

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**SÍNTESIS DE PRECURSORES A BASE FLÚOR
PARA RECUBRIMIENTOS HIDROFÓBICOS**

POR

Q.I. PEDRO EDMUNDO MARTÍN VÁRGUEZ

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA
EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON
ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

OCTUBRE, 2015

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**SÍNTESIS DE PRECURSORES A BASE FLÚOR
PARA RECUBRIMIENTOS HIDROFÓBICOS**

POR

Q.I. PEDRO EDMUNDO MARTÍN VÁRGUEZ

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA
EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MECÁNICA CON
ESPECIALIDAD EN MATERIALES**

OCTUBRE, 2015

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA
SUBDIRECCIÓN DE POSGRADO

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis "**Síntesis de precursores a base flúor para recubrimientos hidrofóbicos**" realizada por el estudiante Pedro Edmundo Martín Vázquez, con matrícula 1696248, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Especialidad en Materiales.

COMITÉ DE TESIS



Dr. Alejandro Torres Castro

Asesor



Dr. Virgilio Ángel González González

Revisor



Dr. Javier Rivera de la Rosa

Revisor

Dr. Simón Martínez Martínez

Subdirector de Posgrado

*Utia'al in wuje', tuméen letie' tu tasajen waye', níib óolal tuméen tuláakal le
k'íino'ob j-máanech yéetel teen, jach ki'imak in wóol.*

Agradecimientos

A mi asesor y director de tesis, el Dr. Alejandro Torres Castro, por todo el apoyo y la confianza otorgados en la realización de este trabajo de titulación.

A mis revisores, el Dr. Virgilio Ángel González González y el Dr. Javier Rivera de la Rosa, quienes amablemente se tomaron el tiempo pertinente para dar sus atinadas observaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca número 553260 otorgada durante la realización de este trabajo.

Al Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología y la Facultad de Ingeniería Mecánica en cuyas instalaciones se realizaron las caracterizaciones y todo el trabajo de laboratorio.

A la Dra. Selene Sepúlveda Gúzman por sus facilidades para usar su equipo de depósito por centrifugación para la síntesis de los recubrimientos.

A la Dra. Ana María Gúzman Hernández por sus facilidades en el equipo de análisis térmico para el estudio de la estabilidad térmica de los precursores.

Al Dr. Edgar Martín Reyes Melo por haber facilitado su horno de convección para el recocido de los recubrimientos.

Al Dr. René Fabián Cienfuegos Pelaez por haber facilitado la hexametilentetramina utilizada en la síntesis del catalizador a base de cobre.

A la Q.I. María de Lourdes Guadalupe Sansores Paredes y al Ing. J. Agustín Aquino Ramos, cuyos consejos me fueron de gran utilidad en la toma de algunas decisiones.

CONTENIDO

	página
Resumen	IV
Introducción general	VI
1. Antecedentes	1
1. El vidrio y su modificación superficial	1
2. Mojabilidad y ángulo de contacto	4
1. Tensión superficial	4
2. Modelos que describen los estados de mojabilidad	6
3. Naturaleza de la hidrofobicidad	11
1. La topología de la superficie y la superhidrofobicidad	11
2. Materiales de baja energía superficial	14
4. Síntesis de compuestos hidrófobos	17
1. El flúor	17
2. Compuestos organosilicio	20
3. El enlace uretano	26
5. Depósito de recubrimientos	30
1. Síntesis por sol-gel	30
2. Técnicas de depósito de recubrimientos hidrófobos	32
3. Recubrimiento por centrifugado	37

6.	Técnicas de caracterización	40
1.	Espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier	40
2.	Medición del ángulo de contacto	42
3.	Análisis termogravimétrico	43
4.	Microscopia electrónica	44
2.	Objetivos e hipótesis	50
3.	Metodología experimental	51
1.	Reactivos y materiales	51
2.	Síntesis de productos	53
1.	Síntesis del compuesto Cu–HMTA	53
2.	Síntesis del compuesto tipo jaula SSPO	53
3.	Síntesis del producto 1:1 Fluorolink® E10H/IPTES	54
4.	Síntesis del producto 1:2 Fluorolink® E10-H/IPTES	54
5.	Síntesis del producto 1:3 Fluorolink® E10-H/IPTES	54
6.	Síntesis del producto 1:1:1 Fluorolink® E10-H/IPTES/APTMS	54
7.	Síntesis del producto 1:1:2 Fluorolink® E10-H/IPTES/APTMS	55
8.	Síntesis del producto 1:2:1 Fluorolink® E10-H/IPTES/APTMS	55
9.	Síntesis del producto 1:1:1 Fluorolink® E10-H/IPTES/SSOP	55
3.	Recubrimiento de sustratos	55
4.	Caracterización de los recubrimientos	56
1.	Obtención de los espectros de IR	56
2.	Medición del ángulo de contacto	56
3.	Medición del espesor del recubrimiento	57
4.	Estimación de la composición del catalizador C	57
5.	Determinación de la estabilidad térmica	58
4.	Resultados y discusiones	59
1.	Determinación de los parámetros experimentales	59
2.	Elucidación de estructuras	69

1.	Precusores fluorados	69
2.	Catalizador a base cobre	74
3.	Estructuras tipo jaula	77
3.	Medición del ángulo de contacto	79
4.	Estabilidad térmica	82
5.	Conclusiones	86
A.	Gráficas	89
B.	Lista de símbolos	96
	Referencias	99
	Lista de figuras	115
	Lista de tablas	119

Resumen

Los recubrimientos hidrófobos se usaron primero en superficies autolimpiables tratando de imitar algunas estructuras presentes en la naturaleza, como el famoso efecto Loto. Hoy en día, sus aplicaciones han ido más allá en su uso en vidrios inteligentes, paneles solares, casas sustentables, dispensadores, entre otros. Aunque existen muchos materiales que sirven a este propósito, las investigaciones siguen avanzando para desarrollar materiales con ángulos de contacto superiores a 90° sin perder sus propiedades luego de un periodo de exposición. Entre estos materiales, se han aprovechado las propiedades de los polímeros fluorados, tales como su buena estabilidad química y térmica, baja energía superficial y costo para la fabricación de nuevos derivados.

En este trabajo se sintetizaron siete precursores principales diferentes a partir del polímero comercial Fluorolink[®] E10-H junto con el 3-isocianatopropiltrióxido de silano y el 3-aminopropiltrimetoxisilano para formar carbamatos más complejos. Junto con un catalizador a base de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y hexametilamina, se lograron tiempos de reacción de entre 120 y 180 min. Los productos fueron suficientemente estables para su almacenamiento si se mantenían en solución de cloroformo y con la menor exposición al aire posible. Se depositaron los sustratos por medio del recubrimiento por centrifugado al agregar 100 μL soluciones de siete diferentes concentraciones de cada uno de los productos. Estos se recocieron por 2 h a 150°C .

Los recubrimientos presentaron ángulos de contacto comprendidos entre 70–93°, muchos de los cuales se localizaron arriba de los 90°. En general, todos presentaron una buena estabilidad térmica por debajo de los 260 °C. El producto P₁₁₁ fue el mejor de entre los sintetizados en este trabajo, pues conjunta tanto un buen ángulo de contacto (92°) y una buena estabilidad térmica (283.5 °C).

Introducción general

Un recubrimiento es un material que se deposita sobre la superficie de algún otro para modificar las propiedades inherentes a éste. En su forma más general, actúan simplemente como una barrera física que protegen la superficie del material de las adversidades de su medio ambiente, como por ejemplo los recubrimientos plásticos en las latas de alimentos para evitar la corrosión del metal. Sin embargo, recientemente se ha querido ir más allá en recubrimientos que también respondan a un estímulo para responder de una forma más dinámica al medio, ya sea por el mismo medio o en respuesta a un estímulo externo, cuyos mecanismos del estímulo en sí; estos materiales se conocen como recubrimientos inteligentes. Las principales propiedades que se modifican pueden ser fisicoquímicas, mecánicas, ópticas electromagnéticas.

Aunque conocido desde inicios del siglo pasado, una de las aplicaciones que se han venido desarrollando en años recientes es el estudio de los vidrios autolimpiables, los cuales se han aplicado en paneles solares, casas sustentables, dispositivos fotovoltaicos, superficies de transporte de calor de aires acondicionados, recubrimientos resistentes a la corrosión, recubrimientos antibacteriales o antifúngicos, entre otros [10, 77, 39, 100, 129]. Generalmente están compuestos de un recubrimiento hidrofóbico que repela al agua que actúan como una matriz de otros, a escala nanoscópica, que sean capaces de degradar las impurezas que se adhieren al vidrio.

El objetivo de tales recubrimientos va encaminado a alcanzar ángulos de contacto por arriba de 90° y ángulos de deslizamientos menores a 5° . Aunque se han sintetizado muchos materiales que cumplen dichos requerimientos, la hidrofobicidad se pierde después de tiempos prolongados de exposición al agua, los cuales pueden ir desde alrededor de 15 min hasta horas. Lo anterior justifica que aún continúe la búsqueda de nuevos materiales hidrofobicos que puedan poseer mejores propiedades.

Los polímeros fluorados han mostrado buenas propiedades antiadherentes aunado a su estabilidad química y térmica del enlace C–F, por lo que no sorprende que varios recubrimientos hidrofóbicos los contengan dentro de su estructura. Para este fin, los polímeros fluorados son funcionalizados con compuestos organosilicio que permitan la compatibilidad química con la superficie del vidrio. En base a esto, se puede pensar que al aumentar la cantidad de grupos organosilicio añadidos se puede mejorar la compatibilidad química con el vidrio, a la par que obligaría a adoptar una estructura mucho más rígida que pudiera aumentar las propiedades hidrofóbicas del recubrimiento.

El depósito por sol-gel es una de las técnicas más sencillas para recubrir sustratos de vidrio, lo cual lo hace atractivo en cuestiones de escalamiento.

Antecedentes

1.1 ● El vidrio y su modificación superficial

La funcionalización superficial puede definirse como la modificación de la superficie de un material para mejorar sus propiedades dentro de su ambiente de trabajo. Se pueden agregar nuevos grupos funcionales o, en su defecto modificar aquellos que están presentes. Dentro de las propiedades de interés que suelen modificarse se encuentran las propiedades fisicoquímicas, entre ellas la protección a la corrosión, como barrera térmica, como recubrimientos hidrofóbicos o hidrofílicos, en superficies autolimpiables o antimicrobianas o como retardante de flama; recubrimientos mecánicos, tales como para la protección contra la abrasión, mejora en dureza, o en la lubricación; recubrimientos ópticos, como aquellos que aprovechan la fotoluminiscencia, la fotocatalisis para activar ciertas reacciones o como recubrimiento antireflectivo; y las propiedades eléctricas/magnéticas, como la modificación de conductividad, aumentar las propiedades aislantes, como dieléctrico, o reducir la estática [37, 88].

Los vidrios comprenden una amplia gama de materiales de composición variable que tienen en común su estructura amorfa y su comportamiento térmico que incluye una transición vítrea (T_g)¹. Los precursores a partir de los cuales

¹La T_g es característico de materiales amorfos y semicristalinos y se refiere al rango de temperatura donde el material cambia su viscosidad repentinamente sin un cambio de fase ni ruptura

se fabrican se funden entre 1200 y 1500 °C, con un enfriado súbito posterior para propiciar la estructura amorfa sin cristalinidad a largo alcance. Sin importar la clase de vidrio que sea, todos contienen típicamente entre 50–80 % de óxido de silicio (IV) SiO_2 y entre 2–20 % de óxido de sodio Na_2O , y dependiendo de sus aplicaciones se le agregan otros compuestos, como por ejemplo el óxido de boro B_3O_2 (vidrios termoresistentes) o el óxido de aluminio Al_2O_3 (fibra de vidrio) [61]. También, se le añaden cationes alcalinos o alcalinotérreos de radio iónico mayor al del Si en forma de óxidos, como por ejemplo K^+ , Ca^{2+} o Sr^+ , para alterar la estructura cristalina del vidrio al ocupar los lugares que el metal principal debería ocupar [15, 75].

Por ser el SiO_2 el material presente en mayor porcentaje en composición, la superficie del vidrio presenta un alto contenido de hidroxilos, óxidos o agua químicamente ligada que pertenece a la estructura, todas ellas especies muy polares. En la figura 1.1 se muestra un esquema de la superficie química del vidrio. Si esta superficie de hallara completamente expuesta a la atmósfera, el vidrio tendería a formar puentes de hidrógeno con el agua, y por tanto una buena afinidad con ella. Empero, los grupos funcionales anteriormente mencionados también atraen a otras partículas del ambiente, las cuales se mantienen adheridas a la superficie. Tanto en ambientes rurales o urbanos, alrededor de un 94 % de estas impurezas se deben a partículas inorgánicas tales como metales, nitratos o sulfatos, alrededor del 5 % es materia orgánica, tales como hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, carbohidratos y carbonilos, y el resto lo conforma el carbono elemental [68]. Lo anterior deteriora la calidad visual del vidrio, pues resulta necesario lavarlo para remover la suciedad para recobrar su apariencia original.

A partir de esto, surgieron los vidrios autolimpiables, que como su nombre los sugiere, son capaces de remover por sí mismos las impurezas adheridas a ellos. Básicamente, están compuestos de un recubrimiento que consta de dos del material, la cual depende enteramente del tipo de estímulo aplicado (mecánico, eléctrico, magnético, etc).

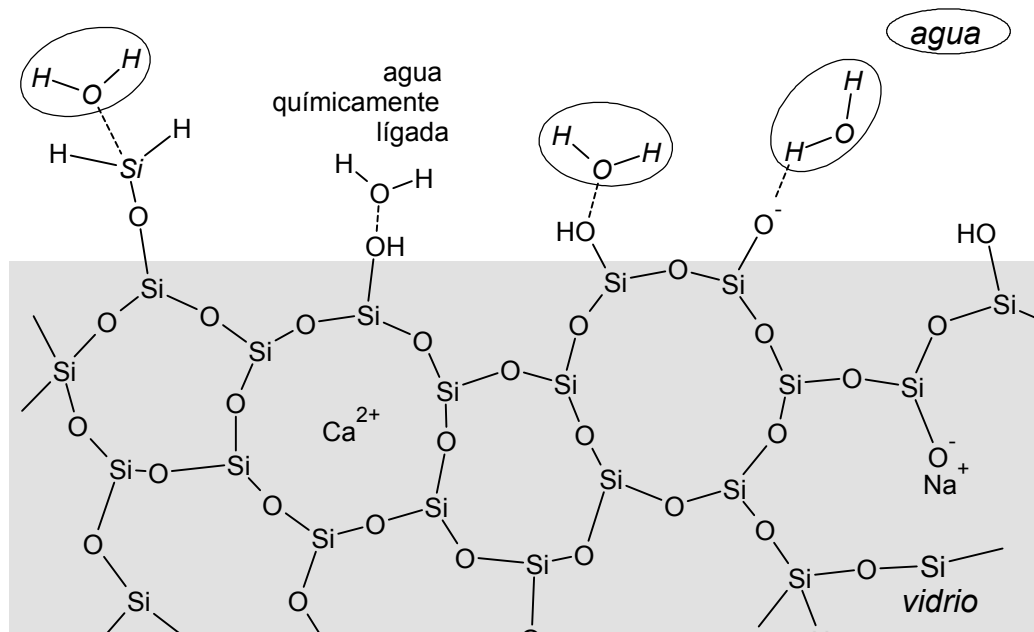


Figura 1.1: Composición química de la superficie de vidrio.

partes: un recubrimiento fotocatalítico capaz de degradar los contaminantes por reacciones de óxido-reducción, entre los que se hallan los recubrimientos a base de óxido de titanio (VI) TiO_2 que se activa por acción de la radiación ultravioleta [92], y los recubrimientos capaces de bloquear las partes polares de la superficie con moléculas menos polares para disminuir la afinidad con el agua, conocidos como recubrimientos hidrófobos, mismos que serán tratados más adelante en este capítulo. Su funcionamiento se ilustra en la figura 1.2. Los productos comerciales disponibles actualmente se basan en la acción conjunta de estos dos tipos de materiales para aumentar la eficiencia del recubrimiento [83]. De ahora en adelante, el presente estudio se enfocará únicamente hacia el desarrollo de un recubrimiento hidrofóbico.

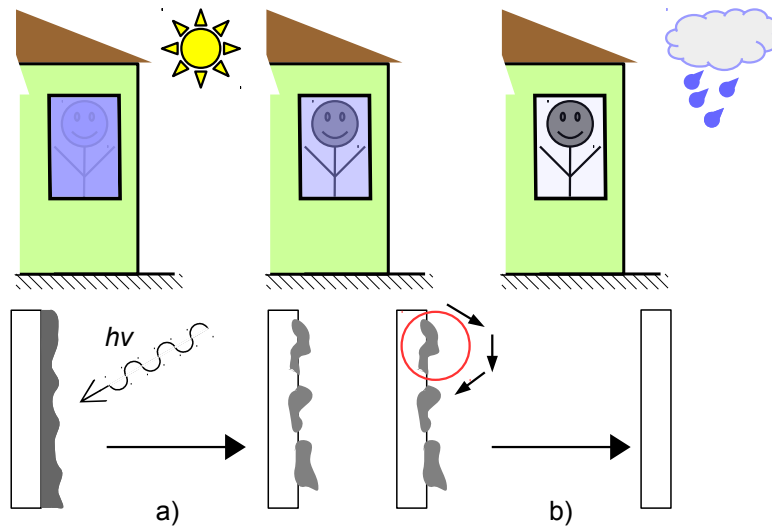


Figura 1.2: a) Degradación de los contaminantes por efecto de la radiación ultravioleta-visible. b) Remoción de los contaminantes por acción del agua.

1.2● Mojabilidad y ángulo de contacto

1.2.1● Tensión superficial

La *mojabilidad* se define como la tendencia de un líquido para cubrir una superficie sólida [66]. Junto con el sólido, el líquido también está en contacto con una segunda fase, correspondiente a un fluido, ya sea otro líquido inmiscible o un gas (aunque considerando al vidrio, este fluido en la práctica corresponde al aire). Dentro del líquido en bulto, sus moléculas experimentan fuerzas diferentes con respecto a aquellas que se encuentran en su superficie debido a un cambio en el ambiente químico. Para mantener el sistema en el estado de más baja energía, al líquido sólo le queda por modificar su forma para minimizar su área superficial en contacto con las otras dos fases, pues la energía que experimentan sus moléculas al interior es esencialmente la misma. Esta energía por unidad de área se conoce, en líquidos, como *tensión superficial*, cuyas unidades son de fuerza/distancia o energía/área (las cuales son dimensionalmente iguales, ya depende de cada autor cuál forma le es más conveniente utilizar). Ya sea que se considere que esta energía se experimente por el material sobre un área o so-

bre un volumen de espesor muy delgado dV , las conclusiones obtenidas son las mismas.

Las fuerzas de tensión que ocurren entre las interfaces se ilustran en la figura 1.3. En equilibrio estático, estas fuerzas deben equilibrarse entre sí, por lo que su sumatoria debe ser cero:

$$\vec{\gamma}_{lg} + \vec{\gamma}_{sg} + \vec{\gamma}_{ls} = 0 \quad (1.1)$$

donde $\vec{\gamma}_{lg}$, $\vec{\gamma}_{sg}$ y $\vec{\gamma}_{ls}$ son las interacciones líquido-gaseoso, sólido-gaseoso y líquido-sólido respectivamente. El ángulo formado, o *ángulo estático* θ , se puede calcular a partir de la ecuación 1.1, obteniéndose la ecuación de Young:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{ls}}{\gamma_{lg}} \quad (1.2)$$

Debe notarse que la forma que adquiere el líquido, y por tanto del ángulo de contacto ideal, por el momento sólo depende de la naturaleza química de las tres fases, despreciando otras fuerzas como la gravedad o la energía de línea.

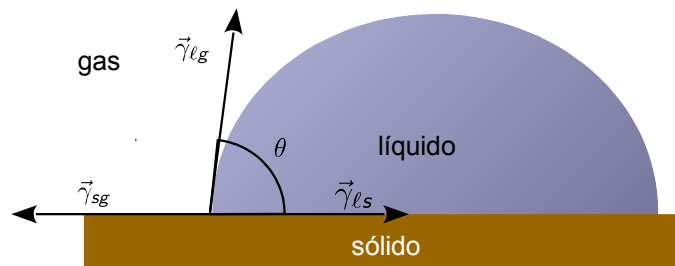


Figura 1.3: Fuerzas superficiales que actúan sobre las tres superficies de contacto de una gota.

La ecuación de *Young* se aplica únicamente cuando se habla de una superficie ideal, la que debe presentar las siguientes condiciones [67]:

1. La superficie debe ser rígida y homogénea.
2. Cuando se trate de la mezcla de dos o más líquidos, no debe tener una adsorción preferencial por alguno, por lo que en general se considera un líquido puro para evitar complicaciones.

3. No debe haber reacción física o química entre el líquido y ella.
4. Los valores de γ_{sg} se asumen constantes sin importar la naturaleza del líquido, llegándose incluso a tomar como cero en la práctica [58].
5. La tensión superficial del líquido de prueba debe ser mayor que la del sólido. La ecuación de Young puede aproximarse a $\cos \theta \approx -\frac{\gamma_{ls}}{\gamma_{lg}}$. Debido a que $\cos \theta$ está definido para $-1 \leq \theta \leq 1$, se debe cumplir que $\gamma_{lg} \geq \gamma_{ls}$.

Las restricciones anteriores no le restan su utilidad como una primera aproximación para comprender la mojabilidad de un material, siempre y cuando se tomen las debidas precauciones.

1.2.2 Modelos que describen los estados de mojabilidad

Como se muestra en la figura 1.4, el ángulo de contacto θ calculado por la ecuación de *Young* no corresponde con el ángulo de contacto observado macroscópicamente. Esta discrepancia ha sido corregida por varias ecuaciones que contemplan otros factores que contribuyen a la mojabilidad más allá de solamente la energía superficial del material. El ángulo ideal θ se ha hecho corresponder con el *ángulo aparente* observado θ_i , por lo que han surgido algunos modelos que tratan de expandir el rango experimental de la ecuación de *Young*.

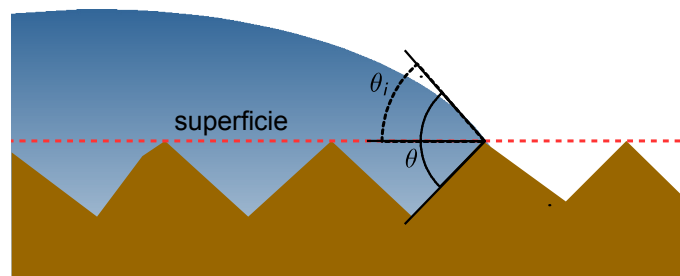


Figura 1.4: Ángulos de contacto aparente.

Con el fin de conocer exactamente cuál es el área en contacto entre el sólido y el líquido, la ecuación de *Young* considera solamente superficies planas; empero,

a nivel atómico esto deja de ser una suposición válida. En 1936, *Wenzel* concluyó que la rugosidad r de la superficie a la ecuación de *Young* es ese factor necesario para corregir el área total que verdaderamente está en contacto con el líquido, como se muestra en la figura 1.5-a. Entonces, la ecuación 1.2 se convierte en:

$$\cos \theta_i = r \cos \theta \quad (1.3)$$

El modelo de *Wenzel* considera un mojado total, pues se supone que el líquido cubre por completo toda la superficie del material, por lo que el tipo de topología de la rugosidad, más allá de la interpretación de mayor rugosidad corresponde a mayor área, no debe jugar un papel importante como en los modelos siguientes al explicar los ángulos de contacto observados.

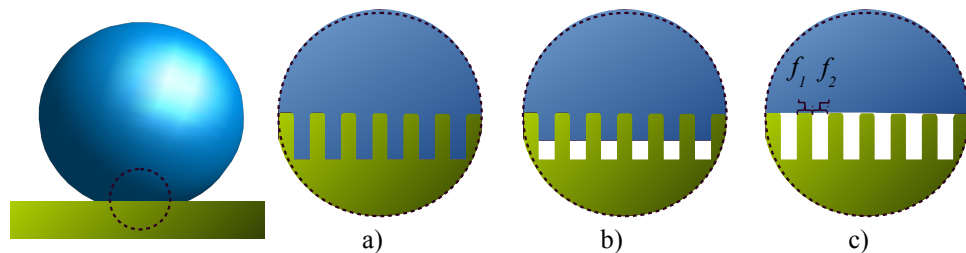


Figura 1.5: Equilibrio estático de una gota. a) Modelo de *Wenzel*. b) Modelo de *Marmur*. c) Modelo de *Cassie-Baxter*.

La teoría de *Wenzel* apenas explicaba una parte de la mojabilidad, pues según la ecuación 1.3, dos superficies con la misma rugosidad deben presentar los mismos ángulos de contacto θ_i , lo que no era observado experimentalmente. También, fallaba en explicar porque θ_i cambia al inclinar la superficie a diferentes ángulos [94]. Más tarde en 1944, *Cassie* y *Baxter* postulan que la topología de la superficie sí era relevante, pues los líquidos solamente mojan una parte de la superficie expuesta debido a la existencia de aire atrapado entre el líquido y el sólido, como se observa en la figura 1.5-c). De esta manera se incluye la fracción de la superficie cubierta y no cubierta por el líquido en la ecuación de *Young*:

$$\cos \theta_i = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (1.4)$$

donde f_1 es la fracción de líquido que cubre la superficie del sólido, f_2 es la fracción del líquido en contacto con el aire atrapado, θ_1 es el ángulo de contacto del líquido con respecto al sólido y θ_2 el ángulo de contacto con respecto al aire atrapado. Tomando en cuenta que $f_1 + f_2 = 1$ y que puede considerarse que $\theta_2 \approx 180$, la ecuación 1.4 se convierte en (eliminando los subíndices para simplificar las ecuaciones):

$$\cos \theta_i = f (1 + \cos \theta) - 1 \quad (1.5)$$

A partir de la ecuación 1.5, se concluye que cuanto mayor es la fracción del líquido con el sólido, mayor será el ángulo de contacto; sin embargo, esto deja tácito que también deba estar presente una área también tan grande como sea posible, lo que exige que la superficie tenga que ser muy rugosa. Esto se expresa explícitamente por *Marmur* en 2003; al unir las ecuaciones 1.3 y 1.5 se obtiene:

$$\cos \theta_i = f (1 + r \cos \theta) - 1 \quad (1.6)$$

la que, dependiendo de los valores de r y f , puede reducirse ya sea a la ecuación de *Wenzel* o a la ecuación de *Cassie-Baxter*. Este modelo, como se muestra en la figura 1.5-b), no descarta la posibilidad que cierta cantidad de líquido penetre dentro de la superficie, lo que no fue contemplado por *Cassie-Baxter*. El modelo de *Marmur* es un estado intermedio entre los estados de *Wenzel* y de *Cassie-Baxter*.

Debe aclararse que los parámetros r , f_1 y f_2 definidos en los modelos anteriores están definidos como propiedades globales del material, y no necesariamente hacen referencia al área local en contacto con el líquido [42, 81].

Aunque la rugosidad y la fracción de superficie cubierta son cantidades que pueden determinarse experimentalmente para determinar el ángulo de contacto θ , como por ejemplo por perfilometría y espectroscopia de impedancia [58], no siempre se cuenta con estas técnicas para ello. Por otro lado, la definición del ángulo de contacto que se observa en la la figura 1.4 no corresponde con las líneas de fases que se observan (aunque usualmente se defina así), sino que

son las condiciones en la frontera de la ecuación diferencial del modelo físico que describe el comportamiento entre la interfaz líquido–vapor la que determina la forma que adopta el líquido macroscópicamente; por tanto, es conveniente incluir estos parámetros en la medición de θ_j .

Como cualquier otro fluido, su comportamiento se gobierna por medio de las ecuaciones de *Navier-Stokes*:

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} \right) = -\nabla P + F + \mu \nabla^2 \mathbf{u} \quad (1.7)$$

donde \mathbf{u} es la velocidad del fluido, μ su viscosidad, F es cualquier fuerza actuando sobre el cuerpo, tal como la gravedad y ∇P es el gradiente de presiones que experimenta la gota. En condiciones estáticas ($\mathbf{u} = 0$), la ecuación 1.7 se reduce a la ecuación de *LaPlace* [32, 67]:

$$\Delta P = \rho g h_z = \frac{\gamma \ell g}{R_m} \quad (1.8)$$

donde ρ es la densidad del líquido, g es la fuerza de gravedad, h_z es la posición vertical de la interfaz $\ell - g$, R_m es el radio medio de la interfaz de curvatura.

En modo dinámico, si la superficie se inclina más allá de un determinado *ángulo de deslizamiento* ϕ la gota empezará a moverse, observándose entonces dos ángulos: el *ángulo de avance* θ_a y el *ángulo de retroceso* θ_r , como se observa en la Fig 1.6.

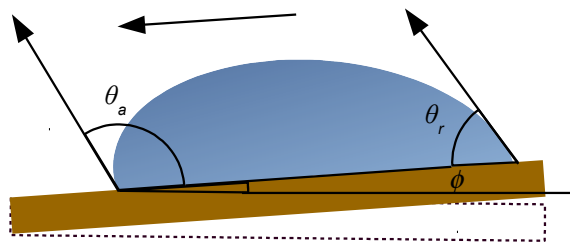


Figura 1.6: Equilibrio dinámico de una gota de agua.

Considerando la energía de línea, la que incluye la dependencia de la tensión superficial entre dos fases por la tercera fase al igual que los defectos químicos

y topológicos, y empleando la ecuación de *Young*, el ángulo de contacto θ_i se expresa como [123]:

$$\cos \theta = \frac{A_a \cos \theta_a + A_r \cos \theta_r}{A_a + A_r} \quad (1.9)$$

donde

$$A_r = \left(\frac{\sin^3 \theta_r}{2 - 3 \cos \theta_r + \cos^3 \theta_r} \right)^{\frac{1}{3}}$$

$$A_a = \left(\frac{\sin^3 \theta_a}{2 - 3 \cos \theta_a + \cos^3 \theta_a} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Esta diferencia entre los ángulos de avance y retroceso $\theta_a - \theta_r$ se conoce como *histéresis H*. El rango de ángulos que pueden medirse para una misma superficie queda comprendido entre θ_a y θ_r . La histéresis y el ángulo de deslizamiento ϕ se relacionan por [87]:

$$\frac{mg \sin \phi}{R_m} = \gamma_{lg} (\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (1.10)$$

donde m es la masa de la gota, g es la aceleración de la gravedad y R_m es el ancho de la gota. Por la ecuación 1.10 se observa que al disminuir la histéresis se mejoran las propiedades hidrofóbicas de un material al disminuir el ángulo de deslizamiento [58]. Igualmente, aunque dos materiales tengan la misma histéresis, no necesariamente tendrán el mismo ángulo de deslizamiento.

El ángulo de contacto θ_i también puede hallarse por simplificaciones geométricas. Existe un parámetro que indica la relación de las fuerzas viscosas y la fuerza de gravedad, conocido como el número de *Bond* (o número de *Eötvös*) [35]:

$$B_d = \frac{(\rho_1 - \rho_2) g r_a^2}{\gamma_{ls}} \quad (1.11)$$

donde ρ_1 es la densidad del líquido, ρ_2 es la densidad del aire y r_a es el radio del volumen equivalente de una gota de volumen V . A medida que $B_d > 1$ la fuerza de gravedad tiene mayor influencia en la forma de la gota, mientras que si $B_d < 1$ es la tensión superficial la que gobierna promordialmente. Para el agua, aproximadamente por debajo de los 85 μL , $B_d < 1$. Bajo estas condiciones, se puede asumir que el contorno de la gota puede modelarse por medio de un semicírculo

de radio r_a [49] tangente a la recta $y = -x \tan \theta_i + R_m \tan \theta_i$ en $(R_m, 0)$, cuyo centro está en $\left(0, -\frac{R_m}{\tan \theta_i}\right)$:

$$h_z(r) = -\frac{R_m}{\tan \theta_i} \pm \sqrt{\frac{R_m^2}{\sin^2 \theta_i} - r^2} \quad (1.12)$$

donde θ_i es el ángulo de contacto aparente. En la figura 1.7 se muestra la gráfica para la ecuación 1.12 para $\theta_i = 125^\circ$.

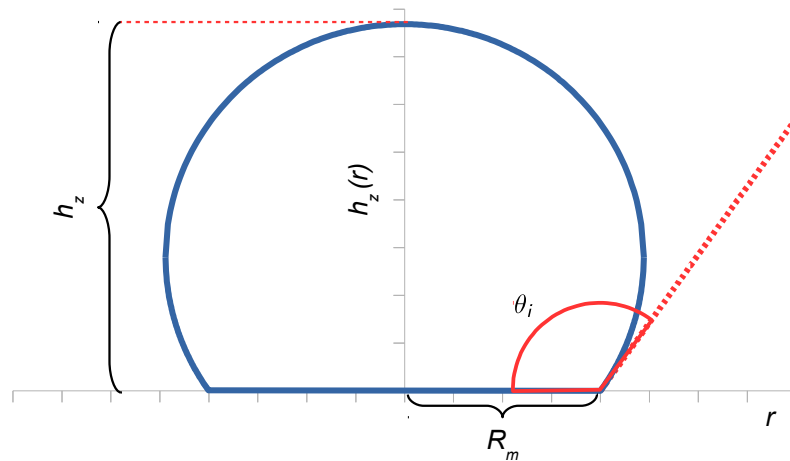


Figura 1.7: Contorno de una gota modelado por la ecuación 1.12.

Cuando el líquido es agua, la mojabilidad de una superficie en contacto presenta *hidrofobicidad* si el ángulo θ_i formado es mayor que 90° , e *hidrofilicidad* si es menor que éste. Si θ_i es mayor que 150° se dice la que superficie presenta *superhidrofobicidad* [135], tal y como se muestra en la figura 1.8.

1.3● Naturaleza de la hidrofobicidad

1.3.1● La topología de la superficie y la superhidrofobicidad

En la naturaleza, existen varios seres vivos que expresan casos interesantes de hidrofobicidad [14, 85, 104]. Por ejemplo, las hojas de la flor de loto exhiben ángulos de contacto de alrededor de 165° con una histéresis de alrededor de 2° , cuyo fenómeno se conoce como *efecto loto*. Aunque la cera que las recubre contribuye

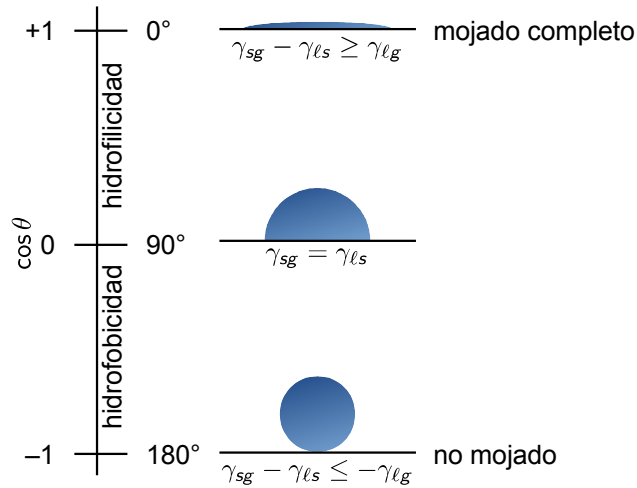


Figura 1.8: Condiciones de mojado de acuerdo al ángulo de contacto.

a la hidrofobicidad de la planta, que por sí misma otorga un ángulo de contacto de 110° [74], lo que la incrementa es la estructura micro y nanoscópica de la superficie de la hoja [77, 99], como se ilustra en la Fig 1.9, cuyos arreglos se conocen como *estructuras jerárquicas*. Debido a que una mayor cantidad de aire queda atrapado dentro de los nanoporos formados por las estructuras jerárquicas, se disminuye la energía superficial del material [60]. Como muchos otros casos de superhidrofobicidad, este es un caso particular del modelo de *Cassie-Baxter* y estas estructuras jerárquicas se extienden a muchas otras especies de plantas y animales [5, 7, 129], los cuales presentan otros efectos.

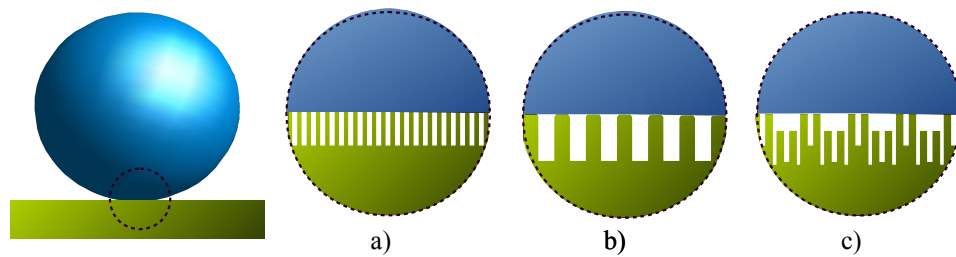


Figura 1.9: Topologías generales de rugosidad. a) Nanoestructura. b) Microestructura. c) Estructura jerárquica.

Las hojas de la rosa roja son otro ejemplo de superhidrofobicidad, con ángulos de contacto muy similares a los de la flor de loto, pero con la diferencia que posee

una alta adherencia por lo que altos ángulos de deslizamiento no hacen rodar la gota de agua. Como se observa en la figura 1.10-c), esto se debe a que el tamaño de las microestructuras es suficientemente grande que permite la entrada del líquido a ellas, quedando el aire atrapado únicamente en las nanoestructuras. Este fenómeno se conoce como *efecto pétalo* [36].

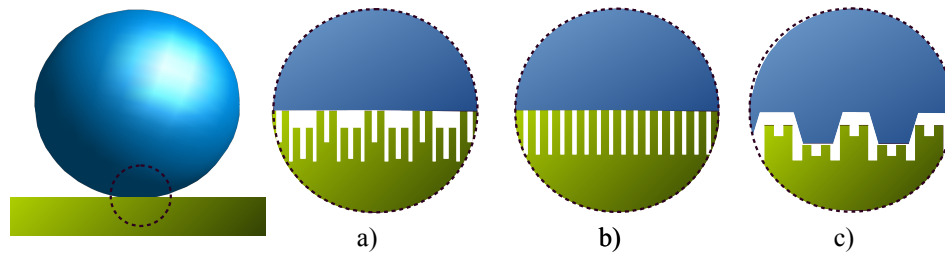


Figura 1.10: Diferentes estados de *Cassie-Baxter* de acuerdo a la topología de la superficie. a) Efecto loto. b) Efecto gecko. c) Efecto pétalo.

Finalmente, las patas de los geckos (lagartos pequeños de la suborden *Gekkota*) muestran otro estado de superhidrofobicidad, conocido como *efecto gecko*. Sus patas están constituidas de microtubos de β -queratina, como se esquematiza en la figura 1.10-b), a su vez constituidas por nanoestructuras. De manera similar al efecto pétalo, el agua tiene una alta adherencia con la superficie a causa de las fuerzas de *van der Waals* de la nanoestructura, mientras que la microestructura mantiene el aire atrapado, otorgando la hidrofobicidad [5, 7].

Como se puede comprobar hasta ahora, la topología de la superficie dicta el grado de hidrofobicidad del material, obteniéndose al menos cuatros estados: estado de *Wenzel* (estado IV), y los estados de *Cassie-Baxter* que pueden subdividirse en tres, el efecto loto (estado I), el efecto gecko (estado II) y el efecto pétalo (estado III) [109]. En la figura 1.11 se muestran los límites de estos estados de acuerdo al tamaño de la micro y nanoestructura. El estado de *Cassie-Baxter* debe ser estudiado a mayor profundidad, pues resulta muy general para describir los fenómenos particulares de la superhidrofobicidad, y un reflejo de ello es que no existe hasta la fecha un consenso en la definición de términos ampliamente aceptada para describir sus diferentes subdivisiones.

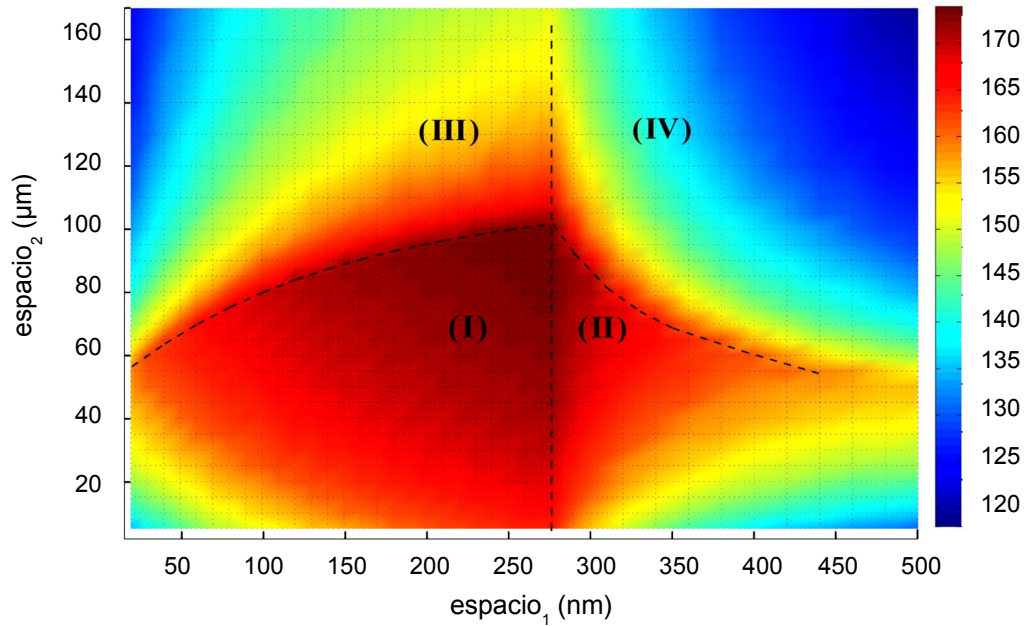


Figura 1.11: Ángulo de contacto de una gota de agua en todos los estados de mojado posibles sobre pilares en términos del espaciamiento micro y nano capilar. Las líneas punteadas corresponden a los límites entre cada estado (tomado de Sajadinia et al., 2010 [109]).

Lamentablemente, la hidrofobicidad no es una propiedad que se mantenga por un tiempo prolongado [13], pues existen otros fenómenos tales como la aplicación de una presión externa, la evaporación de cierta cantidad de líquido o el cambio de volumen de la gota [44] que permiten la entrada de líquido dentro de las estructuras hacia un estado de *Wenzel*. Empero, puede ser reversible siempre y cuando la transición ocurra entre dos estructuras jerárquicas debido a que la energía implicada entre los estados micro y nano es menor debido a las pequeñas superficies implicadas, siendo de hecho las microestructuras energéticamente más estables [134].

1.3.2 ● Materiales de baja energía superficial

Los dos factores que contribuyen a la hidrofobicidad de un material son la rugosidad de la superficie, discutido anteriormente, y una baja energía superficial

[19, 41]. Una morfología en particular de la superficie se encarga de atrapar aire en su interior, el cual tiene una baja energía superficial con el líquido, por lo que no resta más que minimizar la energía superficial del sólido expuesto al líquido. Dentro de las simplificaciones para predecir las interacciones «hidrófobas» que existen entre dos sustancias, debe considerarse la energía libre que está disponible sobre la superficie. La energía libre de adhesión entre dos fases condensadas, sólidos o líquidos, ΔG_{ij} está dada por la relación de *Dupré* [110]:

$$\Delta G_{ij} = \gamma_{ij} - \gamma_i - \gamma_j \quad (1.13)$$

donde los subíndices ij corresponden a la combinación de cualquier fase condensada.

Si se inserta la ecuación 1.2 en 1.13, se obtiene:

$$\begin{aligned} \gamma_s (\cos \theta + 1) &= \gamma_s + \gamma_\ell - \gamma_{\ell s} \\ \gamma_\ell (\cos \theta + 1) &= -\Delta G \end{aligned} \quad (1.14)$$

A su vez, la suma de las interacciones que surgen entre los dos materiales ΔG^{tot} puede separarse en dos términos: las interacciones de largo alcance de *Lifshitz-van der Waals* (que incluyen las interacciones dipolo-dipolo o de *Keesom*, las interacciones *Debye* o dipolo-dipolo inducido y las interacciones entre especies no polares o fuerzas de dispersión de *London*) [130]. Aunado a estas interacciones, existen también las interacciones ácido-base de *Lewis* al ceder o aceptar pares de electrones, siendo interacciones de corto alcance debida principalmente a la formación de enlaces de hidrógeno. Entonces, la energía libre de las interacciones $\ell - s$ $\Delta G_{\ell s}^{tot}$ queda definida por [131]:

$$\Delta G_{\ell s}^{tot} = \Delta G^{LW} + \Delta G^{AB} \quad (1.15)$$

Por un lado, la energía superficial debida a las interacciones de *Lifshitz-van der Waals* $\gamma_{\ell s}^{LW}$ se define como [130, 132]:

$$\gamma_{\ell s}^{LW} = \left[(\gamma_\ell^{LW})^{\frac{1}{2}} - (\gamma_s^{LW})^{\frac{1}{2}} \right]^2 \quad (1.16)$$

que al combinarlo con la ecuación de *Young* 1.2

$$\begin{aligned}\gamma_{ls}^{LW} &= \gamma_s^{LW} - \gamma_l^{LW} \cos \theta \\ \gamma_{ls}^{LW} &= \gamma_s^{LW} + \gamma_l^{LW} - 2 (\gamma_l^{LW} \gamma_s^{LW})^{\frac{1}{2}} \\ \gamma_l^{LW} (\cos \theta + 1) &= 2 (\gamma_l^{LW} \gamma_s^{LW})^{\frac{1}{2}}\end{aligned}\quad (1.17)$$

y en conjunto con las 1.17 y 1.14 se obtiene:

$$\Delta G^{LW} = -2 (\gamma_l^{LW} \gamma_s^{LW})^{\frac{1}{2}} \quad (1.18)$$

A través de procedimiento similar al anterior, se puede definir la energía de las interacciones ácido-base de *Lewis* de corto alcance como:

$$\Delta G^{AB} = -2 (\gamma_l^- \gamma_s^+)^{\frac{1}{2}} - 2 (\gamma_l^+ \gamma_s^-)^{\frac{1}{2}} \quad (1.19)$$

Al combinar las ecuaciones 1.18 y 1.19 en 1.14, la ecuación 1.15 se convierte en [132]:

$$\gamma_l^{tot} (\cos \theta + 1) = 2 \left[(\gamma_l^{LW} \gamma_s^{LW})^{\frac{1}{2}} + (\gamma_l^- \gamma_s^+)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_l^+ \gamma_s^-)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (1.20)$$

Las interacciones con el aire se han ignorado momentáneamente debido a que son despreciables. Considerando que el líquido se trata de agua para describir la hidrofobicidad, la ecuación 1.20 puede reescribirse como:

$$\cos \theta = \frac{2 \left[(\gamma_l^{LW} \gamma_s^{LW})^{\frac{1}{2}} + (\gamma_l^- \gamma_s^+)^{\frac{1}{2}} + (\gamma_l^+ \gamma_s^-)^{\frac{1}{2}} \right]}{\gamma_l^{tot}} - 1$$

donde puede fácilmente observarse que la manera de incrementar el ángulo de contacto es disminuyendo el valor del numerador o aumentando el valor del denominador dentro del dominio de la función coseno, $-1 \leq \cos \theta \leq 1$, por lo que la fracción sólo puede tener valores entre 0 y 1. La energía superficial por definición siempre es positiva debido a que es el trabajo necesario para la llevar las especies químicas hasta la superficie, por lo que la fracción siempre tendrá un valor positivo. Las interacciones ácido-base de Lewis pueden eliminarse si la superficie no presenta especies químicas con las cuales formar puentes de hidrógeno,

como grupos $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ o $-\text{SH}$; sin embargo, las interacciones de *Lifshitz-van der Waals* siempre estarán presentes en alguna medida, por lo que las moléculas difíciles de polarizar son las adecuadas para reducir la energía superficial del material [21] debido a que son menos aptas para las diferentes interacciones dipolo-dipolo que puedan ocurrir. Entre estos materiales se encuentran los polímeros orgánicos, ciertos polímeros inorgánicos funcionalizados como los siloxanos, partículas inorgánicas como el ZnO , el TiO_2 o el SiO_2 y los polímeros fluorados [115].

Aunque compuestos con grupos alquilo de cadena larga, como el hexadeciltrimetoxisilano son ampliamente utilizados [71], se opta por moléculas más hidrofóbicas como los polímeros a base flúor donde se aprovechan sus propiedades químicas tales como su alta electronegatividad que hace difícil de polarizar, resultando en una baja fuerza intermolecular y por tanto una baja energía superficial, sin mencionar que el enlace $\text{C}-\text{F}$ que posee buena estabilidad química y térmica [34, 79].

1.4● Síntesis de compuestos hidrófobos

1.4.1● El flúor

Gracias a su alta electronegatividad de $\chi = 3.98$ en la escala de *Pauling* (siendo de hecho el elemento más electronegativo de la tabla periódica) [75], el flúor modifica las propiedades de las moléculas orgánicas donde está presente. El enlace $\text{C}-\text{F}$ es predominantemente iónico por la alta diferencia de electronegatividad con el carbono de 1.43. Gracias al carácter iónico que aporta el F, la energía de disociación del enlace $\text{C}-\text{F}$ es mayor que la del enlace $\text{C}-\text{H}$ ($441.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ contra $413.7 \text{ kJ mol}^{-1}$), haciéndolo uno de los enlaces más fuertes en la química orgánica [95], lo cual también explica su gran estabilidad térmica. Al comparar la sustitución de átomos de H por F en cadenas alifáticas, como se muestra en la tabla 1.1 [75], se observa que la presencia del aumento de átomos de flúor en la

cadena aumenta la polarizabilidad de la molécula, α [95]. Por ejemplo, las polarizabilidades del CF_4 y del C_2F_6 son cerca del 50 % mayores con respecto a sus análogos hidrogenados.

Tabla 1.1: Polarizabilidad de algunas cadenas alifáticas en comparación con sus análogas fluoradas.

molécula	α	molécula	α	molécula	α	molécula	α
CH_4	2.593	CH_3F	2.97	C_5H_{12}	9.99	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{F}$	9.95
		CHF_3	3.52	C_6H_{14}	11.9	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{F}$	11.8
		CF_4	3.838	C_9H_{20}	17.36	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{F}$	17.34
C_2H_6	4.47	$\text{C}_2\text{H}_5\text{F}$	4.96	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	19.10	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{F}$	19.18
		$\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_3$	4.4	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	21.03	$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{F}$	22.83
		CF_3CF_3	6.82	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	22.75	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{F}$	22.83

A primera instancia, con la nube electrónica localizada sobre el flúor en el dipolo se esperan atracciones de *Keesom* entre el flúor y el agua, y por tanto una alta hidrofiliidad; empero, esto no es lo que sucede. En primer lugar, las interacciones ácido-base de *Lewis* no son importantes debido a que el átomo de flúor no comparte sus pares de electrones libres pues tiende a mantener la carga en un mismo sitio hacia sí mismo. Al no ceder fácilmente sus electrones, también es poco susceptible hacia la formación de nuevos enlaces químicos al estar en contacto con otras especies. Aunque es buen nucleófilo, es un mal grupo saliente por ser una base dura de *Pearson* al confinar su carga en un volumen pequeño; lo anterior termina por explicar su estabilidad química pues no es fácil de desplazar por otra especie química. En segundo lugar, debido a que el radio iónico del átomo de F es más grande que el átomo de H (133 pm contra 1.2 pm), el empaquetamiento de los fluorocarbonos es menos denso sobre las superficies, lo que conlleva a interacciones de *van der Waals* más pobres debido al impedimento estérico [31].

En la tabla 1.2 [25] se muestran las energías superficiales críticas γ_c de algunos materiales. Si la energía superficial del líquido γ_{lg} es mayor a γ_c habrá un mojado parcial. Como se observa, los compuestos fluorados tienen las energías superficiales críticas más bajas, por lo que es más probable que encontrar otro líquido que tenga una energía superficial mayor a él. De hecho, puede demostrarse que la energía superficial del sólido γ_{ls} es la energía superficial crítica medida [118].

Tabla 1.2: Tensiones superficiales críticas de algunos polímeros.

polímero	fórmula estructural	γ_c (mJ m ⁻²)
-CF ₃	-CF ₃	6
tetrafluoroetileno	-(CF ₂) _n -	18
-CH ₃ (cristal)	-CH ₃	22
polifluoroetileno	-(CF ₂ CHF) _n -	22
-CH ₃ (monocapa)	-CH ₃	24
fluoruro de polivinilidino	-(CH ₂ CF ₂) _n -	25
fluoruro de polivinilo	-(CH ₂ CHF) _n -	28
polietileno	-(CH ₂) _n -	31
poliestireno	-(CH ₂ CHC ₆ H ₆) _n -	33
polimetil metacrilato	-(CH ₂ CH ₃ COOCCH ₃) _n -	39
cloruro de polivinilo	-(CH ₂ CHCl) _n -	39
cloruro de polivinilidino	-(CH ₂ CCl ₂) _n -	40

Los ángulos de contacto de la mayoría de los compuestos a base flúor se quedan dentro del rango de 100 – 110°, con ángulos de deslizamiento de 5 – 15°, con espesores de menos de 50 – 100 nm [1, 91]. Se ha reportado que un recubrimiento, por más baja que sea su energía superficial, el ángulo de contacto máximo se encuentra entre 120 – 125° [26, 124, 80]. Desde luego, la hidrofobicidad puede ser aumentada por el tipo de rugosidad que tenga la superficie, como se ha discutido anteriormente.

Pese a sus ventajas, el F supone un riesgo cuando sus desechos no son tratados adecuadamente y alcanzan contaminar el medio ambiente. El flúor, cuando se ingiere en forma de fluoruro (F^-), se absorbe por la piel o por vía gastrointestinal y de ahí pasa al torrente sanguíneo, donde cerca del 99 % termina depositado en huesos y dientes. Una vez ahí, el F^- puede sustituir al OH^- de la hidroxiapatita ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) para formar ($Ca_{10}(PO_4)_6OHF$), lo cual hace más rígida la estructura cristalina y reduce la solubilidad del material. Dentro de los límites adecuados, esto permite, por ejemplo que los dientes se vuelvan más resistentes a los ácidos causantes de la caries y ayuda a mantener los huesos fuertes y sanos. Empero, cuando los límites son demasiado altos, los huesos pueden volverse demasiado rígidos y quebradizos, padecimiento denominado fluorosis. Esto puede afectar la columna vertebral, por lo que pueden ocurrir daños a nivel neurológico, aunque también son posibles daños gastrointestinales, reproductivos, endocrinos o renales o incluso ser causantes de ciertas clases de cáncer. Los niveles de F^- en agua recomendados oscilan entre $0.7 - 1.2 \text{ mg L}^{-1}$, pues varían del contenido de otras fuentes que se consume en dieta diaria [6, 97]. En general, la ingesta va hasta un máximo de 4 mg en hombres y 3 mg en mujeres de F^- por día. Por esta razón, las investigaciones actuales están encaminadas hacia el uso de precursores hidrofóbicos sin flúor pues no resulta amigable con el medio ambiente [54, 96]. Sin embargo, esto es cierto mientras el flúor esté presente como F^- libre, pues de lo contrario el si producto final está en estado sólido su estabilidad adecuada para recubrimientos hidrofóbicos, razón por la cual las investigaciones aún continúan [11, 38, 105, 136].

1.4.2 ● Compuestos organosilicio

Como se ha visto anteriormente, la superficie del vidrio está llena de grupos $-Si-OH$, por lo que las moléculas fluoradas hidrofóbicas no tienen buena compatibilidad química para adherirse a la superficie del vidrio, a menos que sean funcionalizadas con otros grupos que sí lo sean; de otro modo, solamente habrá

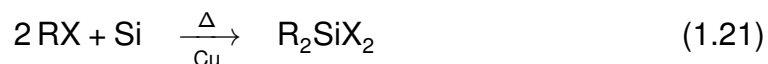
una unión física lábil que no mantendría ambas interfaces juntas. Una forma de mejorar la compatibilidad entre ambas es introducir grupos funcionales a base silicio de un lado de la molécula orgánica, dando lugar a un compuesto organosilicio, para convertir ambas fases afines [65].

Químicamente, aunque el Si se encuentre en la misma familia que el C y tengan los mismos electrones de valencia, la diferencia entre sus propiedades químicas se acentúan debido a las diferencias entre sus radios atómicos, sus electronegatividades y su configuración electrónica. El Si tiene una $\chi = 1.9$, menor que la del carbono ($\chi = 2.55$) [75], por lo que los enlaces con el C, N u O, en orden creciente, son predominantemente iónicos. El radio iónico Si es cerca de un 50% más grande que el C, por lo que la longitud de enlace que forma son mayores con respecto al C. Aunque se pueda esperar que a mayores longitudes de enlace disminuya la fuerza de estos, la electronegatividad compensa en cierta manera esta situación, haciéndolos realmente fuertes. Por otro lado, aunque el Si puede formar dobles enlaces fuertes, estos son inestables debido a que son muy reactivos, por lo que estos compuestos tienen vidas medias muy cortas o solamente forman parte de estados intermediarios. Por último, el hecho de que sus electrones de valencia se sitúen en el tercer nivel electrónico permite la formación de enlaces σ adicionales que pueden alojarse en los suborbitales d [127]. Lo anterior se traduce en una buena estabilidad química de la parte metálica de la molécula. Por el otro lado, una gran ventaja de los compuestos organosilicio es que no son tóxicos, además de tener una energía superficial baja inherente, haciéndolo particularmente adecuado en varias aplicaciones hidrofóbicas.

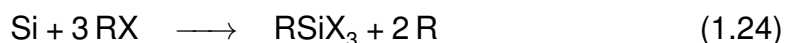
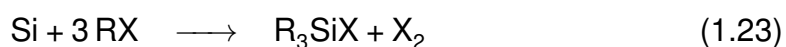
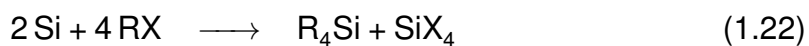
Entre los compuestos organosilados que existen, estos pueden subdividirse, de acuerdo a los átomos con los que esté enlazado, en: silanos (Si–Si), siloxanos (Si–O), silazanos (Si–N), silalquilenos y silalirenos (Si–C), por nombrar los más representativos [127].

Los compuestos organosilados se forman fácilmente a partir de la reacción del silicio y los halogenuros de alquilo hacia la formación de halogenuros de silicio.

La reacción principal es [90, 108, 116]:

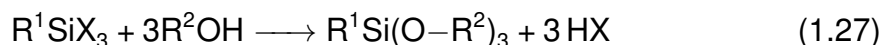


y dependiendo de la estequiometría y las condiciones de reacción, se pueden obtener muchos otros productos:



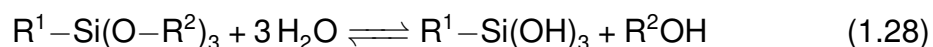
donde X puede cualquier halógeno (F, Cl, Br o I).

En especial, el RSiX_3 es de gran interés pues se pueden sintetizar siloxanos por medio de la siguiente reacción:



donde R^2 puede ser H o alguna otra cadena. En estas reacciones el Cl se prefiere debido a que forma un ácido HX suficientemente fuerte que sea fácil de manejar ($\text{pK}_{\text{aHF}} = 3.2$, $\text{pK}_{\text{aHCl}} = -3$, $\text{pK}_{\text{aHBr}} = -9$ y $\text{pK}_{\text{aHI}} = -10$) sin que su halogenuro correspondiente sea un buen grupo saliente que desplace la reacción hacia la izquierda. También existen otras reacciones que utilizan otras vías sintéticas para la obtención de siloxanos, como el uso de reactivos de *Grignard* u organolitio.

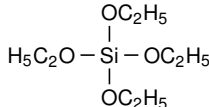
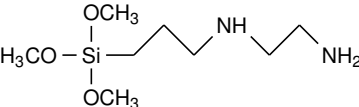
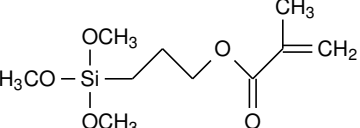
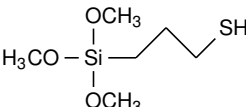
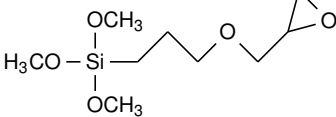
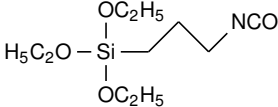
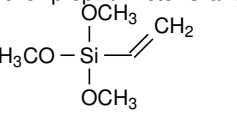
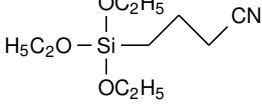
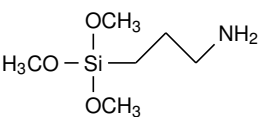
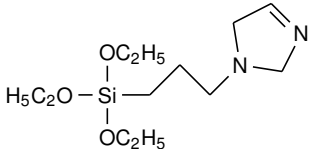
El enlace silano es fácilmente hidrolizable en agua, ya sea en catalizado en medio ácido o alcalino por medio de la reacción:



cuyo producto, $\text{R}^1\text{Si}(\text{OH})_3$ puede a su vez reaccionar con los grupos Si-O de la superficie del vidrio por enlaces Si-Si o Si-O. El radical R^1 bien pudiera ser alguna cadena hidrófoba, pero tal combinación no se encuentra con frecuencia

comercialmente (aunque lo anterior no niega la presencia de algunos productos comerciales derivados de ellos), y también evita una posterior modificación de la molécula para obtener determinadas propiedades particulares. Comercialmente, se hallan varios tipos de silanos funcionalizados, como se muestra en la tabla 1.3, cuyo precio está en función de la complejidad de síntesis de la parte orgánica R.

Tabla 1.3: Algunas moléculas organometálicas funcionalizadas con siloxanos.

molécula	precio (mL/\$)	molécula	precio (mL/\$)
 <p>tetraetil ortosilicato</p>	1.18	 <p>N-[3-(trietoxisilil)propil] etilendiamina</p>	7.03
 <p>3-(trimetoxisilil)propil metacrilato</p>	1.85	 <p>3-mercaptopropil trimetoxisilano</p>	13.21
 <p>3-glicidiloxipropil trimetoxisilano</p>	4.16	 <p>3-isocianatopropil trietoxisilano</p>	20.63
 <p>3-vinil trimetoxisilano</p>	5.64	 <p>3-cianopropil trietoxisilano</p>	60.16
 <p>3-aminopropil trimetoxisilano</p>	8.87	 <p>3-(2-imidazolín-1-il)propil trietoxisilano</p>	67.20

No es de sorprender que el tetraetil ortosilicato sea el que más se ha usado en la literatura, pues conjunta precio y buenas propiedades, por lo que su versatilidad se ha estudiado ampliamente [10, 39, 50, 52, 86, 100].

Si el compuesto organosilado presenta grupos hidrolizables enlazados al Si, también se pueden formar moléculas con estructuras tridimensionales más com-

plejas tipo jaula, conocidos como silsesquioxanos. La fórmula general de estos compuestos es $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ donde $n \geq 4$ y R puede ser cualquier radical, clasificándose en tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octasilsesquioxanos y así dependiendo del número de Si en la estructura [47] (donde en ocasiones no es necesario que la estructura esté completamente cerrada); en la figura 1.12 se muestran algunos ejemplos de estos.

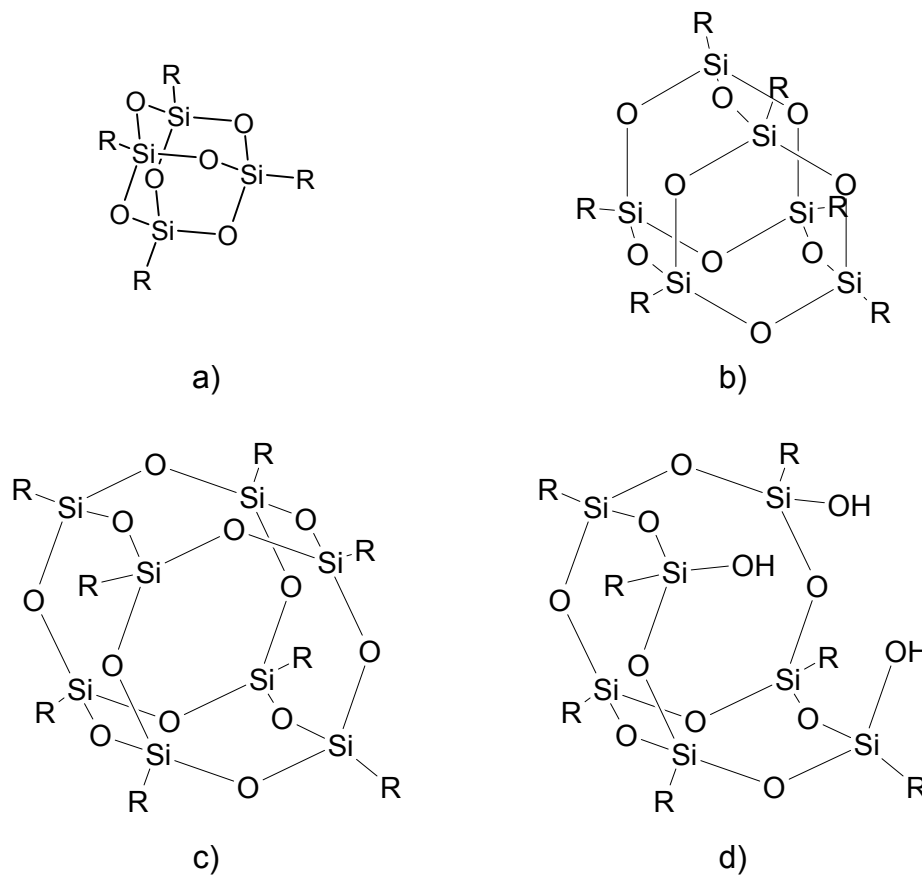
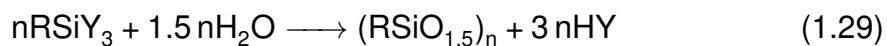


Figura 1.12: a) Tetrasilsesquioxano b) Hexasilsesquioxano c) Octasilsesquioxano d) Silsesquioxano incompleto.

La reacción que resume la síntesis es:



donde Y es cualquier grupo hidrolizable. Como se ha comentado antes, por la reacción 1.28 se tiene que el enlace Si–O–R es fácil de hidrolizar, por lo que

los siloxanos funcionalizados son una buena opción para la síntesis de silsesquioxanos. El mecanismo general que se expone en la figura 1.13 describe el mecanismo de formación del enlace siloxano a para la síntesis de estructuras tipo jaula.

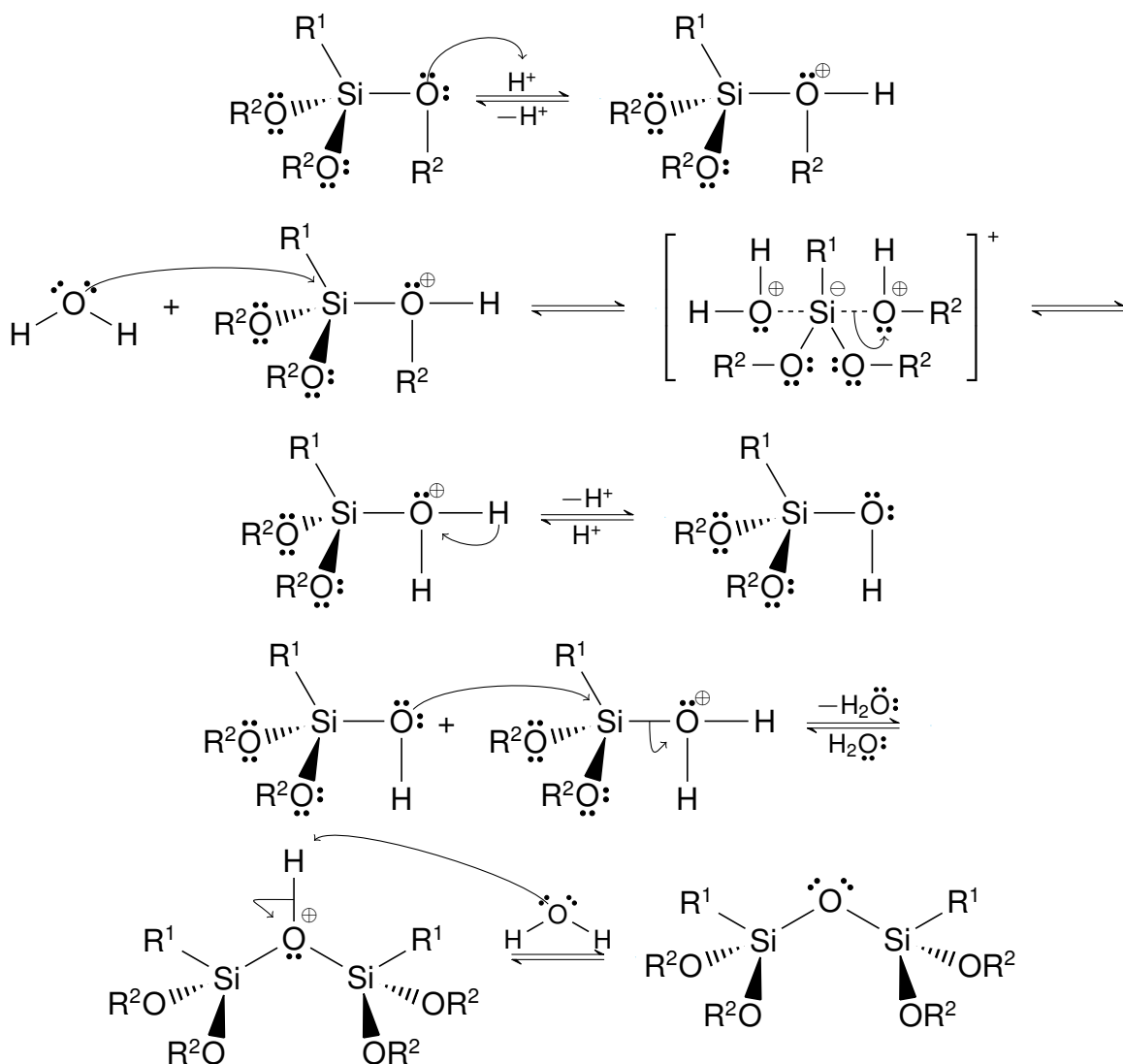


Figura 1.13: Mecanismo de formación del enlace siloxano en silsesquioxanos catalizado en medio ácido.

En medio ácido, primero uno de los grupos hidrolizables, en este caso el enlace $\text{Si}-\text{O}-\text{R}$, se protona, convirtiéndose en un buen grupo saliente; enseguida experimenta un ataque nucleofílico por parte del H_2O del medio en la parte posterior de la molécula, obligando al $\text{O}-\text{R}$ protonado salir de la estructura. El grupo

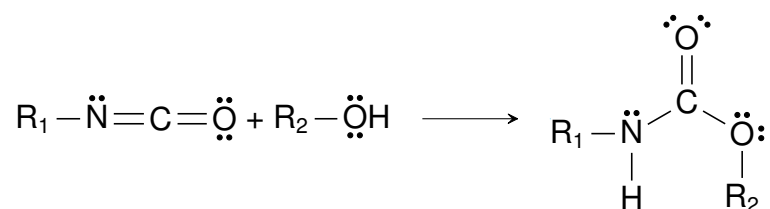
hidroxilo de la molécula resultante ataca al Si, sufriendo la molécula otro ataque nucleofílico por parte de un -OH de otra molécula sin protonar, dando por resultado final la formación de otro enlace siloxano. La estructura tipo jaula se formará por ataques subsiguientes del mismo estilo [47]. La síntesis de silsesquioxanos se encuentra reportado en la literatura, sobre todo en cuanto una posterior funcionalización para obtener propiedades interesantes, tales como un aumento en la estabilidad térmica con respecto a sus análogos lineales [43].

1.4.3 El enlace uretano

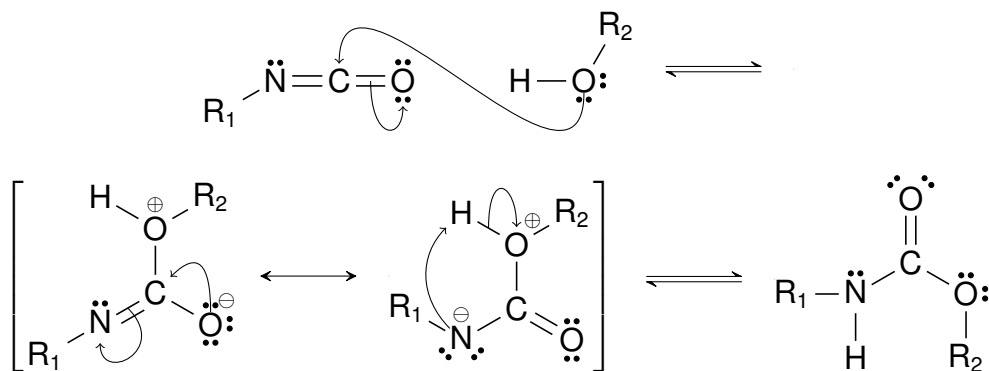
Si bien tanto las cadenas fluoradas y algunos compuestos organosilados tienen propiedades hidrofóbicas, es necesario unir ambas partes para construir una molécula hidrofóbica afín al vidrio. Los compuestos organosilados por lo general están funcionalizados con otros grupos de interés para facilitar la síntesis de moléculas más complejas; empero, es necesario hallar un buen enlace químico que se forme a partir de otros grupos funcionales fáciles de manejar, a la vez que sea estable química y térmicamente.

Este no es un tema nuevo, pues existen muchos compuestos hidrofóbicos reportados en la literatura. Sin embargo, la gran mayoría se basa en la formación de un enlace uretano debido a su estabilidad química y térmica [33]. Este enlace se forma tradicionalmente por la unión del grupo isocianato y del grupo alcohol, como se observa en la figura 1.14, aunque tal reacción también los tioalcoles y las aminas primarias, solamente que a una tasa de rapidez menor.

Dependiendo de las condiciones de reacción, el mecanismo puede ocurrir de dos maneras. En ausencia de agentes externos, el enlace se forma por un ataque nucleofílico de segundo orden, o $\text{S}_{\text{N}}2$, donde el oxígeno del grupo hidroxilo acata al átomo de carbono. Por otro lado, si está presente algún solvente con un par de electrones libres capaz de mantener estable el complejo isocianato–alcohol, la reacción procederá por medio de un ataque nucleofílico de primer orden, o $\text{S}_{\text{N}}1$. El solvente puede catalizar o bloquear la reacción, dependiendo si puede formar



a) Mecanismo concertado: S_N2.



b) Mecanismo por pasos: S_N1.

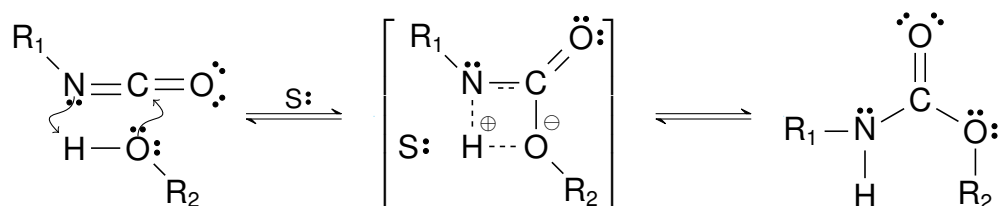
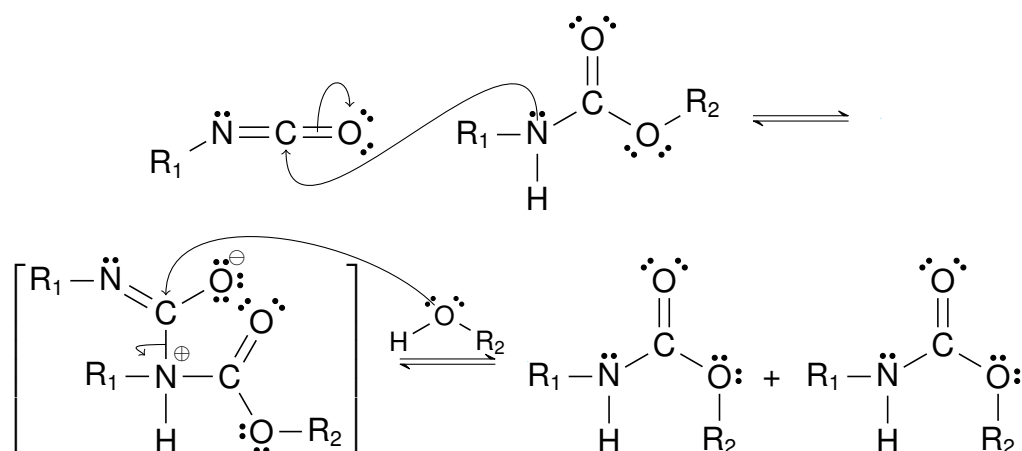


Figura 1.14: Formación del enlace uretano

puentes de hidrógeno; si los puede formar, la nube electrónica del oxígeno del hidroxilo se estabiliza si presenta un par de electrones libres puede mantener la carga positiva del átomo de H dejando el par de electrones libres hacia el O, pero si puede formar puentes de hidrógeno, puede bloquear la reacción manteniendo el par de electrones del enlace H–O en su lugar, siendo el uso de solventes polares apróticos es preferible para catalizar la reacción.

A parte de las reacciones anteriores, la reacción puede autocatalizarse de acuerdo al mecanismo 1.15, ya sea por medio de los grupos isocianato aún sin reaccionar o por medio de los uretanos previamente formados, haciendo más complejo el mecanismo de reacción global.

a) por uretanos previamente formados.



b) por grupos hidroxilos libres.

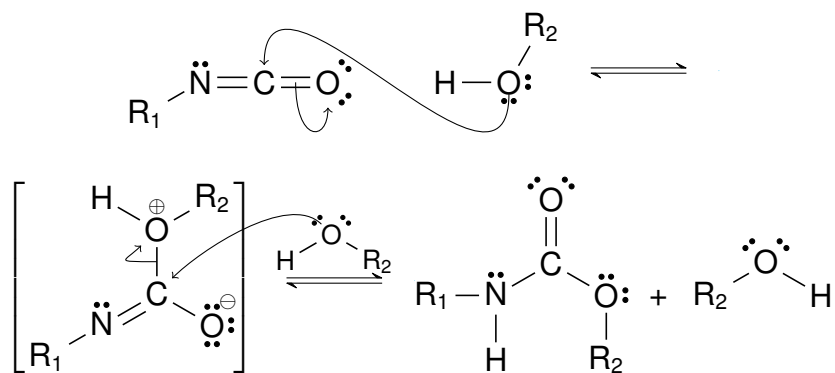


Figura 1.15: Autocatálisis del enlace uretano

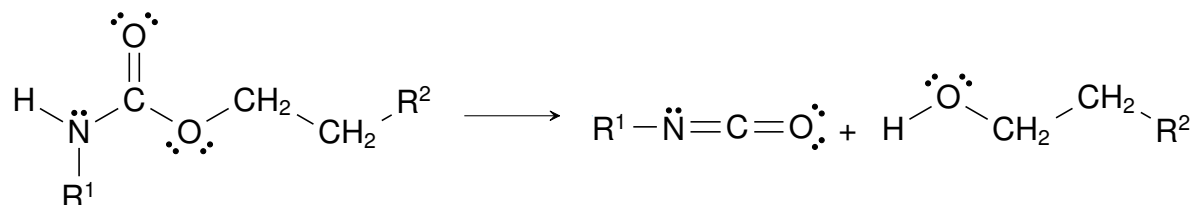
La reacción de formación de uretanos es reversible a temperaturas por arriba de los 150°C , aunque esta temperatura puede elevarse hasta los 200°C si las cadenas unidas a él son alifáticas. Por otro lado, cuando la temperatura es demasiado alta el enlace uretano puede degradarse, entre las que pueden mencionarse las reacciones en la figura 1.16. Por esta razón, las temperaturas de síntesis tratan de hacerse tan bajas como la cinética de reacción lo permita. Por sí misma, la reacción de formación de uretanos es autocatalizada por los grupos alcohol y los uretanos ya formados en el seno de la reacción. Empero, la rapidez de reacción es muy lenta para cuestiones prácticas, por lo que se suelen emplear catalizadores para acelerar la reacción. Entre los más comunes, como algunas

sales metálicas a base de Pb, Sn, Zr, Mg, Bi y Fe, entre los cuales se encuentran el acetato de cobre (II), el acetato de hierro (III), el octoato de estaño o algunos organometálicos como el dilaurato de estaño (DBTDL), de los cuales este último es el más ampliamente utilizado en la industria tanto por su precio como por sus tiempos de reacción cortos [33]. El uso de catalizadores, no solamente ayuda a obtener el producto deseado en un menor tiempo, sino que debe considerarse si se modificarán las propiedades finales del producto cuando el catalizador no es recuperado, como ocurre en la industria de producción de poliuretanos. Uno de ellos es el acetato de cobre, que aunque conlleva a tiempos de reacción algo más largos tiene la ventaja que las propiedades fisicoquímicas del producto final se ven menos afectadas con respecto al producto sin catalizar [8]. Por otro lado, posee la ventaja que no solo funciona en la formación de enlaces uretano, sino también en la formación de carbamatos [125], por lo que resulta un catalizador más versátil con respecto al dibutilaurato de estaño que solamente cataliza la formación de enlaces uretano.

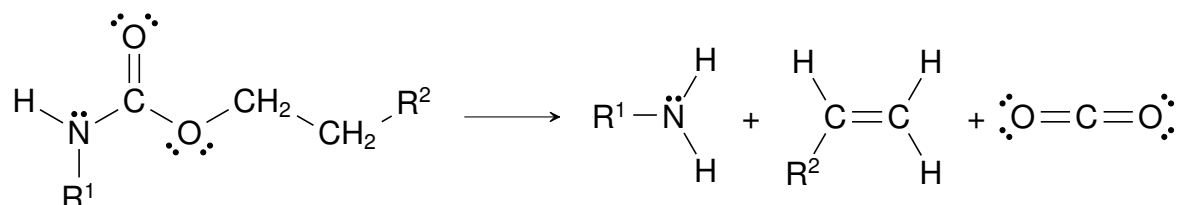
El grupo uretano puede reaccionar con otros grupos funcionales como los grupos hidroxilo, carboxílico, anhídridos, epóxidos e incluso isocianatos pero muestra mayor afinidad con las aminas, formando carbamatos cada vez más complejos [63, 76, 113]. Aprovechando las reacciones anteriores se pueden adicionar otros grupos siloxano a una misma cadena de manera que haya más puntos de unión hacia la formación de más silanos entre el vidrio y la molécula que impartirá la hidrofobicidad. Se ha comprobado que de esta manera se aumenta la hidrofobicidad de moléculas parcialmente sustituidas por F haciéndolas equiparables con otros compuestos hidrófobos sustituidos completamente por F, pero con la ventaja que son mucho más económicos que sus análogos [19].

El uso del enlace uretano que se ha utilizado en recubrimientos hidrofóbicos va más allá de ser solamente para este propósito, sino que por ejemplo, estos uretanos se han funcionalizado con nanopartículas de plata para proteger los recubrimientos del ataque microbiano [122], se ha usado en telas autolimpiables

a) Disociación a alcohol e isocianato



b) Disociación a amina, olefina y CO₂



c) Formación de una amina secundaria

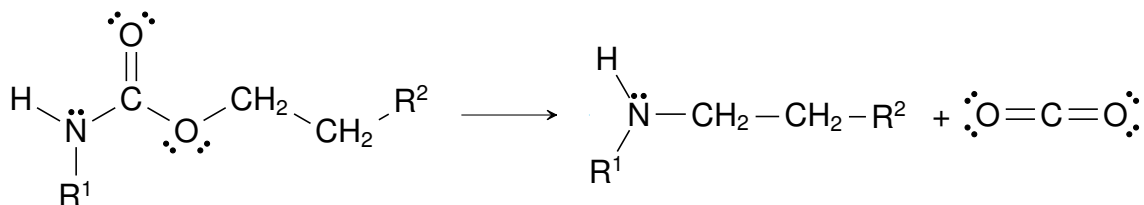


Figura 1.16: Reacciones de descomposición térmica del enlace uretano.

[38] o incluso en pilas de combustible de membrana de intercambio protónico para el mayor aprovechamiento del agua [70].

1.5● Depósito de recubrimientos

1.5.1● Síntesis por sol-gel

Típicamente, el proceso de recubrimiento de materiales incluye la síntesis de los precursores, recubrir el sustrato con ellos y un calentamiento posterior para curar el recubrimiento [117]. Para recubrimientos hidrofóbicos en vidrio, la técnica por sol-gel se ha usado ampliamente debido a su simplicidad, en la que se forman

moléculas más complejas a partir de precursores de baja masa molecular. Como se observa en la figura 1.17, dependiendo de las condiciones se pueden sinterizar películas densas, cerámicos densos, aerogeles (materiales de muy baja densidad y excelentes aislantes térmicos), partículas uniformes y fibras cerámicas.

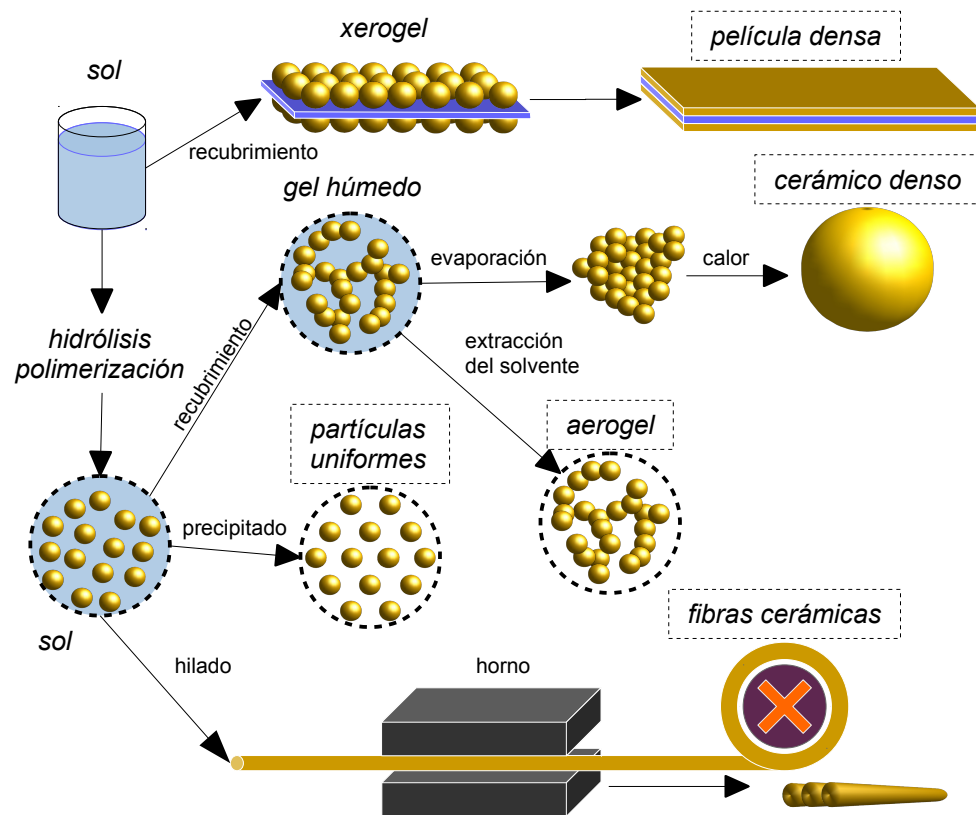


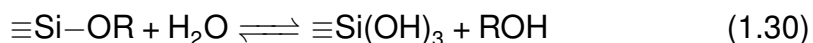
Figura 1.17: La tecnología del sol gel y sus productos (tomado de [20]).

Además de su flexibilidad, el sol-gel permite la incorporación de otros materiales simplemente al agregarlos a la solución de los precursores sin mencionar que el producto final es usualmente química, fotoquímica y electroquímicamente estable; sus aplicaciones van más allá de la modificación superficial, sino que también se utilizan en la fabricación de sensores químicos, receptores inmovilizados, materiales compuestos, recubrimientos de intercambio iónico o incluso en cromatografía como medios de separación [28, 86].

Primero se necesita dispersar los precursores en una fase líquida o solvente para la formación del un sol. En esta etapa puede ocurrir el alargamiento de la

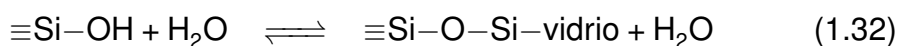
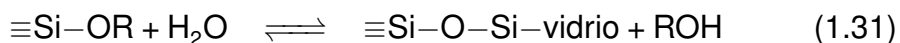
cadena por la unión de los precursores. En el caso de los siloxanos, la reacción por sol-gel ocurre en dos etapas [71]. En la primera, la hidrólisis, los grupos siloxano se descomponen en presencia de agua, catalizada en medio ácido o básico, hacia la formación de silanos, como se muestra en el mecanismo en la figura 1.28 [16]:

hidrólisis



En la segunda etapa, ocurre la silanización, proceso donde los grupos siloxano se adhieren al vidrio o se polimeriza por medio de alguna de las reacciones siguientes:

condensación



Las reacciones anteriores pueden ser catalizadas; aunque se reportan algunos casos en medio básico con KOH o R-NH₂, generalmente se realizan en medio ácido con HF, HNO₃, HCl, H₃PO₄ o CH₃CH₂COOH entre otros [16, 117]. La cinética de la reacción aumenta cuando el radical R presenta menos impedimento estérico, cuando se usan solventes apróticos que homogeneizan ambas fases pero sin formar puentes de hidrógeno que bloqueen los grupos -OH. Aunque el agua es necesaria para la reacción 1.30, se debe tener cuidado de no agregar más de 4 equivalentes de agua para no desplazar las reacciones 1.32 y 1.32 a la izquierda [16].

1.5.2 ● Técnicas de depósito de recubrimientos hidrófobos

Una vez que los precursores están listos, es necesario recubrir el sustrato con él. En muchas aplicaciones, aunque las vías secas promueven la formación de

materiales donde se es capaz de controlar sus propiedades físicas y químicas más fácilmente (como el depósito por vapor químico o el depósito por ablación láser), tienen el inconveniente de que se requieren equipos costosos, tales como cámaras de vacío, que no siempre se justifican con respecto al producto final. Por otro lado, aunque las vías secas prometen una buena uniformidad en el espesor del recubrimiento, se puede aprovechar que las técnicas húmedas otorgan cierto irregularidad inherente que puede ser aprovechada para propiciar una rugosidad controlada que favorezcan las propiedades hidrofóbicas del material. Por esta razón, las vías húmedas se siguen investigando en este aspecto. En la tabla 1.4 se comparan algunos métodos usados en recubrimientos aplicados a la tecnología del vidrio [20].

Entre las técnicas por vía húmeda más importantes, y de acuerdo a si el espesor se controla por el proceso en sí, denominados automedidos, o por medio de la velocidad de flujo, denominados premedidos, se pueden mencionar las siguientes [1, 137]:

1. Recubrimientos automedidos

- a) Recubrimiento por inmersión (*dip coating*).
- b) Recubrimiento por pulverización (*spray coating*).

2. Recubrimientos premedidos

- a) Recubrimiento por flujo (*flow coating*).
- b) Recubrimiento por centrifugado (*spin coating*).
- c) Recubrimiento por capilaridad (*capillary coating*).
- d) Recubrimiento por impresión (*printing*).

En la figura 1.18 se muestran los esquemas de algunos de los métodos anteriores. El recubrimiento por inmersión consiste en sumergir el sustrato en la solución con los precursores que conformarán al recubrimiento y un posterior secado de solvente a temperatura y ambiente controlados, obteniéndose películas

Tabla 1.4: Comparación de algunos métodos de depósito (tomado de [20]).

Características	deposición por vapor físico	pulverización catódica	deposición por vapor químico	recubrimiento por inmersión	recubrimiento por centrifugado	recubrimiento por pulverización
capacidad del material	composición simple	ilimitado	bajo	limitado por precursores	limitado por precursores	limitado por precursores
naturaleza del proceso	vacío	vacío/plasma	vacío/plasta	en solución	en solución	en solución
control del proceso	bueno	bueno	bueno	bueno	bueno	razonable
temperatura de sustrato	bajo a alto	bajo a alto	alto	bajo	bajo	bajo
cobertura del recubrimiento	un lado	un lado	un lado	dos lados	un lado	un lado
uniformidad del espesor	variable	razonable a buena	buena	razonable a buena	razonable a buena	razonable a buena
velocidad de depósito	moderado	largo	largo	largo	largo	moderado
limitación del tamaño	a cámara de vacío	a cámara de vacío	a cámara de vacío	ninguna	hasta tamaño medio	ilimitado
complejidad de la forma	ilimitada	moderada	moderada	limitada	solo plano	ilimitado
escalado	bueno	razonable	bueno	excelente	razonable	alto
costo del equipo	alto	alto	alto	bajo a moderado	bajo a moderado	moderado
homogeneidad del material	alto	alto	alto	bajo	bajo	bajo
compatibilidad ambiental	bajo	bajo	bajo	alto	alto	alto

muy delgadas, cuyo espesor puede incrementarse repitiendo el proceso las veces que sea necesarias, como se aprecia en la figura 1.18-a). A diferencia de otras técnicas, no necesita un equipo demasiado sofisticado para operar. A pesar de su simplicidad, con esta técnica es posible adaptar la microestructura del recubrimiento depositado [17]. Su principal inconveniente es que necesita que los precursores tengan una baja viscosidad para propiciar un espesor uniforme sobre todo el sustrato; sin embargo, la mayoría de los métodos por sol gel cumplen con este requisito [55].

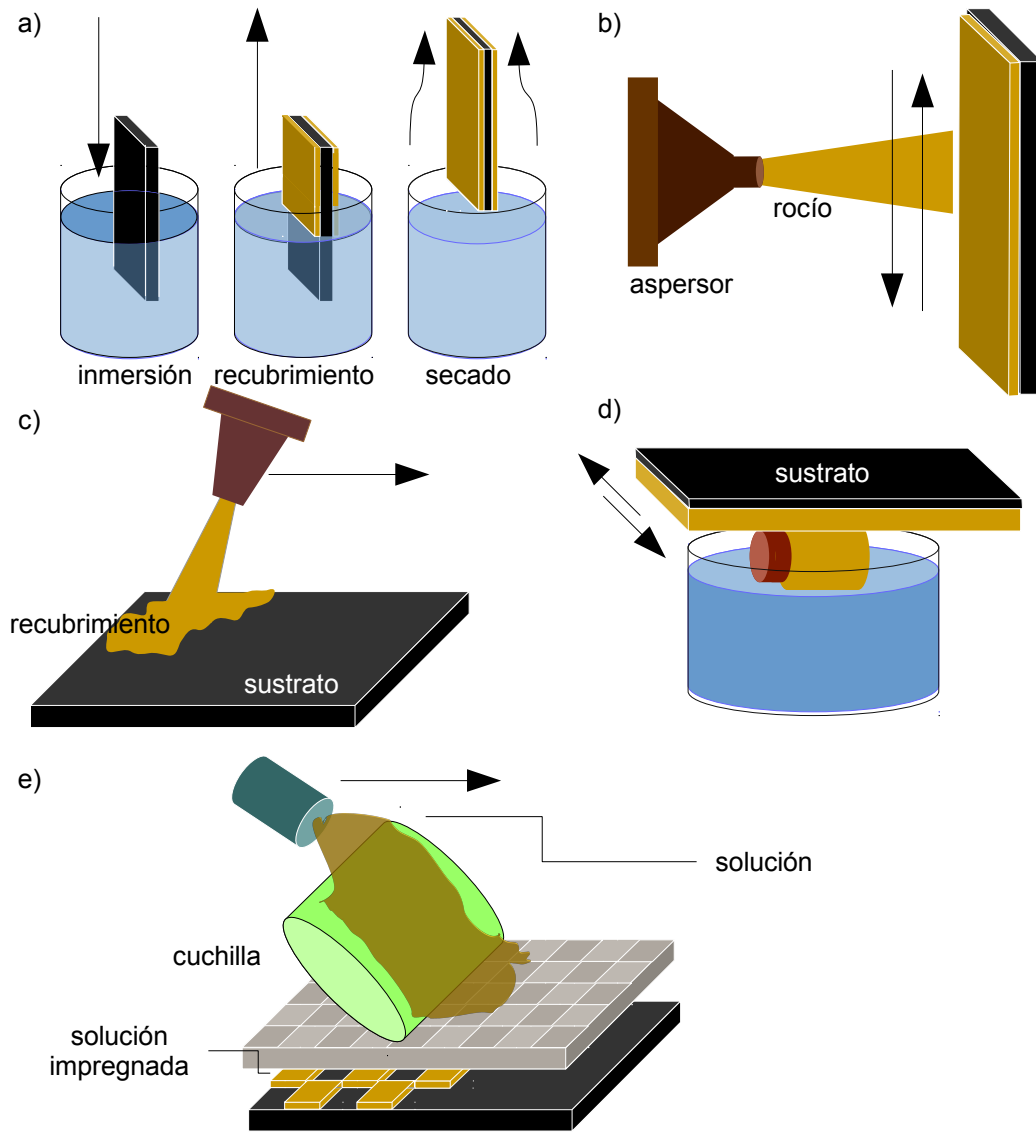


Figura 1.18: Principales técnicas de depósito aplicados a la tecnología del vidrio. a) Recubrimiento por inmersión. b) Recubrimiento por pulverización. c) Recubrimiento por flujo. d) Recubrimiento por capilaridad. e) Recubrimiento por impresión.

El recubrimiento por pulverización se trata esparcir pequeñas partículas a presión sobre la superficie del sustrato por medio de un atomizador, tal y como se observa en la figura 1.18-b). Al impactarse, la energía cinética que traen puede llegar a ser suficiente para crear nuevos enlaces químicos con la superficie del sustrato, creando un recubrimiento [59]. Aunque es posible agregar temperatura, esta siempre debe ser por debajo del punto de fusión del material por depositar

[23]. Con esta técnica es posible formar microestructuras bien definidas y que se acoplen a la superficie del sustrato, a la vez que se tiene un buen control del espesor del recubrimiento; sin embargo, debido a que la capa se forma por medio de la conglomeración de pequeñas gotas, el recubrimiento es susceptible a la formación de porosidad y una rugosidad apreciable [46, 101]. Este método es particularmente utilizado para la formación de recubrimientos metálicos más que de otro tipo de materiales.

El principio de funcionamiento del recubrimiento por flujo es muy similar a otras como el recubrimiento por inmersión, pues, como se observa en la figura 1.18-c), consiste en verter un recubrimiento líquido sobre el sustrato colocado a cierto ángulo, permitiendo que el recubrimiento se esparza uniformemente teniendo en cuenta la capilaridad y las fuerzas de fricción que experimenta el líquido contra el sustrato. Su ventaja es que se pueden alcanzar espesores relativamente grandes en pocos pasos, sin mencionar que el equipo utilizado es muy simple [121]. Dado que una relativamente alta viscosidad de la solución es necesaria, esta técnica se aplica principalmente a recubrimientos poliméricos, aunque también puede aplicarse a metales siempre y cuando se hallen en estado líquido.

Como una variante de la técnica del recubrimiento por flujo, el recubrimiento por capilaridad o recubrimiento por flujo laminar, como se observa en la figura 1.18-d), consiste en un rodillo que se impregna en la solución, donde el recubrimiento se adhiere a la superficie por capilaridad. De esta forma se disminuyen los desperdicios del líquido de recubrimiento, como en otras técnicas como el recubrimiento por inmersión o el recubrimiento por flujo [12].

El recubrimiento por impresión es adecuado cuando se requieren patrones bien definidos sobre la superficie del material. Como se muestra en la figura 1.18-e) consiste en colocar sobre el sustrato el patrón que se desee imprimir sobre de él, y luego retirar el exceso con una cuchilla [64]. En el caso de recubrimientos hidrófobos, esta técnica puede usarse para la formación de estructuras jerárquicas modificando la morfología de la superficie del material [13].

1.5.3 Recubrimiento por centrifugado

En la figura 1.19 se observa el funcionamiento del recubrimiento por centrifugado. Consiste en agregar un volumen pequeño de la solución del recubrimiento en el centro de un sustrato y hacerlos girar hasta que se extienda sobre toda su superficie [93]. Cuando el material de recubrimiento es muy viscoso, se pueden utilizar soluciones más diluidas con solventes volátiles para disminuir la viscosidad. Entre las fuerzas que controlan cómo se expandirá el recubrimiento se pueden mencionar la fuerza centrífuga que desplaza el líquido hasta los extremos del mismo siguiendo un flujo asimétrico y elimina el exceso de solvente, o las fuerzas viscosas que se oponen a dicho movimiento. Al mismo tiempo, debido a que el objeto se mueve en un sistema de referencia que también se mueve con respecto al observador, aparece una aceleración, cuyo origen se imputa a una fuerza ficticia conocida como fuerza de *Coriolis*. En general a medida que estas fuerzas actúan por más tiempo, darán por resultados recubrimientos más delgados. Empero, existe un espesor mínimo hasta el cuál el recubrimiento es estable, lo cual es dictado por la presión de ruptura. Esta es la diferencia de presiones entre la presión exterior y la presión ocasionada por el recubrimiento en sí; ambos tienen su origen en la energía libre de *Gibbs* G de las fuerzas de atracción entre las dos superficies a lo largo del eje x en un área A a temperatura, volumen y área constantes, definida por $\Pi = -\frac{1}{A} \left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_{T,V,A}$. Cuando $\Pi > 0$ se dice que el recubrimiento es estable, en caso contrario el recubrimiento se adelgazará debido a la presión externa hasta romperse.

Considerando un flujo viscoso laminar cuasi unidireccional, el espesor del recubrimiento h_r queda dado por [112]:

$$h_r = -\nabla \cdot Q \quad (1.33)$$

donde Q es el flujo local dentro de la capa del líquido definido por:

$$Q + \frac{h_r^3}{3\mu} \left(\nabla P + \frac{2\rho}{h_r} \omega k \times Q \right) = 0 \quad (1.34)$$

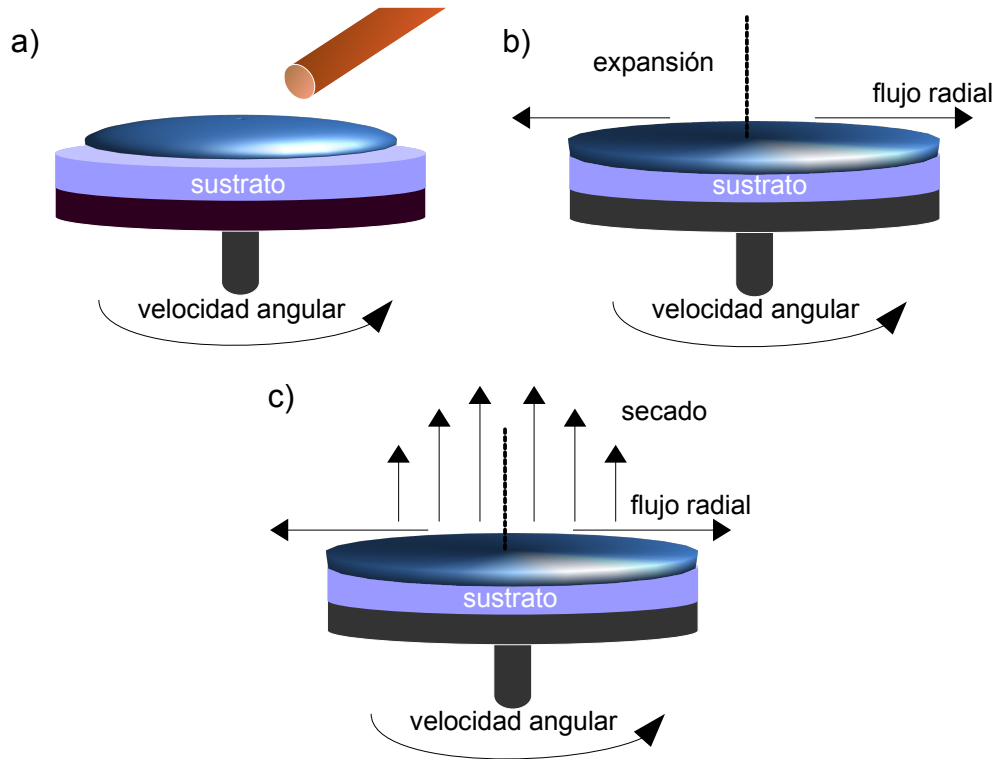


Figura 1.19: Diagrama de la técnica de recubrimiento por centrifugación. a) Adición de la solución. b) Expansión sobre todo el sustrato. c) Sacado del solvente.

donde μ es la viscosidad del material, ω es la velocidad angular, $\frac{2\rho}{h_r}\omega k \times Q$ representa la fuerza de Coriolis, y la presión total P definido por:

$$P = \gamma_{ls}\nabla^2 h_r + \rho g h_r - \Pi - \frac{\rho\omega^2 r^2}{2} \quad (1.35)$$

donde r es la distancia desde el centro hasta los bordes del material.

En este caso, se requieren equipos capaces de controlar la velocidad angular y el tiempo, debido a que junto con la viscosidad, controlan el espesor de recubrimiento, siendo estos parámetros de vital importancia para obtener recubrimientos homogéneos [78]. Bajo las condiciones experimentales adecuadas se puede reducir la cantidad de desperdicios de solución a la vez de alcanzar el espesor deseado en un sólo paso, aunque podría ser necesario un gradiente de velocidades para tal objetivo. También debe considerarse, que cuando se usan solventes muy volátiles, al secarse dejaran surcos sobre la superficie del recubrimiento, aumentando su rugosidad [107, 106], lo cual no siempre es deseable.

Como se ha mencionó en párrafos anteriores, a velocidades mayores se propician espesores menores. Sin embargo, cuando esta no es la adecuada, pueden presentarse algunos problemas en el recubrimiento, como se presentan en la figura 1.20. Cuando el secado es muy rápido o el tiempo muy largo, el solvente se elimina demasiado pronto por lo que la viscosidad de la solución aumenta repentinamente. Esto da por resultado la formación de ramificaciones en forma de estrella que hacen irregular el recubrimiento, tal y como se muestra en la figura 1.20-a). Cuando el material de recubrimiento no es suficiente, se observan zonas donde hay un recubrimiento uniforme y otras donde no, como se observa en la figura 1.20-b), por lo que el problema se arregla al agregar más volumen de solución. Cuando la velocidad es demasiado rápida, se puede propiciar el secado repentino del solvente creando burbujas en el interior del recubrimiento; igualmente, si el sustrato no estaba apropiadamente limpio, se pueden observar conglomeraciones o pequeños hoyos sobre el recubrimiento, como se ilustra en la figura 1.20-c).

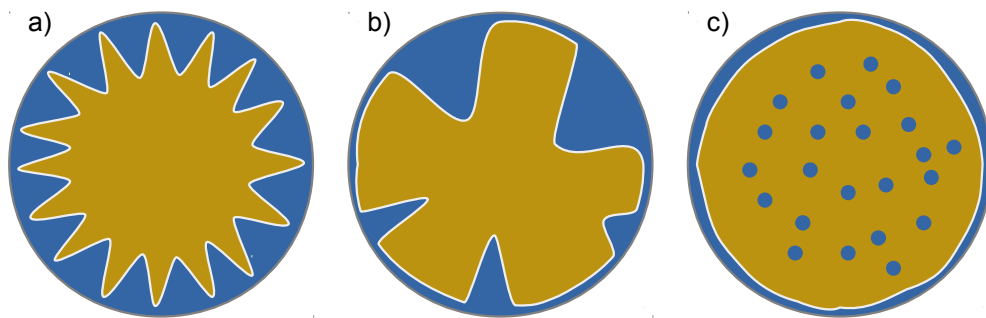


Figura 1.20: Problemas en el recubrimiento por centrifugación. a) Formación de protuberancias. b) Recubrimiento parcial. c) Formación de agujeros o burbujas.

Aunque con esta técnica es difícil hallar los parámetros adecuados debido a que el sistema puede volverse inestable, una vez que se alcanzan se puede obtener una buena repetibilidad en los recubrimientos.

1.6● Técnicas de caracterización

1.6.1● Espectroscopía de infrarrojo con transformadas de Fourier

La porción del espectro electromagnético comprendida entre 800 nm – 1000 μm corresponde al infrarrojo (IR) dentro del espectro electromagnético. A su vez, se divide en infrarrojo cercano (800 – 2500 nm), infrarrojo medio (2.5 – 50 μm) e infrarrojo lejano (50 – 1000 μm). La radiación infrarroja comprendida en el infrarrojo cercano y medio tiene la suficiente energía para vibrar los enlaces químicos de una molécula. A pesar de la cuantización de la absorción, el espectro consiste en bandas debido a que un cambio de energía en las vibraciones simples viene acompañado de un número de energía de cambios de energía rotacionales. Así, no solo la posición sino también la forma de la banda de absorción son propias de cada grupo funcional dentro del espectro de IR. La frecuencia o número de onda, como comúnmente se expresa en los espectros de IR, depende en la masa relativa de los átomos, las constantes de fuerza de los enlaces f_c y en la geometría molecular [119].

Las asignaciones para las frecuencias de estiramiento se pueden aproximar por la ley de *Hooke*. Los dos átomos y sus enlaces se tratan como un oscilador armónico simple compuestos de dos masas unidos por un resorte, siendo la siguiente relación:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f_c}{\mu}} \quad (1.36)$$

donde $\bar{\nu}$ es la frecuencia vibracional, c es la velocidad de la luz en el vacío, f_c es la constante de fuerza, $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ y m_i es la masa del átomo i . En la figura 1.21 se muestran las diferentes vibraciones que pueden experimentar las moléculas orgánicas en general.

Para que alguna de las vibraciones anteriores tenga lugar, es necesario que el momento dipolar de la molécula sea diferente de cero; así por ejemplo, el estiramiento simétrico en el O=C=O no se observa en el espectro de IR [22]. Ade-

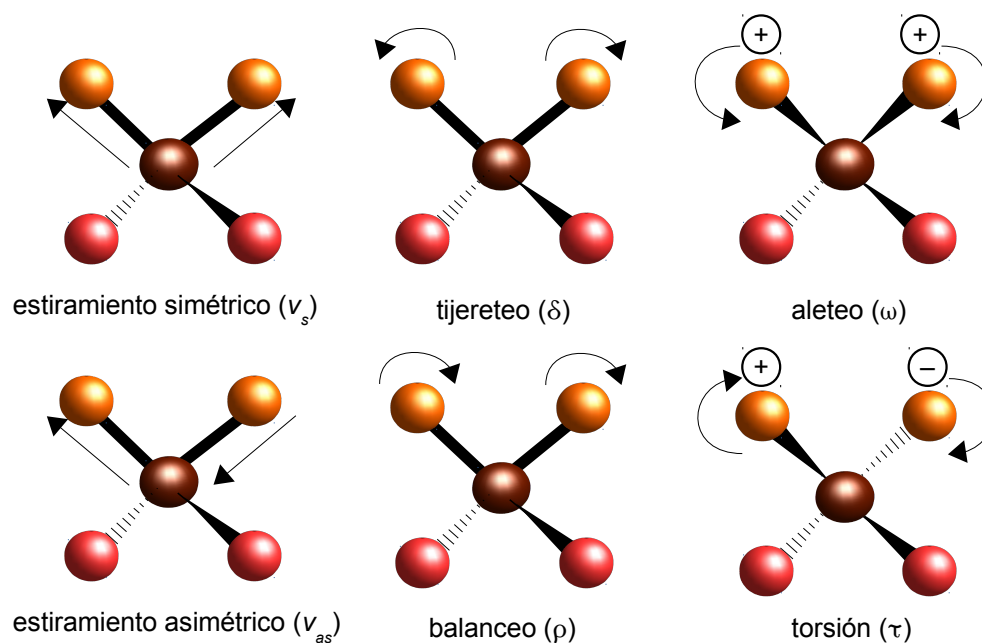


Figura 1.21: Vibraciones en el infrarrojo.

más del momento dipolar, un enlace muy común en los compuestos orgánicos es la formación de puentes de hidrógeno inter- o intramoleculares. Estos ocurren cuando hay un átomo electronegativo con pares de electrones libre, tales como en alcoholes, aminas y grupos con grupo carbonilo $-C=O$.

En sus inicios, se hacía pasar un haz sobre toda la muestra, donde a cada longitud de onda le corresponde una intensidad dada, luego se graficaban estos datos y se obtenía el espectro correspondiente. Actualmente, la muestra se expone a un haz que contiene las radiaciones correspondientes al IR; este se compone de dos haces: uno de una longitud de onda fija y el otro variable. Al variar las distancias entre los caminos del haz resulta en un interferograma; luego, la transformada de Fourier lo convierte desde el dominio del tiempo al dominio de la frecuencia, obteniéndose un espectro de infrarrojo con transformadas de Fourier (FT-IR). Una clara ventaja del espectro FT-IR es que no requiere de un monocromador, por lo que toda la radiación pasa por la muestra al mismo tiempo, ganándose tiempo, pudiéndose incluso correr varios a la vez para corregir algunos errores experimentales.

Se pueden analizar muestras tanto sólidas como líquidas o gaseosas, en cantidades que oscilen entre los 1 – 10 μg . Como soporte, se usan halogenuros de metales alcalinos, especialmente NaCl y KCl debido a que son transparentes en el rango del infrarrojo del análisis. En fase vapor, el gas se introduce en una celda de NaCl; este modo no es muy usual debido a que existen pocas sustancias suficientemente volátiles para obtener señales apreciables. En fase líquida, se coloca una gota de la muestra líquida entre dos placas de NaCl para formar una película delgada. Si la muestra se encuentra en solución, esta se coloca en una celda de NaCl y, si el solvente absorbe en la región del IR, la muestra se corre en varios solventes para observar claramente todas las señales. En estado sólido, se puede formar una pasta con nujol o hexabutadieno y analizarse entre dos pastillas de NaCl. Igualmente, se puede mezclar en un mortero 1 – 1 mg con 100 mg de KBr, luego la mezcla se comprime hasta formar una pastilla transparente. Otra opción es realizar una solución del sólido con un solvente muy volátil, y colocarlo sobre una pastilla de NaCl y dejar que el solvente se vapore para dejar una capa delgada del sólido [138].

1.6.2 ● Medición del ángulo de contacto

Como se ha establecido anteriormente, la medición del ángulo de contacto no es asequible fácilmente. La forma más sencilla es tomar una fotografía de la gota y luego, ya sea manualmente o mediante el ajuste de la forma por medio de un modelo matemático, medir el ángulo de contacto que más se ajuste. La desventaja de este método es que la gota debe tener un alto grado de simetría para tener valores confiables [128].

Existe una aproximación experimental, donde la medición del ángulo aparente de contacto más estable no ocupa de la simetría para sus conclusiones. Dentro de este, se puede mencionar la medición del ángulo de contacto por medio de la histéresis en modo dinámico y con la ecuación 1.9 se calcula el ángulo de contacto θ_i .

1.6.3 ● Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico, consiste en registrar las pérdidas (o ganancias en caso que reaccionen con su ambiente) en masa de una muestra a diferentes temperaturas o tiempos dentro de una atmósfera controlada [53, 120]. La muestra se coloca dentro de un horno mientras está suspendida del brazo de una balanza sensible, tal y como se observa en la figura 1.22. El cambio de masa se registra mientras la muestra se mantiene a una temperatura dada o dentro de un programa de temperaturas. Dependiendo del tipo de análisis, se pueden introducir diferentes tipos de gases dentro del horno. Si se requiere una atmósfera oxidante, se agrega aire o O_2 , si una atmósfera reductora, H_2 o CO ; en una atmósfera inerte N_2 , He o Ar y, en una atmósfera corrosiva, Cl_2 , F_2 , SO_2 o HCN . El tamaño de la muestra oscila entre 5 – 100 mg, pero dependiendo del equipo pueden colocarse hasta 1 g [53]. Debe tenerse presente que la técnica es destructiva, por lo que si se desean realizar otros análisis, esta debe hacerse de último.

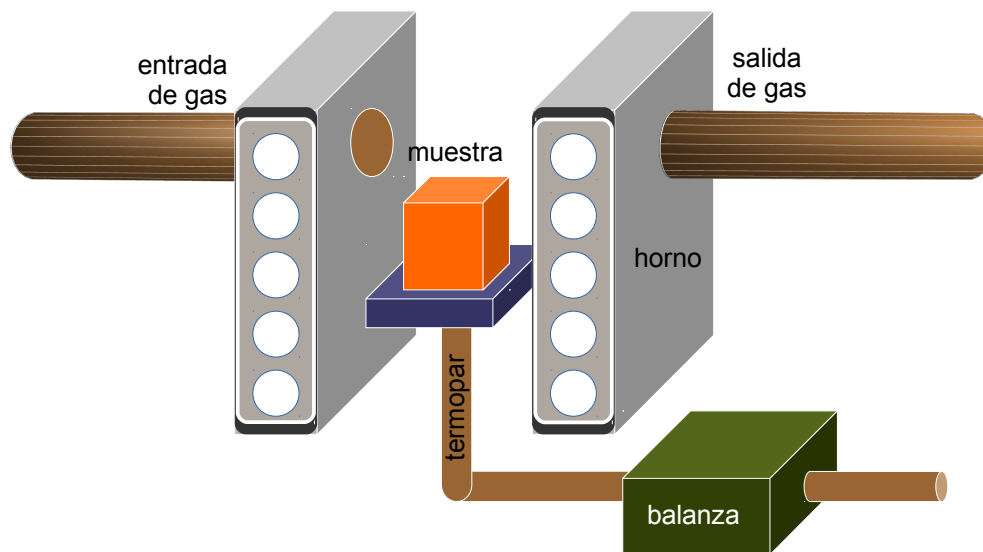


Figura 1.22: Esquema de un equipo de análisis térmico.

En la figura 1.23 se observa el termogravigráfico del oxalato de calcio monohidratado, $CaC_2O_4 \cdot H_2O$. El $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ se utiliza en la calibración del equipo de análisis térmico debido a que su comportamiento es bastante conocido.

A medida que aumenta la temperatura, se observan las siguientes reacciones de descomposición: a $233.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, a $562.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\text{CaC}_2\text{O}_4 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}$ y a $902.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. En este gráfico, también se presenta la curva de la segunda derivada. Se utiliza para delimitar bien las zonas en las que la muestra comienza a degradarse, pues cuando igual a cero significa que la muestra es estable dentro de ese rango de temperaturas.

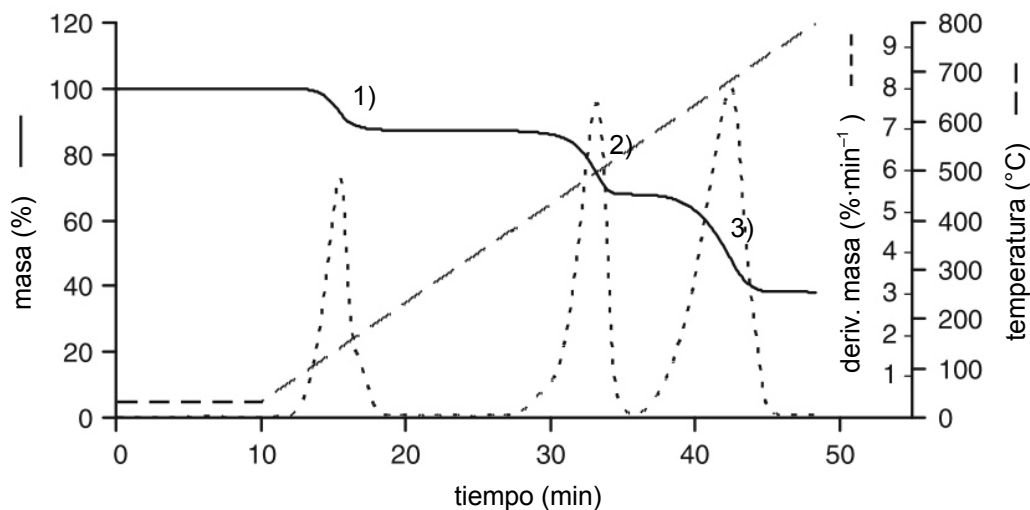


Figura 1.23: Termogravímetro de descomposición del $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (tomado de [84]).

En el trazado de cinéticas de degradación química, se suelen acoplar cromatógrafos de gases para separar (en caso que los productos de descomposición consistan en más de un compuesto) y con espectrómetros de IR o espectrómetros masas para separar para elucidar la estructura química de los productos de reacción [53].

1.6.4 ● Microscopía electrónica

Hacia principios del siglo XX, la resolución alcanzada por los microscopios ópticos había llegado a su límite. A partir de los estudios realizados en 1923 por *De Broglie* sobre la dualidad onda-partícula del electrón, los físicos alemanes *Ernst Ruska* y *Max Knoll* desarrollan el primer microscopio electrónico de transmisión

tomando como modelo la arquitectura de los microscopios ópticos y usando lentes electromagnéticas para dirigir el haz de electrones. De esta forma, se hicieron accesibles longitudes de onda cercanas a las distancias atómicas.

Bajo consideraciones relativistas, la longitud de onda del electrón con respecto a su energía se relacionan por medio de la siguiente relación:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mE_K}} \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{v_e}{c}\right)^2}} \quad (1.37)$$

donde m_e es la masa del electrón y h es la constante de *Plank*, v_e es la velocidad del electrón y c es la velocidad de la luz en el vacío. En la práctica, la resolución experimental es menor a la calculada por la ecuación 1.37 debido a las aberraciones de las lentes electromagnéticas. Por ejemplo, la resolución alcanzada con los microscopios electrónicos de barrido se encuentra entre 1 y 20 nm.

Los electrones emitidos desde la fuente de electrones (básicamente de dos tipos: termoiónica (W, LaB₆) y de campo frío), se enfocan por una serie de lentes magnéticas al variar la corriente que pasa a través de ellas. La velocidad de los electrones se controla por medio de la ley de *Lorentz*, dada por la siguiente ecuación:

$$F = e\vec{v} \times \vec{B} \quad (1.38)$$

donde e es la carga del electrón, \vec{v}_e es la velocidad con la que viaja y \vec{B} es la magnitud del campo magnético de las lentes. Cada lente tiene una apertura que controla al haz, pues al incrementar la corriente a través de las lentes condensadoras, reduciendo la distancia focal y aumentando la divergencia y viceversa. Luego el haz se enfoca punto por punto en una región de la muestra para formar la imagen.

Además de la mayor resolución, los electrones también interactúan mucho más con la materia que los fotones, obteniéndose información adicional para la caracterización de materiales, razón por la cual es necesario mantener un alto vacío para asegurarse que las interacciones que se observen correspondan

únicamente a la muestra. En la figura 1.24 se muestran algunas estas de las interacciones así como las zonas donde tienen lugar, conocida como volumen de interacción.

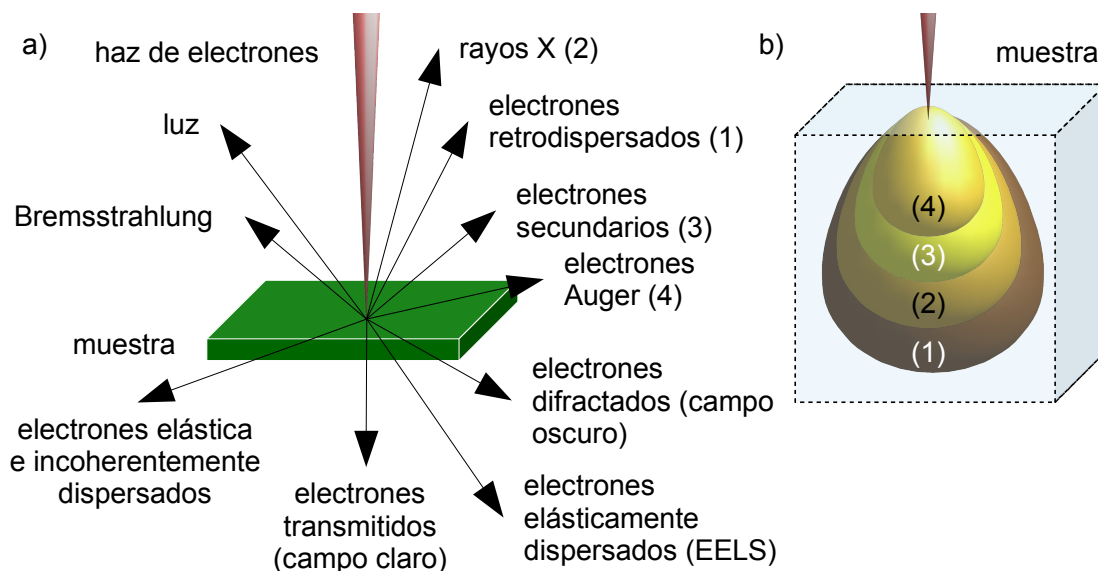


Figura 1.24: a) Diversas interacciones con la materia de los electrones. b) Señales producidas en diversas zonas de la muestra.

Los electrones *Auger* (electrón liberado como consecuencia de la generación de un fotoelectrón) y los electrones secundarios (electrones cuya energía cinética es menor a 50 eV debido a interacciones inelásticas con la muestra) se forman dentro de los primeros nanómetros de la superficie de la muestra, dando solamente información superficial de la misma, sin mencionar que los electrones *Auger* también otorgan información acerca de la naturaleza química. Los electrones retrodispersados (electrones con la misma energía cinética que el haz) y la generación de rayos X necesitan energías mucho más altas que los eventos anteriores, de modo que el haz puede penetrar a capas más internas de la muestra. El volumen de interacción aumenta a medida que aumenta la energía del haz, disminuye el número atómico la superficie de la muestra o cuando la densidad del material es baja. Estas señales se utilizan principalmente en microscopía de barridos, donde las energías típicas del haz van de 5 a 30 keV. Existen otras señales no son utilizadas; por ejemplo, el *Bremsstrahlung* se debe a la desacele-

ración de los electrones por las atracciones de *Coulomb* del núcleo, de forma que el electrón pierde parte de su energía en forma de radiación de rayos X conocida como *Bremsstrahlung*, la cual no ofrece información útil; de hecho, interfiere con la generación de rayos X, por lo que esta señal debe ser eliminada.

En general, la formación de imagen en microscopia de barrido se produce principalmente por dos señales: los electrones retrodispersados y los electrones secundarios. En el primer caso, la señal se captura por medio de un centelleador que convierte los electrones en luz, cuya señal se aumenta por un fotomultiplicador. La captura de los electrones secundarios, los cuales son de muy baja energía cinética de hasta 50 eV, se realiza por medio de una jaula de *Faraday* para su posterior análisis.

En la microscopia electrónica de transmisión la formación de la imagen ocurre básicamente por dos modos: campo claro y campo oscuro. La formación de imagen por campo claro se genera a partir de los electrones transmitidos, de manera que las zonas más oscuras corresponden a la muestra. El contraste surge cuando existen variaciones en espesor o en estructura sobre el área iluminada. En campo oscuro, se utilizan los electrones difractados para la formación de imagen.

Además de la compatibilidad con el alto vacío, se prefiere que la muestra sea conductora o semiconductora en el mejor de los casos. Cuando se trata con muestras poco conductoras, se pueden realizar recubrimientos para permitir su visualización, como por ejemplo con oro, o usar cintas conductoras como las de grafito; o trabajar en el modo de bajo vacío (10^{-5} mmHg). Aunque actualmente existen microscopios diseñados para trabajar a presión atmosférica, la calidad del análisis no es tan buena en comparación de aquellas realizadas a bajo vacío. Los volúmenes de la muestra deben hallarse alrededor de 1 cm, aunque son posibles dimensiones un tanto mayores.

Entre los detectores que tienen los microscopios electrónicos, está el de dispersión de rayos X (EDX). Cuando un átomo es ionizado por un bombardeo de electrones de alta energía, estos pueden llegar a excitar a los electrones de las

capas más internas del átomo hacia niveles más altos, como se observa en la figura 1.25.

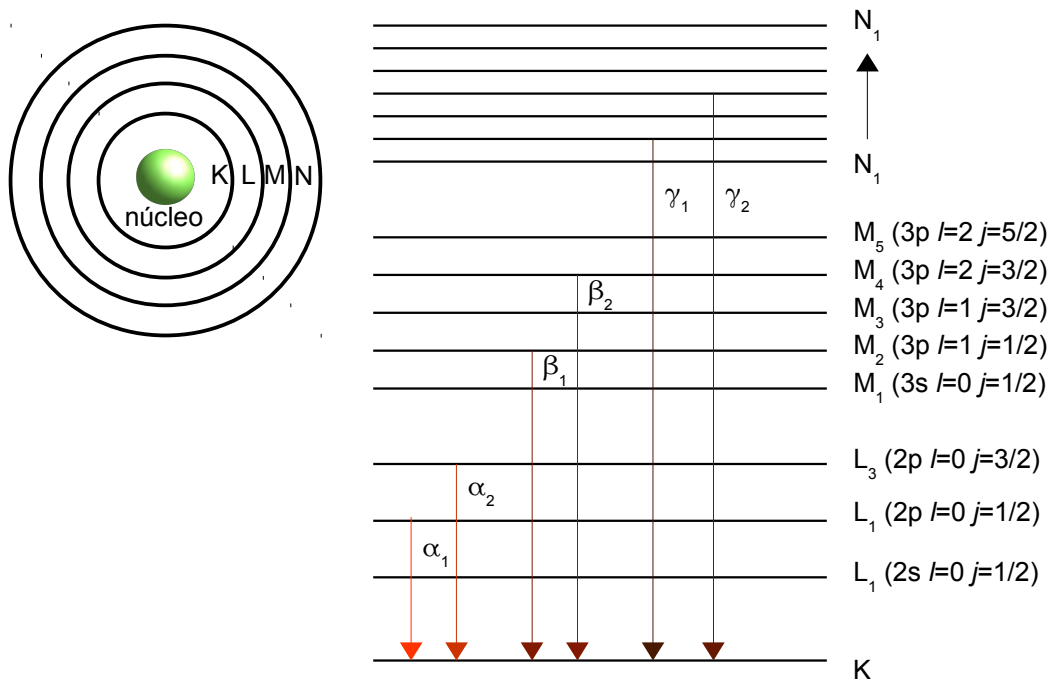


Figura 1.25: Líneas de transición de rayos X permitidas de la capa K y sus correspondientes líneas.

Empero, no todas las transiciones electrónicas están permitidas, solamente aquellas que respetan las siguientes reglas cuánticas:

- Las transiciones electrónicas sólo pueden ocurrir de los niveles de energía más altos a los niveles más bajos, $\Delta n > 0$.
- El valor absoluto de la diferencia de los de números cuánticos de momento angular debe ser 1, $\Delta l = \pm 1$
- Además, el valor absoluto la suma de dos cantidades anteriores debe ser igual a 1 o 0, $\Delta j = \Delta n + \Delta l = -1, 0, +1$

La energía de tales transiciones es característica de cada elemento, lo que permite la identificación de la estequiometría de la muestra. Sin embargo, tales

transiciones sólo son detectadas para elementos con número atómico $5 < Z < 92$
[18].

Objetivos e hipótesis

■ OBJETIVO GENERAL

Sintetizar recubrimientos hidrofóbicos modificando el polímero comercial Fluorolink® E10-H sobre sustratos de vidrio.

■ OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Sintetizar un uretano modificando el polímero comercial Fluorolink® E10-H y su posterior modificación a carbamatos.
2. Caracterizar recubrimientos hidrofóbicos a partir de los compuestos obtenidos.
3. Elucidar las moléculas que muestren las mejores propiedades.

■ HIPÓTESIS

El aumento de grupos silano en una cadena a base de flúor aumenta la hidrofobicidad al aumentar el número de sitios de unión de la molécula con el sustrato, al mismo tiempo que mantiene una estructura rígida que orienta la parte hidrofóbica de la cadena sobre la superficie del material.

Metodología experimental

3.1 ● Reactivos y materiales

El polímero fluorado que se usó en este trabajo es el Fluorolink[®] E10-H producido por Solvay[®], el cual es un dialcohol etoxilado con 57 % de F y una masa molecular promedio de 1700 uma, de acuerdo a las especificaciones del fabricante. Los siloxanos usados fueron el 3-isocianatopropil trietoxisilano, IPTES (95 % pureza, Sigma-Aldrich[®]) y 3-aminopropil trimetoxisilano, APTMS (97 % pureza, Sigma-Aldrich[®]). Los catalizadores que se usaron fueron el dilaurato de dibutilestano (95 % pureza, Sigma-Aldrich[®]), el cloruro de cobre (II) (97 % pureza, Sigma-Aldrich[®]) y la hexametilentetramina, HMTA (99 % pureza, Sigma-Aldrich[®]). También se usaron como solventes el cloroformo ($\geq 99.8\%$ de pureza, Sigma-Aldrich[®]), tetrahidrofurano, THF (99.9 % pureza, Sigma-Aldrich[®]), además de los siguientes reactivos: HCl (37 % pureza, Sigma-Aldrich[®]), H₂SO₄, HNO₃ (69.4 % pureza, Sigma-Aldrich[®]) y NaOH (97 % de pureza, Jalmec[®]) para lavado de sustratos o síntesis de catalizadores.

Como sustratos de vidrio se usaron portaobjetos Corning[®] de 2.5 × 7.5 cm. En la figura 3.1 se muestra el equipo de reflujo que fue utilizado en la síntesis de los precursores. Consiste en una placa de calentamiento marca Fisher Scientific[®] con agitación magnética sobre la cual se colocó un cristallizador de vidrio de 500 mL

con aproximadamente 200 mL de aceite mineral para mantener una temperatura constante por todo el recipiente. Las reacciones se llevaron a cabo dentro de un matraz balón de tres picos de 125 mL acoplado a un refrigerante de *Allin*, los cuales siempre fueron secados previa a cada reacción dentro de un horno de convección Thermo Electron Corporation a 80 °C para eliminar la humedad que pueda interferir. En uno de los picos del matraz se colocó un termómetro de mercurio para registrar la temperatura interna del sistema y el otro se mantuvo cerrado excepto cuando se tomaron las muestras para seguir el curso de la reacción. El sistema se mantuvo bajo una atmósfera inerte de N₂ por medio de un globo de hule en la parte superior del refrigerante de *Allin*. El agua que pasaba por el refrigerante de *Allin* provenía de un recipiente lleno de ella con una bomba de agua.

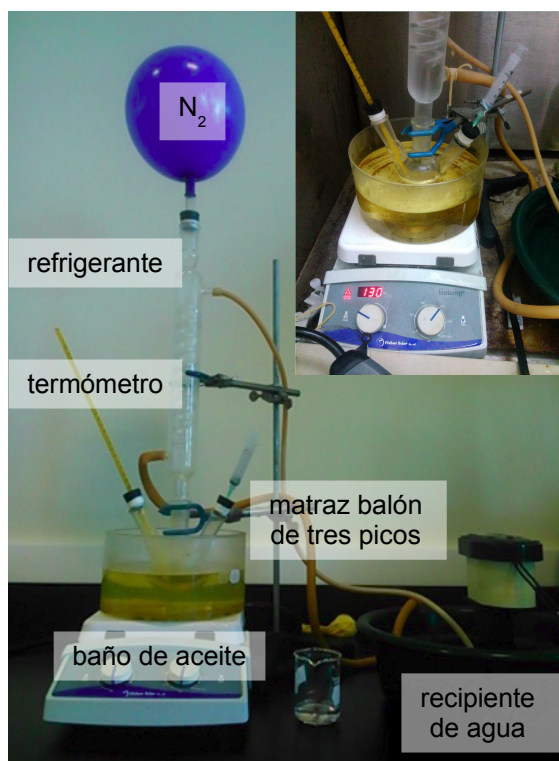


Figura 3.1: Equipo de reflujo utilizado en la síntesis.

La masa de los reactivos y productos se midió en una balanza Ohaus®. Los tratamientos térmicos se realizaron en una estufa Thermo Electron Corporation.

La homegeinización de las soluciones se realizaron con ayuda de un vórtice Unico® L-VM100. Cuando fue necesario, la eliminación del exceso de solventes se realizó en un evaporador rotatorio Yamato® RE500.

3.2● Síntesis de productos

En cada producto obtenido en el que hubo formación de un enlace uretano, el curso de la reacción se siguió hasta la desaparición el pico de isocianato a 2270 cm^{-1} por FT-IR [19, 122]. Para el resto de los productos, la reacción fue detenida hasta que no fueron observados cambios apreciables en el espectro de IR. Los productos finales se guardaron disueltos en aproximadamente 5 mL de cloroformo en viales de vidrio de 10 mL hasta su uso.

3.2.1● Síntesis del compuesto Cu–HMTA

Para sintetizar el catalizador de Cu–HMTA (catalizador C) Se añadieron en un tubo de ensayo 2 mmol de $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 4.1 mmol de HMTA y 5 mL de etanol y se mezclaron homogéneamente en un vórtice a velocidad máxima por 30 s. Luego se colocó en una centrífuga a 2500 rpm por 4 min y retiró el sobrenadante con ayuda de una pipeta *Pasteur*. Se repitió el paso anterior dos veces más. El precipitado se secó en una estufa de convección a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por toda la noche. Finalmente, el producto se homogeneizó en un mortero para su uso.

3.2.2● Síntesis del compuesto tipo jaula SSPO

Un silsesquioxano poliédrico oligomérico (SSPO) se sintetizó por medio de un procedimiento modificado de la técnica reportada por Zeng [139]. Se añadieron dentro de un matraz balón de 500 mL, 100 mmol de APTMS, 110 mmol de H_2O y 35 mmol de NaOH disueltos en 80 mL de THF. Primero se colocó bajo reflujo

a ebullición por 5 h, luego se continuó el proceso a temperatura ambiente por 10 días más. El producto obtenido se mantuvo en solución dentro del THF. La estimación de la concentración para el cálculo de las relaciones estequiométricas se realizó al pesar el residuo resultante de eliminar el solvente en un evaporador rotatorio a 60 – 70 °C.

3.2.3 ● Síntesis del producto 1:1 Fluorolink® E10H/IPTES

Se añadieron dentro del matraz balón 4.7 mmol de Fluorolink® E10-H con 9.4 mmol de IPTES en presencia de 31.7 μmol de dilaurato de dibultilestaño como catalizador por 30 min a 80 °C, o con 30 mg del catalizador C por 60 min a 80 °C.

3.2.4 ● Síntesis del producto 1:2 Fluorolink® E10-H/IPTES

Se añadieron dentro del matraz balón 4.7 mmol de Fluorolink® E10-H y 18.8 mmol de IPTES en presencia de 30 mg del catalizador C disueltos en 10 mL de cloroformo por 135 min a 80 °C.

3.2.5 ● Síntesis del producto 1:3 Fluorolink® E10-H/IPTES

Se añadieron dentro del matraz balón 4.7 mmol de Fluorolink® E10-H con 28.2 mmol de IPTES en presencia de 30 mg del catalizador C disueltos en 10 mL de cloroformo por 130 min a 80 °C.

3.2.6 ● Síntesis del producto 1:1:1 Fluorolink® E10-H/IPTES/APTMS

Se añadieron dentro del matraz balón 4.7 mmol de Fluorolink® E10-H, 9.4 mmol de IPTES y aproximadamente 9.4 mmol de APTMS en presencia de 30 mg del catalizador C disueltos en 10 mL de cloroformo por 80 min a 80 °C.

3.2.7● Síntesis del producto 1:1:2 Fluorolink® E10-H/IPTES/APTMS

Se añadieron dentro del matraz balón 4.7 mmol de Fluorolink® E10-H, 9.4 mmol de IPTES y aproximadamente 18.8 mmol de APTMS en presencia de 30 mg del catalizador C disueltos en 10 mL de cloroformo por 80 min a 60 °C.

3.2.8● Síntesis del producto 1:2:1 Fluorolink® E10-H/IPTES/APTMS

Se añadieron dentro del matraz balón 4.7 mmol de Fluorolink® E10-H, 18.8 mmol de IPTES y aproximadamente 9.4 mmol de APTMS en presencia de 30 mg del catalizador C disueltos en 10 mL de cloroformo por 80 min a 60 °C.

3.2.9● Síntesis del producto 1:1:1 Fluorolink® E10-H/IPTES/SSOP

Se añadieron dentro del matraz balón 4.7 mmol de Fluorolink® E10-H, 9.4 mmol de IPTES y aproximadamente 9.6 mmol de SSOP en presencia de 30 mg del catalizador C disueltos en 10 mL de cloroformo por 80 min a 60 °C.

3.3● Recubrimiento de sustratos

Los portaobjetos Corning se cortaron en tres partes iguales, obteniendo sustratos de $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$. Inmediatamente antes de su uso, los sustratos se lavaron con agua y jabón para eliminar la suciedad que estuviere adherida. Luego se sumergieron en una solución $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ 1:1 en un baño de ultrasonido por 30 min, y un lavado posterior en H_2SO_4 concentrado por 30 min [29]. Luego se enjuagaron en agua destilada en un baño ultrasónico por 5 min y se mantuvieron ahí (el pH del agua fue alrededor de 1 – 2 de acuerdo al papel tornasol).

Se pesaron aproximadamente 20 mg de cada producto sintetizado y se disolvieron en 4 mL de cloroformo, teniendo cuidado de no mantener estas soluciones

expuestas al ambiente por más de 1 h. El recubrimiento por centrifugado se realizó en una recubridora por *spin* modelo WS-400BZ-6NPP/LITE de Laurell. Por cada precursor y concentración se agregaron 200 μL de la solución correspondiente y se sometieron a varios ciclos de centrifugado hasta hallar las mejores condiciones (1000 rpm a 10 s + 2500 rpm a 40 s). Posteriormente se realizó un tratamiento térmico a 150 °C en un horno de convección. Las distintas concentraciones de precursores que se probaron fueron 0.122 g L^{-1} , 0.488 g L^{-1} , 0.977 g L^{-1} , 3.91 g L^{-1} , 7.81 g L^{-1} , 31.3 g L^{-1} y 62.5 g L^{-1} .

3.4● Caracterización de los recubrimientos

3.4.1● Obtención de los espectros de IR

Primero se colocaron aproximadamente 20 mg de KBr grado IR en una prensa para hacer las pastillas. Luego de calentar las lámparas de un espectrómetro de infrarrojo Thermo Scientific Nicolet 6700 por 20 min, se colocó con ayuda de una pipeta *Pasteur* una gota pequeña del producto sobre la pastilla de KBr. Los espectros obtenidos fueron un promedio de cien mediciones con una resolución de 2 cm^{-1} , graficándose el número de onda contra absorbancia. El tratamiento de datos se realizó con ayuda de programa de cómputo Origin® 8.

3.4.2● Medición del ángulo de contacto

La medición del ángulo de contacto se realizó a partir de la ecuación 1.9 por medio del ángulo aparente de contacto θ_i , de acuerdo a la norma ASTM D7334–08. Para un θ_i promedio, se tomaron tres fotografías en blanco y negro de 16 megapíxeles de cada muestra realizada con ayuda de una cámara Fujifilm® FINEPIX S4800. Debido a las limitaciones de la cámara, se colocó el máximo volumen de 20 μL de agua sobre cada sustrato

Las mediciones del ángulo de contacto se realizaron al evaluar en la ecuación 1.12 el punto $(0, h)$, la cual se reduce a:

$$h_z = -\frac{R}{\tan \theta_i} - \frac{R}{\sin \theta_i}$$
$$\left(\frac{h_z}{R_m}\right) \text{sen } \theta_i - \cos \theta_i - 1 = 0 \quad (3.1)$$

La ecuación 3.1 se resolvió por medio de un *script* realizado en Matlab® 2012.

3.4.3 ● Medición del espesor del recubrimiento

Las muestras se caracterizaron en un microscopio electrónico de barrido FEI Novanosem 200 de emisión de campo para determinar el espesor de los recubrimientos depositados. Debido a que las muestras no son conductoras, se recubrieron de oro dentro de una evaporadora de Au/grafito Quorum Q150R-ES por 30 s. Las imágenes se obtuvieron por medio de las señales de electrones secundarios y de electrones retrodispersados. La primera señal sirvió para observar la topografía de la superficie, mientras que la segunda fue utilizada para contrastar las fases entre el sustrato de vidrio y el depósito.

3.4.4 ● Estimación de la composición del catalizador C

Las imágenes se realizaron en un microscopio electrónico de transmisión FEI Titan 80 – 300 keV de alta resolución. El catalizador a base cobre sintetizado se disolvió en etanol para colocarlo sobre una rejilla de Ni para su posterior análisis. Se tomaron varias imágenes a las cuales se realizaron análisis EDX por zona y por línea para cuantificar la distribución atómica de los componentes sobre la muestra.

3.4.5 ● Determinación de la estabilidad térmica

Previo a su análisis, las muestras fueron secadas a 80 °C en una estufa de convección para eliminar parte del cloroformo usado como solvente. Luego se pesaron aproximadamente 25 – 40 mg de cada producto sintetizado y se colocaron en un equipo de análisis termogravimétrico Shimadzu A-50 desde temperatura ambiente hasta 500 °C a una tasa de 10 °C min⁻¹ con una rampa de enfriamiento entre corrida y corrida.

Resultados y discusiones

4.1 ● Determinación de los parámetros experimentales

La síntesis de derivados de uretanos, como la de otros compuestos orgánicos, resulta un tanto complicada debido a que son posibles varios productos dependiendo de las relaciones estequiométricas de los reactivos o la temperatura de reacción. Como referencia para identificar las señales nuevas que aparecieron en el curso de la reacción, se obtuvieron los espectros de IR de los reactivos utilizados en este trabajo, como se muestra en la figura 4.1; la asignación de las señales se encuentra en la tabla 4.1.

Las señales más importantes que se utilizaron para seguir el curso de la se localizan entre $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$, que corresponden al estiramiento simétrico de los grupos alcohol y amina, señales que deben desaparecer hacia la formación de otros grupos funcionales, así como también los picos que aparecen a 2270 y 1720 cm^{-1} correspondientes a los estiramientos asimétricos del isocianato y de la amina, respectivamente.

Como punto de partida en los experimentos, el producto 1:1 alcohol:isocianato (P_{11}) se utilizó para la determinación de los parámetros experimentales debido a que es el compuesto más sencillo que se sintetizaría, a la vez que se dispone de

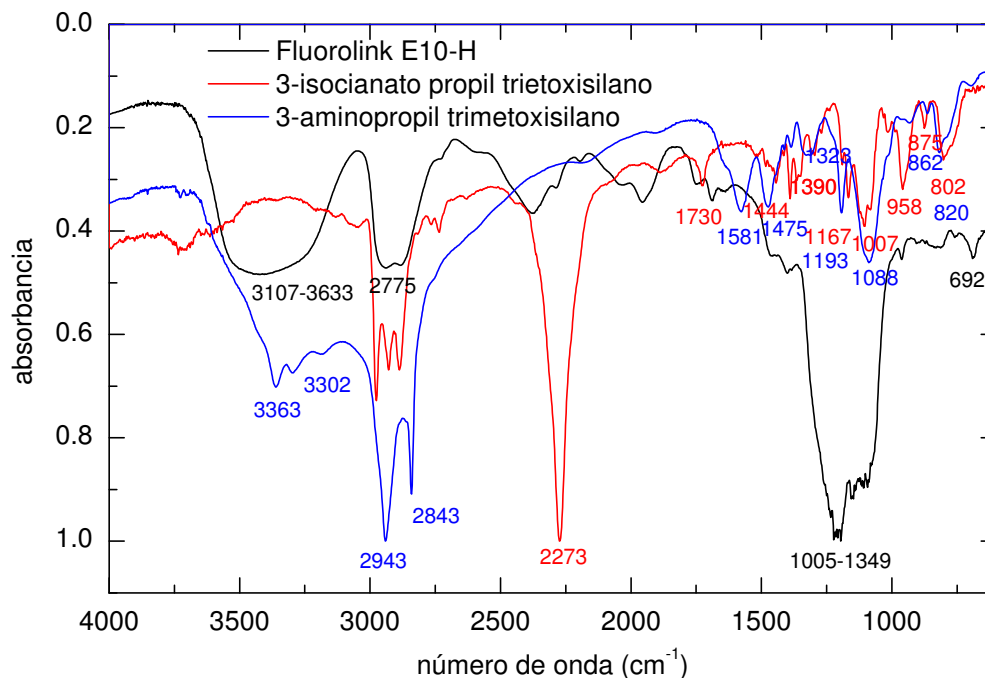


Figura 4.1: Espectros FT-IR de los reactivos utilizados.

varios trabajos previos en la literatura que apoyen las observaciones obtenidas [38, 122].

En primer lugar, se intentó realizar la síntesis sin la ayuda de catalizadores o solventes, con temperaturas de reacción de 80 – 125 °C. Las mejores condiciones de reacción que se obtuvieron fueron por 3.5 h a 125 °C. Aunque un aumento en la temperatura hubiese favorecido la cinética de la reacción, el objetivo era trabajar a temperaturas más bajas pues mientras mayor sea la temperatura se corre mayor riesgo de propiciar la descomposición del enlace uretano. Dada la viscosidad del producto formado, se trató de disminuirla con solventes para aumentar el número de choques efectivos de los reactivos entre sí, incrementando de esta manera la cinética de reacción. Con el objetivo de usar solventes poco tóxicos y por la disponibilidad en el laboratorio, se probaron el cloroformo (punto de ebullición 61.2 °C) el y éter etílico (punto de ebullición 34.6 °C). A 125 °C, el cloroformo disminuyó el tiempo de reacción en 30 min (alrededor del 14 %) mientras que el éter etílico no mostró una diferencia significativa, por lo que en futuras síntesis se decidió utilizar el cloroformo. Lo anterior se debe en parte a que el éter etílico

Tabla 4.1: Asignaciones de las señales del espectro de IR de los reactivos utilizados.

reactivo	pico observado (cm ⁻¹)	asignación
3- isocianatopropil trietoxisilano	802, 1107	ν_s Si–O–CH ₂ CH ₃
	875	ν Si–C
	952	ν fuera de fase C–O–C
	1167	ν_{as} Si–O–CH ₂ CH ₃
	2273	ν fuera de fase NCO
	2888 - 2978	ν_s –CH ₃
3-aminopropil trimetoxisilano	820 - 1088	ν_s Si–O–CH ₃
	862	ν Si–C
	1193	ν_{as} Si–O–CH ₃
	1323	ν C–N
	1475	δ NH ₂
	1581	δ NH ₂
	2843	ν_s C–H
	2943	ν_s C–H
	3302, 3363	ν_s NH ₂
fluorolink E10-H	692	CF ₂
	1005 - 1349	ν C–F, C–O–C
	2775 - 3018	ν CH
	3107 - 3633	ν_s OH

es muy volátil y hubieron varias pérdidas por evaporación, necesitando un buen sistema de refrigeración para mantener el solvente a reflujo a la vez de añadir más para mantener el volumen original agregado, condiciones que fueron menos exigentes para el cloroformo. Cabe mencionar que estos solventes no propician un mecanismo S_N1 por no disponer de pares de electrones libres capaces de sol-

vatar los iones en solución, así que no catalizan la reacción directamente como otros, tal como lo hace el acetonitrilo [113], el cual es tóxico.

Luego, se optó por utilizar el catalizador comercial DBTDL. La síntesis se llevó a cabo por 21 min a 80 °C, coincidiendo así con otros métodos reportados en la literatura [38, 122], situándose alrededor de 20 °C por arriba del punto de ebullición del cloroformo (los espectros de IR se presentan en figura A.1 en el Apéndice A). Aunque este catalizador no se siguió utilizando para la síntesis de los productos restantes, se eligió esta temperatura pues resultó bastante conveniente para las futuras adiciones del APTMS al enlace uretano, debido a que su punto de ebullición (91 – 92 °C) se halla solamente alrededor de 10 °C por arriba de la temperatura de reacción, lo que permitió no reducirla para adicionar el APTMS o trabajar con rampas de temperatura para evitar la descomposición/evaporación del APTMS.

La síntesis de los demás productos se intentó realizar con el DBTDL; sin embargo, no se obtuvieron resultados satisfactorios pues no se adicionaron más grupos silano al enlace uretano, sino que presuntamente la reacción se detuvo hasta la formación del enlace uretano y el exceso de IPTES o APTMS, según sea el caso, quedó sin reaccionar; viéndose entonces en la necesidad de utilizar otro catalizador. En la literatura se halla reportado que algunos compuestos aminados forman complejos con metales de transición y funcionan como catalizadores de diversos grupos funcionales [2, 45]; por ejemplo, complejos de cobre son capaces de catalizar la reacción de formación de uretanos [103], al igual que también puede oxidar los grupos alcohol y amina [102, 111]. Entre los posibles agentes complejantes, se eligió la hexametilentetraamina (HMTA) y cobre como átomo central en forma de cloruro de cobre (II) dihidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$), probándose en relación 1:2 Cu^{2+} /HMTA (catalizador C) [2].

Las pruebas preliminares del catalizador C se realizaron sintetizando el producto 1:2 alcohol:isocianato (P_{12}) a 80 °C en 10 mL de cloroformo, pues existía ya una ruta previa más rápida para sintetizar al producto P_{11} . La cinética de reacción

en función de la cantidad de catalizador agregado se resumen en la figura 4.2. Después del 0.7 % m/m del catalizador C parece no haber una diferencia significativa en el tiempo de reacción y la cantidad de C agregada, por lo que en la síntesis de los demás productos se decidieron realizar con 30 mg de C por cada 4 g de Fluorolink® E10-H empleados.

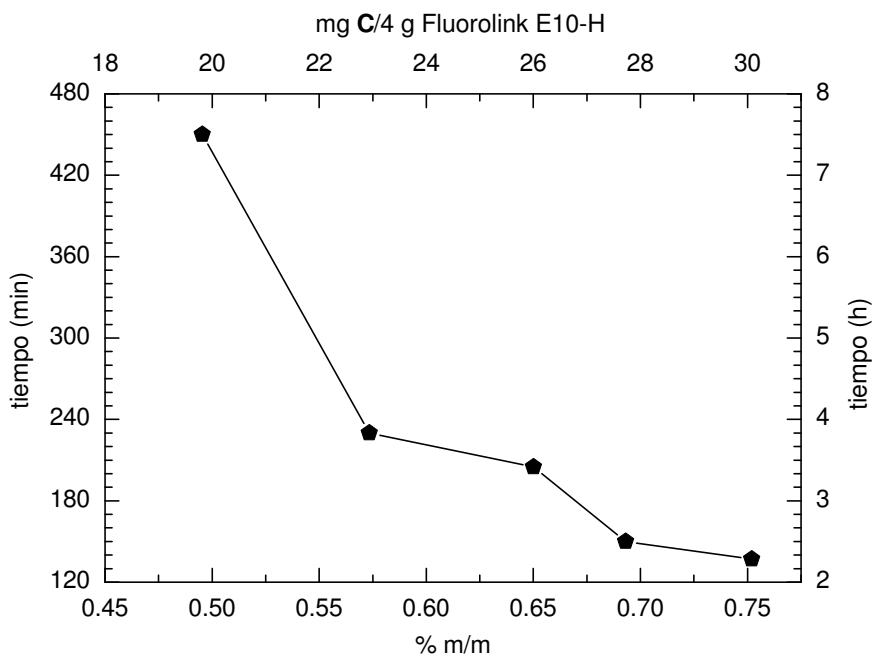


Figura 4.2: Cinética de la reacción de P_{12} con el compuesto C a diversas estequiometrías.

De manera comparativa, en la figura 4.3 se muestran graficados el tiempo y el avance de reacción normalizados para los productos P_{11} , P_{12} y P_{13} ¹. Por la evolución de los espectros de IR para el producto P_{12} antes de los 60 min, se observó que sigue un comportamiento similar al producto P_{11} , a excepción de la señal a 2270 cm^{-1} debida al isocianato; es de notar que hasta este punto la señal a 3400 cm^{-1} se mantiene constante. Luego de este tiempo, existe un aumento importante en la señal a 3400 cm^{-1} hasta llegar a casi el doble al final de la reacción. La conversión a uretano para los productos P_{11} y P_{12} parecen seguir

¹Las gráficas individuales de la cinética de reacción de los productos P_{11} , P_{12} y P_{13} se encuentran en figuras A.1, A.3 y A.4 en el Apéndice A.

un comportamiento similar debido a que en ambos la tasa de rapidez sigue un comportamiento casi lineal durante todo el transcurso de la reacción.

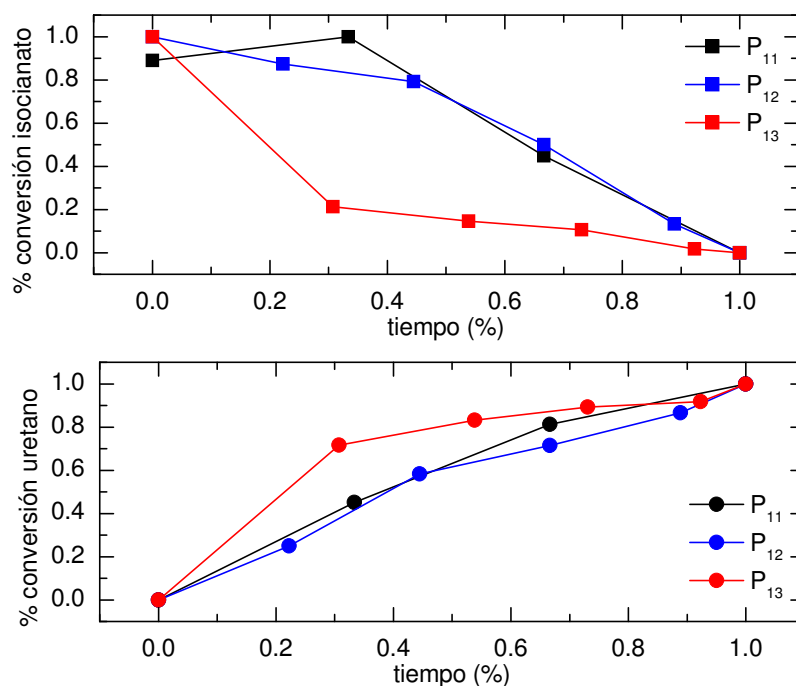


Figura 4.3: Comparación en la cinética de formación del enlace uretano en los productos P_{11} , P_{12} y P_{13} .

Por otro lado, durante la primera hora de reacción para el producto P_{13} , se observa un comportamiento similar a la formación del producto P_{12} y luego la tasa de rapidez va decreciendo hasta el final de la reacción, observándose en este caso un comportamiento logarítmico durante el resto del transcurso de la reacción. Esto se confirma sobre todo porque la cantidad de isocianato libre disminuye súbitamente antes de los primeros 40 min y luego su tasa de desaparición se hace cada vez más lenta.

Para los productos P_{11} , P_{12} y P_{13} se puede asumir que se forman por medio de la siguiente reacción química general:



donde F_{OH} e IPTES es la concentración hidroxilos e isocianatos en la reacción, respectivamente, y n es el coeficiente estequiométrico de acuerdo si se forma el

producto P_{11} , P_{12} o P_{13} . La ecuación que describe la cinética de la reacción 4.1 es:

$$\frac{dP_{1n}}{dt} = k_1 (F_{OH} - P_{1n})^a (IPTES - nP_{1n})^b - k_{-1} P_{1n}^c \quad (4.2)$$

donde a , b y c son los órdenes de reacción.

Como se observó, al finalizar la reacción no se observó más la señal del isocianato, por lo que reacción puede considerarse casi completa, de manera que $k_1 \gg k_{-1}$; entonces la ecuación 4.2 puede simplificarse a:

$$\frac{dP_{1n}}{dt} \approx k_1 (F_{OH} - P_{1n})^a (IPTES - nP_{1n})^b \quad (4.3)$$

Si además se tiene en cuenta que $IPTES \approx nF_{OH}$ debido a las condiciones experimentales, entonces la ecuación 4.3 se simplifica aún más a:

$$\int_0^{P_{1n}} \frac{dP_{1n}}{(F_{OH0} - P_{1n})^{a+b}} = n^b k_1 \int_0^t dt \quad (4.4)$$

Cuya solución para $a + b = 1$ es²:

$$P_{1n_t} = F_{OH0} \left(1 - e^{-n^b k_1 t}\right) \quad (4.5)$$

y para $a + b \neq 1$

$$P_{1n_t} = F_{OH0} - \left[F_{OH0}^{1-a-b} + (a+b-1) n^b k_1 t \right]^{\frac{1}{1-a-b}} \quad (4.6)$$

Sin embargo, los valores experimentales mostrados en la figura 4.3 corresponden a $r_{P_{1n}} = \frac{P_{1n_t}}{P_{1n_\infty}}$ debido a que son mediciones relativas. Para superar esta

²Ténganse en cuenta que esta ecuación será únicamente válida dentro del rango experimental sin describir totalmente el comportamiento para todo tiempo t . Si se escribe como $\frac{1 - (1 - P_{1n})^{1-a-b}}{1 - a - b} = n^b k_1 t$ la afirmación anterior se vuelve más evidente pues P_{1n} no es continua para todo tiempo t . Para una mejor aproximación, este problema debería resolverse la ecuación 4.3, cuya solución se hace fácilmente por métodos numéricos y regresión no lineal. Sin embargo, los datos no son suficientes para ello pues son cinco variables las que entran en juego (a , b , c , k_1 y k_{-1}) y se tendría un grado de libertad bajo en los modelos de regresión, razón por que no se realizó en este trabajo

limitación, se puede asumir por simplicidad que la concentración molar al tiempo infinito es $\lim_{t \rightarrow \infty} P_{1nt} = 1$ debido a que la reacción puede considerarse casi completa, de acuerdo a lo observado en los espectros de IR (lo que también significa que la concentración inicial de $F_{OH} = 1$, aunque se conozca cuánto se agregó realmente). Entonces, la concentración molar del producto P_{1n} al tiempo t es $P_{1nt} = r_{P_{1n}}$.

En la figura 4.4 se muestra el mejor ajuste de la ecuación 4.6 a los datos experimentales. La ecuación 4.5 no fue tomada en cuenta porque los coeficientes de determinación siempre fueron más bajas con respecto a los de la ecuación 4.6, además, como se observa en la figura 4.4 el ajuste con respecto a los datos experimentales no es muy bueno. Los valores de k_1^3 y los coeficientes $a + b$ se resumen en la tabla 4.2. Aunque al principio $a + b$ se trató como una variable de regresión más, por conveniencia para tener más grados de libertad y facilitar la linealización de la ecuación 4.6 al final se ajustó al número racional más cercano. Los valores del coeficiente de determinación r^2 son suficientemente buenos para todos los modelos ajustados de la ecuación 4.5.

Tabla 4.2: Parámetros cinéticos de la ecuación 4.3 para los productos P_{11} , P_{12} y P_{13} .

producto	$k(\text{min}^{-1})$	$a + b$	r^2
P_{11}	2.430×10^{-2}	$\frac{1}{3}$	0.9993
P_{12}	1.147×10^{-2}	$\frac{1}{2}$	0.9907
P_{13}	1.370×10^{-2}	$\frac{3}{4}$	0.9825

Son particularmente interesantes los órdenes de reacción fraccionarios que mejor se ajustaron a los datos experimentales, especialmente debido a que $a + b$ va en orden creciente. Esto hace sugerir que las reacciones ocurran por etapas, es decir, primero debe formarse el producto menos complejo para que empiece a

³Las unidades de la constante de velocidad se colocan como dependientes únicamente del tiempo debido a que solo son un reflejo semicualitativo al asumir la concentración final del producto igual a 1

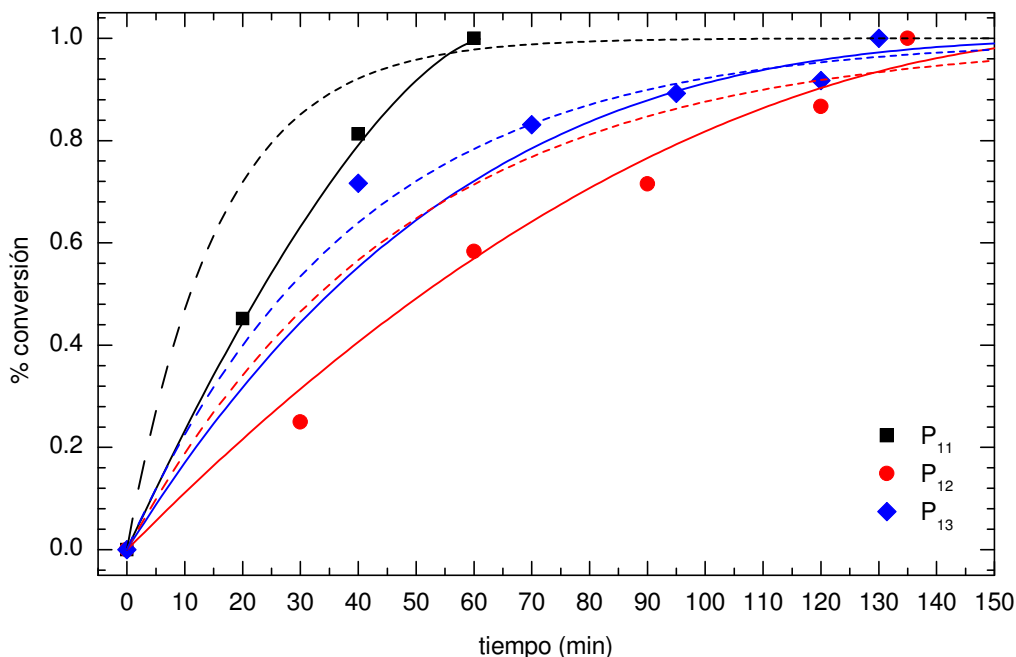
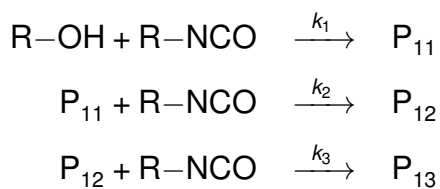


Figura 4.4: Modelos de la cinética de formación de los productos P_{11} , P_{12} y P_{13} . En líneas continuas el ajuste a la ecuación 4.6 y en líneas punteadas el ajuste a la ecuación 4.5.

formarse el siguiente, las cuales podrían ser:



Contrario a lo que se esperaba, la velocidad de la reacción para el producto P_{13} es ligeramente mayor con respecto al producto P_{12} , lo que sugiere una autocatálisis ya sea por el R-NCO aún libre en el seno de la reacción o por los propios productos formados con anterioridad, algo similar a como se autocataliza el uretano [33].

Si $a + b$ no es entero se debe al complejo mecanismo de reacción que debe seguir, muy probablemente con un estado de transición que involucre al catalizador C [103], por lo que seguramente los pasos que lo componen son diferentes a los expuestos en las figuras 1.14 y 1.15.

Por la carencia de datos experimentales suficientes sobre la identidad de las principales especies presentes en la reacción, no es posible proponer un mecanismo de reacción que justifiquen los productos observados en los espectros de IR.

Establecidos los métodos de síntesis de los productos P_{11} , P_{12} y P_{13} se decidió modificar los productos P_{11} y P_{12} añadiendo al enlace uretano más IPTES o APTMS, según sea el caso. El producto P_{13} no se modificó debido a que se pensó que el impedimento estérico de los silanos que se añadiesen a los extremos de la cadena sería mucho más importante si fueran más de tres. Las relaciones utilizadas fueron las siguientes 1 R–OH:1 R–NCO:1 R–NH₂ (P_{111}), 1 R–OH:1 R–NCO:2 R–NH₂ (P_{112}) y 1 R–OH:2 R–NCO:1 R–NH₂ (P_{121}). Adicionalmente se incluyó otra formulación que consistió en un compuesto que presumiblemente son las jaulas de silicio funcionalizadas con grupos amino; de estas, la única relación que se trabajó fue la 1 R–OH:1 POSS:1 R–NH₂ (P_J) debido a que el impedimento estérico podría haber sido más importante en esta estructura más compleja en comparación a su análogo el producto P_{111} ⁴. Para estos cuatro productos, solamente hubo un aumento en la señal a 3357 cm⁻¹ sin la aparición o desaparición de otro pico complementario, siendo un tanto más difícil decidir cuándo detener la reacción. Para los productos P_{111} , P_{112} , P_{121} y P_J la reacción fue detenida cuando el espectro de IR dejó de cambiar entre una medición y otra, ocurriendo entre 40 – 75 min.

⁴Las gráficas individuales de la cinética de reacción de los productos P_{111} , P_{112} , P_{121} y P_J se encuentran en figuras [A.5](#), [A.6](#), [A.7](#) y [A.8](#) en el Apéndice [A](#).

4.2● Elucidación de estructuras

4.2.1● Precursores fluorados

En la figura 4.5 se muestran los espectros de infrarrojo de los productos P_{11} , P_{12} y P_{13} . En la tabla 4.3 se hallan las asignaciones correspondientes de las principales señales que fueron observadas. Con fines comparativos, todos los espectros fueron normalizados con respecto a la señal del estiramiento asimétrico del enlace C–O–C a 958.5 cm^{-1} provenientes de los enlaces éter del polímero, la cual debe de estar presente en todos los productos sintetizados pues no debió experimentar reacciones químicas que la modifique.

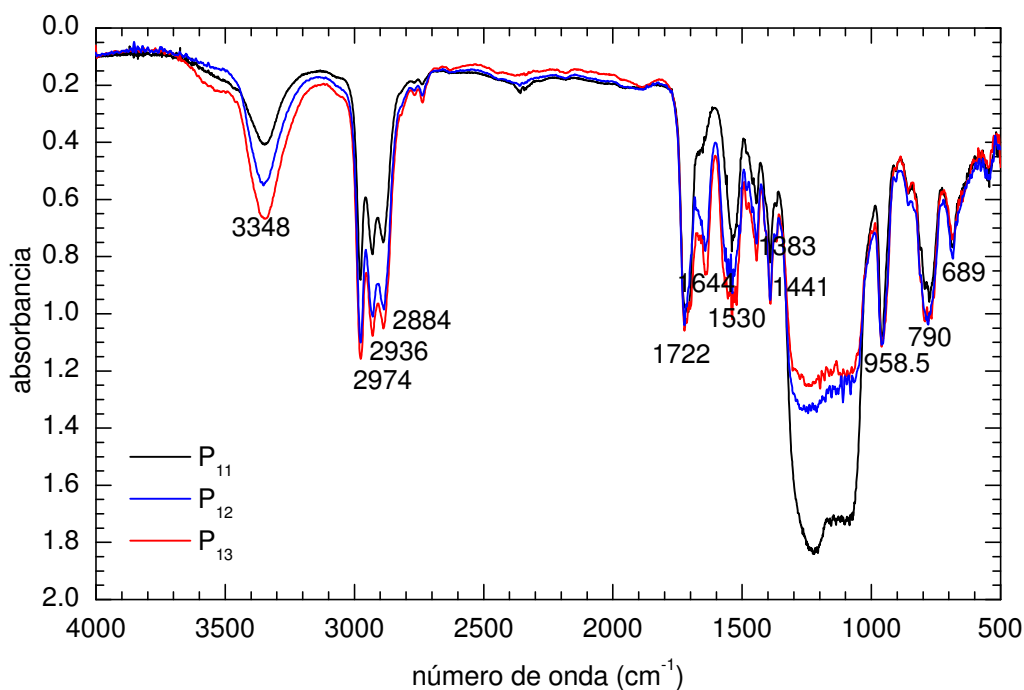


Figura 4.5: Espectros de IR de los productos P_{11} , P_{12} y P_{13} .

Con base a las señales observadas, se confirma la estructura del compuesto P_{11} corresponde a un uretano, sobre todo las zonas a 3340 cm^{-1} correspondientes a la flexión de N–H y a 1750 cm^{-1} correspondientes al estiramiento asimétrico del C=O del uretano [38, 56, 122]. Además, se observan el estiramiento asimétrico de C–H entre 2974 – 2884 correspondientes a hidrógenos con hibridación

Tabla 4.3: Asignación de las señales de IR de los productos P₁₁, P₁₂ y P₁₃.

señal	asignación
3348	δ -NH
2974, 2936, 2884	ν_{as} -CH
1722	ν_{as} -C=O
1644	acoplamiento de H
1530	ν_{as} -NH (uretano)
1441	flexión -CH ₂ , -CH ₃
1383	flexión -CH ₃
1200	fluor
958.5	ν_{as} C-O-C

sp³, tanto de R¹ como de R², al igual que las flexiones a de CH₂ y CH₃ 1441 cm⁻¹ y 1383 cm⁻¹, donde el CH₃ debe provenir del grupo silano de R¹, confirmando su unión a la molécula. La estructura se muestra en la figura 4.6.

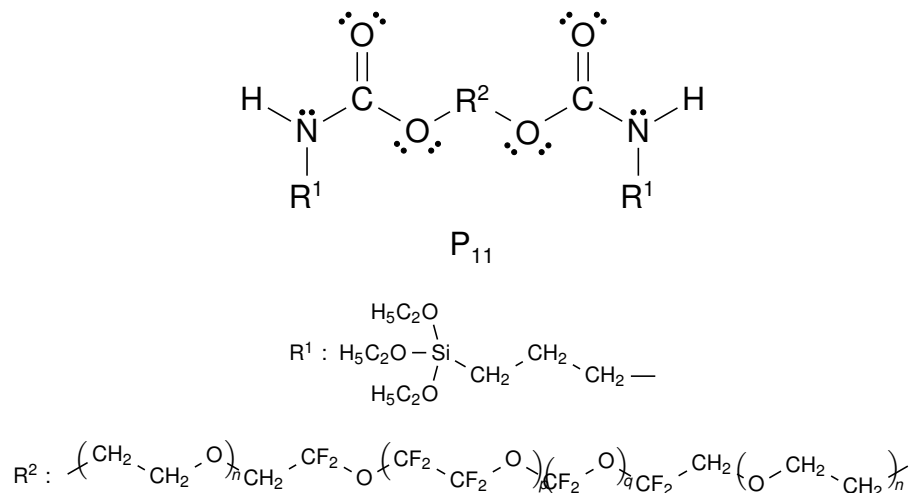


Figura 4.6: Estructura del producto P₁₁.

Las señales de los productos P₁₂ y P₁₃ son bastante similares entre sí y al producto P₁₁, lo que hace pensar que presentan los mismos enlaces químicos. Se proponen las estructuras de los productos P₁₂ y P₁₃ que se presentan en la figura 4.7, las cuales justifican las señales obtenidas por espectroscopía de infrarrojo.

Dos señales son particularmente distintas entre los tres, las cuales deben ser un indicio sobre su estructura. La intensidad de la flexión de N–H aumenta casi linealmente con la cantidad de silanos añadidos a la molécula, por lo que debe haber un incremento en la cantidad de estos por cadena o debe ocurrir alguna modificación en el tipo de interacciones por el ambiente químico. Una diferencia entre ellos y el producto P_{11} es la señal a 1644 cm^{-1} que se debe a la interacción intermolecular entre el H y el O del carbonilo [27]; esta señal empieza a observarse desde el producto P_{11} pero se hace mucho más importante en los demás productos. Se cree que la señal se vuelve más intensa debido a que la distancia interatómica entre ellos disminuye debido a que mientras más grupos silano estén presentes en la molécula aumenta el impedimento estérico entre ellos lo cual ocasionaría que el H sea empujado hacia el O. Por otro lado, debido a que las principales señales aparecen en los mismos números de onda, se puede hablar que solo ocurrió un alargamiento de cadena.

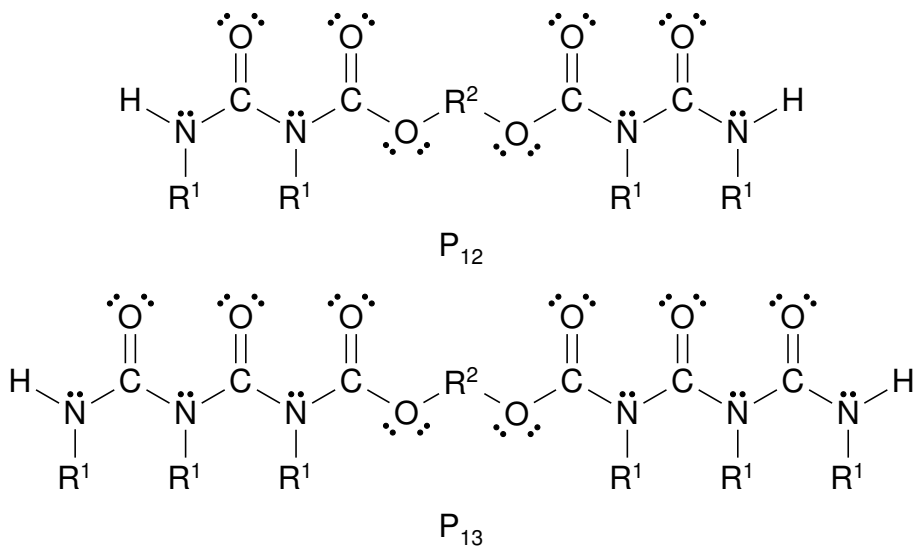


Figura 4.7: Estructuras de los productos P_{12} y P_{13} .

En la figura 4.8 se presentan los espectros de infrarrojo de los productos P_{111} , P_{112} , P_{121} y P_J , igualmente sus asignaciones correspondientes se muestran en la tabla 4.4. Estructuralmente hablando, las tres señales que se observaban en la región de los etilos ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$) se convirtieron en cuatro debido a la introducción de metilos ($-\text{CH}_3$) dentro de la molécula proveniente del APTMS. Igualmente, existe

un hombro alrededor de los 3500 cm^{-1} que no se presentaba anteriormente, así como un corrimiento a la izquierda de aproximadamente 5 cm^{-1} del estiramiento asimétrico de $(-\text{C}=\text{O})$ y un corrimiento a la derecha del estiramiento asimétrico de $-\text{NH}$.

De nuevo, las señales son muy similares a los productos anteriores, haciendo pensar que el espectro resultante era una combinación lineal entre el producto P_{11} o P_{12} , según sea el caso, y el APTMS; sin embargo, como se observa en la figura 4.9 existe un cambio de coloración importante entre ellos, lo que hace suponer que se ha llevado a cabo alguna reacción química entre ellos. Al momento de agregar el APTMS a los productos P_{11} o P_{12} para formar los productos P_{111} , P_{112} y P_{121} se observó una coloración azul intensa, característica de la complejación del cobre por parte de los grupos amino; ésta fue desapareciendo gradualmente conforme avanzaba la reacción, hasta llegar al color naranja-amarillo que se observa en la figura 4.9. En el caso del producto P_J se observó la misma coloración azul, mas el producto final no fue colorido, sino blanco.

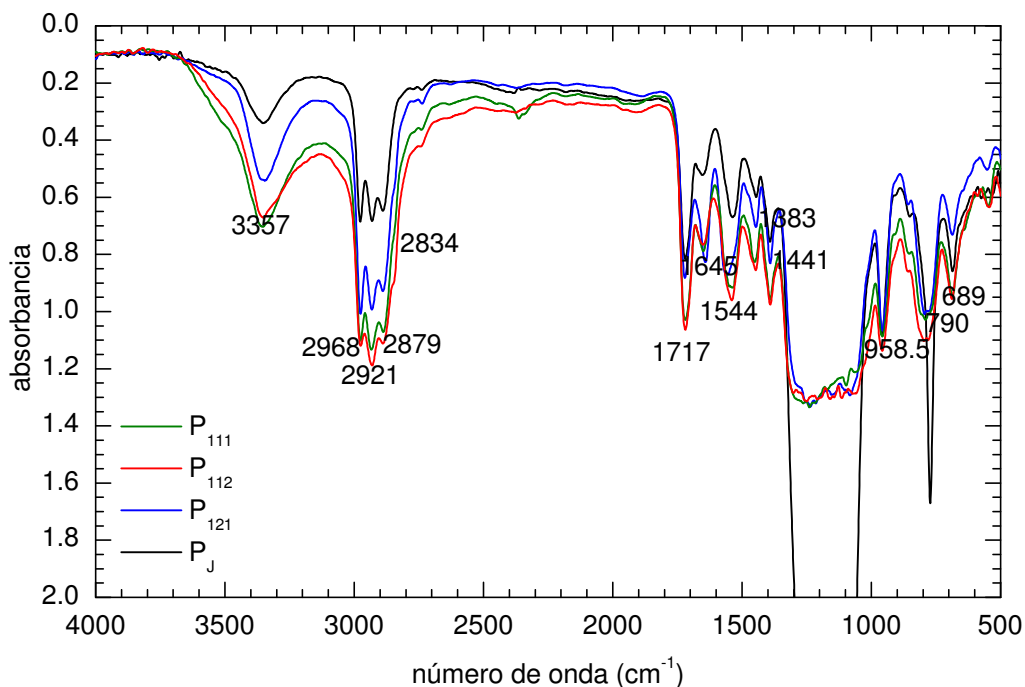


Figura 4.8: Espectros de IR de los productos P_{111} , P_{112} , P_{121} y P_J .

Tabla 4.4: Asignación de las señales de IR de los productos P₁₁₁, P₁₁₂, P₁₂₁ y P_J.

señal	asignación
3357	δ -NH
2968, 2921, 2879, 2834	ν_{as} -CH
1717	ν_{as} -C=O
1645	acoplamiento de H
1544	ν_{as} -NH (uretano)
1441	flexión -CH ₂ , -CH ₃
1383	flexión -CH ₃
1200	flúor
958.5	ν_{as} C-O-C

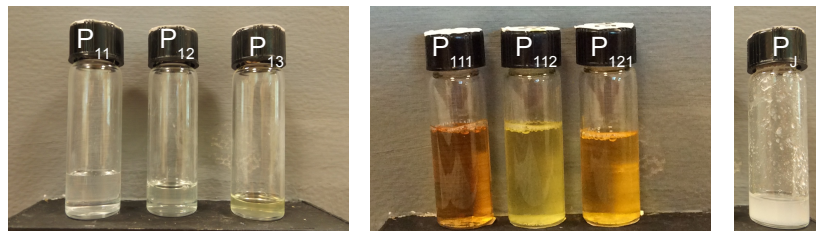


Figura 4.9: Soluciones 62.5 g L⁻¹ de los productos sintetizados.

Por otro lado, estos compuestos forman complejos con el cobre debido a que éste no se pudo separar de los productos anteriores por centrifugación o sedimentación (incluso después de varias semanas posteriores a su síntesis) como sí fue posible para sus precursores más simples. Desde los productos P₁₂ y P₁₃ se observaba un cambio de coloración hacia longitudes de onda cercanas al rojo, pero esto se vuelve mucho más notorio para los productos P₁₁₁, P₁₁₂ y P₁₂₁. Lo anterior puede sugerir una deslocalización de los electrones debido a la presencia de mayor cantidad de dobles enlaces conjugados en la molécula. En el caso del producto P_J se observa un aumento notorio de la señal a 790 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento de Si-C proveniente de las estructuras tipo jaula

que fueron introducidas en el producto P_J , la cual no se observó con la misma intensidad en los demás productos.

Fuera de tales especulaciones, no se puede proponer una estructura química con la certeza suficiente que justifiquen las señales observadas de los productos P_{111} , P_{112} , P_{121} y P_J debido a las limitaciones mismas de la técnica (IR), siendo necesarias técnicas complementarias como espectrometría de masas o resonancia magnética nuclear.

4.2.2 ● Catalizador a base cobre

Al inicio se quiso sintetizar el complejo $\text{Cu}(\text{HTMA})_2\text{Cl}_2$ [2], debido a que se había reportado que ciertos complejos de Cu son capaces de catalizar el enlace uretano [103]. Como se demostró en la sección 4.1, el catalizador C cumplió con acelerar la rapidez de la reacción, tras lo que era necesario conocer cómo estaba conformado para tener una idea de su naturaleza. Tras observarlo en el microscopio de transmisión, como se muestra en la figura 4.10, el catalizador C está conformado principalmente por tres estructuras diferentes: una zona brillante, que corresponde a las nanobarras y nanoestructuras tipo flor presentadas en las figuras 4.10-b) y 4.10-c) respectivamente, y otra más opaca, imputada a una zona amorfa compuesta de varios complejos de Cu.HMTA .

Tanto las nanoestructuras tipo flor como las nanobarras tienen una composición atómica muy cercana al 50 % atómico de Cu/Cl, lo que hace suponer que su estequiometría deba ser 1:1 (CuCl). En cuanto al tamaño, las nanobarras miden entre $350 - 500 \times 85 - 121$ nm, mientras que las estructuras tipo flor alrededor de 350 nm. En cuanto a la distribución, se nota que la distribución de las estructuras tipo flor se encuentran más frecuentemente, lo que puede hacer suponer que las nanobarras participen en las primeras etapas de formación de ellas dado que su diámetro es bastante similar. En cuanto a la proporción de la parte cristalina y la parte amorfa, no se tienen datos cuantitativos al respecto, pero a partir de las imá-

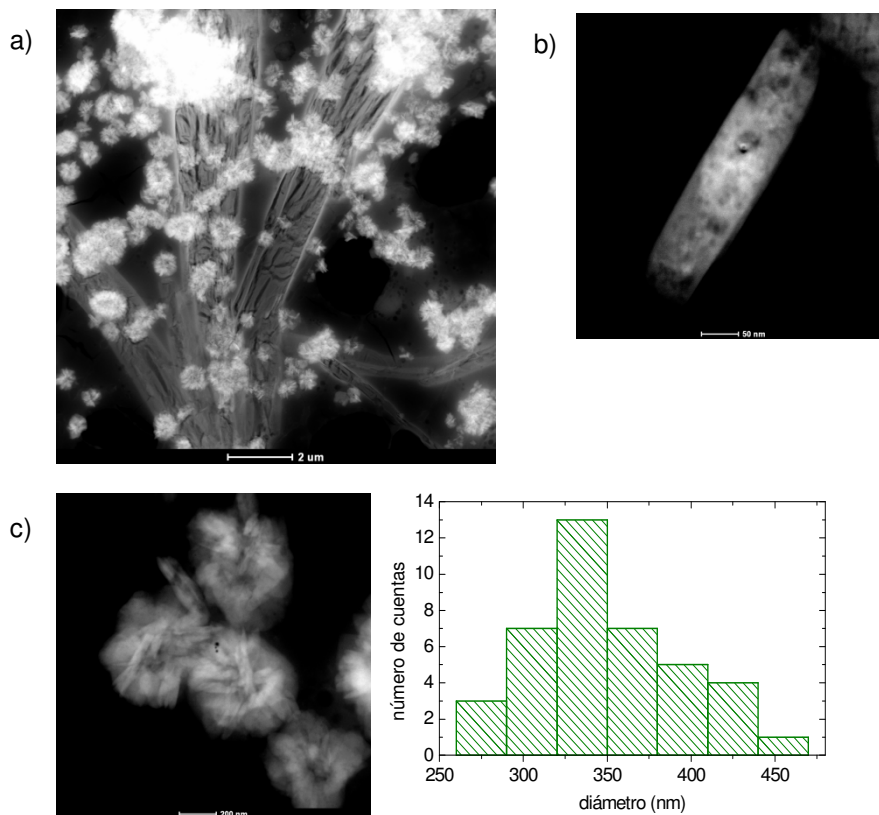


Figura 4.10: a) Imagen MET del catalizador C. b) Nanobarra de CuCl. c) Nanoestructuras tipo flor de nanobarras de CuCl.

genes puede estimarse entre el 20 – 40 % para la parte cristalina, predominando la parte amorfa.

Por análisis de espectroscopía de infrarrojo, se puede observar que las señales a 1004 cm^{-1} y a 1254 cm^{-1} correspondientes al balanceo (ρ) del enlace $-\text{CH}_2$ y al estiramiento de $\text{N}-\text{C}$ [82] del HMTA cambian de forma cuando se localizan en el catalizador C, lo que se traduce en cambios energéticos que están relacionados con el enlace de coordinación formado entre el Cu y los pares de electrones libres del N [126], tal y como se muestra en la figura 4.12. La coordinación entre Cu:HMTA se encuentra reportado de 1 : 2 [2, 3, 4], aunque la relación inversa 2 : 1 también lo está [45]. Análisis de EDX en las zonas poco iluminadas dan por resultado una composición de carbono (57.47 – 62.35 % mol), nitrógeno (14.58 – 16.8 % mol), cloro (10.3 – 15.82 % mol) y cobre (0.04 – 14.01 % mol); sin

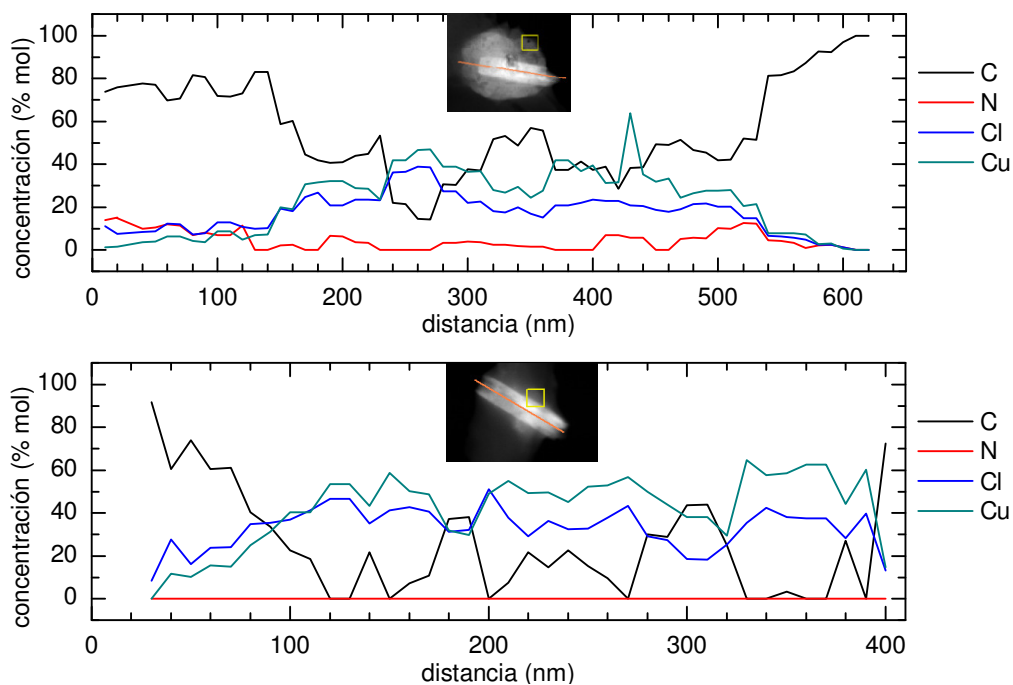


Figura 4.11: Análisis EDX punto a punto de dos nanobarras de CuCl.

embargo, no es posible fijar alguna estequiometría global que indique claramente la identidad de esta fase.

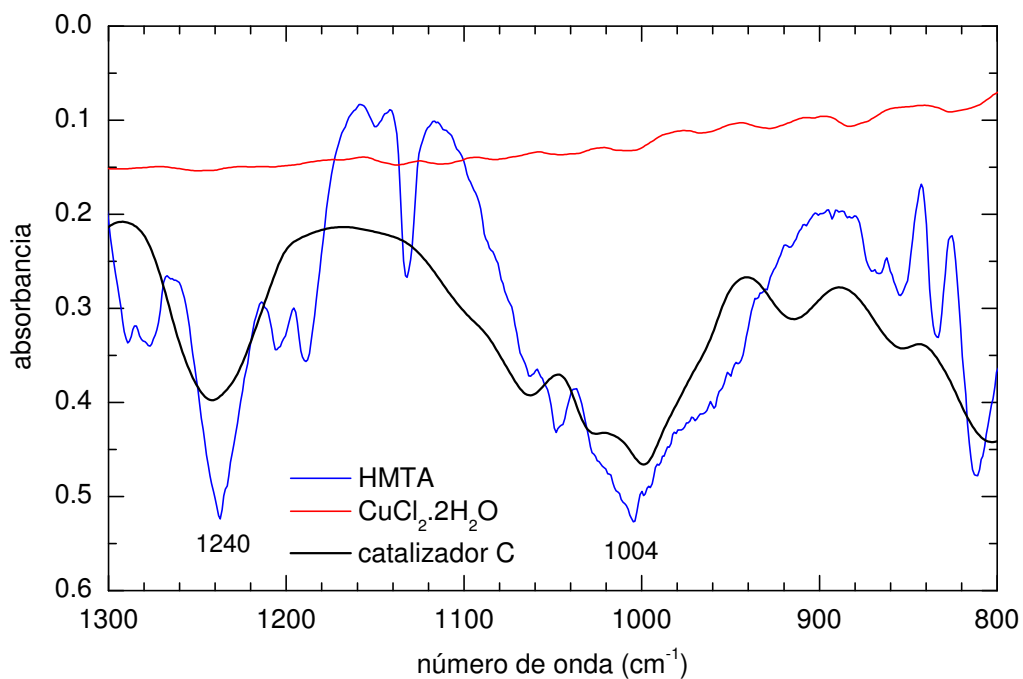
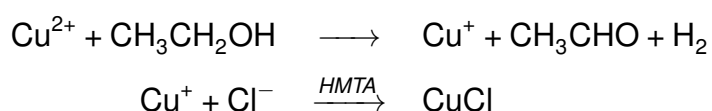


Figura 4.12: Espectro de infrarrojo del catalizador C.

El HMTA se ha usado como controladores de forma de nanoestructuras en materiales como el Cu [133], Zn [98] y Ti [73], donde particularmente para el Cu se forman las nanoflores que se obtuvieron en este trabajo, aunque con Cu^{2+} . En cuanto a cómo se redujo el Cu^{2+} a Cu^+ para formar las nanoestructuras observadas anteriormente, estas se pudieron haber formado debido a un complejo mecanismo de reacciones redox que involucran al $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ usado como solvente [57]. De esta manera, el Cu^+ hallaría su contra ión en el Cl^- para balancear su carga. Siguiendo un esquema bastante simplificado, los pasos serían:



siendo desde luego reacciones globales de un sistema de reacciones mucho más complejo de lo que se expresa aquí.

Hasta ahora no se tiene certeza de cuál de las tres partes presenta mayor actividad catalítica, o si es necesario que esté presente una para que las otras funcionen adecuadamente. Debe hacerse hincapié, que al momento de concebirlo, primero se comprobó antes que nada su utilidad dentro de la reacción de formación de carbamatos más complejos, sin buscar una estructura en particular.

Aunque el DBTDL es el catalizador más usado desde que fue descubierta ya hace varios años [33, 48, 69], entre otros pertenecientes a la misma familia, las investigaciones sobre nuevos catalizadores que sean opciones más amigables, tales como el acetilacetato de hierro (III), el acetilacetato de cobre (II) ($(\text{AcAc})\text{Fe}_3$, $(\text{AcAc})_2\text{Cu}$) [8], la etilendiamina de cobre (II) y la trietilendiamina (III) [103]. Por estos motivos el catalizador C puede ser en el futuro una buena opción, como se ha demostrado en este trabajo.

4.2.3● Estructuras tipo jaula

En la figura 4.13 se muestra el espectro de IR para la estructura tipo jaula sintetizada. Al compararlo con los precursores originales, el estiramiento asimétrico

Si–O–CH₃ a 1085 cm⁻¹ presente en el APTMS se ha desdoblado en dos señales, una a 1027.5 cm⁻¹ correspondiente al estiramiento Si–O–Si. La amina está en forma de amonio, como se nota en las dos señales a 1558 cm⁻¹ y 1661 cm⁻¹ correspondientes al tijereteo (δ) de N⁺–H y a 3412 cm⁻¹ el estiramiento de N⁺–H. Lo anterior se debe a que la amina está protonada debido a que no se eliminó el exceso de OH⁻ de la reacción.

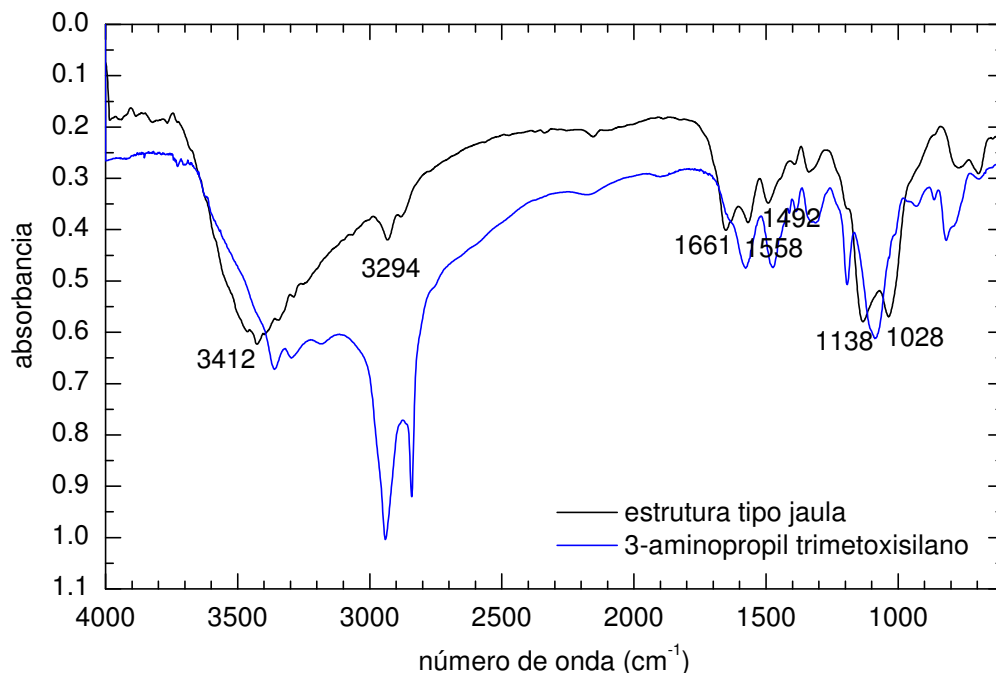


Figura 4.13: Espectro de infrarrojo de la estructura tipo jaula de silicio en comparación con el APTMS.

Por otro lado, la cristalinidad de la estructura se confirma por medio del difractograma en la figura A.9. Debido a que no corresponde con los silsesquoxanos tipo jaula reportados [56] y, en las cartas cristalográficas disponibles por el autor no se halló una buena correspondencia, no se puede decir a qué estructura pertenece, aunque sí se puede asumir que el grupo –NH₂ está presente. Al eliminar el exceso de tetrahidrofurano se obtenía un líquido muy viscoso, el cual si se secaba en el horno de convección o por liofilización se convertía después de molerlo en un polvo blanco. Empero, una vez en esta forma era muy difícil volverlo a solubilizar en cloroformo o incluso en tetrahidrofurano, solvente se había disuel-

to anteriormente. Este líquido viscoso también era soluble en cloroformo, pero la solución no era muy estable pues al cabo de una semana ya se observaban precipitados de color blanco. Por esta razón se mantuvo en THF sin purificarlo, pues en esta forma la solución estaba libre de precipitados siempre y cuando no tuviera mucho contacto con el medio ambiente.

4.3● Medición del ángulo de contacto

Los ángulos de contacto como función de la concentración de polímero necesario se reportan en la gráfica de la figura 4.14. De manera general, a medida que aumenta el número de silanos agregados a la cadena fluorada aumenta el ángulo de contacto, en concordancia con otros experimentos [19] donde añadieron un époxico al enlace uretano. Se debe recordar que el único tratamiento que facilite su adherencia al vidrio es el lavado en medio ácido previo al recubrimiento. Aunque se intentó el depósito por sol-gel propiamente hablando como suele usarse [40, 41, 71], este no otorgó buenos resultados pues se obtenía un recubrimiento opaco a la vista, sin mencionar que no se podía controlar qué lado recubrir. Por tal motivo, es de esperar que si la molécula presenta más grupos silanos, le será más fácil unirse químicamente al vidrio en los 40 s que duró el depósito por centrifugado.

El fenómeno anterior se ejemplifica más claramente con los los productos P_{11} , P_{P12} y P_{13} ; ellos exhiben mayor ángulo de contacto θ_i a medida que aumenta la concentración de polímero añadido, aunque las diferencias entre P_{12} y P_{13} son menos notorias entre sí. Incluso se puede pensar que la molécula le permite seguir adicionándose más allá de la monocapa sobre la superficie del vidrio. Sin embargo, aumentar el número de silanos tiene sus limitaciones y en especial si están uno muy cerca del otro dentro de la cadena, resultando en un impedimento estérico que disminuye la efectividad del fenómeno antes mencionado. Para P_{13} (y muy probablemente también para P_{112} y P_{121}), no está favorecido energética-

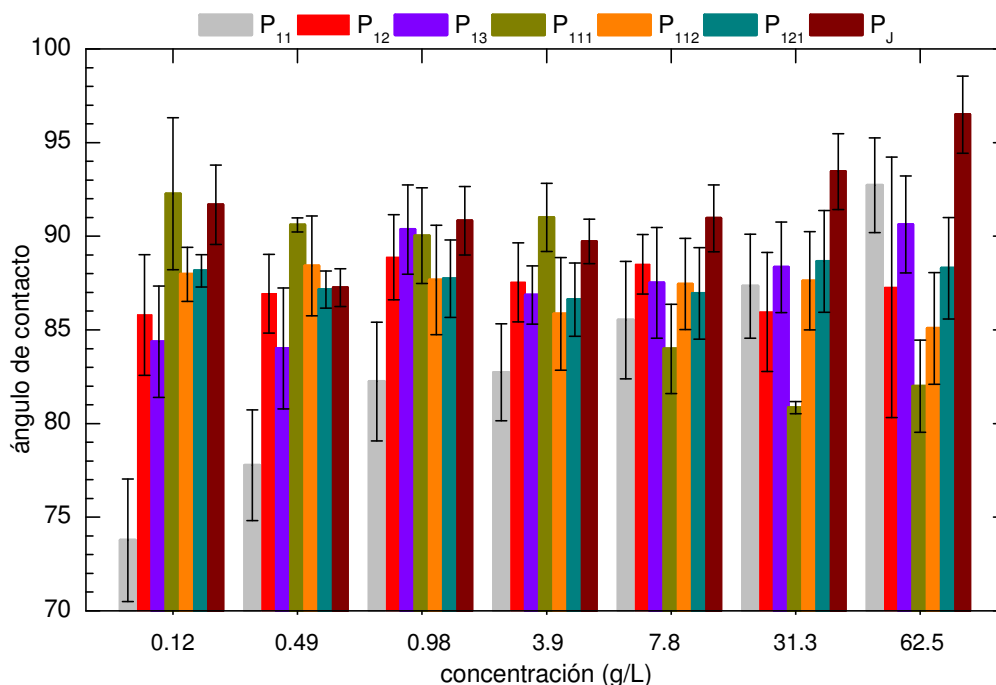


Figura 4.14: Ángulos de contacto de los recubrimientos realizados.

mente que los tres grupos silano R_1 estén siempre del mismo lado de la cadena, sino que eventualmente podrán hallarse en planos espaciales diferentes debido al volumen que ocupan, en perjuicio del mismo material pues expone silanos químicamente no enlazados fuera de la superficie que son hidrofílicos, disminuyendo la hidrofobicidad global del material.

Empero, el efecto contrario ocurre con los productos P_{111} , P_{112} , P_{121} y P_J donde las concentraciones menores son en general las más favorecidas en cuanto a θ_i se refiere. En parte debe deberse a que los grupos silano se hallan más distanciados entre sí, o, sobre todo, porque una vez formada la monocapa, las demás no pueden añadirse porque los primero en adherirse agotan los espacios disponibles rápidamente. Incluso, un exceso de concentración es caótico pues muchas moléculas logran unirse por un lado, mas no por el otro, reduciendo una vez más la hidrofobicidad. A las concentraciones más altas se observaba visualmente un depósito menos uniforme, apoyando la hipótesis anterior.

Por el momento, solo considerando el ángulo de contacto, al observar la figura 4.14 se nota que los productos P_{111} , P_{112} , P_{121} y P_J presentan un ángulo de contacto por arriba de 90° , excepto para P_{111} a sus tres concentraciones más altas, más esto no supone un verdadero problema puesto que mientras menos material se use más rentable será. De los cuatro el que presenta un menor tiempo de síntesis es el producto P_{111} (120 min), en comparación con el resto que tardan más de 3 h o para P_J que son hasta 10 días. En la figura 4.15 se reportan los espesores del producto P_{111} en μm , los cuales disminuyen conforme disminuye la concentración de P_{111} .

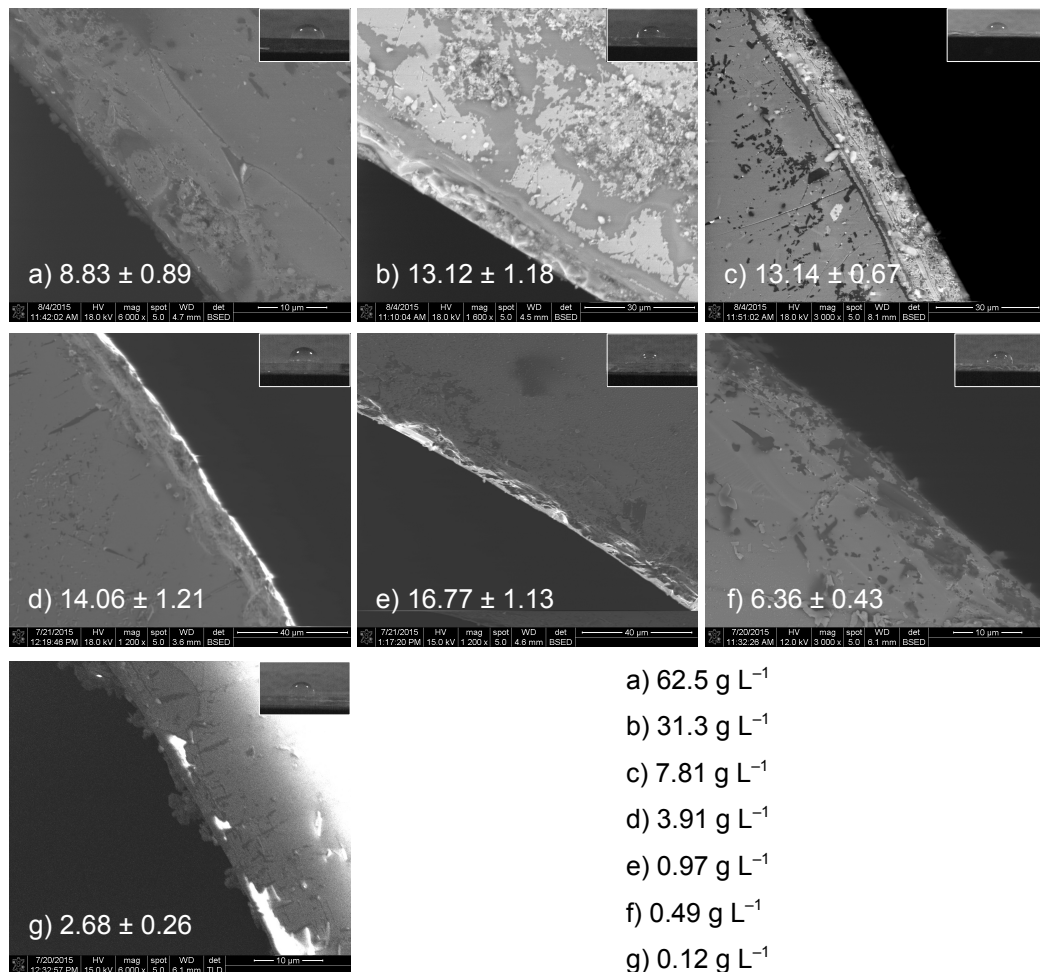


Figura 4.15: Ángulos de contacto de los recubrimientos realizados. 1) 0.122 g L^{-1} 2) 0.488 g L^{-1} 3) 0.977 g L^{-1} 4) 3.91 g L^{-1} 5) 7.81 g L^{-1} 6) 31.3 g L^{-1} y 7) 62.5 g L^{-1} .

4.4● Estabilidad térmica

En la figura 4.16 se muestran los termogramas de todos los productos obtenidos más el del producto P_{11} sintetizado sin catalizador a 120°C ($P_{11\text{SC}}$), el cual se muestra únicamente para fines comparativos. Independientemente del producto, la pérdida de masa no es súbita, sino que lo hacen lentamente, indicio de que los productos de descomposición son volátiles. Solamente se observan productos térmicamente estables en algunos productos por arriba de los 350°C .

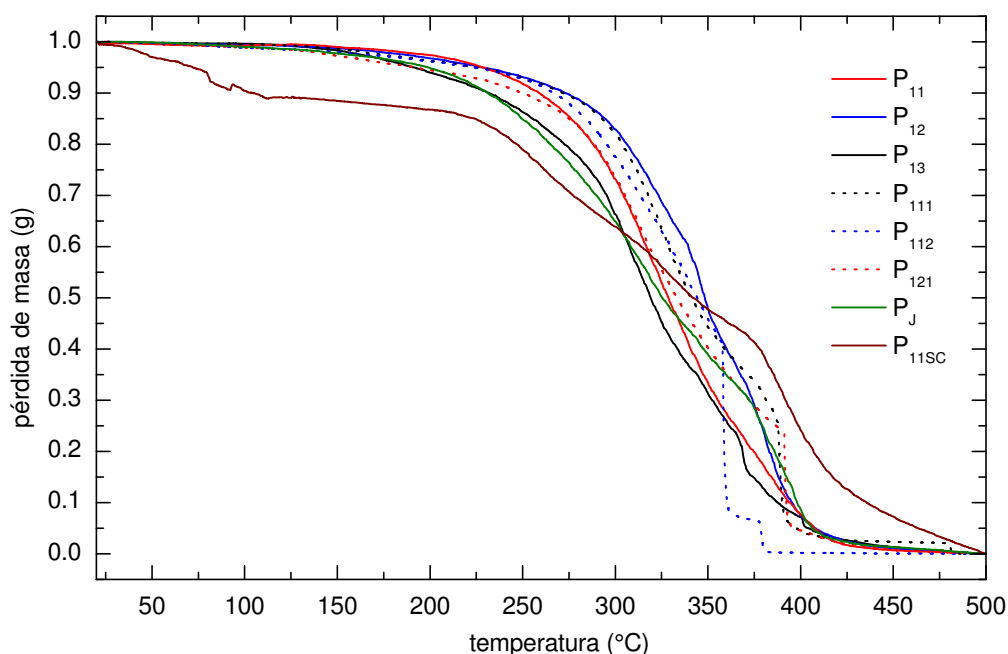


Figura 4.16: Termogramas de los precursores sintetizados.

En la tabla 4.5 se reportan los valores de las temperaturas de estabilidad térmica de los productos sintetizados. De los productos, el que tiene la temperatura de descomposición mayor es el producto P_{111} mientras que los demás se hallan oscilando entre $260 - 270^{\circ}\text{C}$, a excepción del producto P_J y $P_{11\text{SC}}$, cuyos valores se encuentran por debajo de los anteriores. Lo anterior debe ser un reflejo de la estabilidad del enlace formado; en todo caso, son suficientemente estables para su uso en exteriores, aunque deba probarse su periodo de vida, el cual se espera

que sea mayor a 6 meses [91] para que sea un producto viable. En la literatura de reportan varios compuestos basados en el silanos funcionalizados [89, 100] que empiezan a descomponerse entre los 300 – 380 °C u otros completamente funcionalizados con F alrededor de 340 – 390 °C [30, 51], que comparados con los productos sintetizados se encuentran por debajo de estas temperaturas; empero, si se considera que usualmente descomposición de los uretanos empieza alrededor de los 180 – 200 °C [114] y que se trabajan con polímeros con bajo contenido de F (57%) los resultados son suficientemente satisfactorios, en especial si se compara con el producto P₁₁₁.

Tabla 4.5: Temperaturas de estabilidad térmica de los productos sintetizados.

producto	P ₁₁	P ₁₂	P ₁₃	P ₁₁₁	P ₁₁₂	P ₁₂₁	P _J	P _{11SC}
T (°C)	268.93	277.70	261.40	283.50	268.18	271.43	241.35	228.06

La descomposición térmica del enlace uretano se conoce bien, pudiéndose identificar principalmente las reacciones que se muestran en la figura 1.16 [24]. Pese de haber propuesto una estructura suficientemente razonable para los productos P₁₁, P₁₂ y P₁₃, las principales reacciones reportadas en la literatura no corresponden inequívocamente con las pérdidas en masa observadas en los productos. Por este motivo no se proponen las posibles reacciones que ocurren en cada etapa de descomposición observada en los termogramas, pues se piensa que se requiere de técnicas complementarias que ayuden a soportar estas afirmaciones con los datos experimentales tales como espectrometría de masas o incluso espectroscopía de infrarrojo [9, 24, 72].

La baja estabilidad térmica del producto P_{11SC} (228.06 °C) en comparación con el resto podría explicarse debido a que se sintetizó a mayor temperatura (125 °C) y por más tiempo (3 horas), lo que muy probablemente haya formado subproductos de reacción que son menos estables y más volátiles. Dentro del rango de análisis no se observa un punto en el cual el producto deje de descomponerse. Se sabe, que aunque la temperatura acelera la formación de carbamatos,

también favorece otras reacciones que forman productos más complejos o incluso se puede desplazar el equilibrio hacia los reactivos [62, 33, 76]. De hecho, visualmente el producto presenta una coloración amarilla más oscura que el mismo producto sintetizado con el catalizador C o el DBTDL, un indicio cualitativo que el producto es diferente. En cuanto a la relativa baja estabilidad térmica del producto P_J (241.35 °C) con respecto al producto P_{11} , puede deberse al gran impedimento estérico que imparte a la estructura la estructura tipo jaula. Cuando la molécula aumenta su energía cinética por el incremento de la temperatura, su movimiento se restringe debido a la presencia de grupos voluminosos haciendo más inestables los enlaces que están a su alrededor [105]. Con base a lo anterior, las estructuras químicas de los productos P_{12} , P_{13} , P_{111} , P_{112} y P_{121} , aunque más complejas, deben ser estructuralmente muy similares al producto P_{11} debido a que en general (excepto para el producto P_{111}) no existe una diferencia mayor a 10 °C, reforzando las estructuras propuestas en la figura 4.7. Puede entonces decirse que la estabilidad térmica del producto final depende de la temperatura de síntesis, pues es la que determina cuáles son los productos se formarán.

En este sentido, para estos productos podría tomarse la temperatura de estabilidad térmica como un indicio del impedimento estérico que existe en la molécula. Así, para los productos P_{12} (277.70 °C) P_{13} (261.40 °C) se nota que esto está de acuerdo con las estructuras propuestas con la figura 4.7. A pesar de esto, el producto P_{11} tiene una temperatura de descomposición intermedia entre estos dos (268.93 °C) confirmando que en el impedimento estérico no sólo depende de la estructura en sí de la molécula, sino también de las asociaciones que pueda tener con otras. En esta línea de razonamiento, el producto P_{121} (271.43 °C) puede presentar un impedimento estérico menor que el producto P_{112} (268.18 °C) y el producto P_{111} (283.50 °C) un menor impedimento estérico que estos dos. Cabe señalar, que en estos últimos seis productos las diferencias no son muy grandes, lo que hace suponer una estructura química muy similar entre ellos. En general, se observa que se agrega un grupo adicional al enlace uretano, la estabilidad térmica de la molécula aumenta, pero cuando se agregan dos, está disminuye.

A partir de este momento se puede decir, que de los productos sintetizados, el producto P₁₁₁ es el que exhibe las mejores propiedades tanto en estabilidad térmica como en hidrofobicidad. Esta elección se hace con base a estas dos propiedades solamente, lo que no cierra completamente la oportunidad a los otros productos si estos tuvieran un periodo de vida más largo.

En la figura 4.17 se muestra una gráfica más detallada del producto P₁₁₁⁵. En ellos se aprecian hasta cinco pérdidas de masa. Considerando también los productos restantes, se observa que a medida que la molécula se vuelve más compleja por la adición de más grupos silano al enlace uretano, el termograma se vuelve menos complejo, pues hay menos etapas etapas de descomposición. Esto puede deberse a que el impedimento estérico obliga a que cuando descomposición térmica empieza las moléculas más complejas se disgregan de una sola vez y por ello se observan menos etapas debido al estrés que se experimentan en los enlaces químicos más complejos.

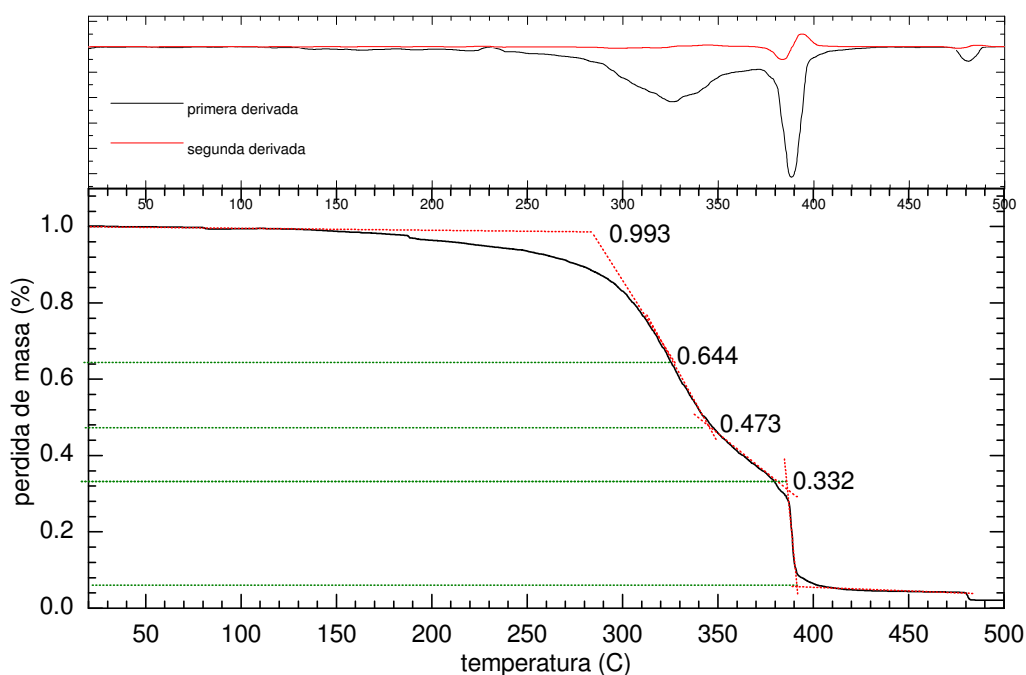


Figura 4.17: Termograma del producto P₁₁₁.

⁵Los perfiles de descomposición para los demás productos se pueden observar en las figuras A.10 y A.11 en el apéndice A.

Conclusiones

Se lograron sintetizar 6 precursores más complejos aprovechando de reactividad del enlace uretano del producto P_{11} . Al aumentar el número de silanos dentro de la estructura se aumentó la hidrofobicidad, debido a la existencia de mayor cantidad de grupos disponibles por los cuales la molécula pueda adherirse a la superficie del vidrio. Se permite así que la molécula adopte una estructura más rígida y sobre todo que oriente la parte hidrofóbica de cadena hacia el exterior. Empero, se piensa que cuando existen tres grupos silano del mismo lado, existe un impedimento estérico que dificulta que los tres puedan unirse al vidrio simultáneamente debido a la competencia local por los mismos sitios en el corto periodo de tiempo que dura el depósito.

En cuanto a la estabilidad térmica se refiere, la mayoría de los productos sintetizados se descomponen arriba de los $260\text{ }^{\circ}\text{C}$, siendo competitivos en este aspecto contra otros productos similares. El hecho de que la temperatura de descomposición de la mayoría de ellos se encuentren en el mismo rango habla de similitudes estructurales entre ellos, aunque esto sigue siendo una especulación.

Se logró encontrar un catalizador, que si bien no es competitivo con los comercialmente disponibles, sí resultó adecuado para la síntesis de los precursores más complejos que se obtuvieron. Este puede mejorarse para determinar cuál de las tres fases que lo conforman es la que presenta mayor actividad catalítica,

dado que aunque tal vez las nanoestructuras puedan ser fuertes candidatas debido a su mayor área superficial, existen varios artículos que también soportan la actividad de la fase amorfa.

Trabajos a futuro

1. Elucidar las estructuras químicas para comprender el porqué de sus propiedades hidrofóbicas.
2. Determinar cuál es el papel del catalizador de cobre dentro de la reacción, así como cuál de las tres estructuras tiene un mayor impacto catalítico.
3. Hallar nuevas condiciones, por ejemplo otros catalizadores u solventes, que mejoren el tiempo de reacción de los precursores.
4. Agregar otros grupos funcionales a los recubrimientos para añadir características adicionales.

Gráficas

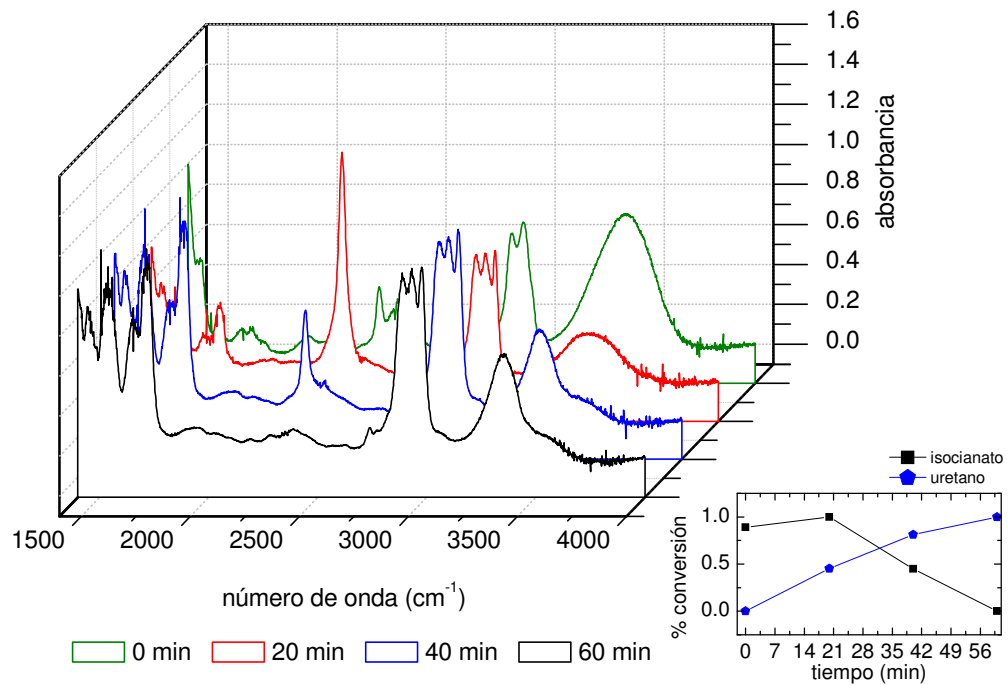


Figura A.1: Espectro FT-IR de la cinética de reacción del producto P₁₁ catalizada por DBTDL.

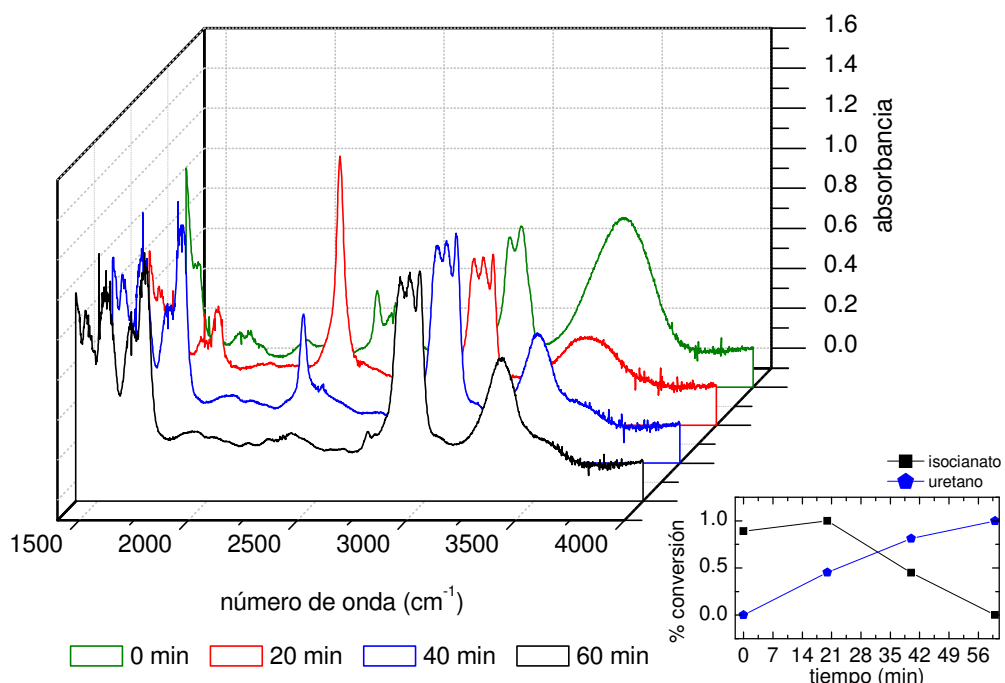


Figura A.2: Espectro FT-IR de la cinética de reacción del producto P₁₁ catalizada por C.

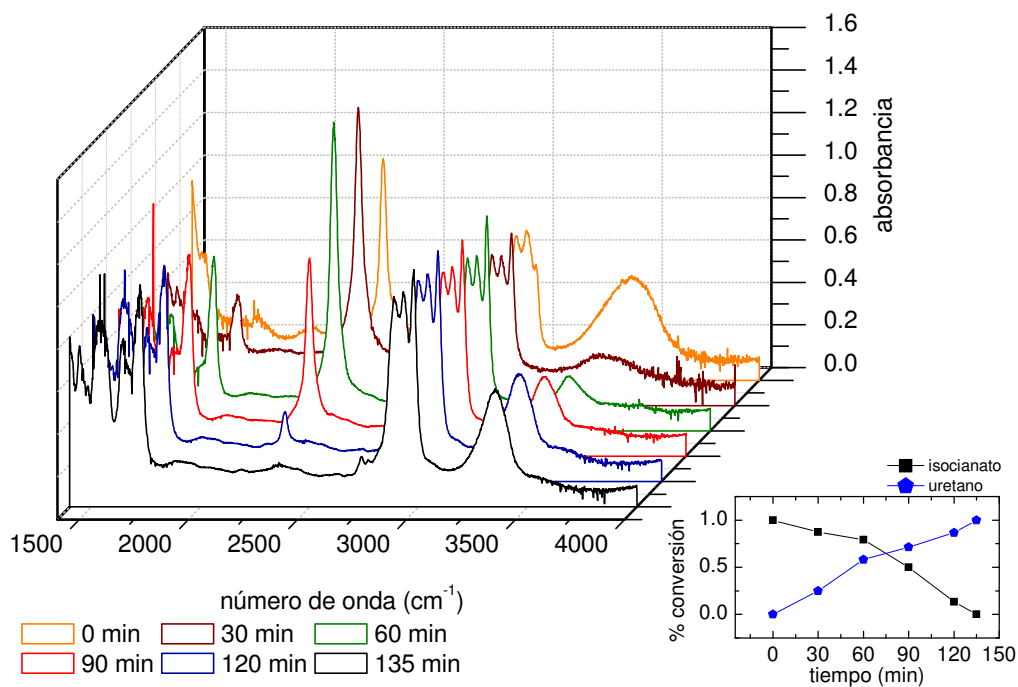


Figura A.3: Espectro FT-IR de la cinética de reacción del producto P₁₂ catalizada por C.

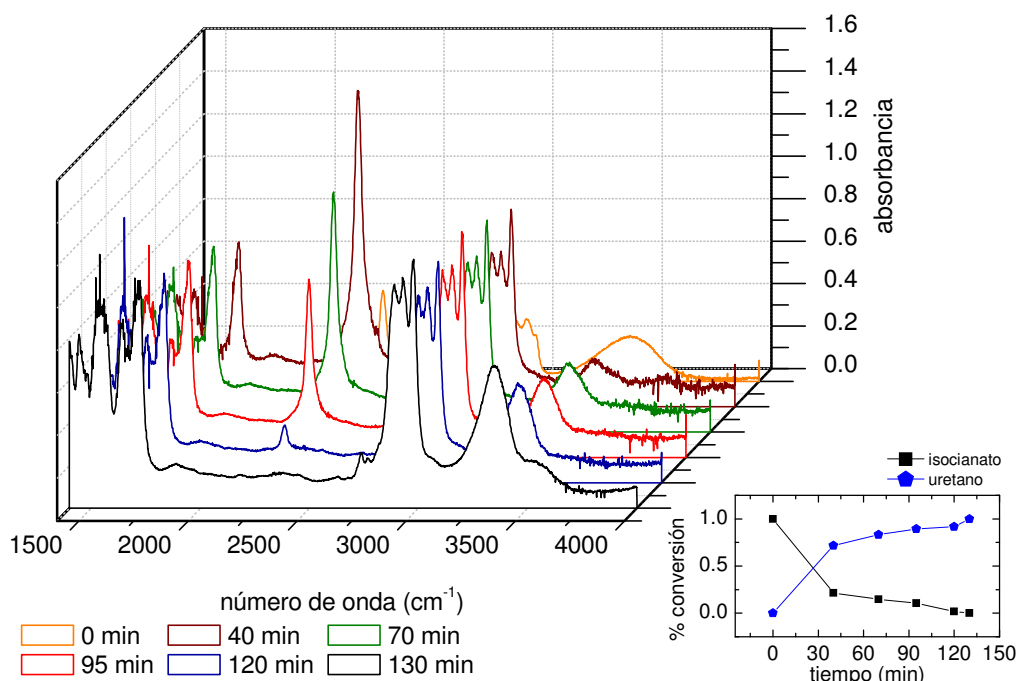


Figura A.4: Espectro FT-IR de la cinética de reacción del producto P_{13} catalizada por C.

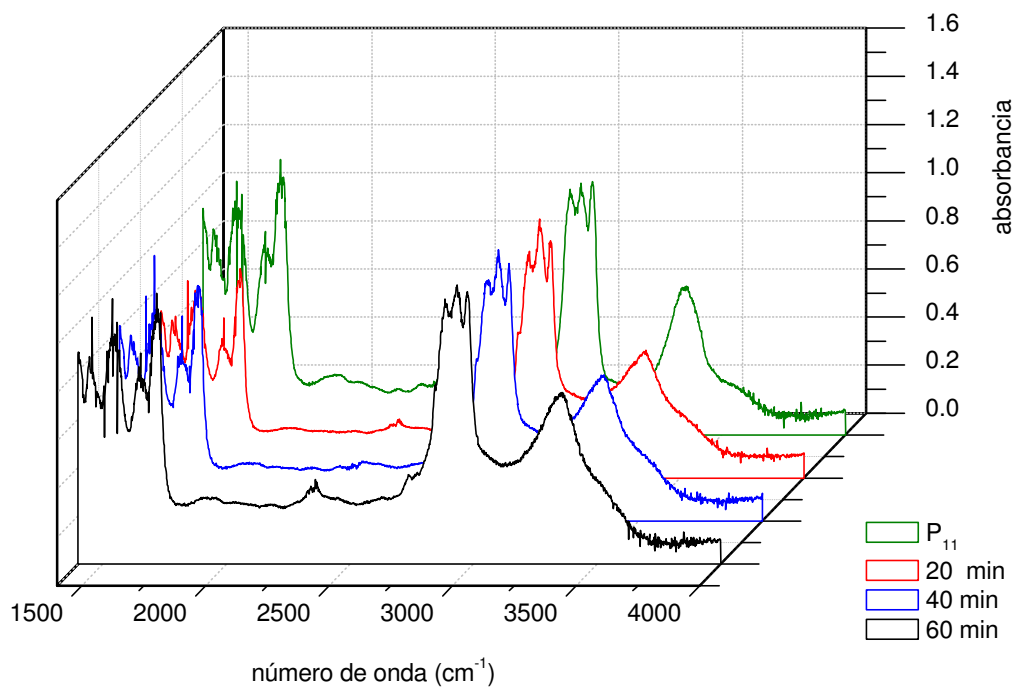


Figura A.5: Espectro FT-IR de la cinética de reacción del producto P_{11} catalizada por C.

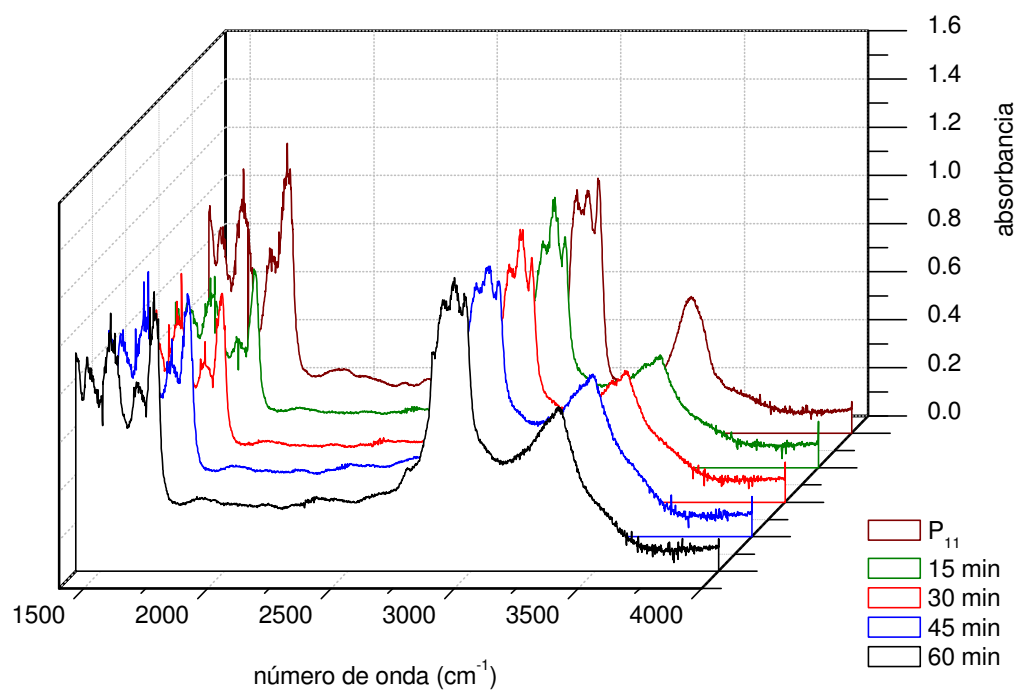


Figura A.6: Espectro FT-IR de la cinética de reacción del producto P_{112} catalizada por C.

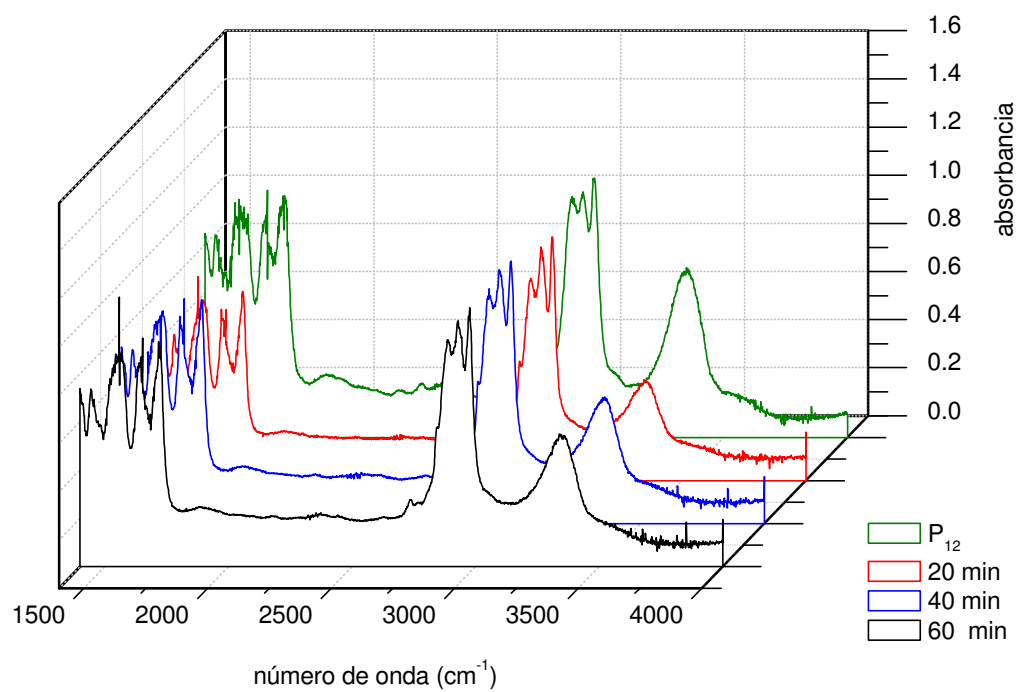


Figura A.7: Espectro FT-IR de la cinética de reacción del producto P_{121} catalizada por C.

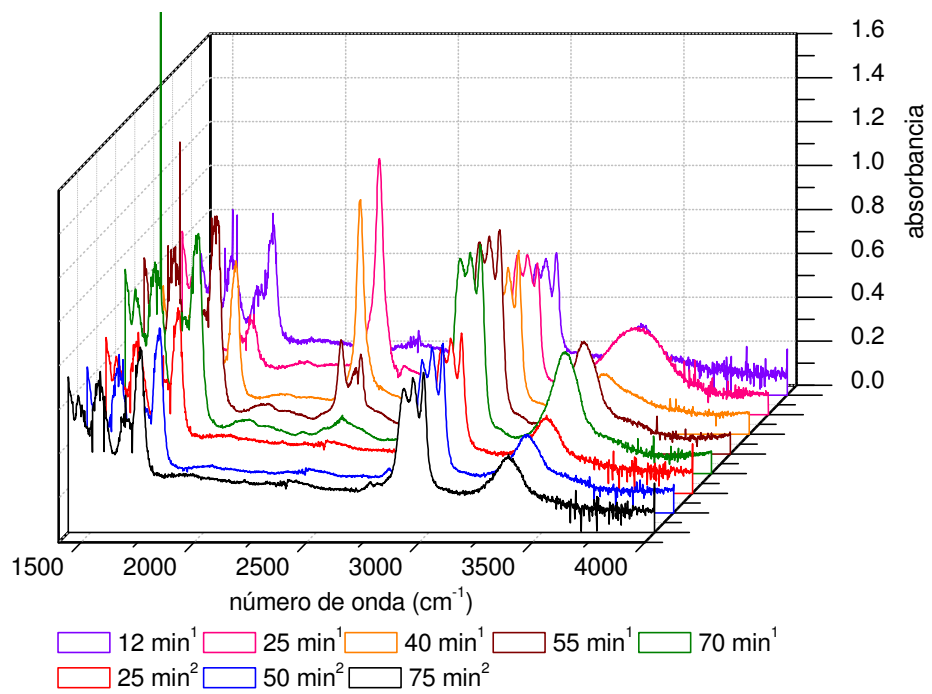


Figura A.8: Espectro FT-IR de la cinética de reacción del producto P_J catalizada por C.

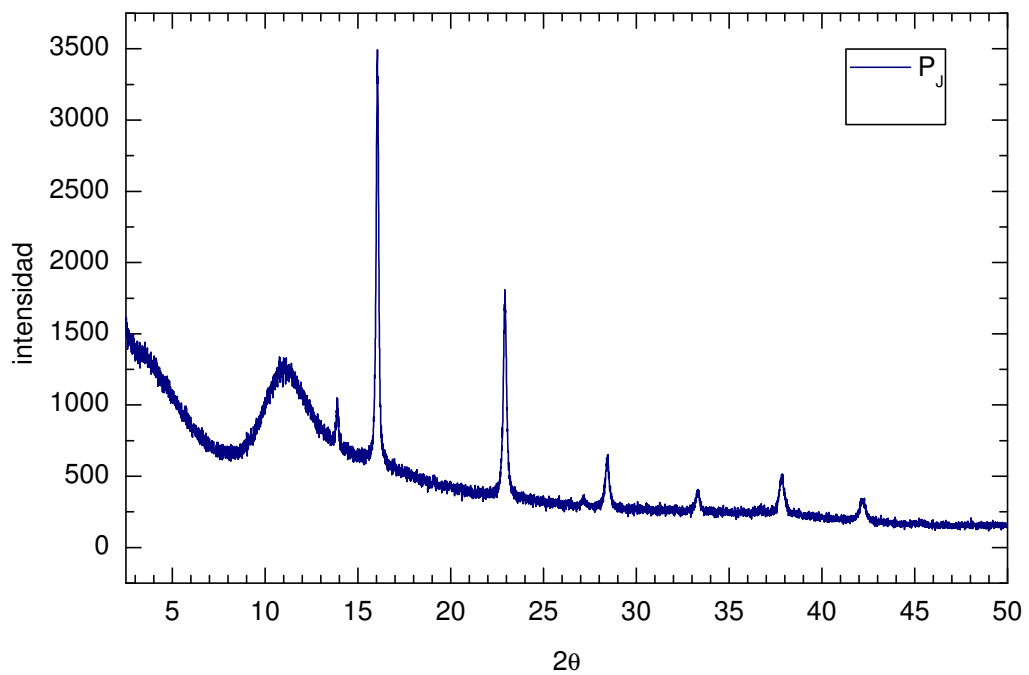


Figura A.9: Difractograma de las estructuras tipo jaula de silicio.

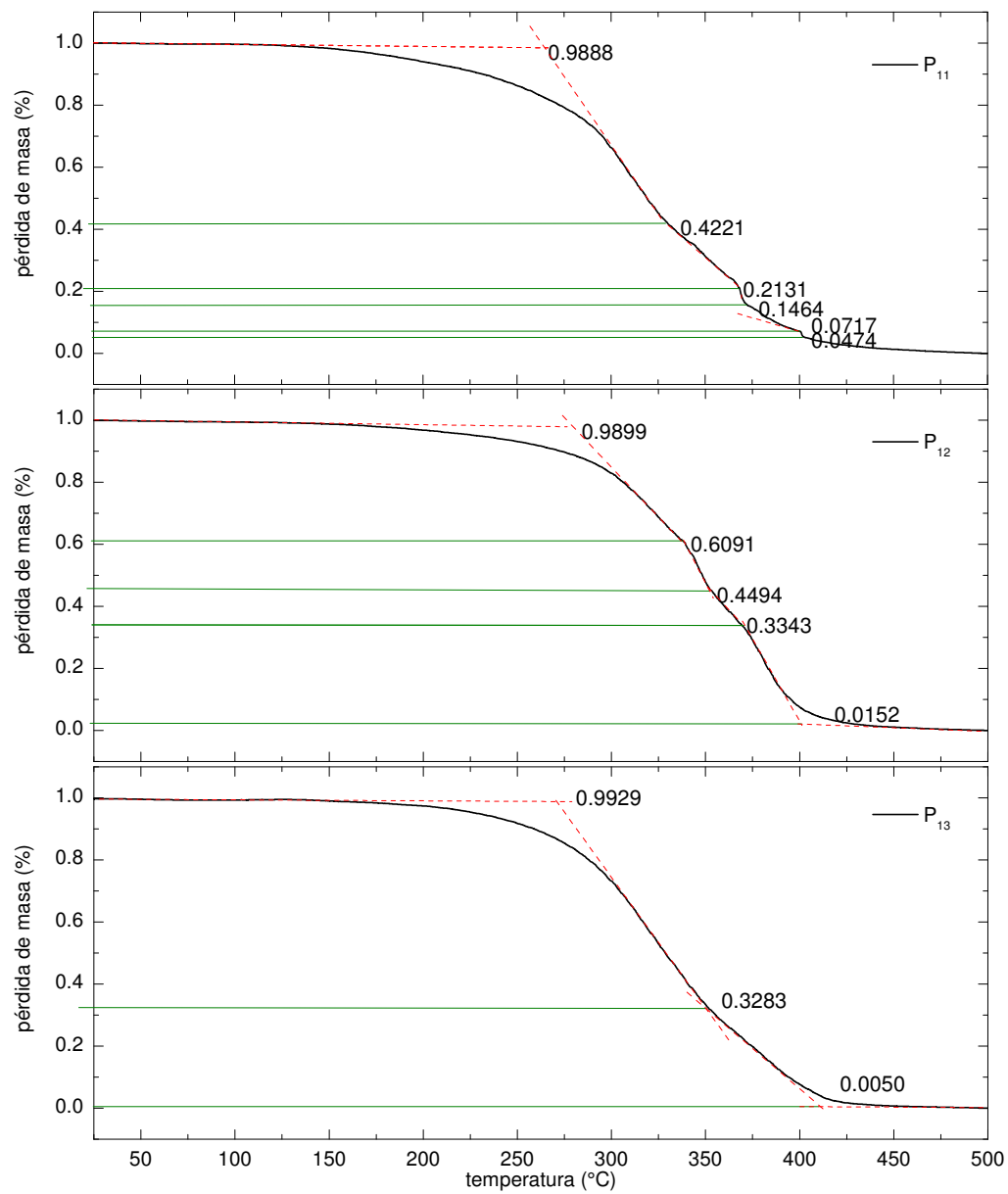


Figura A.10: Termogramas de los productos P₁₁, P₁₂ y P₁₃.

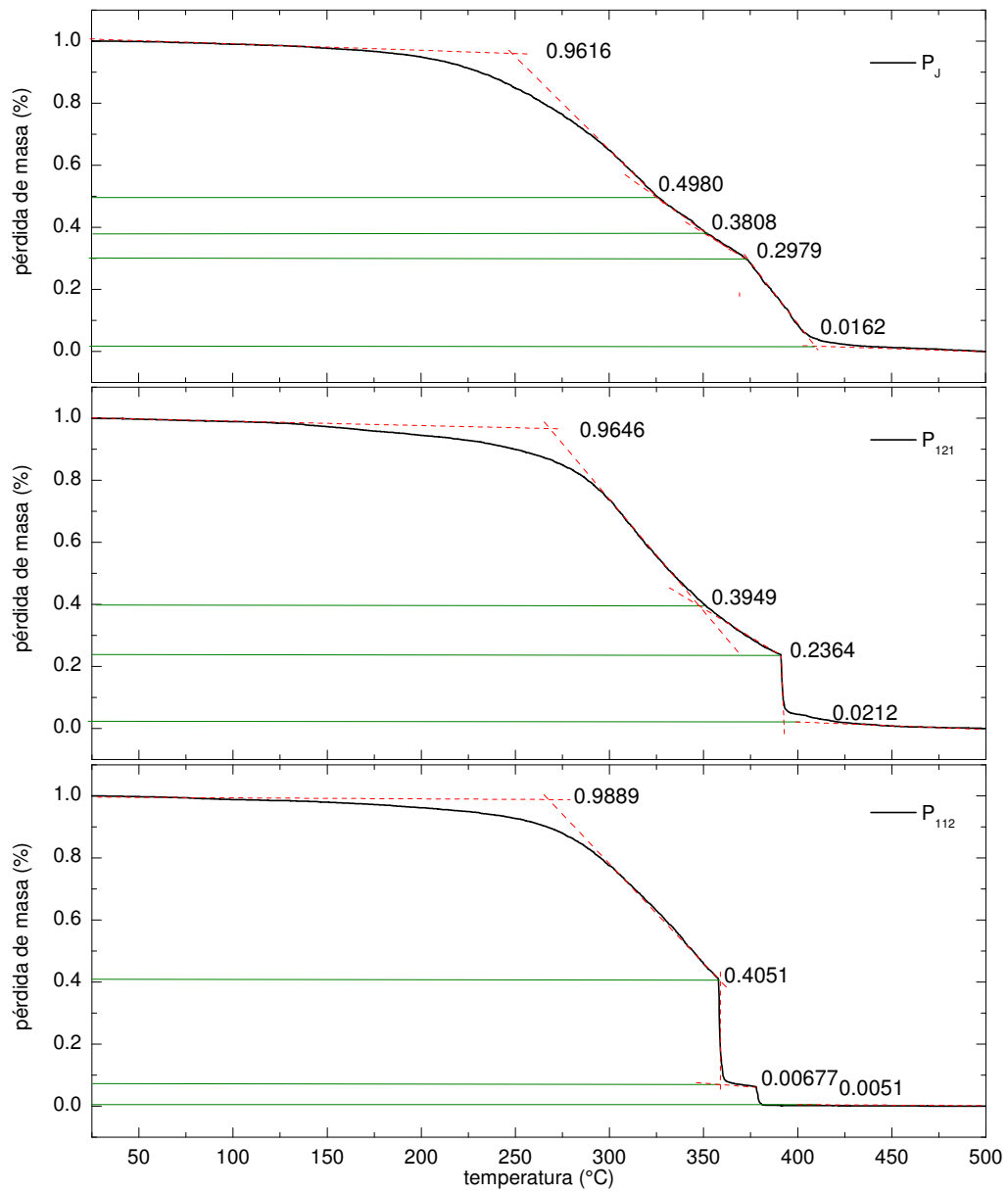


Figura A.11: Termogramas de los productos P_{112} , P_{121} y P_J .

Lista de símbolos

Constantes universales

c	velocidad de la luz en el vacío ($299\,792\,485\text{ m s}^{-1}$)
e	carga del electrón ($-1.602 \times 10^{-19}\text{ C}$)
g	aceleración de la gravedad (9.81 kg m s^{-2})
h	constante de Plank ($6.626 \times 10^{-34}\text{ J s}$)

Variables

A	área
APTMS	3-aminopropil trimetoxisilano
a, b, c	órdenes de reacción
α	polarizabilidad
B_d	número de <i>Bond</i>
DBTDL	dilaurato de dibutilestaño
f, f_1	fracción del líquido en contacto con el sólido
f_2	fracción del líquido en contacto con el gas
ϕ	ángulo de deslizamiento
γ_c	energía superficial crítica
γ_l^{LW}	tensión superficial de la interfaz líquida por las interacciones de <i>Lifshitz- van der Waals</i>

$\vec{\gamma}_{lg}$	tensión superficial de la interfaz líquido - gas
$\vec{\gamma}_{ls}$	tensión superficial de la interfaz líquido - sólido
γ_s^{LW}	tensión superficial de la interfaz sólida por las interacciones de <i>Lifshitz-van der Waals</i>
$\vec{\gamma}_{sg}$	tensión superficial de la interfaz sólido - gas
$\gamma_\ell^+, \gamma_\ell^-$	tensiones superficiales de la interfaz líquida debida a las interacciones de <i>Lewis</i>
γ_s^+, γ_s^-	tensiones superficiales de la interfaz sólida debida a las interacciones de <i>Lewis</i>
ΔG	energía libre de <i>Gibbs</i>
ΔG^{AB}	energía libre debida a las interacciones ácido - base de <i>Lewis</i>
ΔG^{LW}	energía libre debida a las interacciones de largo alcance de <i>Lifshitz-van der Waals</i>
$\Delta G_{\ell s}^{tot}$	energía libre total en la interfaz $\ell - s$
H	histéresis
HMTA	hexametilentetramina
h_z	posición vertical de la interfaz $\ell - g$
IPTES	3-isocianatopropil trietoxisilano
k_1, k_{-1}	contantes de rapidez de la reacción
m	masa
μ	viscosidad
P	presión
P_{11}	1 Fluorolink [®] E10-H:1 IPTES
P_{12}	1 Fluorolink [®] E10-H:2 IPTES
P_{13}	1 Fluorolink [®] E10-H:3 IPTES
P_{111}	1 Fluorolink [®] E10-H:1 IPTES:1 AMTMS
P_{112}	1 Fluorolink [®] E10-H:1 IPTES:2 AMTMS
P_{121}	1 Fluorolink [®] E10-H:2 IPTES:1 AMTMS

P_J	1 Fluorolink® E10-H:1 IPTES:1 AMTMS (jaula)
r	rugosidad de la superficie
R_m	radio medio de la interfaz de curvatura
ρ	densidad del líquido
S_N1	sustitución nucleofílica de primer orden
S_N2	sustitución nucleofílica de segundo orden
SSPO	silsesquioxano poliédrico oligomérico
θ	ángulo estático
θ_a	ángulo de avance
θ_i	ángulo aparente
θ_r	ángulo de retroceso
χ	electronegatividad en la escala de <i>Pauling</i>
u	velocidad de flujo
w	ancho de la gota

Referencias

- [1] Aegerter, M., Puetz, J., Gasparro, G., & Al-Dahoudi, N. (2004). Versatile wet deposition techniques for functional oxide coatings. *Optical Materials*, 26(2):155–162.
- [2] Ahuja, I., Singh, R., & Yadava, C. (1980). Structural information on cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II), silver(I) and cadmium(II) nitrate complexes with hexamethylenetetramine from their magnetic moments, electronic and infrared spectra. *Journal of Molecular Structure*, 68:333–339.
- [3] Ahuja, I. S., Singh, R., & Yadava, C. L. (1983). Infrared spectral evidence for mono-, bi- and tetra-dentate behaviour of hexamethylenetetramine. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Chemical Sciences*, 92(1):59–63.
- [4] Allan, J., Brown, D., & Lappin, M. (1970). Transition metal halide complexes of hexamethylenetetramine. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 32(7):2287–2292.
- [5] Autumn, K. & Hansen, W. (2006). Ultrahydrophobicity indicates a non-adhesive default state in gecko setae. *Journal of comparative physiology. A, Neuroethology, sensory, neural, and behavioral physiology*, 192(11):1205–12.
- [6] Ayoob, S. & Gupta, A. K. (2006). Fluoride in Drinking Water: A Review on the Status and Stress Effects. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 36(6):433–487.

- [7] Badge, I., Stark, A. Y., Paoloni, E. L., Niewiarowski, P. H., & Dhinojwala, A. (2014). The Role of Surface Chemistry in Adhesion and Wetting of Gecko Toe Pads. *Scientific Reports*, 4:6643.
- [8] Bakirova, I. N. & Kirillova, A. S. (2013). Effect of organometallic catalysts on the synthesis process and properties of molded polyurethane. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 86(9):1399–1403.
- [9] Ballistreri, A., Foti, S., Maravigna, P., Montaudo, G., & Scamporrino, E. (1980). Mechanism of thermal degradation of polyurethanes investigated by direct pyrolysis in the mass spectrometer. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 18(6):1923–1931.
- [10] Basu, B. J., Hariprakash, V., Aruna, S. T., Lakshmi, R. V., Manasa, J., & Sh-ruthi, B. S. (2010). Effect of microstructure and surface roughness on the wettability of superhydrophobic sol–gel nanocomposite coatings. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 56(3):278–286.
- [11] Bayer, I. S., Steele, A., & Loth, E. (2013). Superhydrophobic and electroconductive carbon nanotube-fluorinated acrylic copolymer nanocomposites from emulsions. *Chemical Engineering Journal*, 221(0):522–530.
- [12] Belleville, P. F., Floch, H. G., & Berger, M. (1992). Sol-gel optical coatings processed by the "laminar flow coating" technique. *Proc. SPIE 1758, Sol-Gel Optics II*, 40:40–47.
- [13] Blossey, R. (2003). Self-cleaning surfaces—virtual realities. *Nature materials*, 2(5):301–6.
- [14] Bormashenko, E., Gendelman, O., & Whyman, G. (2012). Superhydrophobicity of lotus leaves versus birds wings: different physical mechanisms leading to similar phenomena. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 28(42):14992–7.

- [15] Brauer, D. S. (2015). Bioactive glasses-structure and properties. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 54(14):4160–81.
- [16] Brinker, C. (1988). Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100(1-3):31–50.
- [17] Brinker, C., Frye, G., Hurd, A., & Ashley, C. (1991). Fundamentals of sol-gel dip coating. *Thin Solid Films*, 201(1):97–108.
- [18] Bubert, H. & Jenett, H. (2002). *Surface and Thin Film Analysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH.
- [19] Burunkaya, E., Kiraz, N., Kesmez, O., Asilturk, M., Erdem Çamurlu, H., & Arpaç, E. (2010). Sol–gel synthesis of IPTES and D10H consisting fluorinated silane system for hydrophobic applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 56(2):99–106.
- [20] Cannavale, A., Fiorito, F., Manca, M., Tortorici, G., Cingolani, R., & Gigli, G. (2010). Multifunctional bioinspired sol-gel coatings for architectural glasses. *Building and Environment*, 45(5):1233–1243.
- [21] Castner, D. G. & Grainger, D. W. (2001). *Fluorinated Surfaces, Coatings, and Films*, (primera ed.), volume 787 of *ACS Symposium Series*. American Chemical Society.
- [22] J. M. Chalmers & P. R. Griffiths, ed. (2002). *Handbook of vibrational spectroscopy. Volume 3: Sample characterization and spectral data processing*. Wiley.
- [23] Champagne, V. K. (2007). *The Cold Spray Materials Deposition Process: Fundamentals and Applications*.
- [24] Chattopadhyay, D. & Webster, D. C. (2009). Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes. *Progress in Polymer Science*, 34(10):1068–1133.
- [25] Chaudhury, M. K. (1996). Interfacial interaction between low-energy surfaces. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 16(3):97–159.

- [26] Christenson, H. & Yaminsky, V. (1997). Is the long-range hydrophobic attraction related to the mobility of hydrophobic surface groups? *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 129-130:67–74.
- [27] Coleman, M. M., Skrovanek, D. J., Hu, J., & Painter, P. C. (1988). Hydrogen bonding in polymer blends. 1. FTIR studies of urethane-ether blends. *Macromolecules*, 21(1):59–65.
- [28] Collinson, M. M. (2002). Recent trends in analytical applications of organically modified silicate materials. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21(1):30–38.
- [29] Cras, J., Rowe-Taitt, C., Nivens, D., & Ligler, F. (1999). Comparison of chemical cleaning methods of glass in preparation for silanization. *Biosensors and Bioelectronics*, 14(8-9):683–688.
- [30] Cunha, A., Freire, C. S. R., Silvestre, A. J. D., Neto, C. P., Gandini, A., Orblin, E., & Fardim, P. (2007). Highly Hydrophobic Biopolymers Prepared by the Surface Pentafluorobenzoylation of Cellulose Substrates. *Biomacromolecules*, 8:1347–1352.
- [31] Dalvi, V. H. & Rosky, P. J. (2010). Molecular origins of fluorocarbon hydrophobicity. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(31):13603–7.
- [32] Decker, E., Frank, B., Suo, Y., & Garoff, S. (1999). Physics of contact angle measurement. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 156(1-3):177–189.
- [33] Delebecq, E., Pascault, J.-P., Boutevin, B., & Ganachaud, F. (2013). On the Versatility of Urethane/Urea Bonds: Reversibility, Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane. *Chemical Reviews*, 113(1):80–118.

- [34] Dhara, M. G. & Benerjee, S. (2010). Fluorinated high-performance polymers: Poly(arylene ether)s and aromatic polyimides containing trifluoromethyl groups. *Progress in Polymer Science*, 35:1022–1077.
- [35] Dimitrakopoulos, P. (2007). Gravitational effects on the deformation of a droplet adhering to a horizontal solid surface in shear flow. *Physics of Fluids*, 19(12):122105.
- [36] Feng, L., Zhang, Y., Xi, J., Zhu, Y., Wang, N., Xia, F., & Jiang, L. (2008). Petal effect: a superhydrophobic state with high adhesive force. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 24(8):4114–9.
- [37] Feng, W., Patel, S. H., Young, M.-Y., Zunino, J. L., & Xanthos, M. (2007). Smart polymeric coatings—recent advances. *Advances in Polymer Technology*, 26(1):1–13.
- [38] Ferrero, F. & Periolatto, M. (2013). Application of fluorinated compounds to cotton fabrics via sol–gel. *Applied Surface Science*, 275:201–207.
- [39] Ferri, L., Lottici, P., Lorenzi, A., Montenero, A., & Vezzalini, G. (2013). Hybrid sol–gel based coatings for the protection of historical window glass. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 66(2):253–263.
- [40] Ganbavle, V. V., Bangi, U. K. H., Lathe, S. S., Mahadik, S. A., & Rao, A. V. (2011). Self-cleaning silica coatings on glass by single step sol–gel route. *Surface and Coatings Technology*, 205(23–24):5338–5344.
- [41] Ganesh, V. A., Raut, H. K., Nair, a. S., & Ramakrishna, S. (2011). A review on self-cleaning coatings. *Journal of Materials Chemistry*, 21:16304.
- [42] Gao, L. & McCarthy, T. J. (2007). How Wenzel and Cassie were wrong. *Langmuir*, 23(7):3762–3765.
- [43] Ge, Z., Wang, D., Zhou, Y., Liu, H., & Liu, S. (2009). Synthesis of organic/inorganic hybrid quatrefoil-shaped star cyclic polymer containing a polyhedral oligomeric silsesquioxane core. *Macromolecules*, 42(8):2903–2910.

- [44] Genzer, J. & Efimenko, K. (2006). Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review. *Biofouling*, 22(5-6):339–60.
- [45] Graham, P. M., Pike, R. D., Sabat, M., Bailey, R. D., & Pennington, W. T. (2000). Coordination Polymers of Copper(I) Halides. *Inorganic Chemistry*, 39(22):5121–5132.
- [46] Grant, P. (1995). Spray forming. *Progress in Materials Science*, 39(4-5):497–545.
- [47] Harrison, P. G. (1997). Silicate cages: precursors to new materials. *Journal of Organometallic Chemistry*, 542(2):141–183.
- [48] Houghton, R. P. & Mulvaney, A. W. (1996). Mechanism of tin(IV)-catalysed urethane formation. *Journal of Organometallic Chemistry*, 518(1-2):21–27.
- [49] Hu, H. & Larson, R. G. (2002). Evaporation of a Sessile Droplet on a Substrate. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(6):1334–1344.
- [50] Huang, S.-i., Shen, Y.-j., Chen, H., Huang, S.-l., & Shen, Y.-J. (2009). Study on the hydrophobic surfaces prepared by two/step sol/gel process. *Applied Surface Science*, 255:7040–7046.
- [51] Hwang, H.-D. & Kim, H.-J. (2011). UV-curable low surface energy fluorinated polycarbonate-based polyurethane dispersion. *Journal of Colloid and Interface Science*, 362(2):274–284.
- [52] Innocenzi, P., Abdirashid, M. O., & Guglielmi, M. (1994). Structure and properties of sol-gel coatings from methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 3(1):47–55.
- [53] International, A. & Lampman, S. (2003). *Characterization and Failure Analysis of Plastics*. ASM International.

- [54] Jeevajothi, K., Crossiya, D., & Subasri, R. (2012). Non-fluorinated, room temperature curable hydrophobic coatings by sol-gel process. *Ceramics International*, 38(4):2971–2976.
- [55] Jeffrey Brinker, C. & Hurd, A. J. (1994). Fundamentals of sol-gel dip-coating. *Journal de Physique III*, 4(7):1231–1242.
- [56] Kannan, A. G., Choudhury, N. R., & Dutta, N. (2009). Fluoro-silsesquioxane-urethane hybrid for thin film applications. *ACS applied materials & interfaces*, 1(2):336–47.
- [57] Karim-Nezhad, G. & Seyed Dorraji, P. (2010). Copper chloride modified copper electrode: Application to electrocatalytic oxidation of methanol. *Electrochimica Acta*, 55(9):3414–3420.
- [58] Kijlstra, J., Reihs, K., & Klamt, A. (2002). Roughness and topology of ultra-hydrophobic surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 206(1-3):521–529.
- [59] Klinkov, S. V., Kosarev, V. F., & Rein, M. (2005). Cold spray deposition: Significance of particle impact phenomena. *Aerospace Science and Technology*, 9(7):582–591.
- [60] Koch, K., Bhushan, B., Jung, Y. C., & Barthlott, W. (2009). Fabrication of artificial Lotus leaves and significance of hierarchical structure for superhydrophobicity and low adhesion. *Soft Matter*, 5(7):1386.
- [61] Kolb, D. & Kolb, K. E. (1979). The chemistry of glass. *Journal of Chemical Education*, 56(9):604.
- [62] Kordomenos, P. I. & Kresta, J. E. (1981). Thermal stability of isocyanate-based polymers. 1. Kinetics of the thermal dissociation of urethane, oxazolidone, and isocyanurate groups. *Macromolecules*, 14(5):1434–1437.

- [63] Kozakiewicz, J., Przybylski, J., Sylwestrzak, K., & Ofat, I. (2011). New family of functionalized crosslinkers for heat-curable polyurethane systems—A preliminary study. *Progress in Organic Coatings*, 72(1-2):120–130.
- [64] Krebs, F. C. (2009). Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(4):394–412.
- [65] Krumpfer, J. W. & McCarthy, T. J. (2011). Rediscovering silicones: unreactive"silicones react with inorganic surfaces. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 27(18):11514–9.
- [66] Kumar, G. & Prabhu, K. N. (2007). Review of non-reactive and reactive wetting of liquids on surfaces. *Advances in colloid and interface science*, 133(2):61–89.
- [67] Kwok, D. & Neumann, A. (1999). Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 81(3):167–249.
- [68] Lam, B., Diamond, M. L., Simpson, A. J., Makar, P. A., Truong, J., & Hernandez-Martinez, N. A. (2005). Chemical composition of surface films on glass windows and implications for atmospheric chemistry. *Atmospheric Environment*, 39(35):6578–6586.
- [69] Lapprand, A., Boisson, F., Delolme, F., Méchin, F., & Pascault, J.-P. (2005). Reactivity of isocyanates with urethanes: Conditions for allophanate formation. *Polymer Degradation and Stability*, 90(2):363–373.
- [70] Latorrata, S., Gallo Stampino, P., Cristiani, C., & Dotelli, G. (2014). Novel superhydrophobic microporous layers for enhanced performance and efficient water management in PEM fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(10):5350–5357.

- [71] Latthe, S. S., Hirashima, H., & Venkateswara Rao, A. (2009). TEOS based water repellent silica films obtained by a co-precursor sol-gel method. *Smart Materials and Structures*, 18:6pp.
- [72] Levchik, S. V. & Weil, E. D. (2004). Thermal decomposition, combustion and fire-retardancy of polyurethanes—a review of the recent literature. *Polymer International*, 53(11):1585–1610.
- [73] Li, J., Yu, Y., Chen, Q., Li, J., & Xu, D. (2010). Controllable Synthesis of TiO₂ Single Crystals with Tunable Shapes Using Ammonium-Exchanged Titanate Nanowires as Precursors. *Crystal Growth & Design*, 10(5):2111–2115.
- [74] Li, X.-M., Reinhoudt, D., & Crego-Calama, M. (2007). What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. *Chemical Society reviews*, 36(8):1350–68.
- [75] D. R. Lide, ed. (2005). *CFC Handbook of chemistry and physics*, (86 ed.). CRC Press.
- [76] Lu, Q.-W., Hoyer, T. R., & Macosko, C. W. (2002). Reactivity of Common Functional Groups with Urethanes: Models for Reactive Compatibilization of Thermoplastic Polyurethane Blends. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 40:2310–2328.
- [77] Ma, M. & Hill, R. M. (2006). Superhydrophobic surfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 11(4):193–202.
- [78] Madou, M. J. (2011). *Manufacturing Techniques for Microfabrication and Nanotechnology*, (3 ed.). CRC Press.
- [79] Malshe, V. C. & Sangaj, N. S. (2005). Fluorinated acrylic copolymers: Part I: Study of clear coatings. *Progress in Organic Coatings*, 53(3):207–211.
- [80] Manca, M., Cannavale, A., De Marco, L., Aricò, A. S., Cingolani, R., & Gigli, G. (2009). Durable superhydrophobic and antireflective surfaces by trimethyl-

- silanized silica nanoparticles-based sol-gel processing. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 25(11):6357–62.
- [81] McHale, G. (2007). Cassie and Wenzel: were they really so wrong? *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 23(15):8200–8205.
- [82] McPeak, K. M., Le, T. P., Britton, N. G., Nickolov, Z. S., Elabd, Y. A., & Baxter, J. B. (2011). Chemical bath deposition of ZnO nanowires at near-neutral pH conditions without hexamethylenetetramine (HMTA): understanding the role of HMTA in ZnO nanowire growth. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 27(7):3672–7.
- [83] Midtdal, K. & Jelle, B. r. P. (2013). Self-cleaning glazing products: A state-of-the-art review and future research pathways. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 109:126–141.
- [84] Miller, T. W. (2011). Use of TG/FT-IR in material characterization. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 106(1):249–254.
- [85] Min, W.-L., Jiang, B., & Jiang, P. (2008). Bioinspired self-cleaning antireflection coatings. *Advanced Materials*, 20(20):3914–3918.
- [86] Minami, T. (2013). Advanced sol–gel coatings for practical applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 65(1):4–11.
- [87] Miwa, M., Nakajima, A., Fujishima, A., Hashimoto, K., & Watanabe, T. (2000). Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, 16(13):5754–5760.
- [88] Montemor, M. (2014). Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. *Surface and Coatings Technology*, 258:17–37.
- [89] Moon, S.-Y., Bae, J.-S., Jeon, E., & Park, J.-W. (2010). Organic Sol-Gel Synthesis: Solution-Processable Microporous Organic Networks. *Angewandte Chemie*, 122(49):9694–9698.

- [90] Muller, R. (1965). One hundred years of organosilicon chemistry. *Journal of Chemical Education*, 42(1):41.
- [91] Muromachi, T., Tsujino, T., Kamitani, K., & Maeda, K. (2006). Application of functional coatings by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 40(2-3):267–272.
- [92] Nakajima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T., Takai, K., Yamauchi, G., & Fujishima, A. (2000). Transparent superhydrophobic thin films with self-cleaning properties. *Langmuir*, 16(17):7044–7047.
- [93] Norrman, K., Ghanbari-Siahkali, A., & Larsen, N. B. (2005). 6 Studies of spin-coated polymer films. *Annual Reports Section Ç"(Physical Chemistry)*, 101:174.
- [94] Nosonovsky, M. & Bhushan, B. (2009). Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 14(4):270–280.
- [95] O'Hagan, D. (2008). Understanding organofluorine chemistry. An introduction to the C-F bond. *Chemical Society reviews*, 37(2):308–19.
- [96] Ovaskainen, L., Rodriguez-Meizoso, I., Birkin, N. A., Howdle, S. M., Gedde, U., Wågberg, L., & Turner, C. (2013). Towards superhydrophobic coatings made by non-fluorinated polymers sprayed from a supercritical solution. *The Journal of Supercritical Fluids*, 77:134–141.
- [97] Ozsvath, D. L. (2008). Fluoride and environmental health: a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 8(1):59–79.
- [98] Panigrahy, B., Aslam, M., Misra, D. S., & Bahadur, D. (2009). Polymer-mediated shape-selective synthesis of ZnO nanostructures using a single-step aqueous approach. *CrystEngComm*, 11(9):1920.

- [99] Papadopoulos, P., Mammen, L., Deng, X., Vollmer, D., & Butt, H.-J. (2013). How superhydrophobicity breaks down. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(9):3254–8.
- [100] Parale, V. G., Mahadik, D. B., Kavale, M. S., Mahadik, S. A., Rao, A., & Mullens, S. (2013). Sol–gel preparation of PTMS modified hydrophobic and transparent silica coatings. *Journal of Porous Materials*, 20(4):733–739.
- [101] Pasandideh-Fard, M., Pershin, V., Chandra, S., & Mostaghimi, J. (2002). Splat Shapes in a Thermal Spray Coating Process: Simulations and Experiments. *Journal of Thermal Spray Technology*, 11(2):206–217.
- [102] Patil, R. D. & Adimurthy, S. (2011). Copper-Catalyzed Aerobic Oxidation of Amines to Imines under Neat Conditions with Low Catalyst Loading. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 353(10):1695–1700.
- [103] Pengjam, W., Saengfak, B., Ekgasit, S., & Chantarasiri, N. (2012). Copper-amine complexes as new catalysts for rigid polyurethane foam preparations. *Journal of Applied Polymer Science*, 123(6):3520–3526.
- [104] Pennisi, E. (2014). Water's tough skin. *Science*, 343(6176):1194–1197.
- [105] Qiang, X., Ma, X., Li, Z., & Hou, X. (2014). Synthesis of star-shaped polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) fluorinated acrylates for hydrophobic honeycomb porous film application. *Colloid and Polymer Science*, 292(7):1531–1544.
- [106] Reisfeld, B., Bankoff, S. G., & Davis, S. H. (1991a). The dynamics and stability of thin liquid films during spin coating. I. Films with constant rates of evaporation or absorption. *Journal of Applied Physics*, 70(10):5258.
- [107] Reisfeld, B., Bankoff, S. G., & Davis, S. H. (1991b). The dynamics and stability of thin liquid films during spin coating. II. Films with unit-order and large Peclet numbers. *Journal of Applied Physics*, 70(10):5267.

- [108] Rochow, E. G. (1945). The direct synthesis of organosilicon compounds. *Journal of the American Chemical Society*, 67(6):963–965.
- [109] Sajadinia, S. H. & Sharif, F. (2010). Thermodynamic analysis of the wetting behavior of dual scale patterned hydrophobic surfaces. *Journal of colloid and interface science*, 344(2):575–83.
- [110] Schrader, M. E. (1995). Young-Dupre Revisited. *Langmuir*, 11(9):3585–3589.
- [111] Schultz, M. J. & Sigman, M. S. (2006). Recent advances in homogeneous transition metal-catalyzed aerobic alcohol oxidations. *Tetrahedron*, 62(35):8227–8241.
- [112] Schwartz, L. W. & Roy, R. V. (2004). Theoretical and numerical results for spin coating of viscous liquids. *Physics of Fluids*, 16(3):569.
- [113] Schwetlick, K. & Noack, R. (1995). Kinetics and catalysis of consecutive isocyanate reactions. Formation of carbamates, allophanates and isocyanurates. *Journal of the Chemical Society, Perkin Tra*(2):395–402.
- [114] Semsarzadeh, M. A. & Navarchian, A. H. (2003). Effects of NCO/OH ratio and catalyst concentration on structure, thermal stability, and crosslink density of poly(urethane-isocyanurate). *Journal of Applied Polymer Science*, 90:963–972.
- [115] Sermon, P. A. & Leadley, J. G. (2004). Fluoroalkylsilane Modification of Sol-Gel SiO₂-TiO₂ Coatings. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 32(1-3):293–296.
- [116] Seyferth, D. (2001). Dimethyldichlorosilane and the direct synthesis of methylchlorosilanes. The key to the silicones Industry. *Organometallics*, 20(24):4978–4992.

- [117] Shilova, O. A. (2013). Synthesis and structure features of composite silicate and hybrid TEOS-derived thin films doped by inorganic and organic additives. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 68(3):387–410.
- [118] Shimizu, R. N. & Demarquette, N. R. (2000). Evaluation of surface energy of solid polymers using different models. *Journal of Applied Polymer Science*, 76(12):1831–1845.
- [119] Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D., & Bryce, D. L. (2014). *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, (séptima ed.). John Wiley & Sons.
- [120] Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (2001). *Principios de análisis instrumental*. McGraw-Hill.
- [121] Stafford, C. M., Roskov, K. E., Epps, T. H., & Fasolka, M. J. (2006). Generating thickness gradients of thin polymer films via flow coating. *Review of Scientific Instruments*, 77(2):023908.
- [122] Stobie, N., Duffy, B., Colreavy, J., McHale, P., Hinder, S. J., & McCormack, D. E. (2010). Dual-action hygienic coatings: Benefits of hydrophobicity and silver ion release for protection of environmental and clinical surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 345(2):286–292.
- [123] Tadmor, R. (2004). Line energy and the relation between advancing, receding, and young contact angles. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 20(18):7659–64.
- [124] Taurino, R., Fabbri, E., Messori, M., Pilati, F., Pospiech, D., & Synytska, A. (2008). Facile preparation of superhydrophobic coatings by sol–gel processes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 325(1):149–156.
- [125] Tazzia, C. L. (2003). Process for synthesis of allophanate compounds and compositions including the product thereof.

- [126] Thakurata, D. G., Kalyan, A., Sen, R., & Bhattacharjee, R. (2014). Vibrational IR Active Spectra of Copper (II) Chloride and Cobalt (II) Chloride: A Combined Experimental and Theoretical Lie Algebraic Study. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 11(3):776–780.
- [127] Thames, S. F. & Panjnani, K. G. (1996). Organosilane Polymer Chemistry: A Review. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 6(2):59–94.
- [128] C. Tropea, A. L. Yarin, & J. F. Foss, ed. (2007). *Springer Handbook of Experimental Fluid Mechanics*. Springer Science & Business Media.
- [129] Valipour M., N., Birjandi, F. C., & Salgolzaei, J. (2014). Super-non-wettable surfaces: A review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 448:93–106.
- [130] van Oss, C., Good, R., & Chaudhury, M. (1986). The role of van der Waals forces and hydrogen bonds in “hydrophobic interactions” between biopolymers and low energy surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 111(2):378–390.
- [131] van Oss, C. J. (2003). Long-range and short-range mechanisms of hydrophobic attraction and hydrophilic repulsion in specific and aspecific interactions. *Journal of molecular recognition : JMR*, 16(4):177–90.
- [132] van Oss, C. J., Good, R. J., & Chaudhury, M. K. (1988). Additive and non-additive surface tension components and the interpretation of contact angles. *Langmuir*, 4(4):884–891.
- [133] Vaseem, M., Umar, A., Kim, S., & Hahn, Y.-B. (2008). Low-Temperature Synthesis of Flower-Shaped CuO Nanostructures by Solution Process: Formation Mechanism and Structural Properties. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(15):5729–5735.
- [134] Verho, T., Korhonen, J. T., Sainiemi, L., Jokinen, V., Bower, C., Franze, K., Franssila, S., Andrew, P., Ikkala, O., & Ras, R. H. A. (2012). Reversible switching

- between superhydrophobic states on a hierarchically structured surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 109(26):10210–3.
- [135] Verplanck, N., Coffinier, Y., Thomy, V., & Boukherroub, R. (2007). Wettability switching techniques on superhydrophobic surfaces. *Nanoscale Research Letters*, 2(12):577–596.
- [136] Vitale, A., Priola, A., Tonelli, C., & Bongiovanni, R. (2014). Improvement of adhesion between a UV curable fluorinated resin and fluorinated elastomers: Effect of chemical modification onto the mechanical properties of the joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 48(0):303–309.
- [137] Weinstein, S. J. & Ruschak, K. J. (2004). COATING FLOWS. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 36(1):29–53.
- [138] Yadav, L. D. S. (2013). *Organic Spectroscopy*. Springer Science & Business Media.
- [139] Zeng, K., Wang, L., & Zheng, S. (2009). Rapid deswelling and reswelling response of poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels via formation of interpenetrating polymer networks with polyhedral oligomeric silsesquioxane-capped polyethylene oxide amphiphilic telechelics. *Journal of Physical Chemistry B*, 113(35):11831–11840.

Lista de figuras

	página
1.1. Composición química de la superficie de vidrio.	3
1.2. a) Degradación de los contaminantes por efecto de la radiación ultravioleta-visible. b) Remoción de los contaminantes por acción del agua.	4
1.3. Fuerzas superficiales que actúan sobre las tres superficies de contacto de una gota.	5
1.4. Ángulos de contacto aparente.	6
1.5. Equilibrio estático de una gota. a) Modelo de <i>Wenzel</i> . b) Modelo de <i>Marmur</i> . c) Modelo de <i>Cassie-Baxter</i>	7
1.6. Equilibrio dinámico de una gota de agua.	9
1.7. Contorno de una gota modelado por la ecuación 1.12.	11
1.8. Condiciones de mojado de acuerdo al ángulo de contacto.	12
1.9. Topologías generales de rugosidad. a) Nanoestructura. b) Microestructura. c) Estructura jerárquica.	12
1.10. Diferentes estados de <i>Cassie-Baxter</i> de acuerdo a la topología de la superficie. a) Efecto loto. b) Efecto gecko. c) Efecto pétalo.	13

1.11. Ángulo de contacto de una gota de agua en todos los estados de mojado posibles sobre pilares en términos del espaciamiento micro y nano capilar. Las líneas punteadas corresponden a los límites entre cada estado (tomado de Sajadinia et al., 2010 [109]).	14
1.12. a) Tetrasilsesquioxano b) Hexasilsesquioxano c) Octasilsesquioxano d) Silsesquioxano incompleto.	24
1.13. Mecanismo de formación del enlace siloxano en silsesquioxanos catalizado en medio ácido.	25
1.14. Formación del enlace uretano	27
1.15. Autocatálisis del enlace uretano	28
1.16. Reacciones de descomposición térmica del enlace uretano.	30
1.17. La tecnología del sol gel y sus productos (tomado de [20]).	31
1.18. Principales técnicas de depósito aplicados a la tecnología del vidrio. a) Recubrimiento por inmersión. b) Recubrimiento por pulverización. c) Recubrimiento por flujo. d) Recubrimiento por capilaridad. e) Recubrimiento por impresión.	35
1.19. Diagrama de la técnica de recubrimiento por centrifugación. a) Adicción de la solución. b) Expansión sobre todo el sustrato. c) Sacado del solvente.	38
1.20. Problemas en el recubrimiento por centrifugación. a) Formación de protuberancias. b) Recubrimiento parcial. c) Formación de agujeros o burbujas.	39
1.21. Vibraciones en el infrarrojo.	41
1.22. Esquema de un equipo de análisis térmico.	43
1.23. Termogravígrama de descomposición del $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (tomado de [84]).	44

1.24.	a) Diversas interacciones con la materia de los electrones. b) Señales producidas en diversas zonas de la muestra.	46
1.25.	Líneas de transición de rayos X permitidas de la capa K y sus correspondientes líneas.	48
3.1.	Equipo de reflujo utilizado en la síntesis.	52
4.1.	Espectros FT-IR de los reactivos utilizados.	60
4.2.	Cinética de la reacción de P_{12} con el compuesto C a diversas estequiométricas.	63
4.3.	Comparación en la cinética de formación del enlace uretano en los productos P_{11} , P_{12} y P_{13}	64
4.4.	Modelos de la cinética de formación de los productos P_{11} , P_{12} y P_{13} . En líneas continuas el ajuste a la ecuación 4.6 y en líneas punteadas el ajuste a la ecuación 4.5.	67
4.5.	Espectros de IR de los productos P_{11} , P_{12} y P_{13}	69
4.6.	Estructura del producto P_{11}	70
4.7.	Estructuras de los productos P_{12} y P_{13}	71
4.8.	Espectros de IR de los productos P_{111} , P_{112} , P_{121} y P_J	72
4.9.	Soluciones 62.5 g L^{-1} de los productos sintetizados.	73
4.10.	a) Imagen MET del catalizador C. b) Nanobarra de CuCl. c) Nanoestructuras tipo flor de nanobarras de CuCl.	75
4.11.	Análisis EDX punto a punto de dos nanobarras de CuCl.	76
4.12.	Espectro de infrarrojo del catalizador C.	76
4.13.	Espectro de infrarrojo de la estructura tipo jaula de silicio en comparación con el APTMS.	78
4.14.	Ángulos de contacto de los recubrimientos realizados.	80

4.15.	Ángulos de contacto de los recubrimientos realizados. 1) 0.122 g L ⁻¹ 2) 0.488 g L ⁻¹ 3) 0.977 g L ⁻¹ 4) 3.91 g L ⁻¹ 5) 7.81 g L ⁻¹ 6) 31.3 g L ⁻¹ y 7) 62.5 g L ⁻¹	81
4.16.	Termogramas de los precursores sintetizados.	82
4.17.	Termograma del producto P ₁₁₁	85
A.1.	Espectro FT-IR de la cinética de reacción del producto P ₁₁ catali- zada por DBTDL.	89
A.2.	Espectro FT-IR de la cinética de reacción del producto P ₁₁ catali- zada por C.	90
A.3.	Espectro FT-IR de la cinética de reacción del producto P ₁₂ catali- zada por C.	90
A.4.	Espectro FT-IR de la cinética de reacción del producto P ₁₃ catali- zada por C.	91
A.5.	Espectro FT-IR de la cinética de reacción del producto P ₁₁₁ cata- lizada por C.	91
A.6.	Espectro FT-IR de la cinética de reacción del producto P ₁₁₂ cata- lizada por C.	92
A.7.	Espectro FT-IR de la cinética de reacción del producto P ₁₂₁ cata- lizada por C.	92
A.8.	Espectro FT-IR de la cinética de reacción del producto P _J catali- zada por C.	93
A.9.	Difractograma de las estructuras tipo jaula de silicio.	93
A.10.	Termogramas de los productos P ₁₁ , P ₁₂ y P ₁₃	94
A.11.	Termogramas de los productos P ₁₁₂ , P ₁₂₁ y P _J	95

Lista de tablas

	página
1.1. Polarizabilidad de algunas cadenas alifáticas en comparación con sus análogas fluoradas.	18
1.2. Tensiones superficiales críticas de algunos polímeros.	19
1.3. Algunas moléculas organometálicas funcionalizadas con siloxanos.	23
1.4. Comparación de algunos métodos de depósito (<i>tomado de [20]</i>).	34
4.1. Asignaciones de las señales del espectro de IR de los reactivos utilizados.	61
4.2. Parámetros cinéticos de la ecuación 4.3 para los productos P_{11} , P_{12} y P_{13}	66
4.3. Asignación de las señales de IR de los productos P_{11} , P_{12} y P_{13} .	70
4.4. Asignación de las señales de IR de los productos P_{111} , P_{112} , P_{121} y P_J	73
4.5. Temperaturas de estabilidad térmica de los productos sintetizados.	83