

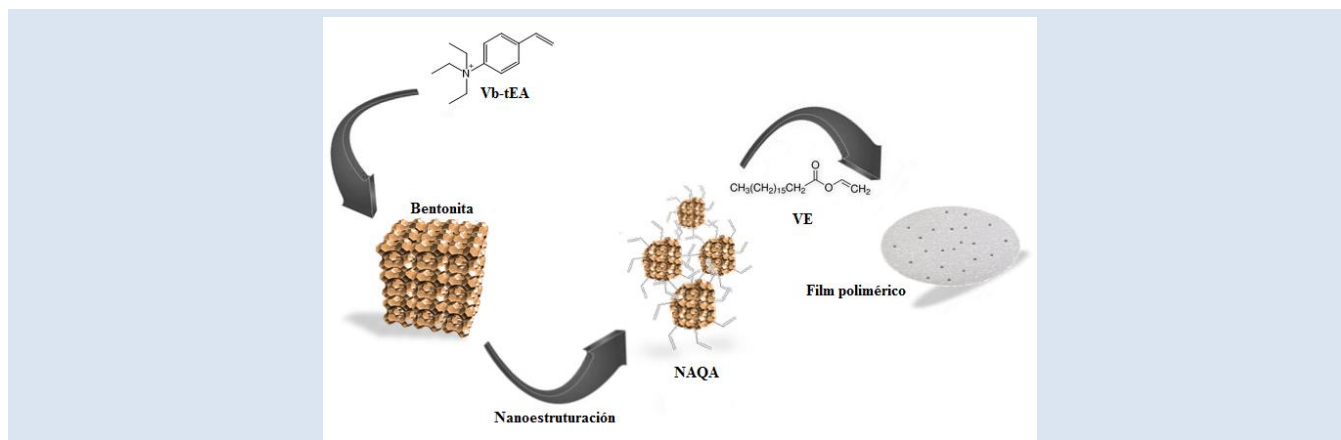
## DESARROLLO DE COMPOSITOS HIDROFÓBICOS HÍBRIDOS BASADOS EN BENTONITA Y POLI(VINILESTEARATO)

Manuel Palencia<sup>1</sup>, Tulio Lerma<sup>1</sup>, Álvaro Arrieta<sup>2\*</sup>

1: Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad del Valle, Cali-Colombia.

2: Departamento de Biología y Química, Universidad de Sucre, Cra 28 # 5-267 Barrio Puerta Roja, Sincelejo, Colombia.

\* e-mail: alvaro.arrieta@unisucre.edu.co



### RESUMEN

Un compuesto polimérico híbrido (CPH) es una estructura sólida compuesta de dos o más fases de diferente naturaleza que han sido usados en la modificación y desarrollo de superficies. El objetivo del presente trabajo fue construir compositos híbridos altamente hidrofóbicos, a partir de bentonita y poli(vinilestearato) para potenciales aplicaciones en recubrimientos impermeabilizantes. Para ello, cloruro de N-vinilbencil-N-trietil amonio se usó como agente intercalante para la modificación de bentonita y la formación de núcleos de arcilla químicamente activos. Posteriormente, se sintetizaron los CPHs a partir de diferentes cantidades de bentonita modificada e igual cantidad de vinil estearato (VE), usando dioxano como solvente y peróxido de benzoilo como iniciador radical. Finalmente, los films poliméricos se obtuvieron mediante la técnica de solución- evaporación. Los films poliméricos fueron caracterizados por FT-IR/ATR, análisis elemental y medidas de ángulo de contacto. Así, mediante la inserción a bajas concentraciones de bentonita, en la matriz polimérica de VE, se logró producir un aumento en la hidrofobicidad superficial del material. Los resultados muestran la posibilidad de obtener films poliméricos hidrofóbicos basados en bentonita y poli(vinilestearato) con potenciales aplicaciones impermeabilizantes.

*Palabras Claves:* Nanocomposito, hidrofobicidad, películas poliméricas, bentonita.

### DEVELOPMENT OF HYBRID HYDROPHOBIC COMPOSITES BASED ON BENTONITE AND POLY(VINYLSTEARATE)

#### ABSTRACT

Hybrid polymer composite (HPC) is a solid structure composed by two or more phases with different nature, which has been used in the modification and development of surface. Thus, it has been possible to obtain materials with different waterproofing, anti-fungal and anti-stain properties, among others. The objective of this work was to build hydrophobic polymer films from bentonite and poly(vinylstearate) for potential applications in waterproofing covering. For that, N-vinylbenzyl-N-triethyl ammonium chloride was used for the formation of chemically-activated clay core by insertion technique in solution. Later, HPCs were synthesized from different amounts of modified bentonite and equal amount of vinylstearate (VE). Finally, polymer films were obtained by dissolution- evaporation technique. All mixture was deposited in a mold and dried at 30 °C per 24 h. Polymer films were characterized by FT-IR/ATR, elemental analysis and measurements of contact angle. Thus, it was possible to produce an increasing in the surface hydrophobicity of material by the insertion of bentonite in the polymer matrix of VE. The results showed the possibility to obtain hydrophobic polymer films based in bentonite and poly(vinylstearate) with potential waterproofing applications.

*Keywords:* Nanocomposite, hydrophobicity, polymer film, bentonite

## 1. INTRODUCCIÓN

Un composito híbrido (CH) hace referencia a estructuras sólidas compuestas de dos o más fases de diferente naturaleza (comúnmente una fracción orgánica y una inorgánica) [1, 2]. Los compositos poliméricos híbridos (CPHs) se encuentran constituidos por una fase orgánica de naturaleza polimérica y un material inorgánico de refuerzo que se encuentra disperso en la fase continua (polímero). Para producir CPHs comúnmente se utilizan arcillas, nanofibras de carbono, nanosilica, nanopartículas de aluminio y titanio, entre otros [3]. Recientemente, diversos investigadores han enfocado sus estudios en el desarrollo de compuestos basados en polímeros y arcillas, no sólo por las diversas características que poseen las arcillas, como su geometría en forma de láminas de espesor nanométrico, su relativamente alta abundancia, y su origen natural, sino también por las propiedades superiores que estos compuestos exhiben en comparación a los compuestos convencionales, tales como resistencia, rigidez, estabilidad térmica y oxidativa, propiedades de barrera, y retardantes de llama [4, 5]. Debido a la amplia gama de propiedades, los CPHs han sido utilizados para un amplio espectro de aplicaciones entre las que se incluyen aplicaciones aeronáuticas, electrónicas y biomédicas [6, 7].

La morfología de los CPHs construidos a partir de polímeros y arcilla depende en gran medida del grado de dispersión de las arcillas dentro de la matriz polimérica, ya sea en forma de agregados, partículas o láminas. Para este tipo de materiales se ha reportado notables mejoras en las propiedades del material como resultado de la elevada área superficial de la fase dispersa incluso a niveles bajos de concentración [8]; sin embargo, para que esto suceda es necesario una adecuada dispersión de las arcillas en la matriz, siendo necesario un pretratamiento que compatibilice la fase inorgánica de las arcillas con la fase polimérica de naturaleza orgánica. Entre los diferentes agentes de compatibilización se ha reportado el uso de moléculas orgánicas con grupos silanos o grupos catiónicos [9, 10]. Recientemente, la modificación con grupos catiónicos se ha utilizado ampliamente mediante el uso de monómeros vinílicos con grupos alquilamonio los cuales se incorporan en los sitios activos de intercambio de las arcillas para posteriormente, con el uso de un agente iniciador,

llevar a cabo la reacción de polimerización y consecuentemente la formación del CPHs [11].

Por otro lado, el desarrollo de materiales con capacidad de repeler el agua adquiere un gran interés en diversas industrias, como la textil, de construcción, marítima, entre otras [12]. El efecto de hidrofobicidad está gobernado por la combinación de la composición química del material y de su microestructura superficial [13]. Los materiales hidrofóbicos se caracterizan a partir de la medida del ángulo de contacto generado por una gota de agua en la superficie de este, para ángulos  $< 90^\circ$  el material se cataloga como hidrofílico, para ángulos entre  $90^\circ$  y  $150^\circ$ , como hidrofóbico y para ángulos  $>150^\circ$  la superficie se clasifica como superhidrofóbica [14]. Para la preparación de superficies superhidrofóbicas se han utilizado diferentes métodos: separación de fase, deposición electroquímica, reacción química húmeda, disolución-inmersión, síntesis hidrotermal, métodos basados en plantillas, emulsiones y polimerización directa, entre otros [15].

En la actualidad se han obtenido grandes avances en la modificación y desarrollo de superficies mediante la utilización de CPHs basados en arcillas y polímeros [16]. De este modo, ha sido posible obtener materiales con diversas propiedades impermeabilizantes, antifúngicas, antimanchas, entre otras; así mismo, mediante la incorporación de arcillas es posible producir cambios en la rigidez y estabilidad térmica de los materiales [17]. Polímeros como el politetrafluoroetileno, el poliestireno y el polipropileno se utilizan ampliamente para la formación de superficies hidrofóbicas ya sea por polimerización directa sobre la superficie, por construcción de la superficie a partir del material o por adsorción superficial del polímero [18]. Por otro lado, el vinil estearato (VE), el cual es un monómero vinílico derivado del ácido esteárico y con propiedades hidrofóbicas resultantes de su cadena alifática de diecisiete carbonos, surge como una alternativa para la creación de nuevos materiales altamente hidrofóbicos.

El objetivo del presente trabajo fue construir CPHs altamente hidrofóbicos, a partir de bentonita y poli(vinilestearato) para potenciales aplicaciones en recubrimientos impermeabilizantes.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Reactivos y materiales

4-clorometil estireno (CIME, Aldrich) y trietilamina (tEA, Aldrich) se usaron para la síntesis del cloruro de N-vinilbencil-N-trietilamonio (Vb-tEA) el cual es un monómero vinílico con un grupo alquilamonio. El Vb-tEA se usó en la modificación de la bentonita (Aldrich, CIC, 36 meq/100g) y para la formación de los núcleos de arcilla químicamente activos (NAQA) mediante polimerización por radicales libres. VE (Aldrich) y los NAQA previamente sintetizado se utilizaron para la formación de los CPHs mediante polimerización usando peróxido de benzoilo (Aldrich) como iniciador. Además, polimetilmetacrilato (PMMA, Aldrich) se utilizó como agente de refuerzo en la preparación de películas del material. 1,4-dioxano (Aldrich), acetona (Aldrich) y agua bidestilada se usaron como solventes.

### 2.2 Síntesis de Vb-tEA

Se disolvió por separado 2,0 mL (14,2 mmol) de CIME y 2,3 mL (17,1 mmol) de tEA en 2,0 mL de acetona. Después, las soluciones se mezclaron en un reactor de polimerización y se adicionaron 6,0 mL adicionales de acetona. La mezcla de reacción se dejó a 25 °C por 5 días. El Vb-tEA se lavó con un exceso de acetona para remover el CIME y tEA sin reaccionar. La síntesis del Vb-tEA se verificó mediante una prueba de polimerización [19]. Esta consistió en determinar la masa de resina obtenida mediante la polimerización de un volumen conocido de producto. La formación del material insoluble indica la correcta funcionalización del monómero a partir del cual gravimétricamente puede determinarse el rendimiento de la reacción. La síntesis del Vb-tEA se verificó por resonancia magnética nuclear protónica ( $^1\text{H}$ -RMN, Bruker 400 UltraShield).

### 2.3 Formación NAQA

La bentonita se modificó mediante reacciones de intercambio iónico empleando el Vb-tEA de acuerdo al procedimiento empleado por Urbano et al. [20] Para ello, 5,0 g de arcilla se dispersó en 200 mL de agua y en exceso de agente intercalante Vb-tEA. La mezcla se agitó por 24 horas a 30 °C. Los NAQA se filtraron y lavaron con agua destilada hasta que no se detectó ion cloruro mediante su

determinación con nitrato de plata. Finalmente, los NAQA se secaron a 40 °C y se analizaron por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier por Reflectancia Total Atenuada (FT-IR/ATR, IR-Affinity-1), análisis elemental (Thermo Flash 1112) y difracción de rayos X (DRX, X'Pert MRD).

### 2.4 Síntesis de CPHs

Los CPHs se sintetizaron mediante polimerización *in situ* vía radicales libres. Para ello 1,0 g VE se disolvió en 5,0 mL de dioxano y la solución se adicionó a un tubo de polimerización (en total se prepararon 4 sistemas de polimerización). Posteriormente, diferentes relaciones de NAQA (0, 3, 6 y 10 % en peso) y peróxido de benzoilo (3 % molar), se adicionaron a cada uno de los tubos de polimerización con VE. La reacción se llevó a cabo bajo atmósfera de nitrógeno a 80 °C por 5 horas con agitación constante. Los CPHs obtenidos se filtraron y secaron a 40 °C.

### 2.5 Síntesis de los films poliméricos

La formación de los films poliméricos se llevó a cabo mediante la técnica de solución-evaporación en moldes de vidrio. Para esto, 0,5 g de las diferentes relaciones de CPHs sintetizados se disolvieron en 5 mL de dioxano. Posteriormente, se adicionaron 0,5 g de PMMA y la mezcla se homogenizó mediante agitación. La mezcla se trasvasó en un molde vidrio y se dejó en reposo por 24 horas a 30 °C hasta la total evaporación del solvente. Los films se caracterizaron por FT-IR/ATR, análisis elemental y medidas de ángulo de contacto [19].

## 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

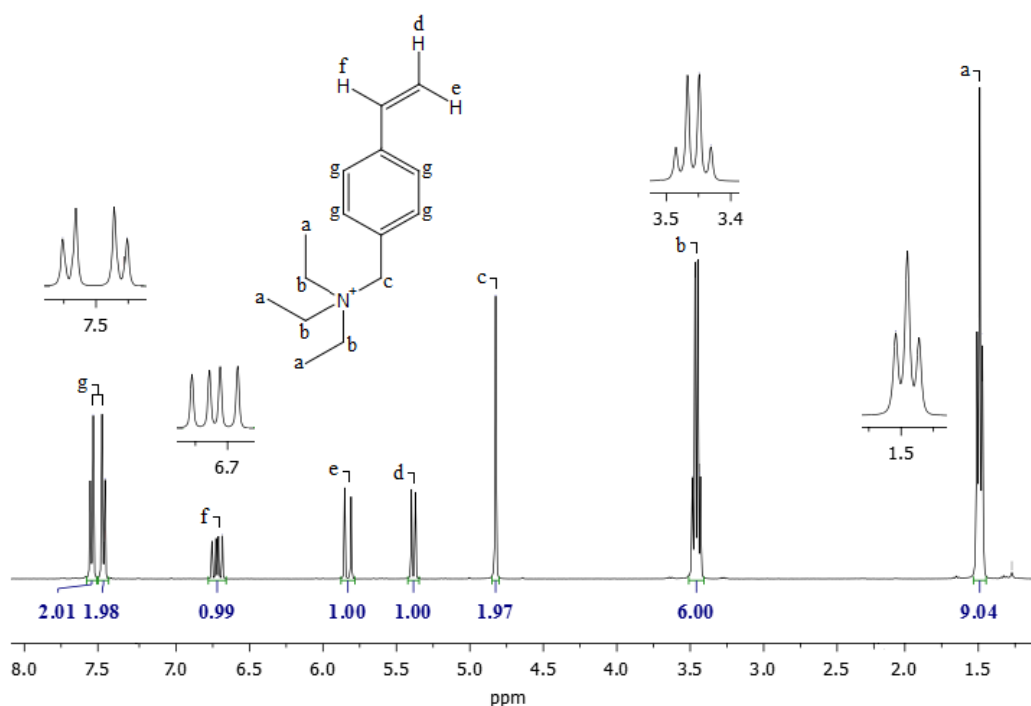
La síntesis del Vb-tEA se llevó a cabo mediante la sustitución nucleofílica de la tEA sobre el CIME, obteniéndose un monómero con un grupo amonio cuaternario. La reacción se verificó cualitativamente debido a la formación de un precipitado; dicha observación es el resultado de la formación de un grupo amonio cuaternario en la molécula de producto, dicho grupo genera un cambio en la solubilidad del monómero siendo insoluble en la acetona empleada como solvente.

En la Figura 1 se muestra el espectro  $^1\text{H}$ -RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) del Vb-tEA, verificándose mediante el mismo la funcionalización del CIME.

En el espectro se puede observar un triplete a 1,49 ppm que integra para nueve protones correspondiente a los protones de los grupos  $\text{CH}_3$  (H-a) de los tres etilos sustituyentes en el nitrógeno. A 3,45 ppm se observa un cuartete que integra para seis protones correspondiente a los protones restantes de los metilenos de los grupos etilos sustituyentes (H-b). Un singulete en 4,82 ppm que integra para dos protones se asignó a los protones H-c. Los dos dobletes que aparecen a 5,40 y 5,81 corresponden a los protones del grupo vinílico denominados H-d y H-e, respectivamente. El doblete a 6,71 ppm y que integra para un

protón se asignó a H-f. Finalmente, dos dobletes, correspondientes a los protones del anillo aromático se observaron a 7,47 ppm y 7,54 ppm y se asignaron como H-g.

La reacción entre el CIME y la tEA es el resultado de la sustitución nucleofílica del átomo de cloro del CIME [21]. En esta reacción el nitrógeno de la tEA actúa como nucleófilo y, al ser el átomo de cloro una especie con una electronegatividad relativamente alta, el átomo de carbono adyacente es principalmente un electrófilo, y por ende, el centro de reacción sobre el cual ocurre la sustitución.



**Figura 1.** Espectro  $^1\text{H}$ -RMN del Vb-tEA en  $\text{CDCl}_3$  (400 MHz).

Por otro lado, el resultado de la prueba de polimerización fue positivo. Esta se verificó preliminarmente mediante la formación de un precipitado insoluble en agua. Además, la realización de esta prueba permitió verificar que el grupo vinílico presente en la estructura del monómero puede ser fácilmente polimerizado en medio acuoso mediante el método vía radicales libres. Esta reacción consistió en la síntesis de un polímero insoluble resultante de la reacción durante la etapa de propagación de las cadenas poliméricas derivadas del Vb-tEA con un segundo monómero,  $\text{N,N}'$ -metilenbisacrilamida, el cual posee una doble

funcionalidad (es decir, dos puntos de propagación), generando el entrecruzamiento de la cadenas [22].

Los NAQA se obtuvieron mediante la incorporación del monómero Vb-tEA a las partículas de bentonita mediante la técnica de intercalación. El Vb-tEA posee en su estructura un grupo catiónico amonio cuaternario, el cual le confiere la capacidad de sufrir reacciones de intercambio catiónico con los iones sodio adsorbidos sobre la superficie de la bentonita. El porcentaje de incorporación del Vb-tEA se

determinó mediante análisis elemental (ver Tabla 1), obteniéndose valores de incorporación de 97 %, a partir de los contenidos de nitrógeno medidos antes y después de la modificación.

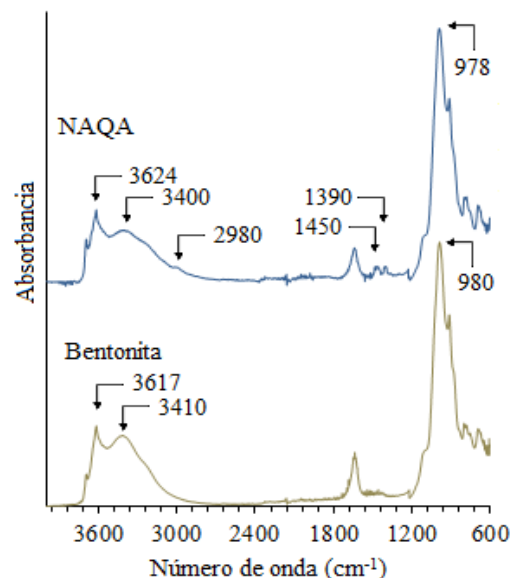
**Tabla 1.** Porcentajes de elementos medidos en la bentonita y NAQA.

Muestra	Análisis elemental (%)		
	Nitrógeno	Carbono	Hidrógeno
Bentonita	0,00	0,07	1,45
NAQA	0,50	5,77	1,87

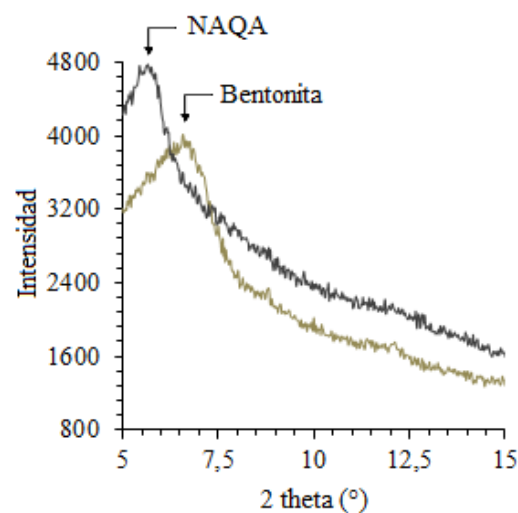
En la Figura 2 se muestra el análisis por FT-IR/ATR de la bentonita y los NAQA. En primer lugar, en el espectro de FT-IR/ATR de la bentonita se observan bandas de vibración de tensión características de este tipo de arcillas a  $3617\text{ cm}^{-1}$  (Si-OH),  $3410\text{ cm}^{-1}$  (-OH) y  $980\text{ cm}^{-1}$  (Si-O-Si). Por otro lado, para los NAQA, en el espectro de FT-IR/ATR se pueden observar las bandas características de la bentonita sin modificar, como se evidencia a  $3624\text{ cm}^{-1}$ ,  $3400\text{ cm}^{-1}$  y  $978\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones de tensión de los grupos silanol (Si-OH), grupos O-H de las moléculas de agua ubicadas en los espacios interlaminares y grupos Si-O-Si, respectivamente; además, aparecen nuevas señales debido a la incorporación del Vb-tEA. Así, a  $2980\text{ cm}^{-1}$  se observan bandas de vibraciones de tensión de los enlaces C-H de los grupos metilos, al igual que a  $1450\text{ cm}^{-1}$  y  $1390\text{ cm}^{-1}$  se observan vibraciones de deformación asimétrica y simétrica del enlace C-H de estos mismos grupos. Por lo tanto, los resultados indican la adecuada incorporación de moléculas de Vb-tEA en las partículas de arcilla.

En la Figura 3 se muestra el análisis por DRX de la bentonita y los NAQA. Los patrones de difracción entre la bentonita sin modificar y modificada muestran un desplazamiento a ángulos menores después de la modificación. Este desplazamiento se le atribuye a la incorporación de moléculas de Vb-tEA en los espacios interlaminares lo que ocasionaría su expansión y por lo tanto el incremento del espacio interlaminar de las laminas de arcilla. En la tabla 2 se muestra los ángulos 2 teta característicos de las muestras y el espacio basal de cada una de estas, calculado a partir de la ley de Bragg. Como se observa en los valores tabulados, el espacio interlaminar aumenta desde  $13,43\text{ Å}$  a  $16,50\text{ Å}$ , permitiendo concluir la

satisfactoria modificación de la bentonita por esta técnica.



**Figura 2.** Espectro de FT-IR/ATR de la bentonita modificada y sin modificar.



**Figura 3.** Espectro DRX de la bentonita modificada y sin modificar.

**Tabla 2.** Picos de difracción y espacios basales de la bentonita y NAQA.

Muestra	Pico de difracción típico (°)	Espacio basal (Å)
Bentonita	6,58	13,43
NAQA	5,66	15,60

Los CPHs se sintetizaron mediante polimerización

*in-situ* del VE y los NAQA vía radicales libres. Así, los grupos vinílicos del Vb-tEA reaccionan vía radicales con los grupos del VE, dando lugar a la formación de una red polimérica basada en VE con incorporación de bentonita. Se observaron cambios apreciables durante la formación de los CPHs como resultado de las diferentes cantidades de NAQA adicionadas. Esto sugiere que es posible controlar las propiedades de los CPHs sintetizados [23].

La fabricación de las películas poliméricas se llevó a cabo mediante la técnica de solución-evaporación. Esta técnica sugiere la posibilidad de controlar la morfología superficial de los films, con el fin de reducir la fricción con el agua [24]. En la Tabla 3 se muestran los porcentajes de carbono, nitrógeno e hidrógeno medidos por análisis elemental de los films sintetizados. La inserción de los NAQA se evidenció con la disminución en los contenidos de carbono, como resultado del incremento en los porcentajes de NAQA en la matriz polimérica. Los valores de nitrógeno medidos en los films sintetizados sugieren la ausencia de este elemento, sin embargo, es importante destacar que los contenidos de nitrógeno en los films se encuentran por debajo de

los límites de detección del método analítico (0,05 % para nitrógeno), imposibilitando la determinación confiable de este elemento (el porcentaje de nitrógeno en los NAQA es aproximadamente 0,5 % y el mayor contenido de NAQA en la construcción de los films fue 10 %).

En la Figura 4 se muestra el análisis por FT-IR/ATR de los films sintetizados. En el espectro del film correspondiente al experimento blanco (0 % NAQA) se pueden observar las bandas características de la matriz polimérica de VE, teniendo como característica principal la presencia de la banda de vibración de tensión a  $1730\text{ cm}^{-1}$  del grupo C=O. Para los films con contenidos ascendentes de NAQA, se observa la aparición de dos bandas, la primera en la región de  $\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la banda de tensión de los grupos -OH y la segunda en  $\sim 1000\text{ cm}^{-1}$  característica de los enlaces Si-O, ambas bandas provenientes de los NAQA adicionados. El incremento en los porcentajes de NAQA incorporados se puede evidenciar con el aumento en la intensidad de las dos bandas anteriormente descritas.

**Tabla 3.** Porcentajes de NAQA añadidos y elementos medidos.

Muestra	NAQA adicionado (% en peso)	Análisis elemental (%)		
		Nitrógeno	Carbono	Hidrógeno
Blanco	0	0,05 <	66,17	8,78
3 % NAQA	3	< 0,05	64,51	8,75
6 % NAQA	6	< 0,05	63,81	8,96
10 % NAQA	10	< 0,05	61,72	8,25

En la Figura 5 se muestran imágenes de las medidas de ángulo de contacto para la caracterización de los cambios en la hidrofobicidad de los films. Además, en la Tabla 4 se registran los ángulos medidos para los distintos films. La hidrofobicidad de los films se evidenció mediante la obtención de valores altos de ángulo de contacto cuando el agua se usó como líquido de prueba. Los films sintetizados mostraron valores de ángulo de contacto por encima de los  $90^\circ$  cuando se empleó agua, lo cual evidencia las propiedades hidrofóbicas de los films desarrollados. La inserción de los NAQA incrementó notablemente la capacidad de repeler el agua de los films en

comparación al film blanco (0 % NAQA), siendo mayor para porcentajes añadidos del 3 %, es decir, existen bajas fuerzas adhesivas entre el agua y el film muy probablemente como resultado de la afinidad con las partículas de arcillas. A medida que la polaridad de los líquidos de prueba se disminuyó, los ángulos de contacto también disminuyeron.

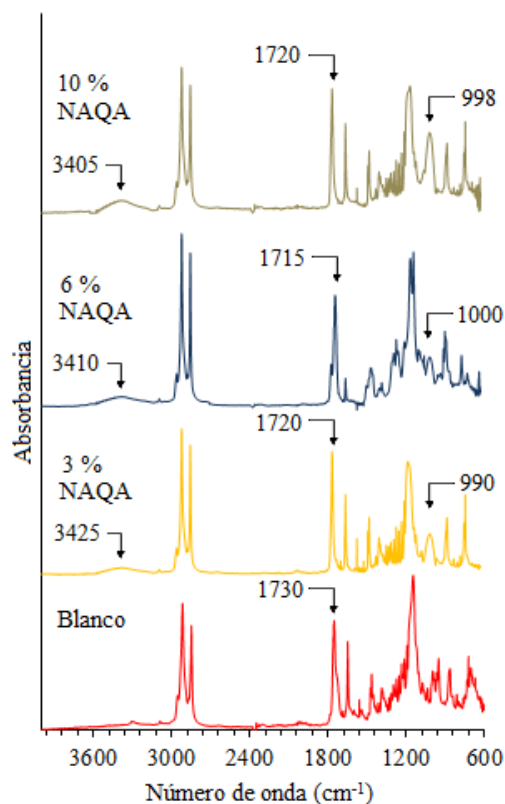


Figura 4. Espectro FT-IR/ATR de los films sintetizados.

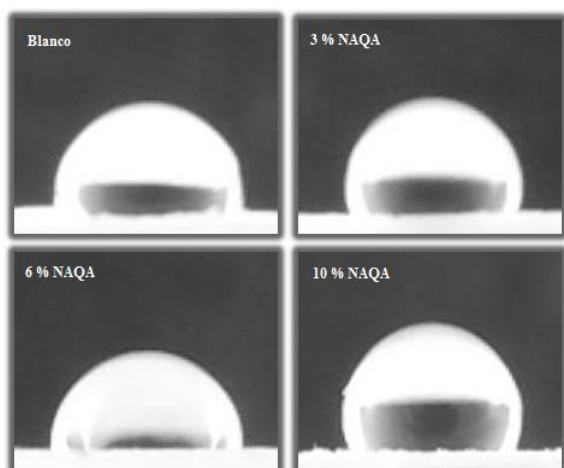


Figura 5. Imágenes de las medidas de ángulo de contacto por el método de deposición de gota.

La hidrofobicidad de los films se puede ver alterada por los altos contenidos de NAQA, como se observa con los ángulos de contacto medidos. Para fines comparativos e ilustrar la hidrofobicidad alcanzada en los films desarrollados, se ha reportado para superficies de PVC y poli(etilen

vinilacetato) ángulos de contacto en agua de  $\sim 87^\circ$  y  $\sim 67^\circ$ , respectivamente [25]. Por otro lado, para el polipropileno y polipropileno nanoestructurado con partículas de cobre se han reportado ángulos de contacto con agua como líquido de prueba de  $\sim 97^\circ$  y  $\sim 99^\circ$ , respectivamente [26]. Nuestros resultados muestran que a relaciones altas de NAQA estos poseen un menor carácter hidrófobo, sugiriendo que la existencia de grupos hidroxilos sobre las superficies de las láminas de arcillas, aumenta el carácter polar del material, esto se puede corroborar con los análisis de FT-IR/ATR donde la banda de tensión características de los enlaces O-H se incrementa en intensidad al aumentar los porcentajes de NAQA adicionados.

En la Tabla 5 se muestran las energías superficiales para los distintos films calculadas mediante la teoría ácido-base de van Oss-Chaudry-Good [25, 27]. Los resultados muestran que a bajos contenidos de NAQA la energía superficial ( $\gamma_s$ ) de los films es mayor, y se caracteriza por una alta contribución de las componentes dispersivas ( $\gamma_s^d$ ) en comparación con las componentes polares ( $\gamma_s^{(+)}$  y  $\gamma_s^{(-)}$  las cuales son la componente ácida y básica, respectivamente). Por consiguiente, aunque la composición de los distintos films sea la misma en cuanto a naturaleza, el contenido de NAQA disminuye las interacciones dispersivas a nivel de la superficie.

#### 4. CONCLUSIONES

CPHs pueden ser obtenidos mediante la intercalación de bentonita con monómeros amonios cuaternarios usando el procedimiento aquí descrito, siendo posible su utilización en reacciones de polimerización con monómeros vinílicos. La técnica de solución- evaporación resulta un método efectivo en la consecución de films poliméricos, permitiendo variar la morfología del film a partir de los moldes de partida. Además, los ángulos de contactos medidos de  $130,1^\circ$  para el film 3% NAQA evidenció un aumento en la hidrofobicidad con la incorporación a bajas concentraciones de NAQA, sugiriendo la posibilidad de obtención de superficies con una alta capacidad impermeabilizante.

**Tabla 4.** Ángulos de contacto medido con tres solventes diferentes para cada film.

Muestra	NAQA adicionado (% en peso)	Medida de ángulo de contacto (°)		
		Agua	Etilenglicol	1,3-propanodiol
Blanco	0	95,8 ± 2,6	78,31 ± 3,8	68,5 ± 1,9
3 % NAQA	3	130,1 ± 4,4	99,4 ± 4,1	81,6 ± 4,5
6 % NAQA	6	121,8 ± 3,3	71,6 ± 4,0	68,2 ± 5,9
10 % NAQA	10	92,2 ± 5,3	91,7 ± 3,6	86,2 ± 11,1

**Tabla 5.** Energías superficiales calculadas para cada film sintetizado.

Muestra	$\gamma_s$ (mN/m)	$\gamma_s^d$ (mN/m)	$\gamma_s^{(-)}$ (mN/m)	$\gamma_s^{(+)}$ (mN/m)
Blanco	1143 ± 156	966 ± 144	19 ± 2	400 ± 98
3 % NAQA	1378 ± 542	1067 ± 412	47 ± 16	512 ± 256
6 % NAQA	220 ± 58	202 ± 44	5 ± 5	19 ± 4
10 % NAQA	403 ± 21	317 ± 16	21 ± 0,3	87 ± 11

## 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad del Valle por el financiamiento suministrado.

## 6. REFERENCIAS

- Prabhuram T, Somurajan V, Prabhakaran S. FAME 2010; 27-31.
- Kiliari P, Papaspyrides C. Prog. Polym. Sci. 2010; 35: 902-958.
- Kotal M, Bhowmick A. Prog. Polym. Sci. 2015; 51:127-187.
- Lee D, Yoo B. J.Ind. Eng. Chem. 2016; 38: 1-12.
- Haghdoust A. and Pitchumani R. Langmuir 2014; 30: 4183-4191.
- Gururaja M, Hari A. IJSCE 2012; 1:352-355.
- Das R, Melchior C, Karumbaiah K. Advanced Composite Materials for Aerospace Engineering. 2016; 333-364
- Sun H, Zhang J, Li L, Xu J, Sun D. Colloids Surf., A. 2013; 426: 26-32.
- Kaushik A, Kumar R, Arya S, Nair M, Malhotra BD, Bhansali S. Chem. Rev. 2015; 115: 4571-4606.
- Belhaj M, Dridi C, Elhouichet H, Valmalette JC. J. Appl. Phys. 2016; 119:95591-95600.
- Ianchis R, Donescu D, Cinteza L, Purcar V, Nistor C, Petcu C, Nicolai C, Gabor R, Preda S. J. Chem. Sci. 2014; 126: 609-616.
- Liu K, Tian Y, Jiang L. Prog. Mater. Sci. 2013; 58:503-564.
- Zollfrank C. Scr. Mater. 2014; 74: 3-8.
- Celia E, Darmanin T, De Givenchy E, Amigoni S, Guittard F. J. Colloid Interface Sci. 2013; 402:1-18.
- Subhash S, Basavraj A, Shridhar C, Shrikant R. J. Surf. Eng. Mat. Adv. Technol. 2012; 2:76-94.
- Li ZF, Zhang H, Liu Q, Sun L, Stanciu L, Xie J. ACS Appl. Mater. Inter., 2013; 5: 2685-2691.
- Meera KM, Sankar RM, Murali A, Jaisankar SN, Mandal AB. Colloids Surf., B. 2012; 90: 204-210.
- Prince JA, Singh G, Rana D, Matsuura T, Anbharasi V, Shanmugasundaram TS. J. Membr. Sci. 2012; 397-398: 80-86.
- Palencia M, Vera M, Combatt E. J. Appl. Polym. Sci. 2014; 131: 40653.
- Urbano B, Rivas B, Martinez F, Alexandratos S. Chem. Eng. J. 2012; 193-194: 21-30.
- Qui B, Lin B, Qiu L, Yan F. J. Mater. Chem. 2012; 22:1040-1045.
- Oyama T. Cross-Linked Polymer Synthesis. Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials, Springer, 2014; p. 1-11.
- Alboofetileh M, Rezaei M, Hosseini H, Abdollahi M. J. Food Eng. 2013; 117:26-33.
- Liu Y, li G. J. Colloid Interface Sci. 2012; 388:235-242.
- Michalski MC, Hardy J, Saramago B. J. Colloid Polym. Sci. 1998; 208:319-328.
- España B, Rodriguez J, Gonzalez P, Neira M, Franco B, Anaya F, Mendoza C, Ávila C, Padilla F. Acta Universitaria, 2014; 24:13-24.
- Zhao D, TianQ, Wang M, Jin Y. J. Bionic Eng. 2014; 11:296-302.