selvarajan, 2020).

Las desviaciones estándar encontradas para las magnitudes de elongación máxima y tensión de fractura en comparación con la del módulo elástico son mucho mayores a pesar de ser parámetros que se determinaron en el mismo ensayo. Esto se debe a que las primeras magnitudes son altamente dependientes de la superficie y terminado que tengan las probetas de ensayo,

donde la posible presencia de burbujas o imperfecciones pueden modificar en gran medida estas propiedades, ya que dependen del inicio de la formación de grietas dentro del régimen plástico del material y llegan a ser afectadas por todos estos parámetros antes descritos. A diferencia de esto, al determinarse el módulo de Young en el régimen del comportamiento elástico del material, se ve menos modificado por todos estos parámetros superficiales y de manufactura de las probetas, variando en mayor parte por las diferencias dentro de la estructura molecular de los compósitos y la interacción entre los refuerzos y la matriz (Wypych, 2016).

X. CONCLUSIONES

A través del análisis de los resultados para los distintos nanocompósitos PDMS-%SiO₂ y PDMS-%TiO₂ con las concentraciones en peso de 0%, 2%, 4% y 10% es posible concluir que se cumplieron los objetivos propuestos durante el trabajo de investigación; se lograron sintetizar recubrimientos nanocompósitos que presentan mejores propiedades mecánicas de dureza a la indentación y resistencia a la tracción, y al mismo tiempo se mantuvieron las propiedades de rendimiento de reticulación y adherencia a la superficie. Por otro lado, la hidrofobicidad de los recubrimientos aumentó, siendo aquellos con 8% en peso, los que tienen un mayor ángulo de contacto, pudiendo deberse a un incremento en la rugosidad superficial por la presencia de los nanoreforzantes.

Con base a la caracterización obtenida y la literatura, fue posible observar que la interacción entre el polímero y las nanopartículas tiene un carácter físico, siendo predominantes las interacciones electrostáticas, y observándose la importancia en este proceso de aspectos como el tamaño de partícula y la química superficial de las partículas. Entre estos grupos, los recubrimientos con las concentraciones 8%SiO₂ y 10%TiO₂ presentan la mejor respuesta mecánica para cada una de las dos nanopartículas utilizadas, lográndose incrementos hasta de un 157% para la dureza de indentación (dureza Vickers) y un 80% de tensión de fractura para los compósitos PDMS-8%SiO₂, siendo este nanocompósito polimérico el que presenta un mejor comportamiento mecánico.

La mejora de las propiedades mecánicas en los compósitos poliméricos PDMS y la estabilidad de sus propiedades como recubrimiento son de suma importancia para su aplicación en la industria de aislantes eléctricos, mejorando el funcionamiento y potencialmente el tiempo de vida de estos materiales protectores.

Con estos resultados, también es importante plantear un posible camino a seguir para el desarrollo de estos nanocompósitos; reconocer que la escasa interacción entre el polímero y nanoreforzantes llega a limitar su desempeño como recubrimiento, y que buscar incrementar esta relación (física y química) entre el polímero y los nanomateriales permitiría obtener una mayor contribución de efecto “nano” que se desea en estos materiales con nanoreforzantes.

XI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Askeland, D. (2012). *Ciencia e Ingeniería de los Materiales* (6ta ed.). México: Cengage Learning.
- ASTM D3359-17, I. (2017). *Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test*. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- ASTM E384, I. (2017). *Standard Test Methods for Microindentation Hardness of Materials*. West Conshohocken, PA: ASTM International.
- Ates, M. (2019). Ruthenium oxide–carbon-based nanofiller-reinforced conducting polymer nanocomposites and their supercapacitor applications. *Polymer Bulletin*, 2601-2619.
- Azlina, H. (2016). Synthesis of SiO₂ Nanostructures Using Sol-Gel Method. *Acta Physica Polonica*, 842-844.
- Bahrt, F., & Yu, L. (2015). Super soft silicone elastomes with high dielectric permittivity. *Electroactive Polymer Actuators and Devices*.
- Balazs, A. (2006). Nanoparticle Polymer Composites: Where Two Small Worlds Meet. *Science*, 1107-1110.
- Bansal, A. (2005). Quantitative equivalence between polymer nanocomposites and thin polymer films. *Nature Materials*, 693-698.
- Bareiro, O. J. (2017). Nanostructured hydroxyapatite/polydimethylsiloxane composites obtained by reactive synthesis. *Composites Part B*, 1-10.
- Berean, K. (2015). Enhanced Gas Permeation through Graphene Nanocomposites. *The Journal of Physical Chemistry*, 13700–13712.
- Callister, W. (2014). *Materials Science and Engineering, An Introduction*. United States: Wiley.
- Chang, R. (2017). *Química* (12 Ed. ed.). México: Mc Graw Hill Companies.

- Chen, C., & Wang, H. (2016). Structure, rheological, thermal conductive and electrical insulating properties of high-performance hybrid epoxy/nanosilica/AgNWs nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 207-214.
- Chladek, G. (2016). The influence of silver nanoparticles introduced into RTV-silicone matrix on the activity against *Streptococcus mutans*. *Archives of Materials Science and Engineering*, 59-65.
- Clayden, J. (2012). *Organic Chemistry*. Oxford: Oxford University Press.
- Clifford, D. (2014). Room Temperature Synthesis of Highly Magnetic Cobalt Nanoparticles by Continuous Flow in a Microfluidic Reactor. *Journal of Flow Chemistry*, 148-152.
- Cocchi, G. (2015). Solubility and diffusivity of liquids for food and pharmaceutical applications in crosslinked Polydimethylsiloxane (PDMS) films: I. experimental data on pure organic components and vegetable oil. *Journal of Membrane Science*, 600-611.
- Coreño-Alonso, J. (2010). Relación estructura-propiedades de polímeros. *Educación Química, Área académica de Ciencias de la Tierra y Materiales*, 291-299.
- Crosby, A. (2007). Polymer Nanocomposites: The “Nano” Effect on Mechanical Properties. *Polymers Review*, 217-229.
- Cruz, F. (2005). *Aplicaciones de la Difracción de Rayos X a Materiales Policristalinos*. México: Laboratorio de Texturas ESFM-IPN, Sociedad Mexicana de Cristalografía A. C.
- Cui, X. (2018). Polydimethylsiloxane-titania nanocomposite coating: Fabrication and corrosion resistance. *Polymer*, 1-25.
- Cui, X., & Zhu, G. (2018). Polydimethylsiloxane-Titania Nanocomposites coating: Fabrication and Corrosion Resistance. *Polymer*.
- Cury, P. (2009). Nanocomposites: Synthesis, Structure, Properties and New Applications Opportunities. *Materials Research*, 1-39.
- Datta, R. (2007). Rubber Vulcanizates Degradation and Stabilization. *Rubber Chemistry and Technology*, 436-480.
- Dorigato, A. (2013). Filler Aggregation as a Stiffening Mechanism in Polymer Nanocomposites. *Mechanics of Materials*, 79-90.
- Du, B. (2014). Effects of Low Temperature and Nanoparticles on electrical trees in RTV silicone rubber. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 1982-1988.
- Du, X. (2014). Effects of low Temperature and Nanoparticles on electrical trees in RTV Silicone Rubber. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*.
- Fatemifar, F. (2014). Three-phase modeling of viscoelastic nanofiber-reinforced matrix. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 1039-1044 .
- Feng, J. (2019). Effects of calcination temperature on organic functional groups of TiO₂ and the adsorption performance of the TiO₂ for methylene blue. *Separation Science and Technology*, 672-683.
- Fröhlich, J. (2005). The effect of filler–filler and filler–elastomer interaction on rubber reinforcement. *Composites Part A: applied science manufacturing*, 449-460.

- González, A. (2017). *Materiales elastoméricos con memoria de forma*. Madrid: Instituto de ciencia y tecnología de polímeros.
- Gorji, B. (2012). Synthesis and Characterizations of Silica Nanoparticles by a New Sol-Gel Method. *Journal of Applied Chemical Research*, 22-26.
- Gupta, N. (2021). Tuning Thermal and Mechanical Properties of Polydimethylsiloxane with Carbon Fibers. *Polymers*, 13, 1141.
- Gupta, S. (2006). Entropy-driven segregation of nanoparticles to cracks in multilayered composite polymer structures. *Nature Materials*, 229-233.
- Harito, C. (2019). Polymer Nanocomposites having a High Filler Content: Synthesis, Structures, Properties, and Applications. *Nanoescape*, 1-73.
- Hashemi, R. (2013). Mechanical Properties of Alumina Trihydrate Filled Polypropylene/Ethylene Propylene Diene Monomer Composites for Cable Applications. *Sains Malaysiana*, 801-810.
- He, G. (2006). Determining the phase behavior of nanoparticle-filled binary blends. *Wiley InterScience*, 2389-2403.
- Heinrich, G. K. (2002). Recent Advances in the Theory of Filler Networking in elastomers. *Advances in Polymer Science*, vol. 160.
- Hernández, R. (2020). X-ray diffraction Rietveld structural analysis of Au-TiO₂ powders synthesized by sol-gel route coupled to microwave and sonochemistry. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 239-252.
- Huang, X. (2017). Polypropylene Based Thermoplastic Polymers for Potential Recyclable HVDC Cable Insulations Applications. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 1446-1456.
- Ishida, H. (2000). General Approach to Nanocomposite Preparation. *Chemistry of Materials*, 1260-1267.
- ISO, I. (2019). *ISO 527-1: Plastics — Determination of tensile properties*. West Conshohocken, PA: International Standards Organization.
- Jadav, G. (2012). Influence of film thickness on the structure and properties of PDMS membrane. *Journal of Membrane Science*, 624-634.
- Jamaludin, F. (2016). Considering the effects of a RTV coating to improve electrical insulation against lightning. *33rd International Conference on Lightning Protection (ICLP), IEEE*, 1-5.
- Kebiche, H. (2020). A route for the synthesis of polyaniline-based hybrid nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 5782-5794.
- Khan, H. (2018). Characteristics of silicone composites for high voltage insulations. *Reviews on Advanced Materials Science*, 91-123.
- Klüpper, M. (1997). Structure and properties of reinforcing fractal filler networks in elastomers. *Continental AG Material Research*, 243-256.
- Koltzenburg, S. (2017). *Polymer Chemistry*. Germany: Springer.

- Kumosa, M. (2011). *Polymer matrix composites in high voltage transmission line applications*. S. Korea: 18th International Conference on Composite Materials.
- Ladegaard, A. (2008). Physical and chemical properties of dielectric elastomers. En F. Carpi, *Dielectric Elastomers as Electrochemical Transducers: Fundamentals, Materials, Devices, Models and Applications of an Emerging Electroactive Polymer Technology* (págs. 25-69). Hungary: ELSEVIER.
- Lee, J.-Y. (2006). Nanoparticle Alignment and Repulsion during Failure of Glassy Polymer Nanocomposites. *Macromolecules*, 7392-7396.
- Lee, S. J. (2019). Highly conductive and mechanically robust nanocomposite polymer electrolytes for solid-state electrochemical thin-film devices. *Organic Electronics*, 426-433.
- Lewicki, J. (2011). NMR and thermal analytical investigations of structure property relationships in end-linked model PDMS networks. *Lawrence Livermore National Lab.(LLNL)*.
- Li, J. (2017). Flexible, conductive, porous, fibrillar polymer-gold nanocomposites with enhanced electromagnetic interference shielding and mechanical properties. *Journal of Materials Chemistry C*, 1095-1105.
- Lin-Vien, D. (1991). *The handbook of Infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*. San Diego, California: Academic Press.
- Luan, J. (2012). Synthesis techniques, properties and applications of polymer nanocomposites. *Current Organic Synthesis*, 114-136.
- Luginsland, H.-D. (2002). Influence of different silanes on the reinforcement of silica-filled rubber compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, 563-581.
- Lui, L.-g., & Bassett, W. (1986). *Elements, oxides, and silicates : high-pressure phases with implications for the earth's interior*. New York: Oxford University Press.
- Lui, Y. (2015). Directly Measuring the Complete Stress–Strain Response of Ultrathin Polymer Films. *Macromolecules*, 6534–6540.
- MacGregor, E. (2001). Biopolymers. En R. Meyers, *Encyclopedia of Physical Science and Technology* (págs. 207-245). Academic Press.
- Madidi, F. (2018). Dielectric Properties of TiO₂/Silicone rubber micro and nanocomposites. *Hindawi Advances in Materials Science and Engineering*, 7.
- Maiti, M. (2008). *Elastomer Nanocomposites*. India: Rubber Technology Centre, Indian Institute of Technology.
- Manas, C. (2009). *Industrial Polymers, Speciality Polymers and their Applications*. Boca Raton: CRC Press.
- Mark, J. (1999). *Polymer data Handbook*. United Kingdom: Oxford University Press.
- Momen, G., & Farzaneh, M. (2011). Survey of micro/nano filler use to improve silicone rubber for outdoor insulators. *Reviews on Advanced Materials Science*, 1-13.
- Monteiro, Y., & Juvenato, L. (2018). Influence of the Temperature on the Viscosity of Different Types of Silicone. *The Journal of Plastination*, 4-9.
- Mosquera, A. (2016). Effect of silver on the phase transition and wettability of titanium oxide films. *Scientific Reports*, 6, 32171.

- Nanda, K. (2003). Higher Surface Energy of Free Nanoparticles. *Physical Review Letters*, 91, 106102.
- Nie, X. (2009). Doping of TiO₂ Polymorphs for Altered Optical and Photocatalytic Properties. *International Journal of Photoenergy*, 22 páginas.
- Orellana, D. I. (2014). *Fabricación a nivel de laboratorio del aislador eléctrico de cerámica tipo ANSI 53-2 y sus respectivos bastidores para sujeción en mampostería*. Quito: Escuela Politécnica Nacional.
- Otakar, F. (2012). Raman spectra of titanium dioxide (anatase, rutile) with identified oxygen isotopes (16, 17, 18). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14567–14572.
- Palchesko, R. (2012). Development of Polydimethylsiloxane Substrates with Tunable Elastic Modulus to Study Cell Mechanobiology in Muscle and Nerve. *PLOS one*, vol 7, 1-13.
- Pozsgay, A. (2002). Nucleating effect of montmorillonite nanoparticles in polypropylene. *Journal of Macromolecular Science - Physics*, 1249-1265.
- Praveen, P. (2013). Structural, optical and morphological analyses of pristine titanium di-oxide nanoparticles-Synthesized via sol-gel route. *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 622-629.
- Rahman, I. (2008). Effect of the drying techniques on the morphology of silica nanoparticles synthesized via sol–gel process. *Ceramics International*, 2059-2066.
- Riccardis, F. (2019). Chapter 4 - Conducting nanocomposite coatings. En P. Nguyen, *Nanomaterials-Based Coatings: Fundamentals and Applications* (págs. 73-117). Elsevier.
- Roldán, M. (2005). Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method. *Anales AFA*, 212-217.
- Rosales, A. (2018). SiO₂@TiO₂ Coating: Synthesis, Physical Characterization and Photocatalytic Evaluation. *Coatings*, 8, 120.
- Rosales, R. (1999). Los polímeros sintéticos en el siglo XX. *Fondo de Cultura Económica*, 174.
- Salazar, C. (2017). DBLT as neutral catalyst on TEOS/PDMS anticorrosive coating. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 405–412.
- Salazar, C. (2019). Desarrollo de un material compuesto con base en los polímeros poldimetilsiloxano y politetrafluoruro de etileno para su uso en recubrimientos de prótesis humana. *Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica, Latacunga*, 1-112.
- San Andrés, M. (2008). *Materiales sintéticos utilizados en la manipulación, exposición y almacenamiento de obras de arte y bienes culturales. Caracterización por espectroscopía FTIR-ATR*. DGBBAA del Ministerio de Cultura: Convenio de Investigación "Evaluación de productos usados en Conservación y Restauración de Bienes Culturales".
- Saravanan, S. (2020). Synthesis of SiO₂ Nanoparticles by Sol-Gel Method and Their Optical and Structural Properties. *Romanian Journal of Information Science and Technology*, 105-112.
- Sayfi, J. (2020). Developing antibacterial superhydrophobic coatings based on polydimethylsiloxane/silver phosphate nanocomposites: Assessment of surface morphology, roughness and chemistry. *Progress in Organic Coatings*, 149, 105944.

- Seghir, R. (2015). Extended PDMS stiffness range for flexible systems. *Sensors and Actuators*, 33-39.
- Selvarajan, V. (2020). Silica Nanoparticles-A Versatile Tool for the Treatment of Bacterial Infections. *Frontiers in Chemistry*, 602-678.
- Shackelford, J. (2013). *Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros* (6ta ed.). Madrid: Pearson Prentice Hall.
- Somorjai, G. (1975). *Fundamentos de química de superficies*. Madrid: Editorial Alhambra.
- Song, P. (2013). Mechanical properties of silicone composites reinforced with micron- and nano-sized magnetic particles. *Express Polymer Letters*, 546-553.
- Spanillo, L. (2014). Visible-ultraviolet vibronic emission of silica nanoparticles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, pp. 7.
- Sugimoto, T. (2002). Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method 3. Formation process and size control. *Journal of Colloid and Interface Science*, 43-52.
- Tjong, S. (2006). Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering*, 73-197.
- Topuz, B. (2015). Preparation of monodisperse silica spheres and determination of their densification behaviour. *Ceramics International*, 43-52.
- Tsige, M. (2003). Interactions and structure of poly(dimethylsiloxane) at silicon dioxide surfaces: Electronic structure and molecular dynamics studies. *The Journal of Chemical Physics*, 5132-5142.
- Uehara, H. (2017). Structural control and property development. *Nippon Gomu Kyokaishi*, 338-345.
- Vera, R. (1995). Study of crosslinking density in polydimethylsiloxane networks by DSC. *Journal of Applied Polymer Science*, 1317-1327.
- Verrleysen, E. (2014). Quantitative characterization of aggregated and agglomerated titanium dioxide nanomaterials by transmission electron microscopy. *Powder Technology*, 180-188.
- Wang, D. (2017). Catalytic Systems for the Cross-Linking of Organosilicon Polymers. *Chemistry – An Asian Journal*, 1180-1197.
- Wang, G. (2017). Low-density and structure-tunable microcellular PMMA foams with improved thermal-insulation and compressive mechanical properties. *European Polymer Journal*, 382-393.
- Wang, J. (2014). Thermal Conductivity and Mechanical Properties of Carbon Black Filled Silicone Rubber. *Polymers & Polymer Composites*, 393-400.
- Wang, M. (2017). Enhanced electrical conductivity and piezoresistive sensing in multi-wall carbon nanotubes-PDMS nanocomposites via the construction of self-segregated structures. *Nanoscale*, 11017-11026.
- Wang, Z. (2014). Crosslinking Effect on Polydimethylsiloxane Elastic Modulus Measured by Custom-Built Compression Instrument. *Applied Polymer*, 131, 41050.

- Williamson, G. (1953). X-ray line broadening from filed aluminium and wolframL'elargissement des raies de rayons x obtenues des limailles d'aluminium et de tungsteneDie verbreiterung der roentgeninterferenzlinien von aluminium- und wolframspaenen. *Acta Metallurgica*, 23-31.
- Wolff, F. (2012). Time- and temperature-dependent crosslinking behaviour. *Rheological Acta*, 51-71.
- Wypych, G. (2016). The effect of fillers on the mechanical properties of filled materials. En G. Wypych, *Handbook of Fillers*. ChemTec Publishing.
- Ysiwata, A. (2018). Desarrollo de recubrimientos anticorrosivos a base de una resina acrílica con grafeno, nitrato de boro y óxido de titanio aplicaciónen ambientes marinos. Sattillo , Coahuila: Centro de Investigación en Química Aplicada.
- Zhan, C. (2017). Conductive polymer nanocomposites: a critical review of modern advanced devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 1569-1585.
- Zhong, S.-L. (2018). Past and future on nanodielectrics. *IET Nanodielectrics*, 41-47.

XII. ANEXOS

XII.1 Propiedades Polisiloxano (Mark, 1999)

Poly(dimethylsiloxane)

ALEX C. M. KUO

ACRONYM, ALTERNATE NAMES, TRADE NAMES PDMS; poly[oxy(dimethylsilylene)]; dimethicone; methylsilicone oil; Dow Corning[®] 200 fluid; Wacker SWS101 fluid; Baysilone[®] M fluid

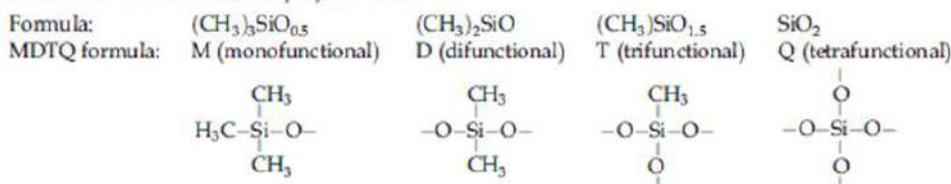
CLASS Polysiloxanes; di-methyl silicones and siloxanes

STRUCTURE $-[(CH_3)_2Si-O-]_n$

MAJOR APPLICATIONS Release agents, rubber molds, sealants and gaskets, surfactants, water repellents, adhesives, foam control agents, biomedical devices, personal care and cosmetics, dielectric encapsulation, glass sizing agents, greases, hydraulic fluids, heat transfer fluids, lubricants, fuser oil, masonry protectants, process aids.

PROPERTIES OF SPECIAL INTEREST Thermal stability, low temperature performance and minimal temperature effect. Good resistance to UV radiation. Excellent release properties and surface activity. High permeability to gases. Good damping behavior, antifriction and lubricity. Hydrophobic and physiological inertness. Shear stability, weak intermolecular forces, and excellent dielectric strength. Low volatility at high molecular weight, and high volatility at low molecular weight.

Shorthand notation for siloxane polymer units



End-group and structure of certain dimethylsiloxanes

End group	Structure	MDTQ formula	CAS Reg. No.
Methyl	$(CH_3)_3Si-O-[(CH_3)_2Si-O-]_nSi(CH_3)_3$	MD_nM	9016-00-6; 63148-62-9
Hydroxyl	$HO-(CH_3)_2Si-O-[(CH_3)_2Si-O-]_nSi(CH_3)_2-OH$	$M^{CH}D_nM^{CH}$	70131-67-8
Vinyl	$CH_2=CH-(CH_3)_2Si-O-[(CH_3)_2Si-O-]_nSi(CH_3)_2-CH=CH_2$	$M^{vi}D_nM^{vi}$	68083-19-2
Hydrogen	$H-(CH_3)_2Si-O-[(CH_3)_2Si-O-]_nSi(CH_3)_2-H$	$M^{H}D_nM^{H}$	70900-21-9
None	$[(CH_3)_2Si-O-]_3$; cyclic trimer	D_3	541-05-9
Methyl	$[(CH_3)_2Si-O-]_3SiH$	M_3T^H	1873-89-8

Poly(dimethylsiloxane)

Product form and properties⁽¹⁾

Form	Structure and properties
Fluids	Linear polymer. Liquid at low molecular weights and solid gum at high molecular weights
Elastomers	Cross-linked solids. Reinforcement necessary for property performance
Resins	Highly branched cross-linked solids or fluids

Branched polymers⁽¹⁾

Silicone resins and rubbers are cross-linked polymers with branched polymer chains containing M (monofunctional), D (difunctional), T (trifunctional), and Q (tetrafunctional) units. Slightly branched polymers made from D, T, and Q structures have lower bulk viscosity and intrinsic viscosity than linear polymers of the same average molecular weight.

Infrared characteristic absorption^(2,3)

Group	Absorption, wave number (cm ⁻¹)
-Si(CH ₃) ₂ -O-Si(CH ₃) ₂ -	2,905-2,960; 1,020; 1,090
Si(CH ₃) ₃	2,905-2,960; 1,250; 840; 765
Si(CH ₃) ₂	2,905-2,960; 1,260; 855; 805
Si-CH ₃	2,905-2,960; 1,245-1,275; 760-845
Si-H	2,100-2,300; 760-910
Si-OH	3,695; 3,200-3,400; 810-960
Si-CH=CH ₂	1,590-1,610; 1,410; 990-1,020; 940-980

²⁹Si Nuclear magnetic resonance spectroscopy for typical structural building units in dimethylsiloxanes^(4,5)

Structure	MDTQ formula*	Chemical shifts (ppm down-field from TMS)
-O-Si(CH ₃) ₃	M	6.6-7.3
-Si(CH ₃) ₂ -(C ₆ H ₅)	M ^{Ph}	-1
-Si(CH ₃) ₂ -CH=CH ₂	M ^{vi}	-4
-Si(CH ₃) ₂ -H	M ^{Hi}	-7
-Si(CH ₃) ₂ -OH	M ^{OH}	-12
-[O-Si(CH ₃) ₂]-	D	-19 to -23
[O-Si(CH ₃) ₂]- ₃	D ₃	-9.1
[O-Si(CH ₃) ₂]- ₄	D ₄	-19.5
(-O _{0.5} -) ₃ Si-CH ₃	T	-63 to -68
(-O _{0.5} -) ₄ Si	Q	-105 to -115

*See note above for "Branched polymers."

X-ray photoelectron spectroscopy elemental analysis⁽⁶⁾

Element identification	Binding energy	Atomic composition
Si-2p	102.6	25.0
C-1s	285.0	50.0
O-1s	532.6	25.0

Preparative techniques

Polymerization process	Monomers	Major catalysts	Reference
Hydrolysis	Dichlorodimethylsilane and dialkoxymethylsilane	Acids, alkalis, and polychlorophosphazenes	(1, 7, 8)
Condensation	Oligomeric dimethylsiloxane-diol	H ₂ SO ₄ , HCl, tin dicarboxylates, hydroxides of alkali metals or zeolite	(7, 9–11)
Anionic	Cyclic dimethylsiloxanes	Hydroxides, silanates and alcoholates of alkali metals, quaternary ammonium or phosphonium bases	(7, 9, 12–14)
Cationic	Cyclic dimethylsiloxanes	Strong protic acids (H ₂ SO ₄ and CF ₃ SO ₃ H)	(7, 9, 14, 15)
Emulsion	Silanol ended oligomer or cyclic dimethylsiloxanes	Sodium silicate, tin dicarboxylates acid salt hydroxides of alkali metals	(16–18)
Radiation	Cyclic dimethylsiloxanes	γ (⁶⁰ Co)	(9)

PROPERTY	UNITS	CONDITIONS	VALUE	REFERENCE
Enthalpy of polymerization $-\Delta H_p$	kJ mol ⁻¹	D ₃ at 25°C	2.79	(19)
		D ₃ at 77°C	23.4	
		D ₄ at 25°C	-6.4	
		D ₄ at 77°C	-13.4	
Entropy of polymerization ΔS_p	JK ⁻¹ mol ⁻¹	D ₃ at 25°C	51.0	(19)
		D ₃ at 77°C	-3.03	
		D ₄ at 25°C	194.4	
		D ₄ at 77°C	190.0	
Ceiling temperature	K	PDMS in toluene with 0.22 g ml ⁻¹	383	(20)
Solvents		Benzene, toluene, xylene, diethyl ether, chloroform, carbon tetrachloride, ethyl acetate, butanone, perchloroethylene, kerosene		(21)
Partially soluble solvents		Acetone, ethanol, isopropanol, butanol, dioxane, ethyl phenyl ether		(21)
Nonsolvents		Water, methanol, cyclohexanol, ethylene glycol, 2-ethoxy ethanol, dimethyl phthalate, aniline, 2-ethoxyethanol, 2-(2-ethoxyethoxy)ethanol, bromobenzene		(21)

Poly(dimethylsiloxane)

PROPERTY	UNITS	CONDITIONS	VALUE	REFERENCE
Water solubility	ppm	MDM at 296 K, nonturbulent measurement	3.45×10^{-2}	(59)
		MD ₃ M at 296 K, nonturbulent measurement	7.0×10^{-5}	(59)
		PDMS (<i>M</i> = 1,200) at 298 K, water elution measurement	1.6	(60)
		PDMS (<i>M</i> = 6,000) at 298 K, water elution measurement	0.56	(60)
		PDMS (<i>M</i> = 25,000) at 298 K, water elution measurement	0.17	(60)
		PDMS (<i>M</i> = 56,000) at 298 K, water elution measurement	0.076	(60)

Compressibility⁽⁶¹⁾

Pressure (kgf cm ⁻²)	Viscosity of PDMS (cs)						
	0.65	1	2	100	350	1,000	12,500
	Volume reduction (%)						
0	0	0	0	0	0	0	0
500	6.34	5.36	4.85	4.49	4.47	4.58	4.46
1,000	10.04	8.84	8.21	—	7.42	7.36	7.29
25,000	16.33	15.08	14.34	12.71	12.78	12.74	12.53
50,000	Gel	20.66	20.07	17.43	17.96	17.87	17.71
30,000	—	34.57	34.56	—	32.94	31.31	31.25

X-ray diffraction pattern⁽⁶²⁾

Condition	2θ	Reflection
PDMS rubber at -50°C for 6 h	11°40'	110 + 001
	19°30'	110 + 020
	23°20'	021 + 112

Unit cell dimensions⁽⁶³⁾

Lattice	Monomer per unit cell	Unit cell dimension (Å)			Cell angle (degrees)			Theoretical density (g cm ⁻³)	
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ	Crystal	Amorphous
Monoclinic	6	13.0	8.3	7.75	90	60	90	1.07	0.98

Poly(dimethylsiloxane)

PROPERTY	UNITS	CONDITIONS	VALUE	REFERENCE
Glass transition temperature T_g	K	Measured by DSC	150	(70)
			123.3–149.9	(73)
Melting point T_m	K	Measured by DSC	T_{m1}	T_{m2}
			226–232	236
			217.8–228.3	235.3–235.6
			(70)	(73)
Cold crystallization temperature T_c	K	Measured by DSC	173–183	(70)
			181.4–196.8	(73)
Enthalpy of fusion ΔH_u	kJ mol^{-1}	Calculation by melting temperature depression of PDMS in toluene solution	1.36	(70)
			Calorimetric measurement for a PDMS ($M \sim 6 \times 10^5$) with 67% crystallinity	3.04
Entropy of fusion ΔS	$\text{kJ K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	Calculation by melting temperature depression of PDMS in toluene solution	5.78×10^{-3}	(70)
			Calorimeter measurement for a PDMS ($M \sim 6 \times 10^5$) with 67% crystallinity	12.46×10^{-3}
Specific heat C_p	$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	PDMS (2–1,000 cs)	1.35–1.51	(56)
		PDMS (350 cs) at 298 K	1.464	(23)
		PDMS (1,000 cs) at 298 K	1.461	(23)
		PDMS ($M = 400,000$)	1.552	(23)
Specific heat, C_p , effect of temperature	—	PDMS ($M_n = 1.11 \times 10^5$) at:		(69)
		120 K	0.66	
		140 K	0.824	
		250 K	1.439	
		300 K	1.532	
		350 K	1.625	
Bulk viscosity-molecular weight relationship	cs	PDMS ($M_n > 2,500$) at 25°C	$\log \eta = 1.00 + 0.0123M^{0.5}$	(31)
Energy of vaporization E_{vap}	kJ mol^{-1}	MD ₉ M	90.45	(74)
		MD ₈ M	83.75	

Poly(dimethylsiloxane)

PROPERTY	UNITS	CONDITIONS	VALUE	REFERENCE
Energy of activation for viscous flow E_{visc}	kJ mol^{-1}	MD ₉ M	13.74	(74)
		PDMS ($M = 4.7 \times 10^3$ to 4.8×10^5)	14.6	(75)
Critical molecular weight for entanglement M_c	g mol^{-1}	Linear PDMS	21,000	(76)
		Linear PDMS	29,000	(31, 77)
		Linear PDMS	30,000	(75)
		Linear PDMS	33,000	(78)
		Trifunctional branched PDMS	98,000	(78)
		Tetrafunctional branched PDMS	110,000	(78)
Color	APHA	PDMS (Dow Corning 200 fluids)	5	(23)

Monolayer properties of force vs. area isotherm for PDMS on water surface⁽⁷⁹⁾

Property	Units	Material	Value
Area per monomer unit A_0	\AA^2	MD ₁₄ M	22
Film pressure, F , at 7\AA^2	mN m^{-1}	MD ₁₄ M	10.2
Surface electrostatic potential difference, ΔV , at 7\AA^2	mV	MD ₁₄ M	150
Apparent dipole moment per mole per monolayer, μ_p , at 7\AA^2	mD	MD ₁₄ M	30

PROPERTY	UNITS	CONDITIONS	VALUE	REFERENCE
Water contact angle θ	Degrees	PDMS (500 cs) film on soda-lime glass after 15 min treatment		
		At 25°C	54	(80)
		At 100°C	70	(80)
		At 200°C	102	(80)
		At 300°C	110	(80)
		At 400°C	103	(80)
		At 500°C	85	(80)
		At 525°C	0	(80)
		PDMS films end-grafted onto silicone wafer	112–117.5	(81)
		PDMS fluid, cross-linked PDMS paper coating, and unfilled PDMS elastomer	95–113	(82)
Methylene iodide contact angle θ	Degrees	PDMS fluid, cross-linked PDMS paper coating, and unfilled PDMS elastomer	67–77	(82)
<i>n</i> -Hexadecane contact angle θ	Degrees	Surface of cross-linked PDMS sheet	40	(83)
Perfluorodecalin contact angle θ	Degrees	PDMS elastomer vs. perfluorocarbon monolayer on mica surface	37	(84)

Poly(dimethylsiloxane)

PROPERTY	UNITS	CONDITIONS	VALUE	REFERENCE
Critical surface tension γ	mN m^{-1}	Silica filled PDMS rubber at 20°C	20–23	(85)
		Dimethylsiloxane dimer at 20°C	15.7	(86)
		Dimethylsiloxane tetramer at 20°C	17.60	(86)
		Dimethylsiloxane heptamer at 20°C	18.60	(86)
		Dimethylsiloxane dodecamer at 20°C	19.56	(86)
		PDMS (35 cs) at 20°C	19.9	(86)
		PDMS (70 cs) at 20°C	20.3	(86)
		PDMS (100 cs) at 25°C	20.9	(23)
		PDMS (1,000 cs) at 25°C	21.2	(23)
		PDMS (12,500 cs) at 25°C	21.5	(23)
		PDMS (10^6 and 6×10^4 cs) at 20°C	20.4	(57)
		PDMS (10^6 and 6×10^4 cs) at 150°C	13.6	(57)
		PDMS (6×10^4 cs) at 180°C	12.1	(87)
		Surface tension vs. M_n	mN m^{-1}	PDMS at 24°C
Temperature coefficient of surface tension $-d\gamma/dT$	$\text{mN m}^{-1} \text{K}^{-1}$	PDMS (10^6 , 6×10^4 cs) at 150°C	0.048	(57)
		PDMS (35 cs) at 20°C	0.067	(86)
Interfacial tension against water γ_{1w}	mN m^{-1}	PDMS (0.65 cs) at 20°C	39.9	(86)
		PDMS (1.0 cs) at 20°C	42.5	
		PDMS (5.0 cs) at 20°C	42.2	
		PDMS (35 cs) at 20°C	43.1	
Polarity x^p		Form interfacial tension of PDMS (6×10^4 cs)	0.042	(87)
Friction force (interfacial shear strength)	N m^{-2}	PDMS elastomer vs. fluorocarbon monolayer on mica surface	$21.4(\pm 0.7) \times 10^4$	(88)
		PDMS elastomer vs. hydrocarbon monolayer on mica surface	$4.6(\pm 0.2) \times 10^4$	
Surface shear viscosity	$\mu\text{N sm}^{-1}$	PDMS ($M = 500\text{--}105,000$)	~ 1	(89)

Poly(dimethylsiloxane)

PROPERTY	UNITS	CONDITIONS	VALUE	REFERENCE
Temperature coefficient of sound transmission	—	PDMS (0.65 cs) at 30°C	-3.8	(97)
		PDMS (50 cs) at 30°C	-2.7	
		PDMS (100 cs) at 30°C	-2.7	
		PDMS (1,000 cs) at 30°C	-2.6	
Anomalous longitudinal velocity due to phase transition effect	ms ⁻¹	PDMS (200,000 cs) cooling at $T < 205$ K	1,850	(100)
		PDMS (200,000 cs) cooling at $T > 235$ K	1,200	

Dielectric properties of trimethylsiloxy terminated PDMS at various viscosity^(23, 101)

Viscosity at 25°C (cs)	0.65	2.0	10	100	1,000	12,500	60,000
Dielectric constant, at 10 ² -10 ⁴ Hz	2.2	2.45	2.72	2.75	2.75	2.75	2.75
Dielectric strength at 25°C (kV cm ⁻¹)	118	138	148	158	158	158	158
Volume resistivity at 25°C (ohm cm)	1.0 × 10 ¹⁴	5.0 × 10 ¹⁴	1.0 × 10 ¹⁵				

Dielectric data for PDMS (440 cs) at various temperatures⁽¹⁾

Properties	Units	Sample	20°C	100°C	200°C
Dielectric constant ϵ	—	PDMS (440 cs)	2.8	2.5	2.3
Dissipation factor, $\tan \delta$ at 800 Hz	—	PDMS (440 cs)	1.2 × 10 ⁻⁴	1.3 × 10 ⁻⁴	1.5 × 10 ⁻⁴
Volume resistivity	ohm cm	PDMS (440 cs)	4 × 10 ¹⁵	6 × 10 ¹⁴	1 × 10 ¹⁴
Dielectric strength	kV cm ⁻¹	PDMS (440 cs)	120	100	95

PROPERTY	UNITS	CONDITIONS	VALUE	REFERENCE
Refractive index n_D^{25}	—	PDMS (0.65-10 cs) at 25°C	1.375-1.399	(101)
		PDMS (100-60,000 cs) at 25°C	1.4030-1.4036	
Diamagnetic susceptibility X_m	cm ³ g ⁻¹	PDMS ($M = 1,200$)	0.620 × 10 ⁻⁶	(102)
		MD ₅ M	0.658 × 10 ⁻⁶	(103)
		D ₃ and D ₄	0.632 × 10 ⁻⁶	(103)
Verdet constant of magnetic rotary power	min gauss ⁻¹ cm ⁻¹	PDMS (0.65-1,000 cs) at 25°C and 5,893 Å	(1.623-1.693) × 10 ⁻²	(104)
Dipole moment μ	D	Hydroxy-terminated PDMS ($M = 20,000$) in cyclohexane at 25 °C	11.54	(105)
		Hydroxy-terminated PDMS ($M = 70,230$) in cyclohexane at 25 °C	21.48	
		Trimethylsiloxy-terminated PDMS ($M = 78,500$) in cyclohexane at 25 °C	22.24	

Poly(dimethylsiloxane)

Silicone PDMS rubber preparation^(109, 123, 124)

Method	Fabricating system	Chemistry	Major applications
Room temperature vulcanizing silicone	One-part or two-part	Hydrosilylation or condensation	Sealant, adhesive, encapsulation and mold making
High temperature vulcanizing silicone	One-part or two-part from 150–230°C	Hydrosilylation or peroxide catalyzed reaction	Molded, extruded, calendered or fabric coated rubber parts (e.g., insulators, gaskets, seals, keypads, baby-bottle nipples)
Others	One-part	Electron, gamma, and UV radiation	Protective coating and cable wire insulation

Properties of PDMS elastomer

PROPERTY	UNITS	CONDITIONS	VALUE	REFERENCE
Poisson's ratio	—	Dimethylsiloxane block in copolymer of poly[dimethylsiloxane- <i>b</i> -styrene]	0.5	(69)
Shear modulus	Pa	Unfilled PDMS elastomer ($M_n = 10,000$)	2.03×10^5	(125)
		Trifunctional PDMS networks	2.32×10^5	(126)
Resilience (Bashore)	%	ASTM 2632, reinforced PDMS rubber	30–65	(127)
Abrasion resistance	rev/0.254 cm	ASTM D 1630-61, reinforced PDMS rubber	155–1,600	(128)
Tear propagation	cycles/1.27 cm	ASTM D 813-59, reinforced PDMS rubber	120–150,000	(128)
Volumetric thermal expansion coefficient	K ⁻¹	Reinforced PDMS rubber	$(5.9-7.9) \times 10^{-4}$	(127)
Specific heat	kJ kg ⁻¹ K ⁻¹	Reinforced PDMS rubber	1.17–1.46	(127)
Hardness	Points	ASTM 2240, reinforced PDMS rubber (shore A)	30–80	(127)
Compression set	%	ASTM D 395B, reinforced PDMS rubber with post cured at 4 h/200°C		(127)
		After 22 h/177°C	~10	
		After 22 h/23°C	~10	
		After 22 h/–40°C	~30	
		After 22 h/–50°C	~100	
		After 3 years/23°C	~20	

Properties of PDMS elastomers* (129, 130)

PROPERTY	UNITS	CONDITIONS	VALUES [†]			
			A	B	C	D
Specific gravity	—	ASTM D 792	1.13	1.04	1.51	1.04
Viscosity	Pa s	ASTM 4287, 10 s ⁻¹	290	Nonflow	Nonflow	Nonflow
Extrusion rate	g min ⁻¹	At 90 psi, 1/8 in orifice	100	350	110	440
Durometer (shore A)	points	ASTM D 2240	40	25	37	35
Tensile strength	MPa	ASTM D 412	9.0	2.24	1.55	1.79
Elongation	%	ASTM D 412	725	550	640	430
Tear strength, Die B	kN m ⁻¹	ASTM D 624	37.7	4.9	6.48	5.6
Dielectric strength	kV mm ⁻¹	ASTM D 149	18.5	21.7	17.4	13.5
Dielectric constant ϵ	—	ASTM D 150, at 100 Hz	2.98	2.8	3.69	2.77
Volume resistivity	ohm cm	ASTM D 257	3.8×10^{14}	1.5×10^{15}	6.1×10^{14}	2.4×10^{14}
Dissipation factor	—	ASTM D 150, at 100 Hz	0.0033	0.0015	0.0022	0.0035

*Prepared by vulcanization of PDMS polymer with cross-linker and reinforcement filler.

[†]A = Injection molded liquid silicone rubber, Silastic[®] LSR 9280-40. B = One-part RTV acetoxy cure, Dow Corning[®] 732.

C = One-part RTV alcohol cure, Dow Corning[®] 737. D = One-part RTV oxime cure, Dow Corning[®] 739.

Properties of methylsiloxane resins, (CH₃)_x(SiO)_y* (131)

C/Si RATIO	DENSITY (g cm ⁻³)	REFRACTIVE INDEX n_D^{25}
1.17	1.20	1.425
1.34	1.15	1.422
1.41	1.08	1.421
1.5	1.06	1.418

*Prepared by hydrolysis of mixed methyltrichlorosilane and dimethyldichlorosilane.

Poly(dimethylsiloxane)

Major producers⁽¹³²⁾

USA	Europe	Asia
Dow Corning Corp.	Wacker Silicones Co.	Shin-Etsu Chemical Co.
General Electric Co.	Dow Corning Corp.	Dow Corning Toray Silicone Co.
Wacker Silicones Co.	General Electric Co.	GE-Toshiba Silicone Co.
McGhan NuSil Co.	Bayer AG	
OSi Specialties Inc.	Rhone-Poulenc Inc.	
	Hüls Aktiengesellschaft Th. Goldschmidt AG	

REFERENCES

1. Noll, W. *Chemistry and Technology of Silicone*. Academic Press, New York, 1968, chap. 6.
2. Lipp, E. D., and A. L. Smith. In *Analysis of Silicone*, 2d ed., edited by A. L. Smith. John Wiley and Sons, New York, 1991, chap. 11.
3. Mayhan, K. G., L. F. Thompson, and C. F. Magdalin. *J. Paint Tech.* 44 (1972): 85.
4. Harris, R. K., and M. L. Robins. *Polymer* 19 (1978): 1,123.
5. Taylor, R. B., B. Parbhoo, and D. M. Fillmore. In *Analysis of Silicone*, 2d ed., edited by A. L. Smith. John Wiley and Sons, New York, 1991, chap. 12.
6. Pertsin, A. J., M. M. Gorelova, V. Yu. Levin, and L. I. Makarova. *J. Appl. Polym. Sci.* 45 (1992): 1,195.
7. Chojnowski, J. In *Siloxane Polymer*, edited by S. J. Clarson and J. A. Semlyen. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ., 1993, chap. 1.
8. Burkhardt, J., et al. *European Patent* EP 0,258,640 (1988).
9. Vronkov, M. G., V. P. Mileshekevich, and Yu. A. Yuzhelevski. *The Siloxane Bond*. Consultants Bureau, New York, 1978. Translation of *Siloksanovaya Soyuz*. Nauka, Novosybirsk, 1976 (and references therein).
10. Vaughn, H. *British Patent* GB 1,039,445 (1964).
11. Pike, R. *British Patent* GB 943,841 (1960).
12. Hyde, J. F. *U.S. Patent* 2,490,357 (1949).
13. Hyde, J. F., and J. R. Wehrly. *U.S. Patent* 3,337,497 (1967).
14. Kendrick, T. C., B. M. Parbhoo, and J. W. White. In *Comprehensive Polymer Science*, edited by G. Allen, et al. Pergamon Press, Oxford, 1989, vol. 4, p. 459.
15. Sigwalt, P. *Polym. J.* 19 (1987): 567.
16. Hyde, J. F., and J. R. Wehrly. *U.S. Patent* 2,891,920 (1955).
17. Graiver, D., D. J. Huebner, and J. C. Saam. *Rubber Chem. Technol.* 56 (1983): 918.
18. De Gunzbourg, A., J.-C. Favier, and P. Hemery. *Polym. Int.* 35 (1994): 179.
19. Lebedev, B. V., N. N. Mukhina, and T. G. Kulagina. *Vysokomol. Soyed. A20* (1978): 1,297.
20. Semlyen, J. A., and P. V. Wright. *Polymer* 10 (1969): 543.
21. Barry, A. J., and H. N. Beck. In *Inorganic Polymer*, edited by F. G. A. Stone and W. A. G. Graham. Academic Press, New York, 1962.
22. Grulke, E. A. In *Polymer Handbook*, 2d ed., edited by J. Brandrup and E. H. Immergut. John Wiley and Sons, New York, 1975, p. VII-557 (and references therein).
23. *Dow Corning® 200 Fluid*. Information about Dow Corning Silicone Fluid, Dow Corning Corp., Midland, Mich., Form No. 22-931A-90, 22-926D-93, 22-927B-90, 22-928E-94, 22-929A-90, 22-930A-90.
24. Ashworth, A. J., and G. J. Price. *Macromolecules* 19 (1986): 362.
25. Roth, M. *J. Polym. Sci.: Part B, Polym. Phys.*, 28 (1990): 2,715.
26. Schulz, G. V., and A. Haug. *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* 34 (1962): 328.
27. Kubota, K., K. Kubo, and K. Ogino. *Bull. Chem. Soc. Japan* 49 (1976): 2,410.
28. Flory, P. J., L. Mandelkern, J. B. Kinsinger, and W. B. Shultz. *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952): 3,364.
29. Crescenzi, V., and P. J. Flory. *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964): 141.
30. Andrianov, K. A., et al. *Vysokomol. Soyed. A19* (1977): 2,300.
31. Barry, A. J. *J. Appl. Phys.* 17 (1946): 1,020.

XII.2 ASTM D3359



Designación: D 3359-02

Método de Prueba Estándar para Medición de la Adhesión de la Prueba con Cinta¹ Adhesiva

Esta norma se emite bajo la designación fija D 3359; el número que sigue la designación inmediatamente indica el año de adopción original o, en el caso de revisión, el año de última revisión. Un número en el paréntesis indica el año de última reaprobación. Un exponente epíteto (e) indica un cambio editorial desde la última revisión o reaprobación.

Esta norma ha sido aprobada para su uso por la agencia del Departamento de Defensa

1. Alcance

1.1 Este método de prueba cubre los procedimientos para evaluar la adhesión de películas de recubrimiento sobre sustratos metálicos aplicando y quitando la cinta adhesiva con presión sobre los cortes hechos en la película.

1.2 El Método de Prueba A es principalmente usado en los lugares donde se realiza el trabajo en sitios y el Método de Prueba B es más apropiado para ser usado en el laboratorio. Además, el método B no está considerado para películas de espesores mayores de 5 mils. (125µm).

NOTA 1--Se puede utilizar el Método B siempre y cuando sea acordado entre el comprador y el vendedor con modificaciones entre los espacios de los cortes.

1.3 Estos métodos son usados para establecer si la adhesión de un recubrimiento a un sustrato está generalmente a un nivel adecuado. No se distinguen entre niveles más altos de adhesión por el cual los métodos más sofisticados de medición son requeridos.

NOTA 2--Deberá reconocerse que las diferencias en la adhesividad de la superficie del recubrimiento pueden afectar los resultados obtenidos con los recubrimientos que tengan la misma adhesión inherente.

1.4 En sistemas de recubrimientos múltiples las fallas de la adhesión pueden ocurrir entre recubrimientos de manera que la adhesión del sistema de recubrimiento al sustrato no es determinada.

1.5 Los valores establecidos en unidades del SI son considerados como estándar. Los valores dados en el paréntesis son para información solamente.

1.6 Este estándar no intenta dirigir lo concerniente a seguridad, pero si alguno asociado con su uso. Esto es responsabilidad del usuario de la norma establecer las medidas de seguridad y salud sanitaria y determinar la aplicabilidad de las limitaciones reguladoras antes de su uso.

2. Documentos de Referencia

2.1 Normas de ASTM

D 609 Práctica para la Preparación de Tableros de Acero Rolado en Frío para Pruebas de Pintura, Barniz, y Productos² Relacionados con Recubrimientos.

D 823 Práctica para la Producción de Películas de Espesor Uniforme de Pintura, Barnices y Productos Relacionados sobre Tableros² de Prueba.

D 1000 Método de Prueba para Cintas de Presión-Sensible y Adhesivo-Recubierto Usado para Aplicaciones³ Eléctricas y Electrónicas.

D 1730 Prácticas para la Preparación de Superficies de Aluminio y Aleaciones de Aluminio para Pintar⁴.

D 2092 Guía para la Preparación de Superficies de Acero Recubierto de Zinc (Galvanizado) para Pintar⁵.

D 2370 Método de Prueba para las Propiedades de Tensión de los Recubrimientos Orgánicos⁶.

D 3330 Método de Prueba para la Adhesión de Despegue de la Cinta⁶ de Presión-Sensible.

D 3924 Especificación para el Medio Ambiente Normal para el Acondicionamiento y Prueba de Pintura, Barniz, Lacas y Materiales³ Relacionados.

D 4060 Método de Prueba por Resistencia a la Abrasión del Recubrimientos Orgánicos según Taber Abraser².

3. Resumen de los Métodos de Pruebas.

3.1 *Método de Prueba A*--Un corte en X es hecho sobre la película del sustrato, la cinta adhesiva de presión-sensible es aplicada sobre el corte y después se quita, y la adhesión es evaluada cualitativamente sobre una escala de 0 a 5.

3.2 *Método de Prueba B*--Un modelo de rejilla con seis u once cortes en cada dirección es hecha en la película del sustrato, se aplica la cinta adhesiva de presión-sensitiva sobre la rejilla marcada y después se quita, y la adhesión es evaluada por comparación con descripciones e ilustraciones.

4. Importancia y Uso

4.1 Si un recubrimiento cumple con su función de proteger o decorar el sustrato, este puede considerarse que cumple con la adherencia y expectativas del servicio de vida. Porque el sustrato y la preparación de su superficie (o carencia de esta) tiene un drástico efecto en la adhesión de los recubrimientos, un método de evaluación de la adhesión de un recubrimiento en diferentes sustratos o tratamientos de la superficie, o de recubrimientos diferentes para el mismo sustrato y tratamiento, es de considerable utilidad para la industria.

¹Estos métodos de pruebas están bajo la jurisdicción del Comité D01 de ASTM sobre Pintura y Recubrimientos Relacionados, Materiales y Aplicaciones, y son de la responsabilidad directa del Subcomité D01.23 sobre las Propiedades Físicas de las Películas de Pinturas Aplicadas. La edición actual fue aprobada el 10 de agosto del 2002. Publicada en octubre del 2002. Originalmente publicada como D 3359-74. La edición anterior es D 3359-97.

²Libro Anual de Normas ASTM, Vol. 06.01.
³Libro Anual de Normas ASTM, Vol. 10.01.
⁴Libro Anual de Normas ASTM, Vol. 02.05.
⁵Libro Anual de Normas ASTM, Vol. 06.02.
⁶Libro Anual de Normas ASTM, Vol. 15.09.

4.2 Las limitaciones de todos los métodos de adhesión y la limitación específica de este método de prueba para los niveles más bajo de adhesión (ver 1.3) deberán ser reconocidas antes de usarlo. La precisión intra y entre laboratorio de este método es similar a otras pruebas ampliamente aceptadas para sustratos recubiertos (por ejemplo el Método de Prueba D 2370 y el D 4060), pero esto es particularmente consecuencia de ser intensivo para todo excepto las grandes diferencias en adherencia. La escala limitada de 0 a 5 fue seleccionada deliberadamente para evitar una falsa impresión de ser susceptible.

MÉTODO DE PRUEBA A—PRUEBA CON CINTA ADHESIVA EN CORTE X

5. Aparatos y Materiales

5.1 *Herramienta de Corte*-- Cuchilla afilada, navaja de afeitar, escalpelo, cuchillo u otro dispositivo cortante. Es de particular importancia que los filos del instrumento cortante estén en buenas condiciones.

5.2 *Guía para el Corte*—Regla metálica dura o de acero para asegurar que los cortes sean rectos.

5.3 *Cinta Adhesiva*—Cinta⁷ semitransparente de presión sensible y de ancho 25 mm (1 pulg.) con una resistencia a la adhesión establecida entre el cliente y las necesidades del usuario. Porque la variabilidad en la resistencia a la adhesión entre un rollo a otro rollo y con el tiempo, es esencial que la cinta del mismo rollo sea usada cuando las pruebas vayan a ser ejecutadas en diferentes laboratorios. Si esto no es posible el método deberá ser usado solamente para clasificar una serie de recubrimientos de pruebas.

5.4 *Goma para Borrar*—En el extremo de un lápiz.

5.5 *Iluminación*—Una fuente de luz es útil para determinar que los cortes hayan sido bien hechos sobre la película del sustrato.

6. Especímenes de Prueba

6.1 Cuando este método sea usado en campo, el espécimen es la estructura recubierta o artículo sobre el que la evaluación de la adhesión es determinada.

6.2 Para su uso en laboratorio se aplican los materiales que van a ser probados en tableros de prueba cuya composición y condiciones de superficies sean las adecuadas para determinar la adhesión.

NOTA 3—Los métodos de descripción de los tableros de pruebas aplicable y la preparación de la superficie están dados en la práctica D 609, prácticas D 1730 y D2092.

NOTA 4—Los recubrimientos deberán ser aplicados de acuerdo con la práctica D 823, o como sea acordado entre el cliente y proveedor.

NOTA 5—Si se desea o específica, los tableros de prueba recubiertos pueden ser sujetos a una exposición preliminar tales como la inmersión en agua, rocío salino o alta humedad antes de realizar la prueba de la cinta

⁷Pernacel 99, fabricado por Pernacel, New Brunswick, NJ 08903, disponible en varios distribuidores de cinta adhesiva Pernacel, es reportada de ser la más apropiada para este propósito. El fabricante de esta cinta y el fabricante de la cinta usada en el estudio del interlaboratorio (ver RR: D01-1008), han aconsejado a este subcomité que las propiedades de estas cintas fueron cambiadas. Por consiguiente, los usuarios de él deben verificar si el material actual da los resultados comparables al material proporcionado antes.

adhesiva. Las condiciones y tiempo de exposición serán regidos por el recubrimiento final usado o deberán ser determinadas entre el cliente y el proveedor.

7. Procedimiento

7.1 Seleccionar una superficie libre de manchas y de imperfecciones. Para las pruebas en campo, asegurar que la superficie este limpia y sin polvo. Las temperaturas extremas o humedad relativa pueden afectar la adhesión de la cinta o el recubrimiento.

7.1.1 Para los especímenes que han sido sumergidos: después de la inmersión, limpiar y lavar la superficie con un solvente apropiado que no dañe la integridad del recubrimiento. Después de secar o preparar la superficie, o ambos casos, como acuerden el cliente y el proveedor.

7.2 Hacer dos cortes en la película cada uno de aproximadamente 40 mm.(1.5 pulg.) de largo que se intercepten en un ángulo de entre 30° y 45°. Cuando se hagan las incisiones, use una regla de bordes rectos y cortar a través del recubrimiento hasta el sustrato en un solo movimiento firme.

7.3 Inspeccionar las incisiones por reflexión de luz del sustrato metálico para cerciorarse que la película del recubrimiento haya sido penetrada. Si el sustrato no ha sido penetrado hacer otra X en diferente lugar. Procurar no profundizar previo al corte ya que puede afectar la adhesión a lo largo de la incisión.

7.4 Al rollo de cinta adhesiva quitarle dos vueltas completa de cinta y desecharlo. Quitar una longitud adicional de un solo tajo (lo cual es, no dar un tirón) y cortar una pieza de aproximadamente 75 mm (3 pulg.) de largo.

7.5 Colocar la cinta adhesiva al centro de la intersección de los cortes, puesta en la misma dirección hacia los ángulos más pequeños. Colocar la cinta y fijar con un dedo en el área de las incisiones y después frotar con la goma de un lápiz. El color debajo de la cinta transparente es una indicación útil de que se ha hecho un buen contacto.

7.6 Dentro de los 90 ± 30 segundos de aplicación, quitar la cinta sujetándola del extremo libre y jalándola rápidamente (no dar un tirón) tratando de hacerlo si es posible a un ángulo de 180°.

7.7 Inspeccionar el área de corte-X para la remoción del recubrimiento desde el sustrato o recubrimiento previo y la evaluación será de acuerdo con la siguiente escala:

- 5A No despegue o remoción,
- 4A Huella del despegue o remoción a lo largo de las incisiones o en su intersección,
- 3A Remoción dentado a lo largo de las incisiones por arriba de 1.6 mm (1/16 pulg.) de cada lado.
- 2A Remoción dentada a lo largo de la mayoría de las incisiones arriba de 3.2 mm (1/8 pulg.) de cada lado.
- 1A Remoción de más del área de la X debajo de la cinta, y
- 0A Remoción mas allá del área de la X.

7.8 Repetir la prueba en otros dos lugares de cada tablero de prueba. Para estructuras grandes hacer suficientes pruebas para asegurar que la evaluación de la adhesión sea representativa de toda la superficie.



7.9 Después de hacer varios cortes examinar los bordes del instrumento cortante y si es necesario quitar algunos puntos aplastados o desgastar el filo metálico ligeramente en una piedra con aceite antes de volverla a usar. Descartar las herramientas de corte que desarrollen muescas u otros defectos que desgarran la película.

8. Informe

8.1 Reportar el número de pruebas, sus promedio y rango, y sistemas de recubrimiento, donde ocurrieron las fallas y qué es, entre la primera capa del recubrimiento y el sustrato, entre la primera y segunda capa de recubrimiento, etc.

8.2 Para pruebas en campo reportar la estructura o artículo probado, la localización y las condiciones ambientales en el momento de la prueba.

8.3 Para tableros de prueba reportar el sustrato empleado, el tipo de recubrimiento, el método de curado y las condiciones ambientales en el momento de la prueba.

8.4 Si la resistencia de la adhesión de la cinta ha sido determinada de acuerdo con los Métodos de Prueba D 1000 o D 3330, reportar los resultados con la valuación de adhesión. Si la resistencia de la adhesión de la cinta no ha sido determinada, reportar la cinta específica usada y su fabricante.

8.5 Si la prueba es realizada después de la inmersión, reportar las condiciones de inmersión y el método de preparación de la muestras.

9. Precisión e Inclinación⁸

9.1 En un estudio de este método de prueba interlaboratorio en donde operadores en seis laboratorios hicieron una medición de adherencia en tres tableros en cada uno de los tres recubrimientos que cubre una amplia gama de adherencia, la desviación normal dentro de los laboratorios fue encontrada para ser de 0.33 y los entre-laboratorios de 0.44. Basado en estas desviaciones normales, el criterio siguiente debe ser usado por juzgar la aceptabilidad de resultados al 95% de nivel de seguridad:

9.1.1 *Repetibilidad*—La adherencia proporcionada es uniforme sobre una superficie grande, los resultados obtenidos por el mismo operador deben ser considerados sospechosos si estos difieren por más de 1 unidad del rango para dos mediciones.

9.1.2 *Reproducibilidad*—Dos resultados, cada uno la media de lo triplicado, obtenido por los diferentes operadores deben ser considerado sospechoso si difieren por más de 1.5 unidades de valuación.

9.2 La inclinación no se puede establecer para estos métodos de prueba.

MÉTODO DE PRUEBA B—PRUEBA CON CINTA ADHESIVA AL CORTE TRANSVERSAL

10. Aparatos y Materiales

⁸Los datos de apoyo están disponibles de la oficina Central Internacional de ASTM. Solicítalos a RR: D01 - 1008.

10.1 *Herramientas de Corte*⁹—Navaja de afeitar, escalpelo, cuchillo u otro dispositivo de corte, que tenga un filo cortante con un ángulo entre 15° y 30°, que pueda hacer uno o varios cortes rápidamente. Es importante que los filos se encuentren en buenas condiciones.

10.2 *Guía para el Corte*—Si los cortes se hacen manualmente (lo opuesto a un aparato mecánico) con un cuchillo de acero u otro filo metálico duro o templado asegurarse de que estos sean rectos.

10.3 *Regla*—Regla de acero templada graduada en 0.5 mm para las mediciones de cortes individuales.

10.4 *Cinta adhesiva*—Como se describe en 5.3.

10.5 *Goma para borrar*—En el extremo de un lápiz.

10.6 *Iluminación*—Como se describe en 5.5.

10.7 *Lupa*—Una lupa con iluminación para ser usada mientras se hacen los cortes individuales y para examinar el área de la prueba.

11. Especímenes de Prueba

11.1 Los especímenes de prueba serán como está descrito en la Sección 6. Debe notarse, sin embargo, que los cortadores¹⁰ múltiples proporcionan buenos resultados solo en áreas de prueba lo suficientemente plana en donde todo los filos cortantes hacen contacto con el sustrato hasta cierto punto. Verificar la lisura con un objeto recto tal como la regla de acero templada (10.3).

12. Procedimiento

12.1 Donde se requiera o cuando se acuerde, se somete los especímenes a una prueba preliminar antes de dirigir la prueba de la cinta adhesiva (ver Nota 3). Después de secar o probar el recubrimiento, llevar la prueba de la cinta adhesiva a una temperatura de cuarto tal como lo define la especificación D 3924, a menos que la temperatura estándar de D 3924 sea requerida o esté de acuerdo.

12.1.1 Para especímenes que han sido sumergidos: Después de la inmersión, limpiar y lavar la superficie con un solvente apropiado que no dañe la integridad del recubrimiento. Después limpiar o preparar la superficie, o ambas cosas como se acuerden entre el cliente y el proveedor

12.2 Seleccionar un área libre de manchas e imperfecciones menores en la superficie, ponerlo en una base firme, y bajo la lupa iluminada hacer cortes paralelos como sigue:

12.2.1 Para los recubrimientos que tengan un espesor de película seca hasta e incluyendo 2.0 mils (50 µm), el espacio de los cortes será 1 mm de separación y hacer once cortes a menos que se acuerde otra cosa.

⁹Los Cortadores de hojas múltiples están disponibles de unas fuentes que se especializan en la prueba de equipos para la industria de la pintura. Un proveedor que ha asistido en el refinamiento de este método se da en nota a pie de la página 10.

¹⁰La única fuente de suministro del cortador de hojas múltiples para las superficies de tubería recubierta sabe que el comité en este momento es Paul N. Gardner Co., 316 NE First St., Pompano Beach, FL 33060. Si usted está al tanto de proveedores alternativa, por favor proporcione esta información a la Oficina Central Internacional de ASTM. Sus comentarios recibirán la consideración cuidadosa en una reunión del comité técnico responsable a la que usted puede asistir.

12.2.2 Para los recubrimientos que tengan un espesor de película seca entre 2.0 mils (50 µm) y 5.0 mils (125 µm), el espacio de los cortes será 2 mm de separación y hacer once cortes. Para películas de más grosor de 5 mils usar el Método de Prueba A.¹¹

12.2.3 Hacer todos los cortes con una longitud de 20mm (3/4 pulg.) de longitud. El corte hecho sobre la película se realizará hasta llegar al sustrato en un movimiento firme usando suficiente presión sobre la herramienta de corte para tener al alcance el borde del corte del sustrato. Cuando se hacen los cortes sucesivos solos con la ayuda de una guía, colocar la guía sobre el área que no se va a cortar.

12.3 Después de hacer los cortes requeridos se cepilla la película ligeramente con un cepillo suave para quitar cualquier hojuela aislada o tiras de recubrimientos.

12.4 Examinar el borde del corte y si es necesario, remover cualquier punto aplastado o alambre en el borde por abrasión ligeramente sobre una piedra con aceite fino. Hacer el número adicional de cortes a 90° sobre y centrado a los cortes originales.

12.5 Cepillar el área cuanto antes e inspeccionar las incisiones por la reflexión de la luz del sustrato. Si el metal no ha sido tocado realizar el corte del cuadrículado en otro punto diferente.

12.6 Quitar dos vueltas de cinta adhesiva y desecharla. Quite una longitud adicional firmemente (es decir, no dar tirones) y corte un pedazo de aproximadamente 75 mm (3 pulg.) de longitud.

12.7 Colocar el centro de la cinta sobre la cuadrícula y en el espacio de la cuadrícula tallarla suavemente con un dedo. Para asegurar un buen contacto con el frotado de la cinta adhesiva con el recubrimiento utilizar la goma de borrar del extremo de un lápiz. El color bajo la cinta es una indicación útil de cuando el contacto bueno se ha hecho.

12.8 Dentro de los 90 ± 30 segundos de aplicación, quite la cinta tomándolo del extremo libre y rápidamente (no dar tirones) retroceder a sí mismo creando un ángulo de 180° como sea posible.

12.9 Inspeccionar el área del cuadrículado para remover el recubrimiento del sustrato o desde un recubrimiento previo usando una lupa iluminada. La adherencia se clasifica de acuerdo con la siguiente escala ilustrada en la fig. 1:

- 5B Los bordes de los cortes son completamente lisos; ninguno de los cuadros del entrejado está despegado.
- 4B Las pequeñas escamas del recubrimiento están separadas en las intersecciones, menos del 5 % del área es afectada.
- 3B Las pequeñas escamas del recubrimiento están separadas a lo largo de los bordes y en las intersecciones de los cortes. El área afectada es 5 a 15 % del cuadrículado.
- 2B El recubrimiento tiene hojuelas a lo largo de los bordes y sobre partes de los cuadros. El área afectada es 15 a 35 % de la cuadrículado.
- 1B El recubrimiento está dividido en hojuelas a lo largo de los bordes

¹¹El Método de Prueba B se ha usado con éxito por algunas personas en recubrimientos mayores a 5 mils (0.13 mm) espaciando los cortes separadamente a 5 mm. Sin embargo, los valores de precisión dado en 14.1 no se aplica como ellos lo fundamentan en los recubrimientos de menos de 5 mils (0.13 mm) de espesor.

de los cortes en tiras grandes y los cuadros grandes ya están separados. El área afectada es de 35 a 65 % del cuadrículado.
0B Descascarado y desprendimiento peores que en Grado 1.

12.10 Repetir la prueba en otros dos lugares en cada tablero de prueba.

13. Informe

13.1 Reportar el número de pruebas, su promedio y alcance, y para qué sistemas de recubrimientos es, cuando la falla ocurra que fué, entre la primera capa y el sustrato, entre la primera y segunda capa, etc.

13.2 Reportar el sustrato empleado, el tipo de recubrimiento y el método de curado.

13.3 Si la resistencia de la adhesión ha sido determinada de acuerdo con los Métodos de Prueba D 1000 o D 3330, reportar los resultados con la valuación(es) de adhesión. Si la resistencia de adherencia de la cinta no ha sido determinado, reportar la cinta específica usada y su fabricante.

13.4 Si la prueba se realiza después de la inmersión, reportar las condiciones de inmersión y el método de preparación de la muestra.

CLASIFICACION	POR CIENTO DE AREA REMOVIDA	SUPERFICIE DEL AREA DE CORTE CRUZADO DESDE EL CUAL LA ESCAMA HA OCURRIDO POR EL CORTE PARALELO Y PORCENTAJE DEL RANCHO DE ADHESION
5B	0 % NINGUNO	
4B	MENOS DE 5 %	
3B	5 - 15 %	
2B	15 - 35 %	
1B	35 - 65 %	
0B	MAYOR DE 65 %	

FIG. 1 Clasificación de Resultados de Pruebas de Adherencia

14. Precisión e Inclinación*

14.1 Sobre las bases de dos pruebas entre-laboratorios de este método de prueba, en la cual cada uno de los operadores en los seis laboratorios hicieron una medición de la adherencia en tres tableros cada uno de tres recubrimientos cubriendo una gama amplia de adherencia y en los otros operadores de los otros seis laboratorios hicieron tres mediciones en dos tableros cada uno de cuatro recubrimientos diferentes aplicados sobre otros dos recubrimientos, las desviaciones estándar agrupadas en dentro y entre-laboratorios fue encontrado para ser 0.37 y 0.7. Basados en estas desviaciones estándares, el criterio siguiente debe usarse para juzgar la aceptabilidad de resultados al 95% de nivel de seguridad:

14.1.1 *Repetibilidad*—La adhesión provista es uniforme sobre una superficie grande, los resultados obtenidos por el

mismo operador deben ser considerado sospechoso si ellos difieren por más de una unidad de la valuación para dos mediciones.

14.1.2 *Reproducibilidad*—Dos resultados, cada uno el promedio de duplicados o triplicados, obtenido por operadores diferentes deben ser considerado sospechoso si ellos difieren por más de dos unidades de la valuación.

14.2 La inclinación no puede establecerse para estos métodos de pruebas.

15. Palabras Claves

15.1 Adherencia, cinta adhesiva, método de prueba de adherencia de corte cuadrulado, método de prueba de adherencia con cinta, método de prueba de adherencia de corte en X.

APÉNDICE (Información No Mandatoria)

XI. COMENTARIO

XI.1 Introducción

XI.1.1 Dada las complejidades del proceso de adherencia, puede la adherencia ser medido?. Como Mittal (1)¹² ha señalado, la respuesta sería ambas: sí y no. Esto es razonable de manifestar que en la actualidad no existe prueba que pueda evaluar precisamente la resistencia física real de un enlace adhesivo. Pero esto además puede ser dicho que es posible obtener una indicación de la función de la adherencia relativa.

XI.1.2 Los métodos de prueba de adherencia prácticos generalmente son de dos tipos: "implícita" y "directa". Las pruebas "implícitas" incluyen muescas o técnicas por escrito, pruebas de fricción, y pruebas de desgaste. Lo crítico de estas pruebas surge cuando son usados para cuantificar la resistencia del adhesivo vinculado. Pero esto, de hecho, no es el propósito. Una prueba "implícita" debe usarse para evaluar la función del recubrimiento bajo las condiciones reales de servicio. Las mediciones "directas" por otra parte, está proyectado especialmente para medir la adherencia. Las pruebas significantes de este tipo son muy buscados después, principalmente porque los resultados son expresados por una sola cantidad abstracta, la fuerza requerida para la ruptura del vínculo substrato/recubrimiento bajo las condiciones prescritas. Las pruebas directas incluyen el Hesiómetro y el Adherómetro (2). Los métodos comunes que se aproximan a las pruebas directas serían las pruebas de tensión, faldón de cizalla o descascaramiento

XI.2 Métodos de Prueba

XI.2.1 En la práctica, se han usado numerosos tipos de pruebas para intentar evaluar la adherencia induciendo la

ruptura de vínculo por diferentes modos. Los criterios esenciales considerados por una prueba para garantizar la aceptación de gran escala son: el uso de un procedimiento franco y sin ambigüedad; relevancia a su aplicación propuesta; repetibilidad y reproducibilidad; cuantificabilidad, incluyendo una escala de valoración significativa para evaluar la ejecución.

XI.2.2 Los métodos de prueba usados para los recubrimientos en metales son: adherencia por despegue o "prueba de la cinta"; la prueba de la flexibilidad del impacto Gardner; y la prueba de junta adhesiva incluyendo la cizalla (junta de faldón) y prueba de tensión (junta a tope) directa. Estas pruebas no reúnen estrictamente todo el criterio enlistado, pero un aspecto atrayente de estas pruebas es que en muchos casos el equipo/instrumentación esté realmente disponible o pueda ser obtenido a un costo razonable.

XI.2.3 Una amplia diversidad de métodos de pruebas ha sido desarrollado a través de los años que miden los aspectos de adherencia (1-5). Generalmente hay dificultad, no obstante, se relaciona estas pruebas a un fenómeno de adhesión básico.

XI.3 La Prueba con Cinta Adhesiva

XI.3.1 Por mucho la prueba más prevaleciente para evaluar la "adhesión" del recubrimiento es la prueba con cinta-y-despegar, la cual ha sido usado a partir del año de 1930. En su versión más simple un pedazo de cinta adhesiva es presionada sobre la película de la pintura y la resistencia y el grado de remoción de la película es observada cuando la cinta es jalada. Puesto que una película intacta con una adhesión apreciable frecuentemente no es removida del todo, la severidad de la

¹²Los números más negros encerrados en paréntesis se refieren a la lista de referencias al final de este método de prueba.

prueba es normalmente reforzada haciendo cortes sobre la película en forma de X o un modelo de líneas transversales antes de la aplicar y quitar la cinta adhesiva. La adherencia es entonces valorado por comparación de la película removida con un escala de valores establecidos. Si una película intacta es despegada limpiamente por la cinta adhesiva, o si el desvinculo solamente es provocado por el corte sin aplicar la cinta, entonces la adherencia es valorada como pobre o muy pobre, una evaluación más precisa de tales películas que no están dentro de la capacidad de esta prueba.

XI.3.2 La versión ampliamente usada fue publicada primero en 1974; dos métodos de la prueba están cubiertos por esta norma. Ambos métodos de prueba son usados para establecer si la adherencia de un recubrimiento en un sustrato está a un nivel adecuado; sin embargo ellos no distinguen entre los niveles más altos de adherencia para que se requieran métodos más sofisticados de medición. Las limitaciones mayores de la prueba de la cinta son su baja sensibilidad, aplicabilidad solamente a los recubrimientos de resistencias de vínculo relativamente bajas, y la no-determinación de la adhesión al sustrato donde la falla ocurre en una capa simple, como cuando se prueban exclusivamente las primeras capas o entre capas en sistemas de multicapas. Para sistemas de multicapas donde la falla de la adherencia puede ocurrir entre o dentro de las capas, la adhesión del sistema de recubrimiento en el sustrato no está determinada.

XI.3.3 La Repetibilidad dentro de una unidad de valuación generalmente es observado con respecto a los recubrimientos en metales por ambos métodos, con la reproducibilidad de una a dos unidades. La prueba de la cinta goza popularidad general y es visto como "simple" así como bajo en costo. Aplicado a metales, es barato para llevarlo a cabo, se presta para la aplicación al sitio de trabajo, y pretenciosamente, después de décadas de uso, las personas se sienten cómodas con él.

XI.3.4 Cuando una cinta adhesiva flexible se aplica a una superficie de sustrato rígidos recubierto y después removido, el proceso del despegue se ha descrito en los términos del "fenómeno del despegue", como se ilustra en la Fig. XI.1.

XI.3.5 El despegue inicia por el borde del ataque "dentado" (a la derecha) y prosigue a lo largo del adhesivo/interfase del recubrimiento o la interfase recubrimiento/sustrato, dependiendo de las resistencias del vínculo. Esto implica que la remoción ocurre cuando la fuerza tensora generada en la última interfase, la cual es una función de las propiedades reológicas de los materiales de apoyo y de la capa adhesiva, es más grande que la resistencia del vínculo a la interfase recubrimiento-sustrato (o resistencia cohesiva del recubrimiento). En realidad, como esta fuerza es distribuida sobre una distancia discreta (O-A) en la fig. XI.1. la cual relaciona directamente a las propiedades descritas, no concentrado a un punto (O) de la fig. XI.1 como en el caso teórico—aun cuando la fuerza tensor es más grande en el origen para

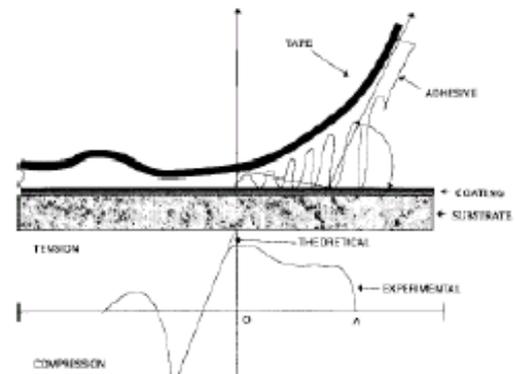


FIG. XI.1 PERFIL DEL DESPEGUE (6)

ambos. Una fuerza compresiva significativa surge por la respuesta del material que sostiene a la cinta adhesiva para ser estirado. De esta manera ambas fuerzas compresora y tensora están involucradas en la adhesión de la prueba de la cinta.

XI.3.6 El cierre escrutinio de la prueba de la cinta con respecto a la naturaleza de la cinta empleada y ciertos aspectos del procedimiento mismo revela varios factores, cada o cualquier combinación de la que dramáticamente puede afectar los resultados de la prueba tal como se ha discutido (6).

XI.4 Prueba de Adhesión por Despegue sobre sustratos de Plástico

Las pruebas con cinta adhesiva han sido criticadas cuando se usan para sustratos que no sea metal, como plásticos. Los problemas centrales es que la prueba en plásticos le falta la reproducibilidad y no se relaciona para la aplicación planeada. Ambas inquietudes están bien fundadas: la precisión pobre es un resultado directo de varios factores intrínseco para los materiales empleados y el propio procedimiento. Más pretenciosamente, en este caso la prueba está aplicándose más allá de su alcance proyectado. Estos métodos de prueba fueron diseñados para recubrimientos relativamente dúctiles aplicadas a sustratos de metal, no para recubrimientos (a menudo quebradizo) aplicados a partes de plástico (7). Los únicos requisitos funcionales de recubrimientos sobre sustratos de plástico son las pruebas de la cinta habitual por ser poco satisfactoria para medir la función de la adhesión en práctica.

XI.5 La Controversia de la Cinta

XI.5.1 Con el retiro del comercio de la cinta especificada originalmente, 3M No. 710, los métodos de prueba actuales ya no identifican una cinta específica. Las diferencias en las cintas usadas pueden conducir a resultados diferentes como las pequeñas variaciones en la rigidez del respaldo y la reología del adhesivo causan grandes cambios en el área de tensión. Algunas cintas

comerciales son fabricadas reuniendo lo mínimo en normas. Un lote dado puede superar estas normas y así puede ser conveniente para la distribución del mercado en general; sin embargo, semejante lote puede ser una fuente de error serio e inesperado al evaluar la adherencia. Un equipo de prueba de cinta disponible comercialmente tiene incluido una cinta con variaciones de la resistencia de la adherencia superior al 50% de lo exigido por el fabricante. También, debido al cambio de las cintas en almacenamiento, las resistencias del vínculo de la cinta pueden cambiar con el tiempo (7, 8).

X1.5.2 Mientras hay cintas disponibles que parecen dar un rendimiento consistente, una cinta dada no se adhiere bien igualmente en todas las recubrimientos. Por ejemplo, cuando la fuerza de remoción para despegar la cinta (del recubrimiento) usada antes por el Grupo Task D01.23.10 para establecer precisión del método, a través de 3M No. 710, se examinó con siete diferentes recubrimientos la interferencia electromagnética/interferencia de frecuencia de radio (EMI/RFI), se encontró que, mientras el despegue fue en verdad consistente para un recubrimiento dado, el valor varía un 25% entre las valuaciones más alta y más baja entre los recubrimientos. Varios factores que contribuyen a estas diferencias incluyen la composición del recubrimiento y su topología: como resultado, es probable que ninguna cinta sola sea conveniente para probar todos los recubrimientos. Remotamente, la prueba de la cinta no da un valor absoluto con respecto a la fuerza requerida para la ruptura del vínculo, sino que sirve solamente como un indicador que algún valor mínimo con respecto a la resistencia del vínculo fue encontrado o excedido (7, 8).

XI.6 Problemas del Procedimiento

X1.6.1 La prueba de la cinta es una operación intensiva. Por diseño esto fue hecho tan simple como posible para realizar, y requiere como mínimo de un equipo especializado y materiales que deben reunir ciertas especificaciones. La exactitud y precisión dependen grandemente de la destreza y habilidad del operador para realizar la prueba de una manera consistente. Los pasos importantes que refleja directamente la importancia de la habilidad del operador incluye el ángulo y la velocidad de remoción de la cinta y la valoración visual de la muestra probada. No es inesperado que los diferentes operadores obtengan resultados diferentes (7, 8).

X1.6.2 *Ángulo de Despegue y Velocidad:*

La norma pide que el extremo libre de la cinta sea quitado rápidamente lo más cercano a un ángulo de 180° como sea posible. Si el ángulo de despegue y la velocidad varían, la fuerza requerida para quitar la cinta puede cambiar dramáticamente. Se observaron aumentos casi lineales en la fuerza del despegue aproximándose al 100%, como el ángulo de despegue se cambió de 135 a 180, y las grandes diferencias similares se pueden esperar en la fuerza del despegue cuando varíe la velocidad del despegue. Estos efectos están relacionados tal como ellos

reflejan ciertas propiedades reológicas del apoyo y adhesivo que son moleculares de origen. La variación en la velocidad del tirón y el ángulo del despegue puede llevar a cabo diferencias grandes en los valores de prueba y debe ser minimizado para asegurar la reproducibilidad (9).

X1.6.3 *Valoración visual:*

El paso final en la prueba es la valoración visual del recubrimiento removido del espécimen, el cual es subjetivo por naturaleza, de manera que los recubrimientos pueden variar entre evaluaciones individuales del mismo espécimen (9).

X1.6.3.1 La ejecución de la prueba con cinta está basada en la cantidad de recubrimientos removido comparada a una escala descriptiva. La exposición del sustrato puede ser debida a otros factores que la adherencia del recubrimiento, incluyendo aquel que surge del requerimiento que el recubrimiento sea cortada (de aquí el sinónimo "prueba de adhesión de cruce de líneas paralelas"). La justificación para la medida del corte es razonable cuando el corte proporciona un borde libre desde la cual el despegue pueda iniciar sin tener que superar la resistencia cohesiva de la capa del recubrimiento.

X1.6.3.2 El corte podría ser apropiado para recubrimientos aplicados a sustratos de metal, pero para recubrimientos aplicados a plásticos o madera, el proceso puede conducir a una indicación engañosa de una adherencia pobre debido a la única zona interfacial. Para los recubrimientos en sustratos blandos, los problemas incluyen la profundidad que debe penetrar el corte, ¿y esto es posible cortar solo hasta la interfase?

X1.6.3.3 En general, si se examinan microscópicamente los tableros de prueba de adherencia, es a menudo notorio claramente que la remoción del recubrimiento resulta desde la falla del sustrato cerca de o debajo de la interfase, y no de la falla del adhesivo en medio del recubrimiento y el sustrato. La falla cohesiva dentro de la película del recubrimiento también es frecuentemente observado. Sin embargo, con la prueba de la cinta, las fallas dentro del sustrato o capas de recubrimiento son raras porque la cinta adhesiva no es normalmente muy bien fuerte para exceder las resistencias cohesivas de los sustratos normales y los recubrimientos orgánicos. Aunque algunos recubrimientos bastante quebradizos pueden mostrar fallas cohesivas, el método de adherencia de la prueba con cinta no hace prevención para la situación de la falla dada (7, 8).

X1.6.4 El uso del método de prueba en campo puede conducir a variación en resultados de la prueba debido a los cambios de temperatura y humedad y sus efectos en la cinta, el recubrimiento y el sustrato.

XI.7 Conclusión

X1.7.1 Todos los problemas a un lado, si éstos métodos de prueba se usan dentro de la Sección de Alcance y se realizan cuidadosamente, alguna visión en lo aproximado, el nivel relativo de adhesión puede ser ganado.

XII.3 ASTM E-384



Designation: E 384 – 05a

Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials¹

This standard is issued under the fixed designation E 384; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval.

This standard has been approved for use by agencies of the Department of Defense.

1. Scope

1.1 This test method covers determination of the microindentation hardness of materials, the verification of microindentation hardness testing machines, and the calibration of standardized test blocks.

1.2 This test method covers microindentation tests made with Knoop and Vickers indenters under test forces in the range from 9.8×10^{-3} to 9.8 N (1 to 1000 gf).

1.3 This test method includes an analysis of the possible sources of errors that can occur during microindentation testing and how these factors affect the accuracy, repeatability, and reproducibility of test results.

NOTE 1—While Committee E04 is primarily concerned with metals, the test procedures described are applicable to other materials.

1.4 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

2. Referenced Documents

- 2.1 *ASTM Standards:*²
- C 1326 Test Method for Knoop Indentation Hardness of Advanced Ceramics
- C 1327 Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics
- E 3 Methods of Preparation of Metallographic Specimens
- E 7 Terminology Relating to Metallography
- E 122 Practice for Choice of Sample Size to Estimate the Average Quality for a Lot or Process
- E 140 Test Method for Hardness Conversion Tables for Metals
- E 175 Terminology of Microscopy

¹ This test method is under the jurisdiction of ASTM Committee E04 on Metallography and is the direct responsibility of Subcommittee E04.05 on Microhardness.

Current edition approved August 15, 2005. Published September 2005. Originally approved in 1969. Last previous edition approved in 2005 as E 384 – 05.

² For referenced ASTM standards, visit the ASTM website, www.astm.org, or contact ASTM Customer Service at service@astm.org. For *Annual Book of ASTM Standards* volume information, refer to the standard's Document Summary page on the ASTM website.

E 691 Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method

E 766 Practice for Calibrating the Magnification of a Scanning Electron Microscope

3. Terminology

3.1 *Definitions*—For definitions of terms used in this test method, see Terminology E 7.

3.2 *Definitions of Terms Specific to This Standard:*

3.2.1 *calibrating, v*—determining the values of the significant parameters by comparison with values indicated by a reference instrument or by a set of reference standards.

3.2.2 *Knoop hardness number, HK, n*—an expression of hardness obtained by dividing the force applied to the Knoop indenter by the projected area of the permanent impression made by the indenter.

3.2.3 *Knoop indenter, n*—a rhombic-based pyramidal-shaped diamond indenter with edge angles of $\angle A = 172^\circ 30'$ and $\angle B = 130^\circ 0'$ (see Fig. 1).

3.2.4 *microindentation hardness test, n*—a hardness test using a calibrated machine to force a diamond indenter of specific geometry into the surface of the material being evaluated, in which the test forces range from 1 to 1000 gf (9.8×10^{-3} to 9.8 N), and the indentation diagonal, or diagonals are measured with a light microscope after load removal; for any microindentation hardness test, it is assumed that the indentation does not undergo elastic recovery after force removal.

NOTE 2—Use of the term microhardness should be avoided because it implies that the hardness, rather than the force or the indentation size, is very low.

3.2.5 *verifying, v*—checking or testing the instrument to assure conformance with the specification.

3.2.6 *Vickers hardness number, HV, n*—an expression of hardness obtained by dividing the force applied to a Vickers indenter by the surface area of the permanent impression made by the indenter.

3.2.7 *Vickers indenter, n*—a square-based pyramidal-shaped diamond indenter with face angles of 136° (see Fig. 2).

3.3 *Formulae*—The formulae presented in 3.3.1–3.3.4 for calculating microindentation hardness are based upon an ideal tester. The measured value of the microindentation hardness of a material is subjected to several sources of errors. Based on Eq

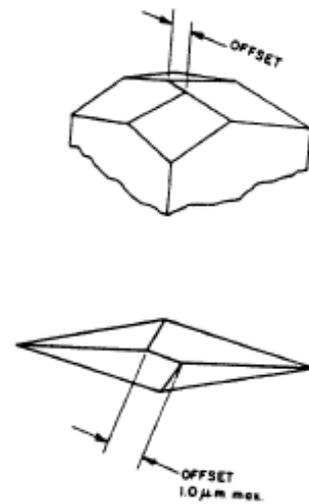
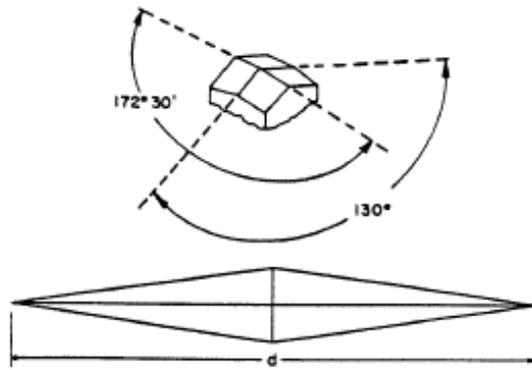


FIG. 1 Knoop Indenter

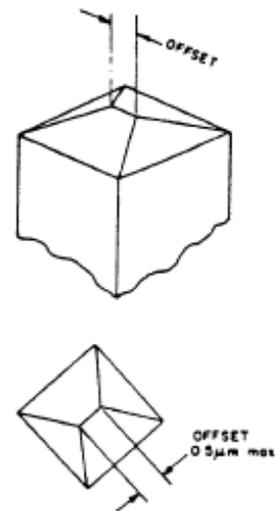
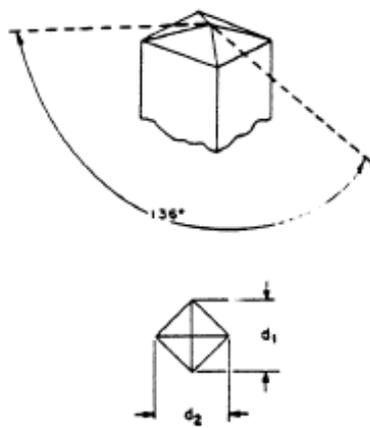


FIG. 2 Vickers Indenter

1-9, variations in the applied force, geometrical variations between diamond indenters, and human errors in measuring indentation lengths can affect the calculated material hardness. The amount of error each of these parameters has on the calculated value of a microindentation measurement is discussed in Section 10.

3.3.1 For Knoop hardness tests, in practice, test loads are in grams-force and indentation diagonals are in micrometers. The Knoop hardness number is calculated using the following:

$$HK = 1.000 \times 10^3 \times (P/A_p) = 1.000 \times 10^3 \times P/(c_f \times d^2) \quad (1)$$

or

$$HK = 14229 \times P/d^2 \quad (2)$$

$$c_f = \frac{\tan\left(\frac{\angle B}{2}\right)}{2 \tan\left(\frac{\angle A}{2}\right)} \quad (3)$$

where:

P = force, gf,

d = length of long diagonal, μm ,

A_p = projected area of indentation, μm^2 ,

$\angle A$ = included longitudinal edge angle, $172^\circ 30'$,

$\angle B$ = included transverse edge angle, $130^\circ 0'$ (see Fig. 1), and
 c_p = indenter constant relating projected area of the indentation to the square of the length of the long diagonal, ideally 0.07028.

NOTE 3—HK values for a 1-gf (9.8×10^{-3} N) test are contained in Appendix X6. To obtain HK values when other test forces are employed, multiply the HK value from Table X6.1 for the d value by the actual test force, g.

3.3.2 The Knoop hardness, kgf/mm^2 is determined as follows:

$$\text{HK} = 14.229 \times P_1/d_1^2 \quad (4)$$

where:

P_1 = force, kgf, and

d_1 = length of long diagonal, mm.

3.3.3 The Knoop hardness reported with units of GPa is determined as follows:

$$\text{HK} = 0.014229 \times P_2/d_2^2 \quad (5)$$

where:

P_2 = force, N, and

d_2 = length of the long diagonal of the indentation, mm.

3.3.4 For the Vickers hardness test, in practice, test loads are in grams-force and indentation diagonals are in micrometres. The Vickers hardness number is calculated as follows:

$$\text{HV} = 1.000 \times 10^3 \times P/A_x = 2.000 \times 10^3 \times P \sin(\alpha/2)/d^2 \quad (6)$$

or

$$\text{HV} = 1854.4 \times P/d^2 \quad (7)$$

where:

P = force, gf,

A_x = surface area of the indentation, μm^2 ,

d = mean diagonal length of the indentation, μm , and

α = face angle of the indenter, $136^\circ 0'$ (see Fig. 2).

NOTE 4—HV numbers for a 1-gf (9.8×10^{-3} N) test load are contained in Appendix X6. To obtain HV values when other test forces are employed, multiply the HV value from Table X6.2 for the d value by the actual test force, g.

3.3.5 The Vickers hardness, kgf/mm^2 is determined as follows:

$$\text{HV} = 1.8544 \times P_1/d_1^2 \quad (8)$$

where:

P_1 = force, kgf, and

d_1 = length of long diagonal, mm.

3.3.6 The Vickers hardness reported with units of GPa is determined as follows:

$$\text{HV} = 0.0018544 \times P_2/d_2^2 \quad (9)$$

where:

P_2 = force, N, and

d_2 = length of the long diagonal of the indentation, mm.

4. Summary of Test Method

4.1 In this test method, a hardness number is determined based on the formation of a very small indentation by appli-

cation of a relatively low force, in comparison to ordinary indentation hardness tests.

4.2 A Knoop or Vickers indenter, made from diamond of specific geometry is pressed into the test specimen surface under an applied force in the range of 1 to 1000 gf using a test machine specifically designed for such work.

4.3 The size of the indentation is measured using a light microscope equipped with a filar type eyepiece, or other type of measuring device (see Terminology E 175).

4.4 The Knoop hardness number is based upon the force divided by the projected area of the indentation. The Vickers hardness number is based upon the force divided by the surface area of the indentation.

4.5 It is assumed that elastic recovery does not occur when the indenter is removed after the loading cycle, that is, it is assumed that the indentation retains the shape of the indenter after the force is removed. In Knoop testing, it is assumed that the ratio of the long diagonal to the short diagonal of the impression is the same (see 7.1.4) as for the indenter.

5. Significance and Use

5.1 Hardness tests have been found to be very useful for materials evaluation, quality control of manufacturing processes and research and development efforts. Hardness, although empirical in nature, can be correlated to tensile strength for many metals, and is an indicator of wear resistance and ductility.

5.2 Microindentation tests extend hardness testing to materials too thin or too small for macroindentation tests. Microindentation tests allow specific phases or constituents and regions or gradients too small for macroindentation testing to be evaluated.

5.3 Because the microindentation hardness will reveal hardness variations that may exist within a material, a single test value may not be representative of the bulk hardness.

6. Apparatus

6.1 *Test Machine*—The test machine must support the test specimen and control the movement of the indenter into the specimen under a preselected test force, and should have a light optical microscope to select the desired test location and to measure the size of the indentation produced by the test. The plane of the surface of the test specimen must be perpendicular to the axis of the indenter and the direction of the force application. The plane of the test surface of test specimen must be level in order to obtain usable information.

6.1.1 *Force Application*—The test machine shall be capable of applying the following forces:

6.1.1.1 The time from the initial application of the force until the full test force is reached shall not exceed 10 s.

6.1.1.2 The indenter shall contact the specimen at a velocity between 15 and 70 $\mu\text{m/s}$.

6.1.1.3 The full test force shall be applied for 10 to 15 s unless otherwise specified.

6.1.1.4 For some applications it may be necessary to apply the test force for longer times. In these instances the tolerance for the time of the applied force is ± 2 s.

6.1.2 *Vibration Control*—During the entire test cycle, the test machine should be protected from shock or vibration. To

minimize vibrations, the operator should avoid contacting the machine in any manner during the entire test cycle.

6.2 Vickers Indenter—The Vickers indenter usually produces a geometrically similar indentation at all test forces. Except for tests at very low forces that produce indentations with diagonals smaller than about 25 μm , the hardness number will be essentially the same as produced by Vickers machines with test forces greater than 1 kgf, as long as the material being tested is reasonably homogeneous. For isotropic materials, the two diagonals of a Vickers indentation are equal in size.

6.2.1 The ideal Vickers indenter is a highly polished, pointed, square-based pyramidal diamond with face angles of $136^\circ 0'$. The effect that geometrical variations of these angles have on the measured values of Vickers hardness are discussed in Section 10.

6.2.2 The four faces of the Vickers indenter shall be equally inclined to the axis of the indenter (within $\pm 30'$) and shall meet at a sharp point. The line of junction between opposite faces (offset) shall be not more than 0.5 μm in length as shown in Fig. 2.

6.3 Knoop Indenter—The Knoop indenter does not produce a geometrically similar indentation as a function of test force. Consequently, the Knoop hardness will vary with test force. Due to its rhombic shape, the indentation depth is shallower for a Knoop indentation compared to a Vickers indentation under identical test conditions. The two diagonals of a Knoop indentation are markedly different. Ideally, the long diagonal is 7.114 times longer than the short diagonal, but this ratio is influenced by elastic recovery. Thus, the Knoop indenter is very useful for evaluating hardness gradients or thin coatings.

6.3.1 The Knoop indenter is a highly polished, pointed, rhombic-based, pyramidal diamond. The ideal included longitudinal edge angles are $172^\circ 30'$ and $130^\circ 0'$. The ideal indenter constant, c_p , is 0.07028. The effect that geometrical variations of these angles have on the measured values of Knoop hardness are discussed in Section 10.

6.3.2 The four faces of the Knoop indenter shall be equally inclined to the axis of the indenter (within $\pm 30'$) and shall meet at a sharp point. The line of junction between opposite faces (offset) shall be not more than 1.0 μm in length for indentations greater than 20 μm in length, as shown in Fig. 1. For shorter indentations the offset should be proportionately less.

6.3.3 Indenters should be examined periodically and replaced if they become worn, dulled, chipped, cracked or separated from the mounting material.

6.4 Measuring Equipment—The test machine's measuring device should report the diagonal lengths in 0.1 μm increments for indentations with diagonals from 1 to 200 μm .

NOTE 5—This is the reported length and not the resolution of the system used for performing the measurements. As an example, if a length of 200 μm corresponds to 300 filar units or pixels, the corresponding calibration constant would be $200/300 = 0.66666667$. This value would be used to compute diagonal lengths, but the reported length would only be reported to the nearest 0.1 μm .

6.4.1 The optical portion of the measuring device should have Köhler illumination (see Appendix X1).

6.4.2 To obtain maximum resolution, the measuring microscope should have adjustable illumination intensity, adjustable alignment and aperture and field diaphragms.

6.4.3 Magnifications should be provided so that the diagonal can be enlarged to greater than 25 % but less than 75 % of the field width.

7. Test Specimen

7.1 For optimum accuracy of measurement, the test should be performed on a flat specimen with a polished or otherwise suitably prepared surface. The surface must be free of any defects that could affect the indentation or the subsequent measurement of the diagonals. Conducting tests on non-planar surfaces is not recommended. Results will be affected even in the case of the Knoop test where the radius of curvature is in the direction of the short diagonal.

7.1.1 In all tests, the indentation perimeter, and the indentation tips in particular, must be clearly defined in the microscope field of view.

7.1.2 The specimen surface should not be etched before making an indentation. Etched surfaces can obscure the edge of the indentation, making an accurate measurement of the size of the indentation difficult. However, when determining the microindentation hardness of an isolated phase or constituent, a light etch can be used to delineate the object of interest. The quality of the required surface finish can vary with the forces and magnifications used in microindentation hardness testing. The lighter the force and the smaller the indentation size, the more critical is the surface preparation. Some materials are more sensitive to preparation-induced damage than others.

7.1.3 Due to the small size of the indentations, special precautions must be taken during specimen preparation. It is well known that improper polishing can alter test results. Specimen preparation must remove any damage introduced during these steps, either due to excessive heating or cold work, for example.

7.1.4 Specimen preparation should be performed in accordance with Methods E 3.

7.2 In some instances, it is necessary to mount the specimen for convenience in preparation. When mounting is required, the specimen must be adequately supported by the mounting medium so that the specimen does not move during force application, that is, avoid the use of polymeric mounting compounds that creep under the indenter force.

8. Procedure

8.1 Turn on the illumination system and power for the tester.

8.2 Select the desired indenter. Refer to the manufacturer's instruction manual if it is necessary to change indenters. Occasionally clean the indenter with a cotton swab and alcohol. Avoid creating static charges during cleaning.

8.3 Place the specimen on the stage or in the stage clamps, so that the specimen surface is perpendicular to the indenter axis.

8.4 Focus the measuring microscope with a low power objective so that the specimen surface can be observed.

8.5 Adjust the light intensity and adjust the apertures for optimum resolution and contrast.

8.6 Select the area desired for hardness determination. Before applying the force, make a final focus using the measuring objective or the highest magnification objective available.

8.7 Adjust the tester so that the indenter is in the proper place for force application. Select the desired force.

8.8 Activate the tester so that the indenter is automatically lowered and makes contact with the specimen for the normally required time period. Then, remove the force either manually or automatically.

8.9 After the force is removed, switch to the measuring mode, and select the proper objective lens. Focus the image, adjust the light intensity if necessary, and adjust the apertures for maximum resolution and contrast.

8.10 Examine the indentation for its position relative to the desired location and for its symmetry.

8.10.1 If the indentation did not occur at the desired spot, the tester is out of alignment. Consult the manufacturer's instruction manual for the proper procedure to produce alignment. Make another indentation and recheck the indentation location. Readjust and repeat as necessary.

8.10.2 For a Knoop indentation, if one half of the long diagonal is greater than 10 % longer than the other, or if both ends of the indentation are not in sharp focus, the test specimen surface may not be perpendicular to the indenter axis. Check the specimen alignment and make another test.

8.10.3 For a Vickers indentation, if one half of either diagonal is more than 5 % longer than the other half of that diagonal, or if the four corners of the indentation are not in sharp focus, the test surface may not be perpendicular to the indenter axis. Check the specimen alignment and make another test.

8.10.4 If the diagonal legs are unequal as described in 8.10.2 or 8.10.3, rotate the specimen 90° and make another indentation in an untested region. If the nonsymmetrical aspect of the indentations has rotated 90°, then the specimen surface is not

perpendicular to the indenter axis. If the nonsymmetrical nature of the indentation remains in the same orientation, check the indenter for misalignment or damage.

8.10.5 Some materials may have nonsymmetrical indentations even if the indenter and the specimen surface are perfectly aligned. Tests on single crystals or on textured materials may produce such results. When this occurs, check the alignment using a test specimen, such as a standard, known to produce uniformly shaped indentations.

8.10.6 Brittle materials such as ceramics may crack as a result of being indented. Specific details for testing ceramics are contained in Test Methods C 1326 and C 1327.

8.11 Measure the long diagonal of a Knoop indentation, or both diagonals of a Vickers indentation, in accordance with the manufacturer's instruction manual.

8.11.1 Determine the length of the long diagonal of a Knoop indentation or both diagonals of a Vickers indentation to within 0.1 μm (see 6.3). For the Vickers indentations, average the two diagonal length measurements.

8.12 Compute the Knoop or Vickers hardness number using the appropriate equation in Section 3 or Table X6.1 or Table X6.2, respectively. Table X6.1 and Table X6.2 show the Knoop or Vickers hardness for indentations with diagonal lengths from 1 to 200.9 μm using 1 gf. If the force was not 1 gf, multiply the value from Table X6.1 or Table X6.2 by the actual gram-force value to obtain the correct hardness number.

8.13 *Spacing of Indentations*—Generally more than one indentation is made on a test specimen. It is necessary to ensure that the spacing between indentations is large enough so that adjacent tests do not interfere with each other.

8.13.1 For most testing purposes, the minimum recommended spacing between separate tests, and minimum distance between an indentation and the surface of the specimen are illustrated in Fig. 3.

8.13.2 For some applications, closer spacing of indentations than those shown in Fig. 3 may be desired. If closer indentation

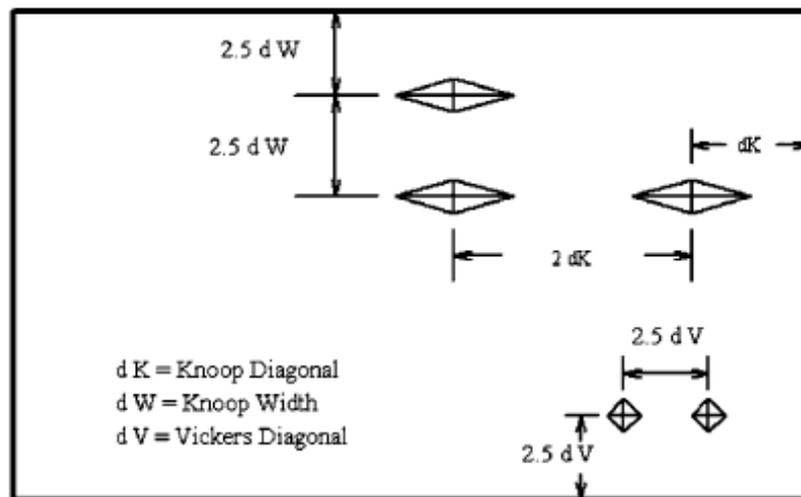


FIG. 3 Minimum Recommended Spacing for Knoop and Vickers Indentations

spacings are used, it shall be the responsibility of the testing laboratory to verify the accuracy of the testing procedure.

9. Report

9.1 Report the following information:

9.1.1 The test results, the number of tests, and, where appropriate, the mean and standard deviation of the tests,

9.1.2 Test force, and

9.1.3 Any unusual conditions encountered during the test.

9.2 The symbols HK for Knoop hardness, and HV for Vickers hardness shall be used with the reported numerical values.

9.2.1 For this standard, the microindentation hardness test results can be reported in several different ways. For example, if the Knoop hardness was found to be 400, and the test force was 100 gf, the test results may be reported as follows:

9.2.1.1 In the Kilogram force system: 400 HK 0.1.

9.2.1.2 In the gram force system: 400 HK 100 gf.

9.2.1.3 In the SI system: 3.92 GPa.

9.2.2 For nonstandard dwell times, other than 10 to 15 s, the hardness would be reported as 400 HK 0.1 /22 s. In this case, 22 s would be the actual time of full load dwell time.

10. Precision and Bias³

10.1 The precision and bias of microindentation hardness measurements depend on strict adherence to the stated test procedure and are influenced by instrumental and material factors and indentation measurement errors.

10.2 The consistency of agreement for repeated tests on the same material is dependent on the homogeneity of the material, reproducibility of the hardness tester, and consistent, careful measurement of the indents by a competent operator.

10.3 Instrumental factors that can affect test results include: accuracy of loading; inertia effects; speed of loading; vibrations; the angle of indentation; lateral movement of the indenter or specimen; indentation and indenter shape deviations.

10.3.1 Vibrations during indenting will produce larger indentations with the influence of vibrations becoming larger as the force decreases (1, 2).⁴

10.3.2 The angle between the indenter and specimen surface should be within 2° of perpendicular. Greater amounts of tilting produce nonuniform indentations and invalid test results.

10.4 Material factors that can affect test results include: specimen homogeneity, orientation or texture effects; improper specimen preparation; low specimen surface reflectivity; transparency of the specimen.

10.4.1 Residual deformation from mechanical polishing must be removed, particularly for low-force testing.

10.4.2 Distortion of the indentation shape due to either crystallographic or microstructural texture influences diagonal lengths and the validity of the calculated hardness.

10.4.3 Plastic deformation during indentation can produce ridging around the indentation periphery that will affect diagonal measurement accuracy.

10.4.4 Testing of etched surfaces, depending on the extent of etching, can produce results that are different from those obtained on unetched surfaces (1).

10.5 Measurement errors that can affect test results include: inaccurate calibration of the measuring device; inadequate resolving power of the objective; insufficient magnification; operator bias in sizing the indentations; poor image quality; nonuniform illumination, improper zeroing of the measuring device.

10.5.1 The accuracy of microindentation hardness testing is strongly influenced by the accuracy to which the indentations can be measured.

10.5.2 The error in measuring the diagonals increases as the numerical aperture of the measuring objective decreases (3, 4).

10.5.3 Bias is introduced if the operator consistently under-sizes or over-sizes the indentations.

10.6 Some of the factors that affect test results produce systematic errors that influence all test results while others primarily influence low-force test results (5). Some of these problems occur continually, others may occur in an undefined, sporadic manner. Low force hardness tests are influenced by these factors to a greater extent than high force tests.

10.7 For both the Vickers and Knoop hardness tests, the calculated microindentation hardness is a function of three variables: force, indenter geometry and diagonal measurement. Total differentials of the equations used to calculate the microindentation hardness can be used to evaluate the effect variations in these parameters can cause.

10.7.1 *Vickers*—using Eq 6, the total differential for the Vickers hardness number is:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right) dP + \left(\frac{\partial V}{\partial d}\right) dd + \left(\frac{\partial V}{\partial \alpha}\right) d\alpha \quad (10)$$

and

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right) = 2 \times 10^3 \times d^2 \times \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial d}\right) = -4 \times 10^3 \times P \times d^{-3} \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) \quad (12)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \alpha}\right) = 10^3 \times P \times d^2 \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) \quad (13)$$

Thus, for a material having a hardness of 500 HV when tested with a 500 gf force, $d = 43.06 \mu\text{m}$, $\alpha = 136^\circ$, and

$$\sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) = 0.927184.$$

10.7.1.1 Consider introducing a 1 % error into the hardness of the material through an error in either the applied force, the indenter constant or the measured diagonal length. In this case, the hardness would be $HV' = 505$ or $dV = 5$. Using Eq 11-13, the corresponding errors in the various parameters are as shown in Table 1. Thus a 1 % change in P or a 2.09 % error in α creates a 1 % error in the Vickers hardness number. However, only a 0.5 % error in the measured diagonal is needed to create a 1 % error in Vickers hardness. Furthermore, this

³ Supporting data have been filed at ASTM Headquarters. Request RR-E-04-1004.

⁴ The boldface numbers in parentheses refer to the list of references at the end of this standard.

TABLE 1 Vickers Hardness Analysis—1 % Error

Force, gf	Diagonal, μm	1 % Error		
		ΔP , gm	Δ Diagonal, μm	Δ Angle, $^\circ$
10	6.090	0.100	-0.090	2.836
20	8.612	0.200	-0.043	2.836
50	13.617	0.499	-0.068	2.836
100	19.258	0.999	-0.096	2.836
200	27.235	1.998	-0.136	2.836
500	43.062	4.994	-0.215	2.836
1000	60.899	9.988	-0.304	2.836

$2^\circ 50' 24''$

analysis indicates that the calculated Vickers hardness number is not strongly influenced by errors in the angle of the indenter.

10.7.2 Knoop—Similarly, using Eq 1, it follows that:

$$dK - \left(\frac{\partial K}{\partial P}\right) dP + \left(\frac{\partial K}{\partial c_p}\right) dc_p + \left(\frac{\partial K}{\partial d}\right) dd \quad (14)$$

$$\frac{10^3}{c_p d^2} dP + \frac{10^3 P}{c_p^2 d^2} dc_p + \frac{-2 \times 10^3 P}{c_p d^3} dd \quad (15)$$

and since the indenter has two different angles, A and B,

$$dc_p = \left(\frac{\partial c_p}{\partial A}\right) dA + \left(\frac{\partial c_p}{\partial B}\right) dB \quad (16)$$

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial A}\right) = \frac{-\tan\left(\frac{\angle B}{2}\right)}{4 \sin^2\left(\frac{\angle A}{2}\right)} \quad (17)$$

and

$$\left(\frac{\partial c_p}{\partial B}\right) = \frac{\cot\left(\frac{\angle A}{2}\right)}{4 \cos^2\left(\frac{\angle B}{2}\right)} \quad (18)$$

10.7.2.1 Using the differentials cited in 10.7.2, for the Knoop test at various forces, for a 1 % error in hardness that is, $KH' = 505$ or $dK = 5$, the corresponding errors in the force, diagonal measurement and indenter angle are as shown in Table 2. From this analysis it follows that 1 % error in P creates a 1 % error in HK, 0.5 % error in the measured diagonal creates a 1 % error in HK, and 1 % error in c creates a 1 % error in HK.

10.7.2.2 Since the indenter constant is composed of terms from two different angles, either a $4' 3''$ error in $\angle A$, or a $26' 20''$ error in $\angle B$ produces a 1 % error in HK. Unlike the Vickers indenter, the calculated Knoop hardness number is very strongly influenced by small errors in the two angles of

TABLE 2 Knoop Hardness Analysis—1 % Error

Force, gm	Diagonal, μm	ΔP , gm	1 % Error		
			Δ diagonal, μm	ΔA , $^\circ$	ΔB , $^\circ$
10	16.87	0.10	-0.08	0.075	0.439
20	23.86	0.20	-0.12	0.075	0.439
50	37.72	0.50	-0.19	0.075	0.439
100	53.35	1.00	-0.27	0.075	0.439
200	75.45	2.00	-0.38	0.075	0.439
500	119.29	5.00	-0.60	0.075	0.439
1000	168.71	10.00	-0.84	0.075	0.439

$4' 30''$ $26' 20''$

the indenter. The A angle, $172^\circ 30' 00''$, is the most sensitive of these parameters. The actual value of c_p for each indenter can be calculated using the certified A and B angles provided by the indenter manufacturer. This will enhance the accuracy of the test measurements.

10.8 An interlaboratory test program was conducted in accordance with Practice E 691 to develop information regarding the precision, repeatability, and reproducibility of the measurement of Knoop and Vickers indentations. The test forces were 25, 50, 100, 200, 500, and 1000 gf on three ferrous and four nonferrous specimens (6, 7). Twelve laboratories measured the indentations, five of each type at each force on each sample. Additional details of this study are given in Appendix X3.

10.8.1 Tests of the three ferrous specimens revealed that nine laboratories produced similar measurements while two laboratories consistently undersized the indentations and one laboratory consistently oversized the indentations. These latter results were most pronounced as the force decreased and specimen hardness increased (that is, as the diagonal size decreased) and were observed for both Vickers and Knoop indentations. Results for the lower hardness nonferrous indentations produced better agreement. However, none of the laboratories that obtained higher or lower results on the ferrous specimens measured the nonferrous indentations.

10.8.2 Repeatability Interval—The difference due to test error between two test results in the same laboratory on the same material increases with increasing specimen hardness and with decreasing test force (see X3.4.4).

10.8.3 Reproducibility Interval—The difference in test results on the same material tested in different laboratories increased with increasing specimen hardness and with decreasing test force (see X3.4.5).

10.8.4 The within-laboratory and between-laboratory precision values improved as specimen hardness decreased and test force increased. The repeatability interval and reproducibility interval were generally larger than the precision estimate, particularly at low test forces and high specimen hardnesses.

10.8.5 Image Analysis Measurements—An interlaboratory test program was conducted in accordance with Practice E 691 to develop information regarding the repeatability and reproducibility of Knoop and Vickers measurements made with automated Image Analysis systems and manual procedures. Four ferrous specimens were used in the round robin. The test were conducted at 100 gf and 300 gf. The participants in the test program measured the same indentations on the four specimens. Seven labs measured the specimens using both procedures. The Knoop indentations on specimen C1 were too long for accurate measurements to be made by one lab; hence, only six sets of measurements were made on this specimen. Near the end of the test program, specimen B1 was lost in shipping; thus only six sets of measurements were made on this specimen. Additional details of the study are contained in Appendix X4.

10.8.6 Repeatability concerns the variability between individual test results obtained within a single laboratory by a single operator with a specific set of test apparatus. For both the manual and automated measurements, the repeatability

interval increased with specimen hardness and decreasing test force, Appendix X4. For equivalent testing conditions, the repeatability interval for automated measurements was slightly larger than for manual measurements.

10.8.7 Reproducibility deals with the variability between single test results obtained by different laboratories applying the same test methods to the same or similar test specimens. For both the manual and automated measurements, the reproducibility interval increased with specimen hardness and decreasing test force, Appendix X4. For equivalent testing conditions, the reproducibility interval for automated measurements was slightly larger than for manual measurements.

10.8.8 Practice E 691 nor any other ASTM standard deals with comparing test results of a single property made by two different test methods. Hence it is not possible to statistically and accurately compare the hardness measurements made by the manual and automated procedures. However, this information is graphically represented for comparative purposes, X4.6.

11. Conversion to Other Hardness Scales or Tensile Strength Values

11.1 There is no generally accepted method for accurate conversion of Knoop or Vickers microindentation hardness numbers to other hardness scales or tensile strength values. Such conversions are limited in scope and should be used with caution, except for special cases where a reliable basis for the conversion has been obtained by comparison tests. For loads ≥ 100 gf microindentation Vickers hardness numbers are in reasonable agreement with macro Vickers hardness numbers. Refer to Test Method E 140 for hardness conversion tables for metals.

12. Keywords

12.1 hardness; indentation; Knoop; microindentation; Vickers

ANNEXES

(Mandatory Information)

A1. VERIFICATION OF KNOOP AND VICKERS HARDNESS TESTING MACHINES AND INDENTERS

A1.1 Scope

A1.1.1 Annex A1 specifies three types of procedures for verifying microindentation (Knoop and Vickers) hardness testing machines: direct verification, indirect verification, and weekly verification. This annex also contains geometric specifications for the indenter.

A1.1.2 Direct verification is a process for verifying that critical components of the hardness testing machine are within allowable tolerances by directly measuring the test forces, indentation measuring system, and testing cycle.

A1.1.3 Indirect verification is a process for periodically verifying the performance of the testing machine by means of standardized test blocks.

A1.1.4 The weekly verification is a process for monitoring the performance of the testing machine between indirect verifications by means of standardized test blocks.

A1.2 General Requirements

A1.2.1 The testing machine shall be verified at specific instances and at periodic intervals as specified in Table A1.1, and when circumstances occur that may affect the performance of the testing machine.

A1.2.2 All instruments used to make measurements required by this Annex shall be calibrated traceable to national standards when a system of traceability exists, except as noted otherwise.

A1.2.3 Indirect verification of the testing machine shall be performed at the location where it will be used.

A1.2.4 Direct verification of newly manufactured or rebuilt testing machines may be performed at the place of manufacture, rebuild or the location of use.

TABLE A1.1 Verification Schedule for a Microindentation Hardness Testing Machine

Verification Procedure	Schedule
Direct Verification	When a testing machine is new, or when adjustments, modifications or repairs are made that could affect the application of the test forces or the measuring system. Follow the manufacturers recommendations to determine when a direct verification is needed n a repaired, modified or adjusted instrument. When a testing machine fails an indirect verification.
Indirect Verification	Shall be no longer than every 18 months. Recommended every 12 months. Recommended when a test machine is installed or moved.
Weekly Verification	Required each week that the machine is used. Recommended whenever the indenter or test force is changed.

NOTE A1.1—It is recommended that the calibration agency that is used to conduct the verifications of microindentation hardness testing machines be accredited to the requirements of ISO 17025 (or an equivalent) by a recognized accrediting body that operates to the requirements of ISO Guide 58.

A1.3 Direct Verification

A1.3.1 A direct verification of the testing machine shall be performed at specific instances in accordance with Table A1.1. The test forces, indentation measuring system and testing cycle shall be verified as follows.

NOTE A1.2—Direct verification is a useful tool for determining the sources of error in a microindentation hardness testing machine. It is recommended that testing machines undergo direct verification periodically to make certain that errors in one component of the machine are not

XII.4 ISO 527-1

DEUTSCHE NORM

July 1996

Determination of tensile properties of plastics Test conditions for moulding and extrusion plastics (ISO 527-2:1993, including Corr 1:1994) English version of DIN EN ISO 527-2		DIN EN ISO 527-2
This standard incorporates the English version of ISO 527-2 .		
ICS 83.080.00	Descriptors: Plastics, testing, tensile strength.	This standard, together with DIN EN ISO 527-1, April 1996 edition, and DIN EN ISO 527-3, October 1995 edition, supersedes DIN 53 455, August 1981 edition, and parts of DIN 53 457, October 1987 edition.
Kunststoffe; Bestimmung der Zugeigenschaften. Teil 2: Prüfbedingungen für Form- und Extrusionsmassen (ISO 527-2:1993, einschließlich Corr 1:1994)		
European Standard EN ISO 527-2:1996 has the status of a DIN Standard.		
A comma is used as the decimal marker.		
National foreword		
This standard has been published in accordance with a decision taken by CEN/TC 249 to adopt, without alteration, International Standard ISO 527-2 as a European Standard.		
The responsible German body involved in its preparation was the <i>Normenausschuß Kunststoffe</i> (Plastics Standards Committee), Technical Committee <i>Mechanische Eigenschaften und Probekörperherstellung</i> .		
The DIN Standards corresponding to the International Standards referred to in clause 2 of the EN are as follows:		
ISO Standard	DIN Standard	
ISO 37	DIN 53 504	
ISO 293	DIN 16 770-1	
ISO 294	DIN 16 770-2	
ISO 295	DIN 53 451	
ISO 527-1	DIN EN ISO 527-1	
ISO 1926	DIN 53 430	
ISO 3167	DIN EN ISO 3167	
Amendments		
DIN 53 455, August 1981 edition, and parts of DIN 53 457, October 1987 edition, have been superseded by the specifications of EN ISO 527-2, which is identical to ISO 527-2.		
Previous editions		
DIN 53 371: 1955-10, 1959-09; DIN 53 455: 1952-10, 1968-04, 1981-08; DIN 53 457: 1968-05, 1987-06, 1987-10.		
Standards referred to (and not included in Normative references and Annex ZA)		
DIN 16 770-1	Preparation of specimens of thermoplastic moulding materials by compression moulding	
DIN 16 770-2	Preparation of specimens of thermoplastic moulding materials by injection moulding	
DIN 53 430	Tensile testing of rigid cellular plastics	
DIN 53 451	Preparation of specimens from thermosetting moulding materials	
DIN 53 504	Determination of tensile stress/strain properties of rubber	
DIN EN ISO 527-1	Determination of tensile properties of plastics; general (ISO 527-1:1996)	
DIN EN ISO 3167	Plastics; multi-purpose test specimens (ISO 3167:1993)	
EN comprises 6 pages.		

© No part of this standard may be reproduced without the prior permission of DIN Deutscher Institut für Normung e.V., Berlin.

Beuth Verlag GmbH, Berlin, has the exclusive right of sale for German Standards (DIN-Normen).
02.97

DIN EN ISO 527-2 Engl. Price group 7
Sales No. 1107

Foreword

International Standard

ISO 527-2:1993 *Plastics; determination of tensile properties; test conditions for moulding and extrusion plastics*, which was prepared by ISO/TC 61 'Plastics' of the International Organization for Standardization, has been adopted by Technical Committee CEN/TC 249 'Plastics' as a European Standard.

This European Standard shall be given the status of a national standard, either by publication of an identical text or by endorsement, and conflicting national standards withdrawn, by November 1996 at the latest.

In accordance with the CEN/CENELEC Internal Regulations, the following countries are bound to implement this European Standard:

Austria, Belgium, Denmark, Finland, France, Germany, Greece, Iceland, Ireland, Italy, Luxembourg, Netherlands, Norway, Portugal, Spain, Sweden, Switzerland and United Kingdom.

Endorsement notice

The text of the International Standard ISO 527-2:1995 was approved by CEN as a European Standard without any modification.

NOTE: Normative references to international publications are listed in Annex ZA (normative).

1 Scope

1.1 This part of ISO 527 specifies the test conditions for determining the tensile properties of moulding and extrusion plastics, based upon the general principles given in ISO 527-1.

1.2 The methods are selectively suitable for use with the following range of materials:

- rigid and semirigid thermoplastics moulding, extrusion and cast materials, including compounds filled and reinforced by e.g. short fibres, small rods, plates or granules but excluding textile fibres (see ISO 527-4 and ISO 527-5) in addition to unfilled types;
- rigid and semirigid thermosetting moulding and cast materials, including filled and reinforced compounds but excluding textile fibres as reinforcement (see ISO 527-4 and ISO 527-5);
- thermotropic liquid crystal polymers.

The methods are not suitable for use with materials reinforced by textile fibres (see ISO 527-4 and ISO 527-5), with rigid cellular materials or sandwich structures containing cellular material.

1.3 The methods are applied using specimens which may be either moulded to the chosen dimensions or machined, cut or punched from injection- or compression-moulded plates. The multipurpose test specimen is preferred (see ISO 3167:1993, *Plastics — Multipurpose test specimens*).

1) To be published. (Revision of ISO 294:1975)

2) To be published. (Revision of ISO 2818:1980)

2 Normative references

The following standards contain provisions which, through reference in this text, constitute provisions of this part of ISO 527. At the time of publication, the editions indicated were valid. All standards are subject to revision, and parties to agreements based on this part of ISO 527 are encouraged to investigate the possibility of applying the most recent editions of the standards indicated below. Members of IEC and ISO maintain registers of currently valid International Standards.

ISO 37:1977, *Rubber, vulcanized — Determination of tensile stress-strain properties*.

ISO 293:1986, *Plastics — Compression moulding test specimens of thermoplastic materials*.

ISO 294:—¹⁾, *Plastics — Injection moulding of test specimens of thermoplastic materials*.

ISO 295:1991, *Plastics — Compression moulding of test specimens of thermosetting materials*.

ISO 527-1:1993, *Plastics — Determination of tensile properties — Part 1: General principles*.

ISO 1926:1979, *Cellular plastics — Determination of tensile properties of rigid materials*.

ISO 2818:—²⁾, *Plastics — Preparation of test specimens by machining*.

3 Principle

See ISO 527-1:1993, clause 3.

4 Definitions

For the purposes of this part of ISO 527, the definitions given in ISO 527-1 apply.

5 Apparatus

See ISO 527-1:1993, clause 5.

6 Test specimens

6.1 Shape and dimensions

Wherever possible, the test specimens shall be dumb-bell-shaped types 1A and 1B as shown in figure 1. Type 1A is preferred for directly-moulded multipurpose test specimens, type 1B for machined specimens.

NOTE 1 Types 1A and 1B test specimens having 4 mm thickness are identical to the multipurpose test specimens according to ISO 3167, types A and B, respectively.

For the use of small specimens, see annex A.

6.2 Preparation of test specimens

Test specimens shall be prepared in accordance with the relevant material specification. When none exists, or unless otherwise specified, specimens shall be either directly compression- or injection moulded from the material in accordance with ISO 293, ISO 294 or ISO 295, as appropriate, or machined in accordance with ISO 2818 from plates that have been compression- or injection-moulded from the compound.

All surfaces of the test specimens shall be free from visible flaws, scratches or other imperfections. From moulded specimens all flash, if present, shall be removed, taking care not to damage the moulded surface.

Test specimens from finished goods shall be taken from flat areas or zones having minimum curvature. For reinforced plastics, test specimens should not be machined to reduce their thickness unless absolutely necessary. Test specimens with machined surfaces will not give results comparable to specimens having non-machined surfaces.

6.3 Gauge marks

See ISO 527-1:1993, subclause 6.3.

6.4 Checking the test specimens

See ISO 527-1:1993, subclause 6.4.

7 Number of test specimens

See ISO 527-1:1993, clause 7.

8 Conditioning

See ISO 527-1:1993, clause 8.

9 Procedure

See ISO 527-1:1993, clause 9.

For the measurement of the modulus of elasticity, the speed of testing shall be 1 mm/min for specimen types 1A and 1B (see figure 1). For small specimens see annex A.

10 Calculation and expression of results

See ISO 527-1:1993, clause 10.

11 Precision

The precision of this test method is not known, because interlaboratory data are not available. When interlaboratory data are obtained, a precision statement will be added with the next revision.

12 Test report

Tensile test ISO 527-2/1A/50

Type of specimen
(see figure 1)

Testing speed, in millimetres per minute
(see ISO 527-1:1992, table 1)

The test report shall include the following information:

- a) a reference to this part of ISO 527, including the type of specimen and the testing speed according to:

For items b) to q) in the test report, see ISO 527-1:1993, 12 b) to q).

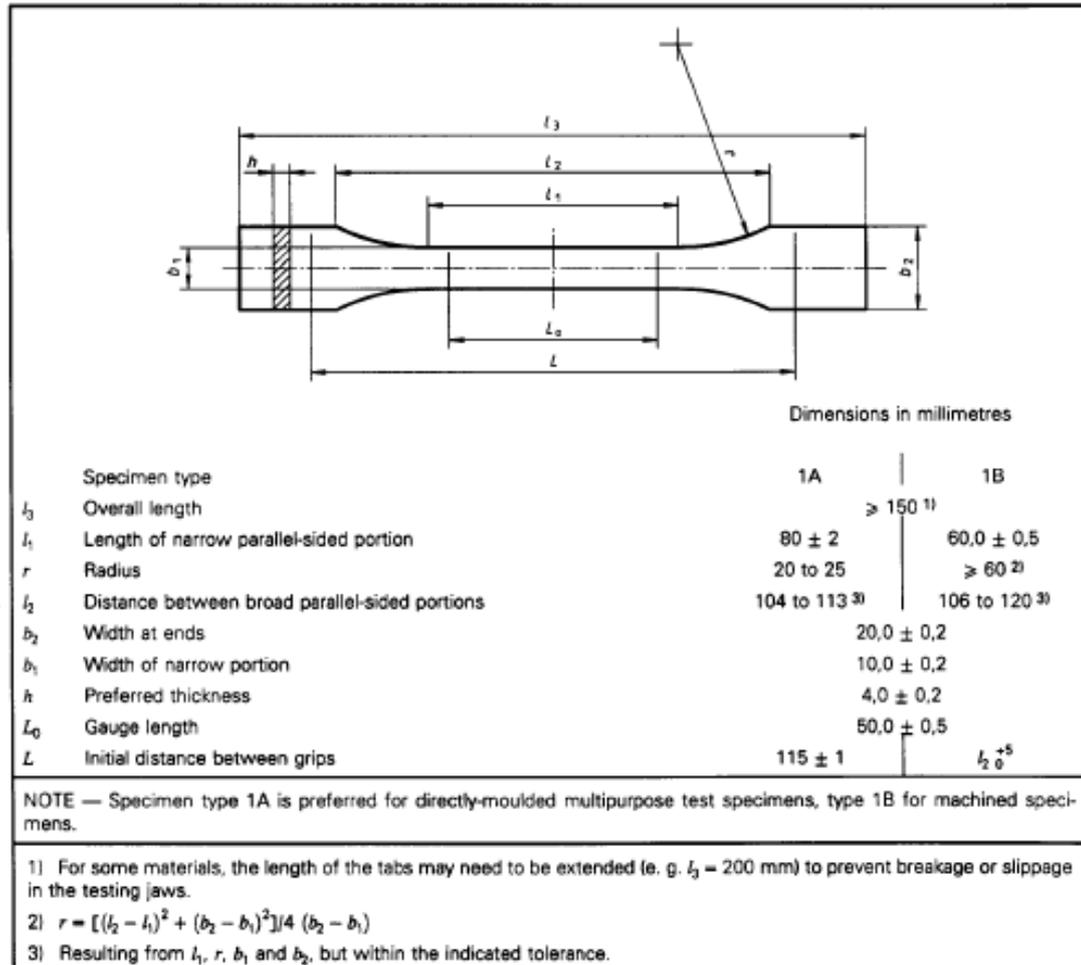


Figure 1 — Test specimen types 1A and 1B

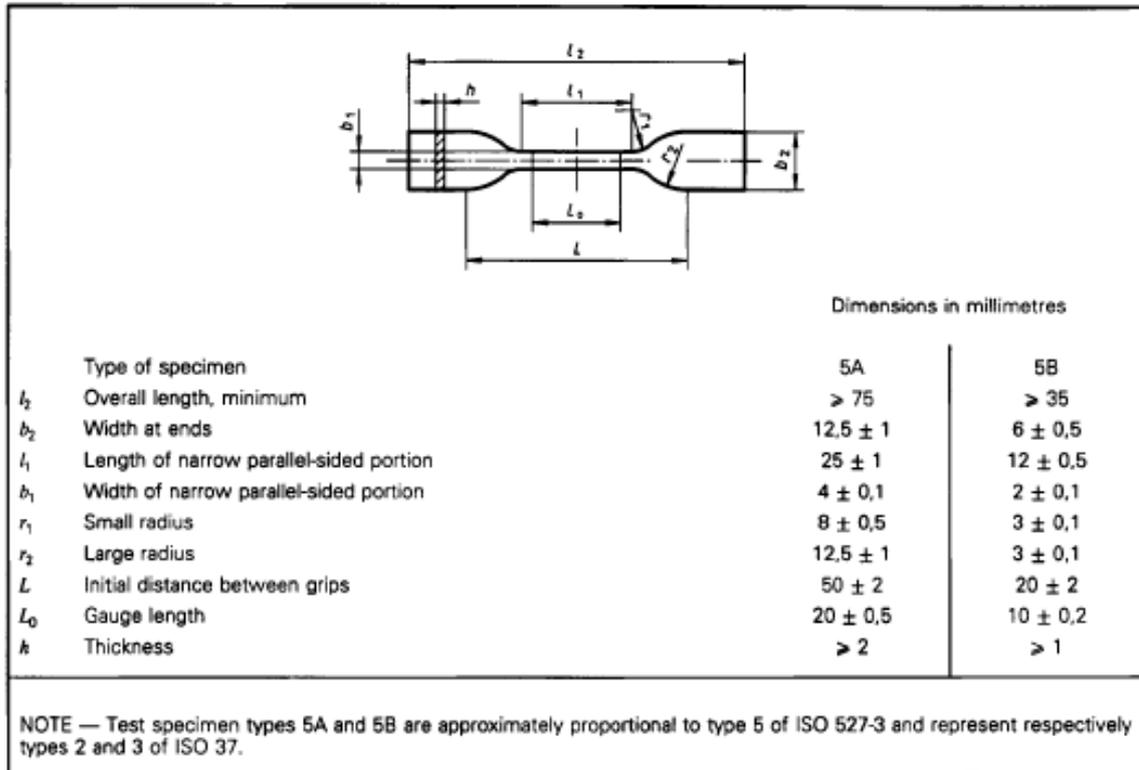


Figure A.2 — Test specimen types 5A and 5B

Annex ZA (normative)

Normative references to international publications with their relevant European publications

This European Standard incorporates by dated or undated reference, provisions from other publications. These normative references are cited at the appropriate places in the text and the publications are listed hereafter. For dated references, subsequent amendments to or revisions of any of these publications apply to this European Standard only when incorporated in it by amendment or revision. For undated references the latest edition of the publication referred to applies.

<u>Publication</u>	<u>Year</u>	<u>Title</u>	<u>EN</u>	<u>Year</u>
ISO 527-1	1993	Plastics - Determination of tensile properties - Part 1: General principles	EN ISO 527-1	1996